UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UNE BASE DE DONNÉES THERMODYNAMIQUE POUR LA MODÉLISATION DE LA SOLUBILITÉ D'HYDROGÈNE DANS LES ALLIAGES D'ALUMINIUM.

JEAN-PHILIPPE HARVEY

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

SEPTEMBRE 2006

© Jean-Philippe Harvey, 2006.

Library and Archives Canada

Published Heritage Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et Archives Canada

Direction du Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-25546-9
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-25546-9

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

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

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

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

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire est intitulé :

DÉVELOPPEMENT D'UNE BASE DE DONNÉES THERMODYNAMIQUE POUR LA MODÉLISATION DE LA SOLUBILITÉ D'HYDROGÈNE DANS LES ALLIAGES D'ALUMINIUM.

présenté par : HARVEY Jean-Philippe

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

M. AJERSCH Frank, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. PISCH Alexander, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier du plus profond de mon cœur mes parents, André et Lynda, ainsi que ma petite sœur Magalie pour leur appui **indéfectible** et **sincère** qui, en plus de m'avoir donné la force de réaliser et surtout terminer ce projet, me permet de surmonter toutes les épreuves que la vie peut apporter.

Un merci aussi tout spécial à mon directeur de maîtrise, Monsieur Patrice Chartrand, qui prend chaque jour le temps de répondre à mes interrogations, qu'elles soient pertinentes ou non ! Je le remercie aussi de m'avoir donné toutes ces occasions de voir du pays, d'assister à des conférences internationales dans le domaine de la métallurgie et surtout de m'avoir donné toutes ces occasions d'apprécier la recherche scientifique. Merci également à Alex et Laurence pour leur accueil chaleureux à Grenoble. Le stage expérimental que j'ai réalisé avec le docteur Alex Pisch a été très apprécié, tant au niveau scientifique que social. Une pensée évidemment va à tous les gens extraordinaires que j'ai rencontrés à Grenoble : Manu (mon vieux pirate) et toute la communauté du « vivier », Fatima, Périne, Charlotte…

Je ne pourrais terminer cette section sans remercier les gens que je côtoie au quotidien et qui font du CRCT un lieu de travail exceptionnel : merci Andréane pour ces centaines d'heures de conversations que nous avons tenues, merci Jacques pour avoir écouté avec patience mes montées de lait politiques, merci Katherine pour ton support tant technique que moral, merci Nicolas pour ces matchs de squash endiablés, merci Guillaume et Christian, mes deux français préférés. J'espère donc que ce travail soit à la hauteur du support et de l'amitié que vous m'avez tous exprimés pendant ces deux années de dur labeur. **Je tiens finalement à remercier chaleureusement le CRSNG qui a supporté financièrement ce projet durant les deux années.**

RÉSUMÉ

L'hydrogène en solution dans les alliages liquides d'aluminium provient principalement de la réaction entre les molécules de H_2O et l'aluminium. La présence d'hydrogène en solution entraîne, lors de la coulée des alliages, la formation de porosités qui dégradent les propriétés mécaniques des alliages. Il est alors souhaitable de modéliser le comportement de la solution liquide grâce à un modèle thermodynamique approprié afin de bien comprendre le phénomène de mise en solution de l'hydrogène. Le modèle quasichimique modifié a donc été utilisé afin de décrire le comportement thermodynamique de la solution liquide. Les paramètres du modèle ont été obtenus suite au lissage des données expérimentales les plus fiables de la littérature. Les variables expérimentales influençant les mesures de solubilité d'hydrogène par la technique de Sieverts ont été analysées en détails afin de privilégier les meilleures données lors des optimisations réalisées dans le projet.

Les paramètres thermodynamiques binaires des systèmes métal-hydrogène ont ensuite été interpolés dans plusieurs systèmes multicomposants afin de valider les solubilités d'hydrogène calculées à partir du modèle de la solution liquide. Le modèle permet de reproduire les valeurs expérimentales de solubilité d'hydrogène des systèmes Al-Li, Al-Cu, Al-Si et Al-Mg pour différentes conditions d'équilibre. Le modèle permet également de déterminer l'influence de certains éléments d'alliage pour lesquels aucune information n'est disponible comme Na et Ni. Les interactions Al-soluté ainsi que les interactions soluté-soluté de la phase liquide pour le système Al-Li-Mg-Si ont été réoptimisées dans ce travail en utilisant le modèle quasichimique modifié. Ceci a permis de constater l'importance de la modélisation des interactions entre l'aluminium et chaque élément d'alliage dans la phase liquide sur la prédiction faite à partir des optimisations thermodynamiques.

La modification des paramètres thermodynamiques de la phase liquide pour ce système multicomposant a alors mené à une réévaluation complète des expressions thermodynamiques des composés intermétalliques stoechiométriques ainsi que celles des solutions solides présentes dans ce système. Une modélisation complète de toutes les phases d'équilibre du système Al-Li-Mg a donc été faite. La solubilité du lithium dans les phases γ-$Al_{12}Mg_{17}$ et β-Al_3Mg_2 a été modélisée de même que celle du magnésium dans la phase AlLi. Les données de liquidus du système Al-Mg-Si ont été optimisées grâce à des paramètres d'interactions ternaires. Des calculs *ab initio* ainsi que des expériences calorimétriques ont finalement permis de valider les enthalpies de formations des composés intermétalliques du système Al-Li-Si.

ABSTRACT

Hydrogen dissolved in liquid aluminium alloys comes from the reaction of H_2O molecules with aluminium. The presence of hydrogen in solution leads to the formation of porosities during casting. This phenomenon ultimately decreases the mechanical properties of cast products. A thermodynamic description of the liquid phase is then useful for a better understanding of the hydrogen dissolution mechanism in liquid aluminium alloys. The Modified Quasichemical Model has been used to describe the thermodynamic behavior of the liquid alloys. The model parameters were obtained by fitting experimental data found in literature. The experimental parameters of the Sieverts apparatus have been analysed in details to identify the best available experimental data for the thermodynamic optimizations performed during this work.

Binary metal-hydrogen parameters were then interpolated in the multicomponent system to calculate the hydrogen solubilities and results were compared to ternary Al-X-H hydrogen solubilities. The model reproduced the experimental hydrogen solubilities available for the Al-Li, Al-Cu, Al-Si and Al-Mg systems. The model also predicts the effect on the hydrogen solubility of alloying elements not studied experimentally like Na and Ni. The Al-solute interactions and the solute-solute interactions in the liquid phase for the Al-Li-Mg-Si system were reoptimized in this work with the Modified Quasichemical Model. The aluminium-alloying element interaction was found to be important for predicting the values of hydrogen solubility in liquid alloys.

The modification of the thermodynamic parameters of the liquid phase for the Al-Li-Mg-Si system leads to a complete reassessment of the thermodynamic expressions of stoechiometric intermetallic compounds and solid solutions present in this system. A complete model for all equilibrium phases of the Al-Li-Mg-Si system was obtained in

this work. The lithium solubility in the γ-$Al_{12}Mg_{17}$ and β-Al_3Mg_2 phases and the magnesium solubility in the AlLi phase were reproduced by the model. Liquidus data for the Al-Mg-Si system were fitted by using ternary interaction parameters for the liquid solution. *Ab initio* calculations and calorimetric measurements were performed to obtain the heat of formation of Al-Li-Si intermetallic compounds used in this work.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS ..... **IV**
RÉSUMÉ ..... **V**
ABSTRACT ..... **VII**
TABLE DES MATIÈRES ..... **IX**
LISTE DES FIGURES ..... **XII**
LISTE DES TABLEAUX ..... **XVII**
LISTE DES ANNEXES ..... **XX**
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS ..... **XXI**
CHAPITRE 1: INTRODUCTION **1**
CHAPITRE 2: REVUE DE LA LITTÉRATURE **5**
2.1 Mise en solution d'hydrogène dans l'aluminium liquide 5
2.2 Modélisation thermodynamique 7
2.3 Modèles thermodynamiques 9
2.3.1 Modèle des solutions idéales 9
2.3.2 Modèle des solutions régulières et sous-régulières 14
2.3.3 Modèle quasichimique modifié 16
2.3.4 Modélisation des coefficients d'activité des éléments dilués 26
2.3.5 Compound Energy Formalism 29
2.3.6 Techniques d'interpolation des paramètres binaires dans les systèmes multicomposants 32
2.4 Détermination expérimentale de la solubilité d'hydrogène 34
2.4.1 Techniques de mesure directes 35
2.4.2 Techniques de mesure indirectes 48
2.5 Calorimétrie 59

CHAPITRE 3: MÉTHODE D'OPTIMISATION.....61

3.1 Collecte des données expérimentales.....61

3.1.1 Phase liquide.....61

3.1.2 Solutions solides.....63

3.1.3 Composés intermétalliques.....64

3.2 Modélisation thermodynamique grâce à FactSage.....66

3.2.1 Optimisation de la phase liquide.....67

3.2.2 Optimisation des composés intermétalliques.....69

3.2.3 Optimisation finale.....70

CHAPITRE 4: RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....72

4.1 Modélisation de la solubilité d'hydrogène.....72

4.1.1 Solubilité d'hydrogène dans l'aluminium.....73

4.1.2 Solubilité d'hydrogène dans le lithium.....85

4.1.3 Solubilité d'hydrogène dans le silicium liquide.....99

4.1.4 Solubilité d'hydrogène dans le magnésium.....101

4.1.5 Solubilité d'hydrogène dans le cuivre liquide.....107

4.1.6 Solubilité d'hydrogène dans le nickel.....112

4.1.7 Solubilité d'hydrogène dans le zinc.....117

4.1.8 Solubilité d'hydrogène dans le fer.....119

4.1.9 Solubilité de H dans Na liquide.....124

4.2 Optimisation thermodynamique du système Al-Si.....128

4.3 Optimisation thermodynamique du système Mg-Si.....139

4.4 Optimisation du système Al-Li.....148

4.5 Optimisation du système Li-Si.....167

4.6 Optimisation du système Al-Mg-Li.....177

4.6.1 Revue de la littérature.....177

4.6.2 Phase AlLi.....180

4.6.3 Phase γ ($Al_{12}Mg_{17}$).....181

4.6.4 Phase β (Al_3Mg_2) 183
4.6.5 Solutions solides HCP, CFC et CC 184
4.6.6 Modélisation thermodynamique 184
4.7 Optimisation du système Al-Mg-Si 192
4.7.1 Revue de la littérature 192
4.7.2 Modélisation thermodynamique 193
4.8 Optimisation du système Al-Li-Si 198
4.8.1 Revue de la littérature 198
4.8.2 Synthèse des composés intermétalliqes 200
4.8.3 Calculs ab initio 203
4.8.4 Calorimétrie 206
4.8.5 Optimisation thermodynamique 208
CHAPITRE 5: VALIDATION DU MODÈLE 212
5.1 Éléments d'alliage augmentant la solubilité d'hydrogène 212
5.1.1 Système Al-Li-H 212
5.1.2 Système Al-Mg-H 217
5.1.3 Al-Zn-H 219
5.1.4 Système Al-Na-H 220
5.2 Éléments d'alliage réduisant la solubilité d'hydrogène 224
5.2.1 Système Al-Cu-H 224
5.2.2 Système Al-Si-H 228
5.2.3 Système Al-Ni-H 230
5.2.4 Système Al-Fe-H 231
CHAPITRE 6: CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 232
ANNEXES 257

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 : Diagramme de phases Al-H calculé, $P(H_2)$ = 1atm 5
Figure 2-2 : Énergie de Gibbs des phases du système Al-Li, T=550°C, P=1atm 7
Figure 2-3: Représentation schématique d'une solution unidimensionnelle A-B 18
Figure 2-4: $\Delta h^{mélange}$ pour différents Δg_{AB}, T=1000°C (réf. : liquides purs) 21
Figure 2-5: $\Delta s^{mélange}$ pour différents Δg_{AB}, T=1000°C (réf. : liquides purs) 22
Figure 2-6: Technique d'interpolation symétrique de type Kohler 32
Figure 2-7: Technique d'interpolation asymétrique de type Toop 33
Figure 2-8: Montage expérimental de Sieverts 35
Figure 2-9: Exemple hypothétique de détermination de la solubilité d'hydrogène à pression fixe 39
Figure 2-10: Exemple hypothétique de détermination de la solubilité d'hydrogène à nombre de moles fixe 40
Figure 2-11 : Coupe isotherme du système O-Si-Li, T=800K 43
Figure 2-12: Montage expérimental pour la détermination de la solubilité d'hydrogène par la technique d'extraction 46
Figure 2-13: Représentation schématique du Telegas™ original 48
Figure 2-14: Représentation schématique de la sonde Telegas™ 49
Figure 2-15: Représentation schématique de l'appareil Alscan™ en fonction 52
Figure 2-16: Solubilité de H dans Al(liq.) vs 1/T, $P(H_2)$=1atm 53
Figure 2-17: Schéma d'un calorimètre adiabatique à chute 59
Figure 4-1: Solubilité de H dans Al(liq.) vs T, $P(H_2)$ =1atm 73
Figure 4-2: Solubilité de H dans Al(liq.) calculée vs T, $P(H_2)$=1atm 79
Figure 4-3: Évolution de la solubilité de H dans Al(liq.) vs ln($P(H_2)$) 80
Figure 4-4: Diagramme de phases calculé du système Al-H, $P(H_2)$=1atm 80
Figure 4-5: Solubilité de H dans Al-CFC calculée vs T, $P(H_2)$=1atm 83
Figure 4-6: Diagramme de phases calculé du système Li-LiH, $P(H_2)$=1atm 90

Figure 4-7: Variation de ln($P(H_2)$) vs 1000/T, X_{LiH} = 0,5 91
Figure 4-8: Variation de $P(H_2)$ vs X_{LiH} du système Li-LiH ($T>T_{Monotectique}$) 91
Figure 4-9: Variation de log($P(H_2)$) vs X_H pour le système Li-H ($T<T_{Monotectique}$) 92
Figure 4-10: Variation de log($P(H_2)$) vs 1000/T dans Li-H(liq.) (solution diluée), #1 92
Figure 4-11: Variation de log($P(H_2)$) vs 1000/T dans Li-H(liq.) (solution diluée), #2 93
Figure 4-12: Solubilité de H dans Si(liq.) vs T, $P(H_2)$=1atm 100
Figure 4-13: Diagramme de phases calculé du système Mg-H, $P(H_2)$=1atm 105
Figure 4-14: Pression de décomposition du MgH_2(s) vs 1000/T 105
Figure 4-15: Solubilité de H dans Cu(liq.) vs T, $P(H_2)$=1atm 109
Figure 4-16: Solubilité de H dans Cu(liq.) vs ln($P(H_2)$), T=1473K 109
Figure 4-17: Solubilité de H dans Ni vs T, $P(H_2)$=1atm 114
Figure 4-18: Solubilité de H dans Zn(liq.) vs T, P_{totale}=1atm 118
Figure 4-19 : Solubilité de H dans Fe(liq.) vs T, $P(H_2)$= 1atm 121
Figure 4-20: Solubilité de H dans Fe(liq.) vs ln($P(H_2)$), T=1600°C 122
Figure 4-21: Diagramme de phases calculé du système Na-NaH (phase gazeuse non considérée) 126
Figure 4-22: Variation de $P(H_2)$ de décomposition vs X_{NaH} 126
Figure 4-23: Diagramme de phases calculé du système Al-Si 135
Figure 4-24: Diagramme de phases calculé du système Al-Si (région riche en Al) 135
Figure 4-25: $\Delta h^{mélange}$ de $(Al,Si)_{liq.}$ vs X_{Si}, T=1573K (réf. : liq. purs) 136
Figure 4-26: FEM du système Al-Si vs T (réf. : $Al_{(liquide)}$ et $Al_{(solide)}$) 137
Figure 4-27: FEM du système Al-Si vs X_{Si}, T=1100K (réf. : $Al_{(liquide)}$) 137
Figure 4-28: Variation de ln(γ_i) vs X_{Si} (réf.: liq. purs) 138
Figure 4-29: Diagramme de phases calculé du système Mg-Si 144
Figure 4-30: Évolution de P_{Mg} d'équilibre vs T et X_{Si} 145
Figure 4-31: $\Delta h^{formation}$ de Mg_2Si(solide), T=298K (réf.: sol. purs) 145

Figure 4-32: ΔH mise en solution partielle de $Si_{(l)}$ dans $Mg_{(l)}$, T=1003K (réf. : liq. purs) 146
Figure 4-33: $\Delta h^{mélange}$ de $(Mg,Si)_{liq.}$ vs X_{Si}, T=1773K (réf.: liq. purs) 146
Figure 4-34 : Structure cristallographique du composé AlLi 153
Figure 4-35: Diagramme de phases calculé du système Al-Li (optimisation COST-507) 158
Figure 4-36: Diagramme de phases calculé du système Al-Li 159
Figure 4-37: $\Delta h^{mélange}$ de $(Al,Li)_{liq.}$ vs X_{Li}, T=700°C (réf. : liq. purs) 159
Figure 4-38: FEM du système $(Al-Li)_{liq.}$ vs T (réf.: $Li_{(liquide)}$) 160
Figure 4-39: FEM du système $(Al-Li)_{liq.}$ vs X_{Li}, T=720°C (réf. : $Li_{(liquide)}$) 160
Figure 4-40: $log(P_{Li})$ vs X_{Li} au dessus de $(Al,Li)_{liq.}$ 161
Figure 4-41: $\Delta h^{formation}$ du système Al-Li vs X_{Li}, T=298K (réf.: sol. purs) 161
Figure 4-42: FEM du système Al-Li vs T pour la région biphasée Al + AlLi 162
Figure 4-43: Évolution de la concentration de défauts vs X_{Li} dans AlLi 162
Figure 4-44: FEM du composé AlLi vs X_{Li}, (réf.: $Li_{(liquide)}$) 163
Figure 4-45: ΔH mise en solution partielle de $Li_{(l)}$ dans $Al_{(l)}$, T=720°C (réf. : liq. purs) 163
Figure 4-46: Diagramme de phases calculé du système Li-Si (phase gazeuse non considérée) 172
Figure 4-47: FEM de régions biphasées du système Li-Si vs T (Réf. : $Li_{(liquide)}$) 173
Figure 4-48: $\Delta h^{formation}$ du système Li-Si vs X_{Si}, T= 298K (réf. : Sol. purs) 173
Figure 4-49: $\Delta h^{mélange}$ de $(Li,Si)_{liq.}$ vs X_{Si}, T=1415K (Réf.: liq. Purs) 174
Figure 4-50: Activité de Si et de Li dans $(Li,Si)_{liq.}$, T=1415K 174
Figure 4-51: Structure cristallographique de la phase γ 181
Figure 4-52: $\Delta h^{mélange}$ de $(Al,Mg,Li)_{liq.}$ vs X_{Li} (partie 1) 186
Figure 4-53: $\Delta h^{mélange}$ de $(Al,Li,Mg)_{liq}$ vs X_{Al} (partie 2) 186
Figure 4-54: $\Delta h^{mélange}$ de $(Al,Li,Mg)_{liq}$ vs X_{Mg} (partie 3) 187
Figure 4-55: Coupe isotherme Al-Li-Mg, 400°C 187

Figure 4-56: Coupe isotherme du système Al-Li-Mg, 300°C 188
Figure 4-57: Coupe isotherme du système Al-Li-Mg, 200°C 188
Figure 4-58: Coupe isoplèthe #1, (51,7% poids Al-48,3% poids Mg)-Si 195
Figure 4-59: Coupe isoplèthe #2 du système Al-Mg-Si, 2% poids Si 195
Figure 4-60: Section isoplèthe #3 du système Al-Mg-Si, 95% poids Al 196
Figure 4-61: Coupe isoplèthe #4 du système Al-Mg-Si, 80% poids Al 196
Figure 4-62: Coupe isotherme à 460°C du système Al-Mg-Si 197
Figure 4-63: Cliché de diffraction de l'échantillon #1, source : k_α Cu 201
Figure 4-64: Cliché de diffraction de l'échantillon #2, source : k_α Cu 201
Figure 4-65: Structures cristallographiques des composés stables du système Al-Li-Si 204
Figure 4-66: Coupe isotherme à 400°C du système Al-Li-Si 209
Figure 5-1: $\Delta g^{mélange}$ liquides binaires du système Al-Li-H, T=700°C (réf. : liq. purs) 213
Figure 5-2: Solubilité de H dans $(Al,Li)_{liq}$ calculée vs T, $P(H_2)$ = 1atm 215
Figure 5-3: Solubilité de H dans $(Al,Mg)_{liq.}$ calculée vs X_{Mg}, PH_2=1atm, T=973K 218
Figure 5-4: Solubilité de H dans $(Al,Zn)_{liq.}$ calculée vs X_{Zn}, PH_2=1atm, T=700°C 219
Figure 5-5: Diagramme de phases calculé du système Al-Na (phase gazeuse non considérée) 220
Figure 5-6: $\Delta g^{mélange}$ liquides binaires du système Al-Na-H, T=700°C (réf. : liq. purs) 222
Figure 5-7: Solubilité de H dans $(Al,Na)_{liq.}$ calculée vs X_{Na}, PH_2=1atm, T=700°C 223
Figure 5-8: $\Delta g^{mélange}$ liquides binaires du système Al-Cu-H, T=700°C (réf. : liq. purs) 225
Figure 5-9: Solubilité de H dans $(Al,Cu)_{liq.}$ calculée vs X_{Cu} pour différentes Températures, PH_2=1atm 227
Figure 5-10: $\Delta g^{mélange}$ liquides binaires du système Al-Si-H, T=700°C (réf. : liq. purs) 229

Figure 5-11: Solubilité de H dans $(Al,Si)_{liq.}$ calculée vs X_{Si} pour différentes Températures, PH_2=1atm 229

Figure 5-12: Solubilité de H dans $(Al,Ni)_{liq.}$ calculée vs X_{Ni} pour différentes Températures, PH_2=1atm 230

Figure 5-13: $\Delta g^{mélange}$ liquides binaires du système Al-Ni-H, T=700°C (réf. : liq. purs) 231

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1: Techniques expérimentales permettant d'obtenir de l'information thermodynamique pour la phase liquide 62
Tableau 4-1: Paramètres opératoires utilisés pour effectuer les mesures de solubilité d'hydrogène du système Al-H 74
Tableau 4-2: Paramètres thermodynamiques du liquide Al-H 81
Tableau 4-3: Paramètres thermodynamiques de la phase solide CFC contenant H 84
Tableau 4-4: Paramètres thermodynamiques du composé LiH(Solide) 93
Tableau 4-5: Paramètres thermodynamiques du liquide Li-H 94
Tableau 4-6: Paramètres opératoires utilisés pour effectuer les mesures du système Li-LiH 98
Tableau 4-7: Paramètres thermodynamiques du liquide Si-H 99
Tableau 4-8: Paramètres thermodynamiques de la phase solide Mg-HCP contenant H 106
Tableau 4-9: Paramètres thermodynamiques du composé MgH_2(Solide) 106
Tableau 4-10: Paramètres thermodynamiques du liquide Mg-H 106
Tableau 4-11: Paramètres thermodynamiques du liquide Cu-H 110
Tableau 4-12: Paramètres thermodynamiques de la solution Cu-CFC contenant H 110
Tableau 4-13: Paramètres opératoires utilisés pour effectuer les mesures du système Cu-H 111
Tableau 4-14: Paramètres thermodynamiques du liquide Ni-H 114
Tableau 4-15: Paramètres thermodynamiques de la phase solide CFC contenant H. 115
Tableau 4-16: Paramètres opératoires utilisés pour effectuer les mesures du système Ni-H 116
Tableau 4-17: Paramètres thermodynamiques du liquide Zn-H 118
Tableau 4-18: Paramètres thermodynamiques du liquide Fe-H 121

Tableau 4-19: Paramètres opératoires utilisés pour effectuer les mesures du système Fe-H 123
Tableau 4-20: Paramètres thermodynamiques du composé $NaH_{(s)}$ 127
Tableau 4-21: Paramètres thermodynamiques du liquide Na-H 127
Tableau 4-22: Température eutectique du système Al-Si 136
Tableau 4-23: Paramètres thermodynamiques du liquide Al-Si 138
Tableau 4-24: Paramètres thermodynamiques de la phase CFC contenant Si 138
Tableau 4-25: Températures invariantes expérimentales et calculées du système Mg-Si 144
Tableau 4-26: Paramètres thermodynamiques du liquide Mg-Si 147
Tableau 4-27: Paramètres thermodynamiques du composé Mg_2Si 147
Tableau 4-28: Paramètres thermodynamiques du liquide Al-Li 164
Tableau 4-29: Paramètres thermodynamiques du composé Al_2Li_3 164
Tableau 4-30: Paramètres thermodynamiques du composé Al_4Li_9 164
Tableau 4-31: Paramètres thermodynamiques de la phase CFC de Al-Li 165
Tableau 4-32: Paramètres thermodynamiques de la phase CC de Al-Li 165
Tableau 4-33: Paramètres thermodynamiques de AlLi 165
Tableau 4-34: Résultats des calculs ab initio du système Al-Li 166
Tableau 4-35: Structure cristallographique des intermétalliques du système Li-Si 175
Tableau 4-36: Paramètres thermodynamiques du liquide Li-Si 175
Tableau 4-37: Paramètres thermodynamiques du composé $Li_{22}Si_5$ 175
Tableau 4-38: Paramètres thermodynamiques du composé $Li_{13}Si_4$ 176
Tableau 4-39: Paramètres thermodynamiques du composé Li_7Si_3 176
Tableau 4-40: Paramètres thermodynamiques du composé $Li_{12}Si_7$ 176
Tableau 4-41: Rayons atomiques de Li, Mg et Al 180
Tableau 4-42: Paramètres thermodynamiques de la phase AlLi dissolvant Mg 189
Tableau 4-43: Paramètres thermodynamiques de la phase γ dissolvant Li 189
Tableau 4-44: Paramètres thermodynamiques de la phase β dissolvant Li 190
Tableau 4-45: Paramètres thermodynamiques du composé $Al_{53}Li_{33}Mg_{14}$ 190

Tableau 4-46: Paramètres thermodynamiques de la phase HCP (système Al-Li-Mg) 191
Tableau 4-47: Paramètres thermodynamiques de la phase CC (système Al-Li-Mg) ..191
Tableau 4-48: Paramètres thermodynamiques de la phase CFC (système Al-Li-Mg) 191
Tableau 4-49: Paramètres thermodynamiques d'excès de la solution liquide Al-Mg-Si 197
Tableau 4-50: Phases solides ternaires du système Al-Li-Si 199
Tableau 4-51: Composition massique des échantillons synthétisés 200
Tableau 4-52: Paramètres et résultats des calculs ab initio pour le système Al-Li-Si 204
Tableau 4-53 : Enthalpies de formation des composés ternaires du système Al-Li-Si 205
Tableau 4-54: Résultats de la calibration de l'essai #1 : Al(s)-298K dans Al(l)-993K 207
Tableau 4-55: Résultats de l'essai #1 : Dissolution de Si(s)-298K dans Al(l)-993K ..207
Tableau 4-56: Résultats de la calibration de l'essai #2 : Al(s)-298K dans Al(l)-993K 208
Tableau 4-57: Résultats de l'essai #2: Dissolution de AlLiSi(s)-298K dans Al(l)-993K 208
Tableau 4-58: Séquence de précipitation calculée grâce au module « Equilib » de l'échantillon #2 lors d'un refroidissement de type « Scheil » 210
Tableau 4-59: Paramètres thermodynamiques des composés du système Al-Li-Si 211
Tableau 5-1: Évaluation des fractions de paires pour Al-1% poids Li, PH_2=1atm, T=940K 216
Tableau 5-2: Évaluation des fractions de paires dans $(Al,Na)_l$ contenant 500ppm de Na, PH_2=1atm, T=973K 223
Tableau 5-3: Évaluation des fractions de paires dans $(Al,Cu)_l$, X_{Cu}=0,05, PH_2=1atm, T=1073K 228

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Propriétés physiques de H2, N2, He et Ar.....257
Annexe 2 : Système Ti-TiH.....260
Annexe 3 : Systèmes binaires Al-Mg et Li-Mg.....262
Annexe 4 : Système Al-Li-Mg.....266
Annexe 5 : Système Al-Mg-Si.....270
Annexe 6 : Système Al-Li-Si.....276

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

a	Paramètre de maille (m)
ATD	Analyse thermique différentielle
a_i	Activité de l'espèce chimique « i »
a_{AB}	Paramètre d'interaction énergétique molaire entre l'espèce chimique « A » et l'espèce chimique « B » (J/mol)
CC	Cubique centré
CFC	Cubique à faces centrées
CRCT	Centre de recherche en calcul thermochimique
C_P	Capacité calorifique (J/K)
$c_p(i)$	Capacité calorifique molaire de l'espèce chimique « i » (J/mol-K)
CF(A)	Facteur correctif utilisé dans l'appareil *Alscan*™ pour tenir compte de l'effet de la composition chimique de l'alliage
CF(T)	Facteur correctif utilisé dans l'appareil *Alscan*™ pour tenir compte de l'effet de la température
d	Grandeur caractéristique (m)
E_j	Énergie totale d'une configuration « j » donnée (eV)
ε_{ij}	Stabilité énergétique d'une interaction d'espèces chimiques « i-j » (J/paire « i-j »)
F	Constante de Faraday (96485,3383 C/mol)
f(t)	Différence de potentiel mesurée en fonction du temps (mV)
FEM	Force électromotrice
G	Énergie de Gibbs totale (J)
G^0	Énergie de Gibbs totale standard (J)
G^E	Énergie de Gibbs totale en excès (J)
g^E	Énergie molaire de Gibbs en excès (J/mol)

g_i	Énergie molaire de Gibbs de l'espèce chimique « i » (J/mol)
g_i^0	Énergie molaire de Gibbs standard de l'espèce chimique « i » (J/mol)
$g_{end-member}^0$	Énergie molaire de Gibbs standard du composé « end-member » (J/mol)
Gr	Nombre adimensionnel de Grashof
$\Delta g_{mise\ en\ solution}^0$	Variation d'énergie de Gibbs molaire de mise en solution standard (J/mol)
Δg_i	Variation d'énergie molaire partielle de Gibbs de l'espèce chimique « i » (J/mol)
Δg_{ij}	Variation d'énergie de Gibbs molaire de formation d'une paire d'espèces chimiques « i-j » (J/mol)
ΔG^0	Variation d'énergie de Gibbs totale standard (J)
ΔG^m	Variation d'énergie de Gibbs totale de mélange (J)
γ	Tension de surface (N/m)
γ_i^0	Coefficient d'activité Henrien de l'espèce chimique « i »
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce chimique « i »
HCP	Hexagonal compact
h	Coefficient de transfert de chaleur (W/m^2-°C)
h_i^0	Enthalpie molaire standard de l'espèce chimique « i » (J/mol)
$h_{298K}^0(i)$	Enthalpie molaire standard évaluée à 298K de l'espèce chimique « i » (J/mol)
Δh^m	Variation d'enthalpie molaire de mélange (J/mol)
ΔH^m	Variation d'enthalpie totale de mélange (J)
$\Delta \overline{H}_z^i$	Variation d'enthalpie partielle atomique de l'espèce chimique « i » pour une structure cristallographique de type « z » (eV/atome)
$\Delta \underline{h}^{trans.}$	Variation d'enthalpie massique d'une transformation de phase (J/mg)

$\Delta \underline{h}_i^{fusion}$	Variation d'enthalpie massique de fusion de l'espèce chimique « i » (J/mg)
$\Delta h^0_{fusion,i}$	Enthalpie molaire standard de fusion de l'espèce chimique « i » (J/mol)
INPG	Institut national polytechnique de Grenoble
η_{ij}	Variation d'entropie molaire de formation d'une paire d'espèces chimiques « i-j » (J/mol-K)
k	Constante de Boltzmann ($R/N_{AV} = 1.3805*10^{-23}$ J/K)
k'	Conductivité thermique (W/m-^oC)
$K^{calibration}$	Constante de calibration d'une expérience calorimétrique (J/mV-sec)
K_m^i	Constante de solubilité de Sieverts du gaz « i » dans un métal « m » ($mol/atm^{1/2}$)
$K_{équilibre}$	Constante d'équilibre d'une réaction chimique (unité variable)
L^i	Paramètre d'interaction énergétique molaire d'ordre « i »(J/mol)
$\lambda_{i\text{-}H}$	Coefficient adimensionnel d'interaction entre l'élément « i » et l'hydrogène utilisé dans l'appareil *Alscan*™
$m_{échantillon}$	Masse de l'échantillon (mg)
$M_{échantillon}$	Masse molaire de l'échantillon (mg/mol)
M_i	Masse molaire de l'espèce chimique « i » (g/mol)
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce chimique « i »
μ_i^0	Potentiel chimique de référence de l'espèce chimique « i »
nb	Nombre
n_i	Nombre de moles de l'espèce chimique « i » (mol)
n_{ij}	Nombre molaire de paires d'espèces chimiques « i-j » (paires)
N_i	Nombre de molécule de l'espèce chimique « i »
N_{AV}	Nombre d'Avogadro ($6{,}023*10^{23}$ molécules/mol)
N_{ij}	Nombre de paires d'espèces chimiques i-j (paires)
Nu	Nombre adimensionnel de Nusselt

P_i	Pression d'équilibre de l'espèce chimique « i » (atm)
Pr	Nombre adimensionnel de Prandtl
$q^{dissolution}$	Chaleur de dissolution (J/mol)
r	Rayon de courbure d'une bulle formée dans un métal liquide (m)
R	Constante des gaz parfaits (8,31451 J/mol-K)
ρ	Densité (g/cm^3)
s_i^0	Entropie molaire standard de l'espèce chimique « i » (J/mol-K)
$s_{298K}^0(i)$	Entropie molaire standard évaluée à 298K de l'espèce chimique « i » (J/mol-K)
S_H	Solubilité d'hydrogène mesurée par l'appareil *Alscan*™ (ml d'hydrogène dissout pour 100g de métal liquide)
S_H^0	Solubilité d'hydrogène standard utilisée par l'appareil *Alscan*™ (ml d'hydrogène dissout pour 100g de métal liquide pour une température de 973K et une pression saturante de H_2 de 1 atm)
ΔS^0	Variation d'entropie totale standard (J/K)
ΔS^m	Variation d'entropie totale de mélange (J/K)
ΔS^{config}	Variation d'entropie totale configurationnelle (J/K)
σ_{ij}	Entropie vibrationnelle d'une interaction d'espèces chimiques « i-j » (J/paire « i-j »-K)
T	Température (K)
t	Temps (sec)
T_i^{fusion}	Température de fusion de l'espèce chimique « i » (K)
V_i	Concentration de lacune sur un sous-réseau « i » donné
$V_{Métal}^P$	Volume de gaz dissout dans un métal donné pour une atmosphère gazeuse saturante à une pression « P » (ml de gaz référencé à 25°C et 1 atm)

V_{Total}^{P}	Volume de gaz total introduit dans un bulbe d'absorption pour une atmosphère gazeuse saturante à une pression « P » (ml de gaz référencé à 25°C et 1 atm)
V_{Chaud}^{P}	Volume de gaz inerte introduit au dessus du métal dans un bulbe d'absorption de Sieverts pour une pression « P » (ml de gaz référencé à 25°C et 1 atm)
$V_{Chaud}^{Physique}$	Volume physique au dessus du métal dans un bulbe d'absorption de Sieverts (litres)
ω_{ij}	Variation d'enthalpie molaire de formation d'une paire d'espèces chimiques « i-j » (J/mol)
Ω	Nombre de permutations possibles (entropie)
X_i	Fraction molaire de l'espèce chimique « i »
X_{ij}	Fraction molaire de paires d'espèces chimiques « i-j »
y_i^A	Fraction molaire de l'espèce chimique « i » occupant le sous-réseau « A »
Y_i	Fraction équivalente de coordination de l'espèce chimique « i »
z_i	nombre de charges de l'espèce chimique « i »
Z	Fonction de partition
Z_i	Nombre de coordination de l'espèce chimique « i »
Z_{ii}	Nombre de coordination de l'espèce chimique « i » dans une solution pure de l'espèce chimique « i »
Z_{ij}^{I}	Nombre de coordination de l'espèce chimique « i » dans une solution d'espèces chimiques « i-j » diluée en « i »

CHAPITRE 1: INTRODUCTION

L'industrie de l'aluminium au Québec est certainement un moteur important de l'économie. En effet, plus de 90% des 2.7 millions de tonnes d'aluminium qui ont été produites au Canada en 2003 proviennent de cette province[1]. Les investissements immobiliers qui ont été faits par les compagnies liées à la production de l'aluminium primaire représentent plus de 7 milliards de dollars pour le Québec seulement. En plus de l'impact économique considérable que cette industrie induit pour la province, il est primordial de rappeler son importance au niveau social. En effet, la santé démographique de certaines régions du Québec comme la Côte-Nord et le Saguenay-Lac-St-Jean est étroitement associée à ce secteur industriel. Une ville du Saguenay, Arvida, a même été nommée en l'honneur du président de la première usine de la région ; soit monsieur **Ar**thur **Vi**ning **Da**vis. Ceci montre l'influence de cette industrie pour la région du Saguenay-Lac-St-Jean. D'importantes sommes d'argent ont également été investies par le gouvernement en recherche et développement, notamment au Saguenay-Lac-St-Jean avec la création du *Centre des Technologies de l'Aluminium*. Ceci permet d'appuyer directement l'université du Québec à Chicoutimi et donc les jeunes de la région qui veulent développer des connaissances scientifiques de pointe tant au niveau de l'élaboration que de la mise en valeur de ce métal.

L'aluminium est par ailleurs un métal extrêmement important pour plusieurs industries. Les secteurs du transport (automobile, nautique, aéronautique, aérospatial, etc.), du bâtiment (fabrication de portes, fenêtres et toitures) et de l'emballage sont ceux qui consomment la majorité de l'aluminium produit dans le monde. Les propriétés mécaniques spécifiques de l'aluminium (ratio des propriétés mécaniques par rapport à sa densité) font en sorte que le poids utile d'un véhicule peut être grandement réduit par son utilisation. La consommation d'essence du véhicule est alors diminuée, ce qui rend

[1] www.aac.aluminium.qc.ca

attrayant l'utilisation de ce métal malgré son coût de production relativement élevé. Bien que le choix des matériaux qui constituent les véhicules conventionnels se fait industriellement dans une optique de rendement économique optimal, il est important de rappeler que, contrairement aux matériaux plastiques thermodurcissables, l'aluminium est un métal qui peut être théoriquement recyclé à 100%. Le choix futur de l'utilisation des alliages d'aluminium aux dépends des matériaux composites dans la fabrication de carrosseries d'avions, par exemple, aura donc un impact environnemental considérable.

L'utilisation d'alliages d'aluminium pour de nouvelles applications dépendra par ailleurs en grande partie des développements scientifiques réalisés tant au niveau de l'optimisation des procédés d'élaboration du métal primaire (réduction des coûts d'élaboration) que de la compréhension de l'influence et du rôle des différents éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques et chimiques des alliages (augmentation de la performance du matériau). Deux familles d'alliages d'aluminium peuvent être conçues à partir du métal primaire, soient les alliages de fonderie et les alliages à durcissement structural. Les alliages de fonderie sont généralement utilisés pour fabriquer des pièces massives et/ou aux formes complexes alors que les alliages à durcissement structural sont plutôt destinés à l'élaboration de produits plats (ex. : tôles) mis en forme par déformation plastique.

Lors de l'électrolyse de l'aluminium, un bain cryolithique (électrolyte) à bas point de fusion comparativement à l'alumine pure permet de réaliser une oxydation du carbone à l'anode et une réduction des ions d'aluminium à la cathode carbonée. La différence de densité entre le métal liquide et le bain cryolithique moins dense permet de séparer ces deux phases grâce aux forces de gravité. Suite à l'électrolyse, l'aluminium présente généralement les impuretés métalliques suivantes : le Na, le Ca, le Mg et le Fe. Les alcalins et les alcalino-terreux proviennent principalement du bain cryolithique alors que la présence de fer provient principalement du fer dissout dans l'alumine provenant

du procédé Bayer. La corrosion des matériaux réfractaires de la cellule d'électrolyse ainsi que l'oxydation de l'aluminium induisent quant à elles la présence d'impuretés solides dans le métal liquide, alors que la présence d'eau dans l'atmosphère de la cellule ou dans les blocs réfractaires mène à une mise en solution de l'hydrogène dans le métal liquide. Ces impuretés doivent évidemment être éliminées du métal puisqu'elles ont une influence sur les propriétés mécaniques et chimiques de l'aluminium.

Ce projet est donc directement relié à une problématique importante mentionnée ci-haut, soit la mise en solution de l'hydrogène dans les alliages d'aluminium. Pour bien comprendre ce phénomène nuisible, il incombe dans un premier temps de posséder les bases théoriques permettant de comprendre et ultimement prévoir le comportement de l'hydrogène vis-à-vis l'aluminium et de manière plus générale vis-à-vis les alliages d'aluminium utilisés industriellement. La thermodynamique est l'outil qui a été choisi dans ce projet pour contribuer à une meilleure compréhension de la mise en solution de l'hydrogène dans les alliages d'aluminium. Comme il sera possible de le voir dans ce travail, beaucoup d'aspects n'ont jamais été abordés relativement à ce phénomène et certains choix ont donc dû être faits quant aux sujets qui ont été abordés durant le projet. En fait, une partie importante des travaux a été consacrée à la modélisation de la solubilité de l'hydrogène dans la phase métallique liquide. Pour réaliser une telle modélisation, il faut premièrement choisir un modèle thermodynamique permettant de reproduire, le plus fidèlement possible, le comportement énergétique de la solution.

Pour ce faire, il a été convenu d'utiliser le modèle quasichimique modifié qui a été développé au CRCT à l'École Polytechnique de Montréal. Le deuxième chapitre de ce travail permettra de comprendre en détails l'origine de ce modèle et les raisons de son choix. Ce chapitre traitera aussi des différentes techniques expérimentales qui sont utilisées en industrie afin de mesurer la quantité d'hydrogène dissoute dans les alliages d'aluminium liquide.

Le CRCT, en plus de travailler au développement de nouveaux modèles thermodynamiques pour décrire le comportement de différentes solutions, commercialise depuis 30 ans un logiciel appelé *FactSage*™. Ce logiciel permet d'exploiter différentes bases de données compatibles entre elles afin de réaliser des calculs d'équilibre. Ces calculs présentés sous forme de figures ou de tableaux permettent de comprendre une foule de problèmes chimiques reliés à des procédés industriels. *FactSage*™ a donc été utilisé afin d'obtenir les paramètres thermodynamiques du modèle pour la solution liquide et les autres phases solides optimisées ainsi que pour calculer les différentes courbes qui seront présentées tout au long de ce travail. Le chapitre 3 permettra de comprendre la procédure générale qui a été utilisée afin d'obtenir les paramètres thermodynamiques stockés dans une base de données livrée aux partenaires industriels suite à ce projet. Le chapitre 4 présentera quant à lui le résultat des optimisations thermodynamiques qui ont été faites ainsi que l'analyse et la critique détaillées des données thermodynamiques disponibles dans la littérature. Ce chapitre présentera également des optimisations de systèmes métalliques d'intérêt pour le développement d'alliages d'aluminium de pointe. Les alliages d'aluminium Al-Li-Mg-Si sont en effet extrêmement importants pour l'industrie aéronautique et une bonne description thermodynamique de ce système est primordiale.

À noter que tous les travaux présentés dans ce rapport font partie d'un vaste projet appelé « *Laboratoire virtuel pour l'industrie de l'aluminium* » qui a pour principal objectif de fournir une vaste base de données contenant des paramètres thermodynamiques permettant de mieux comprendre plusieurs phénomènes physico-chimiques liés à l'élaboration et au traitement du métal, à la corrosion des matériaux réfractaires dans les cuves d'électrolyse et les fours de maintien par le métal liquide, ainsi qu'aux phases d'équilibre présentes dans les alliages solides.

CHAPITRE 2: REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Mise en solution d'hydrogène dans l'aluminium liquide

Comme il l'a été indiqué dans l'introduction de ce travail, l'hydrogène est un élément extrêmement nuisible pour les alliages d'aluminium et ce principalement dû au fait qu'il existe une différence de solubilité importante entre la phase liquide et la phase solide. La Figure 2-1, calculée à partir des paramètres thermodynamiques obtenus dans ce travail, montre clairement cette évidence. À noter que l'origine de cette figure sera expliquée en détails plus loin dans ce projet.

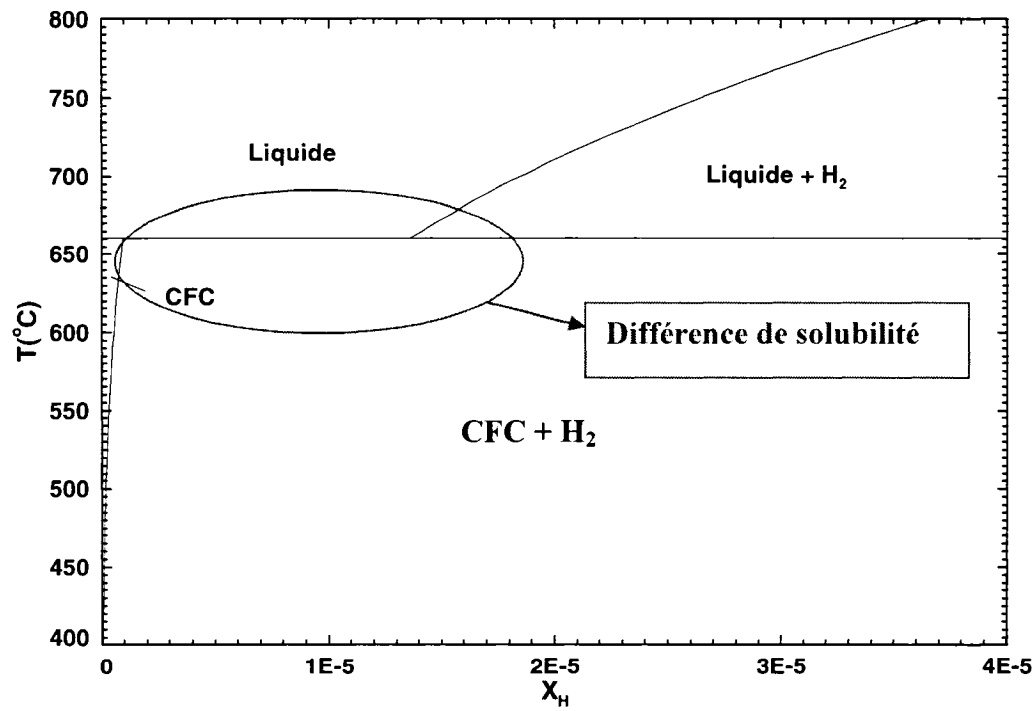


Figure 2-1 : Diagramme de phases Al-H calculé, $P(H_2)$ = 1atm

Lors d'un refroidissement hors équilibre de l'aluminium liquide (refroidissement rapide), la diminution importante de la solubilité en fonction de la baisse de

température ainsi que celle liée à la transformation de phase liquide/solide vont induire une diffusion importante de l'hydrogène de l'aluminium vers l'environnement. L'hydrogène, bien qu'extrêmement mobile dans la phase liquide, n'a cependant pas le temps de diffuser assez rapidement vers l'extérieur du matériau avant la solidification complète. L'aluminium ainsi solidifié présentera donc des porosités liées à ce phénomène. En fait, les porosités sont associées aux bulles de gaz n'ayant pas eu le temps d'atteindre la surface du matériau lors du refroidissement de la phase liquide.

L'hydrogène que l'on retrouve dans l'aluminium liquide peut provenir de plusieurs sources : gaz de combustion dans les fours de recyclage, atmosphère des cuves d'électrolyse ou des fours de refonte, flux utilisés pour traiter le métal, matériaux réfractaires, etc. Toutes ces sources ont par ailleurs un point en commun; elles contiennent de l'eau. En effet, la principale source d'hydrogène menant à sa présence dans les alliages résulte de la réaction entre les molécules d'eau et l'aluminium qui présente une très grande affinité chimique pour l'oxygène :

$$3H_2O\ (Gaz) + 2Al\ (liquide) \leftrightarrow Al_2O_3\ (solide) + 3H_2\ (Gaz) \qquad (2.1)$$

Une fois l'hydrogène diatomique formé, il y a alors un mécanisme de mise en solution d'hydrogène selon lequel il y a dissociation préalable des molécules de H_2 à la surface du métal suivi par la diffusion d'hydrogène monoatomique dans la phase liquide (loi de Sieverts). La réaction globale de mise en solution est donc :

$$H_2\ (Gaz) \leftrightarrow 2\underline{H} \text{ avec } \qquad \Delta g^0_{\text{mise en solution}} = -RT\ln\left(\frac{a_H^2}{P_{H_2}}\right) \qquad (2.2)$$

À noter que la mise en solution de l'hydrogène sous forme monoatomique a été observée pour tous les métaux liquides qui ont été étudiés dans ce travail. Une façon de valider ce mécanisme de mise en solution sera présentée plus loin dans ce travail.

2.2 Modélisation thermodynamique

Tout le travail d'optimisation thermodynamique réalisé dans le cadre de ce projet a été fait grâce au logiciel *FactSage*™, logiciel développé par Pelton, Bale *et al.* (Bale, Chartrand, Degterov, Eriksson, Hack, Ben Mahfoud et al. 2002) depuis la fin des années 70. Le coeur de ce logiciel est un algorithme appelé « *SOLGASMX* » développé par Eriksson (Eriksson et Rosen 73) qui permet de déterminer les équilibres thermodynamiques de systèmes multicomposants en fonction de conditions d'équilibre définies. La section qui suit va permettre de comprendre de manière générale comment est déterminé l'état d'équilibre d'un système donné.

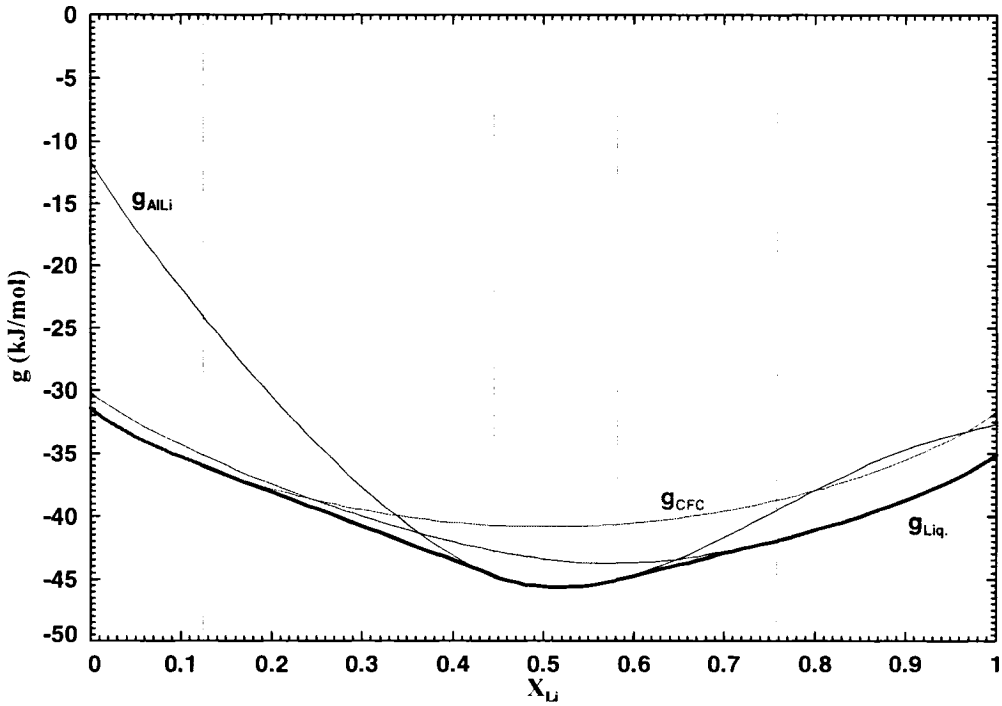


Figure 2-2 : Énergie de Gibbs des phases du système Al-Li, T=550°C, P=1atm

La Figure 2-2 présente les courbes de trois phases stables du système Al-Li à une température de 550°C et une pression totale de 1 atm: la phase liquide, la solution

solide CFC et la solution solide de l'intermétallique AlLi. Chaque courbe de cette figure est obtenue à partir d'une fonction mathématique déterminée suite à l'optimisation thermodynamique des paramètres d'un modèle préalablement choisi pour chacune des phases du système. Les modèles utilisés pour décrire le comportement énergétique de ces différentes phases seront présentés dans cette section. L'algorithme « *SOLGASMX* » permet alors de déterminer l'état d'équilibre thermodynamique qui permettra de minimiser l'énergie libre de Gibbs « G » du système pour une contrainte de bilan de matière donnée. L'énergie totale du système est donnée par la fonction suivante :

$$G = \sum n_i g_i \tag{2.3}$$

L'énergie totale du système est obtenue en faisant la somme des énergies des différentes phases présentes à l'équilibre pondérées par leur quantité molaire n_i dans le système. À noter que l'énergie libre de Gibbs d'une phase peut être également fonction de sa composition chimique (ex. : modèle quasichimique modifié), ce qui nécessite simultanément à la minimisation de l'énergie totale du système une minimisation de l'énergie de cette phase afin d'obtenir ultimement les conditions d'équilibre. Dans l'exemple présenté à la Figure 2-2, il s'agit donc de déterminer le nombre de moles de chacune des phases qui permet d'obtenir l'énergie libre de Gibbs la plus négative pour une contrainte de matière donnée. Dans la région riche en aluminium, la phase CFC seule permet d'obtenir un minimum d'énergie jusqu'à une fraction massique de lithium d'environ 0,13. À partir de cette composition, deux phases en équilibre, soient la phase CFC et la phase liquide, permettent de minimiser l'énergie libre du système. Cette énergie sera définie par la tangente commune aux courbes énergétiques de ces deux phases. En effectuant des calculs pour toute composition à différentes températures pour une pression totale fixe, on peut alors créer un diagramme de phases composition-température qui est un outil essentiel pour tout ingénieur métallurgique. Ce type de graphique sera présenté abondamment dans les prochaines sections de ce travail.

2.3 Modèles thermodynamiques

La majeure partie du travail qui a été réalisée lors de cette maîtrise concerne la modélisation thermodynamique de la phase liquide métallique multicomposante, des composés intermétalliques stoechiométriques et non stoechiométriques ainsi que des hydrures stables à pression atmosphérique des systèmes chimiques d'intérêt. Pour bien comprendre comment est obtenue l'énergie de Gibbs de ces différentes phases, il est essentiel de présenter les différents modèles thermodynamiques qui peuvent être utilisés. Cette section traitera donc de plusieurs modèles pouvant servir à exprimer l'énergie libre d'une solution liquide métallique. En commençant par décrire le modèle de solution le plus simple, soit le modèle des solutions idéales et en présentant par la suite les modèles plus complexes, il sera alors possible de mieux comprendre les limites de chaque modèle ainsi que les raisons qui ont motivé le choix du modèle quasichimique modifié pour décrire le comportement de la solution liquide. À noter que le « *Compound Energy Formalism* » sera également présenté à la fin de cette section.

2.3.1 Modèle des solutions idéales

Le modèle le plus simple pouvant être utilisé pour décrire le comportement d'une solution binaire est le modèle des solutions idéales. La description physique d'une telle solution est relativement simple : des espèces A et B sont mélangées **aléatoirement** sur des sites représentant des positions dans l'espace. Une espèce chimique peut être définie comme étant un atome, une molécule ou un ion. Ceci implique que l'espèce A peut se substituer à l'espèce B et vice et versa sur un seul type de sites. En fixant N_A, le nombre de moles de l'espèce A, et N_B le nombre de moles de l'espèce B, on peut alors exprimer la variation de l'énergie libre de Gibbs du système pour la réaction chimique suivante :

$$A + B \rightarrow (A + B)_{solution} \tag{2.4}$$

La variation de l'énergie libre de Gibbs associée à cette réaction, notée ΔG^m, peut alors être exprimée par la relation générale suivante :

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m \tag{2.5}$$

Dans le cas d'une solution idéale, le mélange isotherme des espèces A et B n'entraîne aucun échange de chaleur avec l'environnement, ce qui fait en sorte que l'enthalpie de mélange notée ΔH^m vaut zéro. Par ailleurs, l'entropie de mélange, notée ΔS^m, est divisée en deux contributions : la contribution de l'entropie configurationnelle (ΔS^{config}) et la contribution de l'entropie non-configurationnelle ($\Delta S^{non\text{-}config}$).

L'entropie configurationnelle est attribuable au désordre découlant de la distribution spatiale des espèces dans la solution. Boltzmann a défini cette entropie par la relation suivante :

$$\Delta S^{config} = k \ln(\Omega) \tag{2.6}$$

Dans cette expression, *k* représente la constante de Boltzmann ($1{,}3805X10^{-23}$ J/K) et Ω le nombre de permutations possibles dans la solution. Pour une solution aléatoire contenant N_A molécules de A et N_B molécules de B, on peut alors définir Ω comme suit:

$$\Omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \tag{2.7}$$

En utilisant l'approximation de Stirling pour exprimer les factorielles de grands nombres :

$$X! \approx (2\pi)^{\frac{1}{2}} e^{-X} X^{X+\frac{1}{2}} \tag{2.8}$$

on obtient, après simplifications et en posant que $n_i = N_i / N_{Av}$, l'expression suivante pour le terme d'entropie configurationnelle :

$$\Delta S^{config} = -N_{Av} k (n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) - \frac{k}{2} \ln \left(\frac{2\pi N_{Av} n_A n_B}{n_A + n_B} \right) \tag{2.9}$$

À noter que la fraction molaire X_i est définie comme étant :

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \tag{2.10}$$

En supposant que le 2e terme de l'expression (2.9) est négligeable par rapport au 1er terme et en remplaçant $N_{Av}k$ par la constante des gaz parfaits R, on obtient alors l'expression classique de l'entropie configurationnelle idéale (approximation de Bragg-Williams), soit :

$$\Delta S^{config} = -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) \tag{2.11}$$

Pour ce qui est de l'entropie non-configurationnelle, elle est due au changement de position causé par le mouvement vibrationnel des espèces dans la solution. Dans le cas d'une solution idéale, cette contribution est négligée, ce qui fait en sorte que l'on obtient les relations suivantes :

$$\Delta S^{m} = \Delta S^{config} = -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) \quad (2.12)$$

$$\Delta G^{m} = -T\Delta S^{config} = RT(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) \quad (2.13)$$

La première constatation importante qu'il faut faire à ce stade est que l'utilisation du modèle des solutions idéales ne nécessite l'évaluation d'aucun paramètre ajustable. En effet, ce modèle permet de prévoir complètement le comportement énergétique d'une solution si, évidemment, les hypothèses relatives à ce modèle sont bien applicables. En général, un tel modèle fournit des résultats acceptables pour des solutions constituées d'atomes de taille et de configuration électronique similaires pour lesquels le mélange n'entraîne pas de changement de volume ou d'énergie d'interactions entre espèces. Le liquide métallique Mo-W est un exemple de solution binaire pour laquelle le modèle des solutions idéales est applicable.

Une propriété importante en thermodynamique qui est utilisée dans plusieurs domaines est l'activité d'un constituant dans la solution. L'activité est en fait une mesure de la stabilité d'un constituant dans une solution par rapport à un état de référence donné. Plus l'activité d'un constituant tend vers 1 et moins ce dernier est stable dans la solution par rapport à l'état de référence choisi. Lorsque l'activité est égale à 1, ceci indique que le constituant dans la solution est aussi stable que l'état de référence choisi. Cette propriété s'obtient par ailleurs grâce à la relation suivante :

$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^0 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} - \left(\frac{\partial G^0}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial \Delta G^m}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (2.14)$$

Pour une solution idéale, on trouve grâce à la relation précédente que :

$$a_i = X_i \quad (2.15)$$

L'expression (2.15) indique simplement que pour une solution dite idéale, l'activité d'un constituant dans la solution est directement proportionnelle à sa fraction molaire. En connaissant l'énergie de Gibbs de mélange ainsi que l'énergie de Gibbs molaire standard des constituants purs formant la solution, on peut finalement exprimer l'énergie « G » de la solution liquide binaire A-B :

$$G = n_A g_A^0 + n_B g_B^0 + \Delta G^m = n_A g_A^0 + n_B g_B^0 + n_A RT \ln X_A + n_B RT \ln X_B \qquad (2.16)$$

Dans cette expression on peut exprimer l'énergie molaire de Gibbs des constituants comme étant :

$$g_i^0 = h_i^0 - T\left(s_i^0\right) \qquad (2.17)$$

Avec :

$$h_i^0 = h_{298K}^0(i) + \int_{298K}^{T} c_p(i)dT \qquad (2.18)$$

$$s_i^0 = s_{298K}^0(i) + \int_{298K}^{T} \frac{c_p(i)}{T}dT \qquad (2.19)$$

Où :

$h_{298K}^0(i)$ = Enthalpie molaire standard du constituant i

$s_{298K}^0(i)$ = Entropie molaire standard du constituant i

$c_p(i)$ = Capacité calorifique molaire du constituant i (fonction de la température)

2.3.2 Modèle des solutions régulières et sous-régulières

Bien que le modèle des solutions idéales soit simple d'utilisation, les hypothèses sous-jacentes à ce modèle (solution idéale parfaitement aléatoire, enthalpie de mélange et entropie non-configurationnelle nulles) font en sorte qu'il est rarement employé pour décrire le comportement des solutions métalliques liquides pour une vaste plage de composition. Même pour les systèmes très peu ordonnés (ex. : Al-Mg), on préfère utiliser le modèle des solutions régulières principalement dû au fait qu'un certain échange de chaleur avec l'environnement, lors d'un mélange isotherme des constituants purs, est généralement observé.

Pour comprendre l'origine du modèle des solutions régulières, on peut définir, pour le système A-B, la réaction quasichimique suivante liée aux paires d'atomes premiers-voisins, soit :

$$[A-A]+[B-B] \leftrightarrow 2[A-B] \tag{2.20}$$

Il existe donc, dans la solution liquide, une distribution de paires A-A, B-B et A-B qui peut être exprimée sous une forme de probabilité fonction des fractions molaires de A et de B. Tout comme pour le modèle des solutions idéales, on suppose dans le modèle des solutions régulières que la distribution des espèces sur les sites de la solution est totalement aléatoire. Cette approximation suggérée par Bragg et Williams (Bragg et Williams 34) permet alors de déterminer trois relations simples entre les fractions des paires et les fractions molaires des constituants dans la solution, soient les relations suivantes :

$$X_{AA} = X_A^2 \tag{2.21}$$

$$X_{BB} = X_B^2 \tag{2.22}$$

$$X_{AB} = 2X_A X_B \tag{2.23}$$

Par ailleurs, on peut définir une énergie de liaison pour chacune des paires (A-A, B-B et A-B) de l'équation (2.20); ε_{AA}, ε_{BB} et ε_{AB}. En supposant que le nombre de coordination « Z » des deux constituants de la solution est le même, on peut déterminer le nombre de paires présentes dans la solution, soit $N_{Av}Z/2$. On peut dès lors définir l'enthalpie molaire de mélange de la solution (Δh^m) à partir des relations précédentes. Voici les équations qui permettent de définir Δh^m :

$$\Delta h^m = \frac{N_{Av}Z}{2}(X_{AB}\varepsilon_{AB} + X_{AA}\varepsilon_{AA} + X_{BB}\varepsilon_{BB}) - \frac{N_{Av}Z}{2}(X_A\varepsilon_{AA}) - \frac{N_{Av}Z}{2}(X_B\varepsilon_{BB}) \quad (2.24)$$

$$\Delta h^m = X_A X_B N_{Av} Z\left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA}}{2} - \frac{\varepsilon_{BB}}{2}\right) \quad (2.25)$$

$$\Delta h^m = X_A X_B \omega_{AB} \quad (2.26)$$

Dans l'expression (2.26), le paramètre ω_{AB} est appelé le paramètre régulier. Ce paramètre est un paramètre ajustable et permet d'induire une certaine non-idéalité de la solution due à la différence d'énergie associée aux paires nouvellement créées lors du mélange. Il aurait également été possible de tenir compte de l'entropie vibrationnelle des différentes paires présentes dans la solution (σ_{AA}, σ_{BB}, σ_{AB}), ce qui aurait permis d'obtenir une expression similaire à l'expression (2.26) pour l'entropie molaire non-configurationnelle :

$$s^{non-config} = X_A X_B \eta_{AB} \quad (2.27)$$

Ce modèle a été étendu en admettant que les paramètres ω_{AB} et η_{AB} peuvent être fonction de la composition molaire de la solution. On parle alors du modèle des solutions sous-régulières (expansion polynomiale de l'énergie en excès). Une forme polynomiale générale pour exprimer ces paramètres est :

$$\Delta g_{AB} = \omega_{AB} - \eta_{AB} T = \sum_i \sum_j X_A^i X_B^j \Delta g_{AB}^{ij} \qquad (2.28)$$

Cependant, l'utilisation du polynôme (2.28) mène habituellement au phénomène de forte corrélation entre les paramètres. Pour réduire cet effet d'orthogonalité des paramètres, on utilise généralement un développement polynomial de type Redlich-Kister (Redlich, Kister, et Turnquist 52) :

$$\Delta g_{AB} = \omega_{AB} - \eta_{AB} T = \sum_j (X_A - X_B)^j \Delta g_{AB}^i \qquad (2.29)$$

Le modèle des solutions régulières/sous-régulières est certainement l'un des modèles les plus populaires actuellement en thermodynamique pour modéliser les phases liquides métalliques principalement dû au fait qu'il est facile à coder. En plus, il est facile d'utiliser un algorithme de lissage de données expérimentales afin d'obtenir rapidement les paramètres permettant de décrire le comportement de la solution. Un exemple permettant d'apprécier l'intérêt pour ce modèle est la vaste base de données sur les alliages métalliques légers appelée « *COST-507* » (Ansara, Dinsdale et Tand 1998) où la phase liquide multicomposante est décrite par ce modèle.

2.3.3 Modèle quasichimique modifié

Le problème majeur relié à l'utilisation du modèle des solutions régulières/sous régulières survient lorsque l'on désire modéliser le comportement thermodynamique de solutions présentant de fortes interactions entre premiers voisins. En effet, l'hypothèse de base des solutions régulières est que l'arrangement des atomes (ions ou molécules) sur les sites est **complètement** aléatoire. Il n'y a donc pas d'influence de l'entourage de l'espèce chimique sur sa position relative dans le réseau. Or, comme il le sera indiqué abondamment dans ce travail, plusieurs systèmes d'intérêt pour ce projet présentent de

fortes interactions entre les atomes constituant la phase liquide (ex. : Mg-Si et Al-Li). Ceci a pour conséquence d'influencer la structure interne de la phase considérée.

L'origine du modèle quasichimique provient de travaux réalisés par Ising (Ising 25). Cet auteur a tenté d'expliquer la magnétisation spontanée de certains matériaux grâce à la détermination d'une expression explicite de la fonction de partition (mécanique statistique) suivante pour un réseau à une dimension :

$$Z = \sum_{j} \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \tag{2.30}$$

Dans cette expression, E_j est l'énergie totale d'une configuration « j » donnée. Il est possible de démontrer que la fonction de partition Z est directement liée à la probabilité qu'une certaine configuration « j » survienne, ce qui permet de déterminer l'entropie configurationnelle de la solution. En déterminant l'énergie totale d'une configuration donnée qui elle dépend du spin des électrons, on peut alors déterminer si le matériau présentera une magnétisation spontanée (tous les spins orientés dans la même direction) ou un ordonnancement antiferromagnétique (un spin *up* suit un spin *down*). Guggenheim et Fowler (Fowler et Guggenheim 40) ont ensuite appliqué le modèle d'Ising aux solutions liquides. Le modèle de Guggenheim et Fowler (Fowler et Guggenheim 40) est en fait la version originale du modèle quasichimique. Le modèle d'Ising (Ising 25) à une dimension proposé pour comprendre l'arrangement des spins électroniques peut aisément être appliqué, par analogie, à une solution de deux espèces chimiques (Brush 67). La présente section permettra d'expliquer clairement ce modèle.

L'exemple suivant permet de bien comprendre la problématique associée à des systèmes présentant des interactions entre premiers voisins. Il s'agit d'un cas simple où des atomes de A et de B seraient positionnés sur des sites d'un réseau à une dimension. Ce modèle est également applicable pour des molécules, des ions, etc.

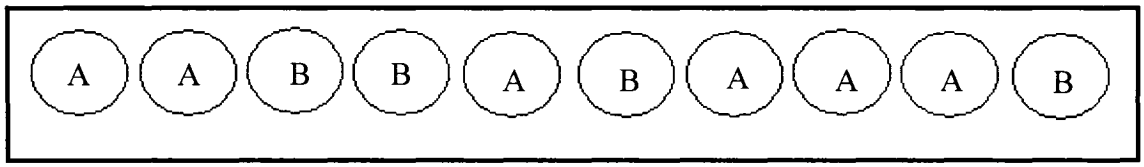


Figure 2-3: Représentation schématique d'une solution unidimensionnelle A-B

Le système présenté à la Figure (2-3) contient N_A molécules de A et N_B molécules de B. Le nombre de façons d'arranger les atomes de A dans cette solution est donc égal à (N_A!). Par ailleurs, il existe dans cette solution N_{AB} paires A-B. On peut donc poser que (N_{AB} / 2) paires appartiennent aux atomes de A, l'autre moitié appartenant aux atomes de B. Il y a donc [(N_{AB} / 2)!] façons d'arranger ces paires d'atomes de A dans la solution. Il existe également N_{AA} paires A-A, pour lesquelles il existe (N_{AA}!) façons de les arranger dans la solution. Globalement, le nombre de permutations que les atomes de A peuvent subir dans ce réseau unidimensionnel est donc égal à :

$$\Omega_A = \frac{N_A!}{\left(\frac{N_{AB}}{2}\right)!N_{AA}!} \tag{2.31}$$

Similairement pour les atomes de B, le nombre de permutations possibles est égal à :

$$\Omega_B = \frac{N_B!}{\left(\frac{N_{AB}}{2}\right)!N_{BB}!} \tag{2.32}$$

Le nombre total de configurations possibles dans la solution est le produit des équations (2.31) et (2.32) :

$$\Omega = \Omega_A\Omega_B = \frac{N_A!N_B!}{\left[\left(\frac{N_{AB}}{2}\right)!\right]^2 N_{AA}!N_{BB}!} \tag{2.33}$$

Or, on peut démontrer aisément que le nombre de paires A-B dans la solution dépend du nombre d'espèces de A et de B et du nombre de paires A-A/B-B selon les relations suivantes :

$$N_{AB} = 2(N_A - N_{AA}) = 2(N_B - N_{BB}) \tag{2.34}$$

Tout ce développement permet finalement d'obtenir l'entropie configurationnelle de la solution :

$$\Delta S^{config} = k \ln(\Omega) = k \ln\left(\frac{N_A! N_B!}{[(N_A - N_{AA})!]^2 N_{AA}! N_{BB}!}\right) \tag{2.35}$$

Un développement mathématique présenté en détails par Chartrand (Chartrand 2000) permet finalement d'obtenir l'expression bien connue de l'entropie configurationnelle pour le modèle quasichimique classique :

$$\Delta S^{config} = -R[n_A \ln(X_A) + n_B \ln(X_B)] - R\left[n_{AA} \ln\left(\frac{X_{AA}}{X_A^2}\right) + n_{BB} \ln\left(\frac{X_{BB}}{X_B^2}\right) + n_{AB} \ln\left(\frac{X_{AB}}{2X_A X_B}\right)\right] \tag{2.36}$$

Où :

$$X_{AA} = \frac{n_{AA}}{n_{AA} + n_{AB} + n_{BB}} \tag{2.37}$$

$$X_{BB} = \frac{n_{BB}}{n_{AA} + n_{AB} + n_{BB}} \tag{2.38}$$

$$X_{AB} = \frac{n_{AB}}{n_{AA} + n_{AB} + n_{BB}} \tag{2.39}$$

En comparant l'expression (2.36) à l'expression (2.12), on note que l'entropie configurationnelle du modèle quasichimique classique est constituée d'un terme idéal,

soit le premier terme de l'expression (2.36) et d'une correction entropique relative au phénomène d'ordonnancement dans la phase considérée. Le modèle quasichimique de Fowler et Guggenheim (Fowler et Guggenheim 40) évalue donc l'énergie de Gibbs de la solution en tenant compte de l'effet de l'ordonnancement de la solution sur l'entropie configurationnelle. Ce modèle attribue, similairement au modèle des solutions régulières, une énergie aux différentes paires de la solution, sous la forme d'une variation d'énergie, pour la réaction quasichimique suivante :

$$[A\text{-}A] + [B\text{-}B] \leftrightarrow 2[A\text{-}B) \qquad \Delta g_{AB} = \omega_{AB} - \eta_{AB}T \tag{2.40}$$

Le comportement énergétique de la solution, selon le modèle quasichimique classique, peut donc être défini selon l'expression ci-dessous :

$$G = \left(n_A g^{\circ}{}_A + n_B g^{\circ}{}_B\right) - T\Delta S^{config} + \frac{n_{AB}}{2}\Delta g_{AB} \tag{2.41}$$

Les fractions molaires à l'équilibre des différentes paires définies précédemment pourront être obtenues en minimisant la valeur de cette fonction d'énergie de Gibbs. Ce minimum peut être trouvé mathématiquement en dérivant l'expression (2.41) par rapport au nombre de moles de paires A-B pour une solution de température, de pression et de composition données, soit :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{AB}}\right)_{T,P,n_A,n_B} = 0 \tag{2.42}$$

Dans le modèle quasichimique classique, les nombres de coordinations Z_A et Z_B qui seront définis plus loin dans cette section sont constants et le terme d'énergie en excès lié à la réaction (2.40) est indépendant des fractions de paires. Il en résulte alors que :

$$\frac{(X_{AB})^2}{(X_{AA}X_{BB})} = 4\exp\left(\frac{-\Delta g_{AB}}{RT}\right) \tag{2.43}$$

Cette équation peut être réarrangée de la façon suivante :

$$\Delta g_{AB} = -RT\ln\left(\frac{\left(\frac{X_{AB}}{2}\right)^2}{(X_{AA}X_{BB})}\right) = -RT\ln(K_{\text{équilibre}}) \tag{2.44}$$

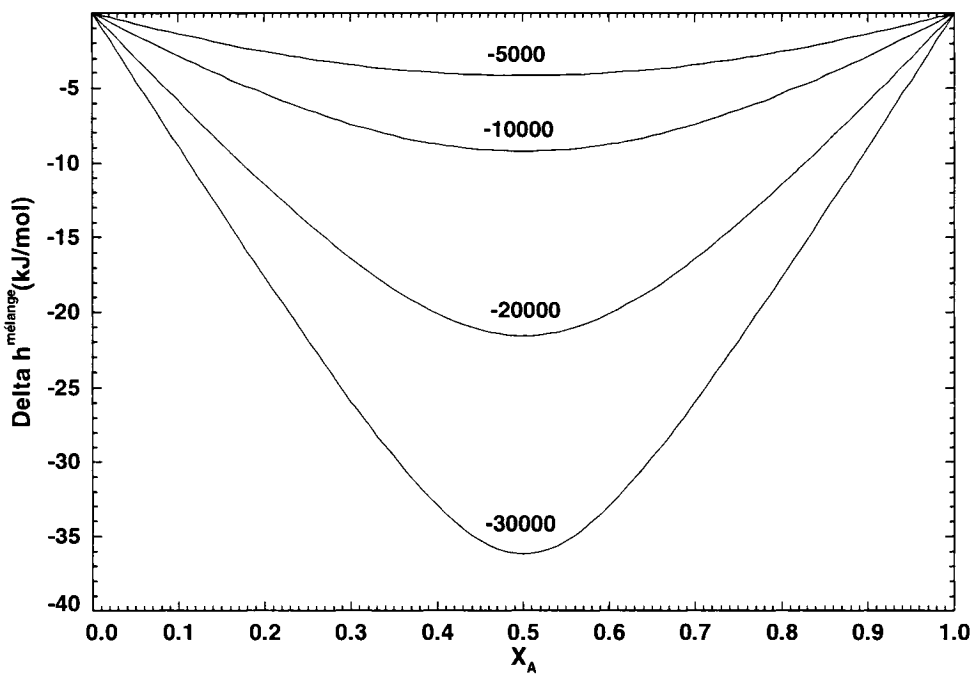


Figure 2-4: $\Delta h^{mélange}$ pour différents Δg_{AB}, T=1000°C (réf. : liquides purs)

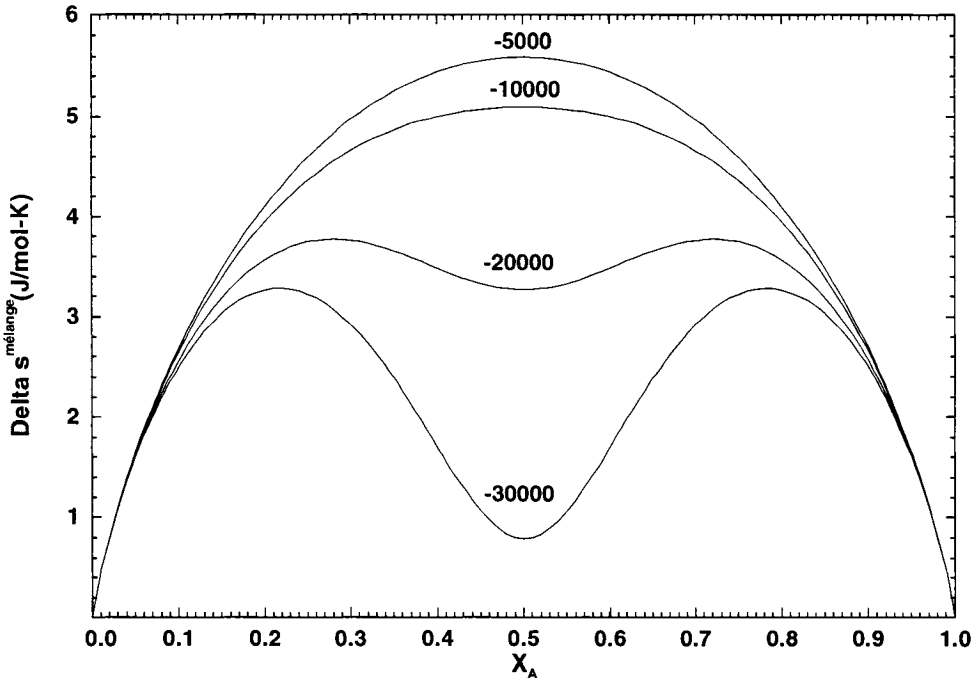


Figure 2-5: $\Delta s^{mélange}$ pour différents Δg_{AB}, T=1000°C (réf. : liquides purs)

Il existe donc une constante d'équilibre associée à Δg_{AB} qui est fonction des fractions de paires présentes dans la phase liquide binaire. Si la structure du liquide est totalement aléatoire ($\Delta g_{AB} = 0$), aucune paire dans la phase liquide ne sera favorisée. Ceci fera en sorte que l'énergie de Gibbs de la solution sera égale à la somme des énergies des éléments purs pondérées par leur quantité molaire dans la phase liquide plus une certaine contribution entropique idéale (1er terme de l'équation 2.36) reliée au fait que le mélange de particules (désordre) minimise l'énergie libre d'une phase de façon directement proportionnelle à la température. L'énergie déterminée à partir du modèle quasichimique est alors identique à celle de l'énergie obtenue avec le modèle des solutions idéales. La probabilité de retrouver une paire donnée dans la solution sera donc la même que celle d'une solution idéale. Par contre, un Δg_{AB} négatif ou positif indiquera une certaine interaction énergétique entre les espèces A et B dans la phase liquide, ce qui influencera les probabilités de retrouver les différentes paires A-A, B-B et A-B dans la solution. Si Δg_{AB} est très négatif, l'équation (2.44) permet de

comprendre que les paires A-B sont très favorisées par rapport au paires A-A et aux paires B-B. L'effet inverse survient lorsque Δg_{AB} est positif. Ce modèle permet donc de modéliser deux phénomènes physiques importants dans les phases liquides, à savoir l'ordonnancement à courte distance appelé « *Short Range Ordering* » et les lacunes de miscibilité.

Les figures 2-4 et 2-5 permettent d'apprécier l'influence de la diminution de la variation d'énergie (Δg_{AB}) de la réaction (2.40) sur l'enthalpie et l'entropie de mélange. Plus les paires A-B sont favorisées ($\Delta g_{AB} << 0$) et plus l'enthalpie de mélange est négative et présente l'aspect d'un « V ». La phase liquide de plusieurs systèmes binaires réoptimisés dans ce travail présente **expérimentalement** ce phénomène d'enthalpie de mélange en forme de « V ». Cette morphologie de la courbe d'enthalpie de mélange est extrêmement difficile à obtenir avec le modèle des solutions sous-régulières et il faut généralement plusieurs termes d'excès pour tenter de reproduire cet effet. L'entropie de mélange présente quant à elle une forme caractéristique en « M ». Ceci est dû à l'ordonnancement maximum obtenu à la composition équimolaire qui réduit fortement le désordre de la solution à cette composition.

Le modèle quasichimique a ensuite été modifié par Pelton et Blander (Pelton et Blander 1984) de manière à introduire la notion de fraction équivalente. L'utilité de cette modification au modèle quasichimique classique est que la composition d'ordonnancement maximal dans la phase considérée peut être ajustée grâce à des variables compositionnelles appelées fractions équivalentes qui seront définies dans la présente section. De manière générale, le nombre de moles de l'espèce A (ou B) peut être associé au nombre de moles de paires A-A (ou B-B) et A-B par les relations suivantes :

$$Z_A n_A = 2n_{AA} + n_{AB} \tag{2.45}$$

$$Z_B n_B = 2n_{BB} + n_{AB} \tag{2.46}$$

L'équation (2.45) indique que le nombre total molaire de paires comprenant l'espèce A dans la phase considérée, soit $Z_A n_A$, est tout simplement la somme du nombre de paires A-A et A-B. À noter qu'il faut multiplier le nombre de moles de paires A-A par 2 puisque chaque paire A-A nécessite la présence de deux moles de A. Le même raisonnement est applicable pour l'équation (2.46). Les fractions équivalentes sont alors définies par les relations suivantes :

$$Y_A \equiv \frac{Z_A n_A}{Z_A n_A + Z_B n_B} = X_{AA} + \frac{X_{AB}}{2} \tag{2.47}$$

$$Y_B \equiv \frac{Z_B n_B}{Z_A n_A + Z_B n_B} = X_{BB} + \frac{X_{AB}}{2} \tag{2.48}$$

Ces fractions équivalentes vont alors remplacer les fractions molaires des espèces chimiques dans l'expression de l'énergie libre de Gibbs, sauf dans le terme entropique de mélange idéal de la solution. Il en résulte alors une modification de l'entropie configurationnelle de la solution qui devient :

$$\begin{aligned}\Delta S^{config} = &-R[n_A \ln(X_A) + n_B \ln(X_B)] \\ &-R\left[n_{AA} \ln\left(\frac{X_{AA}}{Y_A^{\,2}}\right) + n_{B-B} \ln\left(\frac{X_{BB}}{Y_B^{\,2}}\right) + n_{A-B} \ln\left(\frac{X_{AB}}{2Y_A Y_B}\right)\right]\end{aligned} \tag{2.49}$$

La seconde modification apportée par ces auteurs concerne Δg_{AB} qui est alors exprimé en fonction des fractions de paires A-A et B-B :

$$\Delta g_{AB} = \Delta g^0_{AB} + \sum_{i \geq 1} g^{i0}_{AB} X^i_{AA} + \sum_{j \geq 1} g^{0j}_{AB} X^j_{BB} \tag{2.50}$$

$$\Delta g^{0}_{AB} = A^{0}_{AB} + B^{0}_{AB}T \tag{2.51}$$

$$g^{ij}_{AB} = A^{ij}_{AB} + B^{ij}_{AB}T \tag{2.52}$$

Finalement, il a été convenu récemment par Pelton, Degterov *et al.* (Pelton, Degterov, Eriksson, Robelin, et Dessureault 2000) que le nombre de coordination de chaque espèce **dans la solution** n'est pas une valeur fixe mais peut varier en fonction du nombre de paires dans la phase considérée selon les expressions suivantes :

$$\frac{1}{Z_A} = \frac{1}{Z_{AA}}\left(\frac{2n_{AA}}{2n_{AA}+n_{AB}}\right) + \frac{1}{Z^{A}_{A-B}}\left(\frac{n_{AB}}{2n_{AA}+n_{AB}}\right) \tag{2.53}$$

$$\frac{1}{Z_B} = \frac{1}{Z_{BB}}\left(\frac{2n_{BB}}{2n_{BB}+n_{AB}}\right) + \frac{1}{Z^{B}_{A-B}}\left(\frac{n_{AB}}{2n_{AA}+n_{AB}}\right) \tag{2.54}$$

Avec :

Z_A : Nombre de coordination de l'espèce A.

Z_B : Nombre de coordination de l'espèce B.

Z_{AA} : Nombre de coordination de l'espèce A d'une solution pure de A.

Z_{BB} : Nombre de coordination de l'espèce B d'une solution pure de B.

Z^{A}_{AB} : Nombre de coordination de A d'une solution A-B infiniment diluée en A.

Z^{B}_{AB} : Nombre de coordination de B d'une solution A-B infiniment diluée en B.

Il est important de mentionner à ce stade que toutes les variables des expressions (2.53) et (2.54) sont des **paramètres** du modèle quasichimique modifié et sont fixées par l'utilisateur. Typiquement, pour les solutions métalliques liquides, le nombre de coordination Z_{XX} qui représente le nombre de coordination de l'espèce X dans une solution pure de X est fixé à 6. Ce nombre de coordination optimal pour les métaux provient des nombreux essais qui ont été effectués au CRCT et n'est pas nécessairement lié à une évidence expérimentale. En fait, le nombre de coordination

théorique des espèces pures semble varier grandement en fonction de la technique mathématique utilisée pour obtenir cette valeur [(Hines, Walls, et Jethani 85) et (Cahoon 2004)]. Il est cependant certain que le nombre de coordination de chaque espèce pure n'est pas toujours le même. Le sélénium présente par exemple un nombre de coordination d'environ 2 à l'état liquide, alors que le silicium présente plutôt une coordination de 5 selon Cahoon (Cahoon 2004). De ce fait, il est important de rappeler que les nombres de coordination et donc les fractions de paires calculées à partir du modèle quasichimique modifié sont des valeurs approximatives et ne doivent pas être considérées comme des valeurs précises. Le modèle quasichimique permet cependant d'obtenir une meilleure représentation de l'arrangement spatial des espèces de la solution que les modèles conventionnels (réguliers, sous-réguliers, etc.).

2.3.4 Modélisation des coefficients d'activité des éléments dilués

La section précédente a permis d'introduire le modèle quasichimique modifié. Ce modèle est celui qui a été retenu pour décrire le comportement thermodynamique de la solution métallique liquide contenant de l'hydrogène. Bien qu'il ait été décidé d'utiliser le modèle quasichimique modifié, il existe toutefois d'autres techniques plus simples d'utilisation qui permettent de reproduire le comportement thermodynamique de l'hydrogène en solution dans les alliages métalliques liquides. Pour bien comprendre l'origine de tels modèles qui sont par ailleurs actuellement utilisés en industrie (voir la section 2.4.2.2), il incombe de présenter la façon dont les coefficients d'activité d'éléments présents de manière très diluée peuvent être modélisés.

La première définition importante à considérer pour comprendre l'origine des expressions mathématiques qui seront présentées dans cette section est celle reliant l'énergie de Gibbs en excès au coefficient d'activité d'un élément « i » noté « γ_i ». Pour

un système constitué de 3 éléments, les coefficients d'activité « γ » de ces trois éléments peuvent être reliés à l'énergie de Gibbs en excès de la façon suivante :

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B,n_C} = \left(\frac{\partial\left(g^E(n_A+n_B+n_C)\right)}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B,n_C} = RT\ln(\gamma_A) \tag{2.55}$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A,n_C} = \left(\frac{\partial\left(g^E(n_A+n_B+n_C)\right)}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A,n_C} = RT\ln(\gamma_B) \tag{2.56}$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_C}\right)_{T,P,n_A,n_B} = \left(\frac{\partial\left(g^E(n_A+n_B+n_C)\right)}{\partial n_C}\right)_{T,P,n_A,n_B} = RT\ln(\gamma_C) \tag{2.57}$$

Le cas le plus simple consiste alors à considérer une expression de l'énergie en excès de la forme suivante (modèle de solution régulière) :

$$\frac{g^E}{RT} = a_{AB}X_AX_B + a_{AC}X_AX_C + a_{BC}X_BX_C \tag{2.58}$$

L'utilisation des expressions (2.55) à (2.58) permet alors de déterminer les coefficients d'activité des 3 éléments, en supposant que A est le solvant et que B et C sont des éléments solutés :

$$\ln(\gamma_A) = a_{AB}X_B^2 + a_{AC}X_C^2 + (a_{AB}+a_{AC}-a_{BC})X_BX_C \tag{2.59}$$

$$\begin{aligned}\ln(\gamma_B) &= a_{AB} - 2a_{AB}X_B - (a_{AB}+a_{AC}-a_{BC})X_C \\ &\quad + \left[a_{AB}X_B^2 + a_{AC}X_C^2 + (a_{AB}+a_{AC}-a_{BC})X_BX_C\right]\end{aligned} \tag{2.60}$$

$$\begin{aligned}\ln(\gamma_C) &= a_{AC} - 2a_{AC}X_C - (a_{AB}+a_{AC}-a_{BC})X_B \\ &\quad + \left[a_{AB}X_2^2 + a_{AC}X_C^2 + (a_{AB}+a_{AC}-a_{BC})X_BX_C\right]\end{aligned} \tag{2.61}$$

Une démarche similaire aurait pu être effectuée avec le formalisme quadratique de Darken (Darken 67) pour décrire le comportement en excès de la solution, ce qui mène à des expressions pour les coefficients d'activité légèrement différentes. Pelton (Pelton 97) a par ailleurs présenté en détails la généralisation de cette démarche pour des systèmes multicomposants. Ceci mène aux expressions suivantes pour les coefficients d'activité d'un élément solvant et des éléments solutés :

$$\ln(\gamma_{solvant}) = -\frac{1}{2}\sum_{j,k=2}^{N}\varepsilon_{jk}X_jX_k - \frac{2}{3}\sum_{j,k,l=2}^{N}\varepsilon_{jkl}X_jX_kX_l - \frac{3}{4}\sum_{j,k,l,m=2}^{N}\varepsilon_{jklm}X_jX_kX_lX_m - \ldots \tag{2.62}$$

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^0) + \sum_{j=2}^{N}\varepsilon_{ij}X_j + \sum_{j,k=2}^{N}\varepsilon_{ijk}X_jX_k + \ldots + \ln(\gamma_{solvant}) \tag{2.63}$$

À noter que contrairement au formalisme de Wagner (Wagner 1952) qui sera introduit dans cette section, les expressions (2.62) et (2.63) respectent l'équation de Gibbs-Duhem pour **toute gamme de composition**. Le formalisme de Wagner n'a pas quant à lui été obtenu à partir de la dérivation d'une expression de l'énergie en excès. Wagner a plutôt supposé que le logarithme du coefficient d'activité d'un élément soluté pouvait être exprimé selon une série de Taylor du type :

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^0) + \sum_{j=2}^{N}\varepsilon_{ij}X_j \tag{2.64}$$

En comparant les expressions (2.63) et (2.64) on remarque que Wagner (Wagner 1952) n'a considéré que les interactions soluté-soluté d'ordre 1. Son formalisme suppose également que le coefficient d'activité de l'élément solvant est égal à 1. Lupis et Elliott (Lupis et Elliott 66) ont par la suite ajouté des termes d'ordre plus élevé au formalisme de Wagner. Ceci a permis d'obtenir une expression du coefficient d'activité d'un élément soluté similaire à celle obtenue par Pelton (Pelton 97). Bien que le formalisme

de Wagner ne respecte pas l'équation de Gibbs-Duhem pour toute la plage de composition chimique, il s'agit tout de même d'une façon correcte d'évaluer l'influence de la composition chimique d'une solution sur le coefficient d'activité d'un élément soluté donné. Il faut cependant limiter l'usage de ce formalisme à de faibles quantités d'éléments d'alliage à défaut de quoi la modélisation devient médiocre. La modélisation du coefficient d'activité de l'hydrogène dans les alliages liquides peut donc être faite à partir de la relation simple (2.64) dérivée du formalisme de Wagner. Comme il le sera présenté plus loin dans ce travail, on peut aisément relié le coefficient d'activité de l'hydrogène à sa solubilité dans la solution. En utilisant des données de solubilité des systèmes ternaires Al-X-H, on peut alors déterminer les coefficients qui sont présents dans le formalisme de Wagner de degré 1.

2.3.5 Compound Energy Formalism

Bien que le mandat de départ de ce projet consiste en l'optimisation de la phase liquide multicomposante métallique contenant de l'hydrogène, un travail important a également été fait relativement à l'optimisation thermodynamique d'autres phases d'intérêt pour les alliages d'aluminium. En effet, plusieurs interactions métal-métal ont été réoptimisées grâce au modèle quasichimique modifié en ce qui concerne la phase liquide. Ceci a évidemment eu pour effet de modifier les équilibres thermodynamiques entre la phase liquide et les autres phases solides, notamment les équilibres thermodynamique du système Al-Mg-Si-Li.

Pour décrire le comportement thermodynamique des solution solides, c'est-à-dire des solides stables pour une certaine gamme de composition, on a généralement recours au « *Compound Energy Formalism* » (Hillert 2001). Dans une solution solide, il existe un fort ordonnancement qui mène à une structure cristallographique donnée propre à chaque solide considéré. Il existe par ailleurs différents sites dans un réseau cristallin

où les constituants peuvent être distribués. Le terme constituant indique, pour ce formalisme, une espèce chimique (atome, molécule, ion ou lacune) occupant un sous-réseau donné. Prenons la solution $(A,B)_k^I (D,E,F)_l^{II}$ à deux sous-réseaux pour expliquer en détails les expressions mathématiques qui permettent de définir le comportement thermodynamique d'une solution grâce au « *Compound Energy Formalism* » (Hillert 2001). Dans cette formule générale, A et B sont les constituants mélangés sur le premier sous-réseau ; D, E, et F représentent les constituants mélangés sur le 2e sous-réseau de la phase modélisée, alors que les variables k et l sont les coefficients stoechiométriques de la phase. Une variable importante à définir dans le « *Compound Energy Formalism* » est la fraction des sites du sous-réseau « s » occupée par un constituant « i » notée de manière générale y_i^s. Lorsque chaque sous-réseau est occupé d'un constituant uniquement (ex. : A_kD_l), on parle alors d'un composé « *end-member* » de la solution. Les fractions de site ainsi que l'énergie libre de Gibbs des différents composés « *end-member*s », énergie notée $g_{x:y}^o$, permettent d'obtenir l'énergie libre de Gibbs de la phase par mole de formule chimique. Dans l'exemple de cette section, cette énergie est définie de la façon suivante :

$$\begin{aligned} g^o_{solution} = {} & y^I_A y^{II}_D g^o_{A:D} + y^I_A y^{II}_E g^o_{A:E} + y^I_A y^{II}_F g^o_{A:F} + y^I_B y^{II}_D g^o_{B:D} + y^I_B y^{II}_E g^o_{B:E} + y^I_B y^{II}_F g^o_{B:F} \\ & + RT\left[k\left[y^I_A \ln\left(y^I_A\right) + y^I_B \ln\left(y^I_B\right)\right] + l\left[y^{II}_D \ln\left(y^{II}_D\right) + y^{II}_E \ln\left(y^{II}_E\right) + y^{II}_F \ln\left(y^{II}_F\right)\right]\right] \\ & + g^E_{solution} \end{aligned} \tag{2.65}$$

Le premier terme de l'expression (2.65) est défini comme étant la surface énergétique de référence de la solution et est en fait une énergie moyenne des différents composés « *end-members* » pondérée par les fractions de sites associées à chacun de ces composés. Le deuxième terme de l'expression (2.65) est quant à lui la contribution entropique de mélange idéal (arrangement parfaitement aléatoire) de type Bragg-Williams. Le dernier terme est un terme d'excès associé au mélange des différents

constituants formant la solution solide. La forme générale du terme d'excès pour un système à deux sous-réseaux est :

$$g^{E}_{solution} = \left[\sum\sum\sum y^{II}_{z} y^{I}_{x} y^{I}_{y} \left(L^{n}_{x,y:z}\left(y^{I}_{x} - y^{I}_{y}\right)^{n}\right)\right]_{\substack{x\neq y \\ (x,y)=(y,x)}} + \left[\sum\sum\sum y^{I}_{x} y^{II}_{y} y^{II}_{z} \left(L^{n}_{x:y,z}\left(y^{II}_{y} - y^{II}_{z}\right)^{n}\right)\right]_{\substack{y\neq z \\ (y,z)=(z,y)}} \tag{2.66}$$

Par exemple, si on veut introduire un terme en excès de degré 0 lié aux interactions entre les constituants A et B du sous-réseau I lorsque le sous-réseau II est totalement rempli par le constituant D, on obtient alors le terme d'excès suivant :

$$g^{E}_{A,B:D} = y^{II}_{D} y^{I}_{A} y^{I}_{B} L^{0}_{A,B:D} \tag{2.67}$$

Les paramètres d'excès peuvent par ailleurs être des fonctions polynomiales de type Redlich-Kister (Redlich, Kister, et Turnquist 52) dépendantes des fractions de site. Les énergies libres de Gibbs de référence des composés *end-members* sont quant à elles généralement exprimées de la façon suivante :

$$g^{o}_{x:y} = \sum_{i} n_i g^{o}_{i} + \Delta g^{o}_{x:y} \tag{2.68}$$

Dans cette expression, g^{o}_{i} représente l'énergie de référence standard de l'**élément chimique** i formant le composé « *end-member* » et n_i est le nombre d'atomes **total** de l'élément i dans ce composé. On ajoute finalement aux contributions des éléments purs un terme de mélange $\Delta g^{0}_{x:y}$.

Hillert (Hillert 2001) a généralisé dans un article de référence extrêmement important le « *Compound Energy Formalism* » pour un système contenant « s » sous-réseaux

présentant « J » constituants et dont les coefficients stoechiométriques sont n^s. Les équations ci-dessous permettent de généraliser mathématiquement le formalisme. Le lecteur est convié à lire l'article de Hillert (Hillert 2001) pour une description plus détaillée du « *Compound Energy Formalism* ».

$$g^{o}_{solution} = \sum g^{o}_{end-member} \prod y^{s}_{J} + RT\left[\sum\sum n^{s} y^{s}_{J} \ln\left(y^{s}_{J}\right)\right] + g^{E} \tag{2.69}$$

$$g^{E} = \prod y^{s}_{J} \sum y^{t}_{B} L_{A,B:D:G...} + \prod y^{s}_{J} \sum\sum y^{t}_{B} y^{u}_{D} L_{A,B:D,E:G...} + ... \tag{2.70}$$

2.3.6 Techniques d'interpolation des paramètres binaires dans les systèmes multicomposants

Il est essentiel de présenter, suite à la description des modèles, les techniques qui sont utilisées afin d'interpoler les paramètres du modèle quasichimique dans les systèmes multicomposants. Comme il l'a déjà été mentionné, les paramètres du modèle sont obtenus en optimisant les données thermodynamiques disponibles pour chacun des systèmes binaires d'intérêt.

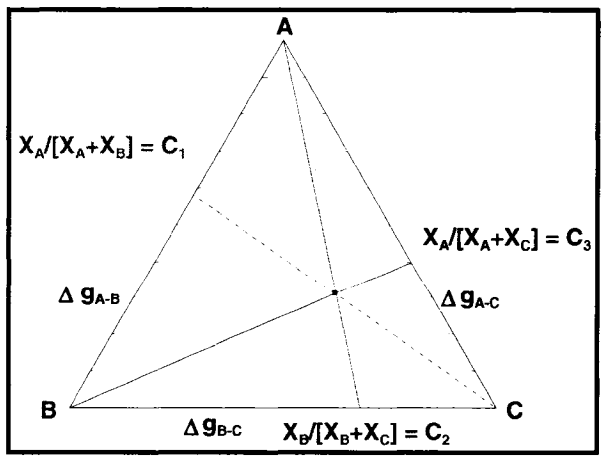


Figure 2-6: Technique d'interpolation symétrique de type Kohler

La première technique d'interpolation consiste à supposer que tous les constituants du système sont chimiquement similaires. La Figure 2-6 illustre ce cas pour un système ternaire. Ce modèle d'interpolation développé par Kohler (Kohler 60) et adapté au modèle quasichimique par Pelton (Pelton et Chartrand 2001) est exprimé de manière mathématique de la façon suivante :

$$\Delta g_{ij} = \Delta g_{ij}^{0} + \sum_{k,l} \left(\frac{X_{ii}}{X_{ii} + X_{jj} + X_{ij}} \right)^{k} \left(\frac{X_{jj}}{X_{ii} + X_{jj} + X_{ij}} \right)^{l} q_{ij}^{kl} \qquad (2.71)$$

La variation d'énergie libre molaire associée à la réaction quasichimique du système A-B est donc obtenue en calculant, pour chaque composition multicomposante, le ratio des paires i-i et des paires j-j sur la somme des paires associées à ce système binaire. On utilise alors les puissances correspondant aux divers paramètres obtenus pour ce système afin de réaliser l'interpolation.

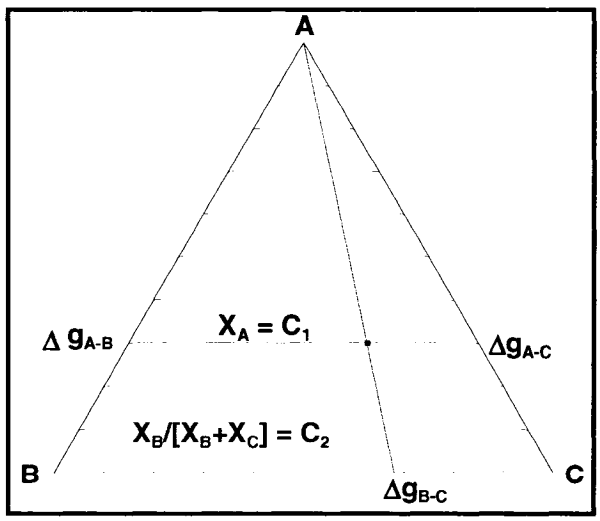


Figure 2-7: Technique d'interpolation asymétrique de type Toop

La deuxième technique d'interpolation largement utilisée en thermodynamique consiste à supposer que l'un des constituants du système est chimiquement très différent des

autres. On parle alors de la technique d'interpolation de type Toop. La Figure 2-7 présente schématiquement ce modèle pour le cas où l'élément A est chimiquement très différent des constituants B et C. La variation d'énergie libre pour la réaction du système B-C pourra encore une fois être interpolée grâce au modèle de Kohler. Pour ce qui est des systèmes A-B et A-C, on devra plutôt utiliser les expressions suivantes originalement proposée par Toop (Toop 65) et revues par Pelton (Pelton et Chartrand 2001) :

$$\Delta g_{AB} = \Delta g^{0}_{AB} + \sum_{i,j} (X_{AA})^{i} (X_{BB} + X_{BC} + X_{CC})^{j} q^{ij}_{AB} \tag{2.72}$$

$$\Delta g_{AC} = \Delta g^{0}_{AC} + \sum_{i,j} (X_{AA})^{i} (X_{BB} + X_{BC} + X_{CC})^{j} q^{ij}_{AC} \tag{2.73}$$

À noter que la généralisation de cette technique d'interpolation pour des systèmes présentant plus de trois constituants est également présentée dans une article de Pelton (Pelton et Chartrand 2001). Cet article présente également la généralisation de l'expression de l'énergie libre de Gibbs pour une phase liquide multicomposante ainsi que les nouvelles expressions pour les fractions de paires, les fractions équivalentes et les nombres de coordination. Le lecteur est donc convié à se référer à cet article pour une étude approfondie de l'interpolation des paramètres binaires du modèle quasichimique modifié.

2.4 Détermination expérimentale de la solubilité d'hydrogène

Il existe principalement deux types de mesures pour déterminer la quantité d'hydrogène dans un métal soient les techniques directes qui donnent une valeur absolue de la quantité d'hydrogène dissoute dans la phase considérée et les techniques indirectes qui nécessitent l'utilisation d'une relation mathématique pour convertir la mesure effectuée en solubilité d'hydrogène. En général, les techniques de mesure directes permettent

d'établir les relations mathématiques qui sont utilisées dans les techniques de mesure indirectes. À noter que l'un des mandats de ce projet est d'utiliser les mesures expérimentales obtenues à partir des techniques directes de manière à obtenir un modèle permettant d'associer les mesures de pressions partielles à des quantités d'hydrogène en solution dans une phase multicomposante d'alliage d'aluminium.

2.4.1 Techniques de mesure directes

2.4.1.1 Technique de Sieverts

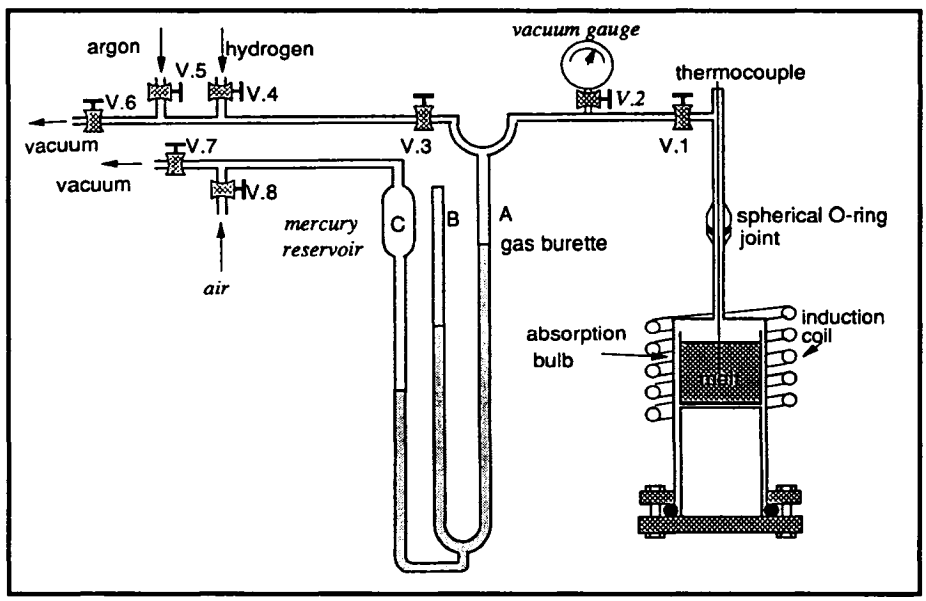


Figure 2-8: Montage expérimental de Sieverts[2]

La technique de mesure directe de la solubilité d'hydrogène dans les métaux liquides la plus utilisée est certainement celle développée par André Sieverts au début du 20e siècle. Cette technique, expliquée en détails dans l'article de Sieverts (Sieverts 12), est

[2] (Liu et Bouchard 97)

basée sur l'utilisation d'un montage expérimental similaire à celui présenté à la Figure 2-8. Le montage de base comprend les parties constitutives suivantes. Le bulbe d'absorption est certes la partie la plus importante du montage. Généralement faite en silice amorphe, cette enceinte renferme en fait l'échantillon de métal liquide contenu dans un creuset dont la composition chimique varie selon le métal étudié et selon les auteurs. C'est à l'intérieur de ce bulbe que sera envoyé l'hydrogène de manière à saturer la phase liquide métallique.

L'alumine est généralement utilisée comme creuset par les scientifiques qui ont étudié la solubilité d'hydrogène dans les alliages d'aluminium [(Bircumshaw 35), (Baukloh et Oesterlen 38), (Ransley et Neufeld 48), (Opie et Grant 50), (Eichenauer, Hattenbach, et Pebler 61) et (Anyalebechi, Talbot, et Granger 88)]. À noter que le type de creuset utilisé pour chaque expérience sera indiqué en détails dans les sections qui traitent des résultats obtenus suite à la modélisation thermodynamique de la phase métallique liquide. Le choix de creuset est primordial lors de l'étude de la solubilité d'hydrogène puisqu'une éventuelle réaction chimique entre ce dernier et le métal liquide peut potentiellement induire des erreurs de mesure.

Suite à une revue exhaustive de la littérature, il a été trouvé également que la silice vitreuse utilisée comme bulbe d'absorption commence à être perméable à l'hydrogène lorsqu'elle est portée à une température de l'ordre de 300°C [(Bircumshaw 35), (Ransley et Neufeld 48), (Ginji, Matoba, et Ono 64)]. Une étude récente réalisée par Lou *et al.* (Lou, Sato, et Tomozawa 2003) indique que le coefficient de diffusion de l'hydrogène à travers la silice vitreuse à une température de 1000°C est de l'ordre de $10^{-5.6}cm^2sec^{-1}$. Pour obtenir ce coefficient, les auteurs ont analysé l'évolution de la concentration en SiOH d'un verre ayant été conçu à partir de cristaux de quartz fondus sous une atmosphère d'hydrogène pendant une heure.

Pour les températures où sont effectuées les mesures de solubilité d'hydrogène dans les métaux liquide, il en résulte donc un flux d'hydrogène plus ou moins important selon la température de l'intérieur du bulbe d'extraction vers l'extérieur du montage. Une perte éventuellement non-négligeable d'hydrogène peut donc résulter de ce phénomène, faussant encore une fois les résultats expérimentaux obtenus. Pour contrer cet effet, plusieurs solutions ont été envisagées. La première solution trouvée par Ransley et Neufeld (Ransley et Neufeld 48) consiste à entourer le montage expérimental d'une atmosphère d'hydrogène. L'atmosphère d'hydrogène à l'extérieur du bulbe d'absorption élimine donc le gradient de concentration chimique entre l'intérieur et l'extérieur du bulbe, ce qui fait en sorte qu'il n'y a plus de force motrice pour la diffusion de l'hydrogène à travers la paroi du bulbe d'absorption.

La deuxième solution utilisée par Ginji *et al.* (Ginji, Matoba, et Ono 64) consiste à refroidir les parois de silice amorphe exposées aux hautes températures de manière à ce que la solubilité d'hydrogène dans la silice soit la plus petite possible, limitant ainsi toute diffusion de l'hydrogène à travers les parois de silice. On utilise généralement un système de refroidissement à l'eau pour maximiser l'extraction de chaleur.

La solution privilégiée par la plupart des autres auteurs consiste toutefois à chauffer les échantillons métalliques par une technique d'induction de manière à réduire au maximum le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique entre la phase liquide, saturée en hydrogène, et l'atmosphère d'hydrogène au dessus du métal liquide. Le chauffage par induction permet en effet d'induire des mouvements convectifs à l'intérieur du liquide. Ceci permet d'accélérer la mise en solution par renouvellement de surface exposée à l'hydrogène tout en permettant de briser constamment la couche d'oxyde qui se forme généralement en surface du liquide. La diffusion d'hydrogène à travers cette couche d'oxyde limite généralement le processus de mise en solution d'hydrogène (Ransley et Neufeld 48), ce qui fait en sorte que des

temps d'équilibre beaucoup plus longs sont requis dans le cas où un chauffage convectif conventionnel est utilisé pour maintenir la température des échantillons.

Pour déterminer la solubilité d'hydrogène selon la technique conventionnelle de Sieverts, il faut être en mesure de déterminer le volume du bulbe d'absorption au dessus du métal liquide (appelé volume chaud) ainsi que celui des tubes et des raccordements permettant d'amener l'hydrogène de la burette de gaz au bulbe d'absorption. On souhaite généralement minimiser ce volume total de manière à obtenir la mesure la plus précise possible. La plupart des auteurs ont utilisé un gaz de référence non soluble dans les métaux étudiés afin de déterminer ce volume chaud. Typiquement, les **gaz nobles** (He, Ne, Ar) sont utilisés pour déterminer le volume chaud au dessus des métaux liquides puisqu'ils sont généralement peu solubles dans ces derniers [(Johnson et Shuttleworth 59), (Johnson 61), (Ransley, Talbot, et Barlow 58), (Johnson et Shuttleworth 59), (Boom, Dankert, Van Veen, et Kamperman 2000),(Ishii, Sasaki, Tokuchi, et Kashiwaya 2000)]. Ceci s'explique par le fait que la dernière couche électronique des gaz nobles est complètement remplie. Il n'y a donc pas d'interactions importantes entre les atomes de la solution liquide et les atomes de gaz comme dans le cas de l'hydrogène (Boom, Dankert, Van Veen, et Kamperman 2000).

En plus d'être non soluble, le gaz de référence utilisé pour déterminer le volume chaud du bulbe d'absorption doit présenter les mêmes propriétés thermiques et physiques que celles de l'hydrogène. En choisissant judicieusement le gaz de référence de manière à ce que sa viscosité cinématique et que sa conductivité thermique soient similaires à celles de l'hydrogène, on s'assure ainsi de s'affranchir des éventuels gradients thermiques qui peuvent exister à l'intérieur du bulbe d'absorption. Comme il le sera présenté plus loin, le coefficient de transfert de chaleur qui module en quelque sorte la température du gaz à l'intérieur du bulbe d'absorption dépend de ces deux propriétés. Après avoir déterminé avec précision le volume chaud (V_{Chaud}) à l'intérieur du bulbe, on évacue le gaz de référence à l'aide d'une pompe à vide. On introduit ensuite

l'hydrogène. Il existe alors deux façons de déterminer la solubilité d'hydrogène. La première approche consiste à travailler à **pression fixe** [(Opie et Grant 50) et (Talbot et Anyalebechi 88)]. La Figure 2-9 permettra d'expliquer en détails cette technique. L'hydrogène présent dans la burette est envoyé vers le bulbe d'absorption. Il y a alors une augmentation progressive de la pression à l'intérieur du bulbe au fur et à mesure que l'on y introduit de l'hydrogène. Lorsque la pression désirée est maintenue pendant un certain temps, signifiant l'atteinte de l'état d'équilibre, on note le volume total de l'hydrogène (V_{Total}) qui a été introduit dans le bulbe d'absorption grâce à la burette de gaz. Le volume d'hydrogène en solution dans le métal liquide ($V_{Métal}$) est obtenu simplement à partir de la relation suivante :

$$V_{Métal}^{P} = V_{Total}^{P} - V_{Chaud}^{P} \tag{2.74}$$

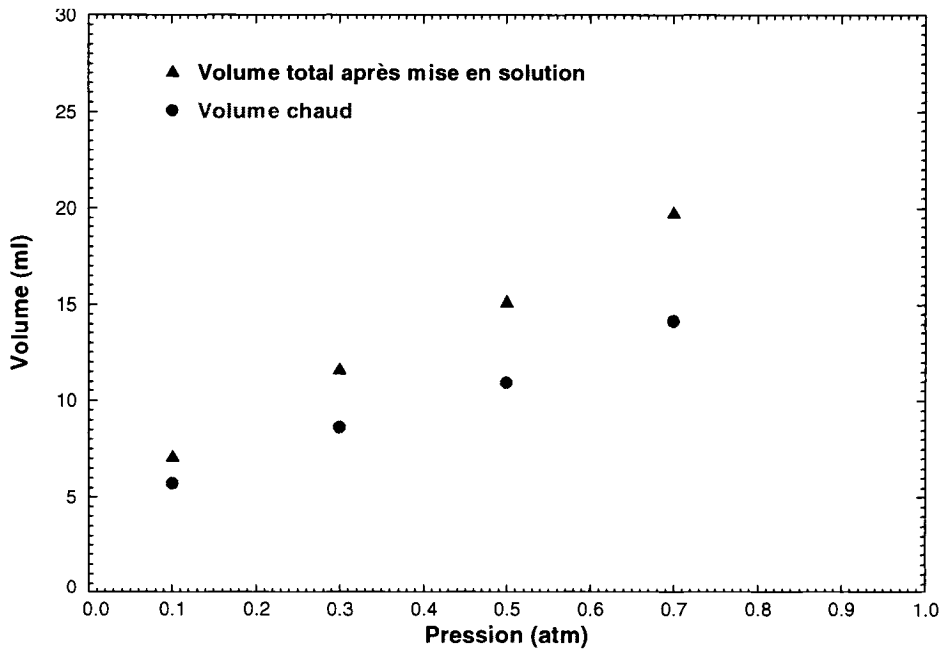


Figure 2-9: Exemple hypothétique de détermination de la solubilité d'hydrogène à pression fixe

Il est important ici de mentionner que l'expression « volume chaud » est en quelque sorte un abus de langage. En effet, il est évident que le volume physique au dessus du métal liquide, en considérant que ce dernier est incompressible pour les gammes de pressions étudiées, est toujours le même. Pour différentes pressions, c'est plutôt le nombre de moles de gaz qui varie. Or, on exprime le nombre de moles de gaz introduit au dessus du métal liquide en terme de variation du volume de gaz à l'intérieur de la burette pour une température de gaz contrôlée à 25°C. C'est ce qui explique la variation du volume chaud en fonction de la température.

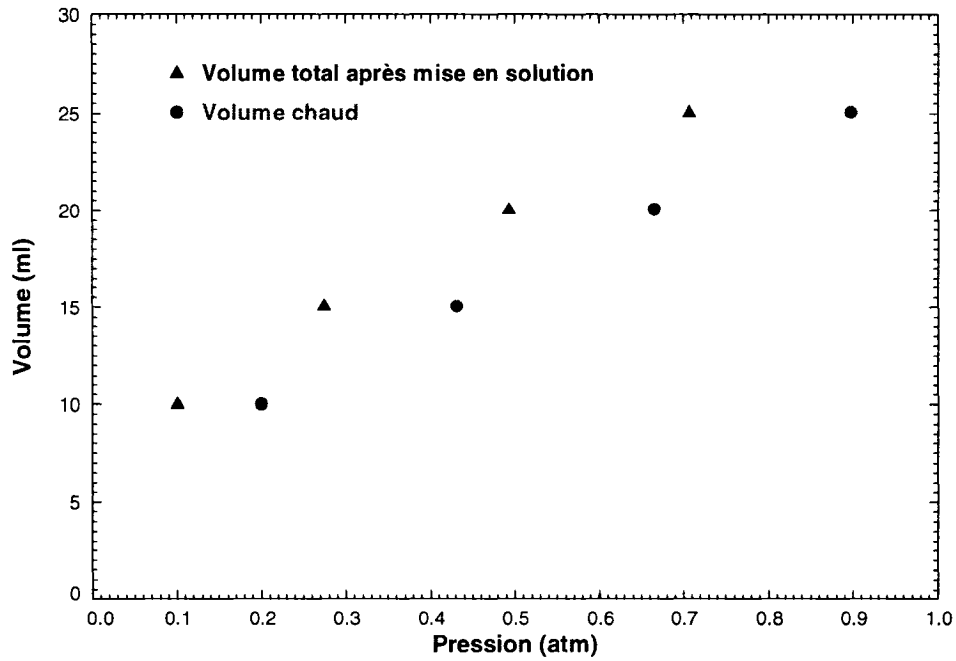


Figure 2-10: Exemple hypothétique de détermination de la solubilité d'hydrogène à nombre de moles fixe

La deuxième technique consiste à travailler à **nombre de moles fixes** (Liu, Bouchard, et Zhang 95). Comme son nom l'indique, cette technique consiste à introduire un nombre de moles fixe à l'intérieur du bulbe d'absorption et à attendre suffisamment longtemps pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint. On lit alors la pression obtenue pour le gaz de référence. On évacue par la suite le gaz de référence contenu à

l'intérieur de l'enceinte réactionnelle et on répète l'expérience avec l'hydrogène avec le même nombre de moles de gaz. On obtient alors deux courbes comme il l'est présenté à la Figure 2-10. En effectuant une régression linéaire pour les séries de données expérimentales, on peut alors calculer la solubilité d'hydrogène selon l'expression (2.74) pour toute pression donnée.

Bien que ces deux techniques se ressemblent, elles présentent chacune des avantages qui sont importants de souligner. Pour ce qui est de la technique à nombre de moles fixe, le fait d'introduire une quantité bien définie de gaz à l'intérieur de l'enceinte fait en sorte qu'il est impossible de dépasser, contrairement aux mesures réalisées à pression fixe, la quantité de gaz à introduire dans le bulbe d'absorption. L'expérimentateur n'a donc jamais besoin de faire ressortir du gaz du bulbe d'absorption pendant la mesure. L'évacuation de gaz pendant une mesure pour obtenir une pression désirée peut évidemment engendrer des erreurs. La volatilisation d'espèces métalliques (perte de masse de l'échantillon et/ou variation de la composition chimique de la phase multicomposante liquide) et l'introduction d'humidité supplémentaire à l'intérieur du bulbe d'absorption sont des erreurs pouvant découler d'une évacuation de gaz pendant une mesure.

La technique à pression fixe a cependant un avantage marqué par rapport à l'autre technique. En effet, le nombre de moles au dessus du métal liquide est **toujours** le même indépendamment du gaz considéré (gaz de référence ou hydrogène). Pour des gaz ayant des propriétés physiques et thermiques similaires, on a donc toujours le même gradient thermique à l'intérieur de la phase gazeuse, ce qui élimine complètement les divers effets thermiques qui pourraient influencer les mesures.

Certains auteurs ont également tenté de s'affranchir de l'étape de mesure du volume chaud. Bircumshaw (Bircumshaw 35) a déterminé le volume de l'enceinte réactionnelle à 20°C contenant un échantillon d'aluminium solide grâce à l'hydrogène. L'auteur émet

alors l'hypothèse que la solubilité d'hydrogène dans l'aluminium solide à 20°C est négligeable. Ils ont ensuite corrigé le volume mesuré en utilisant l'expression de la variation de densité de l'aluminium en fonction de la température (en Celcius) :

$$\rho = 2{,}378 - 0{,}000272(T - 658) \text{ [=] g/cm}^3 \tag{2.75}$$

Hofman et Maatsch (Hofman et Maatsch 56) ont quant à eux tiré profit de l'évolution de la solubilité d'hydrogène dans les métaux pour ne pas avoir à mesurer expérimentalement le volume chaud. Le raisonnement de ces auteurs est simple; le volume total de gaz transféré de la burette au bulbe d'absorption est la somme du volume de gaz au dessus du métal liquide ($V_{chaud}^{physique}$) plus le volume de gaz solubilisé dans la phase liquide ($V_{métal}^{P}$). Sieverts a par ailleurs démontré que la solubilité d'hydrogène monoatomique à l'intérieur d'une phase liquide obéit à la loi suivante :

$$n_H = K_m^H \sqrt{P_{H_2}} \tag{2.76}$$

En utilisant la loi des gaz parfaits pour définir le volume de gaz dissout dans la phase liquide, on obtient l'expression suivante définissant la variation totale du volume de gaz présent dans la burette à une température T_B :

$$V_{Total}^{P} = V_{chaud}^{physique} + \frac{K_m^H R T_B}{\sqrt{P_{H_2}}} \tag{2.77}$$

En traçant un graphique de l'évolution de V_{Total}^{P} en fonction de $T_B P^{-1/2}$, on doit, selon la relation de Sieverts, obtenir une droite dont la pente vaut $K_m^H R$ et dont l'ordonnée à l'origine vaut $V_{chaud}^{physique}$, soit le volume au dessus du métal liquide. Tous les paramètres nécessaires à l'évaluation de la solubilité d'hydrogène sont maintenant connus.

2.4.1.2 Technique de Sieverts Modifiée

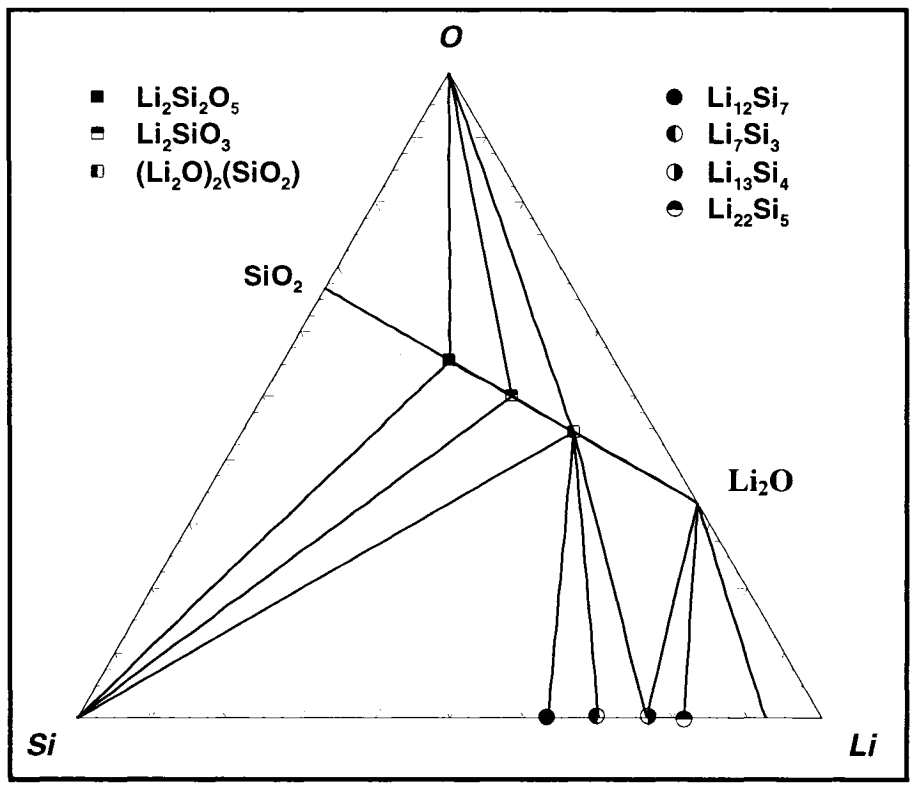


Figure 2-11 : Coupe isotherme du système O-Si-Li, T=800K

Une autre problématique qui doit être considérée dans l'évaluation de la solubilité d'hydrogène des alliages métalliques est la possibilité d'évaporation de certains éléments d'alliage comme le magnésium [(Koeneman et Metcalfe 58), (Watanabe, Huang, et Komatsu 76a), (Grigor'eva et Danilkin 84)] et le lithium (Anyalebechi, Talbot, et Granger 88)]. Pour empêcher ce phénomène, on scelle les alliages dans des capsules d'acier perméables à l'hydrogène et imperméables au gaz de référence. En plus d'être volatiles, certains éléments comme le lithium réagissent fortement avec la silice pour former différents composés solides qui contaminent le bulbe d'absorption et qui peuvent ultimement mener à l'apparition de microfissures. La Figure 2-11 présente une coupe isotherme du système O-Si-Li à une température de 800K. Selon, cette

figure, on remarque que le lithium réagit avec la silice pour mener à la formation de l'oxyde $Li_2Si_2O_5$ (pour une petite quantité de Li en contact avec SiO_2). La présence de microfissures permet par la suite à l'hydrogène de diffuser facilement à l'extérieur du bulbe. Il est donc essentiel dans ces cas d'utiliser l'encapsulation des alliages. L'aluminium forme cependant avec le fer des solutions intermétalliques à ces températures ; il ne faut donc pas utiliser cette technique lorsque l'activité de l'aluminium est trop élevée.

2.4.1.3 Technique d'extraction d'hydrogène à l'état solide

La deuxième technique de mesure directe a été développée principalement par Ransley *et al.* (Ransley, Talbot, et Barlow 58). Elle consiste à déterminer la solubilité d'hydrogène en refroidissant rapidement un liquide exposé à une atmosphère d'hydrogène. Le montage utilisé par ces auteurs est présenté à la Figure 2-12. La démarche expérimentale consiste à introduire de l'aluminium à l'intérieur d'un creuset en alumine qui peut pivoter rapidement selon un axe de rotation. L'hydrogène est alors introduit dans l'enceinte fermée autour du creuset jusqu'à ce que la pression désirée soit atteinte. Après avoir attendu suffisamment longtemps pour avoir une saturation complète de la phase liquide (typiquement une trentaine de minutes), on fait basculer le creuset vers le moule de cuivre refroidi à l'eau de manière à solidifier l'aluminium selon des conditions totalement hors équilibre. La tige d'aluminium ainsi obtenue est alors supersaturée en hydrogène. On place ensuite cette tige dans un four à une température variant entre 600 et la température de fusion de l'aluminium et on mesure la quantité d'hydrogène obtenue lors du dégazage de l'échantillon.

Une jauge de calibration de type McLeod ou Pirani mesurant précisément l'évolution de la pression à l'intérieur d'un volume initialement sous vide poussé permet de déterminer la quantité d'hydrogène extraite de l'échantillon. Pour limiter la

contribution des autres espèces gazeuses, une petite section refroidie par de l'azote liquide permet de condenser certains gaz comme la vapeur d'eau et le CO_2. Un tube de palladium peut également être utilisé afin de purifier au maximum la phase gazeuse extraite lors du chauffage de l'échantillon. Le palladium est en effet extrêmement perméable à l'hydrogène et non-perméable à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone[3].

Bien que cette technique semble relativement fiable, certaines mises en garde ont toutefois été établies par Ransley et Talbot (Ransley et Talbot 55). Lors de l'étape de trempe rapide du métal en fusion, il peut y avoir une partie de l'hydrogène qui diffuse à l'extérieur de l'échantillon lors du refroidissement. Cette diffusion est par ailleurs de plus en plus importante au fur et à mesure que l'on augmente la température à laquelle est effectuée la mesure de solubilité d'hydrogène. Il existe donc, selon ces mêmes auteurs, une température au dessus de laquelle ce phénomène est non négligeable, résultant ainsi en une sous-évaluation de la solubilité. Pour l'aluminium, il est donc conseillé de travailler à des températures sous 725°C pour éviter une erreur trop importante due à la diffusion. Il est important de mentionner également que la technique appelée « hot vacuum subfusion extraction » ou « technique de Ransley » est actuellement celle qui est utilisée pour calibrer les autres techniques de référence utilisées industriellement.

[3] www.stillwaterpalladium.com

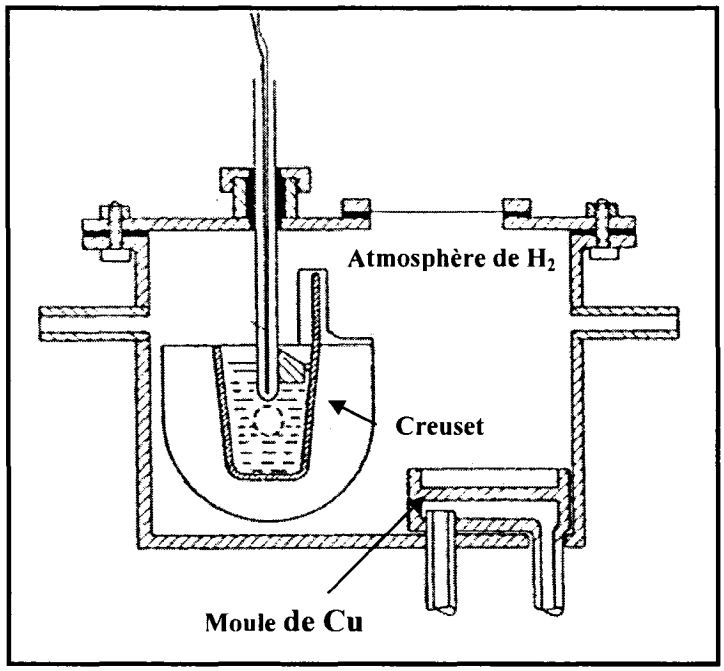


Figure 2-12: Montage expérimental pour la détermination de la solubilité d'hydrogène par la technique d'extraction[4]

2.4.1.4 Technique « Nitrogen Carrier Fusion »

Cette technique, développée par Degrève (Degreve et Jardin 75) au centre de recherche de Voreppe de la compagnie Pechiney, est une technique similaire à la technique d'extraction de Ransley. On introduit un petit échantillon solide saturé en hydrogène de quelques grammes à l'intérieur d'un four dont les parois sont en silice dans un creuset de graphite. Le chauffage par induction permet l'extraction rapide d'hydrogène, ce qui prend environ 3 à 5 minutes. À noter que la température utilisée entraîne la fonte complète de l'échantillon. Un traitement préalable de 60 secondes à une basse température (environ 400°C pour l'aluminium) permet par ailleurs d'enlever l'hydrogène adsorbé à la surface de l'échantillon solide qui est une cause potentielle d'erreur de mesure.

[4] (Ransley et Neufeld 48)

Un courant de N_2 entraîne le gaz extrait de l'échantillon vers un catharomètre qui mesure la conductivité thermique du mélange gazeux azote/hydrogène à tout instant. L'intégration du signal de distribution gaussienne sur toute la période de temps permet de déterminer la quantité d'hydrogène initialement dissoute dans l'échantillon (Degreve et Jardin 75). Pour obtenir la quantité absolue d'hydrogène présente dans la phase gazeuse, il faut évidemment avoir recours à des échantillons standard, soient des volumes prédéterminés d'hydrogène que l'on introduit dans le circuit fermé permettant de mesurer la conductivité thermique. On trace ensuite un graphique de l'intensité du signal obtenu en fonction du volume d'hydrogène introduit dans le montage, ce qui permet par la suite de faire la correspondance entre la mesure de la conductivité thermique du mélange N_2/H_2 et le volume d'hydrogène présent dans la phase gazeuse.

2.4.2 Techniques de mesure indirectes

2.4.2.1 Telegas™

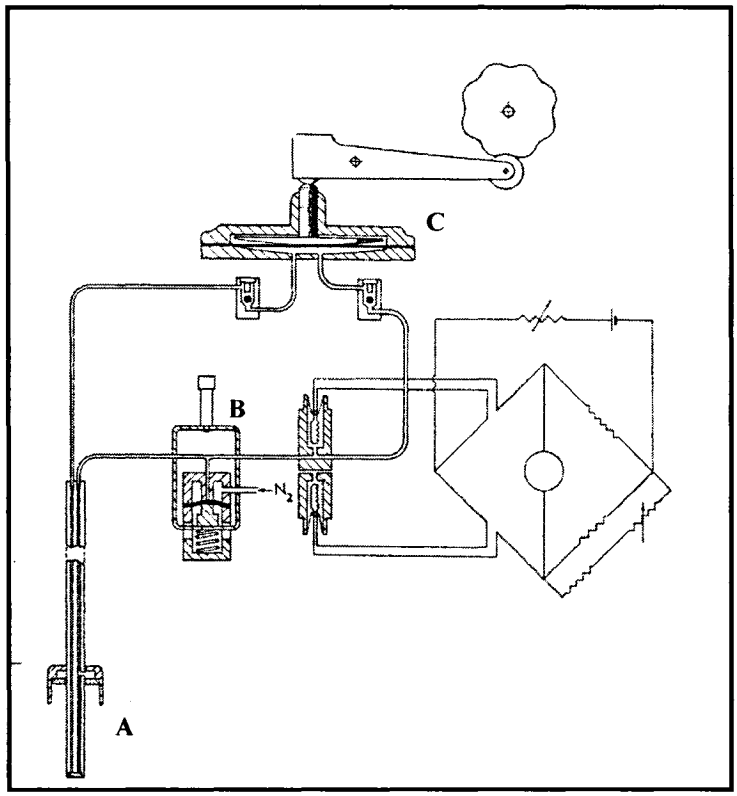


Figure 2-13: Représentation schématique du Telegas™ original[5]

Ransley *et al.* (Ransley, Talbot, et Barlow 58) ont été les premiers scientifiques à mettre au point une technique de mesure applicable industriellement permettant de mesurer rapidement la quantité d'hydrogène en solution d'un alliage d'aluminium à l'état liquide. Il s'agit d'un appareil dont la sonde peut être facilement placée à l'intérieur d'un dalot de coulée. Un schéma de l'appareil est présenté à la Figure 2-13. On plonge la sonde céramique en alumine hautement frittée (A) à l'intérieur du métal

[5] (Ransley, Talbot, et Barlow 58)

liquide. Cette sonde est constituée de trois parties : un premier tube permet la formation de bulles d'argon ou d'azote à l'intérieur du métal, un deuxième tube permet de recueillir une partie des bulles qui sont produites dans le métal et finalement un dôme permet d'acheminer le reste des bulles produites vers le système de mesure. Une représentation schématique de la sonde est présentée ci-bas.

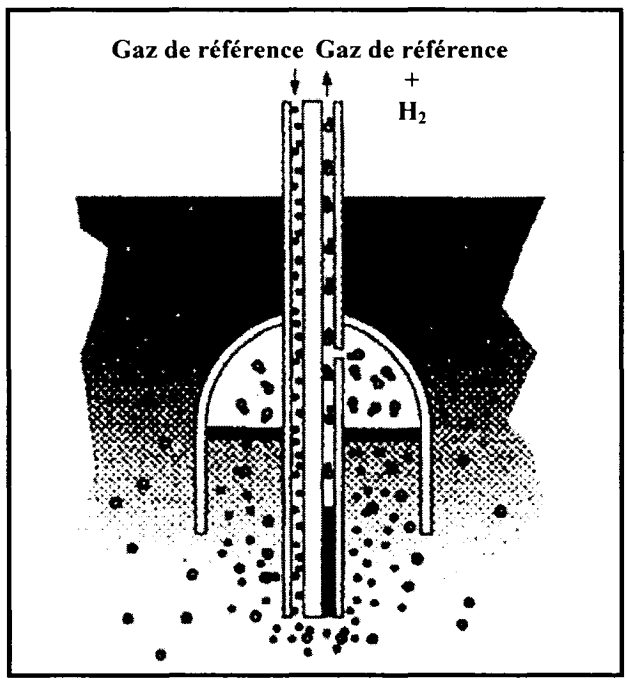


Figure 2-14: Représentation schématique de la sonde Telegas™[6]

Les bulles d'argon formées à l'intérieur du métal liquide représentent une atmosphère gazeuse initialement hors équilibre. L'hydrogène monoatomique dissout dans le métal liquide va donc diffuser vers ces bulles de gaz de manière à ce qu'un équilibre thermodynamique soit atteint entre ces bulles et le métal liquide. À noter que l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque le la pression partielle d'hydrogène à l'intérieur des bulles d'argon est telle que l'activité d'hydrogène dans cette phase est la même que celle de l'hydrogène dans le liquide. Les bulles de gaz ainsi recueillies par la

[6] (Anyalebechi 1993)

sonde sont ensuite envoyées vers un catharomètre (B). Ce dernier va permettre de mesurer la conductivité thermique du mélange gazeux argon/hydrogène de manière à déterminer la composition de la phase gazeuse. Pour des raisons de coûts d'opération, il a été convenu que l'azote remplacerait l'argon comme gaz porteur. L'Annexe 1 permet de voir les valeurs de conductivité du mélange gazeux binaire H_2/N_2 en fonction de la composition de la phase gazeuse pour différentes températures. Ce graphique permet de déterminer la relation entre la conductivité thermique du mélange N_2/H_2 pour une température d'opération donnée et la composition de la phase gazeuse.

En analysant bien la Figure (2-13), on remarque que le mélange gazeux envoyé vers le catharomètre est réacheminé, à l'aide d'un système de pompe (C), vers le métal liquide. L'obligation de faire recirculer le mélange gazeux s'explique par le fait que la cinétique liée au phénomène de diffusion de l'hydrogène vers les bulles d'azote limite l'atteinte de l'état d'équilibre. En effet, selon des conditions optimales de bullage, le temps passé initialement par les bulles d'azote pures à l'intérieur du métal liquide est insuffisant pour permettre l'atteinte de l'état d'équilibre. Il faut donc faire repasser le mélange gazeux à l'intérieur du liquide pour progressivement obtenir des bulles qui ont la composition chimique d'équilibre. Typiquement, la mesure de la conductivité thermique se stabilise, avec l'appareil original de Ransley, après environ 3 à 4 minutes.

Il faut maintenant associer la mesure de la composition chimique de la phase gazeuse (ou pression partielle) à la solubilité d'hydrogène dans le liquide. Pour ce faire, il faut se référer à la réaction chimique de mise en solution de l'hydrogène dans les métaux liquides. On peut simplifier cette réaction de dissolution d'hydrogène comme étant :

$$H_2 \rightarrow 2\,\underline{H} \tag{2.78}$$

Avec :

$$\Delta G_{\text{réaction}} = \Delta G^0 + RT\ln\left(K_{eq}\right) = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + RT\ln\left(\frac{a_H^2}{P_{H_2}}\right) \tag{2.79}$$

À l'équilibre, on peut donc dire que :

$$\Delta H^{o} - T\Delta S^{o} = -RT\ln\left(\frac{a_H^{\,2}}{P_{H_2}}\right) = -RT\ln\left[\frac{\left(X(H)_{T,P}\gamma_H\right)^2}{P_{H_2}}\right] \tag{2.80}$$

En isolant la fraction molaire d'hydrogène dans l'expression précédente, on obtient l'équation suivante qui permet d'exprimer la solubilité d'hydrogène en fonction de l'enthalpie et l'entropie de mise en solution, le coefficient d'activité d'hydrogène, la pression d'hydrogène, la constante des gaz parfaits et la température :

$$X(H)_{T,P} = \exp\left(\frac{-\Delta H^{o}}{2RT}\right)_{T,P} \exp\left(\frac{\Delta S^{o}}{2R}\right)_{T,P} \left(\frac{1}{\gamma_H}\right)_{T,P} P(H_2)^{1/2} \tag{2.81}$$

Comme il est possible de le remarquer grâce à l'expression précédente, il faut connaître trois paramètres pour être en mesure d'associer la pression d'hydrogène à sa solubilité dans le liquide : l'enthalpie de mise en solution, l'entropie de mise en solution et le coefficient d'activité de l'hydrogène dans le liquide. Or, il est évident qu'il faut pouvoir déterminer ces paramètres afin de pouvoir utiliser le *Telegas*™ qui ne fournit en fait que la pression partielle d'hydrogène en équilibre avec le liquide. La démarche permettant d'obtenir ces paramètres sera expliquée en détails dans la prochaine section.

2.4.2.2 Alscan™

Il est tout d'abord primordial de rappeler que l'*Alscan*™ est l'appareil qui est à l'origine de ce projet de recherche. Cet appareil a été développé originalement par la compagnie *Alcan*® et commercialisé par la suite par la compagnie *ABB-Bomem*®. Il s'agit en fait d'une technologie similaire à celle utilisée par la compagnie *Alcoa*® qui a développé le *Telegas*™. La différence majeure entre ces deux technologies se situe au

niveau de la sonde qui permet de recueillir l'hydrogène. En effet, plutôt que d'utiliser un système de bullage, la sonde *Alscan*™ utilise plutôt le principe de diffusion survenant à la surface d'une céramique poreuse entre les pores ouverts contenant initialement de l'azote et le métal liquide. Un schéma complet de l'appareil en fonction est présenté à la Figure 2-15.

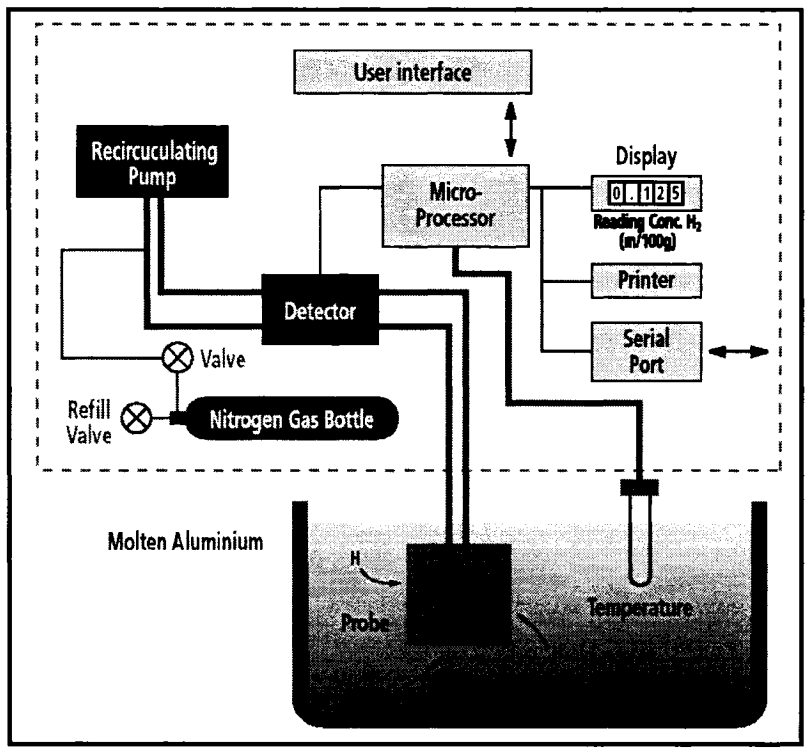


Figure 2-15: Représentation schématique de l'appareil Alscan™ en fonction[7]

Comme il n'y a pas de formation de bulles à l'intérieur même du liquide, la diffusion d'hydrogène est grandement limitée par la surface de gaz à l'intérieur des pores ouverts exposée à l'interface sonde / métal liquide. Il faut donc un temps d'équilibre beaucoup plus long que pour le *Telegas*™ afin d'obtenir une mesure fiable. Pour maximiser les échanges entre l'atmosphère gazeux contenu dans les pores et le métal liquide, un mouvement de translation est imposé à la sonde grâce à un bras motorisé de manière à

[7] www.abb.com

réduire le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Le gaz contenu à l'intérieur des pores ouverts est ensuite acheminé vers un catharomètre à l'aide d'un tube capillaire en acier inoxydable. L'appareil est couplé à un ordinateur qui permet de déterminer automatiquement la solubilité d'hydrogène en tout temps grâce à l'utilisation d'un algorithme qui permet de convertir les pressions partielles d'hydrogène en solubilité d'hydrogène dans le métal liquide. Il est donc, à ce stade, essentiel d'indiquer comment ont été obtenus les paramètres du modèle semi-empirique utilisé par l'*Alscan*™.

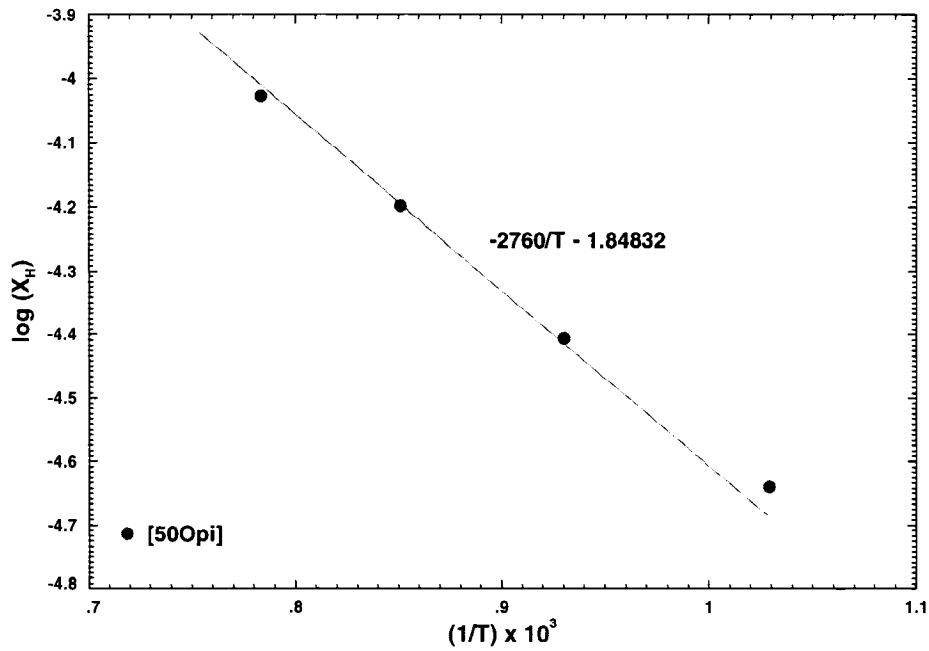


Figure 2-16: Solubilité de H dans Al(liq.) vs 1/T, $P(H_2)$=1atm

Pour comprendre l'origine des paramètres du modèle pour l'aluminium pur, il faut tout d'abord se référer à la Figure 2-16 qui présente l'évolution du logarithme de la fraction molaire d'hydrogène en solution dans l'aluminium liquide en fonction de l'inverse de la température. À noter que seules les valeurs expérimentales de Opie et Grant (Opie et Grant 50) sont présentées sur cette figure. Il s'agit en fait des données qui ont été privilégiées pour obtenir les paramètres semi-empiriques du modèle utilisé par l'*Alscan* ™. On peut réarranger l'équation 2.81 afin d'obtenir l'expression suivante :

$$\log[X(H)_{T,P}] = 0{,}43429\left[\left(\frac{-\Delta H^{o}}{2RT}\right)_{T,P} + \left(\frac{\Delta S^{o}}{2R}\right)_{T,P} + \log\left(\frac{1}{\gamma_H}\right)_{T,P} + \log\left(P(H_2)^{1/2}\right)\right] \tag{2.82}$$

Les mesures de Opie et Grant (Opie et Grant 50) ont par ailleurs été faites dans des conditions où la phase liquide a été saturée sous une pression totale d'hydrogène de 1 atm. Le 4e terme de l'expression (2.82) vaut donc 0. On peut également supposer que le coefficient d'activité de l'hydrogène dans l'aluminium liquide ne varie pas en fonction de la température. On remarque donc, selon cette équation, que le graphique représentant l'évolution du logarithme de la fraction molaire d'hydrogène en fonction de l'inverse de la température devrait être une droite dont la pente est directement reliée à l'enthalpie de mise en solution. Une régression linéaire effectuée sur les points de Opie et Grant (Opie et Grant 50) permet de trouver une enthalpie de mise en solution de 106 kJ/mol de H_2, ce qui est exactement la valeur utilisée par l'appareil.

Pour exprimer la solubilité d'hydrogène dans les alliages d'aluminium, la valeur de solubilité d'hydrogène dans l'aluminium pur à 973K sous 1 atm d'hydrogène a été utilisée comme état de référence. En utilisant l'expression générale de la solubilité d'hydrogène afin d'exprimer un ratio entre la valeur de la solubilité pour toutes conditions et celle pour l'aluminium pur à 973K saturée avec 1 atm d'hydrogène, on obtient alors :

$$\frac{X(H)_{T,P}}{X(H)_{973K,1atm}} = \frac{\exp\left(\frac{-\Delta H^{o}}{2RT}\right)_{T,P} \exp\left(\frac{\Delta S^{o}}{2R}\right)_{T,P} \left(\frac{1}{\gamma_H}\right)_{T,P} P(H_2)^{1/2}}{\exp\left(\frac{-\Delta H^{o}}{1946R}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^{o}}{2R}\right)_{973K,1atm} \left(\frac{1}{\gamma_H}\right)_{973K,1atm}} \tag{2.83}$$

Pour obtenir l'expression semi-empirique finale de l'*Alscan*™, il faut alors supposer que :

1. Le coefficient d'activité de l'hydrogène dans l'aluminium **pur** est égal à 1 (état de référence).
2. L'entropie de mise en solution n'est pas fonction de la température, de la pression et de la composition chimique de l'alliage d'aluminium considéré.
3. L'enthalpie de mise en solution n'est pas fonction de la température, de la pression et de la composition chimique de l'alliage d'aluminium considéré.

On obtient alors l'expression suivante permettant de déterminer la solubilité d'hydrogène dans les alliages d'aluminium pour toutes conditions :

$$X(H)_{T,P} = X(H)_{973K,1atm} \exp\left(\frac{-\Delta H^{o}}{2RT} + \frac{\Delta H^{o}}{1946R}\right)_{T,P} \left(\frac{1}{\gamma_H}\right)_{T,P} P(H_2)^{1/2} \qquad (2.84)$$

On peut réarranger l'expression (2.84) en remplaçant le terme exponentiel par un exposant de base dix :

$$X(H)_{T,P} = X(H)_{973K,1atm} 10^{0,43429\left(\frac{-\Delta H^{o}}{2RT} + \frac{\Delta H^{o}}{1946R}\right)_{T,P}} \left(\frac{1}{\gamma_H}\right)_{T,P} P(H_2)^{1/2} \qquad (2.85)$$

$$X(H)_{T,P} = X(H)_{973K,1atm} 10^{\left(-\frac{C_1}{T} + C_2\right)} \left(\frac{1}{\gamma_H}\right)_{T,P} P(H_2)^{1/2} \qquad (2.86)$$

De façon plus générale, le modèle semi-empirique utilisé dans l'*Alscan*™ est présenté sous la forme suivante :

$$S_H = S_H^0 CF(T) CF(A) P(H_2)^{1/2} \qquad (2.87)$$

Dans l'expression précédente, on a remplacé la fraction molaire d'hydrogène par la quantité d'hydrogène dissout en ml pour 100g de métal liquide, quantité notée S_H. Il s'agit en fait d'une unité de mesure très utilisée industriellement. Le premier facteur correctif pour l'effet de la température, noté CF(T), a été obtenu à partir de la régression linéaire présentée à la Figure (2-16). Ce graphique a permis en effet de déterminer l'enthalpie de mise en solution de l'hydrogène dans l'aluminium pur. Ce facteur est donc défini comme étant :

$$\log[CF(T)] = \frac{-2760}{T} + 2{,}837 \tag{2.88}$$

Pour ce qui est du facteur correctif CF(A), il faut se référer à la section traitant de la modélisation des coefficients d'activité des solutions diluées pour comprendre l'origine de l'expression. Le formalisme de Wagner (Wagner 1952) de degré 1 a été utilisé pour créer ce facteur. En effet, on peut exprimer le logarithme du coefficient d'activité de l'hydrogène dans un alliage d'aluminium contenant du magnésium, du cuivre et du silicium comme suit :

$$\mathrm{CF(A)} = -\log(\gamma_H) = \sum_{i=2}^{N} \lambda_{i-H} \%M_i = 0{,}017(\%\mathrm{Mg}) - 0{,}0269(\%\mathrm{Cu}) - 0{,}0119(\%\mathrm{Si}) \tag{2.89}$$

En comparant cette expression à celle du formalisme de Wagner, on note trois différences fondamentales. Premièrement, les paramètres d'interactions $\lambda_{i\text{-}H}$ obtenus ne sont pas directement substituables dans l'expression de Wagner puisqu'on utilise dans cette expression le logarithme de base 10 et non le logarithme naturel. Par ailleurs, il faut noter que les paramètres du facteur correctif seront de signe inverse à ceux du formalisme de Wagner. Ainsi, un élément qui augmente le coefficient d'activité d'hydrogène, réduisant ainsi la solubilité dans la phase liquide, présentera un paramètre d'interaction $\lambda_{i\text{-}H}$ négatif. Ce même élément, selon le formalisme de Wagner,

présenterait plutôt un paramètre d'interaction positif. Il faut donc être vigilant lorsque l'on tire des conclusions à partir de ce facteur correctif. Le facteur correctif est finalement fonction des pourcentages massiques des éléments d'alliages et non des fractions molaires.

2.4.2.3 Test de Straube-Pfeiffer

Ce test (Ohira et Kondic 54) consiste à évaluer la densité apparente d'un échantillon ainsi qu'à observer sa microstructure suite à un refroidissement exécuté dans des conditions de pression réduite, typiquement $1{,}3X10^{-3}$ atm. La pression d'hydrogène causant la formation d'une bulle de rayon « r » doit évidemment être supérieure ou égale à la somme de la pression hydrostatique du liquide, de la pression causée par l'atmosphère au dessus du métal liquide ainsi que de la contrainte à vaincre pour créer une nouvelle surface, contrainte qui est directement reliée à la tension de surface notée γ. En termes mathématiques, le critère de formation d'une bulle s'écrit comme suit :

$$P_{H_2} \geq P_{Hydro} + P_{atm} + \frac{2\gamma}{r} \tag{2.90}$$

On utilise ensuite des échantillons standard afin de déterminer qualitativement la présence d'hydrogène dans l'alliage. Bien que ce test ne soit pas le plus précis de tous ceux disponibles, sa simplicité ainsi que la rapidité à laquelle peut être réalisé un tel test font en sorte qu'il s'agit d'une technique d'analyse de la quantité d'hydrogène en solution très utilisée en industrie.

Les limitations de cette technique sont quant à elles reliées à la sensibilité de la mesure et à l'influence de la propreté du métal. En effet, Anyalebechi (Anyalebechi 1993) indique que la limite de détection d'hydrogène en solution se situe autour de

0,30ml/100g, ce qui est selon l'auteur une quantité beaucoup trop élevée pour la plupart des applications critiques des alliages d'aluminium. La présence d'inclusions qui influence grandement la formation des bulles dans la phase liquide lors du refroidissement a également une grande influence sur la qualité des mesures obtenues.

2.4.2.4 Technique CHAPEL

La technique CHAPEL (Continuous Hydrogen Activity measurement by Pressure Evaluation in Liquid metals) (Fromm 89) est très similaire à l'*Alscan*™ et au *Telegas*™. On plonge en effet une sonde de graphite poreux à l'intérieur du métal liquide. Après avoir effectué un vide poussé à l'intérieur de la sonde, on mesure la pression à l'intérieur de la sonde jusqu'à ce que cette dernière se stabilise, typiquement après une quinzaine de minutes. À noter que la mesure de la pression se fait directement, contrairement aux deux autres techniques mentionnées précédemment qui utilisent plutôt une mesure de conductivité thermique pour déterminer la pression partielle à l'intérieur du mélange gazeux N_2/H_2. Ceci est dû au fait que seul l'hydrogène est présent dans la phase liquide, ce qui permet d'associer la pression absolue mesurée à la pression d'hydrogène.

2.5 Calorimétrie

Un stage expérimental a été réalisé dans le cadre de ce projet de maîtrise à L'INPG de Grenoble dans le but d'obtenir l'enthalpie de formation des composés intermétalliques du système Al-Li-Si. Une technique permettant de déterminer l'enthalpie de formation d'un composé intermétallique consiste à réaliser des expériences calorimétriques. Un schéma du calorimètre à chute utilisé dans ce projet est présenté à la Figure 2-17.

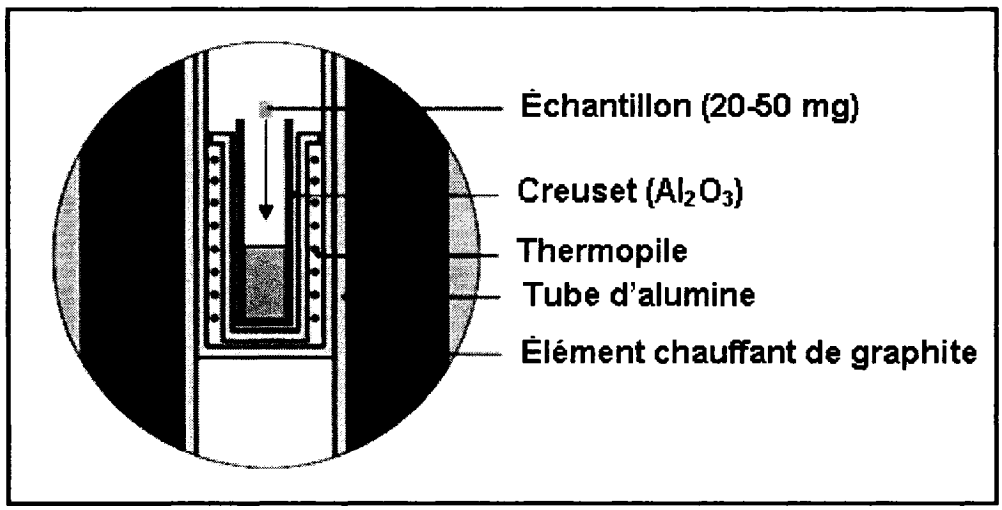


Figure 2-17: Schéma d'un calorimètre adiabatique à chute

La technique expérimentale est relativement simple; on introduit un creuset d'alumine contenant environ 0,5 mole d'aluminium pur dans une enceinte chauffée par un élément en graphite. L'atmosphère à l'intérieur du calorimètre est contrôlée et un flux d'argon permet de réduire au maximum l'oxydation de la surface du métal liquide. Cette couche d'oxyde inévitablement formée au dessus de l'aluminium liquide (même pour des ppm d'oxygène dans la phase gazeuse) doit être la plus petite possible afin de minimiser les erreurs expérimentales. En effet, la dissolution subséquente du solide chutant dans le liquide peut être grandement influencée par la présence d'une couche d'oxyde à la surface du métal liquide agissant comme solvant.

Pour obtenir l'effet enthalpique résultant de la dissolution des divers composés intermétalliques, il faut débuter par calibrer l'appareillage. Pour ce faire, une dizaine de dissolutions d'un solide de référence pour lequel l'effet enthalpique de mise en solution est connu doivent être faites. Le nombre de dissolutions doit être suffisant afin que l'étude soit statistiquement valable. Le critère fixé pour s'assurer de la validité statistique des expériences est que le pourcentage de la déviation standard des mesures par rapport à la valeur moyenne de la population mesurée ne doit pas excéder 2%. La dissolution d'un échantillon d'aluminium solide d'environ 40mg dans l'aluminium liquide a donc été utilisée comme référence dans ce travail. Lorsque l'échantillon chute dans le métal liquide, le calorimètre enregistre la différence de potentiel, en mV, entre la thermopile entourant le creuset où est effectué la mesure et un creuset de référence contenant de l'alumine solide. Cette différence de potentiel est enregistrée en fonction du temps jusqu'à ce que la dissolution du métal soit complétée. La constante de calibration est obtenue grâce à l'équation suivante :

$$K^{\text{calibration}} = \frac{1}{\int_{t_0}^{t_1} \frac{f(t)dt}{m_{\text{échantillon}}}} * \Delta \underline{h}^{\text{trans.}} [=] \frac{J}{mV * sec} \tag{2.91}$$

$$\Delta \underline{h}^{trans.} = \frac{\int_{298K}^{T_{Al}^{fusion}} C_p^{Al,Solide} dT}{m_{échantillon}} + \Delta \underline{h}_{Al}^{fusion} + \frac{\int_{T_{Al}^{fusion}}^{T} C_p^{Al,liquide} dT}{m_{échantillon}} [=] \frac{J}{mg} \tag{2.92}$$

Dans l'expression (2.91), f(t) représente la courbe de différence de potentiel enregistrée lors de la dissolution du solide en fonction du temps et $m_{\text{échantillon}}$ représente la masse de l'échantillon solide. Il est alors possible de déterminer l'effet enthalpique de dissolution de n'importe quel élément et/ou composé intermétallique en utilisant la constante $K^{\text{calibration}}$:

$$q^{dissolution} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{f(t)dt}{m_{échantillon}} * K^{calibration} * M_{échantillon} [=] \frac{J}{mol} \tag{2.93}$$

CHAPITRE 3: MÉTHODE D'OPTIMISATION

La majeure partie de ce projet consiste en la modélisation thermodynamique de systèmes métalliques grâce à l'utilisation de modèles appropriés pour chacune des phases traitées. Le CRCT développe depuis une trentaine d'années un logiciel, *FactSage*™, permettant de réaliser des calculs d'équilibre. La principale activité de recherche du groupe est par ailleurs de créer des bases de données contenant divers paramètres thermodynamiques qui peuvent être ensuite utilisés à l'intérieur du logiciel *FactSage*™ par les industries ou les universités. Ce chapitre permettra donc de présenter en détails la façon dont les différentes optimisations thermodynamiques ont été réalisées depuis la collecte des données expérimentales jusqu'à l'obtention des paramètres du modèle.

3.1 Collecte des données expérimentales

La première étape essentielle à toute optimisation thermodynamique d'un système consiste à faire une revue exhaustive de la littérature afin d'avoir la totalité des données expérimentales disponibles. Il est essentiel d'avoir accès à l'ensemble des données puisque la qualité finale du travail d'optimisation effectué est directement reliée à cette étape de collecte d'informations.

3.1.1 Phase liquide

La phase liquide est généralement la phase d'un système pour laquelle on retrouve le plus d'informations thermodynamiques. Ceci provient du fait qu'il est plus facile de réaliser des expériences d'équilibre à l'état liquide qu'à l'état solide. Les mécanismes de diffusion et de réaction sont par ailleurs beaucoup plus rapides qu'à l'état solide, ce

qui fait en sorte que les expériences peuvent être faites dans des délais de temps acceptables. Ces constats s'appliquent principalement pour les expériences de mise en solution qui permettent d'obtenir les enthalpies de mélange d'un système par rapport à un état de référence donné. Il serait en effet impensable de réaliser une expérience de mise en solution de deux éléments à l'état solide dans le but d'obtenir l'enthalpie de mélange de la solution solide associée à ces deux éléments. À noter qu'il est cependant possible de déterminer de manière indirecte, par calorimétrie de dissolution, cette enthalpie de mise en solution à l'état solide.

Tableau 3-1: Techniques expérimentales permettant d'obtenir de l'information thermodynamique pour la phase liquide

Types de données	**Techniques expérimentales**
Enthalpie de mélange	Calorimétrie
Liquidus	Analyse thermique (Courbe de refroidissement) Analyse thermique différentielle (ATD)
Pression partielle des espèces	Cellule Knudsen Perte de masse de l'échantillon par évaporation Spectromètre de masse
Capacité calorifique	Calorimétrie
Énergie partielle de Gibbs	Force électromotrice (FEM) Pile électrochimique Spectromètre de masse

Outre les données d'enthalpie de mélange, il existe plusieurs autres types de données associées à la phase liquide : températures du liquidus du système, pressions partielles des espèces présentes dans la solution, capacité calorifique de la phase liquide et énergie partielle de Gibbs des espèces. Les solubilités de certains gaz comme l'hydrogène, l'oxygène et l'azote sont également des données expérimentales qui permettent d'obtenir des paramètres thermodynamiques pour la phase liquide. Le Tableau 3-1 donne quant à lui les techniques expérimentales qui permettent d'obtenir

ces propriétés thermodynamiques. À noter que pour ce qui est des techniques expérimentales liées à la solubilité des gaz (principalement l'hydrogène), le lecteur est invité à lire le chapitre 2 du présent ouvrage.

3.1.2 Solutions solides

La solubilité maximale d'un élément à l'intérieur d'une solution solide donnée en fonction de la température (solvus) est généralement l'information la plus utile qui permet d'effectuer la modélisation de l'énergie libre de Gibbs de ce type de solution. Il existe plusieurs techniques qui permettent de réaliser les mesures de solubilité maximale d'un élément dans une solution solide : dilatométrie, mesure de résistivité électrique, analyse microsonde, microdureté et analyse des propriétés mécaniques et analyses chimiques après séparation des phases par centrifugation ou induction magnétique.

Outre la détermination expérimentale du solvus, il arrive également que l'activité d'une des espèces présentes dans la solution soit connue. On utilise généralement une technique électrochimique, généralement la mesure de la force électromotrice, afin de déterminer l'activité d'une espèce donnée. Il sera présenté plus loin dans ce travail qu'il est même possible d'associer les mesures FEM à la variation d'énergie de formation d'une solution où d'un composé intermétallique stoechiométrique. Les données de liquidus et de solidus obtenues par analyse thermique (courbe de refroidissement/chauffage) permettent également de déterminer les paramètres thermodynamiques du modèle.

Comme il l'a été mentionné précédemment, il est rare que des mesures de forces électromotrices pour une solution solide aient été réalisées. Il est alors extrêmement difficile de séparer l'effet de la contribution enthalpique et celui de la contribution

entropique sur l'énergie libre de Gibbs grâce aux données thermodynamiques disponibles. Il faut alors émettre des hypothèses afin de pouvoir obtenir des paramètres raisonnables. L'hypothèse de départ qui est généralement émise est que l'entropie en excès liée à la mise en solution vaut zéro. On peut par la suite modifier légèrement ce paramètre si l'on juge que l'évolution du comportement de la solution en fonction de la température est inadéquat lorsque seuls des paramètres d'enthalpie en excès sont utilisés.

Il est finalement important de rappeler qu'il existe aussi des informations cristallographiques qui sont essentielles à une bonne modélisation thermodynamique. En effet, le « *Compound Energy Formalism* » qui permet de modéliser le comportement des solutions solides tient compte de la cristallographie de la solution. Comme il sera possible de le voir plus loin dans ce travail, les atomes présents dans la solution solide sont distribués sur différents sites. Il est alors primordial de savoir si les atomes d'une espèce donnée se substituent aux atomes formant le réseau cristallographique de base ou s'ils occupent plutôt des sites interstitiels dans la maille. Les analyses rayons X qui permettront ultimement d'obtenir les paramètres de maille de la solution donneront la réponse à ces questions.

3.1.3 Composés intermétalliques

Les propriétés thermodynamiques des composés intermétalliques présents dans les différents systèmes binaires optimisés dans ce travail sont généralement bien connues. L'enthalpie de formation des composés intermétalliques est la donnée thermodynamique la plus commune. Pour obtenir cette information, on dissout généralement le composé intermétallique synthétisé préalablement à l'intérieur d'une phase liquide. En connaissant le comportement thermodynamique des éléments purs et de la solution liquide, on arrive à retrouver l'enthalpie de formation du composé. On

peut également déterminer l'enthalpie de formation d'un composé intermétallique de manière indirecte grâce aux techniques de mesure de pressions partielles et de force électromotrice. Pour des composés intermétalliques présentant une forte enthalpie de formation, il est également possible de mesurer cette valeur par réaction directe.

La capacité calorifique est une autre donnée thermodynamique qui peut être obtenue par des expériences calorimétriques. Les expériences effectuées sur les composés intermétalliques à très basse température permettent par ailleurs d'obtenir l'entropie de formation par intégration de la fonction de la capacité calorifique en fonction de la température entre 0K et la température de l'état standard, soit 298K. L'approximation de Kopp-Neumann (Hari Kumar et Wollants 2001) peut par ailleurs être utilisée pour déterminer la capacité calorifique si aucune information expérimentale n'est disponible. On peut donc, en théorie, exprimer complètement le comportement thermodynamique des composés intermétalliques. Cependant, la grande disparité des mesures expérimentales effectuées pour obtenir l'enthalpie de formation des composés intermétalliques ainsi que la difficulté de réaliser des mesures de capacité calorifique à basse température font en sorte qu'il existe une certaine incertitude liée à la modélisation de l'énergie libre de Gibbs des composés intermétalliques. En fait, il est rare que la capacité calorifique à basse température soit connue, ce qui fait en sorte que le terme d'entropie de formation du composé intermétallique est généralement un paramètre semi-ajustable du modèle. Comme il le sera indiqué dans la prochaine section, il est essentiel de faire varier ce paramètre dans des limites raisonnables puisqu'il permet généralement de reproduire plus fidèlement les données expérimentales de liquidus présentes sur les diagrammes d'équilibre. Tout comme pour les solutions solides, les composés intermétalliques sont modélisés grâce au « *Compound Energy Formalism* ». Les composés intermétalliques binaires présentant une certaine solubilité d'une troisième espèce chimique (ex. : solubilité de Li dans la phase γ du système Al-Mg) peuvent par ailleurs être modélisés adéquatement si certaines informations cristallographiques sur ces composés sont connues.

3.2 Modélisation thermodynamique grâce à FactSage

Après avoir extrait toutes les informations thermodynamiques disponibles dans les différents articles scientifiques, il ne reste alors qu'à déterminer les paramètres des différents modèles pour chacune des phases du système. Pour une même propriété thermodynamique, il existe généralement une dispersion significative des résultats expérimentaux. Le choix des données expérimentales privilégiées lors de l'optimisation est alors crucial. Pour faire une analyse critique rigoureuse, il faut alors tenir compte de plusieurs facteurs. Le premier facteur à considérer est évidemment la pureté des substances chimiques utilisées pour réaliser les expériences. Les impuretés peuvent en effet avoir un impact significatif sur les résultats expérimentaux : augmentation artificielle de la pression partielle d'un élément au dessus d'une phase liquide, précipitation d'un composé intermétallique n'apparaissant pas dans le système étudié et détecté lors de l'analyse thermique, etc.

Le deuxième facteur qui influence les résultats expérimentaux est relié aux conditions expérimentales dans lesquelles les mesures ont été effectuées. Pour toutes les optimisations présentées dans ce travail, il y aura donc une critique importante des conditions expérimentales. La nature chimique du creuset dans lequel a été effectué l'expérience ainsi que les possibles interactions entre ce dernier et la phase liquide qu'il contient, l'atmosphère utilisée au dessus du métal liquide, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, l'électrolyte utilisé pour faire les mesures de FEM et la vitesse de refroidissement utilisée pour réaliser les analyses thermiques ne sont que quelques exemples de conditions expérimentales qui ont été critiquées tout au long de ce travail.

Cependant, l'information contenue dans les articles scientifiques relativement aux conditions expérimentales est souvent sommaire, ce qui fait en sorte qu'il est habituellement très difficile de systématiquement rejeter les données expérimentales d'un auteur. En plus, l'évaluation des erreurs expérimentales faites sur les mesures est

souvent manquante, ce qui fait en sorte qu'il est difficile d'apprécier le degré de précision des différentes valeurs trouvées dans la littérature. Comme l'erreur de lecture sur chacun des instruments utilisés par l'expérimentateur n'est habituellement jamais fournie dans les articles scientifiques, il est même difficile d'estimer l'ordre de grandeur des erreurs de mesure. Ceci explique donc la raison pour laquelle la plupart des graphiques où l'on présente le résultat des optimisations thermodynamiques ne montrent pas les barres d'erreur associées aux différents points expérimentaux. La démarche détaillée utilisée pour optimiser toutes les phases d'un système donné n'a jamais été présentée clairement par le passé. La démarche systématique présentée dans cette section qui a été appliquée pour l'ensemble des optimisations présentées dans ce travail permettra donc de combler en partie ce vide.

3.2.1 Optimisation de la phase liquide

La première étape consiste généralement à obtenir les paramètres du modèle quasichimique modifié pour la phase liquide. On commence tout d'abord par fixer les nombres de coordination de chacune des espèces pures présentes dans le système binaire étudié. Le nombre de coordination de tous les éléments purs (Z_{AA}) est fixé à 6 étant donné que les travaux effectués antérieurement au CRCT ont prouvé qu'il s'agissait d'une valeur permettant de bien reproduire les données expérimentales. Pour ce qui est des nombres de coordinations Z_{AB}^{A} et Z_{AB}^{B}, ceux-ci peuvent être fixés à partir du minimum obtenu sur les courbes présentant l'enthalpie de mise en solution en fonction de la composition molaire de la solution. Par exemple, un minimum à (X_A=0,4) pourrait être obtenu en utilisant les nombres de coordination suivants : $Z_{AB}^{A} = 6$ et $Z_{AB}^{B} = 4$.

Par ailleurs, il sera indiqué plus loin dans ce travail qu'il serait également possible d'utiliser des nombres de coordination deux fois plus élevés ou deux fois plus petits

afin d'obtenir un minimum à la même composition molaire. L'utilisation de nombres de coordination plus élevés aurait simplement fait en sorte que la contribution entropique à l'énergie libre de Gibbs aurait été plus importante par rapport à la contribution enthalpique étant donné le nombre plus important de paires dans la phase liquide. L'utilisation de nombres de coordination plus petits aurait eu l'effet inverse, c'est-à-dire une plus grande contribution du terme enthalpique par rapport au terme entropique sur l'expression de l'énergie libre de Gibbs. Après avoir fixé les nombres de coordination, on réalise une première optimisation de la phase liquide en excluant dans un premier temps les données de liquidus puisqu'elles sont associées à des équilibres biphasés. L'optimisation des paramètres en excès de la réaction quasichimique peut être réalisée manuellement à l'intérieur d'un fichier texte contenant les paramètres thermodynamiques ou grâce à un nouveau module du logiciel *FactSage*™ appelé « *OptiSage* ». Pour bien comprendre l'influence des différents paramètres sur les propriétés thermodynamiques, il est toujours préférable de débuter l'optimisation en faisant varier manuellement les puissances et les valeurs des différents paramètres. Lorsqu'une combinaison de paramètres semble adéquate, on peut alors utiliser l'optimiseur afin de trouver les paramètres qui minimisent la variance entre les courbes calculées et les points expérimentaux valables.

Dans le cas de la modélisation de la solubilité d'hydrogène dans la phase liquide, l'optimisation prend fin à cette étape de la procédure pour les systèmes ne présentant pas d'hydrures stables pour des conditions standard de pression (1 atm de pression totale). Par ailleurs, seule une très petite partie de la courbe de l'énergie libre de Gibbs de la solution métal-hydrogène est importante étant donnée que la solubilité d'hydrogène est généralement très faible. Ceci fait en sorte que peu de paramètres sont requis pour modéliser adéquatement la solubilité d'hydrogène. Des termes réguliers d'enthalpie et d'entropie sont généralement suffisants pour décrire le comportement thermodynamique de ce genre de solution.

3.2.2 Optimisation des composés intermétalliques

L'optimisation des différents composés intermétalliques peut être réalisée dans un premier temps de manière totalement indépendante de celle de la phase liquide. L'enthalpie de formation est fixée directement à partir des mesures expérimentales. Il existe également des calculs théoriques qui permettent d'estimer l'enthalpie de formation d'un composé intermétallique sans avoir à réaliser d'expériences. Les calculs *ab initio* sont de plus en plus utilisés dans les optimisations thermodynamiques.

Pour ce qui est de l'entropie de formation, on peut l'estimer dans un premier temps à partir des éléments qui constituent le composé intermétallique. Si des données de capacité calorifique sont disponibles, on peut alors calculer la valeur réelle de l'entropie de formation comme il l'a été mentionné précédemment. De plus, il est possible de déterminer une expression pour la capacité calorifique en fonction de la température. Le module *OptiSage* est alors d'une grande utilité pour obtenir les meilleurs paramètres selon les types de fonctions qui sont choisies.

Avant de pouvoir réaliser l'optimisation des composés intermétalliques, il faut savoir dans un premier temps si le composé est parfaitement stoechiométrique ou si une certaine déviation de la stoechiométrie est possible. Dans le premier cas, la modélisation thermodynamique est fort simple puisqu'on traite l'énergie du composé comme étant une valeur ponctuelle n'existant que pour cette composition. Pour les composés intermétalliques stables pour une gamme de composition, il faut alors connaître la structure cristallographique exacte du composé ainsi que l'arrangement des atomes sur les différents sites du réseau afin de pouvoir utiliser le *Compound Energy Formalism*. Selon ce formalisme, il faut être en mesure de déterminer l'énergie libre de Gibbs de composés réels et hypothétiques. La formule chimique de ces composés hypothétiques dépendra par ailleurs du nombre de sites choisis pour faire la modélisation de chacun des composés ainsi que du choix des différentes espèces

chimiques (incluant les lacunes) qui peuvent occuper chacun des sites. Une façon cohérente de fixer ces différentes valeurs qui sont aussi des paramètres du modèle sera présentée dans la section présentant les résultats de ce projet.

3.2.3 Optimisation finale

La stratégie adoptée par la suite consiste à réoptimiser les paramètres de la solution liquide ainsi que ceux des différents composés intermétalliques en utilisant toutes les informations thermodynamiques disponibles (incluant toutes les informations des diagrammes de phases). Le module « *OptiSage* » a été utilisé lors de cette étape de l'optimisation. Il est toutefois impératif d'indiquer quelques conseils et astuces quant à l'utilisation de ce module pour arriver à une modélisation sensée des différentes phases présentes dans le système étudié.

1. Il est préférable de ne pas optimiser simultanément les paramètres de la solution liquide ainsi que les entropies de formation des composés intermétalliques. Le terme entropique relié à un composé intermétallique a toujours tendance à diverger fortement. Ceci est dû à la technique numérique utilisée pour réaliser l'optimisation.

2. Comme le module d'optimisation cherche à réduire l'erreur de modélisation sur l'ensemble des points expérimentaux qui lui sont fournis, il est préférable de ne pas inclure les données moins fiables de manière à augmenter la précision de l'optimisation finale.

La dernière étape de l'optimisation consiste alors à déterminer les paramètres des solutions solides qui sont présentes dans le système étudié. Les données expérimentales de liquidus, de solidus, de solvus et d'activité permettent alors de

fixer les paramètres du modèle. Les paramètres du liquide peuvent également être réajustés légèrement, principalement pour améliorer la modélisation du liquidus associé à cette solution solide.

Pour les systèmes multicomposants, il est préférable de fixer les paramètres des différentes solutions et composés intermétalliques manuellement puisqu'il devient alors très difficile de respecter simultanément les propriétés thermodynamiques ainsi que les équilibres de phase étudiés expérimentalement. « *Optisage* » s'avère toutefois utile pour déterminer les paramètres ternaires des solutions liquides pour lesquelles des données de liquidus, d'enthalpie de mélange et d'activité sont disponibles.

.

CHAPITRE 4: RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats qui ont été obtenus suite au projet de maîtrise. La première section du chapitre traitera de la modélisation de la solubilité d'hydrogène. Tout le travail qui a été fait tant au niveau expérimental que théorique relativement au système Al-Li-Mg-Si sera présenté dans la 2e section de ce chapitre.

4.1 Modélisation de la solubilité d'hydrogène

L'objectif principal de ce projet est de créer une base de données de paramètres de modèles thermodynamiques complète permettant de prédire le comportement d'une phase métallique liquide face à un environnement contenant une certaine quantité d'hydrogène. Le mandat est de pouvoir modéliser la solubilité d'hydrogène dans les alliages d'aluminium contenant les principaux éléments d'alliage, à savoir le cuivre, le magnésium, le silicium et le zinc. Il est également souhaité que les hydrures stables à pression d'hydrogène d'une atmosphère puissent être également modélisés. Une étude préliminaire effectuée par Ken Fortin (Fortin 2003) dans le cadre d'un projet de fin d'études a permis de voir qu'il était possible d'utiliser le modèle quasichimique modifié afin de prédire adéquatement la solubilité d'hydrogène dans des liquides binaires et ternaires riches en Al.

Or, bien que le travail de Fortin (Fortin 2003) ait été jugé pertinent, l'analyse des différentes données expérimentales disponibles dans la littérature n'a pas été très exhaustive. L'étude de l'influence des paramètres du modèle quasichimique modifié, en particulier les nombres de coordination, n'a également pas été faite. Il est donc essentiel de revoir les optimisations qui ont été faites dans ce travail en plus d'ajouter d'autres éléments d'alliage comme le lithium qui ont un impact important sur la solubilité d'hydrogène.

4.1.1 Solubilité d'hydrogène dans l'aluminium

Le système le plus important qui ait été modélisé dans le projet est évidemment celui relatif au système aluminium-hydrogène. Plusieurs études ont été réalisées sur ce système, principalement entre les années 30 et 60 [(Bircumshaw 35), (Baukloh et Oesterlen 38), (Ransley et Neufeld 48), (Opie et Grant 50), (Ransley et Talbot 55), (Hofman et Maatsch 56), (Eichenauer, Hattenbach, et Pebler 61)]. Les données expérimentales les plus récentes ont quant à elles été obtenues par (Liu, Zhang et Bouchard 1994) ainsi que par (Talbot et Anyalebechi 88). La figure suivante présente les résultats expérimentaux de la solubilité d'hydrogène maximale dans l'aluminium obtenue pour une plage de température comprise entre la température de fusion de l'aluminium et 1300K par les différents auteurs cités ci-haut.

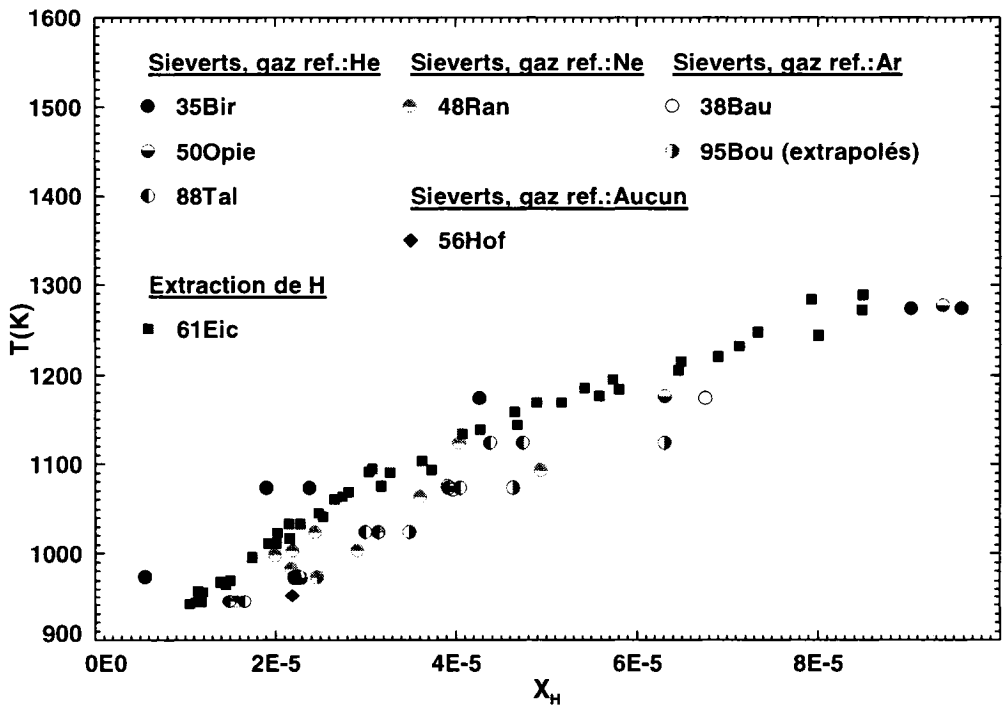


Figure 4-1: Solubilité de H dans Al(liq.) vs T, $P(H_2)$ =1atm

Tableau 4-1: Paramètres opératoires utilisés pour effectuer les mesures de solubilité d'hydrogène du système Al-H

Auteur	Gaz de référence	Type de creuset	Type de chauffage	Temps d'équilibre	Volume chaud	Quantité de métal
Technique d'extraction (Eichenauer, Hattenbach, et Pebler 61)	-	Al_2O_3	convection	-	-	200g
Technique de Sieverts (Bircumshaw 35)	Aucun	Al_2O_3	convection	-	Calculé	40g
(Baukloh et Oesterlen 38)	Ar	Al_2O_3	convection	-	-	80g
(Ransley et Neufeld 48)	Ne	Al_2O_3	convection	2-14 heures	10ml	35g
(Opie et Grant 50)	He	Al_2O_3	induction	10 minutes	10ml	150g
(Hofman et Maatsch 56)	Aucun	Supremaxglas	convection	30 minutes	6ml	100g
(Levin 74)	He	Al_2O_3	induction	-	160ml	-
(Talbot et Anyalebechi 88)	He	Al_2O_3	induction	-	15ml	100g
(Liu, Bouchard, et Zhang 95)	Ar/He	BN	induction	10 minutes	50ml	300g

Pour réaliser une analyse critique approfondie, il est essentiel de faire ressortir les points saillants des différents articles afin de privilégier les données les plus fiables. Le Tableau 4-1 présente donc un résumé des paramètres importants à considérer. L'analyse des données expérimentales présentées à la Figure 4-1 peut être divisée en deux parties. Tout d'abord, on remarque que deux techniques expérimentales ont été utilisées pour mesurer la solubilité d'hydrogène soit la technique de Sieverts ainsi que la technique d'extraction. Bien que la technique d'extraction d'hydrogène utilisée par Eichenauer *et al.* (Eichenauer, Hattenbach, et Pebler 61) semble rigoureuse, il a été jugé que cette procédure présente toujours un certain degré d'incertitude inhérent à la technique elle-même. En effet, il faut refroidir rapidement le métal liquide dans un moule de cuivre de manière à obtenir les échantillons solides sursaturés qui seront par la suite dégazés dans une enceinte sous vide. Or, il est sensé de croire que l'hydrogène dans le liquide peut diffuser rapidement lors du refroidissement. Il peut donc y avoir une perte d'hydrogène non négligeable lors de cette étape de mesure résultant en une sous-évaluation de la solubilité d'hydrogène. Pour cette raison, les résultats de ces auteurs n'ont pas été considérés lors de la modélisation de la solubilité d'hydrogène.

En ce qui concerne les autres valeurs expérimentales, elles ont toutes été obtenues grâce à la technique de Sieverts. L'écart marqué entre les différents auteurs permet dans un premier temps d'apprécier l'ordre de grandeur de la précision de ce type de mesure. Plusieurs paramètres du montage expérimental, présentés dans le Tableau 4-1, expliquent cette grande variabilité des valeurs de solubilité d'hydrogène. Bien qu'il soit difficile de déterminer l'importance relative de chacun des paramètres sur la précision de la mesure finale, il incombe tout de même de déterminer les conditions idéales pour réaliser une mesure de solubilité.

Le type de chauffage est le premier paramètre à considérer pour juger de la pertinence des valeurs expérimentales. Ransley (Ransley et Neufeld 48) a été le premier auteur a indiqué clairement que la couche d'oxyde formée à la surface du métal liquide limitait

grandement, d'un point de vue cinétique, la mise en solution d'hydrogène. Opie et Grant (Opie et Grant 50) ont alors décidé d'utiliser un chauffage par induction afin d'accélérer le processus de mise en solution (mouvement convectif du liquide qui brise continuellement la couche d'oxyde). Des temps d'expériences plus courts sont généralement souhaitables, étant donné la grande agressivité chimique du métal en fusion. Le montage expérimental est plus susceptible également de subir des variations des paramètres opératoires (température, pression, humidité, etc.) si les temps pour réaliser les expériences sont plus longs. Pour cette raison, il a été décidé de privilégier les valeurs expérimentales obtenues grâce au chauffage des échantillons par induction.

Le gaz de référence utilisé pour effectuer la mesure d'hydrogène en solution est quant à lui considéré comme **la variable la plus importante** à tenir en compte dans l'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans la littérature. L'influence du gaz de référence utilisé pour effectuer une mesure grâce au montage de Sieverts a été depuis longtemps étudiée par les scientifiques. Les premières expériences ont été faites sur les alliages de fer. Des études approfondies effectuées par de Kazinczy et Lindberg (de Kazinczy et Lindberg 60) et par Ginji *et al.* (Ginji, Matoba, et Ono 64) indiquent que l'hélium et l'argon ont des comportements thermiques différents lorsqu'ils sont admis dans le bulbe d'absorption, ce qui explique les différences de solubilité observées. Ces deux études privilégient les valeurs effectuées à partir de l'hélium comme gaz de référence.

Dans leur analyse, les deux groupes mentionnent que la conductivité thermique ainsi que la viscosité cinématique de l'hélium sont très similaires à celles de l'hydrogène, ce qui n'est pas le cas de l'argon. À noter que les valeurs pour ces deux propriétés physiques sont présentées en Annexe 1 de ce travail. Par ailleurs, de Kazinczy et Lindberg (de Kazinczy et Lindberg 60) indiquent clairement que le volume physique au dessus du métal liquide mesuré avec les deux gaz était toujours indépendant de la pression pour les alliages fer-nickel à 1873K. Ces auteurs mentionnent toutefois qu'il existait une différence de mesure de volume entre les deux gaz de référence, différence

attribuable aux températures des gaz. En effet, l'échange de chaleur, qui module la température du gaz, dépend principalement de la conductivité thermique du gaz et de sa viscosité cinématique. Bien que ce problème de transfert thermique soit relativement complexe, plusieurs expressions empiriques peuvent être trouvées dans la littérature [voir Holman (Holman 2002)] relativement à la convection naturelle et forcée d'un gaz à l'intérieur d'un tube vertical. Le nombre de Grashof (Gr) qui dépend principalement de la viscosité cinématique et le nombre de Prandtl (Pr) qui varie peu en fonction des différents gaz, sont les deux nombres adimensionnels qui influencent le nombre de Nusselt. De manière générale, on pourrait définir le nombre de Nusselt comme étant une expression empirique de la forme suivante :

$$Nu = \frac{hd}{k'} = f(Gr, \mathrm{Pr}) \tag{4.1}$$

Où :
h = coefficient de transfert de chaleur
d = grandeur caractéristique
k' = conductivité thermique

Il est donc évident que le coefficient de transfert de chaleur qui va moduler la température du gaz à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle dépendra fortement des deux propriétés mentionnées précédemment. Selon ces considérations, il est évident que l'utilisation de l'hélium comme gaz de référence permettra d'éliminer l'influence du gradient thermique présent au dessus du métal liquide sur la mesure de la solubilité d'hydrogène. Cette constatation est importante puisqu'elle permettra de réfuter, en partie, les travaux de Liu *et al.* (Liu, Bouchard, et Zhang 95).

Une étude plus récente a en effet été réalisée par Liu et Bouchard (Liu, Bouchard, et Zhang 95) quant à l'influence des gaz de référence sur les mesures expérimentales de la

solubilité d'hydrogène dans l'aluminium pur. Dans leur travail, les auteurs avancent que l'hélium qui est un petit atome peut potentiellement être dissout à l'intérieur de l'aluminium liquide faussant ainsi les mesures. Cependant, plusieurs indications laissent envisager que leurs observations expérimentales ne sont pas associées à une solubilité de l'hélium dans l'aluminium. Tout d'abord, l'évolution de la solubilité mesurée en fonction de la pression partielle d'hélium est relativement surprenante. En effet, les auteurs doivent avoir recours à deux expressions mathématiques afin de décrire la courbe de solubilité soient une fonction à basse température et une autre pour les températures élevées. Pour justifier leurs observations, les auteurs mentionnent que la phase liquide peut être assimilée à un réseau cristallin cubique à faces centrées pour lequel il existe deux types de sites (sites octaédriques et sites tétraédriques). C'est à l'intérieur de ces sites que se logeraient les atomes d'hydrogène. Il y aurait alors des énergies d'activation différentes pour chacun des sites, ce qui expliquerait la cassure présente sur leurs courbes.

Cependant, l'assimilation d'une phase liquide métallique à un réseau cristallin est dans un premier cas extrêmement questionnable, ce qui fait en sorte que la notion de sites géométriques présentant des volumes bien définis dans un liquide est jugée peu pertinente. Par ailleurs, toutes les mesures de solubilité des gaz nobles dans les métaux liquides obtenues par Veleckis *et al.* (Veleckis, Dhar, Cafasso, et Feder 71)] ont démontré que l'augmentation de la température a pour effet d'augmenter la solubilité. Or, les mesures effectuées par ces auteurs indiquent que la solubilité de l'hélium dans l'aluminium pour une certaine plage de pression d'hélium est plus importante à basse température qu'à haute température. Finalement, Liu et Bouchard (Liu, Bouchard, et Zhang 95) indiquent que l'argon et l'hydrogène ont les mêmes comportements thermiques, ce qui est contraire à toutes les observations faites par les autres auteurs. Les graphiques présentés en Annexe 1 prouvent aussi le contraire. L'idée selon laquelle l'argon est préférable à l'hélium est donc rejetée. À la lumière de ces propos, il a donc été décidé de ne pas corriger les valeurs obtenues avec l'hélium comme il l'a été fait

dans le travail de Fortin (Fortin 2003). Les valeurs expérimentales de Opie et Grant (Opie et Grant 50) ont plutôt été privilégiées, données qui sont également en accord avec celles de Ransley et Neufeld (Ransley et Neufeld 48). Les figures suivantes présentent le résultat de l'optimisation thermodynamique. Les paramètres thermodynamiques obtenus dans ce travail sont quant à eux présentés au Tableau 4-2. À noter que la valeur de l'énergie de Gibbs standard de l'hydrogène liquide monoatomique déterminée dans les travaux de Fortin (Fortin 2003) est également présentée dans ce tableau.

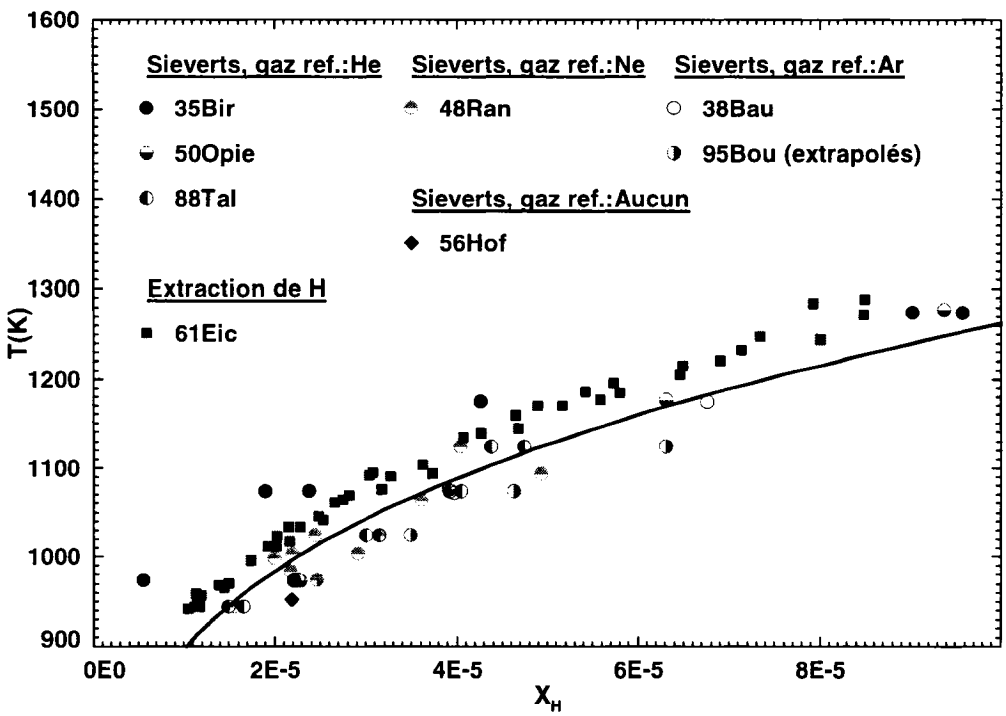


Figure 4-2: Solubilité de H dans Al(liq.) calculée vs T, $P(H_2)=1atm$

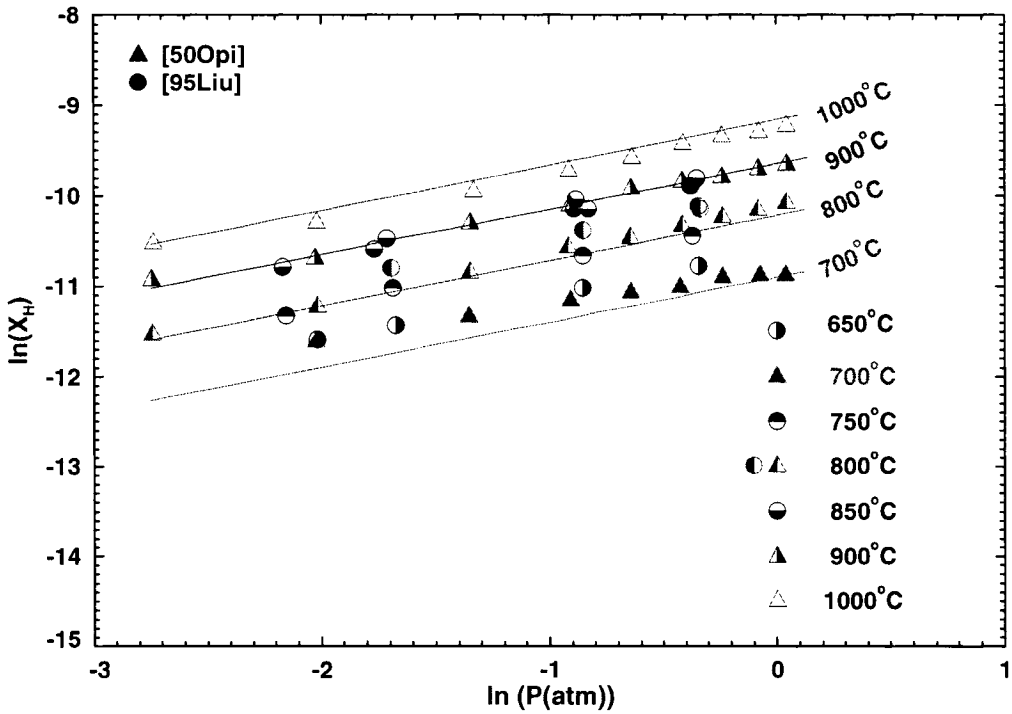


Figure 4-3: Évolution de la solubilité de H dans Al(liq.) vs ln($P(H_2)$)

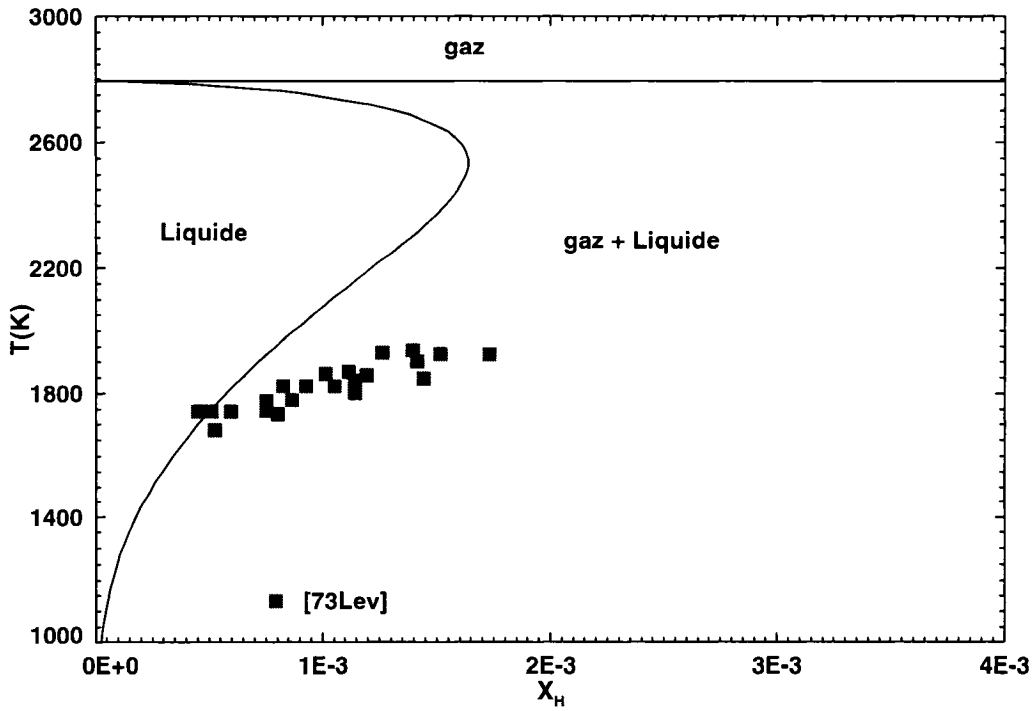


Figure 4-4: Diagramme de phases calculé du système Al-H, $P(H_2)$=1atm

Tableau 4-2: Paramètres thermodynamiques du liquide Al-H

Paramètre thermodynamique	Valeur	Référence
$g^{0}_{H-liquide}$	$68069 + 113T - 0{,}79T\ln T \ \frac{J}{mol}$	[2003For][8]
Z^{H}_{Al-H}	6	Ce travail
Z^{Al}_{Al-H}	6	Ce travail
Δg^{0}_{Al-H}	$(-6516{,}6-0{,}54T)\frac{J}{mol}$	Ce travail

La Figure 4-3 permet dans un premier temps de confirmer que la mise en solution de l'hydrogène gazeux se fait effectivement sous forme monoatomique. La pente de l'évolution du logarithme naturel de la solubilité d'hydrogène en fonction du logarithme naturel de la pression d'hydrogène vaut 1/2. Ce résultat est en accord avec l'expression thermodynamique de la variation d'énergie libre de Gibbs de la réaction globale de mise en solution proposée au début de ce travail (équation 2.2). Les résultats expérimentaux présentés à la Figure 4-3 permettent également de contredire les propos de Liu *et al.* (Liu, Bouchard, et Zhang 95) relativement à la solubilité éventuelle de l'hélium dans l'aluminium liquide. En effet, on remarque que les points de Opie et Grant (Opie et Grant 50) et ceux de Liu *et al.* (Liu, Bouchard, et Zhang 95) présentent le même comportement de la solubilité d'hydrogène en fonction de la pression. La seule différence est que les points de Liu *et al.* (Liu, Bouchard, et Zhang 95) qui concordent avec ceux de Opie et Grant (Opie et Grant 50) ont été obtenus à une température de 50°C plus basse que les points expérimentaux de Opie et Grant. Ce constat ne serait évidemment pas logique si l'hélium était soluble dans l'aluminium. Comme mentionné dans l'article de Liu *et al.* (Liu, Bouchard, et Zhang 95), l'évolution de la solubilité déterminée à partir de l'hélium comme gaz de référence devrait être différente de celle obtenue avec l'argon dû au fait que le phénomène de mise en solution de l'hélium est différent de celui de l'hydrogène.

[8] (Fortin 2003)

La Figure 4-4 présente quant à elle le diagramme de phase complet du système aluminium-hydrogène à haute température ainsi que les points expérimentaux de Levin *et al.* (Levin, Kostina, Petrushevskii, Gel'd, et Kurochkin 73b). Ces auteurs ont mesuré expérimentalement la solubilité de l'hydrogène à haute température grâce à une technique de Sieverts. Bien que ces données puissent être utiles, elles n'ont pas été retenues dans ce travail. Ces valeurs ne sont pas en accord avec l'ensemble des autres auteurs qui ont fait des mesures à plus basse température. En analysant la technique expérimentale utilisée par ce groupe, on peut expliquer la différence importante entre l'extrapolation de la solubilité d'hydrogène dans l'aluminium liquide obtenue avec la modélisation thermodynamique faite à partir des mesures de solubilité à basse température et les valeurs obtenues par ce groupe.

Tout d'abord, Levin *et al.* (Levin, Kostina, Petrushevskii, Gel'd, et Kurochkin 73a) indiquent qu'ils ont utilisé de l'hélium au dessus d'une certaine quantité de fer liquide comme métal de référence afin de déterminer le volume chaud à l'intérieur de l'enceinte en quartz. Or le fer liquide ne présente pas les mêmes propriétés physiques que l'aluminium, ce qui peut induire une première source d'erreur. Deuxièmement, les mesures de Levin *et al.* (Gel'd, Levin, Petrushevskii, Kostina et Kurochkin 1974) ont été effectuées à une pression de l'ordre de 0,03 atm. À cette pression, l'alumine qui contient le métal liquide n'est pas stable et a tendance à se décomposer en Al_2O gazeux. Des calculs réalisés avec le module *Equilib* indiquent qu'en fonction du ratio entre la quantité de métal liquide et d'alumine, une quantité appréciable de $Al_2O_{(g)}$ peut se retrouver dans la phase gazeuse, faussant ainsi les mesures de pression. Par ailleurs, une quantité non négligeable d'oxygène se retrouve en solution sous ces conditions d'équilibre, ce qui peut potentiellement influencer la solubilité de l'hydrogène dans le métal liquide. La tension de vapeur d'aluminium est également relativement importante dans ces conditions, ce qui peut mener à l'évaporation du métal liquide, réduisant ainsi la quantité de métal dans le creuset. Finalement, le volume chaud de ce montage est relativement important (150cc), ce qui augmente l'erreur de mesure. Toutes ces

considérations font en sorte que ces valeurs obtenues à hautes températures n'ont pas été considérées dans ce travail.

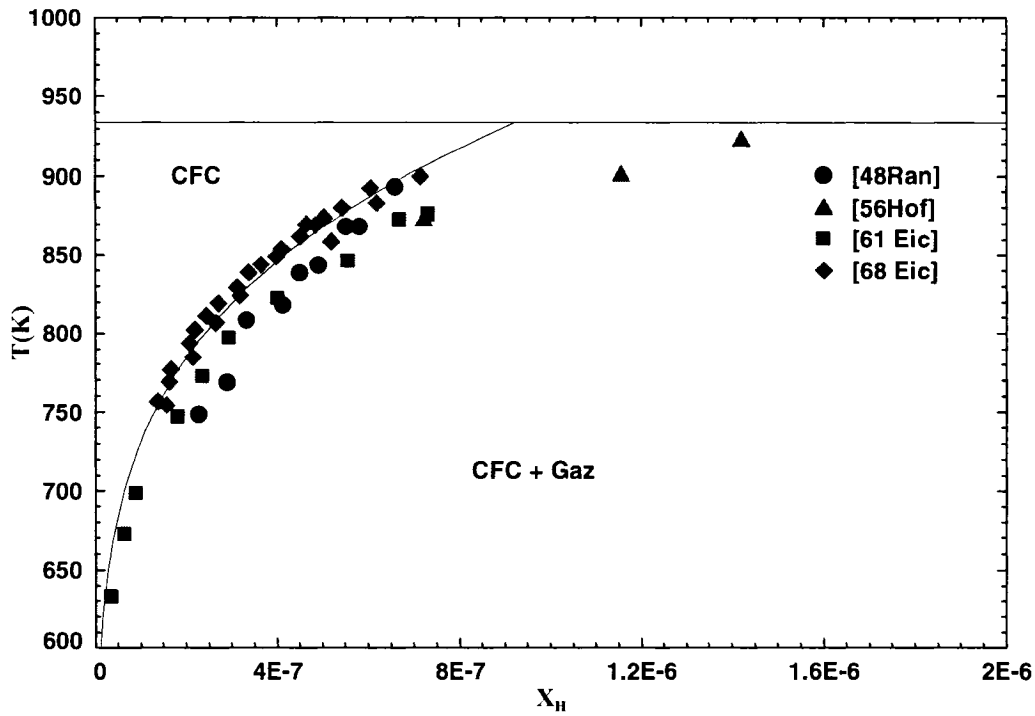


Figure 4-5: Solubilité de H dans Al-CFC calculée vs T, $P(H_2)$=1atm

En ce qui concerne la solubilité de l'hydrogène dans la phase solide, aucune modification n'a été apportée au travail de Fortin (Fortin 2003). Il est cependant essentiel de rappeler le formalisme qui a été utilisé afin de modéliser la solubilité d'hydrogène dans cette phase puisque la problématique liée à la solubilité d'hydrogène dans les alliages d'aluminium est directement reliée à cette dernière. La structure cristallographique cubique à faces centrées de l'aluminium présente deux types de sites où l'hydrogène peut potentiellement se loger ; les sites octaédriques et les sites tétraédriques. Les sites octaédriques présentent par ailleurs un volume plus grand que les sites tétraédriques. D'un point de vue purement mécanique, les éléments en solution interstitielle préfèrent occuper des sites du réseau qui vont minimiser au maximum la distorsion mécanique du réseau cristallin de base. À noter que la différence importante

de rayon atomique entre l'hydrogène et l'aluminium explique la raison pour laquelle une mise en solution par substitution n'a pas été considérée. Pour faire une modélisation thermodynamique adéquate, il faut aussi tenir compte du nombre de sites octaédriques présents dans une maille CFC. Il y a en fait 1 site octaédrique par atome d'aluminium dans la maille CFC. Le modèle de cette solution est donc $(Al)_1^I(Va,H)_1^{II}$.L'énergie de Gibbs de la phase CFC a donc été modélisée de la façon suivante :

$$g_{CFC} = y_{Al}^{I} y_{Va}^{II} g_{Al:Va}^{0} + y_{Al}^{I} y_{H}^{II} g_{Al:H}^{0} + RT\left[y_{Va}^{II} \ln\left(y_{Va}^{II}\right) + y_{H}^{II} \ln\left(y_{H}^{II}\right)\right] + g^{E} \quad (4.2)$$

Avec :

$$g_{Al:H}^{o} = g_{Al-CFC}^{o} + g_{H-CFC}^{o} + A + BT \quad (4.3)$$

Dans l'optimisation de Fortin (Fortin 2003), seule la valeur du composé *end-member* $g_{Al:H}^{o}$ a été optimisée afin d'obtenir une modélisation convenable de la solubilité d'hydrogène. Les paramètres de cette solution obtenus par Fortin (Fortin 2003) sont présentés au Tableau 4-3.

Tableau 4-3: Paramètres thermodynamiques de la phase solide CFC contenant H

Paramètre thermodynamique	**Valeur**
g_{Al-CFC}^{0}	Voir [93Din][9]
g_{H-CFC}^{0}	$64337 + 119{,}9T - 20{,}79T\ln T \ \frac{J}{mol}$ [2003For]
A+BT	$-11506 + 9{,}20T \ \frac{J}{mol}$ [2003For]

[9] (Dinsdale 93)

4.1.2 Solubilité d'hydrogène dans le lithium

Bien que le lithium ne soit pas un élément d'alliage aussi fréquemment utilisé avec l'aluminium que le sont le magnésium, le cuivre et le silicium, son importance technologique relative aux matériaux de pointe (domaines aéronautique et aérospatial) fait en sorte qu'il est essentiel d'étudier l'influence de cet élément d'alliage sur la solubilité d'hydrogène. En plus, comme il sera possible de le constater dans cette section, le lithium interagit fortement avec l'hydrogène. Un hydrure solide stable, le LiH, est même formé à pression atmosphérique d'hydrogène. Ce système est donc extrêmement intéressant d'un point de vue thermodynamique puisque la fonction d'énergie libre de Gibbs de la phase liquide doit être valide pour une gamme de composition allant du lithium pur à l'hydrure de lithium. Une lacune de miscibilité est en plus présente pour ce système.

Les propriétés thermodynamiques étudiées expérimentalement pour ce système sont relativement nombreuses [(Hurd et Moore 35), (Heumann et Salmon 56), (Messer, Damon, Maybury, Mellor, et Seales 58), (Veleckis, Van Deventer, et Blander 74), (Ihle et Wu 74), (Adams, Down, Hubberstey, et Pulham 75), (Katsuta, Ishigai, et Furukawa 77), (Smith et Webb 1977), (Simandl 1981), (Yoshimura et Yanagi 81)].

Hurd et Moore (Hurd et Moore 35) ont été les premiers auteurs à s'intéresser à la dissociation de l'hydrure de lithium. L'expérience réalisée pour déterminer la pression de dissociation de l'hydrure est fort simple; on introduit un échantillon de lithium à l'intérieur d'une capsule en nickel qui va prévenir les interactions éventuelles entre le tube de quartz et le métal et on fait réagir le lithium avec l'hydrogène à une température donnée. La capsule de nickel est perméable à l'hydrogène et peu au lithium. Il est mentionné en effet dans cet article que bien que le lithium ait été ainsi encapsulé, seulement une expérience n'a pas présenté d'attaque du tube de quartz par le métal

gazeux. Une fois le lithium converti en hydrure de lithium (traitement thermique sous atmosphère d'hydrogène pour convertir le lithium en hydrure de lithium), on chauffe le système à une température donnée et on mesure la pression d'équilibre à l'intérieur de l'enceinte préalablement sous vide. Une note importante doit ici être faite quand à l'évaluation de l'enthalpie de formation du LiH à partir de ce type d'expérience. On mentionne en effet qu'il est possible de déterminer l'enthalpie de formation du LiH puisque la réaction suivante survient aux températures à lesquelles sont effectuées les mesures :

$$LiH(solide) \rightarrow Li(liquide) + 1/2H_2(gaz) \tag{4.4}$$

Avec

$$\Delta G = \Delta G^{\circ}_{formation} + RT \ln\left(\frac{a_{Li} P_{H_2}^{1/2}}{a_{LiH}}\right) \tag{4.5}$$

À l'équilibre et en supposant que Li(liquide) et LiH(solide) sont purs, on obtient les relations suivantes :

$$\Delta H^{o}_{formation} = \Delta S^{o}_{formation}\, T - RT \ln\left(P_{H_2}^{1/2}\right) \tag{4.6}$$

$$\ln\left(P_{H_2}\right) = \frac{-2\Delta H^{o}_{formation}}{RT} + \frac{2\Delta S^{o}_{formation}}{R} \tag{4.7}$$

Or, pour la gamme de températures que les auteurs ont couverte, le lithium liquide présente une solubilité d'hydrogène non négligeable, ce qui influence l'activité du lithium liquide. Il faut alors déterminer l'activité du lithium liquide pour arriver à déterminer correctement l'enthalpie de formation du LiH(solide). Ceci n'est pas mentionné dans l'étude en question, ce qui permet de croire qu'une telle correction n'a

pas été apportée aux mesures. Il est donc préférable d'utiliser les données expérimentales de pression de dissociation du LiH dans l'optimisation thermodynamique plutôt que d'utiliser directement l'enthalpie de formation calculée par ces auteurs. Smith et Webb (Smith et Webb 1977) ont également faits des mesures similaires en utilisant toutefois des capsules de niobium (meilleure perméabilité à l'hydrogène) et en introduisant du LiH solide extrêmement pur comme échantillon de départ.

Katsuta *et al.*(Katsuta, Ishigai, et Furukawa 77) ont aussi réalisé des mesures de pression de dissociation du LiH dans la région biphasée (ratio molaire Li:LiH = 30:70). Le mélange Li:LiH pesant environ 50g est chauffé dans un creuset de molybdène contenu dans un tube de quartz étanche. Le volume au dessus du système est rempli par de l'argon à une pression de 1 atm environ. Un chromatographe permet ensuite de déterminer la pression partielle d'hydrogène présente dans la phase gazeuse suite à l'atteinte de l'état d'équilibre.

Des mesures de la solubilité d'hydrure de lithium dans le lithium liquide ont quant à elles été obtenues par Messer *et al.* (Messer, Damon, Maybury, Mellor, et Seales 58) qui ont utilisé une technique d'analyse thermique. Après avoir fait réagir le lithium dans une enceinte contenant de l'hydrogène à une pression de 1 atm pendant 15 heures à une température de 725°C, les auteurs ont refroidi lentement une quantité donnée de LiH. Ils ont ensuite répété l'expérience en enlevant une quantité connue d'hydrogène de l'échantillon de manière à couvrir une importante gamme de composition. Tout comme Hurd et Moore (Hurd et Moore 35), les auteurs mentionnent que le lithium a une forte tendance à s'évaporer et à se condenser sur les parois de la bombe calorimétrique en acier, surtout dans le cas où l'échantillon est riche en lithium et pauvre en hydrogène (la tension de vapeur du lithium est alors très élevée). Ceci fait en sorte que des mesures pour des échantillons présentant moins de 13 % molaire de LiH

n'ont pu être effectuées. Le liquidus est par ailleurs extrêmement abrupte dans cette zone, ce qui fait en sorte que l'effet thermique associé à la précipitation du LiH peut être difficile à percevoir, malgré des taux de refroidissement faibles.

La mesure de la variation de résistivité électrique du système peut aussi permettre d'évaluer la solubilité de l'hydrure de lithium dans le lithium liquide. En effet, comme l'indiquent Adams *et al.* (Adams, Down, Hubberstey, et Pulham 75), la résistivité électrique varie selon la quantité d'hydrogène en solution dans la phase métallique liquide. À saturation maximale de LiH, il y a début de précipitation du LiH solide. La composition de la phase liquide ne varie plus lors d'ajout supplémentaire d'hydrogène passée cette valeur de solubilité maximale, ce qui fait en sorte que la résistivité électrique demeure la même. La composition pour laquelle il y a apparition d'un plateau de la résistivité électrique permet donc de déterminer la solubilité maximale de LiH pour une température donnée. Pour réaliser un tel type d'expérience, il faut être en mesure d'ajouter de petites quantités données d'hydrogène de manière à déterminer la composition chimique pour laquelle il y a apparition du plateau de résistivité électrique le plus précisément possible. Malheureusement, les auteurs n'indiquent pas comment ils procèdent, ce qui limite l'analyse de ces points expérimentaux.

Veleckis *et al.* (Veleckis, Van Deventer, et Blander 74) ont quant à eux utilisé une technique de Sieverts modifiée afin de déterminer les pressions d'hydrogène d'équilibre pour toute composition à différentes températures. Les capsules de fer utilisées pour contenir le lithium ne sont pas attaquées chimiquement par ce dernier, présentent une faible solubilité d'hydrogène et sont très perméables à ce gaz. Après l'ajout d'une quantité donnée d'hydrogène, on note l'évolution de la pression à l'intérieur de l'enceinte contenant la capsule en fonction du temps. Lorsque la pression est stable, on obtient alors la pression d'équilibre pour une composition donnée. À noter que l'auteur utilise un montage comprenant une double paroi de silice. Ceci permet de faire circuler de l'hydrogène dans la double paroi, empêchant ainsi la

diffusion d'hydrogène à travers la silice, phénomène qui peut influencer de façon importante les résultats expérimentaux, surtout pour les temps d'équilibre nécessaires pour ce type d'expériences (voir le Tableau 4-6). L'hélium est par ailleurs le gaz qui est utilisé afin de déterminer le volume chaud au dessus de la capsule. La correction de la quantité d'hydrogène introduite dans le système, déterminée à partir de la mesure de ce volume chaud, varie entre 6 à 15% molaire selon la pression autour de la capsule.

Heumann et Salmon (Heumann et Salmon 56) ainsi que Simandl (Simandl 1981) ont effectué également des mesures de pressions partielles d'hydrogène en équilibre pour toute composition pour le système Li-LiH. Ces auteurs ont privilégié des capsules de niobium pour réaliser leurs expériences, indiquant que ces dernières sont beaucoup plus perméables à l'hydrogène, réduisant ainsi énormément les temps d'attente nécessaires pour établir l'équilibre chimique. Par ailleurs, bien qu'ils aient utilisé de petites quantités de métal, les auteurs n'indiquent pas s'ils ont corrigé la composition chimique du système, comme dans le cas de Veleckis *et al.* (Veleckis, Van Deventer, et Blander 74), pour tenir compte du volume présent au dessus de la capsule. Comme il l'a été indiqué précédemment, ce volume peut être significatif par rapport à la quantité de métal utilisée. Aucune indication n'est cependant donnée relativement à cette constatation. Les résultats expérimentaux de ces auteurs sont toutefois en accord avec les données expérimentales de Veleckis *et al.* (Veleckis, Van Deventer, et Blander 74), si l'on en juge par la Figure 4-8.

L'étude la plus récente réalisée sur ce système est celle de Yoshimura et Yanagi (Yoshimura et Yanagi 81). Ce groupe a utilisé une technique différente des autres auteurs afin de mesurer la pression d'hydrogène en équilibre avec le lithium liquide. Après avoir injecté une quantité connue d'hydrogène dans un bain de lithium liquide, un fil de titane es plongé dans le métal liquide afin d'absorber l'azote dissout dans ce dernier. L'auteur immerge alors un petit disque de niobium à l'intérieur du métal liquide, disque rattaché à un tube d'acier inoxydable maintenu initialement sous vide.

Le disque de niobium agit alors comme membrane perméable à l'hydrogène. À l'aide d'une jauge de type Schultz, on mesure finalement la pression d'hydrogène qui s'établit dans la sonde de niobium immergée. Les données expérimentales ainsi obtenues sont présentées à la Figure 4-11. À noter que Katsuta *et al.* (Katsuta, Ishigai, et Furukawa 77) sont les premiers auteurs à avoir utilisé un disque de niobium comme membrane perméable à l'hydrogène dans une série d'expériences réalisées en 1977. Ces données sont présentées à la Figure 4-10. Les figures suivantes présentent donc les résultats obtenus à partir de l'optimisation thermodynamique réalisée pour ce système. À noter que les paramètres thermodynamiques pour les deux phases optimisées [Liquide et LiH(s)] sont présentés aux tableaux 4-4 et 4-5.

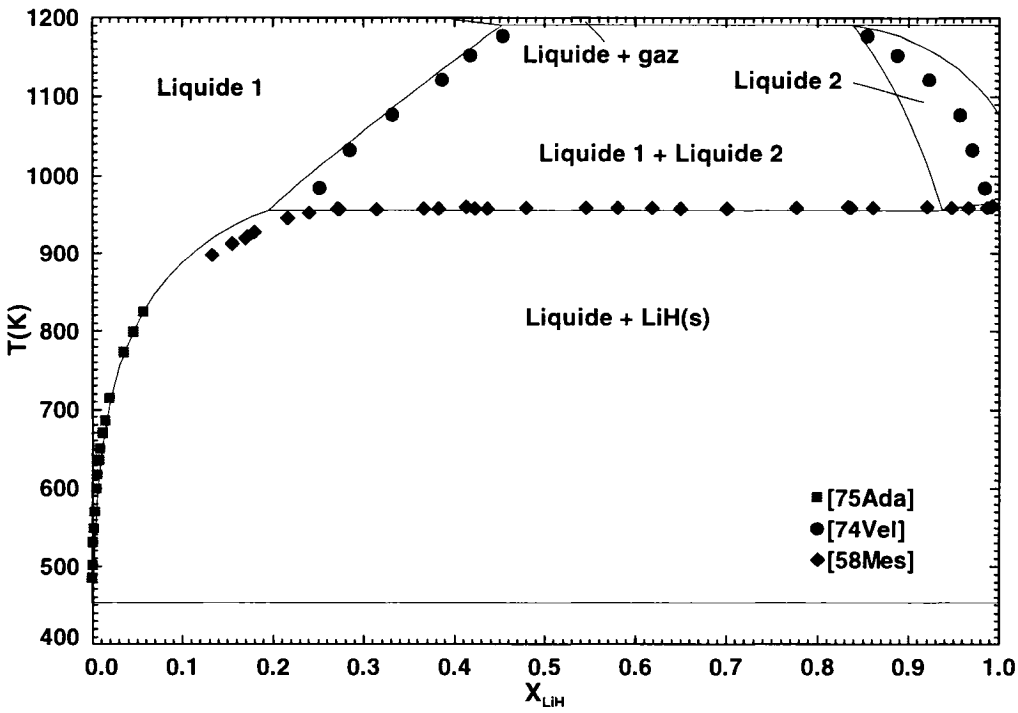


Figure 4-6: Diagramme de phases calculé du système Li-LiH, $P(H_2)=1atm$

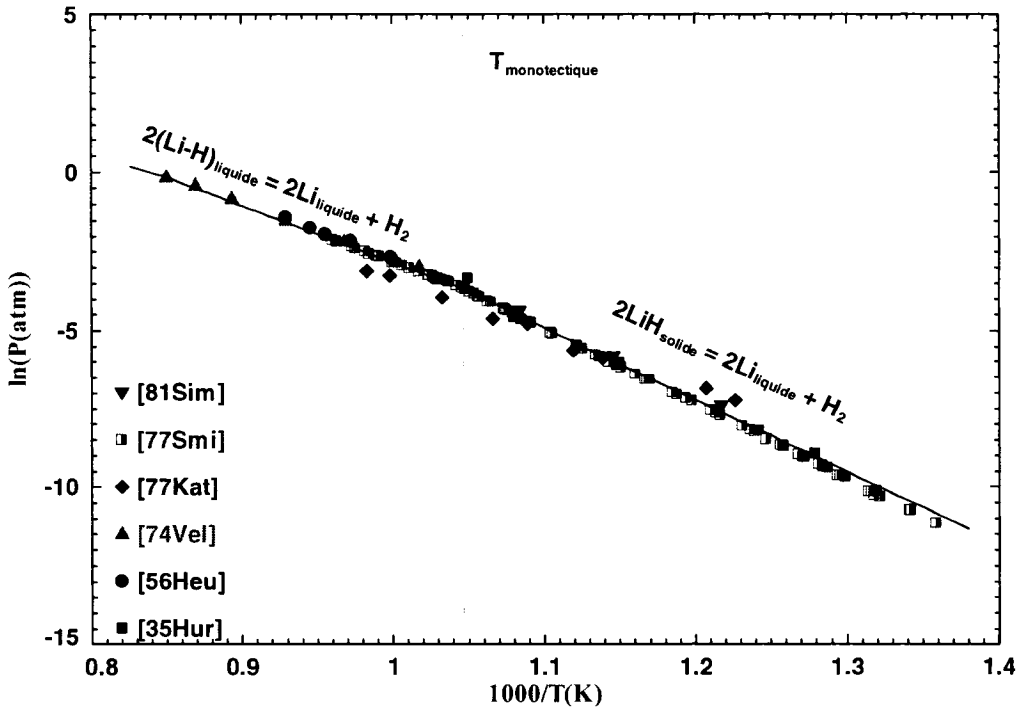


Figure 4-7: Variation de ln($P(H_2)$) vs 1000/T, $X_{LiH} = 0,5$

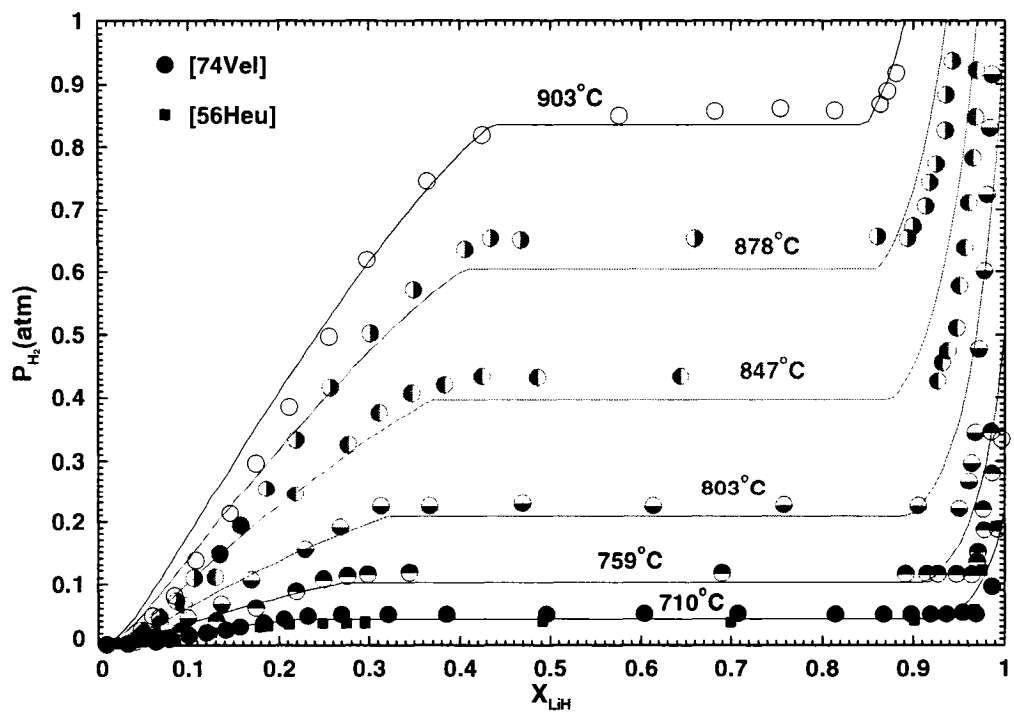


Figure 4-8: Variation de $P(H_2)$ vs X_{LiH} du système Li-LiH ($T>T_{Monotectique}$)

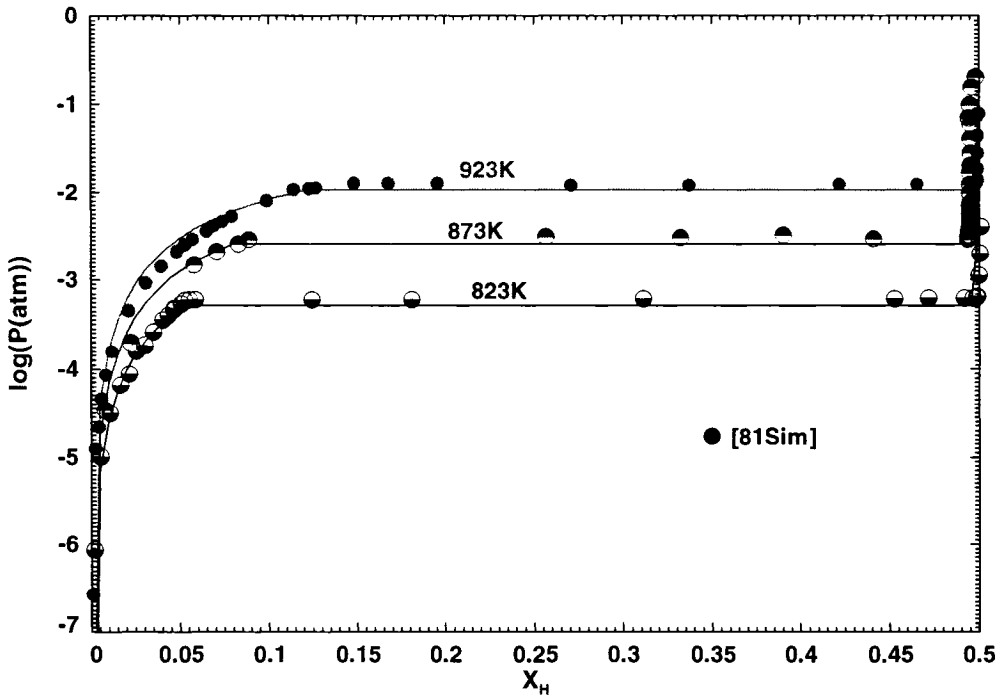


Figure 4-9: Variation de log($P(H_2)$) vs X_H pour le système Li-H ($T<T_{Monotectique}$)

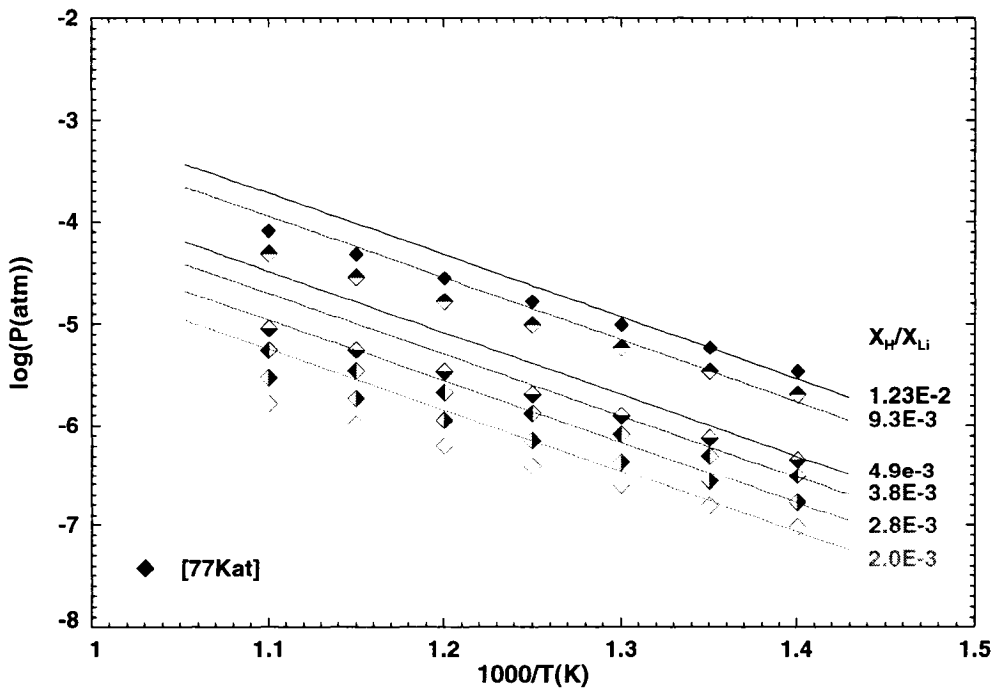


Figure 4-10: Variation de log($P(H_2)$) vs 1000/T dans Li-H(liq.) (solution diluée), #1

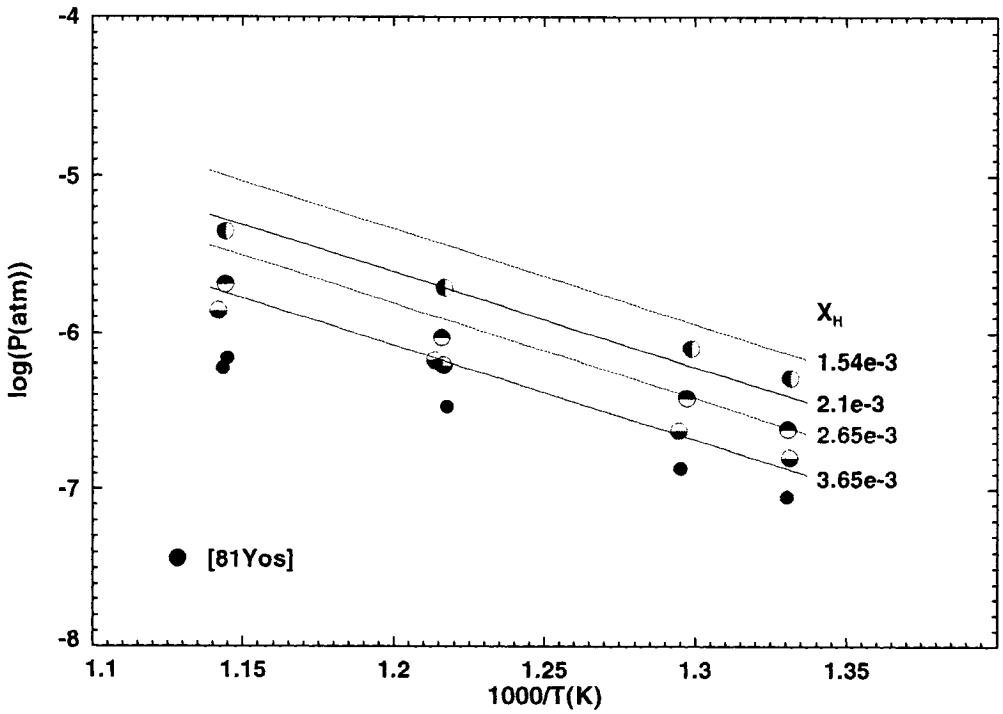


Figure 4-11: Variation de log($P(H_2)$) vs 1000/T dans Li-H(liq.) (solution diluée), #2

Tableau 4-4: Paramètres thermodynamiques du composé LiH(Solide)

Paramètre thermodynamique	Valeur	Référence
$H^0_{298.15K}$	$-90600\frac{J}{mol}$	Ce travail
$S^0_{298.15K}$	$21\frac{J}{mol*K}$	Ce travail
C_p	$\left(22{,}86+0{,}04463T+3{,}538X10^{-6}T^2-\frac{2370}{T}\right)\frac{J}{mol*K}$	[93Din][10]

[10] (Dinsdale 93)

Tableau 4-5: Paramètres thermodynamiques du liquide Li-H

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z^{H}_{Li-H}	3
Z^{Li}_{Li-H}	3
Δg^{00}_{Li-H}	$[-106697{,}2+33{,}85T-1{,}58T\ln(T)]\frac{J}{mol}$
Δg^{10}_{Li-H}	$(33680{,}8-6{,}08T)\frac{J}{mol}$
Δg^{20}_{Li-H}	$-25516{,}1\frac{J}{mol}$
Δg^{30}_{Li-H}	$(7024{,}9+5{,}97T)\frac{J}{mol}$
Δg^{01}_{Li-H}	$-55745\frac{J}{mol}$

La Figure 4-6 permet premièrement de voir que les données obtenues à partir de la mesure de la variation de résistivité électrique de la phase liquide ont été privilégiées en ce qui concerne la solubilité de LiH(s) dans le lithium liquide. Le liquidus obtenu par Messer *et al.* (Messer, Damon, Maybury, Mellor, et Seales 58) est quant à lui moins bien reproduit par la modélisation thermodynamique. En considérant que la technique d'analyse thermique par refroidissement puisse mener au phénomène de surfusion, il est raisonnable de voir un écart de l'ordre de 25°C entre les données expérimentales et la modélisation thermodynamique. En ce qui concerne les données expérimentales associées à la lacune de miscibilité présente à haute température, il est évident que le modèle est beaucoup moins précis pour prédire la composition chimique du liquide riche en hydrogène que celle du liquide riche en lithium. Cependant, la modélisation de cette lacune de miscibilité est extrêmement complexe et il est nécessaire d'utiliser plusieurs paramètres d'interactions dans le modèle de la solution liquide afin de reproduire ce phénomène. La procédure utilisée pour obtenir ces paramètres sera présentée suite à l'analyse des différentes figures présentées dans cette section.

Les autres figures sont toutes liées à l'équilibre qui s'établit entre les différentes phases condensées du système présentes pour des conditions de température et de composition définies et l'hydrogène gazeux. La Figure 4-7 présente la pression de décomposition du LiH dans la région biphasée d'équilibre (Liquide-LiH(s) à basse température, Liquide-Liquide à haute température). On remarque que les données expérimentales de la littérature sont très bien reproduites grâce à l'optimisation thermodynamique de la phase liquide et du composé solide LiH. Ceci implique donc que l'enthalpie de formation du LiH(s) obtenue à partir de l'optimisation a été convenablement fixée. L'enthalpie de mise en solution de l'hydrogène dans le lithium liquide qui est associée à la pente de la courbe sur la Figure 4-7 au dessus de la température monotectique, est également en accord avec les valeurs expérimentales de la littérature.

La Figure 4-8 est associée strictement à l'énergie de Gibbs de la phase liquide et celle de l'hydrogène diatomique gazeux. On voit sur cette figure que la pression de décomposition de la phase liquide augmente avec l'ajout d'hydrogène jusqu'à ce qu'il y ait démixtion de la phase liquide et apparition de deux phases liquides distinctes. À cette composition chimique, il y a alors apparition d'un plateau de pression dû au fait que l'activité de l'hydrogène est la même pour les deux phases liquides. En ajoutant encore de l'hydrogène, on quitte la région biphasée et la pression de décomposition augmente jusqu'à l'atteinte de la pression de décomposition du LiH(liq.) pur. Encore une fois, les valeurs expérimentales sont reproduites de façon satisfaisante grâce au modèle thermodynamique de la phase liquide. Les données expérimentales de Simandl (Simandl 1981) obtenues à plus basse température, présentées à la Figure 4-9, sont également en accord avec le modèle thermodynamique utilisé pour toute la gamme de composition étudiée. À noter que le plateau de pression sur cette figure est associé à la région de deux phases comprenant le lithium liquide ainsi que le LiH(s).

Les deux dernières figures présentent la pression d'équilibre d'hydrogène au dessus du lithium liquide très dilué en hydrogène. Ces deux graphiques sont donc directement

reliés au coefficient d'activité de l'hydrogène dans le lithium. À noter que les valeurs expérimentales des deux auteurs ont été placées sur deux figures distinctes pour des raisons de clarté. Les données expérimentales de Katsuta *et al.* (Katsuta, Ishigai, et Furukawa 77) sont reproduites par le modèle de la phase liquide entre 700K et 770K, alors que le modèle surestime la pression d'équilibre d'hydrogène à plus haute température. En étudiant attentivement cette figure, on remarque en fait que la pente des différentes courbes calculées, pente associée à l'enthalpie de mise en solution d'hydrogène à dilution pratiquement infinie, n'est pas en accord avec les points de Katsuta *et al.* (Katsuta, Ishigai, et Furukawa 77). Cependant, comme on peut le voir sur la Figure 4-10, la pente mesurée expérimentalement n'est pas en accord avec celle déterminée par Yoshimura et Yanagi (Yoshimura et Yanagi 81) qui ont effectué des manipulations similaires à celles du groupe de Katsuta.

Bien que les données de Yoshimura et Yanagi (Yoshimura et Yanagi 81) soient récentes, elles n'ont pas été considérées dans l'optimisation pour les raisons suivantes. Premièrement, la quantité de lithium utilisée pour réaliser l'expérience n'est pas indiquée tout comme la masse du fil de titane utilisé pour absorber l'azote. Or, ces deux données sont essentielles pour pouvoir considérer ces valeurs expérimentales puisqu'un phénomène important d'absorption d'hydrogène par le fil de titane peut en effet survenir. En étudiant le diagramme de phase du système Ti-H présenté en Annexe 2, on remarque que le titane hexagonal compact se sature en hydrogène à environ 8% molaire aux températures étudiées par Yoshimura et Yanagi (Yoshimura et Yanagi 81). En fonction du ratio molaire Li/Ti du système, l'erreur de mesure due à l'absorption d'hydrogène par le titane peut donc être significative. Il est donc difficile dans ce contexte de juger de la précision des données expérimentales de cet auteur. Des calculs réalisés avec le logiciel *FactSage*™ permettent facilement de prouver cette constatation.

Terminons cette section en discutant du cheminement spécial qui a été utilisé afin de reproduire le plus fidèlement possible l'ensemble des données thermodynamiques disponibles pour ce système. Contrairement à la plupart des autres systèmes présentés dans ce travail, la phase liquide métallique peut se saturer en hydrogène jusqu'à 50% molaire (sous une mole de Li+H). À cette composition, il y a apparition du LiH(s) lors du refroidissement. Une information thermodynamique importante à respecter est donc le point de fusion du LiH. La première étape de l'optimisation consistait donc à fixer les paramètres réguliers du modèle quasichimique modifié afin de reproduire cette donnée. Ceci a permis d'obtenir les trois premiers paramètres présentés au Tableau 4-5.

Une fois ces paramètres fixés, tous les autres paramètres ont été introduits successivement afin d'obtenir le meilleur modèle possible pour reproduire le mélange entre les compositions Li et LiH. Des nombres de coordination de 3 ont par ailleurs été utilisés afin de mieux reproduire la lacune de miscibilité. En effet, de petits nombres de coordination permettent d'obtenir une courbe d'énergie de Gibbs en forme de « V » plus accentuée, ce qui facilite l'obtention d'une tangente commune pour cette courbe à une composition plus proche du minimum, minimum qui est associé au LiH(liquide) et qui est fixé par les propriétés de fusion du LiH solide. Plusieurs optimisations ont été effectuées pour différents nombres de coordination et la valeur de 3 est celle qui a permis d'obtenir les meilleures prédictions dans les systèmes multicomposants.

Tableau 4-6: Paramètres opératoires utilisés pour effectuer les mesures du système Li-LiH

Auteurs	Pureté des échantillons	Type de capsule	Températures étudiées	Temps d'équilibre
Pression de décomposition de LiH				
(Hurd et Moore 35)	-	Ni	780-950°C	-
(Heumann et Salmon 56)	Li-99,260% Li-99,750%	Acier bas carbone	700°C	8-12 heures
(Katsuta, Ishigai, et Furukawa 77)	Li-99,8%	Creuset de Mo	200-740°C	-
(Smith et Webb 1977)	LiH-95 ppm de Na	Nb-1Zr	500-770°C	1-12heures
(Simandl 1981)	Li-99,98%	Nb-1Zr	550-650°C	16 heures
Analyse thermique				
(Messer, Damon, Maybury, Mellor, et Seales 58)	LiH-99,8%	Bombe d'acier	620-690°C	Refroidissement à 1°C/min
Technique de Sieverts modifiée				
(Veleckis, Van Deventer, et Blander 74)	Li-99,98%	Fe	700-900°C	12-48heures
Mesure de résistivité électrique				
(Adams, Down, Hubberstey, et Pulham 75)	Li-99,98%	-	200-550°C	-

4.1.3 Solubilité d'hydrogène dans le silicium liquide

Le silicium est un élément d'alliage très important pour les alliages d'aluminium de fonderie. En plus d'améliorer les propriétés de coulabilité de l'alliage, le silicium abaisse le point de fusion de l'aluminium et permet de réduire l'intervalle de solidification lors d'un refroidissement. Il présente par ailleurs une certaine solubilité dans l'aluminium solide, ce qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques de cette phase.

Malgré le fait que le silicium soit très utilisé dans le domaine de la fabrication de semi-conducteurs, l'étude de la solubilité d'hydrogène dans ce métal, à l'état liquide, n'a été réalisée que par deux groupes [(Petrushevskii, Gel'd, Baum. B. A., et Kostina 71) et (Levin 74)]. Les résultats expérimentaux de ces études sont présentés à la Figure 4-12. À noter que ces deux groupes n'ont présenté que des articles extrêmement sommaires ne permettant pas de faire une critique de leurs mesures. En effet, on indique seulement que la technique de Sieverts a été utilisée sans préciser les conditions expérimentales essentielles. Cependant, ces données permettent d'obtenir un estimé des paramètres d'interactions entre le silicium et l'hydrogène à utiliser dans la phase liquide. Le résultat de l'optimisation est présenté à la Figure 4-12 alors que les paramètres thermodynamiques obtenus dans ce travail sont présentés au Tableau 4-7.

Tableau 4-7: Paramètres thermodynamiques du liquide Si-H

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z^{H}_{Si-H}	6
Z^{Si}_{Si-H}	6
Δg^{0}_{Si-H}	$8368\text{-}10{,}04T\ \frac{J}{mol}$

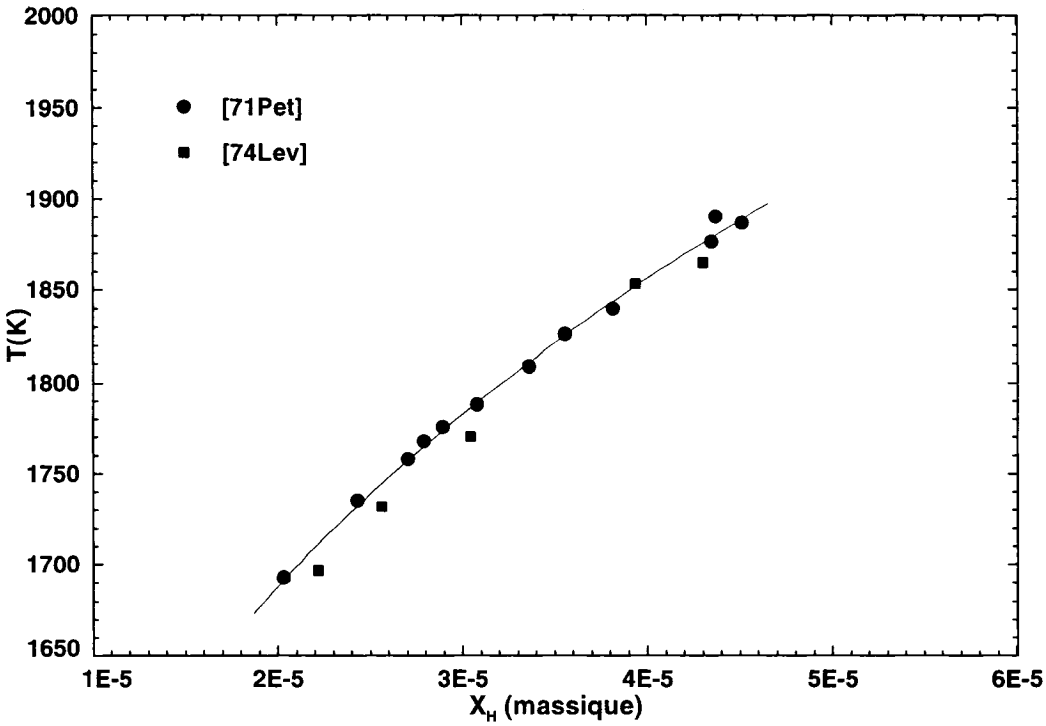


Figure 4-12: Solubilité de H dans Si(liq.) vs T, $P(H_2)$=1atm

4.1.4 Solubilité d'hydrogène dans le magnésium

L'ajout de magnésium dans les alliages d'aluminium permet dans un premier temps d'augmenter la résistance mécanique de la phase solide d'aluminium cubique à faces centrées. Ceci est dû à la mise en solution du magnésium (15% atomique à 400°C) à l'intérieur du réseau cristallin de cette phase. Les alliages sans durcissement structural de la série 5000 sont des exemples d'alliages d'aluminium utilisant cet effet bénéfique de mise en solution solide. Le magnésium peut être également utilisé avec d'autres éléments d'alliages comme le cuivre et le silicium, ce qui permet de faire précipiter des composés intermétalliques (Mg_2Si et $CuMgAl_2$) qui améliorent grandement les propriétés mécaniques de ces alliages.

Fortin (Fortin 2003) a par ailleurs analysé en détails la solubilité d'hydrogène dans le magnésium liquide et il n'a pas été jugé nécessaire de refaire ici l'analyse critique de toutes les données expérimentales fournies dans la littérature pour cette phase. Il est seulement important de rappeler que le magnésium présente une tension de vapeur notable au dessus de la phase liquide. Ceci fait en sorte que le phénomène d'évaporation est très important lors de la réalisation d'expériences avec ce métal en fusion. Il faut donc s'assurer de contenir le magnésium dans une capsule inerte face à ce métal (généralement une capsule d'acier) afin d'effectuer des mesures fiables. Tous les auteurs cités précédemment ont tenu compte de ce phénomène dans l'élaboration de leur procédure expérimentale, réduisant l'erreur éventuelle induite par un tel phénomène.

En ce qui concerne la phase hexagonale compacte de magnésium (phase HCP), aucune démarche n'a été entamée avant le début de ce projet afin de modéliser la mise en solution de l'hydrogène dans cette phase. Il incombe donc d'indiquer ici comment la solubilité de l'hydrogène dans la phase HCP a été modélisée grâce au « *Compound*

Energy Formalism ». L'hypothèse de base, tout comme pour la modélisation de la phase CFC par Fortin (Fortin 2003), est que les atomes d'hydrogène vont aller dans les sites octaédriques de la maille hexagonale compacte. Ce choix a été fait suite à la lecture de l'article présenté par Königsberger *et al.* (Konigsberger, Eriksson, et Oates 2000) dans lequel il est clairement indiqué que les atomes d'hydrogène ont généralement tendance à s'insérer dans les sites octaédriques des métaux présentant des structures HCP. Cette mise en solution interstitielle de l'hydrogène sera donc modélisée grâce à l'utilisation de deux sous-réseaux : un premier sous-réseau où tous les atomes métalliques sont distribués et un deuxième sous-réseau où l'hydrogène pourra s'insérer. En plus de connaître la position des atomes d'hydrogène dans la phase HCP, il est également important de tenir compte du ratio entre le nombre d'atomes en propre compris dans la maille HCP et le nombre de sites octaédriques propres à cette maille. Pour les sites octaédriques dans la maille HCP, ce ratio est égal à 1.

Zeng *et al.* (Zeng, Klassen, Oelerich, et Bormann 99) ont aussi réalisé une optimisation thermodynamique de la solubilité d'hydrogène à l'intérieur de la phase HCP du magnésium, mais en se basant sur le travail réalisé par Frisk (Frisk 91) traitant des systèmes binaires métal-azote. Dans son article, Frisk (Frisk 91) indique que les nitrures présents dans ces systèmes ont une structure cristallographique hexagonale compacte. Selon cette structure qui est également celle des carbures de type M_2C, les atomes d'azote occupent les sites octaédriques, ce qui est en accord avec la modélisation thermodynamique réalisée dans ce travail. La différence principale réside dans le fait qu'un atome interstitiel est **toujours**, selon cette structure, accompagné d'une lacune sur un site octaédrique voisin. Ceci se traduit par un nombre de sites octaédriques disponibles par atome égal à 0,5. Il n'y a cependant aucune indication permettant de supposer que la mise en solution d'hydrogène dans cette structure HCP soit similaire à celle du carbone ou de l'azote. Il n'a donc pas été jugé pertinent de modéliser la solubilité d'hydrogène dans le magnésium selon cette méthode. L'énergie de Gibbs de cette phase sera donc modélisée par l'expression suivante :

$$g = y_{Mg}^{I} y_{Va}^{II} g_{Mg:Va}^{0} + y_{Mg}^{I} y_{H}^{II} g_{Mg:H}^{0} + RT\left(y_{Va}^{II} \ln\left(y_{Va}^{II}\right) + y_{H}^{II} \ln\left(y_{H}^{II}\right)\right) + g^{E} \quad (4.8)$$

Avec

$$g_{Mg:Va}^{0} = g_{Mg-HCP}^{0} \quad (4.9)$$

Dans cette expression, seule la valeur d'énergie de Gibbs du pseudo-composant Mg :H a dû être déterminée grâce aux données expérimentales relatives à la solubilité d'hydrogène dans la phase HCP. Cette valeur est donnée par l'expression suivante :

$$g_{Mg:H}^{0} = g_{Mg-HCP}^{0} + g_{H-solide}^{0} + A + BT \quad (4.10)$$

L'énergie de Gibbs de l'hydrogène à l'état solide a été déterminée approximativement dans le travail de Fortin (Fortin 2003). Cette valeur est présentée au Tableau 4-8. En théorie, il aurait été souhaitable de déterminer une autre énergie de Gibbs pour l'hydrogène solide dans cette phase puisque la structure de l'aluminium (structure CFC) est différente de celle du magnésium (structure HCP). Cependant, comme il s'agit d'une valeur très approximative, il a été jugé suffisant d'utiliser la même valeur d'énergie de Gibbs. À noter qu'il n'a pas été nécessaire d'introduire de termes d'énergie en excès dans la fonction de la phase HCP pour reproduire les données thermodynamiques disponibles.

Trois groupes se sont intéressés à la solubilité d'hydrogène dans le magnésium solide soit Koeneman et Metcalfe (Koeneman et Metcalfe 58), Watanabe *et al.* (Watanabe, Huang, et Komatsu 76b) et Shapovalov *et al.* (Shapovalov, Serdyuk, et Semik 81). Tous ces auteurs ont utilisé la technique de Sieverts modifiée avec encapsulation du magnésium dans un une feuille d'acier. Un poids égal a donc été attribué à toutes ces valeurs expérimentales lors de l'optimisation thermodynamique.

Finalement, l'énergie de Gibbs du composé $MgH_{2(s)}$ a été réévaluée afin de tenir compte des données récentes publiées dans la littérature par *Wolf et al.* (Wolf, Bohmhammel, et Wolf 98) et Bogdanovic *et al.* (Bogdanovic, Bohmhammel, Christ, Reiser, Schlichte, Vehlen et al. 99). Ces données n'ont pas été considérées dans le travail de Fortin (Fortin 2003) et permettent d'obtenir une expression plus précise de la capacité calorifique, de l'enthalpie de formation ainsi que l'entropie de formation de ce composé. Un calorimètre adiabatique a été utilisé afin de déterminer la capacité calorifique du $MgH_{2(s)}$ entre 15K et 300K, ce qui a permis à *Wolf et al.* (Wolf, Bohmhammel, et Wolf 98) de calculer la valeur de l'entropie de formation standard du MgH_2(s) à 298K. Bogdanovic *et al.* (Bogdanovic, Bohmhammel, Christ, Reiser, Schlichte, Vehlen et al. 99) ont quant à eux obtenu l'enthalpie de formation de ce composé grâce à une analyse calorimétrique différentielle. Ce groupe a aussi mesuré les pressions de décomposition de cet hydrure pour différentes températures en utilisant une technique de mesure de la pression d'hydrogène à l'intérieur d'un cylindre en acier inoxydable clos et chauffé par infrarouge. Ces données sont présentées à la Figure 4-14 avec celles de Stampfer *et al.* (Stampfer, Holley, et Suttle 60), qui ont utilisé une technique très similaire à celle de Bogdanovic *et al.* (Bogdanovic, Bohmhammel, Christ, Reiser, Schlichte, Vehlen et al. 99) pour mesurer cette propriété thermodynamique. Gross *et al.* (Gross, Spatz, Zuettel, et Schlapbach 97) se sont aussi intéressés à la pression de dissociation du MgH_2(s) dans la région biphasée et ont utilisé un appareillage de Sieverts automatisé pour déterminer les pressions d'équilibre.

Les figures suivantes présentent le résultat de l'optimisation thermodynamique qui a été réalisée pour la phase liquide, la phase HCP ainsi que l'hydrure MgH_2. Les paramètres thermodynamiques associés à ces différentes phases sont présentés aux tableaux 4-8 à 4-10.

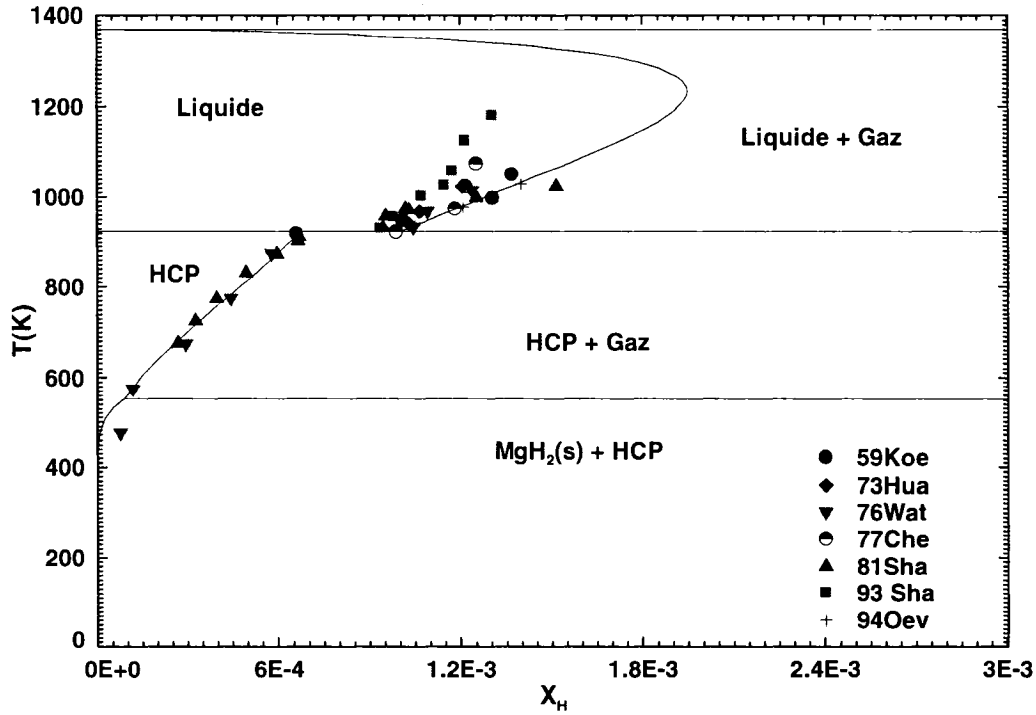


Figure 4-13: Diagramme de phases calculé du système Mg-H, $P(H_2)$=1atm

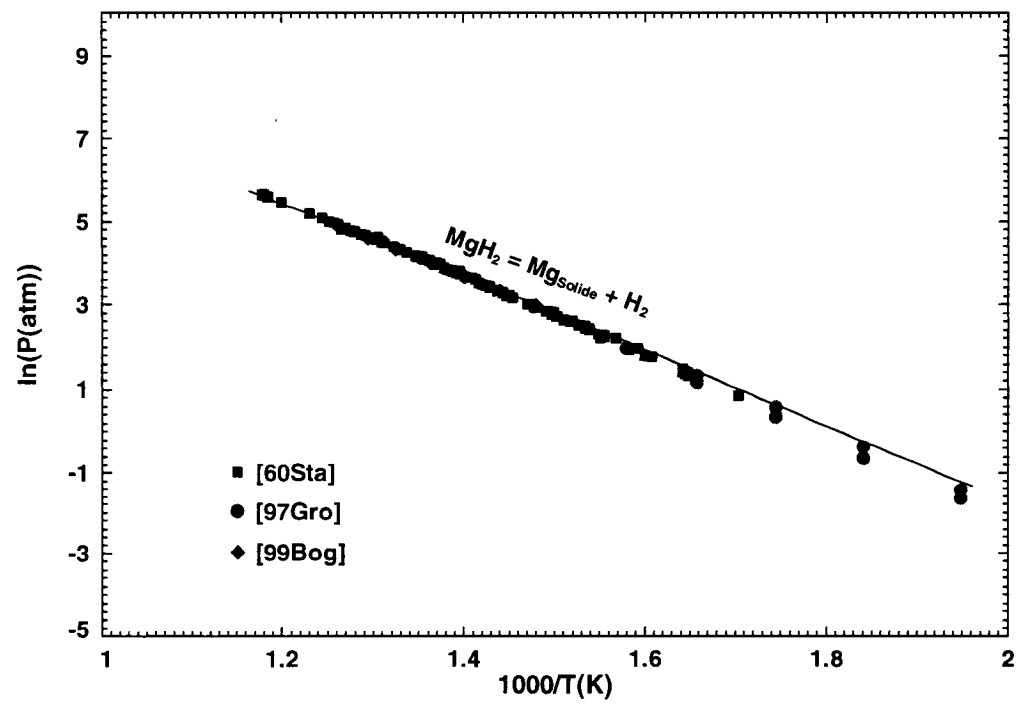


Figure 4-14: Pression de décomposition du MgH_2(s) vs 1000/T

Tableau 4-8: Paramètres thermodynamiques de la phase solide Mg-HCP contenant H

Paramètre thermodynamique	Valeur
$g^0_{H,Solide}$	$64337 + 119{,}9T - 20{,}79T\ln T \frac{J}{mol}$ [2006For]
$g^0_{Mg:H}$	$g^0_{Mg-HCP} + g^0_{H-solide} - 26777{,}6 + 58{,}576T \frac{J}{mol}$

Tableau 4-9: Paramètres thermodynamiques du composé MgH_2(Solide)

Paramètre thermodynamique	Valeur	Référence
$H^0_{298.15K}$	$-74000 \frac{J}{mol}$	[99Bog][11]
$S^0_{298.15K}$	$30{,}64 \frac{J}{mol * K}$	[99Bog]
C_p	$\left(2{,}8711 + 0{,}11061T + \frac{68611}{T^2}\right) \frac{J}{mol * K}$	[99Bog]

Tableau 4-10: Paramètres thermodynamiques du liquide Mg-H

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z^{Mg}_{Mg-H}	6
Z^{H}_{Mg-H}	6
Δg^{00}_{Mg-H}	$(-17757-0{,}544T) \frac{J}{mol}$

[11] (Bogdanovic, Bohmhammel, Christ, Reiser, Schlichte, Vehlen et al. 99)

4.1.5 Solubilité d'hydrogène dans le cuivre liquide

Le cuivre est, d'un point de vue technologique, un élément d'alliage des plus importants utilisé dans les alliages d'aluminium. Cet élément permet d'effectuer des traitements thermiques de durcissement structural par précipitation de différentes phases intermétalliques (phases θ, θ', θ'', G.P et phase ternaire $CuMgAl_2$) à l'intérieur de la matrice d'aluminium, ce qui améliore considérablement les propriétés mécaniques des alliages ainsi conçus. Il importe donc d'étudier le comportement de l'hydrogène face à cet élément.

Cinq groupes se sont intéressés à la solubilité d'hydrogène dans le cuivre liquide [(Sieverts 12), (Rontgen et Moller 34), (Bever et Floe 44), (Weinstein et Elliott 63b) et (Schenck et Lange 66)]. Un résumé des différents paramètres opératoires utilisés par les auteurs pour effectuer les mesures est présenté au Tableau 4-13. Sieverts (Sieverts 12) a été le premier à réaliser des mesures pour cet élément. En comparant les valeurs obtenues par cet auteur avec l'ensemble des autres données expérimentales, on remarque que la solubilité d'hydrogène dans le cuivre liquide semble légèrement surestimée. En analysant l'article de cet auteur, on remarque que contrairement aux autres auteurs, Sieverts (Sieverts 12) n'utilise pas un système de refroidissement à l'eau afin d'empêcher la diffusion d'hydrogène à travers l'enceinte réactionnelle de quartz, ce qui pourrait expliquer les valeurs de solubilité plus élevées. La technique de chauffage des échantillons ainsi que le temps nécessaire pour obtenir les conditions d'équilibre ne sont par ailleurs pas précisés, ce qui peut également influencer le phénomène de diffusion à travers les parois de quartz. Les résultats de Sieverts (Sieverts 12) n'ont donc pas été considérés dans l'optimisation des paramètres d'interactions binaires pour la phase liquide.

Pour ce qui est des autres auteurs, les montages expérimentaux sont très similaires et il n'a pas été possible de privilégier un auteur en particulier. À noter qu'une autre considération importante qui a été amenée dans les articles de ces auteurs est liée à l'importance de désoxyder le métal liquide utilisé pour déterminer la solubilité d'hydrogène. Tous ces auteurs s'accordent pour dire qu'il est essentiel de traiter le métal à l'aide d'un agent réducteur (généralement l'hydrogène) avant d'effectuer des mesures de manière à s'assurer que l'oxygène ne soit pas présent en solution. Bever et Floe (Bever et Floe 44) mentionnent finalement que le gaz de référence n'influence pas significativement la mesure du volume chaud. Les tests réalisés avec l'argon et l'hélium permettent en effet d'obtenir une relation linéaire entre la pression à l'intérieur du volume chaud en fonction de la température, ce qui implique que ces deux gaz ne sont pas solubles dans le cuivre liquide. En ce qui concerne la solubilité d'hydrogène dans le cuivre solide, Fortin (Fortin 2003) a encore une fois réalisé une analyse satisfaisante. Il n'a donc pas été jugé nécessaire de refaire l'analyse des données expérimentales obtenues par les différents auteurs pour cette phase. Les paramètres thermodynamiques obtenus par Fortin (Fortin 2003) sont présentés au Tableau 4-12.

L'hydrure de cuivre n'a quant à lui pas été modélisé dans ce travail puisqu'il n'est stable qu'à très hautes pressions d'hydrogène. Selon Tkacz et Burtovyy (Tkacz et Burtovyy 2004), la pression de décomposition à 298K de l'hydrure de cuivre est en effet de l'ordre de 82,9 atm. Comme ces pressions d'hydrogène ne sont jamais atteintes dans des conditions normales de mise en alliage, il n'est pas nécessaire dans ce travail de modéliser cet hydrure qui ne sera jamais stable aux conditions d'équilibres étudiées. Les figures suivantes présentent donc le résultat de l'optimisation thermodynamique du système Cu-H qui a été réalisée. Les paramètres thermodynamiques du modèle pour la phase liquide obtenus dans ce travail sont quant à eux présentés au Tableau 4-11.

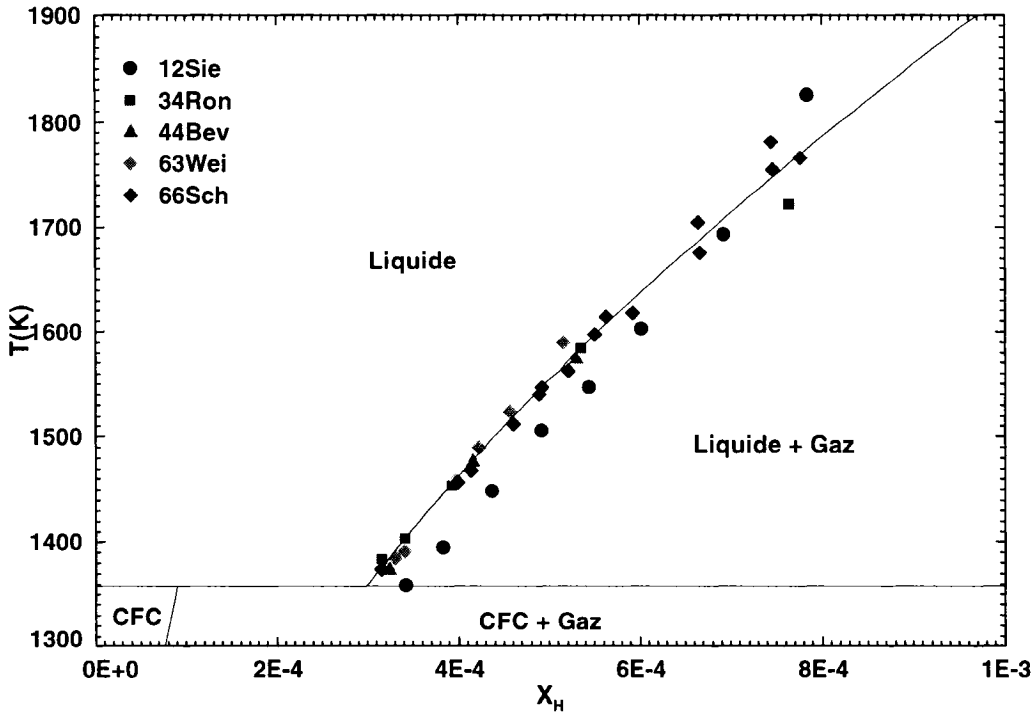


Figure 4-15: Solubilité de H dans Cu(liq.) vs T, $P(H_2)$=1atm

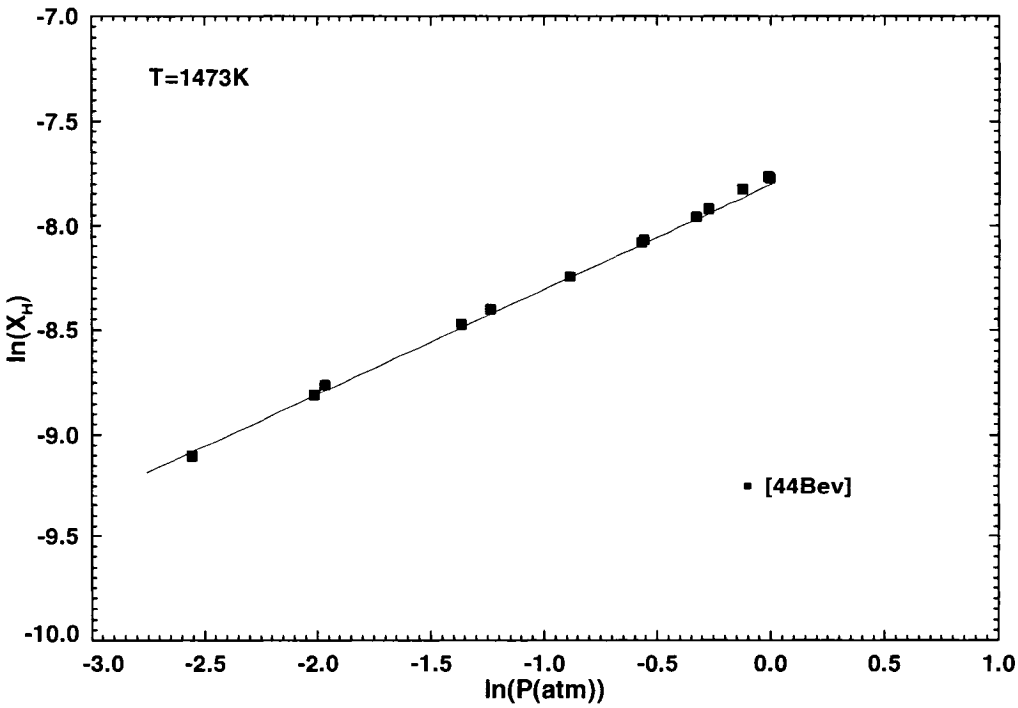


Figure 4-16: Solubilité de H dans Cu(liq.) vs $ln(P(H_2))$, T=1473K

Tableau 4-11: Paramètres thermodynamiques du liquide Cu-H

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z_{Cu-H}^{H}	2
Z_{Cu-H}^{Cu}	2
Δg_{Cu-H}^{00}	$-(34895{,}8+3{,}99T)\frac{J}{mol}$

Tableau 4-12: Paramètres thermodynamiques de la solution Cu-CFC contenant H

Paramètre thermodynamique	Valeur
g_{Cu-CFC}^{0}	[93Din][12]
g_{H-CFC}^{0}	$64337 + 119{,}9T - 20{,}79T\ln T \frac{J}{mol}$ [2003For]
A+BT	$-322187 + 7{,}7404T \frac{J}{mol}$ [2003For]

Deux points majeurs doivent être traités suite à la présentation des figures et des paramètres thermodynamiques obtenus pour ce système. Le premier point concerne le mécanisme de mise en solution de l'hydrogène dans le cuivre liquide. En analysant la pente de la courbe présentée à la Figure 4-16, on est en mesure de confirmer que le mécanisme de mise en solution d'hydrogène dans le cuivre liquide est bien celui où l'hydrogène se présente sous forme monoatomique dans la solution liquide. Une pente de 1/2 sur un tel graphique indique en effet que l'hydrogène est en solution dans la phase liquide sous forme monoatomique. L'autre point à discuter concerne le choix des nombres de coordination du système binaire Cu-H. Comme il le sera expliqué plus loin dans ce travail, le choix des nombres de coordination des systèmes binaires a été réalisé à partir des mesures de solubilité d'hydrogène des systèmes multicomposants. Il aurait été possible de réaliser une optimisation thermodynamique identique de ce système en utilisant des nombres de coordination Z_{Cu-H}^{Cu} et Z_{Cu-H}^{H} différents. Cependant, ces nombres de coordination ont un effet direct sur la prédiction de la solubilité d'hydrogène des systèmes multicomposants.

[12] (Dinsdale 93)

Tableau 4-13: Paramètres opératoires utilisés pour effectuer les mesures du système Cu-H

Auteur	Gaz de référence	Type de creuset	Type de chauffage	Temps d'équilibre	Volume chaud	Quantité de métal
Technique de Sieverts						
(Rontgen et Moller 34)	-	-	-	-	-	-
(Sieverts 12)	Ar	Al_2O_3	-	-	-	100g
(Bever et Floe 44)	Ar/He	Al_2O_3	Induction	-	20cc	120-215g
(Weinstein et Elliott 63b)	He	Al_2O_3	Induction	5 minutes	60 cc	-
(Schenck et Lange 66)	He	Al_2O_3	Induction	20 minutes	40-50cc	150g

4.1.6 Solubilité d'hydrogène dans le nickel

Le nickel est un élément d'alliage qui peut être utilisé afin de former, en présence d'aluminium et de fer, un intermétallique, le Al_9FeNi, qui permet d'améliorer les propriétés de résistance mécanique à chaud de l'alliage (ex. : alliage 2618). Sans présence de fer, le nickel réagit avec l'aluminium pour former l'intermétallique Al_3Ni.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la solubilité d'hydrogène dans le nickel tant à l'état solide [(Sieverts 12) et (Luckemeyer-Hasse et Schenck 32)] qu'à l'état liquide [(Sieverts 12), (Luckemeyer-Hasse et Schenck 32), (Busch et Dodd 60), (de Kazinczy et Lindberg 60), (Weinstein et Elliott 63a), (Bagshaw et Mitchell 66), (Nozaki, Banya, Fuwa, Matoba, et Ono 66), (Lange et Schenck 69b), (Gel'd, Kostina, Baum, et Kurochkin 71), (Blossey et Pehlke 71), (Levin, Kostina, Petrushevskii, Gel'd, et Kurochkin 73b) et (Levin 74)]. Tout comme pour les autres systèmes, un résumé des techniques expérimentales utilisées par les auteurs ayant travaillé sur ce système est présenté à la fin de cette section. Le haut point de fusion du nickel (de l'ordre de 1450°C) fait en sorte que les expériences faites pour ce métal liquide sont fortement sujettes au phénomène de diffusion d'hydrogène à travers l'enceinte de quartz. Ceci explique la raison pour laquelle la plupart des auteurs utilisent un montage entièrement refroidi à l'eau afin de minimiser ce phénomène.

Bagshaw et Mitchell (Bagshaw et Mitchell 66) sont les premiers auteurs a avoir observé une différence dans l'évaluation du volume chaud en fonction du gaz de référence utilisé, ceci résultant de l'importante température à laquelle sont réalisées les expériences et qui favorise l'apparition de forts gradients thermiques à l'intérieur du bulbe d'absorption. Dans cet article, on indique que l'hélium devrait être privilégié comme gaz de référence étant donné la conductivité thermique semblable à celle de l'hydrogène. Bagshaw et Mitchell (Bagshaw et Mitchell 66) ainsi que Blossey et

Pehlke (Blossey et Pehlke 71) indiquent finalement que la quantité variable d'oxygène présente dans le métal liquide selon les différentes études expérimentales pourrait expliquer l'importante variation entre les données expérimentales disponibles dans la littérature. Nozaki *et al.* (Nozaki, Banya, Fuwa, Matoba, et Ono 66) notent pour leur part que la chaux pure n'absorbe pratiquement pas d'hydrogène comparativement à plusieurs autres oxydes (Al_2O_3, BeO et MgO), ce qui en fait un bon candidat pour contenir le nickel liquide en fusion.

Pour ce qui est de la solubilité de l'hydrogène dans la phase CFC, Sieverts (Sieverts 12) ainsi que Luckemeyer-Hasse et Schenk (Luckemeyer-Hasse et Schenck 32) ont obtenu des résultats similaires pour une large gamme de température (500K à 1673K). La phase solide CFC du nickel a été modélisée de la même manière que Fortin (Fortin 2003). Il a en effet été supposé que l'hydrogène présent dans la phase CFC va occuper les sites octaédriques de la maille. Or, il y a un site octaédrique par atome dans la maille CFC, ce qui fait en sorte que l'équation de l'énergie libre de Gibbs de la phase CFC est la suivante :

$$g = y_{Ni}^{I} y_{Va}^{II} g_{Ni:Va}^{0} + y_{Ni}^{I} y_{H}^{II} g_{Ni:H}^{0} + RT\left(y_{Va}^{II} \ln\left(y_{Va}^{II}\right) + y_{H}^{II} \ln\left(y_{H}^{II}\right)\right) + g^{E} \tag{4.11}$$

Avec

$$g_{Ni:Va}^{0} = g_{Ni-CFC}^{0} \tag{4.12}$$

En supposant que le terme d'énergie en excès est nul, il ne reste alors qu'à fixer l'énergie libre du pseudo-composant Ni :H du « *Compound Energy Formalism* ». Cette énergie est exprimée sous la forme suivante :

$$g_{Ni:H}^{0} = g_{Ni,CFC}^{0} + g_{H,solide}^{0} + A + BT \tag{4.13}$$

Les paramètres A et B de l'expression précédente sont présentés au Tableau 4-15 et ont été obtenus par lissage des points expérimentaux de solubilité d'hydrogène. La Figure 4-17 présente quant à elle le résultat de cette optimisation thermodynamique. À noter que l'hydrure de nickel (NiH) solide n'est stable que pour de hautes pressions d'hydrogène (de l'ordre du GPa), ce qui fait en sorte que la modélisation de cette phase n'a pas été nécessaire pour ce travail.

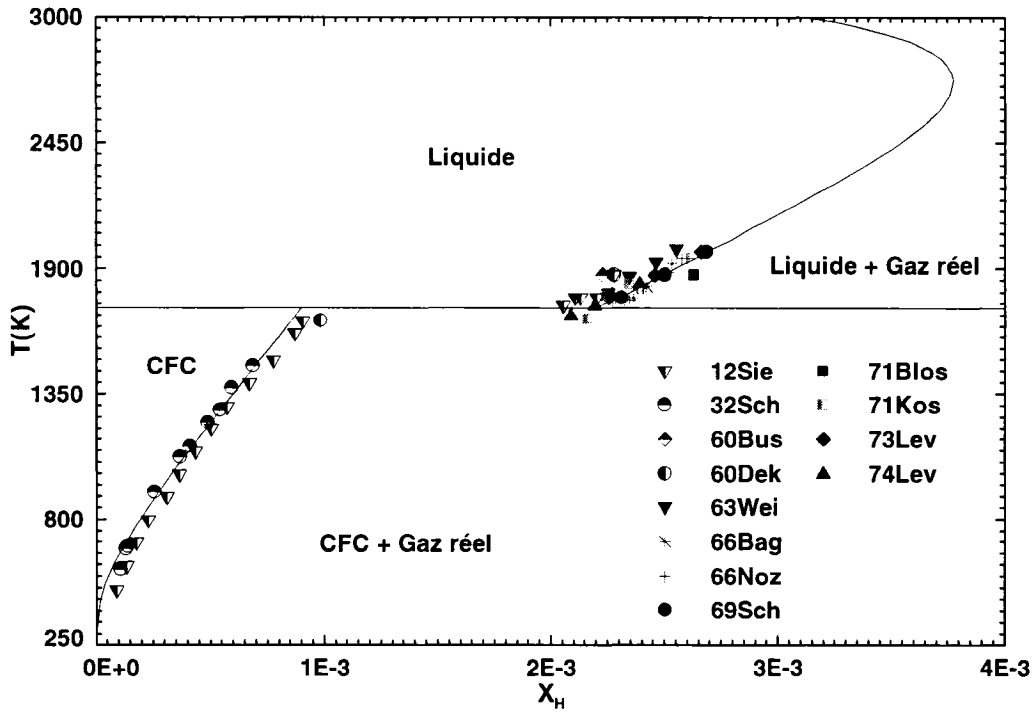


Figure 4-17: Solubilité de H dans Ni vs T, $P(H_2)=1atm$

Tableau 4-14: Paramètres thermodynamiques du liquide Ni-H

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z^{H}_{Ni-H}	2
Z^{Ni}_{Ni-H}	2
Δg^{00}_{Ni-H}	$(-59258+8,73T)\frac{J}{mol}$

Tableau 4-15: Paramètres thermodynamiques de la phase solide CFC contenant H

Paramètre thermodynamique	Valeur
$g^{0}_{Ni:H}$	$g^{0}_{Ni-CFC} + g^{0}_{H-solide} - 56860{,}56 + 10{,}0416T \frac{J}{mol}$

Tableau 4-16: Paramètres opératoires utilisés pour effectuer les mesures du système Ni-H

Auteur	Gaz de référence	Type de creuset	Type de chauffage	Temps d'équilibre	Volume chaud	Quantité de métal
(Sieverts 12)	Ar	Al_2O_3				
(Luckemeyer-Hasse et Schenck 32)	He	Al_2O_3	Induction	20min	40-50cc	150g
(Busch et Dodd 60)	He	Al_2O_3	Induction	-	-	-
(de Kazinczy et Lindberg 60)	Ar/He	Al_2O_3	Induction	15min	60-77cc	50g
(Weinstein et Elliott 63b)	He	Al_2O_3	Induction	5min	60cc	-
(Bagshaw et Mitchell 66)	Ar/He	Al_2O_3	Induction	-	-	100g
(Nozaki, Banya, Fuwa, Matoba, et Ono 66)	He	CaO	Induction	20min	300cc	50g
(Lange et Schenck 69a)	He	Al_2O_3	Induction	-	-	100g
(Blossey et Pehlke 71)	He	-	-	-	-	-
(Gel'd, Kostina, Baum, et Kurochkin 71)	He	Al_2O_3	Induction	-	-	-
(Levin, Kostina, Petrushevskii, Gel'd, et Kurochkin 73b)	He	Al_2O_3	Induction	-	160cc	-
(Levin 74)	He	Al_2O_3	Induction	-	160cc	-

4.1.7 Solubilité d'hydrogène dans le zinc

Le zinc, lorsqu'ajouté avec le magnésium, permet de créer les alliages d'aluminium présentant les propriétés mécaniques les plus élevées. Il s'agit de la gamme d'alliages de la série 7000. Les zones de Guinier-Preston (état métastable de l'intermétallique $MgZn_2$ pour les alliages de la série 7000) qui précipitent suite au vieillissement de l'alliage vont induire un champ de contraintes relativement important à l'intérieur de la matrice d'aluminium. Ceci permet alors de réduire le mouvement des dislocations à l'intérieur du matériau, augmentant ainsi les propriétés mécaniques de l'alliage.

Un seul article rapporte la solubilité expérimentale de l'hydrogène dans le zinc liquide (Mogilatenko, Chernega, et Vashchenko 81). Ces auteurs donnent toutefois très peu d'informations quant aux manipulations qui ont été faites afin d'obtenir les résultats expérimentaux qu'ils présentent dans leur article. Les auteurs indiquent seulement la technique qui a été utilisée afin de déterminer le coefficient de diffusion d'hydrogène dans le zinc grâce à l'utilisation d'un capillaire et au barbotage d'hydrogène dans le métal liquide. Rien n'est toutefois mentionné sur la manière dont ont été obtenues les valeurs de solubilité d'hydrogène. La qualité de ces valeurs est évidemment très questionnable, d'autant plus que le zinc est un élément très volatil, ce qui rend les manipulations plus difficiles à exécuter. Cependant, comme il s'agit des seules données disponibles pour cet élément, il a été jugé pertinent de se servir de ces données expérimentales afin de déterminer les paramètres d'interactions Zn-H pour la phase liquide. Voici le résultat de cette optimisation. À noter que le point à haute température obtenue par Mogilatenko *et al.* (Mogilatenko, Chernega, et Vashchenko 81) ne semble pas avoir été influencé par les vapeurs de zinc, ce qui expliquerait la raison pour laquelle la solubilité prédite par le modèle à 1atm de pression totale est sous-estimée.

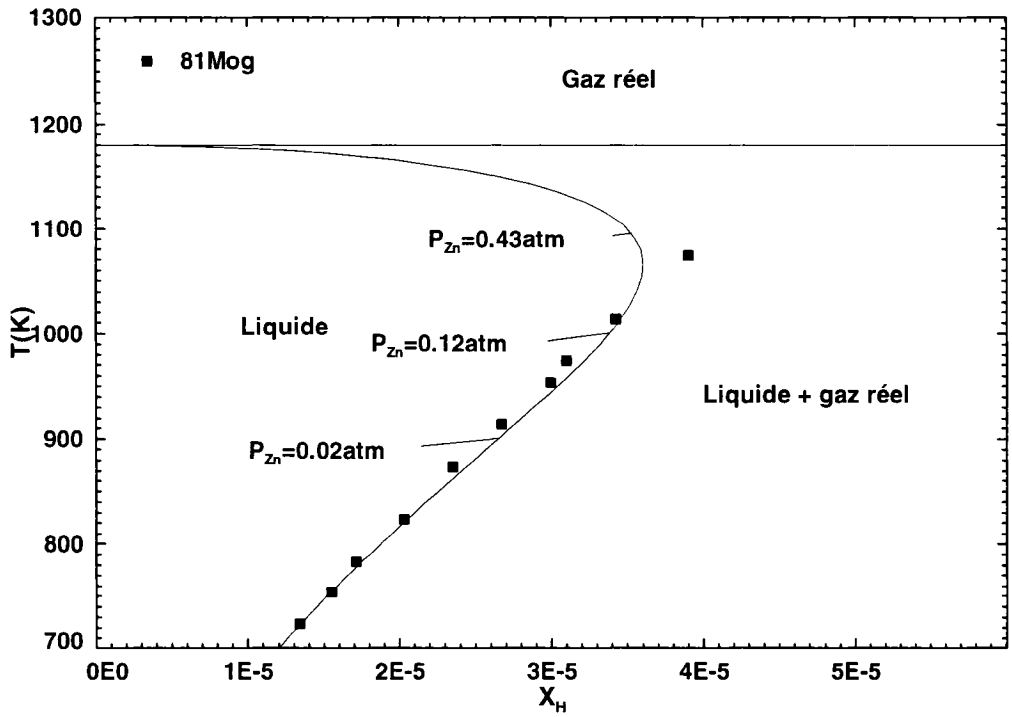


Figure 4-18: Solubilité de H dans Zn(liq.) vs T, P_{totale}=1atm

Tableau 4-17: Paramètres thermodynamiques du liquide Zn-H

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z^{H}_{Zn-H}	6
Z^{Zn}_{Zn-H}	6
Δg^{00}_{Zn-H}	$(-18752+10{,}39T)\frac{J}{mol}$

4.1.8 Solubilité d'hydrogène dans le fer

Le fer n'est pas considéré comme un élément utile pour les alliages d'aluminium. En fait, il s'agit d'un élément indésirable puisqu'il a tendance à former des intermétalliques ternaires avec les éléments qui permettent d'effectuer des traitements thermiques de durcissement structural. On tente donc de limiter au maximum sa présence dans les alliages d'aluminium. Il importe cependant de savoir si cet élément a une influence notable sur la solubilité d'hydrogène des alliages d'aluminium. Par ailleurs, la recherche scientifique sur le fer et ses alliages est beaucoup plus complète que celle réalisée sur les alliages d'aluminium. La solubilité d'hydrogène a en effet été mesurée expérimentalement pour de nombreux systèmes multicomposants contenant du fer. Ces systèmes sont très utiles puisqu'ils permettent de valider le modèle thermodynamique qui a été développé dans le cadre de ce travail.

De nombreux auteurs se sont intéressés à la solubilité d'hydrogène dans le fer liquide [(Busch et Dodd 60), (Weinstein et Elliott 63a), (Ginji, Matoba, et Ono 64), (Bagshaw, Engledow, et Mitchell 65), (Nozaki, Banya, Fuwa, Matoba, et Ono 66), (Schenck et Lange 66), (Fukuda, Sugiyama, Furukawa, et Kato 70), (Blossey et Pehlke 71), (Banya et Fuwa 74) et (Levin 74)]. Un résumé des techniques expérimentales utilisées par les différents auteurs est présenté au Tableau 4-19. L'information la plus importante pour ce système vient du travail effectué par Ginji *et al* (Ginji, Matoba, et Ono 64). En plus de déterminer la solubilité d'hydrogène dans le fer liquide, ces auteurs se sont aussi intéressés à l'influence des différents paramètres opératoires du montage de Sieverts afin de déterminer les conditions optimales permettant de réaliser les meilleures mesures expérimentales. Deux paramètres ont été étudiés dans cet article soient le type de gaz de référence utilisé ainsi que la taille du volume chaud au dessus du métal liquide. La Figure 4-19 présente l'ensemble des données expérimentales qui ont été obtenues dans cet article ainsi que les valeurs expérimentales de tous les autres auteurs

de la littérature. Les valeurs de solubilité d'hydrogène les plus faibles ont été obtenues avec l'hélium comme gaz de référence et en utilisant un grand volume chaud, de l'ordre de 45ml. À l'opposé, les valeurs les plus élevées ont été obtenues avec l'argon comme gaz de référence et en utilisant un petit volume chaud, soit 30ml. On note que les auteurs privilégient l'hélium comme gaz de référence pour les raisons qui ont été énoncées dans les sections précédentes. Il est aussi clairement indiqué que des petits volumes chauds sont préférables puisqu'ils limitent l'erreur de mesure et réduisent l'effet du gradient thermique présent dans le gaz. On mentionne aussi qu'une chute de température de l'ordre de quelques degrés est observée lors de l'introduction d'un gaz au dessus du métal liquide. Il est donc clair qu'il y a un échange de chaleur important entre le métal liquide et l'environnement puisque la chaleur nécessaire pour chauffer le gaz contenu dans le volume chaud est extrêmement petite. Ceci est dû au fait que le nombre de moles de gaz au dessus du métal liquide pour 1 atmosphère de pression totale est très petit pour les volumes chauds utilisés (typiquement 50cc). Ceci vient encore une fois valider l'hypothèse de la présence d'un gradient thermique dans le volume chaud qui va influencer la mesure de solubilité d'hydrogène.

Nozaki *et al.* (Nozaki, Banya, Fuwa, Matoba, et Ono 66) ont aussi fait des observations intéressantes relativement à la mise en solution d'hydrogène dans différents creusets. Ils ont en effet remarqué que plusieurs oxydes (BeO, Al_2O_3 et MgO) utilisés comme creuset ont tendance à absorber de l'hydrogène de façon non négligeable à des températures de l'ordre de 1600°C, ce qui fausse évidemment les résultats expérimentaux. Pour pallier à ce problème, les auteurs utilisent un creuset de CaO très pur qui ne semble pas dissoudre d'hydrogène. Ces auteurs ont également effectué plusieurs mesures pour une même température, ce qui permet d'apprécier l'ordre de grandeur de l'erreur qui peut être obtenue avec un tel montage sur les solubilités d'hydrogène. Il est intéressant de constater que la variabilité des mesures qu'obtiennent ces auteurs est semblable à celle que l'on retrouve pour l'ensemble des points expérimentaux de tous les auteurs. Finalement, Kato *et al.* (Fukuda, Sugiyama,

Furukawa, et Kato 70) ont été les seuls auteurs à étudier le comportement de la solubilité de l'hydrogène en fonction de sa pression au dessus du métal liquide. La mise en solution d'hydrogène sous forme monoatomique semble valide si l'on considère l'ensemble des points expérimentaux présentés par ces auteurs. La Figure 4-20 présente ces résultats. Les paramètres thermodynamiques utilisés pour modéliser la phase liquide sont quant à eux présentés au Tableau 4-18.

Tableau 4-18: Paramètres thermodynamiques du liquide Fe-H

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z^{H}_{Fe-H}	6
Z^{Fe}_{Fe-H}	6
Δg^{00}_{Fe-H}	$(-16613{,}8+2{,}845T)\frac{J}{mol}$

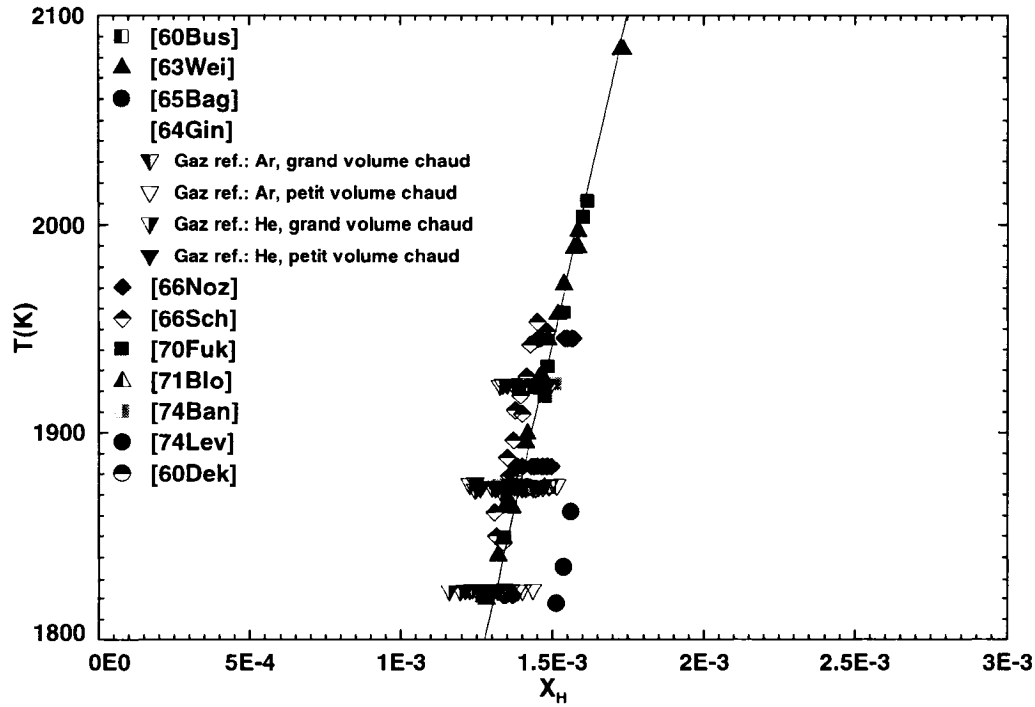


Figure 4-19 : Solubilité de H dans Fe(liq.) vs T, $P(H_2)$= 1atm

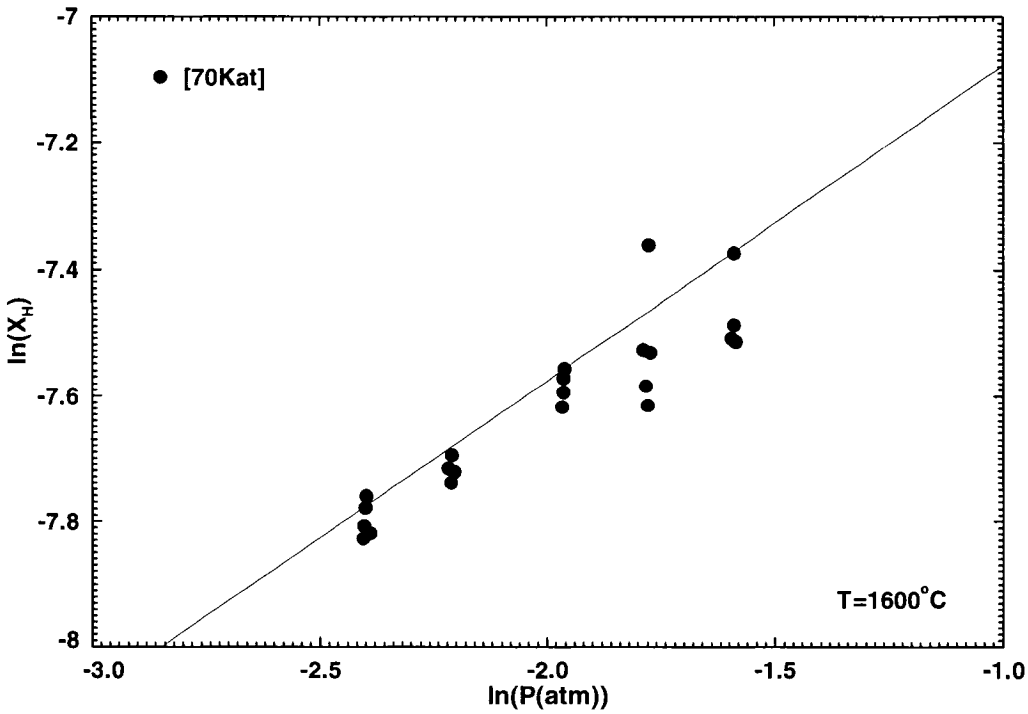


Figure 4-20: Solubilité de H dans Fe(liq.) vs ln($P(H_2)$), T=1600°C

Tableau 4-19: Paramètres opératoires utilisés pour effectuer les mesures du système Fe-H

Auteur	Gaz de référence	Type de creuset	Type de chauffage	Temps d'équilibre	Volume chaud	Quantité de métal
(Luckemeyer-Hasse et Schenck 32) (Busch et Dodd 60)	He	Al_2O_3	Induction	-	-	-
(de Kazinczy et Lindberg 60)	Ar/He	Al_2O_3	Induction	15min	60-77cc	50g
(Weinstein et Elliott 63b)	He	Al_2O_3	Induction	5min	60cc	-
(Ginji, Matoba, et Ono 64)	Ar/He	ThO_2	Induction	30min	30-50cc	30g
(Bagshaw, Engledow, et Mitchell 65)	Ar/He	Al_2O_3	Induction	-	-	100g
(Nozaki, Banya, Fuwa, Matoba, et Ono 66)	He	CaO	Induction	20min	300cc	50g
(Schenck et Lange 66)	He	Al_2O_3	Induction	-	-	100g
(Fukuda, Sugiyama, Furukawa, et Kato 70)	He	ThO_2/Al_2O_3	Induction	60 min	30cc	200g
	He	Al_2O_3	Induction	30min	45-50cc	50g
(Banya et Fuwa 74)	He	-	-	-	-	-
(Blossey et Pehlke 71)	He	Al_2O_3	Induction	-	160cc	-
(Levin 74)						

4.1.9 Solubilité de H dans Na liquide

Le sodium peut être jugé comme une impureté à traiter provenant de l'élaboration du métal de base (transfert de sodium du bain cryolithique vers l'aluminium liquide lors de l'électrolyse) ou comme un élément d'alliage permettant de modifier la structure aciculaire du silicium. Cependant, bien que la présence de cet élément soit souhaitable afin de modifier la structure eutectique des alliages Al-Si de fonderie, on limite la quantité de sodium dans les alliages d'aluminium à des centaines de ppm seulement.

San Martin et Manchester (San-Martin et Manchester 90) ont fait une revue exhaustive de la littérature relativement au système Na-H. Le lecteur est donc convié à se référer à cet article pour une analyse plus approfondie des valeurs expérimentales disponibles pour ce système. L'optimisation thermodynamique du système Na-NaH a été réalisée avec une quantité de données expérimentales relativement limitée. En effet, un seul groupe a étudié les pressions d'hydrogène en équilibre avec les deux phases liquides conjuguées entre 650 et 900°C, soit celui de Klostermeier et Franck (Klostermeier et Franck 82). Du sodium a alors été encapsulé dans une capsule de fer ultra pur afin de réaliser les mesures de pressions d'hydrogène en équilibre avec les deux phases liquides.

L'encapsulation du sodium est essentielle puisque la tension de vapeur de ce métal aux températures étudiées est énorme. Le sodium est donc confiné à l'intérieur de la capsule de métal et l'hydrogène peut aisément diffuser à l'intérieur de la capsule. En ajoutant successivement de petites quantités d'hydrogène dans une enceinte préalablement sous vide pour une température fixe et en attendant suffisamment longtemps pour que l'équilibre s'établisse, on arrive à une composition chimique de la phase liquide contenue dans la capsule de fer où l'ajout subséquent d'hydrogène ne modifie pas la pression totale du système. Il s'agit d'une région biphasée comprenant

une phase liquide riche en sodium et une autre de composition chimique près de celle du NaH. On continue d'ajouter de l'hydrogène jusqu'à ce que la pression du système réaugmente brusquement. On obtient alors la composition chimique des deux liquides immiscibles pour la température étudiée. Les valeurs expérimentales de ce groupe sont présentées à la Figure 4-21 et à la Figure 4-22. La lacune de miscibilité ainsi que les pressions d'hydrogène qui y sont associées permettent de déterminer les paramètres du modèle quasichimique modifié pour la phase liquide.

La procédure utilisée pour obtenir les paramètres de cette phase est similaire à celle qui a été présentée à la section 4.1.2 pour le système Li-LiH. Les paramètres thermodynamiques de la phase liquide sont présentés au Tableau 4-21. À noter que des nombres de coordination de 2 pour Z^{Na}_{Na-H} et Z^{H}_{Na-H} ont été utilisés. Ces nombres de coordination permettent de bien reproduire, avec le moins de paramètres thermodynamiques possibles, la lacune de miscibilité. Pour ce qui est des paramètres thermodynamiques du $NaH_{(s)}$, il a été convenu d'utiliser ceux compris dans **la base de données SGPS**[13]. L'entropie de formation a été légèrement modifiée par rapport à cette base de données afin de maintenir le point de fusion du $NaH_{(s)}$ expérimental pour les paramètres de la phase liquide déterminés à partir de la lacune de miscibilité. Cette correction est toutefois très mineure.

[13] www.crct.polymtl.ca

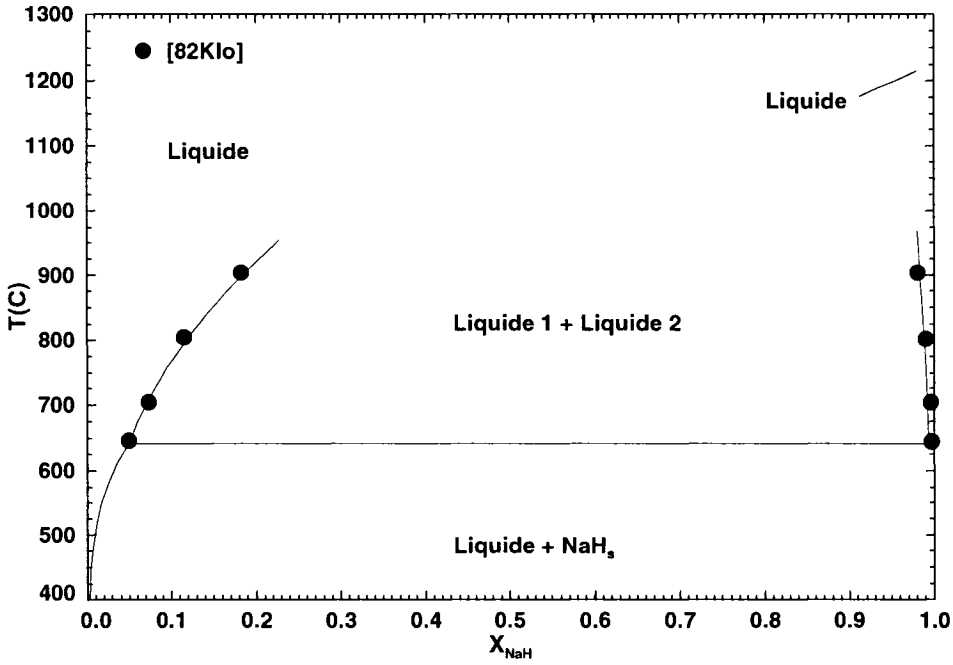


Figure 4-21: Diagramme de phases calculé du système Na-NaH (phase gazeuse non considérée)

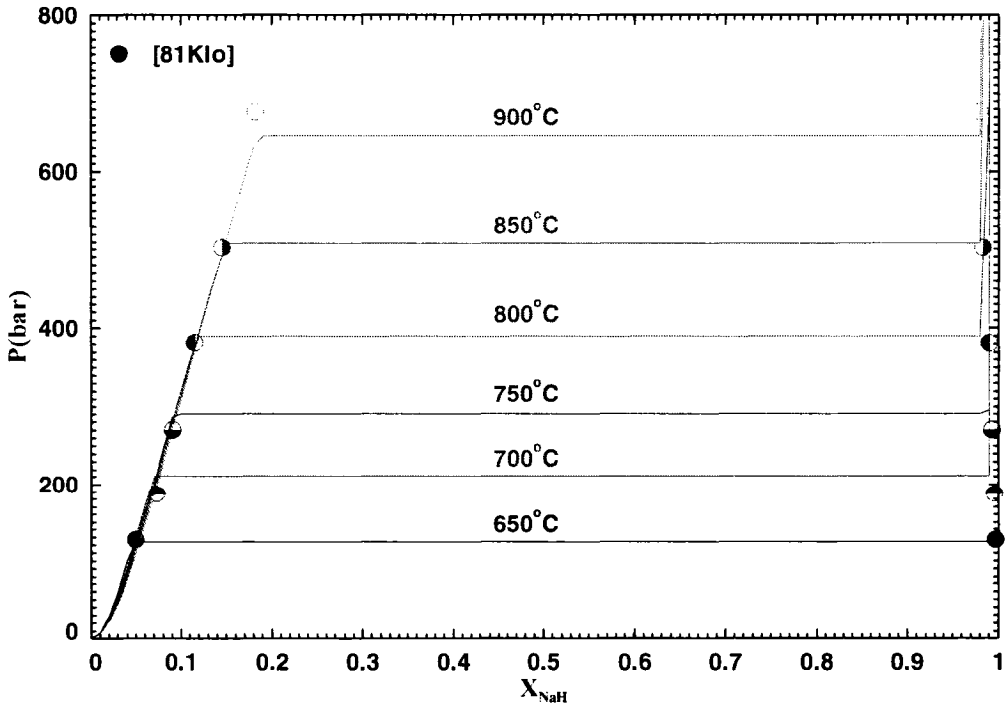


Figure 4-22: Variation de $P(H_2)$ de décomposition vs X_{NaH}

Tableau 4-20: Paramètres thermodynamiques du composé $NaH_{(s)}$

Paramètre thermodynamique	Valeur	Référence
$H^0_{298.15K}$	$-56380\frac{J}{mol}$	Base de données SGPS[14]
$S^0_{298.15K}$	$38{,}8\frac{J}{mol*K}$	Ce travail
C_p	$\left[\begin{array}{l}31{,}402+0{,}03532T-\frac{492139{,}1}{T^2}\\+7{,}491145E-9T^2\end{array}\right]\frac{J}{mol*K}$	Base de données SGPS

Tableau 4-21: Paramètres thermodynamiques du liquide Na-H

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z^H_{Na-H}	2
Z^{Na}_{Na-H}	2
Δg^{00}_{Na-H}	$(-105378{,}4+18{,}143T)\frac{J}{mol}$
Δg^{10}_{Na-H}	$(59260{,}4-5{,}345T)\frac{J}{mol}$
Δg^{20}_{Na-H}	$(-57527{,}1-3{,}058T)\frac{J}{mol}$
Δg^{30}_{Na-H}	$(32200{,}5-1{,}615T)\frac{J}{mol}$
Δg^{01}_{Na-H}	$30565{,}7\frac{J}{mol}$

[14] www.crct.polymtl.ca

4.2 Optimisation thermodynamique du système Al-Si

Une revue complète de la littérature portant sur le système Al-Si permet dans un premier temps de déterminer les différentes phases qui sont présentes dans ce système. Il s'agit en fait d'un système binaire relativement simple ne présentant que trois phases : le liquide, l'aluminium (structure cubique à faces centrées) et le silicium (structure diamant). Le diagramme d'équilibre présenté à la Figure 4-23 permet de voir le résultat de l'optimisation qui a été faite pour ces 3 phases. Cette figure permet de comparer les résultats obtenus suite à l'optimisation avec l'ensemble des valeurs expérimentales disponibles dans la littérature concernant les liquidus de l'aluminium et du silicium ainsi que le solidus de l'aluminium. La Figure 4-24 présente quant à elle un agrandissement du diagramme d'équilibre dans la région riche en aluminium, ce qui permet d'apprécier la modélisation du solvus qui a été faite dans ce travail pour la solution solide CFC.

Les données expérimentales présentées sur la Figure 4-23 proviennent de 4 techniques de mesures principalement : l'analyse thermique d'alliages par chauffage ou refroidissement lent [(Fraenkel 8), (Roberts 14), (Matsuyama 34), (Singer et Cottrell 46), (Craighead, Cawthorne, et Jaffee 55), (Kobayashi, Shingu, et Ozaki 76), (Hanna, Lu, et Hellawell 84)]; la mesure de la force électromotrice d'une cellule électrochimique (Berthon, Petot-Ervas, Petot, et Desre 69), (Schaefer et Gokcen 79), (Bonnet, Rogez, et Castanet 89); l'étude des pressions partielles d'espèces gazeuses au dessus d'alliages par la technique de flux d'effusion (Chatillon, Pattoret, et Drowart 75) et finalement la mesure de la variation de la résistivité électrique (Anastasiadis 29).

La technique expérimentale qui est la plus précise afin de déterminer le liquidus est probablement l'analyse thermique. En effet, la composition de l'alliage est fixée et on mesure directement les températures où sont observées les transformations de phases.

Les valeurs de liquidus obtenues par mesure de FEM et par quantification des flux d'effusion sont quant à elles des mesures indirectes puisqu'elles nécessitent généralement une interpolation des données expérimentales. La Figure 4-26 permettra de bien comprendre ce constat. Deux facteurs peuvent par ailleurs réduire la précision des analyses thermiques : la pureté des métaux de base utilisés pour obtenir les alliages-échantillons ainsi que la vitesse de refroidissement/chauffage à laquelle sont effectuées les mesures. Les données expérimentales de Fraenkel (Fraenkel 8) et Roberts (Roberts 14) n'ont pas été considérées dans ce travail dû au fait que les niveaux d'impuretés contenus dans l'aluminium et le silicium étaient trop importants, ce qui peut expliquer, en partie, la différence notable entre leurs résultats et ceux des auteurs qui ont été privilégiés dans cette étude soient Singer et Cottrell (Singer et Cottrell 46), Craighead *et al.* (Craighead, Cawthorne, et Jaffee 55) et Hanna *et al* (Hanna, Lu, et Hellawell 84).

Plusieurs informations thermodynamiques sont par ailleurs disponibles relativement à la phase solide CFC. L'analyse de la résistivité électrique [(Otani 26), (Anastasiadis 29), (Durer 40), (Kovacs-Csetenyi, Vassel, et Kovacs 66) et (Drits, Kadaner, et Kuz'mina 68)], l'étude de la dilatation thermique [(Losana 31) et (Borchers et Otto 42)], l'observation de diverses métallographies [(Gwyer, Phillips, et Mann 28), (Dix et Heath 27) et (Treadwell et Walti 42)], la corrélation entre la dureté et la microstructure (Glazov 61) ainsi que celle entre les propriétés mécaniques et les phases d'équilibre (Singer et Cottrell 46) ont permis de déterminer le solidus et le solvus de cette phase. À noter que les données expérimentales de Glazov (Glazov 61) n'ont pas été présentées sur cette figure puisque l'auteur n'indique pas la relation qui permet d'obtenir, à partir des mesures de dureté, le solidus. Les données récentes de Kovacs-Csetenyi *et al.* (Kovacs-Csetenyi, Vassel, et Kovacs 66) ainsi que celles de Drits *et al.* (Drits, Kadaner, et Kuz'mina 68) réalisées par mesure de résistivité électrique d'échantillons traités thermiquement et trempés ont été privilégiées dans cette étude. À noter que seuls les résultats de solubilité du silicium dans l'aluminium d'Aniastasiadis (Anastasiadis 29) s'écartent de façon notable du modèle proposé dans ce travail. Un temps de recuit trop

court empêchant l'atteinte de l'état d'équilibre des échantillons pourrait expliquer la surévaluation de la solubilité du silicium. Le modèle de la solution CFC de l'aluminium, pour tout métal « M » qui se substitue aux atomes d'aluminium est un modèle à deux sous-réseaux, soit $(Al,M)_1^I(Va)_1^{II}$. Il est essentiel d'introduire le sous-réseau II dans le modèle de cette solution, bien qu'il ne soit occupé dans le présent cas que de lacunes, de manière à modéliser éventuellement la mise en solution des atomes qui se positionnent sur des sites interstitiels de la structure CFC (ex. : H,C,B,N). L'énergie libre de Gibbs de la solution est alors :

$$g_{CFC} = y_{Al}^{I} y_{Va}^{II.} g_{Al:Va}^{0} + y_{M}^{I} y_{Va}^{II.} g_{M:Va}^{0} + RT\left[y_{Al}^{I} \ln\left(y_{Al}^{I}\right) + y_{M}^{I} \ln\left(y_{M}^{I}\right)\right] + g^{E} \qquad (4.14)$$

La température de la réaction eutectique de ce système est une autre valeur expérimentale extrêmement importante. Le Tableau 4-22 présente un résumé des températures eutectiques qui ont été obtenues par les auteurs cités précédemment. À noter que la valeur de la température eutectique qui a été retenue dans le présent travail est celle d'Ancsin (Ancsin 2006) puisque l'auteur a réalisé une étude exhaustive relativement à l'effet de la vitesse de refroidissement/chauffe des échantillons ainsi qu'à celui de la pureté de l'alliage étudié sur cette température. Il s'agit de plus de l'étude la plus récente. À noter que plus la vitesse de refroidissement est importante et plus la réaction eutectique est retardée, phénomène appelé surfusion. Ceci pourrait être à l'origine de l'écart de 3 degrés observé entre les différentes températures eutectiques rapportées. Rodionova *et al.* (Rodionova, Martynova, Cherneeva, et Tishura 86) ont par ailleurs mesuré l'enthalpie de fusion d'un alliage de composition eutectique et ont trouvé une valeur de 13503 J/mole à la température eutectique de 579°C. Un calcul dans le module EQUILIB de *FactSage*™ effectué grâce à la modélisation de ce travail donne une valeur de **13930 J/mole**, ce qui est en excellent accord avec cette valeur de la littérature.

Les mesures d'enthalpie de mélange pour la phase liquide rapportées dans la littérature [(Korber, Oelsen, et Lichtenberg 37), (Batalin, Beloborodova, Shlapak, Nikolaenko, et Kurach 81), (Bros, Eslami, et Gaune 81), (Gizenko, Emlin, Kilesso, Gasik, et Zav'yalov 83), (Esin, Demina, Demin, et Popel 86) et (Kanibolotsky, Bieloborodova, Kotova, et Lisnyak 2002)] sont quant à elles les valeurs présentant les plus grandes disparités entre auteurs. L'enthalpie de mélange minimale référencée par rapport à l'aluminium liquide et au silicium liquide varie en effet entre une valeur de -5960J/mol à 1573K obtenue par Esin *et al.* (Esin, Demina, Demin, et Popel 86) et une valeur de -2960 J/mol à 1377K obtenue par Bros *et al.* (Bros, Eslami, et Gaune 81). À noter que plusieurs facteurs font en sorte que les mesures d'enthalpie de mélange pour ce système sont difficiles à obtenir. Bros *et al.* (Bros, Eslami, et Gaune 81) indiquent tout d'abord que le coefficient de diffusion du silicium dans l'aluminium est petit, ce qui rend difficile l'homogénéisation de la solution liquide. Ceci explique la raison pour laquelle l'auteur a utilisé un agitateur en alumine dans son montage. Le silicium présente également une enthalpie de fusion élevée (de l'ordre de 50600 J/mol selon les données de *FactSage*™) par rapport à l'enthalpie de mise en solution liquide de ce système, ce qui fait en sorte que la mesure d'enthalpie de mélange est difficile à obtenir expérimentalement.

Esin *et al.* (Esin, Demina, Demin, et Popel 86) prétendent par ailleurs qu'il existe une influence considérable de la température sur la mesure de l'enthalpie de mélange. En analysant la Figure 4-25, on remarque que l'augmentation de la température a pour effet, selon Esin *et al.* (Esin, Demina, Demin, et Popel 86), d'augmenter les interactions entre l'aluminium et le silicium, ce qui se traduit par une enthalpie de mélange plus négative avec l'augmentation de la température. Selon le même auteur, il y aurait également un déplacement du minimum vers le côté riche en aluminium en diminuant la température. Le comportement de la phase liquide proposé par Esin *et al.* (Esin, Demina, Demin, et Popel 86) n'a pas été retenu dans le présent travail puisqu'un essai préliminaire d'optimisation thermodynamique de la phase liquide avec ces valeurs a mené à un ensemble de paramètres thermodynamiques insensés. La courbe d'enthalpie

de mélange calculée à partir de l'optimisation thermodynamique corrobore plutôt les valeurs de Korber *et al.* (Korber, Oelsen, et Lichtenberg 37), bien que ce groupe ait utilisé des métaux présentant des niveaux d'impuretés importants. Cependant, l'enthalpie de mélange calculée est jugée adéquate pour le présent travail.

Les dernières données thermodynamiques disponibles concernent la variation d'énergie partielle de Gibbs de l'aluminium et du silicium dans la solution liquide. Trois techniques expérimentales ont été utilisées pour quantifier la variation d'énergie partielle de Gibbs de l'aluminium, soient la technique de pile électrochimique [(Berthon, Petot-Ervas, Petot, et Desre 69), (Schaefer et Gokcen 79) et (Bonnet, Rogez, et Castanet 89)], l'analyse spectrométrique de la phase gazeuse provenant d'un échantillon à haute température (Chatillon, Pattoret, et Drowart 75) et la mesure de la constante d'équilibre d'une réaction chimique entre l'aluminium et le gaz $AlCl_3$ (Mitani et Nagai 67). La Figure 4-26 présente tout d'abord les résultats obtenus par Berthon *et al.* (Berthon, Petot-Ervas, Petot, et Desre 69). Ces auteurs ont été les premiers à utiliser la réaction électrochimique suivante afin de déterminer le potentiel électrochimique de l'aluminium pour le système binaire Al-Si :

Al(Liquide/solide) || Al^{3+} dans LiCl-KCl eutectique || alliage (Al,Si)(liquide) (4.15)

L'ion qui diffuse à l'intérieur de l'électrolyte, le cation Al^{3+}, fait intervenir le déplacement de 3 électrons de l'anode vers la cathode. En mesurant le potentiel électrochimique de cette pile en fonction de la température, on peut alors déterminer la variation d'énergie partielle de l'aluminium grâce à la relation suivante :

$$-z_{Al}FE = RT\ln(a_{Al}) = \Delta g_{Al} \tag{4.16}$$

Plusieurs informations thermodynamiques peuvent alors être obtenues à partir de ce type d'expériences. Outre la variation d'énergie partielle de l'élément intervenant dans

la réaction électrochimique, il est également possible de déterminer avec une précision plus ou moins importante les températures où s'observent les transitions de phases. Sur la Figure 4-26, on note que l'évolution du potentiel électrochimique en fonction de la température varie, pour toute composition chimique, de façon linéaire dans une région monophasée jusqu'à l'apparition d'une 2e phase. Ceci est dû au fait que l'activité d'un constituant varie généralement peu en fonction de la température pour une composition donnée dans un système monophasé. Une fois le liquidus atteint, la composition chimique de la phase liquide évolue due à la précipitation d'une phase solide, résultant en une variation de l'activité des constituants présents dans la solution. Il n'y a alors plus de relation linéaire entre le potentiel électrochimique et la température. On peut ainsi trouver les températures de liquidus pour chaque composition. La précision dépend alors de l'incrément de température qui est utilisé entre chacune des expériences. Les lignes présentées sur ce graphique ont été obtenues à partir de l'optimisation thermodynamique effectuée dans ce travail. La Figure 4-27 présente quant à elle la comparaison entre les données expérimentales de Schaefer et Gockcen (Schaefer et Gokcen 79) qui ont utilisé la même pile électrochimique que Berthon *et al.* (Berthon, Petot-Ervas, Petot, et Desre 69) pour obtenir la variation d'énergie partielle de l'aluminium et la nouvelle optimisation thermodynamique. À noter que les données de Bonnet *et al.* (Bonnet, Rogez, et Castanet 89) n'ont pas été présentées dans ce travail puisque les graphiques fournis dans leur article ne concordent pas avec les équations mathématiques proposées à la fin de ce dernier.

La Figure 4-28 présente finalement l'évolution des coefficients d'activité de l'aluminium et du silicium dans la solution liquide référencés par rapport à leur état liquide pur. Les résultats de l'optimisation sont comparés aux valeurs obtenues par Chatillon *et al.* (Chatillon, Pattoret, et Drowart 75) et Mitani et Nagai (Mitani et Nagai 67). Comme il l'a été mentionné précédemment, Chatillon *et al.* (Chatillon, Pattoret, et Drowart 75) ont utilisé une technique de cellules d'effusion multiples couplées à un

spectromètre de masse alors que Mitani et Nagai (Mitani et Nagai 67) ont étudié la constante d'équilibre de la réaction chimique suivante :

$$2Al_{(l)} + AlCl_{3\,(g)} \leftrightarrow 3AlCl_{\,(g)} \qquad (4.17)$$

On note sur la Figure 4-28 qu'il y a un plateau de la courbe des logarithmes des coefficients d'activité de l'aluminium et du silicium dans la zone riche en silicium à une température de 1473K. Ceci est dû à la précipitation du silicium diamant.

Les différents paramètres qui ont été obtenus pour la solution solide CFC ainsi que pour la solution liquide suite à l'optimisation thermodynamique sont quant à eux présentés au Tableau 4-23 et au Tableau 4-24. Après analyse du Tableau 4-23, on note que la solution liquide présente un comportement sous-régulier et que les interactions entre les atomes de Al et de Si sont relativement faibles si on les compare à d'autres systèmes (ex. : liquide Mg-Si). Cependant, bien que les interactions soient faibles et qu'il n'y ait donc pas de tendance marquée à l'ordonnancement, des nombres de coordination Z_{Al-Si}^{Al} et Z_{Al-Si}^{Si} de 5 ont permis d'obtenir une meilleure reproduction des différentes données thermodynamiques. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le silicium liquide présente un nombre de coordination plus petit que l'aluminium. Selon Cahoon (Cahoon 2004), Le silicium pur liquide présenterait un nombre de coordination moyen de 4,7 comparativement à 6,8 pour l'aluminium.

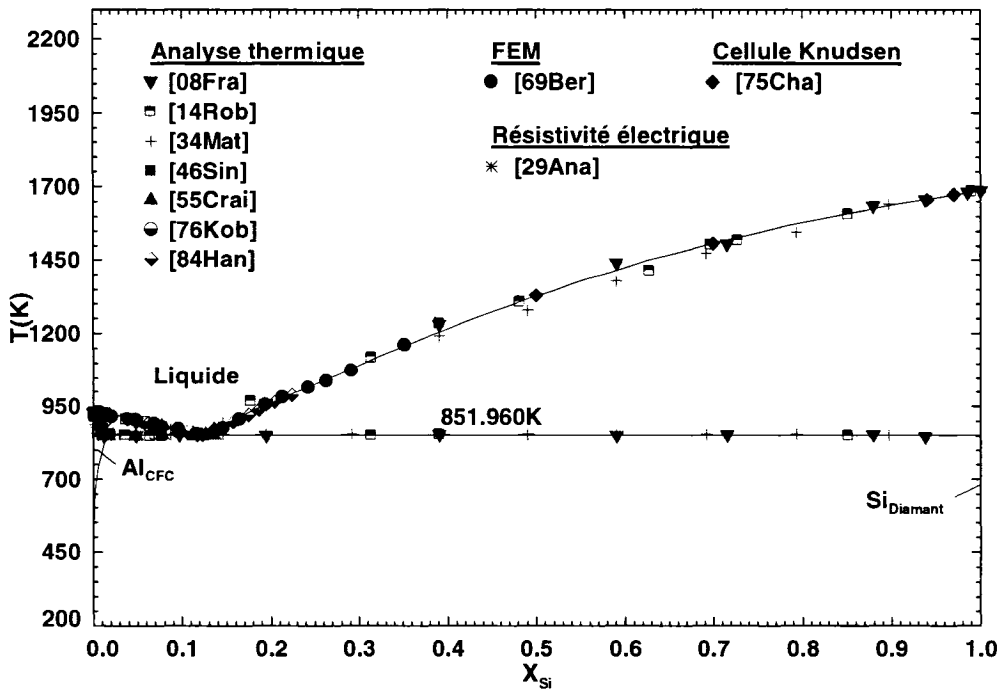


Figure 4-23: Diagramme de phases calculé du système Al-Si

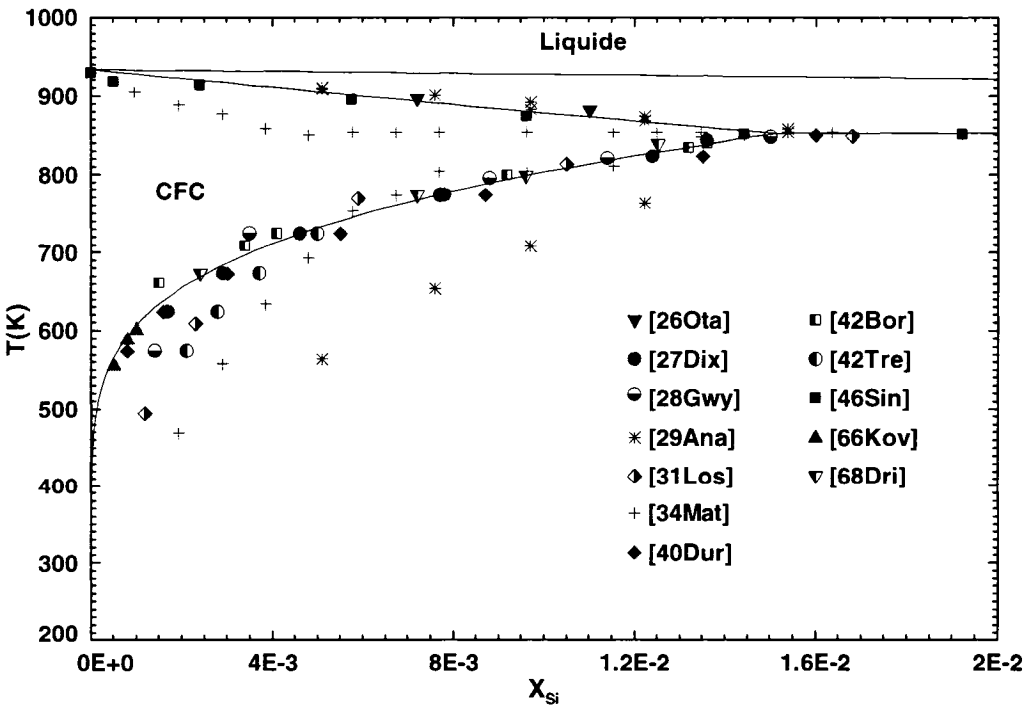


Figure 4-24: Diagramme de phases calculé du système Al-Si (région riche en Al)

Tableau 4-22: Température eutectique du système Al-Si

Auteur	$T_{eutectique}$ (°C)
(Fraenkel 8)	576
(Roberts 14)	578
(Matsuyama 34)	580
(Craighead, Cawthorne, et Jaffee 55)	577
(Hanna, Lu, et Hellawell 84)	578
(Ancsin 2006)	578,792
Ce travail	**578,810**

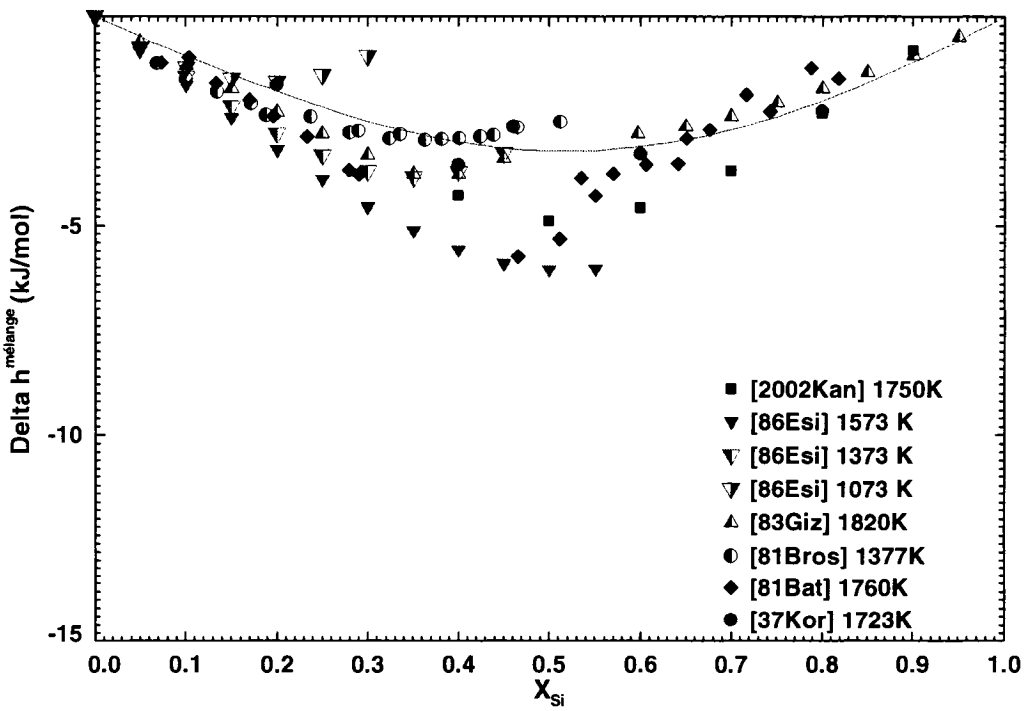


Figure 4-25: $\Delta h^{mélange}$ de $(Al,Si)_{liq.}$ vs X_{Si}, T=1573K (réf. : liq. purs)

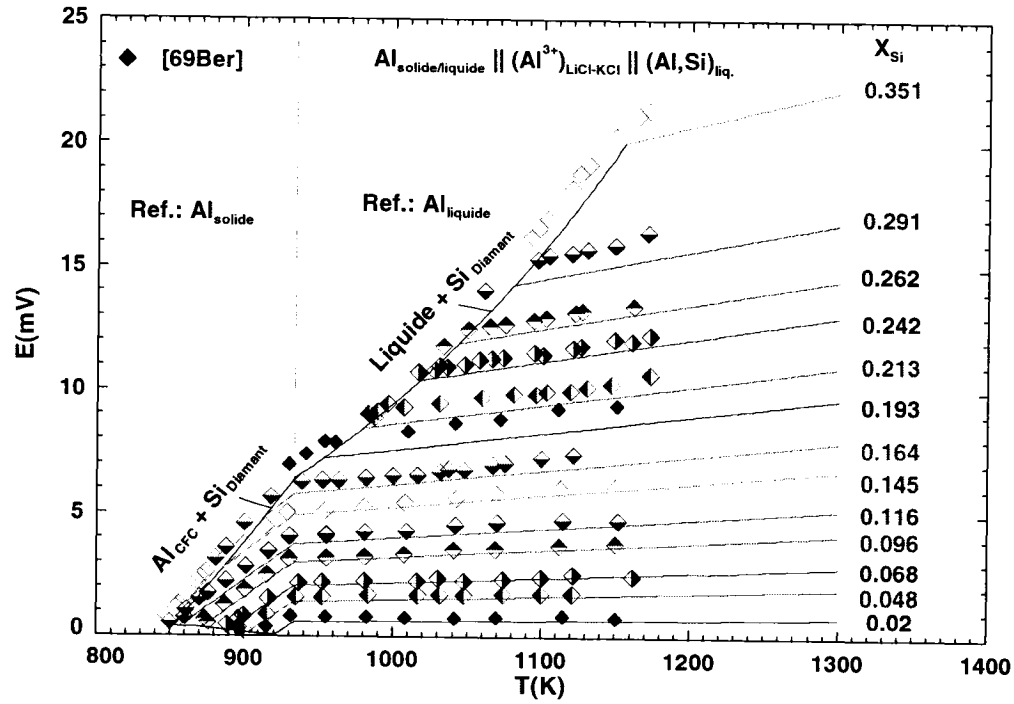


Figure 4-26: FEM du système Al-Si vs T (réf. : $Al_{(liquide)}$ et $Al_{(solide)}$)

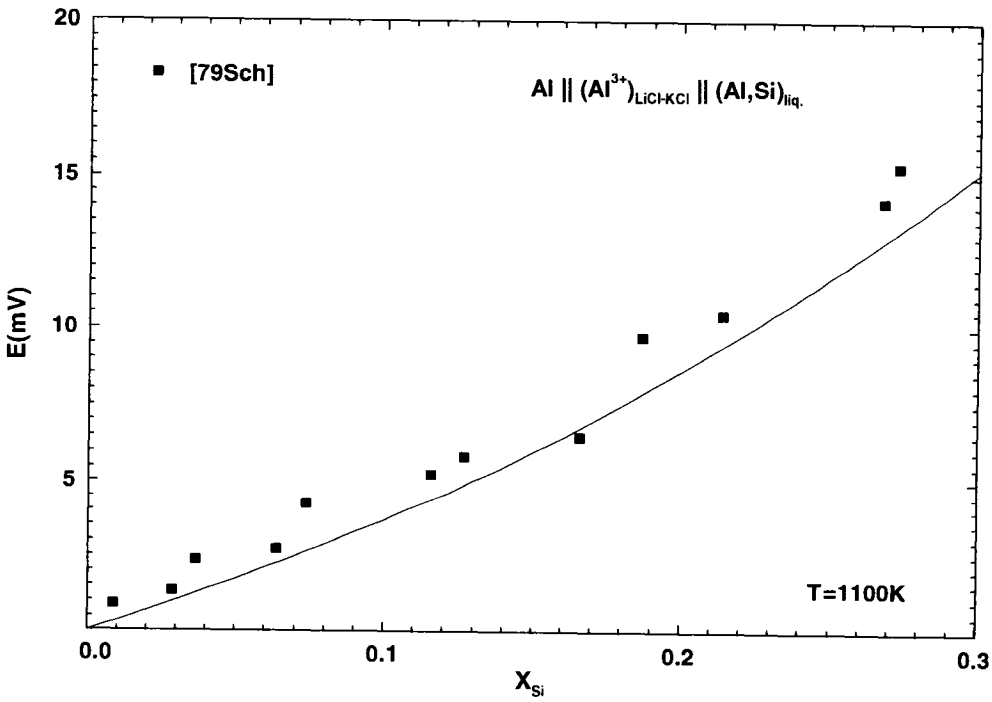


Figure 4-27: FEM du système Al-Si vs X_{Si}, T=1100K (réf. : $Al_{(liquide)}$)

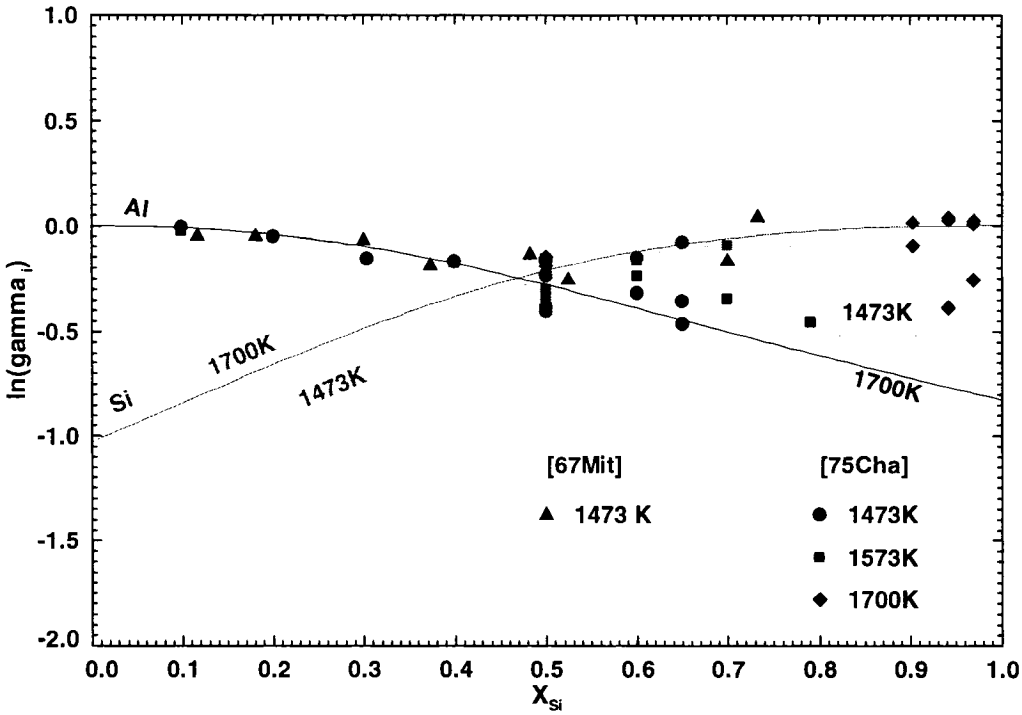


Figure 4-28: Variation de ln(γ_i) vs X_{Si} (réf.: liq. purs)

Tableau 4-23: Paramètres thermodynamiques du liquide Al-Si

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z^{Al}_{Al-Si}	5
Z^{Si}_{Al-Si}	5
Δg^{00}_{Al-Si}	$(-4622,3-0,030363T)\frac{J}{mol}$
Δg^{10}_{Al-Si}	$(836,8-1,1715T)\frac{J}{mol}$

Tableau 4-24: Paramètres thermodynamiques de la phase CFC contenant Si

Paramètre thermodynamique	Valeur
$g^0_{Al:Va} = g^0_{Al-CFC}$	[93Din]
$g^0_{Si:Va} = g^0_{Si-CFC}$	[93Din]
g^E	$y^l_{Al} y^l_{Si} (-3143,8 + 0,3930T)\frac{J}{mol}$

4.3 Optimisation thermodynamique du système Mg-Si

Le système Mg-Si est, d'un point de vue modélisation thermodynamique, plus complexe que le système Al-Si. Ceci est dû au fait qu'il existe de fortes interactions entre les atomes de magnésium et de silicium dans la phase liquide. Il y a donc une tendance marquée à l'ordonnancement dans la phase liquide. Le modèle quasichimique modifié est donc tout à fait indiqué pour la modélisation de cette phase. En plus, l'optimisation thermodynamique de la phase liquide (modèle polynomial de type Redlich-Kister) qui est utilisée actuellement dans la base de données de « COST-507 » (Ansara, Dinsdale et Tand 1998) et qui a été réalisée par Feufel *et al.* (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97) n'est pas adéquate puisqu'il y a apparition d'une lacune de miscibilité à haute température. Cet artéfact thermodynamique a été trouvé par Kevorkov *et al.* (Kevorkov, Schmid-Fetzer, et Zhang 2004). Ceci pourrait potentiellement fausser les calculs thermodynamiques effectués avec cette base de données à haute température.

La revue de la littérature permet dans un premier temps de déterminer les différentes phases qui sont présentes dans ce système soient la phase liquide, le magnésium hexagonal compact, l'intermétallique Mg_2Si et le silicium diamant. L'ensemble des données expérimentales relatives au liquidus de ce système est présenté à la Figure 4-29. Quatre groupes se sont intéressés à la mesure du liquidus [(Vogel 9), (Raynor 40), (Geffken et Miller 68) et (Schuermann et Fischer 77a)]. Les données expérimentales de Vogel (Vogel 9) ont été rejetées rapidement puisque le niveau d'impuretés contenu dans le silicium est beaucoup trop élevé (6% poids de Fe et 1,7% d'Al) pour que ces valeurs soient jugées pertinentes. De plus, le point de fusion du magnésium obtenu par cet auteur (661°C) ne correspond pas avec celui qui est actuellement reconnu, soit 649,9°C. Le liquidus du magésium, qui ne s'étend que sur une petite gamme de fraction molaire, n'est également pas en accord avec la loi de la pente limite du liquidus du

magnésium qui lie l'enthalpie de fusion et la température de fusion du magnésium à cette pente par la relation suivante :

$$\left(\frac{dT}{dX}\right)_{X_{Mg}\to 1} = -\frac{RT^2_{fusion}}{\Delta h^{o}_{fusion}} \qquad (4.18)$$

Dans la région riche en magnésium, la valeur de l'activité de ce constituant dans la phase liquide peut être associée à sa fraction molaire (loi de Raoult). Comme il n'y a pas de solubilité importante du silicium dans le magnésium solide, on peut dès lors considérer le magnésium comme un solide pur, ce qui permet finalement d'obtenir la relation 4.18. Les points de liquidus de Raynor (Raynor 40) dans cette région sont pour leur part valides puisqu'il est clair que les points expérimentaux présentent la même pente que celle du diagramme de phase calculé. L'auteur n'a toutefois pas étudié une gamme plus vaste de composition. Les données expérimentales qui ont été utilisées lors de l'optimisation de l'ensemble du système sont plutôt celles de Gefken et Miller (Geffken et Miller 68) et celles Schuermann et Fischer (Schuermann et Fischer 77a). Ces auteurs ont utilisé des matériaux de base purs pour concevoir leurs échantillons. La différence majeure entre ces deux études se situe dans la région du liquidus du Mg_2Si où Gefken et Miller (Geffken et Miller 68) ont mesuré des valeurs supérieures d'environ 10°C à celles de Schuermann et Fischer (Schuermann et Fischer 77c). La vitesse de refroidissement utilisée par les deux auteurs pourrait expliquer cette différence. Schuermann et Fischer (Schuermann et Fischer 77c) aurait alors utilisé, selon cette hypothèse, une vitesse de refroidissement légèrement plus rapide que celle de l'autre groupe, retardant ainsi la précipitation du Mg_2Si. Cependant, les vitesses de refroidissement utilisées par ces deux groupes ne sont pas indiquées dans leur article, ce qui empêche de confirmer cette hypothèse. Le Tableau 4-25 présente donc les différentes températures des réactions invariantes observées par les différents auteurs. Ce tableau présente également les températures invariantes qui ont été obtenues grâce à l'optimisation thermodynamique.

Outre les températures de liquidus et des différentes réactions invariantes, il existe très peu de données thermodynamiques pour décrire le comportement de la phase liquide. En fait, un seul auteur s'est intéressé à la mesure de la pression de magnésium au dessus d'un alliage Mg-Si liquide (Eldridge, Miller, et Komarek 67). Une quantité donnée de silicium a été introduite à l'intérieur d'un creuset d'alumine recouvert par un creuset de graphite suffisamment poreux pour laisser diffuser les vapeurs de magnésium vers le silicium. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint pour une température et une pression de magnésium fixées, on mesure le gain de poids du creuset contenant initialement le silicium pur, ce qui permet d'obtenir les valeurs expérimentales présentées à la Figure 4-30.

Sur cette figure, on remarque que plus la pression de magnésium est faible et plus la solution liquide tend à bouillir à basse température. À noter que la pression partielle de magnésium peut être associée à la pression totale du système puisque toutes les autres espèces chimiques sont présentes en quantité négligeable dans la phase gazeuse. Les données expérimentales d'Eldridge *et al.* (Eldridge, Miller, et Komarek 67) sont bien reproduites par l'optimisation thermodynamique de ce travail dans la région riche en silicium. Dans la région riche en magnésium, la pression de magnésium mesurée semble surévaluée par rapport au modèle thermodynamique. Il y a donc une inconsistance entre ces valeurs expérimentales et les données utilisées pour fixer les propriétés thermodynamiques du magnésium pur puisque ces dernières sont indépendantes des paramètres utilisés pour modéliser le comportement de la solution liquide Mg-Si. Il est donc impossible de reproduire les données expérimentales d'Eldridge (Eldridge, Miller, et Komarek 67) dans la région riche en magnésium. L'autre groupe qui a mesuré des données expérimentales liées à la phase liquide est Feufel *et al.* (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97) qui s'est intéressé à l'enthalpie partielle de mélange du silicium dans le magnésium liquide. La Figure 4-32 présente l'ensemble des résultats qui ont été obtenus par ce groupe à différentes températures et

à dilution infinie en silicium. Il existe une erreur expérimentale assez importante associée à cette valeur à en juger par cette figure.

Les autres données thermodynamiques disponibles pour ce système concernent le composé intermétallique Mg_2Si. L'enthalpie de formation est la propriété qui a été étudiée par le plus grand nombre d'auteurs [(Kubaschewski et Villa 49), (Blachnik, Kunze, et Schneider 71), (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97), (Ryabchikov et Mikulinskii 63), (Eldridge, Miller, et Komarek 67), (Lukashenko et Eremenko. 64) et (Rao et Belton 1981)]. Les valeurs de tous les auteurs sont présentées à la Figure 4-31. Trois techniques expérimentales ont été utilisées pour déterminer l'enthalpie de formation de ce composé soient la calorimétrie [(Kubaschewski et Villa 49), (Blachnik, Kunze, et Schneider 71) et (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97)], la mesure de la force électromotrice d'une cellule électrochimique [(Lukashenko et Eremenko. 64) et (Rao et Belton 1981)] et la mesure de la tension de vapeur du magnésium [(Ryabchikov et Mikulinskii 63) et (Eldridge, Miller, et Komarek 67)]. La mesure la plus directe de cette propriété thermodynamique est évidemment celle effectuée par calorimétrie puisqu'elle permet de mesurer directement la chaleur qui est dégagée/absorbée lors de la dissolution/formation de ce composé. Bien que les mesures obtenues par calorimétrie aient été privilégiées dans ce travail, on remarque sur la Figure 4-31 qu'il y a une disparité importante des résultats expérimentaux entre les différents auteurs qui ont utilisé cette technique expérimentale. Il n'a donc pas été convenu de choisir la valeur d'un auteur en particulier, mais de baliser la valeur de l'enthalpie de formation grâce à l'ensemble des données obtenues par calorimétrie. L'enthalpie de formation pouvait donc varier entre -20 et -30 kJ/g-atome dans cette étude. L'optimisation simultanée de toutes les propriétés thermodynamiques a finalement permis d'obtenir une enthalpie de formation près de la valeur la plus récente obtenue par Feufel *et al.* (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97). Ce groupe a privilégié une technique de dissolution du Mg_2Si dans du magnésium liquide afin d'obtenir l'enthalpie de formation. Pour ce faire, il a également mesuré l'effet thermique associé à la dissolution d'un mélange de poudre de

magnésium et de silicium n'ayant pas réagi et présentant une composition molaire équivalente à celle du Mg_2Si (voir la section 2.5).

Ce même groupe a également déterminé l'enthalpie de fusion du Mg_2Si, soit une valeur de 27 100 J/mol. L'enthalpie de fusion obtenue grâce à l'optimisation thermodynamique (**29 830 J/mol**) est tout à fait acceptable compte tenu de l'erreur expérimentale de Feufel (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97) qu'il évalue à 2700J/mol pour sa mesure. Feufel *et al.* (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97) ont finalement réalisé plusieurs mesures de la capacité calorifique du Mg_2Si en fonction de la température entre 360 et 800K grâce à une technique de balayage calorimétrique différentielle. Ces données ont été utilisées afin de modéliser la capacité calorifique. L'expression mathématique de cette propriété thermodynamique est présentée au Tableau 4-27.

Les paramètres thermodynamiques utilisés pour modéliser la phase liquide sont quant à eux présentés au Tableau 4-26. À noter que les nombres de coordination Z^{Mg}_{Mg-Si} et Z^{Si}_{Mg-Si} de ce système binaire ont été fixés à 4 et 6 respectivement. Il est raisonnable pour un tel système de fixer le minimum de la variation d'enthalpie de mélange à la composition chimique où le composé intermétallique stable apparaît. La Figure 4-33 présente la variation de l'enthalpie de mélange obtenue pour ce système. Il s'agit en fait d'une prédiction puisque aucune valeur expérimentale n'a été trouvée dans la littérature. Plusieurs modélisations antérieures utilisent les données d'Eldridge *et al.* (Eldridge, Miller, et Komarek 67) comme mesures de variation d'enthalpie de mélange de la phase liquide. Cependant, la transformation des données de pressions partielles en valeurs d'enthalpie de mélange nécessite l'utilisation de certaines hypothèses (ex. : solution régulière) qui ont évidemment une influence sur cette transformation des données. Il est donc préférable d'optimiser les mesures de pressions partielles de l'auteur et de calculer par la suite la variation d'enthalpie de mélange.

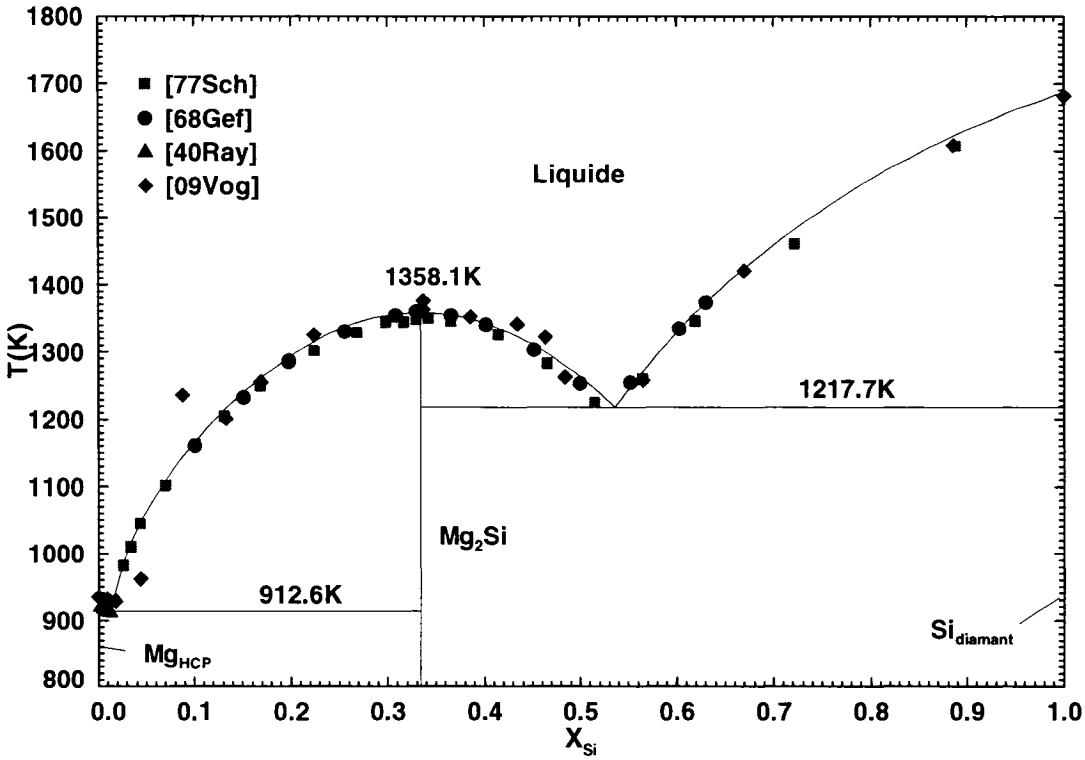


Figure 4-29: Diagramme de phases calculé du système Mg-Si

Tableau 4-25: Températures invariantes expérimentales et calculées du système Mg-Si

Auteur	L↔Mg+Mg_2Si (Celcius)	Mg_2Si_s↔ Liquide (Celcius)	L↔Si+Mg_2Si (Celcius)
[77Sch]	637	1078	940
[68Gef]	638,6	1085	945,6
[40Ray]	637,6	-	-
[09Vog]	645	1090	950
Ce travail	**639,4**	**1084,9**	**944,5**

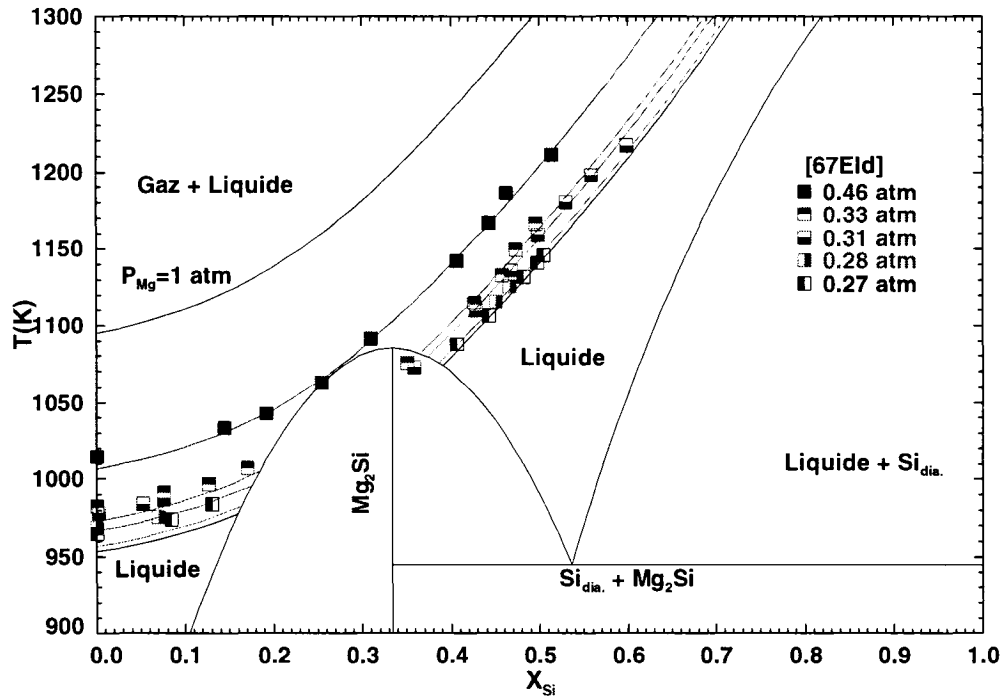


Figure 4-30: Évolution de P_{Mg} d'équilibre vs T et X_{Si}

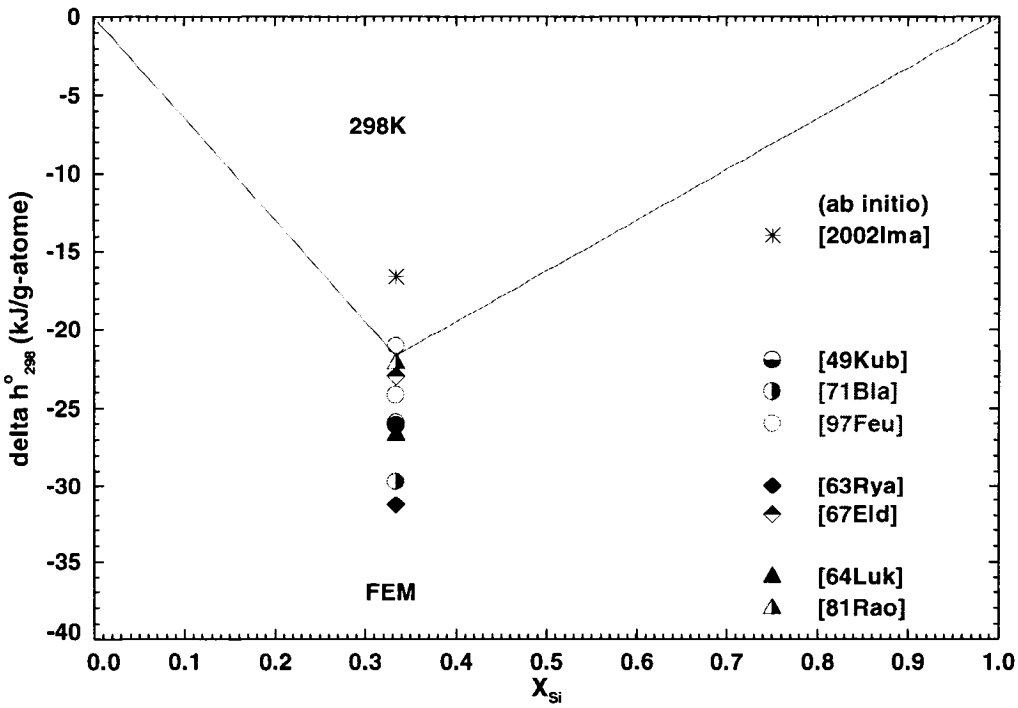


Figure 4-31: $\Delta h^{formation}$ de Mg_2Si(solide), T=298K (réf.: sol. purs)

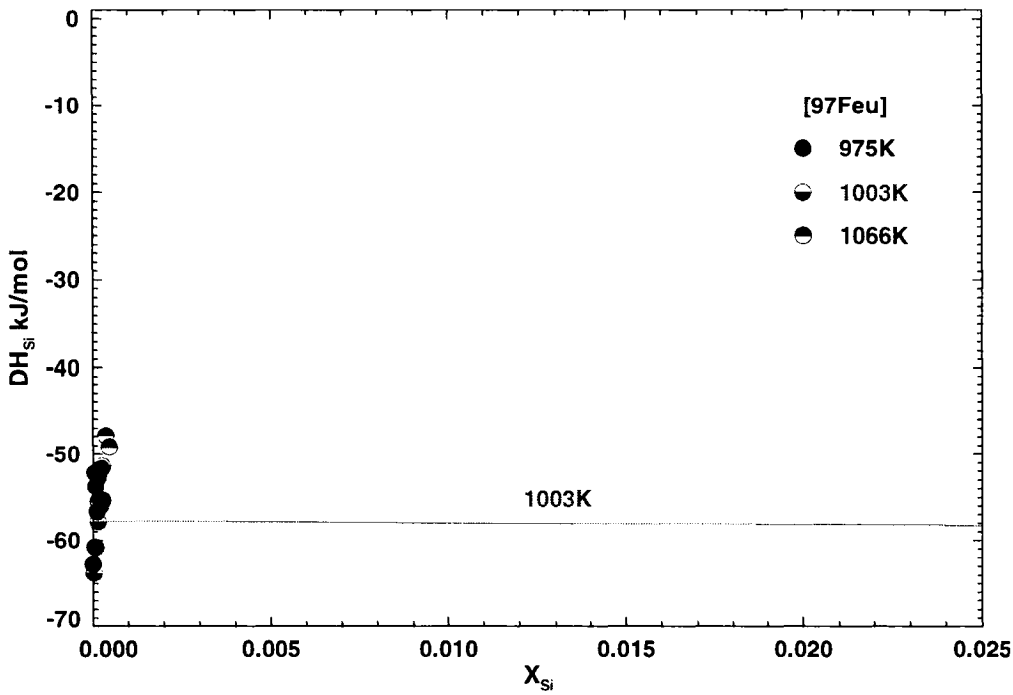


Figure 4-32: ΔH mise en solution partielle de $Si_{(l)}$ dans $Mg_{(l)}$, T=1003K (réf. : liq. purs)

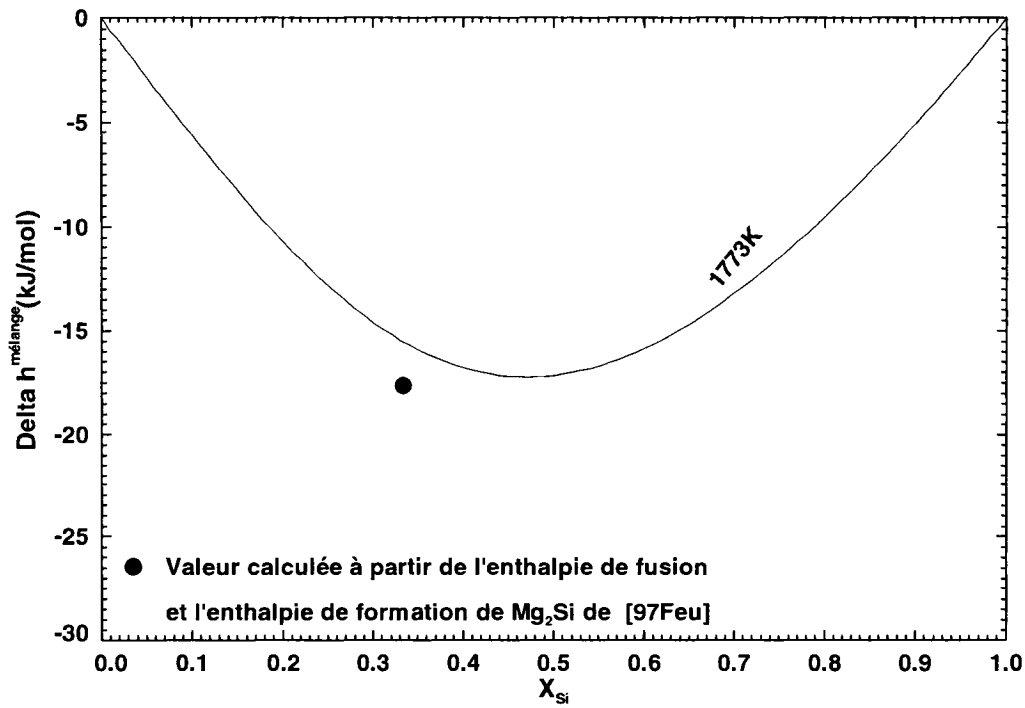


Figure 4-33: $\Delta h^{mélange}$ de $(Mg,Si)_{liq.}$ vs X_{Si}, T=1773K (réf.: liq. purs)

Tableau 4-26: Paramètres thermodynamiques du liquide Mg-Si

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z_{Mg-Si}^{Mg}	4
Z_{Mg-Si}^{Si}	6
Δg_{Mg-Si}^{00}	$(-22670,17+6,916T)\frac{J}{mol}$
Δg_{Mg-Si}^{10}	$(3385,4-2,594T)\frac{J}{mol}$
Δg_{Mg-Si}^{01}	$-3849,3\frac{J}{mol}$

Tableau 4-27: Paramètres thermodynamiques du composé Mg_2Si

Paramètre thermodynamique	Valeur
$H_{298.15K}^{0}$	$-65100\frac{J}{mol}$
$S_{298.15K}^{0}$	$76,108069\frac{J}{mol*K}$
C_p	$\left(78,49718-0,01766T+2,482598X10^{-5}T^2-\frac{2013,86}{T}\right)\frac{J}{mol*K}$

4.4 Optimisation du système Al-Li

Le système binaire Al-Li est celui pour lequel l'utilisation du modèle quasichimique modifié pour définir le comportement thermodynamique de la phase liquide a eu le plus grand impact. La Figure 4-35 présente une zone agrandie de la région riche en aluminium de ce système. En utilisant le modèle sous-régulier avec expansion polynomiale de type Redlich-Kister pour définir le comportement thermodynamique de la phase liquide, on s'aperçoit que l'ajout de lithium dans l'aluminium CFC a pour effet d'augmenter la température de fusion de cette phase. Il est rare qu'une impureté ou un élément ajouté en solution augmente la température de fusion. Les différentes figures qui seront présentées dans cette section permettront de comprendre qu'il s'agit en fait d'un artéfact dû à l'utilisation de plusieurs paramètres pour modéliser la phase liquide. Les conséquences d'une telle modélisation sur les propriétés partielles de ce système seront également discutées.

Le résultat de l'optimisation thermodynamique de toutes les phases de ce système est présenté à la Figure 4-36. Sur cette figure, on note tout d'abord que six phases d'équilibre existent pour ce système : la phase liquide, la phase CFC pour l'aluminium, la phase cubique centrée (CC) du lithium, la solution solide AlLi ainsi que les composés intermétalliques stoechiométriques Al_2Li_3 et Al_4Li_9. Une revue détaillée de la littérature relativement au liquidus de tout ce système a été réalisée par Borgstedt et Guminski (Borgstedt et Guminski 96). Ce travail a été utilisé comme référence afin de critiquer les techniques expérimentales des auteurs cités dans ce travail. Plusieurs auteurs ont utilisé une technique de refroidissement/chauffage lent afin de déterminer la température du liquidus pour différentes compositions [(Chen, Jan, Lin, et Chang 89), (Schuermann et Geissler 80c), (Myles, Mrazek, Smaga et Settle 1976), (Shamrai et Sal'dau 37), (Grube, Mohr, et Breuning 35) et (Assmann 26)]. Outre les valeurs de Assmann (Assmann 26) qui ont été obtenues à partir d'échantillons préparés avec du

lithium contenant beaucoup de sodium (de l'ordre de 6% poids), les points de liquidus de tous les auteurs semblent en bon accord dans la région riche en aluminium. Pour ce qui est de la région riche en lithium, il existe une plus grande disparité des résultats pouvant être expliquée en partie par la grande volatilité du lithium aux températures étudiées. Les données les plus récentes de Pulham *et al.* (Pulham, Hubberstey, et Hemptenmacher 94) obtenues par l'étude de la variation de la résistivité électrique dans cette région ont été privilégiées.

En ce qui concerne la solubilité du lithium dans l'aluminium, les données les plus récentes de Schuermann (Schuermann et Geissler 80c) obtenues par dilatométrie et microsonde ont été jugées les plus fiables. La solubilité du lithium dans la phase CFC de cet auteur se situe entre celles obtenues par Vosskuhler (Vosskuhler 37) et Jones et Das (Jones et Das 59) qui ont fait des mesures de résistivité électrique et celles de Costas et Marshall (Costas et Marshall 62) qui ont analysé diverses métallographies. Vosskuhler (Vosskuhler 37) a par ailleurs observé une légère contraction du paramètre de maille lors de la mise en solution du lithium tout comme une augmentation marquée de la dureté des échantillons. En cherchant plus d'informations dans la littérature, on note que l'augmentation importante de la dureté n'est pas uniquement associée à la mise en solution du lithium dans le réseau cristallin de l'aluminium, mais également à la précipitation d'un composé métastable cohérent avec la matrice d'aluminium appelé δ' de composition chimique Al_3Li. Comme ce composé n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique, son énergie libre de Gibbs n'a pas été déterminée dans ce travail. Il importe toutefois de mentionner l'influence majeure de ce précipité sur les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium.

Plusieurs données expérimentales ont permis de bien caractériser le comportement thermodynamique de la phase liquide. Les mesures d'enthalpie de mélange [(Moser, Sommer, et Predel 88) et (Bushmanov et Yatsenko 81)] effectuées par calorimétrie ont permis dans un premier temps de déterminer les nombres de coordination de la phase

liquide à utiliser pour ce système binaire. En étudiant la Figure 4-37, on note que l'enthalpie de mélange présente une forme en « V », ce qui est caractéristique des solutions liquides présentant de l'ordonnancement à courte de distance. Pour reproduire un tel effet, il faut simplement utiliser de petits nombres de coordination. Par ailleurs, il sera indiqué plus loin dans cette section que le composé intermétallique qui présente la plus grande valeur d'enthalpie de formation est le composé AlLi. Il est donc logique de supposer que les nombres de coordination de l'aluminium et du lithium seront égaux dans la phase liquide, ce qui revient à supposer que l'arrangement atomique dans le liquide est similaire à celui du composé le plus stable du système. Par ailleurs, il n'a pas été jugé utile de modéliser la variation de l'enthalpie de mélange en fonction de la température comme le proposent Moser *et al.* (Moser, Sommer, et Predel 88). L'optimisation simultanée de toutes les données thermodynamiques a fait en sorte que les données de Bushmanov et Yatsenko (Bushmanov et Yatsenko 81) ont plutôt été privilégiées dans la zone riche en lithium.

Deux études électrochimiques ont été réalisées pour la phase liquide Al-Li [(Yatsenko et Saltykova 74) et (Sato et Yamaura 92)]. Yatsenko et Saltykova (Yatsenko et Saltykova 74) ont utilisé un mélange de LiCl et de LiF comme électrolyte alors que Sato et Yamaura (Sato et Yamaura 92) ont uniquement utilisé du LiCl. Les valeurs de forces électromotrices obtenues lors de ces deux études sont en excellent accord et l'optimisation thermodynamique de la phase liquide permet de bien reproduire l'ensemble de ces données (Figure 4-38 et Figure 4-39).

Le travail d'Hicter *et al.* (Hicter, Vermande, Ansara, et Desre 71) permet de compléter le travail réalisé sur la phase liquide relativement au comportement du lithium dans cette phase. Ces auteurs ont mesuré la pression partielle de lithium au dessus d'une solution liquide Al-Li pour deux températures différentes à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une cellule d'effusion Knudsen. Il est important de noter qu'il a été difficile de lisser simultanément ces valeurs de pressions partielles ainsi que les valeurs

d'activité du lithium dans la phase solide AlLi (valeurs qui seront présentées plus loin dans cette section) et celles du liquidus de ce composé. Il y a donc inconsistance dans les données thermodynamiques et il a été décidé de bien reproduire les pressions partielles de lithium au dessus de la phase liquide au détriment des valeurs de forces électromotrices. Les mesures FEM sont en effet souvent sujettes à différentes complications expérimentales. Pour le système Al-Li, Weppner et Huggins (Weppner et Huggins 78) ont identifié deux phénomènes pouvant altérer les mesures FEM dans le domaine riche en lithium où l'activité de ce dernier est relativement importante : conduction électrique partielle de l'électrolyte $LiCl/KCl_{eutectique}$ menant à une sous-évaluation du transport ionique de Li^+ de la cellule et évaporation du potassium de l'électrolyte qui est remplacé par du lithium provenant de l'anode, modifiant ainsi la composition chimique du système étudié. À noter qu'un travail d'optimisation thermodynamique du système Al-Li réalisé par Chen *et al.* (Chen, Jan, Lin, et Chang 89) a mené à cette même constatation liée à l'inconsistance des données thermodynamiques.

La quantité d'informations thermodynamiques liées aux composés intermétalliques Al_2Li_3 et Al_4Li_9 est pour sa part relativement limitée. Ceci s'explique principalement par le fait que ces deux composés intermétalliques se forment suite à une réaction péritectique, ce qui rend leur synthèse et l'étude de leur comportement thermodynamique difficiles. Il n'existe donc aucune information expérimentale relative à leur capacité calorifique, leur enthalpie ou leur entropie de formation. Cependant, deux auteurs ont réalisé des calculs *ab initio* afin de déterminer la stabilité énergétique de ces deux composés intermétalliques à 0K [(Sluiter, Watanabe, de Fontaine, et Kawazoe 96) et Widom (Widom)]. La Figure 4-41 permet donc de comparer le résultat de ces calculs avec les valeurs déterminées suite à l'optimisation thermodynamique. Pour pouvoir réaliser l'optimisation, il a été supposé au préalable que la capacité calorifique des composés intermétalliques respecte la relation de Kopp-Neumann (Hari Kumar et Wollants 2001). En ce qui concerne les calculs *ab initio*, on note qu'il est

possible d'obtenir la stabilité énergétique d'une structure cristallographique en permettant ou non la relaxation de la maille. Comme ces calculs théoriques mènent au minimum énergétique, il est normal que les structures relaxées présentent des énergies plus négatives que les structures non relaxées. Les enthalpies de formation qui ont été déterminées à partir de l'optimisation thermodynamique pour les différents composés intermétalliques du système Al-Li sont entre les valeurs des deux types de calculs *ab initio*, ce qui laisse croire que les enthalpies de formation déterminées sont raisonnables.

La solution solide AlLi a été pour sa part été étudiée avec une plus grande attention. En effet, plusieurs types de mesures ont été effectuées sur cette phase : mesures FEM pour déterminer l'activité du lithium dans cette structure [(Yao, Heredy, et Saunders 71) et (Wen, Boukamp, Huggins, et Weppner 79)] et analyse du paramètre de maille combinée à des mesures de densité (Kishio et Brittain 79) afin de déterminer le type de défauts qui existent pour ce composé intermétallique non stoechiométrique. L'étude de la force électrochimique de la solution solide AlLi en fonction de la composition chimique et de la température effectuée par Wen *et al.* (Wen, Boukamp, Huggins, et Weppner 79) permet, en théorie, de fixer l'enthalpie et l'entropie de formation de ce composé. L'expression suivante permet d'obtenir la variation d'énergie libre de Gibbs de formation de ce composé :

$$\Delta G_{AlLi_y}^{0,Formation} = -z_{Li} F \int_0^y E dy \qquad (4.19)$$

Dans cette expression, z_{Li}, le nombre de charge du lithium, vaut 1. Cette relation est obtenue simplement en sachant que l'énergie électrique nécessaire pour le transport d'une quantité infinitésimale (dy) de lithium est exprimé par la relation suivante:

$$E_{d_v}^{transport} = F * E * z_{Li} * dy \qquad (4.20)$$

L'énergie électrique totale nécessaire pour transporter une quantité donnée de lithium menant à l'obtention du composé AlLi à partir d'une quantité donnée d'aluminium pur obtenue par intégration de l'équation (4.19) permet donc de déterminer la variation d'énergie libre de Gibbs de formation de ce composé. En ayant des courbes de FEM pour plusieurs températures, on peut finalement déterminer l'enthalpie ainsi que l'entropie de formation de ce composé. Le problème avec cette technique d'évaluation de ΔG^0_{AlLi} est qu'il y a une addition de l'erreur de mesure. La valeur de ΔG^0_{AlLi} dépend en effet des mesures qui sont réalisées dans la région monophasée d'aluminium CFC qui dissout une quantité importante de lithium aux températures étudiées par l'auteur ainsi que les mesures effectuées dans la région biphasée Al_{CFC}/AlLi. Si pour une raison quelconque, les mesures réalisées pour la phase CFC sont incorrectes, l'erreur de mesure se répercutera sur la variation d'énergie libre calculée à partir de la relation (4.19). Pour cette raison, il a été décidé de reproduire les valeurs de FEM dans les différentes régions plutôt que de tenter de reproduire les valeurs calculées de la variation d'énergie libre de formation du composé AlLi.

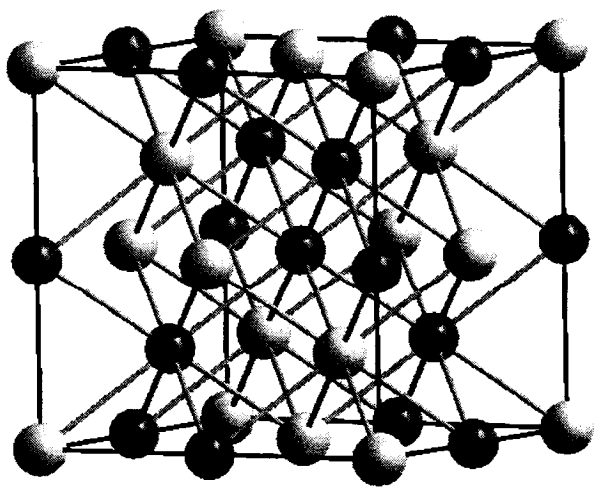


Figure 4-34 : Structure cristallographique du composé AlLi

En ce qui concerne le modèle utilisé pour reproduire le comportement thermodynamique de la phase AlLi, l'article de Kishio et Brittain (Kishio et Brittain 79) a servi de référence. Pour bien comprendre l'origine du formalisme utilisé, il incombe dans un premier temps de discuter de la structure cristallographique de ce composé. La Figure 4-34 présente cette structure cristallographique. Il s'agit d'une structure cubique de type CF16 présentant 16 atomes en propre dans la maille élémentaire. Ce type de structure est en fait un enchevêtrement de deux sous-réseaux de type diamant. Chaque atome a alors 8 premiers voisins. L'étude de l'évolution de la densité en fonction de la composition chimique du composé intermétallique fournit par ailleurs toute l'information permettant de déterminer les types de défauts qui sont présents dans cette structure. En effectuant une telle étude, Kishio et Brittain (Kishio et Brittain 79) ont trouvé que le lithium pouvait se substituer aux atomes d'aluminium sur le sous-réseau de l'aluminium. À l'opposé, les atomes d'aluminium ne peuvent se substituer aux atomes de lithium sur le sous-réseau du lithium. On note plutôt la présence de lacunes sur ce sous-réseau. Le modèle thermodynamique est donc un modèle à deux sous-réseaux, soit $(Al,Li)_I^I(Li,Va)_I^{II}$. En termes thermodynamiques, on peut définir l'énergie libre de Gibbs de cette phase grâce au formalisme suivant :

$$\begin{aligned} g_{AlLi} &= y_{Al}^{I} y_{Li}^{II} g_{Al:Li}^{0} + y_{Al}^{I} y_{Va}^{II} g_{Al:Va}^{0} + y_{Li}^{I} y_{Li}^{II} g_{Li:Li}^{0} + y_{Li}^{I} y_{Va}^{II} g_{Li:Va}^{0} \\ &\quad + RT\left[y_{Al}^{I} \ln\left(y_{Al}^{I}\right) + y_{Li}^{I} \ln\left(y_{Li}^{I}\right) + y_{Li}^{II} \ln\left(y_{Li}^{II}\right) + y_{Va}^{II} \ln y_{Va}^{II}\right] + g^{E} \end{aligned} \qquad (4.21)$$

Dans cette expression, y_{Li}^{I} représente la fraction molaire de sites du sous-réseau I occupée par Li et ainsi de suite. En plus de pouvoir déterminer les types de défauts qui sont présents dans la phase AlLi, Kishio et Brittain (Kishio et Brittain 79) ont pu quantifier la concentration de ces derniers grâce à une analyse simultanée du paramètre de maille obtenu par analyse des pics de diffraction obtenus avec une source de cuivre. En connaissant le paramètre de maille, il est possible de calculer la densité théorique du AlLi grâce à la formule suivante :

$$\rho_{théorique} = nb_{atomes/maille} * \frac{M_{AlLi}}{N_{Avogadro}} * \frac{1}{a^3} \quad (4.22)$$

La concentration de lacunes dans le composé intermétallique est alors estimée à partir de la relation suivante faisant intervenir la densité mesurée du composé intermétallique :

$$V_{Li} = \frac{y_{Va}^{II}}{2} = \frac{\rho_{théorique} - \rho_{mesuré}}{\rho_{théorique}} \quad (4.23)$$

À noter que la concentration de lacune V_{Li} est défini comme étant la fraction totale de sites occupés par les lacunes sur l'ensemble totale de sites disponibles dans cette structure pour les deux sous-réseaux indiqués précédemment. Par exemple, si tous les sites du sous-réseau du lithium étaient occupés par des lacunes, la concentration de lacunes V_{Li} serait alors égale à 0,5. Kishio et Brittain (Kishio et Brittain 79) ont ensuite relié la concentration de lacunes V_{Li} à celle des défaut anti-structuraux (atomes de lithium sur le sous-réseau I) grâce à la relation suivante :

$$V_{Li} = \frac{y_{Li}^{I}}{2} = (1 - X_{Li})\frac{y_{Va}^{II}}{2} + X_{Li} - 0{,}5 \quad (4.24)$$

Dans cette expression, X_{Li} dénote la fraction molaire de lithium du système étudié. La Figure 4-43 présente finalement l'évolution de ces deux types de défauts dans le composé AlLi suite à l'optimisation de l'ensemble des données thermodynamiques qui a été réalisé dans le cadre de ce projet.

Les pages qui suivent présentent les différentes figures qui ont été calculées à partir de la nouvelle optimisation du système Al-Li. Les tableaux à la fin de cette section présentent pour leur part l'ensemble des paramètres thermodynamiques qui ont été déterminés pour chacune des phases de ce système suite à l'étude critique des données

thermodynamiques disponibles dans la littérature. La Figure 4-45 résume d'une excellente façon la différence majeure existant entre la nouvelle optimisation réalisée avec le modèle quasichimique et l'optimisation faite grâce au modèle sous-régulier (optimisation de Feufel *et al.* (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97)). L'utilisation de puissances élevées dans l'expansion polinomiale de type Redlich-Kister (Redlich, Kister, et Turnquist 52) pour définir le comportement thermodynamique de la phase liquide mène fréquemment à l'apparition d'inflexions dans la courbe d'énergie de Gibbs. Ces inflexions ne sont pas associées à un phénomène physico-chimique à l'intérieur de la solution. La conséquence directe de ces inflexions peut être observée notamment sur les propriétés partielles de la solution liquide. En utilisant un modèle plus robuste physiquement qui tient compte de l'ordre à courte distance et des interactions entre premiers voisins, on remarque que cet artéfact dû aux limitations du modèle sous-régulier disparaît. L'augmentation de la température de fusion de la phase CFC en fonction d'ajout de lithium calculée à partir de l'ancien modèle est également une conséquence directe des termes de hautes puissances utilisés dans le modèle sous-régulier.

En ce qui concerne les nombres de coordination choisis pour décrire le comportement de la phase liquide, ils ont été fixés à 2. Le choix de ce petit nombre de coordination provient de deux raisons. Premièrement, le système binaire Li-H a été optimisé en utilisant des nombres de coordination de 3. Comme les nombres de coordination ont un effet important sur le résultat des calculs effectués dans les systèmes multicomposants, il a été jugé raisonnable de fixer les nombres de coordination du système Al-Li de la même façon que pour le système Li-H. Or, de meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant des nombres de coordination de 2. L'allure en « V » de la courbe d'enthalpie de mélange suggère également l'utilisation de petits nombres de coordination.

Il incombe de terminer cette section en discutant de la modélisation qui a été faite quant à la phase cubique centrée du lithium. En effet, l'analyse du diagramme de phases qui a

été calculé à partir de la nouvelle optimisation suggère que l'aluminium peut se substituer au lithium dans cette phase jusqu'à température ambiante à presque 5% molaire. Aucune étude relativement à cette solubilité importante de l'aluminium dans le lithium n'a pu appuyer cette modélisation. Les paramètres d'interactions entre l'aluminium et le lithium pour cette phase ont plutôt été obtenus en optimisant les données de Schuermann et Geissler (Schuermann et Geissler 80a) pour le système ternaire Al-Li-Mg. Il s'agit d'analyses métallographiques effectuées suite à des recuits à trois températures différentes. Il était en effet impossible de reproduire les différents équilibres de phases de ce système ternaire sans introduire de paramètres d'interactions entre l'aluminium et le lithium pour la solution cubique centrée.

Pour confirmer la validité de ces paramètres d'interactions, il a été convenu de réaliser des calculs *ab initio* afin de déterminer l'enthalpie de mise en solution partielle de l'aluminium dans le lithium. Pour ce faire, une supercellule de structure cristallographique cubique centrée présentant 54 atomes a été utilisée. En choisissant judicieusement le maillage de points K permettant d'obtenir l'énergie minimum de cette supercellule sans atome d'aluminium et en conservant ce maillage lorsqu'un seul atome de lithium de la supercellule est substitué par un atome d'aluminium, on peut alors calculer l'enthalpie de mise en solution partielle à dilution infinie selon l'équation suivante :

$$\Delta\overline{H}_{CC}^{Al} = E_{CC}^{53Li+1Al} - 53E_{CC}^{Li} - E_{CFC}^{Al}\,[=]\,\frac{eV}{\text{atome de Al}} \qquad (4.25)$$

Le Tableau 4-34 donne par ailleurs la stabilité énergétique des différentes structures cristallographiques qui ont été utilisées afin d'obtenir l'enthalpie partielle de mise en solution de Al dans Li à dilution infinie. En utilisant les valeurs de ce tableau ainsi que l'équation (4.25), on peut alors calculer l'enthalpie de mise en solution partielle théorique :

$$\Delta\overline{H}_{CC}^{Al} = -104{,}42171eV - (-100{,}3066eV) - (-3{,}6869820eV) = \frac{-0{,}4355eV}{atome\ de\ Al} = -42\frac{kJ}{mol\ de\ Al} \tag{4.26}$$

La valeur calculée (-42kJ/mol de Al) est pratiquement identique à celle qui est obtenue à partir de l'optimisation thermodynamique (-42,6kJ/mol de Al). Cette constatation permet d'affirmer que les paramètres enthalpiques déterminés à partir des équilibres de phases ternaires sont raisonnables. Le modèle de la solution cubique centrée est donc $(\mathrm{Li,M})_1^I$ où M représente tout métal se substituant aux atomes de lithium dans le réseau cristallin. L'énergie de Gibbs de cette phase est déterminée à partir de l'équation ci-dessous :

$$g_{CC} = y_{Li}^I g_{Li-CC}^0 + y_M^I g_{M-CC}^0 + RT\left[y_{Li}^I \ln(y_{Li}^I) + y_M^I \ln(y_M^I)\right] + g^E \tag{4.27}$$

Les paramètres du modèle de la solution CC pour ce système sont présentés au Tableau 4-32.

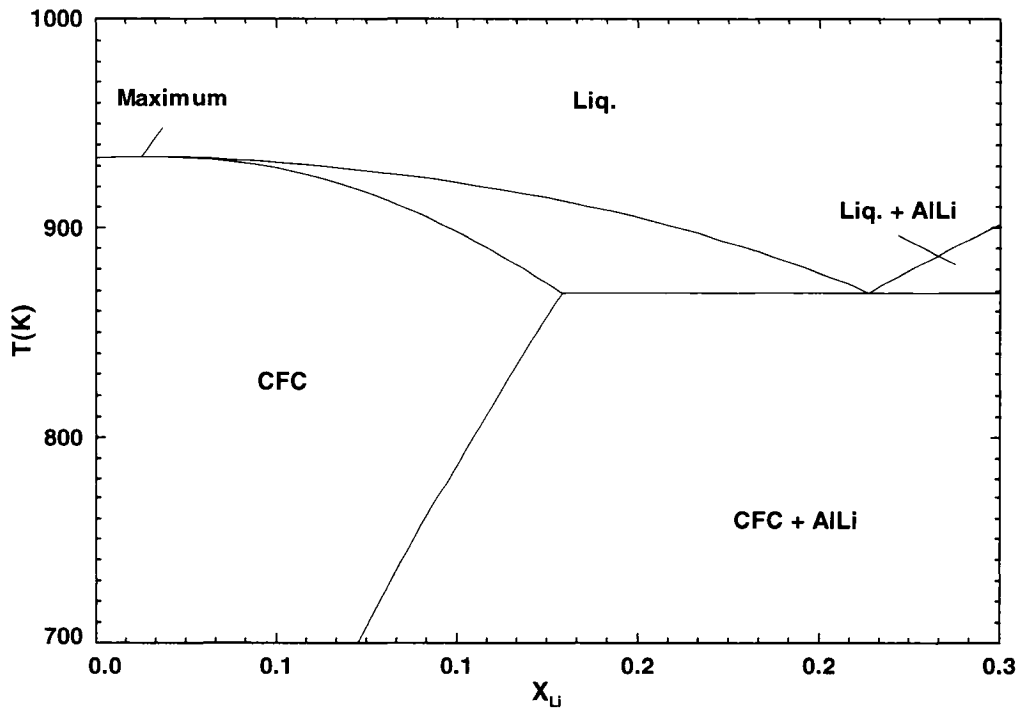


Figure 4-35: Diagramme de phases calculé du système Al-Li (optimisation COST-507)

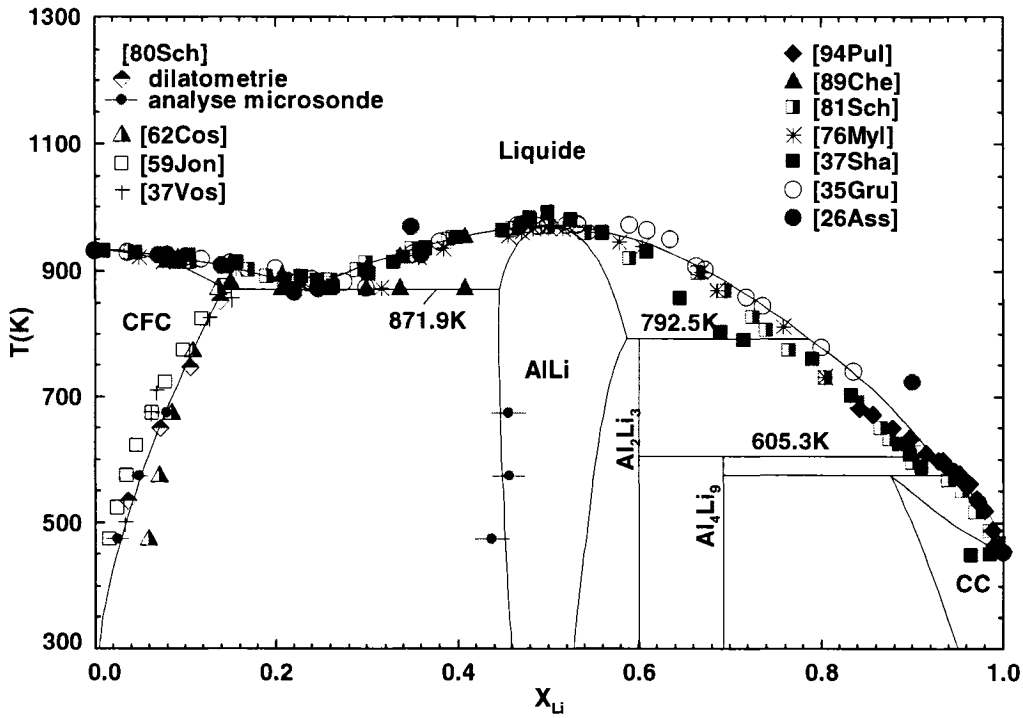


Figure 4-36: Diagramme de phases calculé du système Al-Li

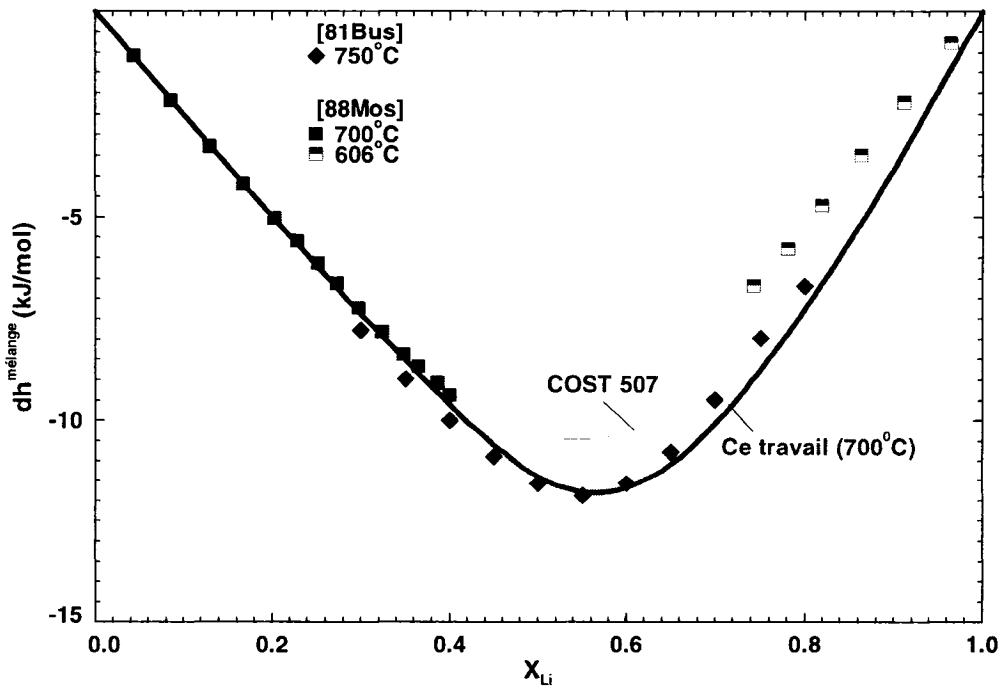


Figure 4-37: $\Delta h^{mélange}$ de $(Al,Li)_{liq.}$ vs X_{Li}, T=700°C (réf. : liq. purs)

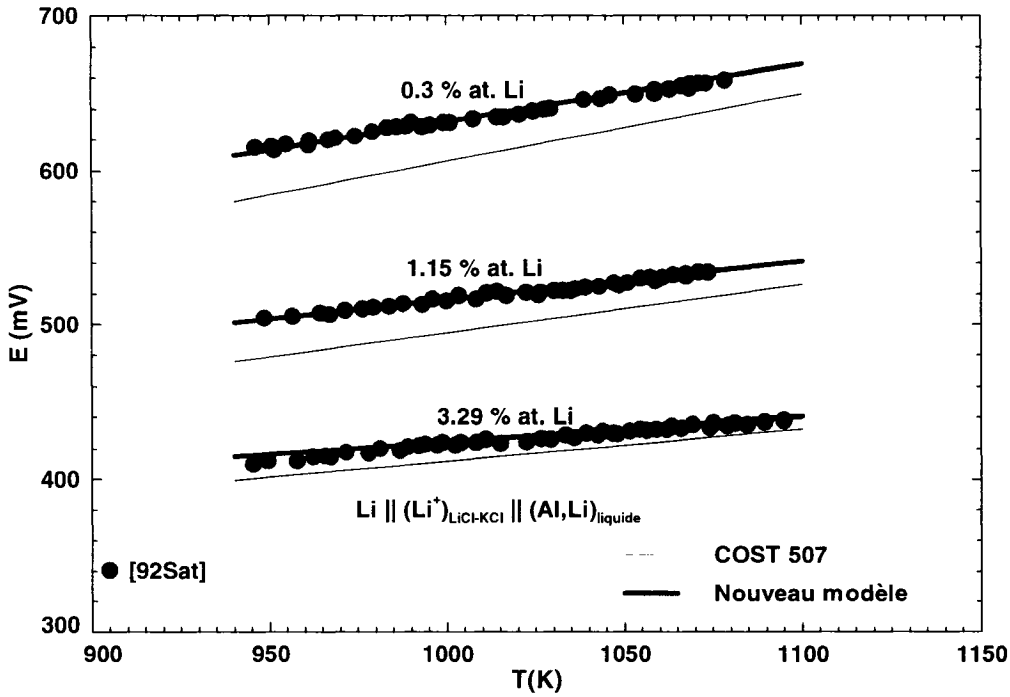


Figure 4-38: FEM du système $(Al\text{-}Li)_{liq.}$ vs T (réf.: $Li_{(liquide)}$)

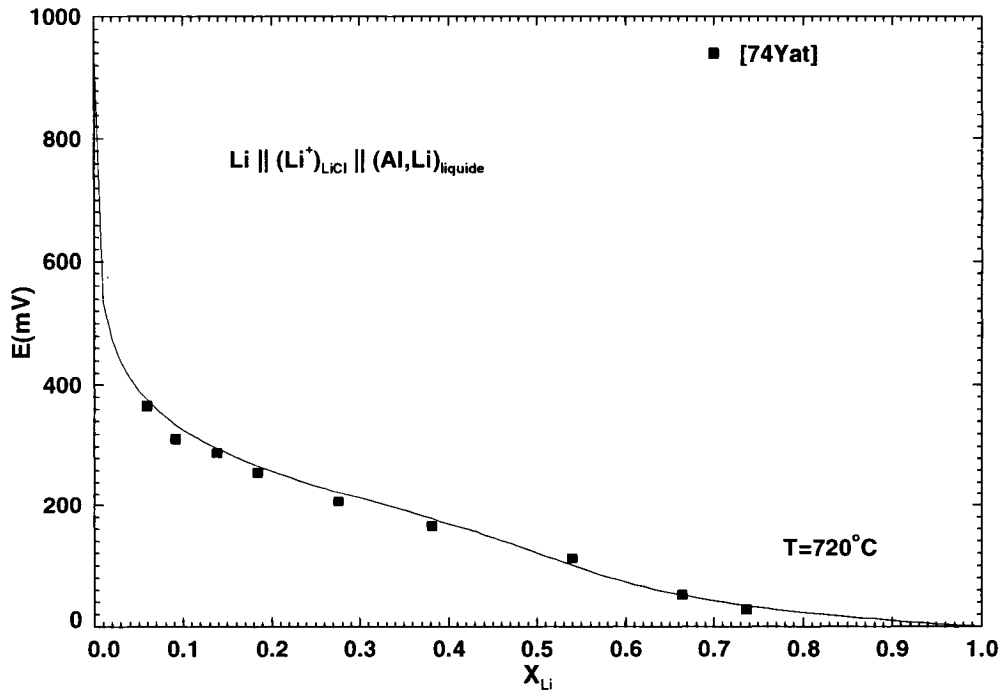


Figure 4-39: FEM du système $(Al\text{-}Li)_{liq.}$ vs X_{Li}, T=720°C (réf. : $Li_{(liquide)}$)

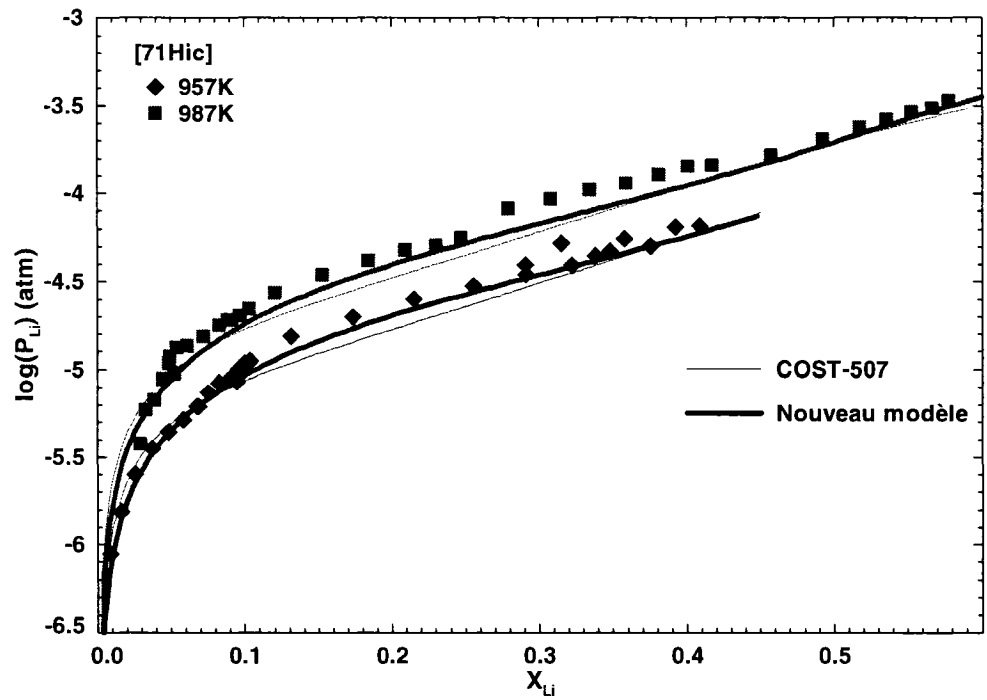


Figure 4-40: $log(P_{Li})$ vs X_{Li} au dessus de $(Al,Li)_{liq.}$

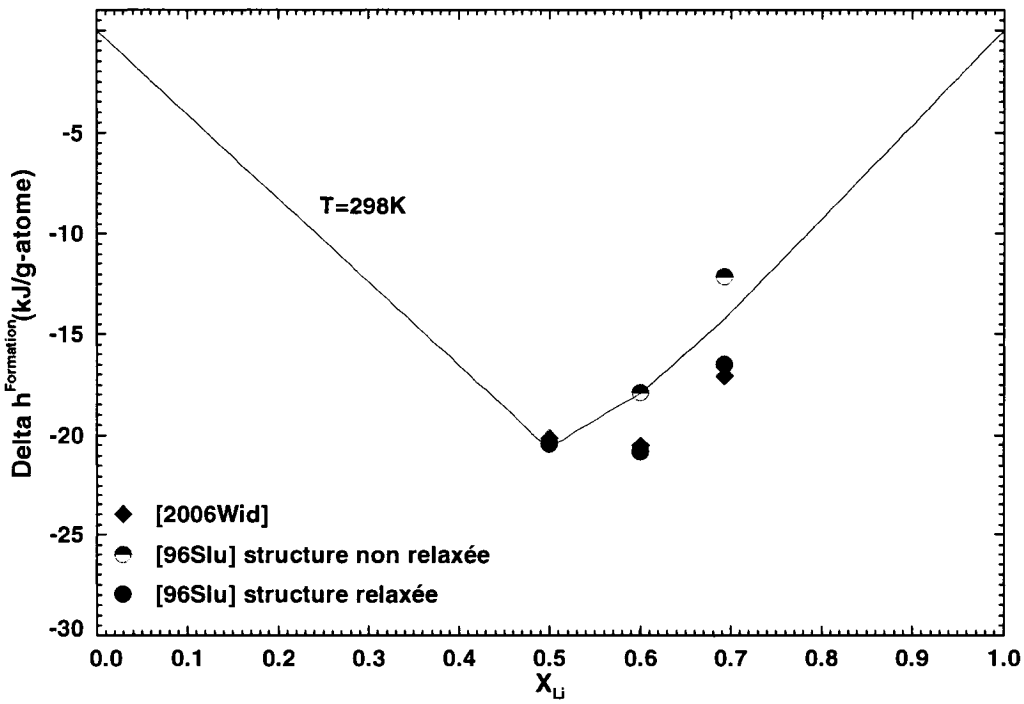


Figure 4-41: $\Delta h^{formation}$ du système Al-Li vs X_{Li}, T=298K (réf.: sol. purs)

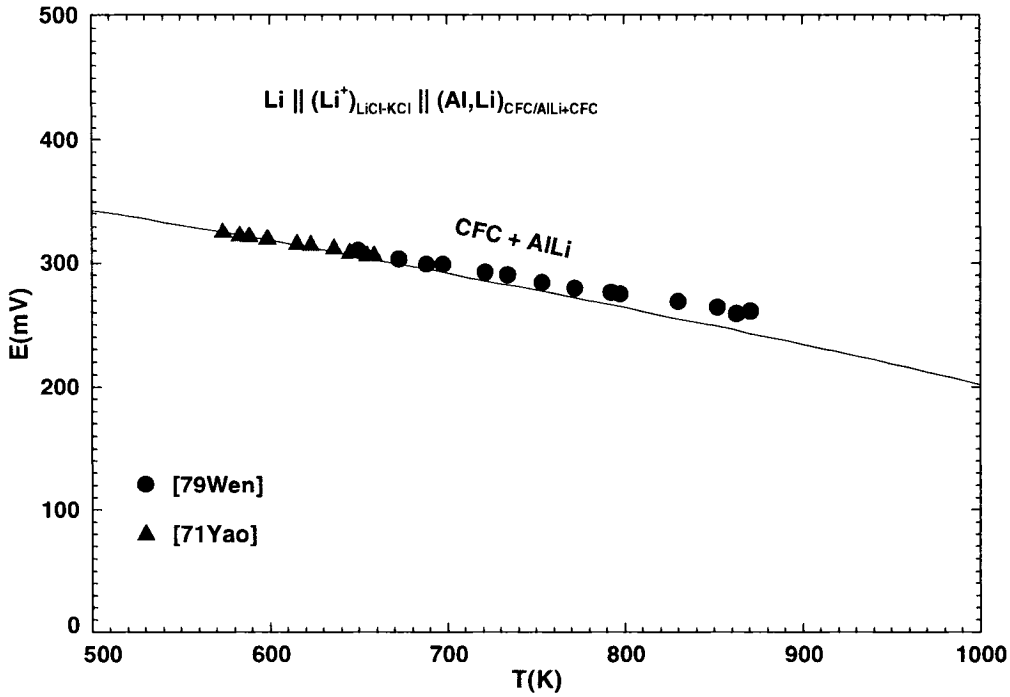


Figure 4-42: FEM du système Al-Li vs T pour la région biphasée Al + AlLi

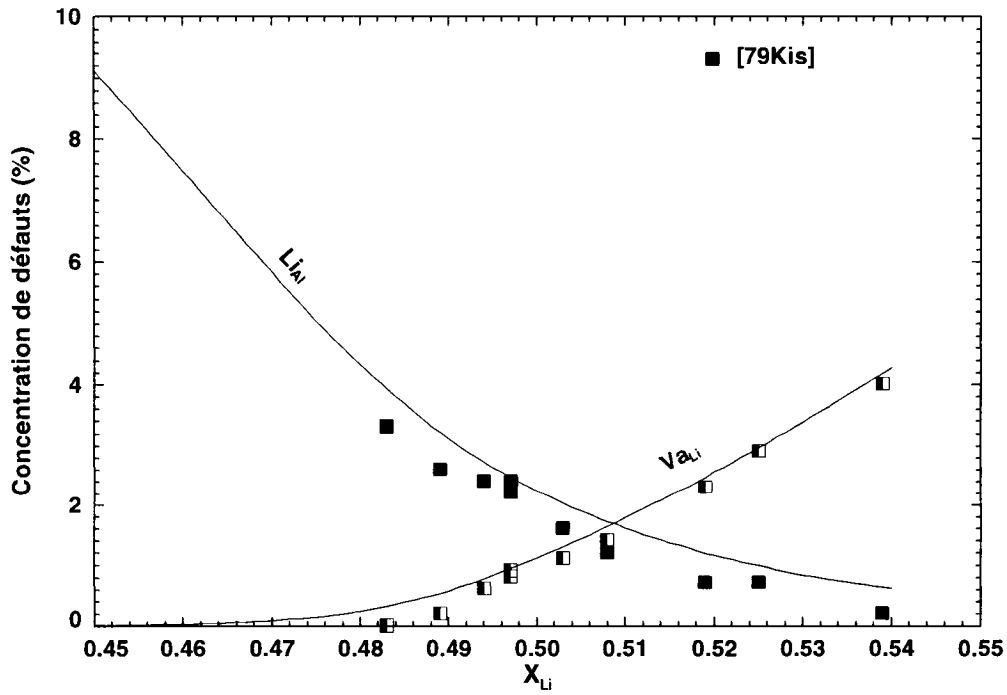


Figure 4-43: Évolution de la concentration de défauts vs X_{Li} dans AlLi

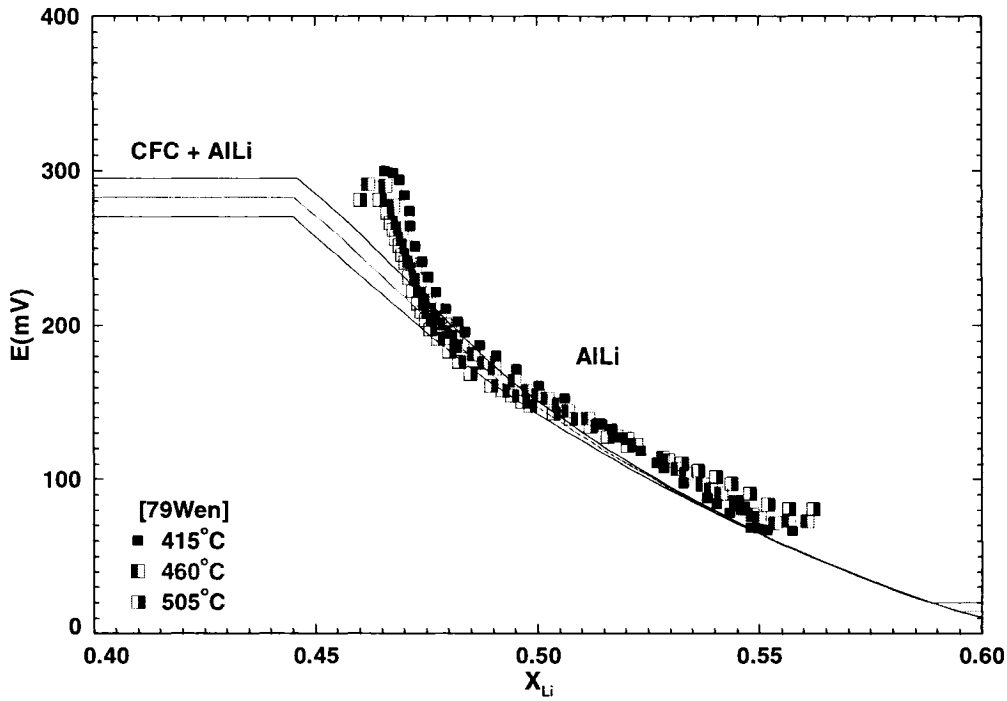


Figure 4-44: FEM du composé AlLi vs X_{Li}, (réf.: $Li_{(liquide)}$)

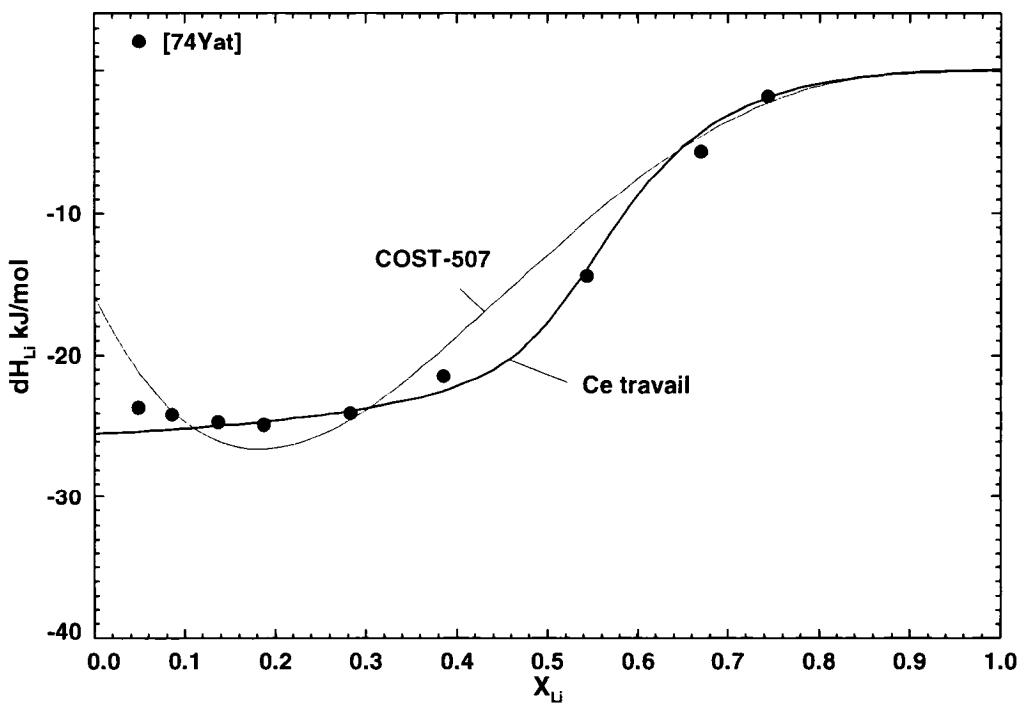


Figure 4-45: ΔH mise en solution partielle de $Li_{(l)}$ dans $Al_{(l)}$, T=720°C (réf. : liq. purs)

Tableau 4-28: Paramètres thermodynamiques du liquide Al-Li

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z_{Al-Li}^{Al}	2
Z_{Al-Li}^{Li}	2
Δg_{Al-Li}^{00}	$[-25597,8+15,012T-0,1217T\ln(T)]\frac{J}{mol}$
Δg_{Al-Li}^{10}	$-1,255T\frac{J}{mol}$
Δg_{Al-Li}^{01}	$(-14126,8+10,3702T)\frac{J}{mol}$

Tableau 4-29: Paramètres thermodynamiques du composé Al_2Li_3

Paramètre thermodynamique	Valeur
$H_{298.15K}^{0}$	$-89640\frac{J}{mol}$
$S_{298.15K}^{0}$	$111,13\frac{J}{mol*K}$
C_p	$[2C_p(Al)_{CFC}+3C_p(Li)_{CC}]\frac{J}{mol*K}$

Tableau 4-30: Paramètres thermodynamiques du composé Al_4Li_9

Paramètre thermodynamique	Valeur
$H_{298.15K}^{0}$	$-185250\frac{J}{mol}$
$S_{298.15K}^{0}$	$307\frac{J}{mol*K}$
C_p	$[4C_p(Al)_{CFC}+9C_p(Li)_{CC}]\frac{J}{mol*K}$

Tableau 4-31: Paramètres thermodynamiques de la phase CFC de Al-Li

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
$g^0_{Al:Va} = g^0_{Al-CFC}$	[93DIN]
$g^0_{Li:Va} = g^0_{Li-CFC}$	[93DIN]
g^E	$y^I_{Al} y^I_{Li} (-26163{,}2 + 9{,}673T)$

Tableau 4-32: Paramètres thermodynamiques de la phase CC de Al-Li

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
g^0_{Li-CC}	[93DIN]
g^0_{Al-CC}	[93DIN]
g^E	$y^I_{Al} y^I_{Li} (-55621 + 24{,}736T) + y^I_{Al} y^I_{Li} (y^I_{Al} - y^I_{Li})^2 (3000)$

Tableau 4-33: Paramètres thermodynamiques de AlLi

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
$g^0_{Al:Li}$	$g^0_{Al-CFC} + g^0_{Li-CC} - 41338 + 18{,}366T$
g^0_{Li-Li}	$2g^0_{Li-CC}$
g^0_{Li-Va}	$g^0_{Li-CC} + 50000$
g^0_{Al-Va}	$g^0_{Al-CFC} + 19816$
g^E	$y^I_{Al} y^I_{Li} y^{II}_{Li} [11632 + (y^I_{Li} - y^I_{Al}) 26000]$ $+ y^I_{Al} y^{II}_{Li} y^{II}_{Va} (-24000 + 10T) + y^I_{Al} y^I_{Li} y^{II}_{Va} 2000$

Tableau 4-34: Résultats des calculs ab initio du système Al-Li

Structure	**Cutoff energy eV**	**Maillage de points K**	**Nombre d'atomes dans la maille**	**Énergie totale (eV)**	**Énergie par atome (eV)**
Li_{CC}	0,245	20x20x20	2 Li	-3,7851557	-1,89257785
Al_{CFC}	0,245	20x20x20	1 Al	-3,6869820	-3,6869820
Li_{CC}	0,245	7x7x7	54 Li	-102,21792	-1,8929244
Li_{CC} avec impureté de Al	0,245	7x7x7	53 Li 1 Al	-104,42171	-1,9337353

4.5 Optimisation du système Li-Si

L'importance des batteries au lithium ne cesse d'augmenter, dû principalement à la nécessité de fournir de l'énergie électrique à diverses technologies mobiles (ordinateur portable, téléphone cellulaire, véhicules hybrides, etc.). Les anodes utilisées actuellement dans ce type de piles électrochimiques sont fabriquées à partir de carbone (Winter, Besenhard, Spahr, et Novak 98). L'anode est alors le siège de la réaction d'oxydation suivante lors du cycle de décharge :

$$LiC_6(\text{composé d'intercalation}) \rightarrow Li^+ + 1e^- + C_6 \qquad (4.28)$$

À noter que le LiC_6 est appelé composé d'intercalation puisque le lithium va s'insérer à l'intérieur de la structure graphitique du carbone de manière à être entouré de 6 atomes de carbone. Bien que cette technologie soit la plus utilisée, d'autres matériaux à base de lithium, notamment les alliages de lithium et de silicium, sont intéressants puisque leur faible densité et leur charge spécifique résultent en des densités de charge théoriques beaucoup plus importantes que celle des anodes à base de carbone. Un brevet émis en 1998 (Wakihara, Nagayama, Morita, Uchida et Ikuta 1998) montre l'énorme potentialité de telles anodes fabriquées à partir d'alliages Li-Si. Selon ces auteurs, les densités de charge atteintes sont 10 fois plus importantes que celles obtenues avec les anodes de carbone actuelles. Le cycle de charge/décharge de telles anodes est également intéressant selon ces auteurs.

Très peu d'informations thermodynamiques ont pu être trouvées dans la littérature relativement à ce système. La tension de vapeur importante du lithium, sa grande réactivité vis-à-vis plusieurs métaux habituellement utilisés comme creuset ainsi que la différence importante entre les points de fusion de ces deux métaux sont les raisons principales pouvant expliquer le nombre limité de publications disponibles dans la

littérature. Le diagramme de phases du système Li-Si obtenu suite à l'optimisation thermodynamique de toutes les données disponibles est présenté à la Figure 4-46. Ce système est caractérisé par la présence de plusieurs composés intermétalliques : $Li_{22}Si_5$, $Li_{13}Si_4$, Li_7Si_3 et $Li_{12}Si_7$. La description cristallographique de tous ces composés intermétalliques est présentée au Tableau 4-35, tout comme leur densité. Outre ces composés intermétalliques, ce système est caractérisé par la présence d'une phase liquide, du lithium cubique centré et du silicium diamant. La solubilité du lithium dans le silicium est relativement faible (de l'ordre de 10^{-4} à 700°C selon Pell (Pell 57)) et n'a pas été considérée dans ce travail. Aucune information relativement à la solubilité du silicium dans le lithium n'a par ailleurs pu être trouvée.

L'information thermodynamique relative à la phase liquide se limite aux données de liquidus pour différentes compositions molaires. Pell (Pell 57) est le premier auteur à s'être intéressé à ce système. Le but principal de sont étude était de déterminer, à partir de traitements thermiques, la solubilité du lithium dans le silicium en fonction de la température. Le seul point mesuré par l'auteur faisant intervenir la phase liquide est relié à la réaction eutectique suivante dans la région riche en silicium :

$$\text{Liquide} \leftrightarrow Si_{diamant} + Li_{12}Si_7 \qquad (4.29)$$

En connaissant un point de liquidus, la température de fusion du silicium ainsi que son enthalpie de fusion, l'auteur a ensuite calculé le liquidus dans la région riche en silicium en supposant que la solution liquide est régulière. Cependant, comme il sera possible de le voir dans cette section, les interactions entre le lithium et le silicium sont très importantes, ce qui fait en sorte que l'hypothèse selon laquelle la phase liquide se comporte comme une solution régulière n'est pas valable. Le choix du modèle quasichimique pour un tel système est alors beaucoup plus approprié.

Bohm (Bohm 59) est le premier auteur a avoir déterminé des points de liquidus pour ce système sur une gamme de composition molaire importante. Une analyse thermique par refroidissement lent a été utilisée par l'auteur. Un creuset en fer a été choisi pour réaliser les expériences dans la région riche en lithium alors que le graphite a été utilisé pour les alliages riches en silicium. À noter que le silicium liquide réagit avec le carbone pour former le SiC. Bien que cette réaction de formation de carbure soit très favorisée, l'auteur n'a toutefois pas indiqué s'il a fait réagir préalablement le creuset avec du silicium liquide dans le but de créer une couche protectrice de SiC à la surface de ce dernier. Dans le cas contraire, la composition molaire des alliages riches en silicium qui ont été étudiés n'est pas exacte. Dadd et Hubberstey (Dadd et Hubberstey 81) ont quant à eux déterminé le liquidus associé au composé $Li_{22}Si_5$ grâce à des mesures de résistivités électriques. Finalement, Van der Marel *et al.* (Van der Marel, Vinke, et Van der Lugt 85) ont choisi d'étudier le comportement de ce système par analyse calorimétrique différentielle en introduisant des échantillons dans des creusets en tantale. La vitesse de chauffe/refroidissement était de 1°C/min. En étudiant simultanément le comportement des échantillons lors du chauffage et du refroidissement, l'auteur a ainsi pu observer un phénomène important de surfusion pour ce système (environ 50°C pour la réaction eutectique dans la région riche en silicium).

Comme il l'a été indiqué dans l'introduction de cette section, l'intérêt que représente les composés intermétalliques du système Li-Si comme matériau de base pour fabriquer les anodes des piles au lithium justifie l'importance accordée dans la littérature aux mesures de force électrochimique à l'état solide pour ce système. En effet, quatre études ont été réalisées pour analyser l'évolution de la force électrochimique de ce système en fonction de la composition [(Lai 76), (Sharma et Seefurth 76), (Nikolaev, Morachevskii, Demidov, et Bairachnyi 80) et (Amezawa, Yamamoto, Tomii, et Ito 98)]. Les quatre auteurs ont utilisé un montage expérimental similaire. Du lithium solide est tout d'abord imprégné dans une matrice métallique inerte face au lithium. Cette électrode agit comme anode lors de l'expérience

(imposition d'un courant électrique au système). La cathode, elle, est fabriquée à partir d'un alliage Li-Si ou de silicium pur selon les auteurs. Le lithium, aux températures où ont été effectuées toutes les mesures, est alors sous forme liquide à l'anode. Lors de l'imposition d'un courant électrique, il y a oxydation du lithium liquide à l'anode. L'ion ainsi formé migre vers la cathode grâce à un électrolyte conducteur ionique et isolant électrique. Typiquement, on utilise un mélange de sels fondus LiCl/KCl de composition eutectique afin d'assurer le transport ionique des ions Li^+. En fonction de la composition molaire de la cathode, on note une variation du potentiel électrochimique lors de l'apparition de nouvelles phases. Les résultats des auteurs sont présentés à la Figure 4-47. Outre la composition chimique où sont observées les transitions de phases, l'ensemble des données expérimentales concorde et il est donc clair que ces données thermodynamiques doivent être privilégiées lors de l'optimisation du système. En optimisant ces potentiels électrochimiques qui ont été déterminés pour différentes températures, on obtient alors l'enthalpie et l'entropie de formation des différents composés intermétalliques. Pour terminer la description du comportement thermodynamique des composés intermétalliques, il a été décidé que les capacités calorifiques devaient être estimées à partir de l'expression de Neumann-Kopp (Hari Kumar et Wollants 2001) faute de données expérimentales disponibles. Tout comme pour le système Al-Li, Widom (Widom) a étudié la stabilité énergétique des différents composés intermétalliques à 0K. Il est très intéressant de comparer le résultat des calculs *ab initio* avec les valeurs déterminées à partir des expériences électrochimiques décrites précédemment. La Figure 4-48 permet de faire cette comparaison.

Il est important de terminer cette section en discutant de la modélisation de la phase liquide du système Li-Si. La Figure 4-46 présentant le diagramme de phases optimisé montre que les valeurs expérimentales de certaines régions de ce système, notamment la région riche en lithium, sont moins bien reproduites. Outre les difficultés expérimentales liées à ce système, la complexité du comportement thermodynamique de la phase liquide pourrait expliquer en partie la difficulté d'optimisation rencontrée

dans ce projet pour lisser l'ensemble des données thermodynamiques. Tout d'abord, il est impératif de décrire le comportement physique de cette solution pour comprendre les limites du modèle qui a été choisi pour décrire le comportement de cette dernière. Les mesures de résistivité réalisées par Meijer *et al.* (Meijer, Van der Marel, Kuiper, et Van der Lugt 89) à 760°C montrent que la phase liquide ne présente pas un comportement purement métallique puisque la résistivité mesurée en fonction de la composition est relativement importante. Van der Lugt *et al.* (de Wijs, Pastore, Selloni, et van der Lugt 93) ont par ailleurs réalisé une étude théorique par dynamique moléculaire du comportement de cette solution. Voici les principales conclusions obtenues suite à cette étude.

Premièrement, le groupe valide le principe selon lequel le lithium tend à donner un électron de valence au silicium, ce qui mène à l'apparition d'ions en solution. La dynamique moléculaire permet également de déterminer le nombre de coordination des éléments en fonction de la distance atomique. Il a été déterminé que les premiers voisins du silicium dans cette solution, à la composition molaire équivalente au composé intermétallique $Li_{12}Si_7$, sont des atomes de silicium. Les atomes de lithium entourant les atomes de silicium sont quant à eux plus loin. Des chaînes relativement courtes de silicium entourées d'atomes de lithium sont donc présentes dans la phase liquide. À noter que ces chaînes peuvent contenir jusqu'à 8 atomes de silicium. Il y a donc une limitation importante liée à l'utilisation du modèle quasichimique modifié dû à ce phénomène. En effet, le modèle quasichimique suppose un ordre à courte distance et une influence entre les premiers voisins uniquement. Il est donc envisageable que l'évaluation de l'entropie configurationnelle de la phase liquide ne soit pas parfaite et que des termes entropiques d'excès importants doivent être utilisés pour mieux représenter le comportement de la solution. Le modèle quasichimique modifié est cependant le meilleur modèle thermodynamique actuellement pour tenir compte de l'ordonnancement dans la phase liquide métallique. Le nombre de paramètres utilisés dans ce travail pour décrire de façon convenable le système complet Li-Si permet de

croire que le modèle fournit une description raisonnable du comportement thermodynamique de la phase liquide. Les nombres de coordination Z^{Li}_{Li-Si} et Z^{Si}_{Li-Si} du système ont finalement été fixés à 2 et 3 respectivement de manière à obtenir un minimum d'enthalpie de mélange à une fraction molaire en silicium d'environ 0,4.

Les figures qui suivent présentent donc l'ensemble des données expérimentales qui ont été trouvées dans la littérature relativement au système Li-Si. L'enthalpie de mélange à 1415K en fonction de la composition molaire de la phase liquide a également été calculée et présentée de manière à donner une idée de l'ordre de grandeur de cette propriété thermodynamique importante. À noter que la partie riche en lithium de cette courbe est hypothétique puisque le lithium est sous forme gazeuse à cette température. Les tableaux contenant tous les paramètres thermodynamiques de toutes les phases sont présentés à la fin de cette section.

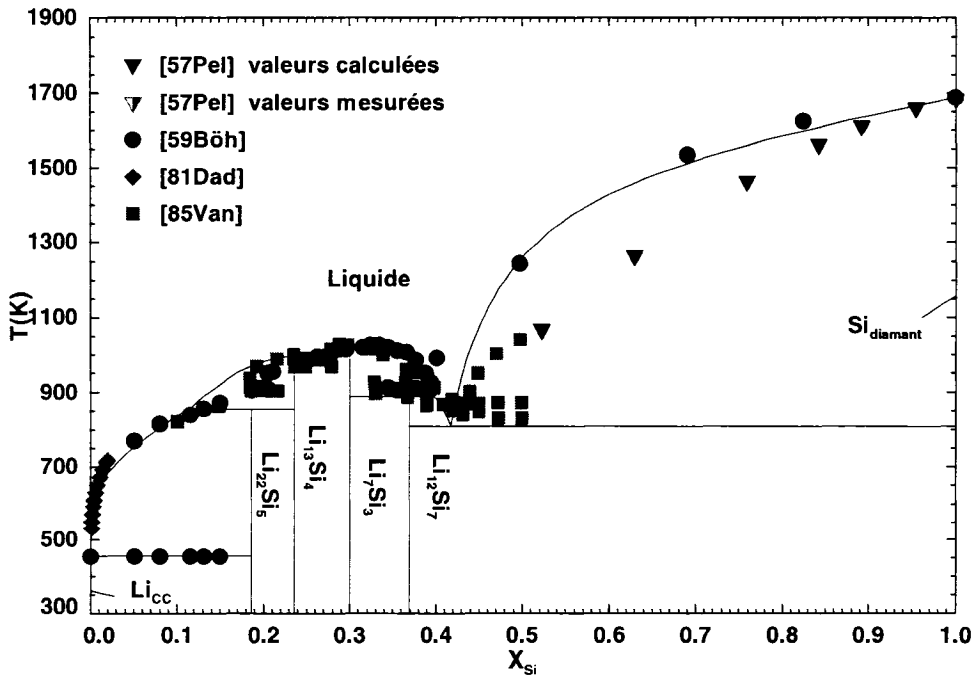


Figure 4-46: Diagramme de phases calculé du système Li-Si (phase gazeuse non considérée)

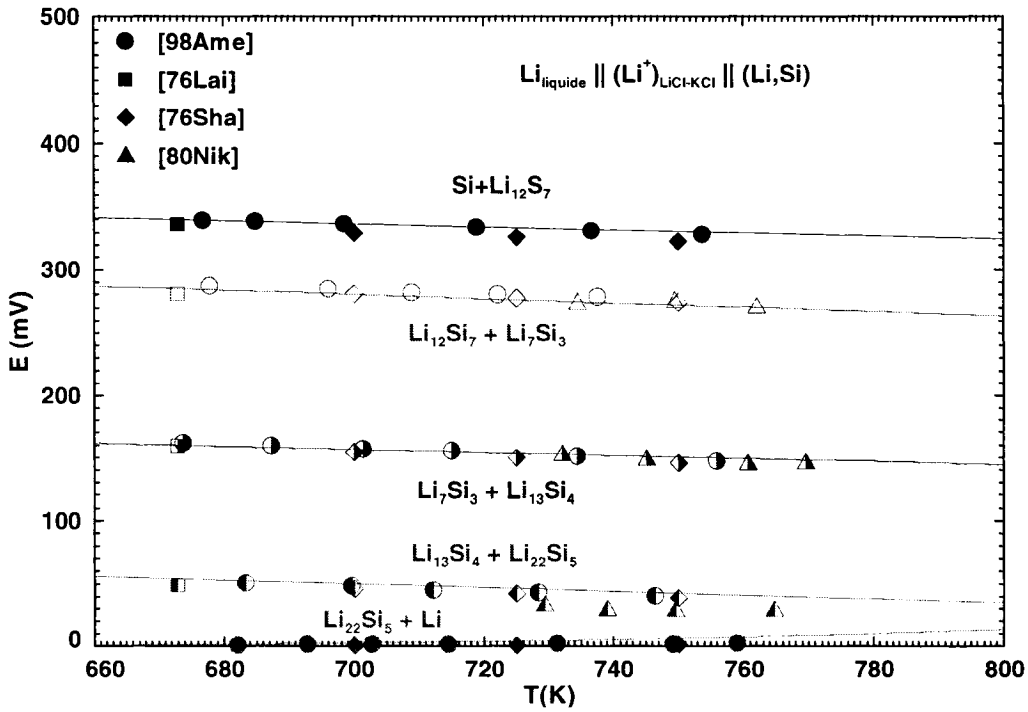


Figure 4-47: FEM de régions biphasées du système Li-Si vs T (Réf. : $Li_{(liquide)}$)

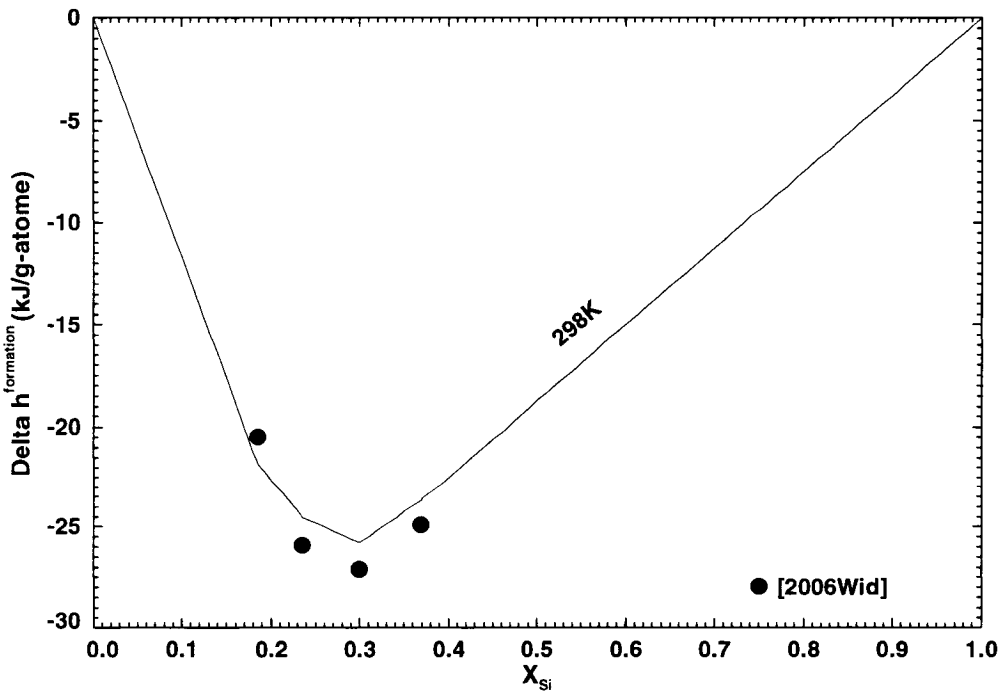


Figure 4-48: $\Delta h^{formation}$ du système Li-Si vs X_{Si}, T= 298K (réf. : Sol. purs)

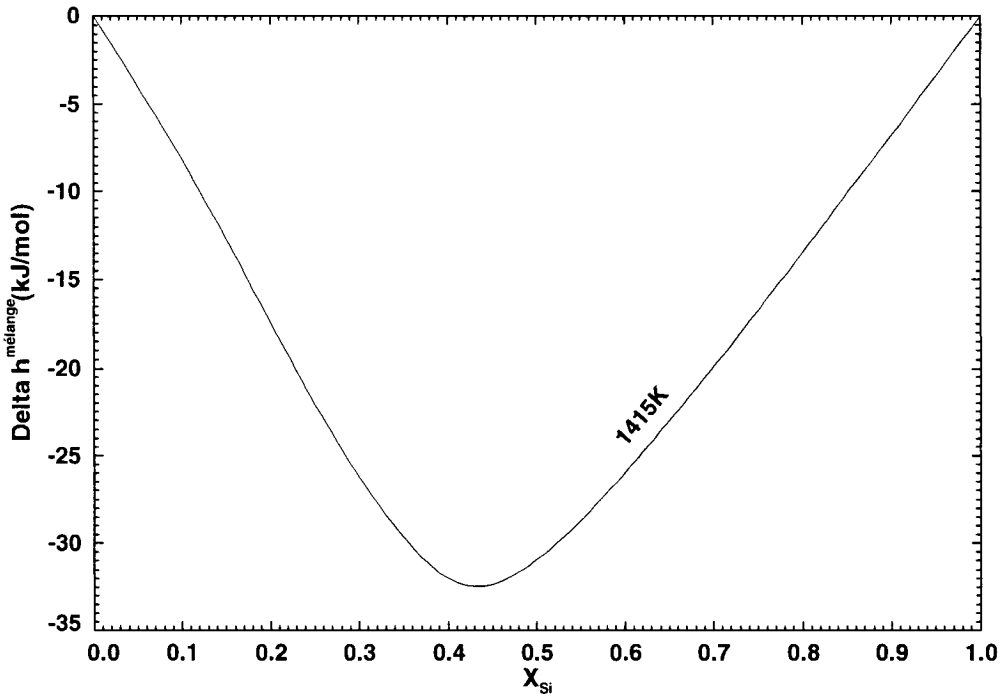


Figure 4-49: $\Delta h^{mélange}$ de $(Li,Si)_{liq.}$ vs X_{Si}, T=1415K (Réf.: liq. Purs)

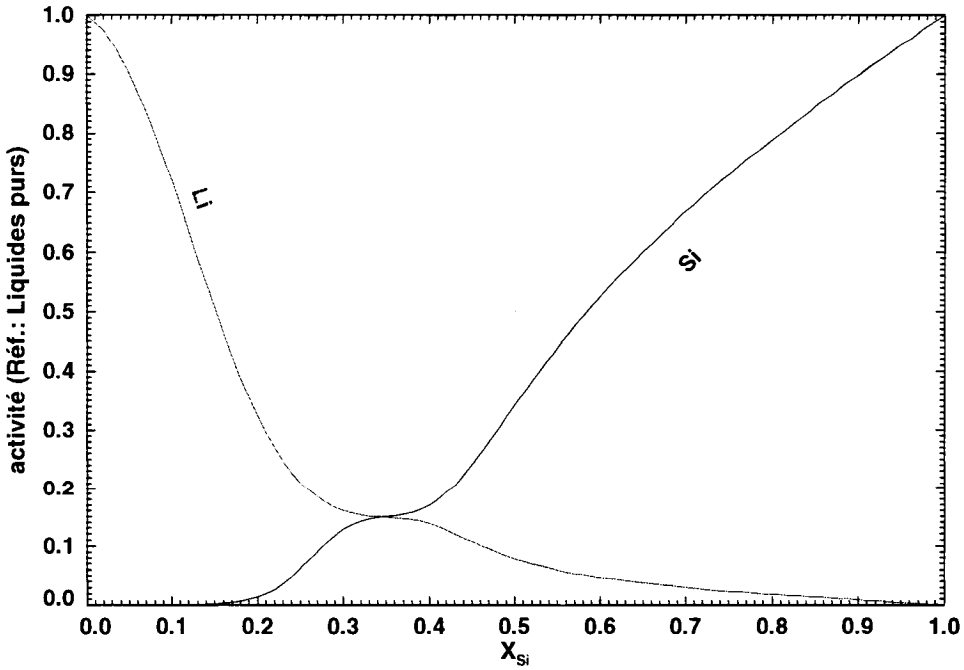


Figure 4-50: Activité de Si et de Li dans $(Li,Si)_{liq.}$, T=1415K

Tableau 4-35: Structure cristallographique des intermétalliques du système Li-Si

Composé intermétallique	Symbole Pearson	Densité g/cm^3	Référence
$Li_{22}Si_5$	cF432	1,19	[65Sch][15]
$Li_{13}Si_4$	oP34	1,25	
Li_7Si_3	hR7	1,43	
$Li_{12}Si_7$	oP152	1,53	

Tableau 4-36: Paramètres thermodynamiques du liquide Li-Si

Paramètre thermodynamique	Valeur
Z^{Li}_{Li-Si}	2
Z^{Si}_{Li-Si}	3
Δg^{00}_{Li-Si}	$(-68180+24{,}466T)\frac{J}{mol}$
Δg^{10}_{Li-Si}	$(8368-8{,}368T)\frac{J}{mol}$
Δg^{30}_{Li-Si}	$(8368-41{,}84T)\frac{J}{mol}$

Tableau 4-37: Paramètres thermodynamiques du composé $Li_{22}Si_5$

Paramètre thermodynamique	Valeur
$H^0_{298.15K}$	$-591036{,}8\frac{J}{mol}$
$S^0_{298.15K}$	$596{,}74\frac{J}{mol*K}$
C_p	$\left[22C_p(Li)_{CC} + 5C_p(Si)_{diamant}\right]\frac{J}{mol*K}$

[15] (Schaefer, Axel, Menges, et Weiss 65)

Tableau 4-38: Paramètres thermodynamiques du composé $Li_{13}Si_4$

Paramètre thermodynamique	Valeur
$H^0_{298.15K}$	$-417698{,}6\frac{J}{mol}$
$S^0_{298.15K}$	$379{,}84\frac{J}{mol*K}$
C_p	$\left[13C_p(Li)_{CC} + 4C_p(Si)_{diamant}\right]\frac{J}{mol*K}$

Tableau 4-39: Paramètres thermodynamiques du composé Li_7Si_3

Paramètre thermodynamique	Valeur
$H^0_{298.15K}$	$-258193{,}5\frac{J}{mol}$
$S^0_{298.15K}$	$218{,}01\frac{J}{mol*K}$
C_p	$\left[7C_p(Li)_{CC} + 3C_p(Si)_{diamant}\right]\frac{J}{mol*K}$

Tableau 4-40: Paramètres thermodynamiques du composé $Li_{12}Si_7$

Paramètre thermodynamique	Valeur
$H^0_{298.15K}$	$-450079{,}3\frac{J}{mol}$
$S^0_{298.15K}$	$422{,}93\frac{J}{mol*K}$
C_p	$\left[12C_p(Li)_{CC} + 7C_p(Si)_{diamant}\right]\frac{J}{mol*K}$

4.6 Optimisation du système Al-Mg-Li

Les sections précédentes ont permis de présenter les différents systèmes binaires qui composent le système multicomposant Al-Li-Mg-Si. À noter que les paramètres thermodynamiques des systèmes Al-Mg et Mg-Li qui n'ont pas été obtenus à partir de ce travail sont présentés en Annexe 3 à ce travail. Ces systèmes binaires sont les fondations des calculs thermodynamiques réalisés dans les systèmes multicomposants. Par exemple, le comportement thermodynamique de la phase liquide est déterminé grâce à l'interpolation des paramètres obtenus suite à l'optimisation des différents systèmes binaires (section 2.3.6). Des termes d'interactions ternaires peuvent également être utilisés si les données disponibles dans la littérature ne peuvent être reproduites grâce à l'interpolation unique de ces paramètres. Pour ce qui est des phases solides, une revue de la littérature est essentielle afin de savoir si des composés intermétalliques ternaires existent ou encore si certains composés intermétalliques binaires peuvent dissoudre d'autres éléments (ex. : Li dans la phase γ-$Al_{12}Mg_{17}$).

4.6.1 Revue de la littérature

Le système Al-Mg-Li est, d'un point de vue technologique, le plus important de ce travail, principalement pour le développement d'alliages d'aluminium dans le secteur de l'aéronautique. La faible densité des alliages ainsi conçus est l'avantage principal lié à leur utilisation. Une revue complète de la littérature a été réalisée afin de connaître les phases présentent dans ce système ainsi que le comportement des solutions solides. Des études d'équilibres de phases pour différentes températures ont été réalisées par Rowland *et al.* (Rowland, Armantrout, et Walsh 55), Padezhnova *et al.* (Padezhnova, Mel'nik, Guzei, et Guseva 76), Drits *et al.* [(Drits, Kadaner, Turkina, et Kuz'mina 73) et (Drits, Kadaner, Turkina, et Kuz'mina 73)], Levinson et McPherson (Levinson et McPherson 55a) et Schuermann et Geissler [(Schuermann et Geissler 80d) et

(Schuermann et Geissler 80c), (Schuermann et Geissler 80b) et (Schuermann et Geissler 80a)]. Tous ces auteurs ont réalisé des recuits prolongés afin de déterminer, par métallographie, analyse microsonde et par diffraction des rayons X, les phases d'équilibre présentes pour une température et une composition nominale données. En général, les auteurs présentent des coupes isothermes indiquant le nombre de phases observées pour les compositions molaires étudiées. Dans la région riche en magnésium étudiée par tous les auteurs cités précédemment, les équilibres de phases déterminés sont les mêmes. Il existe toutefois une certaine incertitude liée aux solubilités maximales du lithium et de l'aluminium dans la phase hexagonale compacte du magnésium, tout comme celle du magnésium et de l'aluminium dans la phase cubique centrée du lithium.

À noter que la phase cubique centrée du lithium est certainement la phase présentant le comportement thermodynamique le plus étrange selon les données disponibles. En effet, on note, selon les figures 4-55 et 4-56, qu'il est possible de dissoudre une quantité importante d'aluminium dans cette phase dans la région riche en magnésium. Or, aucune solubilité de l'aluminium dans le lithium n'a été reportée dans la littérature. En supposant une solubilité d'aluminium nulle dans le lithium, il est alors impossible de reproduire les équilibres de phases faisant intervenir la solution cubique centrée. Le travail d'optimisation réalisé dans le cadre de ce projet permet de conclure qu'il faut impérativement utiliser des paramètres d'interactions binaires entre l'aluminium et le lithium pour reproduire le comportement observé de cette solution. Ceci entraîne alors une solubilité d'aluminium en fonction de la température dans le système Al-Li (Figure 4-36). Comme le but de ce travail n'est pas de représenter précisément le comportement des alliages de lithium, l'introduction de ces paramètres a été jugé raisonnable pour décrire le comportement du système Al-Li-Mg-Si même si aucune évidence expérimentale dans le système binaire ne justifie cette solubilité. La section 4.4 a toutefois permis de conclure que l'enthalpie de mélange partielle de l'aluminium dans le lithium à dilution infinie est en accord avec des calculs théoriques de type *ab*

initio. Une étude expérimentale approfondie de cette phase serait toutefois essentielle pour valider la prédiction faite à partir de cette optimisation.

La région riche en aluminium est quant à elle plus problématique à modéliser puisqu'il existe de nombreuses contradictions entre les auteurs. La première incertitude est liée à la composition chimique du composé ternaire. Tous s'entendent pour dire qu'il existe un composé intermétallique ternaire dans le système Al-Li-Mg en équilibre avec l'aluminium. Les travaux les plus anciens évoquent la présence du composé ternaire Al_2LiMg alors que les travaux plus récents de Schuermann et Geissler (Schuermann et Geissler 80a) mènent plutôt à une composition chimique différente ($Al_{54}Mg_{14}Li_{33}$). Aucune analyse cristallographique sérieuse de ce composé ternaire n'a été trouvée dans la littérature pour lever cette ambiguïté. Il faut donc simplement se fier aux équilibres de phases qui ont été observés pour fixer la composition chimique de ce composé. Il a donc été décidé de privilégier les équilibres de phases observés par Schuermann et Geissler (Schuermann et Geissler 80a) aux dépends de ceux de Levinson *et al.* (Levinson et McPherson 55b) et Drits *et al.* (Drits, Kadaner, Turkina, et Kuz'mina 73). Deux raisons expliquent ce choix. Premièrement, ce groupe a étudié plusieurs systèmes binaires dont le système Mg-Si ainsi que le système ternaire Al-Mg-Si. Les valeurs expérimentales obtenues par ce groupe sont également souvent utilisées pour obtenir les paramètres thermodynamiques binaires et il serait cohérent de choisir cet auteur pour ce système multicomposant. La 2e raison est liée au fait que cet auteur a également déterminé en partie le liquidus ternaire de ce système par calorimétrie différentielle. En supposant que les équilibres de phases observés par l'auteur ne soient pas valides, il serait contradictoire de reproduire les températures de liquidus et les températures des réactions invariantes mesurées par l'auteur. Trois composés intermétalliques binaires présentent par ailleurs une solubilité d'un troisième élément dans ce système ternaire : la phase AlLi, la phase γ ($M_{17}Al_{12}$) et la phase β (Al_3Mg_2). Voyons comment ces trois phases ont été modélisées grâce au « *Compound Energy Formalism* ».

4.6.2 Phase AlLi

Tableau 4-41: Rayons atomiques de Li,Mg et Al[16]

Élément	Rayon atomique A
Li	1,45
Mg	1,5
Al	1,25

Le formalisme utilisé pour décrire le comportement de la phase AlLi a été présenté dans une section précédente (section 4.4). Pour tenir compte de la solubilité du magnésium dans cette phase, il a été décidé que le magnésium pourrait occuper les mêmes sites que les atomes de lithium. Comme il s'agit d'un composé intermétallique à caractère métallique (pas de liaisons ioniques ou covalentes), il est tout à fait raisonnable de considérer que le magnésium puisse se substituer aux atomes de lithium puisque leur rayon atomique est similaire. L'aluminium est, lui, beaucoup plus petit que ces deux atomes. Le Tableau 4-41 présente les rayons atomiques de ces trois éléments. Les deux sous-réseaux du composé AlLi peuvent donc être occupés par des atomes de lithium, ce qui fait en sorte que le modèle de cette solution est $(Al, Li, Mg)_1^I (Li, Mg, Va)_1^{II}$. L'énergie libre de cette phase est donc décrite par l'équation suivante :

$$
\begin{aligned}
g_{AlLi} = {} & y_{Al}^{I} y_{Li}^{II} g_{Al:Li}^{0} + y_{Al}^{I} y_{Mg}^{II} g_{Al:Mg}^{0} + y_{Al}^{I} y_{Va}^{II} g_{Al:Va}^{0} + y_{Li}^{I} y_{Li}^{II} g_{Li:Li}^{0} + y_{Li}^{I} y_{Mg}^{II} g_{Li:Mg}^{0} \\
& + y_{Li}^{I} y_{Va}^{II} g_{Li:Va}^{0} + y_{Mg}^{I} y_{Li}^{II} g_{Mg:Li}^{0} + y_{Mg}^{I} y_{Mg}^{II} g_{Mg:Mg}^{0} + y_{Mg}^{I} y_{Va}^{II} g_{Mg:Va}^{0} \\
& + RT\left[y_{Al}^{I} \ln\left(y_{Al}^{I}\right) + y_{Li}^{I} \ln\left(y_{Li}^{I}\right) + y_{Mg}^{I} \ln\left(y_{Mg}^{I}\right) + y_{Li}^{II} \ln\left(y_{Li}^{II}\right) + y_{Mg}^{II} \ln\left(y_{Mg}^{II}\right) + y_{Va}^{II} \ln\left(y_{Va}^{II}\right)\right] \\
& + g^{E} \qquad (4.30)
\end{aligned}
$$

[16] www.webelements.com

Cinq valeurs d'énergies libres de Gibbs supplémentaires de pseudo-composants doivent donc être évaluées pour définir l'énergie de l'intermétallique AlLi dans ce système ternaire. Aucun terme en excès supplémentaire n'a été introduit. Seuls les termes d'excès obtenus pour le système Al-Li sont donc utilisés pour cette phase. Les paramètres thermodynamiques sont par ailleurs présentés au Tableau 4-42.

4.6.3 Phase γ ($Al_{12}Mg_{17}$)

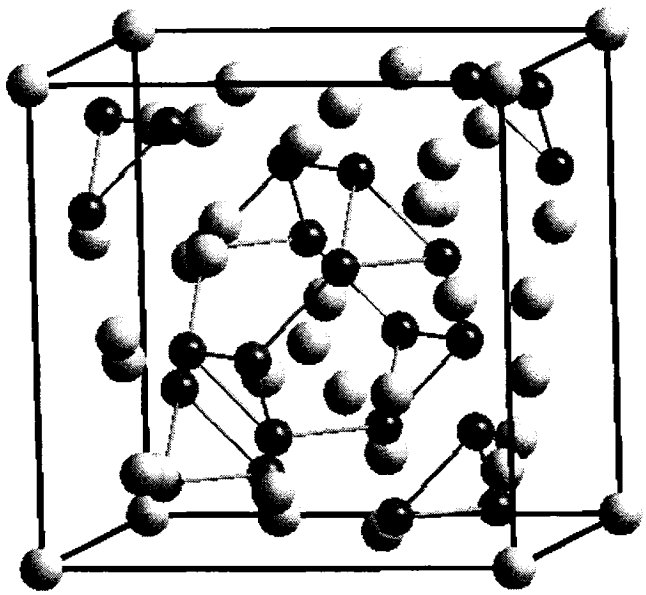


Figure 4-51: Structure cristallographique de la phase γ

La phase γ présente une solubilité en lithium importante, de l'ordre de 15% molaire à 400°C selon Schuermann et Geissler (Schuermann et Geissler 80b). L'étude de la structure cristallographique de ce composé permet de choisir le nombre de sous-réseaux ainsi que le type de défauts qui sont présents dans cette structure pour expliquer la solubilité du lithium. La Figure 4-51 présente tout d'abord la structure cristallographique de la phase γ. Le symbole Pearson de ce composé est CI58 (structure cubique présentant 58 atomes en propre par maille) et le paramètre de maille est de

10,51Å. Les 58 atomes sont répartis de la façon suivante. Deux atomes de magnésium occupent les sites A, huit atomes de magnésium occupent des sites de type C, 24 atomes de magnésium occupent des sites de type G et finalement 24 atomes d'aluminium occupent également des sites de type G. Le lecteur est convié à visiter le site www.cryst.ehu.es pour connaître les positions « Wyckoff » désignées par les lettres A, C et G de cette structure. Dans le système binaire Al-Mg, la façon la plus logique pour expliquer la non stoechiometrie de cette phase est de supposer que les atomes d'aluminium et de magnésium peuvent se substituer sur les sites de type G. En regroupant les sites A et C, on peut donc modéliser le composé γ grâce au formalisme suivant : $(Mg)^{I}_{10}(Al,Mg)^{II}_{24}(Al,Mg)^{III}_{24}$. En considérant uniquement le critère de maximisation de la stabilité énergétique du composé par minimisation de la contrainte mécanique induite par un troisième élément dans la maille et en supposant que le nuage électronique de valence de l'atome introduit n'influence pas énormément sa position dans le réseau (hypothèse raisonnable pour un composé à caractère métallique), on peut alors considérer que le lithium, qui présente un rayon atomique similaire à celui du magnésium selon le Tableau 4-41, va préférer occuper les sites I définis par le formalisme établi ci-haut. Le formalisme de la phase γ devient donc, pour le système ternaire Al-Li-Mg : $(Li,Mg)^{I}_{10}(Al,Mg)^{II}_{24}(Al,Mg)^{III}_{24}$. À noter que les travaux du groupe d'Ansara *et al.* (Ansara, Chart, Guillermet, Hayes, Kattner, Saunders et al. 97) ont mené aux mêmes conclusions quant au modèle devant être utilisé pour modéliser le comportement thermodynamique de cette phase. L'Énergie libre de Gibb de cette phase est :

$$
\begin{aligned}
g_{\gamma} = {} & y^{I}_{Li} y^{II}_{Al} y^{III}_{Al} g^{0}_{Li:Al:Al} + y^{I}_{Li} y^{II}_{Al} y^{III}_{Mg} g^{0}_{Li:Al:Mg} + y^{I}_{Li} y^{II}_{Mg} y^{III}_{Al} g^{0}_{Li:Mg:Al} + y^{I}_{Li} y^{II}_{Mg} y^{III}_{Mg} g^{0}_{Li:Mg:Mg} \\
& + y^{I}_{Mg} y^{II}_{Al} y^{III}_{Al} g^{0}_{Mg:Al:Al} + y^{I}_{Mg} y^{II}_{Al} y^{III}_{Mg} g^{0}_{Mg:Al:Mg} + y^{I}_{Mg} y^{II}_{Mg} y^{III}_{Al} g^{0}_{Mg:Mg:Al} + y^{I}_{Mg} y^{II}_{Mg} y^{III}_{Mg} g^{0}_{Mg:Mg:Mg} \\
& + RT\left[10\left(y^{I}_{Li} \ln\left(y^{I}_{Li}\right) + y^{I}_{Mg} \ln\left(y^{I}_{Mg}\right)\right) + 24\left(y^{II}_{Al} \ln\left(y^{II}_{Al}\right) + y^{II}_{Mg} \ln\left(y^{II}_{Mg}\right) + y^{III}_{Al} \ln\left(y^{III}_{Al}\right) + y^{III}_{Mg} \ln\left(y^{III}_{Mg}\right)\right)\right]
\end{aligned}
\tag{4.31}
$$

4.6.4 Phase β (Al_3Mg_2)

Selon l'étude cristallographique qui a été réalisée par Samson (Samson 65), la phase β présente une structure cristallographique de type cubique à faces centrées de groupe d'espace Fd-3m et un paramètre de maille de 28,24Å. À noter que ce groupe d'espace est identique à celui de la phase AlLi. La maille élémentaire de cette structure contiendrait toutefois 1168 atomes et ce afin d'expliquer la stoechiometrie de ce composé ainsi que l'intervalle de composition pour lequel il est stable. Il est évident qu'un tel réseau cristallographique ne peut être modélisé rigoureusement avec le « *Compound Energy Formalism* » étant donné que le nombre de sous-réseaux serait beaucoup trop important (23 sites différents selon l'auteur cité précédemment). Il a donc été convenu que le modèle qui permet de reproduire le comportement thermodynamique de la phase β est : $(Al)^{I}_{19}(Al,Mg,Li)^{II}_{2}(Mg,Li)^{III}_{12}$. L'énergie de Gibbs de cette phase est alors décrite par l'expression ci-dessous :

$$
\begin{aligned}
g_{\beta} &= y^{I}_{Al} y^{II}_{Al} y^{III}_{Mg} g^{0}_{Al:Al:Mg} + y^{I}_{Al} y^{II}_{Al} y^{III}_{Li} g^{0}_{Al:Al:Li} + y^{I}_{Al} y^{II}_{Mg} y^{III}_{Mg} g^{0}_{Al:Mg:Mg} + y^{I}_{Al} y^{II}_{Mg} y^{III}_{Li} g^{0}_{Al:Mg:Li} \\
&+ y^{I}_{Al} y^{II}_{Li} y^{III}_{Mg} g^{0}_{Al:Li:Mg} + y^{I}_{Al} y^{II}_{Li} y^{III}_{Li} g^{0}_{Al:Li:Li} \\
&+ RT\left[2\left(y^{II}_{Al}\ln\left(y^{II}_{Al}\right) + y^{II}_{Mg}\ln\left(y^{II}_{Mg}\right) + y^{II}_{Li}\ln\left(y^{II}_{Li}\right)\right) + 12\left(y^{III}_{Mg}\ln\left(y^{III}_{Mg}\right) + y^{III}_{Li}\ln\left(y^{III}_{Li}\right)\right)\right]
\end{aligned}
\qquad (4.32)
$$

Ce formalisme, proposé par Patrice Chartrand dans un travail présentement en cours, permet de reproduire la gamme de composition pour laquelle cette phase est stable dans le système binaire Al-Mg. À noter que ce formalisme n'a pas une grande validité cristallographique, mais est jugé suffisant pour ce projet. Les paramètres thermodynamiques de ce modèle faisant intervenir le lithium (pseudo-composant du modèle) sont présentés au Tableau 4-44 et ont été obtenus en reproduisant le plus fidèlement possible les équilibres de phases de Schuermann (Schuermann et Geissler 80a). À noter que tout comme pour les phases AlLi et γ, il est supposé que le lithium va se substituer aux atomes de magnésium dans ce réseau cristallin.

4.6.5 Solutions solides HCP, CFC et CC

L'optimisation de ces trois solutions solides a été réalisée grâce aux données d'équilibres de phases obtenues par Schuermann et Geissler (Schuermann et Geissler 80a). Le formalisme utilisé pour modéliser ces trois phases a été présenté en détails dans les sections précédentes de ce travail. Les paramètres thermodynamiques présentés dans cette section aux tableaux 4-46 à 4-48 pour ces solutions solides sont les paramètres d'interactions binaires pour lesquels la solution solide n'existe pas dans le système binaire considéré (ex. : interactions Al-Li dans la solution HCP) ainsi que les interactions ternaires.

4.6.6 Modélisation thermodynamique

La première étape de l'optimisation de ce système ternaire a été de comparer l'enthalpie de mélange calculée à partir du modèle thermodynamique de la phase liquide et les valeurs expérimentales de Moser *et al.* (Moser, Agarwal, Sommer, et Predel 91). Ce groupe a utilisé un calorimètre isotherme afin de déterminer l'enthalpie de mélange pour différentes compositions. On commence par mélanger deux éléments selon les compositions indiquées sur les figures 4-52 à 4-54. Lorsque l'équilibre est atteint, une certaine quantité d'un troisième élément est introduite à l'intérieur de la phase liquide et l'effet enthalpique est mesuré. Les deux premières figures montrent un excellent accord entre les enthalpies de mélange calculées à partir du modèle et les valeurs expérimentales. En ce qui concerne la Figure 4-54, l'effet enthalpique calculé pour l'ajout de magnésium dans une solution de base composée d'aluminium et de lithium n'est pas en accord avec les valeurs de Moser *et al.* (Moser, Agarwal, Sommer, et Predel 91). Il est cependant important de mentionner que l'enthalpie de mélange du système Al-Mg déterminée par Moser n'a pas été choisie comme valeur de référence afin d'obtenir les paramètres thermodynamiques du modèle quasichimique modifié. Or,

les paramètres binaires de la phase liquide du système Al-Mg sont ceux qui ont l'effet le plus important sur les calculs réalisés à la Figure 4-54. Il est donc normal qu'un certain écart entre les mesures et les calculs soit observé. Suite à l'analyse de ces figures, il a été décidé qu'aucun terme enthalpique ne devait être introduit pour ce qui est de la phase liquide.

Les figures 4-55 à 4-57 ont été obtenues quant à elles en réalisant des calculs isothermes d'équilibres de phases pour trois températures, soit 400, 300 et 200°C. Pratiquement tout le travail d'optimisation des phases solides a été réalisé grâce aux données expérimentales présentées sur ces figures provenant des travaux de Schuermann et Geissler (Schuermann et Geissler 80a). En analysant ces figures, on remarque en premier lieu l'excellent accord entre les équilibres de phases expérimentaux et ceux calculés à partir de l'optimisation thermodynamique pour la coupe isotherme à 400°C ainsi que celle à 300°C. Le recuit effectué sur les échantillons à 400°C est plus susceptible de présenter les phases d'équilibre puisque tous les mécanismes activés thermiquement sont favorisés par rapport aux deux autres coupes isothermes effectuées pour des températures plus basses. La seule inconsistance majeure entre le modèle et les valeurs expérimentales concerne la solubilité du lithium dans la phase γ en fonction de la température. Il semble en effet que cette solubilité diminue rapidement en fonction de la température à en juger par les valeurs expérimentales. Cependant un tel comportement est extrêmement difficile à reproduire si l'on veut simultanément respecter les équilibres de phases. La faible solubilité expérimentale du lithium dans la phase γ observée à 200°C pourrait toutefois résulter d'un écart par rapport aux conditions d'équilibre dû à un temps de recuit trop court pour cette basse température. Le modèle est donc jugé fiable pour la zone riche en aluminium ainsi que celle riche en magnésium. Toutes les autres figures qui sont présentées en Annexe 4 pour le système Al-Mg-Li sont des prédictions obtenues avec l'optimisation thermodynamique de ce travail.

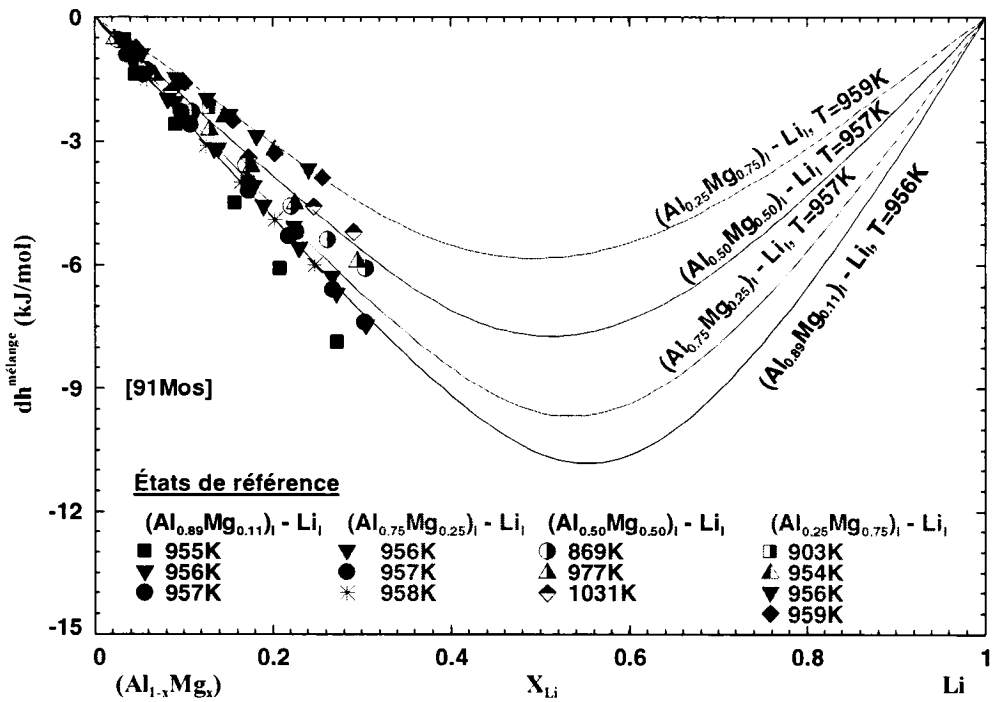


Figure 4-52: $\Delta h^{mélange}$ de $(Al,Mg,Li)_{liq.}$ vs X_{Li} (partie 1)

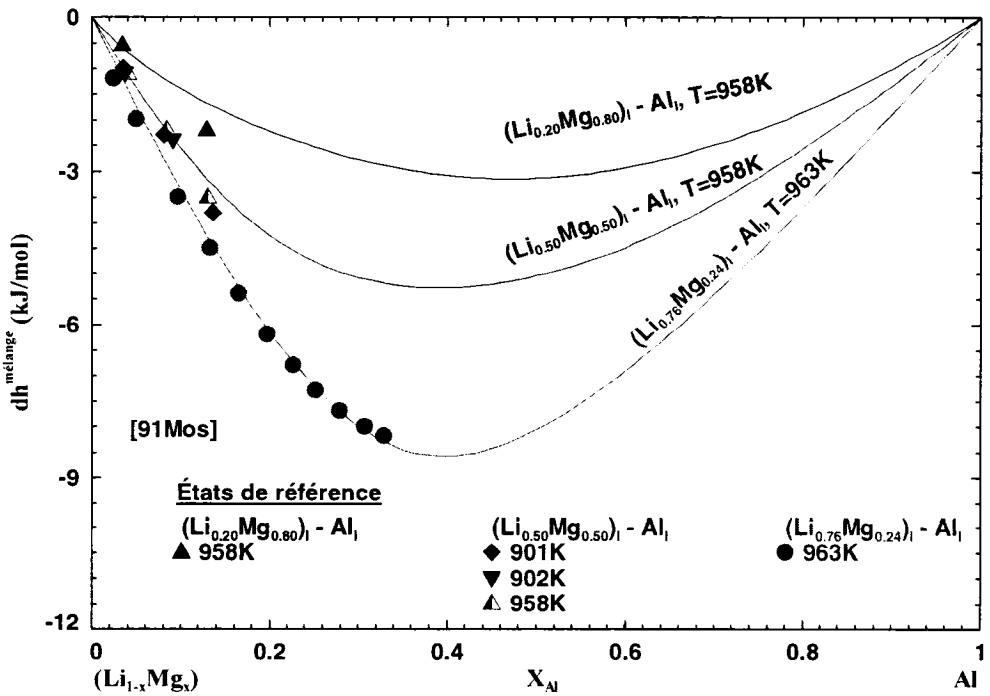


Figure 4-53: $\Delta h^{mélange}$ de $(Al,Li,Mg)_{liq}$ vs X_{Al} (partie 2)

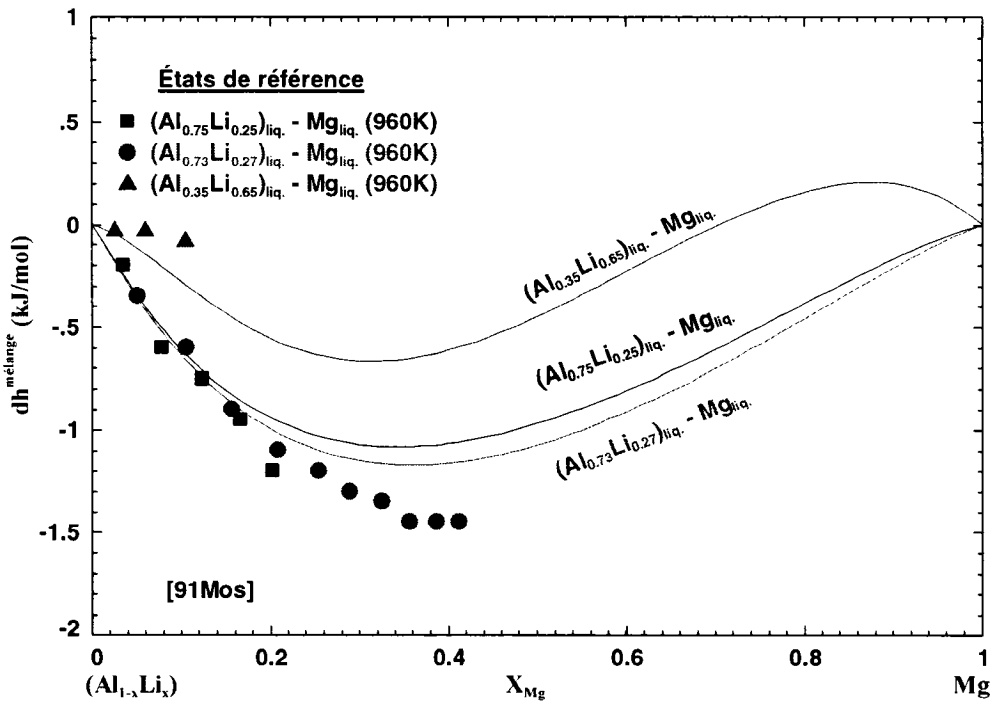


Figure 4-54: $\Delta h^{mélange}$ de $(Al,Li,Mg)_{liq}$ vs X_{Mg} (partie 3)

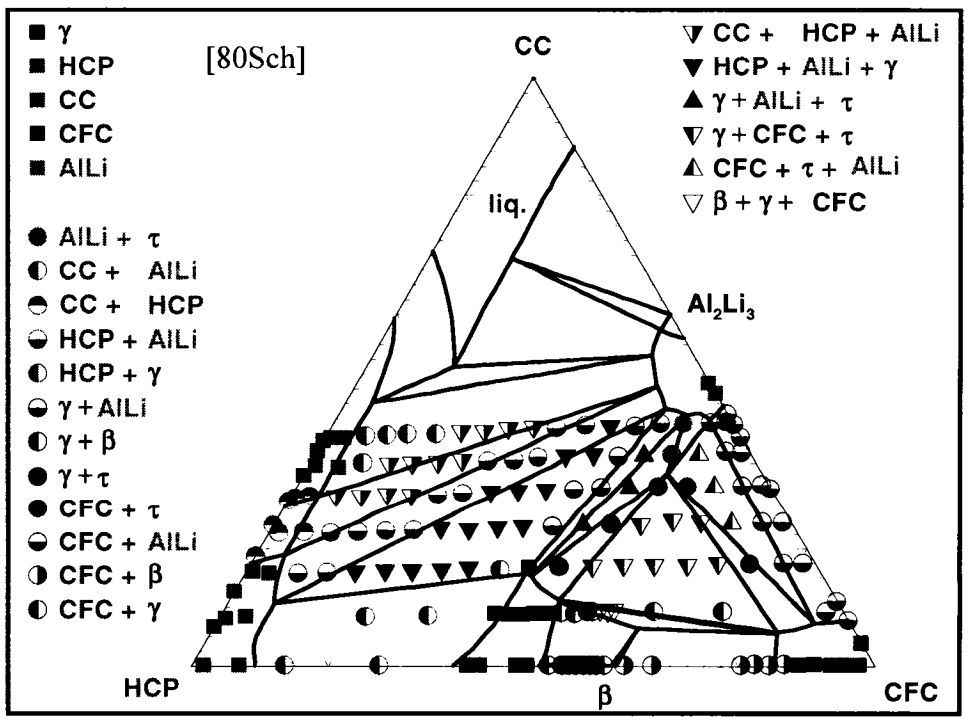


Figure 4-55: Coupe isotherme Al-Li-Mg, 400°C

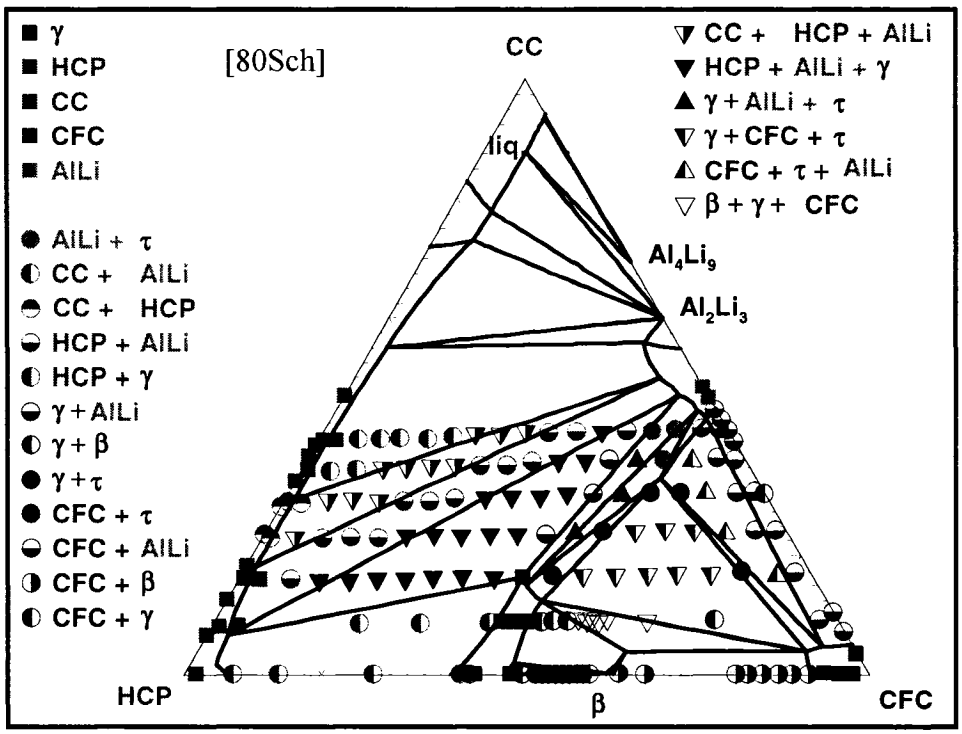


Figure 4-56: Coupe isotherme du système Al-Li-Mg, 300°C

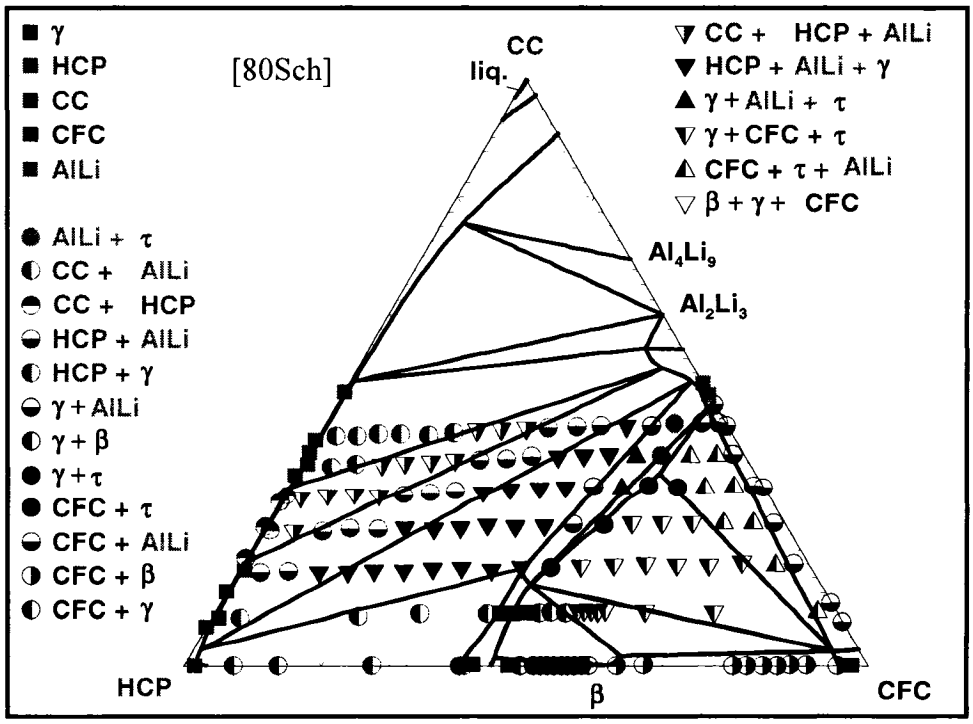


Figure 4-57: Coupe isotherme du système Al-Li-Mg, 200°C

Tableau 4-42: Paramètres thermodynamiques de la phase AlLi dissolvant Mg

Paramètre thermodynamique	Valeur $\frac{J}{mol}$
$g^0_{Mg:Li}$	$g^o_{Mg-HCP} + g^o_{Li-CC} - 8405 + 10{,}25T$
$g^0_{Mg:Mg}$	$2g^o_{Mg-HCP} + 8368$
$g^0_{Mg:Va}$	$g^o_{Mg-HCP} + 4184$
$g^0_{Al:Mg}$	$g^o_{Al-CFC} + g^o_{Mg-HCP} + 8293{,}3 - 8{,}368T$
$g^0_{Li:Mg}$	$g^o_{Li-CC} + g^o_{Mg-HCP}$

Tableau 4-43: Paramètres thermodynamiques de la phase γdissolvant Li

Paramètre thermodynamique	Valeur $\frac{J}{mol}$
g^E_1	6694,4
g^E_2	-544
g^E_3	-4184
g^E_4	-12987+2,5104T
g^E_5	3082,12-3,5T
g^E_6	9797,4-4,761T
g^E_7	-3599+1,353T
g^E_8	6192,3-3,01T
$g^0_{Li:Al:Al}$	$10g^o_{Li-CC} + 48g^o_{Al-CFC} + 58g^E_2$
$g^0_{Li:Al:Mg}$	$10g^o_{Li-CC} + 24g^o_{Al-CFC} + 24g^o_{Mg-HCP} + 29\left(g^E_2 + g^E_1\right) + 58g^E_3$
$g^0_{Li:Mg:Al}$	$10g^o_{Li-CC} + 24g^o_{Al-CFC} + 24g^o_{Mg-HCP} + 29\left(g^E_2 + g^E_1\right) + 58g^E_4$
$g^0_{Li:Mg:Mg}$	$10g^o_{Li-CC} + 48g^o_{Mg-HCP} + 58g^E_1$
$g^0_{Mg:Al:Al}$	$48g^o_{Al-CFC} + 10g^o_{Mg-HCP} + 58g^E_5$
$g^0_{Mg:Al:Mg}$	$24g^o_{Al-CFC} + 34g^o_{Mg-HCP} + 58\left(g^E_6 + g^E_7\right)$
$g^0_{Mg:Mg:Al}$	$24g^o_{Al-CFC} + 34g^o_{Mg-HCP} + 58\left(g^E_7\right)$
$g^0_{Mg:Mg:Mg}$	$58g^o_{Mg-HCP} + 58\left(g^E_8\right)$

Tableau 4-44: Paramètres thermodynamiques de la phase β dissolvant Li

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
g_1^E	-2488,2-0,4184T
g_2^E	292,88-0,4184T
g_3^E	418,4
g_4^E	418,4
g_5^E	-7169,28-2,092T
g_6^E	-7169,28-2,092T
$g^0_{Al:Al:Mg}$	$21g^o_{Al-CFC} + 12g^o_{Mg-HCP} + 33g_1^E$
$g^0_{Al:Mg:Mg}$	$19g^o_{Al-CFC} + 14g^o_{Mg-HCP} + 33\left(g_1^E + g_2^E\right)$
$g^0_{Al:Mg:Li}$	$19g^o_{Al-CFC} + 2g^o_{Mg-HCP} + 12g^o_{Li-CC} + 33g_5^E$
$g^0_{Al:Al:Li}$	$21g^o_{Al-CFC} + 12g^o_{Li-CC} + +33g_6^E$
$g^0_{Al:Li:Li}$	$19g^o_{Al-CFC} + 14g^o_{Li-CC} + 33g_3^E$
$g^0_{Al:Li:Mg}$	$19g^o_{Al-CFC} + 2g^o_{Li-CC} + 12g^o_{Mg-HCP} + 33g_4^E$

Tableau 4-45: Paramètres thermodynamiques du composé $Al_{53}Li_{33}Mg_{14}$

Paramètre thermodynamique	**Valeur**
$H^0_{298.15K}$	$-1320573{,}135\frac{J}{mol}$
$S^0_{298.15K}$	$2730\frac{J}{mol*K}$
C_p	$\left[53C_p(Al)_{CFC} + 33C_p(Li)_{CC} + 14C_p(Mg)_{HCP}\right]\frac{J}{mol*K}$

Tableau 4-46: Paramètres thermodynamiques de la phase HCP (système Al-Li-Mg)

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
$g^0_{Li:Va} = g^0_{Li-HCP}$	[93Din]
$g^0_{Al:Va} = g^0_{Al-HCP}$	[93Din]
g^E_{HCP}	$y^I_{Al} y^I_{Li} (-31184) + y^I_{Al} y^I_{Li} y^I_{Mg} (-41840)$

Tableau 4-47: Paramètres thermodynamiques de la phase CC (système Al-Li-Mg)

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
$g^0_{Al:Va} = g^0_{Al-CC}$	[93Din]
$g^0_{Mg:Va} = g^0_{Mg-CC}$	[93Din]
g^E_{CFC}	$y^I_{Al} y^I_{Mg} (5020.8)$

Tableau 4-48: Paramètres thermodynamiques de la phase CFC (système Al-Li-Mg)

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
$g^0_{Li:Va} = g^0_{Li-CFC}$	[93Din]
$g^0_{Mg:Va} = g^0_{Mg-CFC}$	[93Din]
g^E_{CFC}	$y^I_{Li} y^I_{Mg} (-3316)$

4.7 Optimisation du système Al-Mg-Si

Les alliages d'aluminium du système Al-Mg-Si font partie de la catégorie des alliages à durcissement structural. Le composé intermétallique Mg_2Si de structure cristallographique cF12 est le précipité permettant de durcir la matrice d'aluminium. Bien que les propriétés mécaniques de ces alliages d'aluminium à durcissement structural ne soient pas les meilleures, la bonne soudabilité de ces alliages combinée à une bonne résistance à la corrosion atmosphérique en font des matériaux de choix pour la fabrication de tôles pour l'industrie automobile. Une bonne compréhension thermodynamique de ce système est donc essentielle puisque ces alliages présentent un intérêt industriel notable.

4.7.1 Revue de la littérature

Le système Al-Mg-Si a été étudié en détails récemment par Feufel *et al.* (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97). Des analyses thermiques différentielles, des observations au microscope optique ainsi que quelques expériences de dilatométrie ont été effectuées lors de cette étude. Plusieurs auteurs se sont intéressés auparavant aux équilibres de phases de ce système ternaire soit : (Hanson et Gayler 21), (Dix, Keler, et Graham 30), (Losana 31), (Phillips 41), (Westlinning et Klemm 43), (Axon et Hume-Rothery 48), (Gul'din et Dokukina 58) et (Schuermann et Fischer 77b).

Les mesures de liquidus réalisées par Schuermann et Fischer (Schuermann et Fischer 77b) (15 coupes dans le système ternaire) ainsi que celles de Feufel *et al.* (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97) ont servi de base afin d'obtenir les paramètres thermodynamiques ternaires pour ce système, alors que les autres études n'ont pas été considérées. Les auteurs ayant réalisé des expériences avant 1931 [(Hanson et Gayler 21), (Dix, Keler, et Graham 30) et (Losana 31)] ont utilisé des matériaux de base pour

l'élaboration de leurs échantillons contenant beaucoup d'impuretés (principalement du fer), ce qui mène à l'apparition de phases indésirables faussant les analyses thermiques différentielles. La présence de fer dans les alliages d'aluminium contenant peu de silicium peut en effet mener à l'apparition des phases α (solution solide ternaire hexagonale, stoechiométrie $\approx Fe_2Al_7Si$) et θ-$Al_{13}Fe_4$ en équilibre avec la phase CFC à 600°C, alors que les alliages plus riches en silicium présentent des équilibres thermodynamiques entre la phase CFC et les phases α et β (solution solide ternaire monoclinique, stoechiométrie $\approx Fe_3Al_{14}Si_3$) à 600°C selon les travaux de Liu (Liu et Chang 99). Ceci explique la raison pour laquelle plusieurs arrêts thermiques obtenus dans les études non considérées ne peuvent être justifiés avec les phases présentes dans le système Al-Mg-Si uniquement. Les données de Phillips (Phillips 41) ont elles aussi été rejetées puisque l'auteur a utilisé une vitesse de refroidissement pour réaliser ses expériences trop rapide, soit 8°C/min.

La solubilité du composé Mg_2Si dans la phase CFC a été étudiée par Hanson (Hanson et Gayler 21), Dix (Dix, Keler, et Graham 30), Klemm (Westlinning et Klemm 43) et Axon (Axon et Hume-Rothery 48). La seule étude retenue dans ce travail est celle d'Axon qui a indentifié les différentes phases présentes pour plusieurs compositions dans la zone riche en aluminium à une température de 460°C.

4.7.2 Modélisation thermodynamique

Suite à la revue de la littérature, on remarque qu'il s'agit d'un système ternaire relativement simple ne présentant aucun composé intermétallique ternaire. Or, une première série de calculs a été réalisée afin de déterminer l'écart observé entre les données expérimentales des températures de liquidus pour différentes compositions et celles calculées à partir uniquement de l'interpolation des paramètres thermodynamiques binaires grâce à la technique de Kohler (tous les éléments de ce

système sont chimiquement similaires). Bien que le modèle quasichimique modifié ait été utilisé pour décrire le comportement thermodynamique de la solution liquide, l'interpolation seule des paramètres thermodynamiques binaires n'a pas été jugée suffisante pour bien décrire le comportement de ce système. Le module « *OptiSage* » du logiciel *FactSage*™ a donc été utilisé afin de déterminer les meilleurs paramètres thermodynamiques d'excès permettant de reproduire le plus fidèlement possible les données de liquidus de Schuermann et Fischer (Schuermann et Fischer 77b) présentées aux figures 4-58 et 4-59, les autres sections isoplèthes de cet auteur étant présentées en annexe à ce travail. Ces paramètres sont présentés au Tableau 4-49.

Les données de Feufel *et al.* (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97) présentées aux figures 4-60 et 4-61 ainsi qu'en annexe ont quant à elles été reproduites facilement puisque les propriétés thermodynamiques du composé Mg_2Si ont été fixées principalement grâce aux isoplèthes de cette étude. Il a en effet été indiqué à la section 4.3 qu'il existait une grande variabilité sur la mesure de l'enthalpie de formation de ce composé, alors qu'aucune information thermodynamique relative à l'entropie de formation n'a été trouvée dans la littérature. Il a donc été décidé de fixer les propriétés thermodynamiques de ce composé grâce aux diverses données de liquidus du système Al-Mg-Si de Feufel *et al.* (Feufel, Goedecke, Lukas, et Sommer 97), tout en respectant la température de fusion du Mg_2Si pur. Ceci explique l'excellent accord entre les données de cette étude et les courbes calculées à partir de la modélisation de ce travail. La Figure 4-62 présente finalement une coupe isotherme à 460°C dans la région riche en aluminium. Les équilibres de phases calculés à partir du modèle sont jugés satisfaisants par rapport aux données expérimentales d'Axon (Axon et Hume-Rothery 48). En ce qui concerne l'eutectique ternaire (L → CFC + Mg_2Si + Diamant), **la modélisation thermodynamique de ce travail prédit une température de 556,2°C** alors que la valeur mesurée de Schuermann (Schuermann et Fischer 77b) est de 550°C.

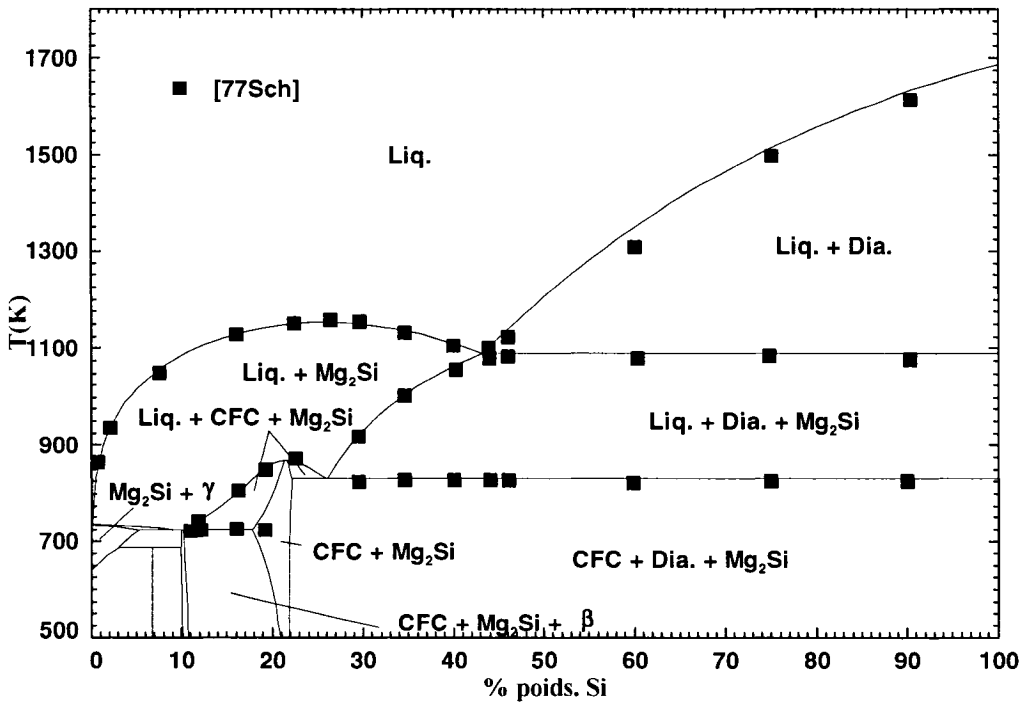


Figure 4-58: Coupe isoplèthe #1, (51,7% poids Al-48,3% poids Mg)-Si

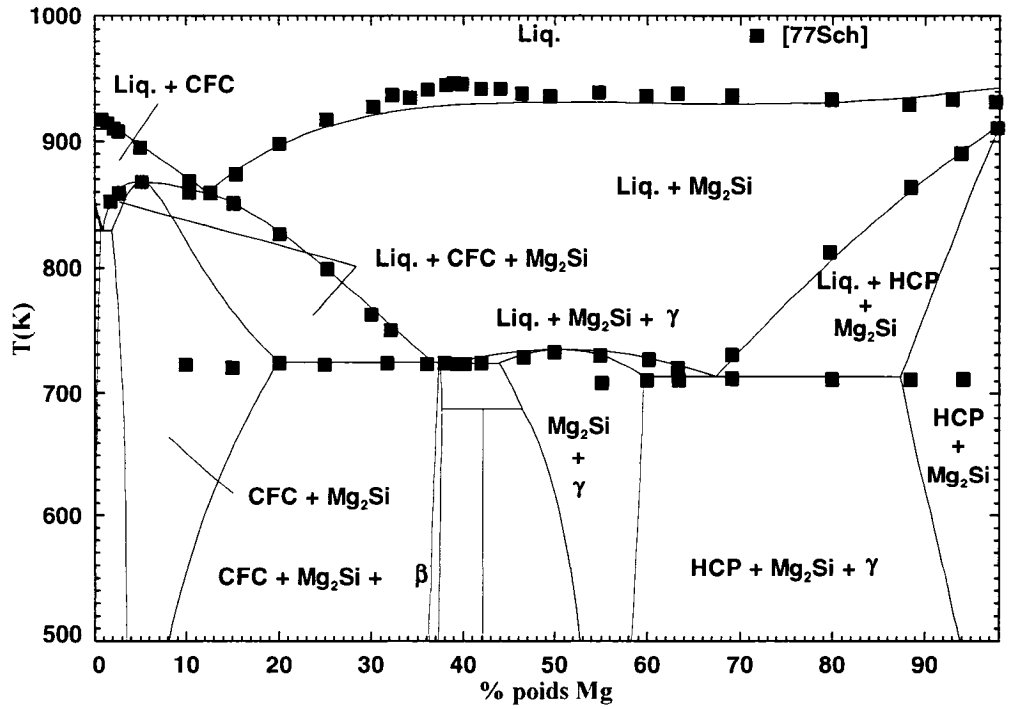


Figure 4-59: Coupe isoplèthe #2 du système Al-Mg-Si, 2% poids Si

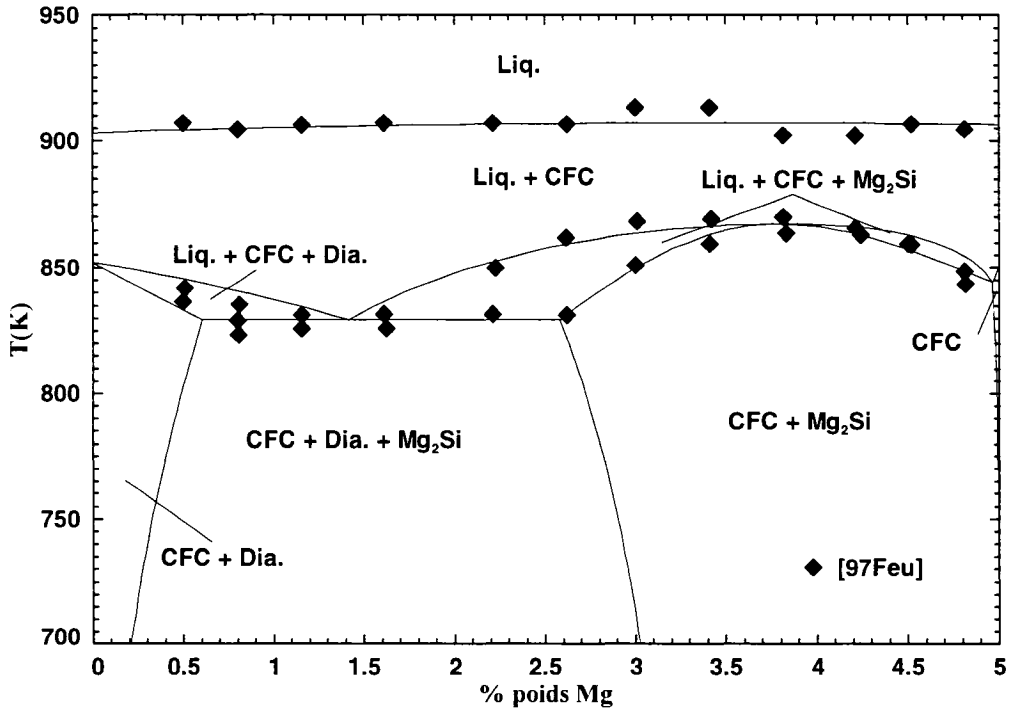


Figure 4-60: Section isoplèthe #3 du système Al-Mg-Si, 95% poids Al

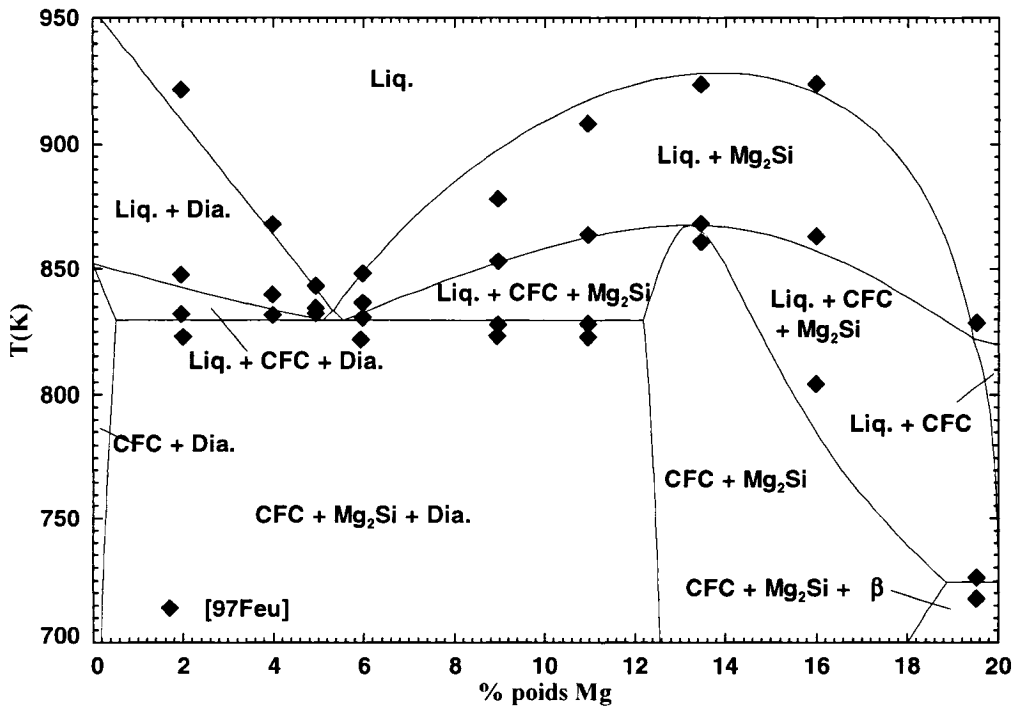


Figure 4-61: Coupe isoplèthe #4 du système Al-Mg-Si, 80% poids Al

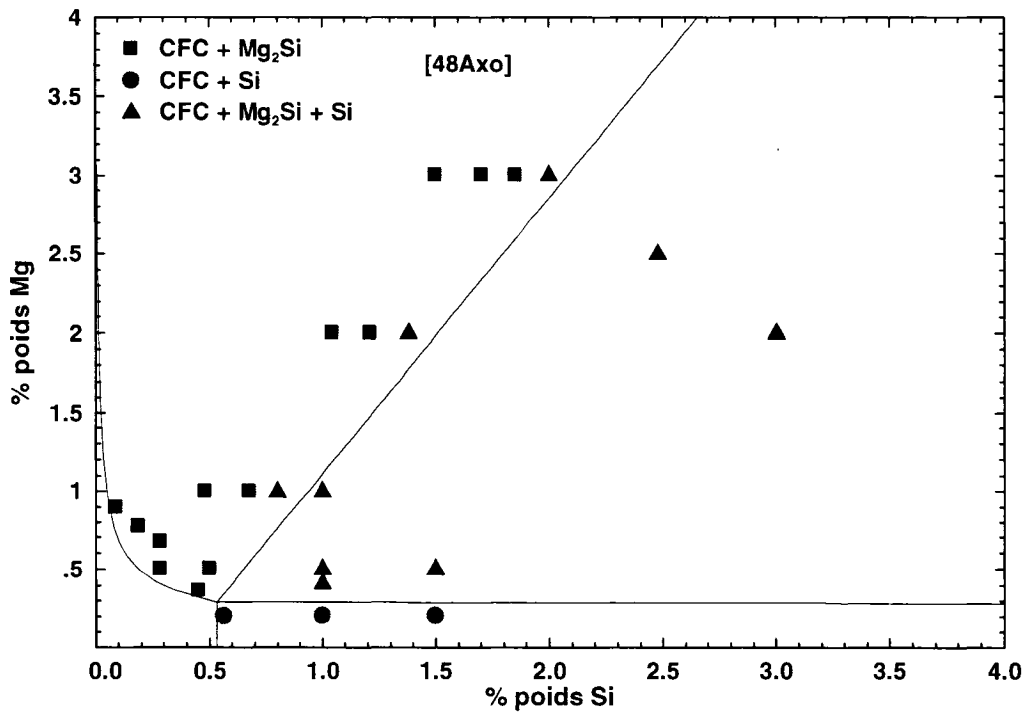


Figure 4-62: Coupe isotherme à 460°C du système Al-Mg-Si

Tableau 4-49: Paramètres thermodynamiques d'excès de la solution liquide Al-Mg-Si

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
$\Delta g^{001}_{(Al-Mg)Si}$	-1,03195E+4
$\Delta g^{001}_{(Al-Si)Mg}$	7,68308E+3

4.8 Optimisation du système Al-Li-Si

Les alliages Al-Li-Si présentent un intérêt commercial principalement pour le développement d'anodes de piles rechargeables au lithium. Tout comme pour le système Li-Si, les composés intermétalliques de ce système sont d'excellents candidats pour de telles applications étant donné leur charge spécifique théorique importante.

4.8.1 Revue de la littérature

Très peu d'informations thermodynamiques sont disponibles relativement au système Al-Li-Si. Une revue de la littérature complète a été réalisée par Goel et Cahoon (Goel et Cahoon 91) pour ce système. On y présente un sommaire de toutes les observations expérimentales faites antérieurement à 1991. Suite à une nouvelle revue de la littérature, une autre étude expérimentale importante a été trouvée relativement à ce système, soit les travaux de doctorat de Kevorkov (Kevorkov 2001). Une étude exhaustive de la stabilité énergétique théorique des différents composés ternaires par calculs *ab initio* a également été trouvée [(Spina, Jia, Ducourant, Tillard, et Belin 2003), (Spina, Tillard, et Belin 2003), (Tillard, Belin, Spina, et Jia 2005)]. Ces deux études ont servi de base dans ce projet afin d'obtenir les paramètres thermodynamiques des phases qui seront présentées dans cette section.

La première partie du travail expérimental de Kevorkov (Kevorkov 2001) concerne la détermination des structures cristallographiques des composés ternaires présents dans ce système. Selon cet auteur, 3 composés intermétalliques sont, selon certaines conditions de température et de pression, thermodynamiquement stables. Il s'agit des composés τ_1(AlLiSi), τ_2($Al_{0.7}Li_{5.3}Si_2$) et τ_3($Al_3Li_8Si_5$). Chacun des composés ternaires a été synthétisé par une technique de chauffage par induction en lévitation. L'utilisation d'un logiciel a permis de déterminer la structure cristallographique de chaque composé

intermétallique à partir d'un cliché de diffraction effectué sur des échantillons de poudre de chaque composé intermétallique. Les données cristallographiques obtenues par l'auteur sont présentées au Tableau 4-50. Suite à cette étude, Kevorkov (Kevorkov 2001) a réalisé des analyses thermiques différentielles afin de déterminer le point de fusion des composés intermétalliques qui ont tous, selon l'auteur, un point de fusion congruent. Ces températures sont aussi présentées au Tableau 4-50. Spina *et al.* (Spina, Jia, Ducourant, Tillard, et Belin 2003) ont également tenté de synthétiser les mêmes composés intermétalliques que Kevorkov (Kevorkov 2001), mais en utilisant une démarche expérimentale différente (fusion à 1000°C d'échantillons contenus dans des tubes de Ta). Ces auteurs ont par ailleurs déterminé qu'un 4e composé intermétallique ternaire de structure tétragonale ($I4_1/amd$) existait pour ce système. Des calculs *ab initio* ont aussi été réalisés dans cette étude afin de déterminer la position des atomes dans les structures cristallographiques de ces composés intermétalliques. Les travaux qui sont présentés dans cette section permettent donc de valider/infirmer les observations faites dans ces deux études.

Tableau 4-50: Phases solides ternaires du système Al-Li-Si

Composé	Symbole Pearson	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	T_{Fusion} (°C)	Auteur
τ_1(AlLiSi)	cF12	*F-43m*	5,9282 5,9308	811	[2001Kev] [2003Spi]
$\tau_2(Al_{0.7}Li_{5.3}Si_2)$	hP8	*P6₃/mmc*	a = 4,3410 c = 8,1052	793	[2001Kev]
$\tau_2(Al_3Li_{15}Si_6)$	hP24	*P6₃/m*	a = 7,549 c = 8,097		[2003Spi]
$\tau_3(Al_3Li_8Si_5)$	cP16	*P-43m*	a = 6,1146	833	[2001Kev]
$\tau_3(Al_3Li_7Si_4)$	cP110	*F-43m*	a = 6,1124		[2003Spi]
$\tau_4(Al_2Li_{18}Si_6)$	tI26	*I4₁/amd*	a = 6,1854 c = 12,188		[2003Spi]

4.8.2 Synthèse des composés intermétalliqes

Tableau 4-51: Composition massique des échantillons synthétisés

Élément	Pureté (% massique)	Quantité utilisée g
Échantillon #1, τ_1		
Al	99,995	8,102
Li	99	2,129
Si	99,9999	8,446
Échantillon #2 τ_3		
Al	99,995	8,583
Li	99	5,950
Si	99,9999	14,877
Échantillon #3 τ_2		
Al	99,995	4,112
Li	99	8,050
Si	99,9999	12,233

Le mandat de travail initial pour le système Al-Li-Si était de déterminer l'enthalpie de formation des composés intermétalliques présentés dans les travaux de Kevorkov (Kevorkov 2001). Pour ce faire, trois échantillons ont été synthétisés à partir des éléments purs. La pureté des métaux utilisés est présentée au Tableau 4-51. À noter que l'impureté principale présente dans les petites boulettes de lithium utilisées dans ce travail est du sodium. Les spécifications des différents éléments utilisés dans ce travail sont présentées en annexe à ce travail. Ce tableau présente aussi les quantités massiques qui ont été utilisées pour synthétiser les échantillons. Une technique de chauffage par induction a été utilisée pour produire ces trois échantillons. Suite à la fusion, les échantillons ont été refroidis rapidement sur un moule de cuivre placé sous les bobines d'induction à l'intérieur duquel circulait de l'eau. En se fiant au travaux de Kevorkov (Kevorkov 2001) qui indiquent que tous les intermétalliques de ce système présentent une fusion congruente, il a été décidé qu'aucun traitement thermique subséquent ne serait nécessaire afin d'obtenir des échantillons monophasés. À noter qu'une quantité

de lithium légèrement supérieure à la composition stoechiométrique de chaque intermétallique proposée par Kevorkov (Kevorkov 2001) a été introduite lors de l'étape d'élaboration en raison de la perte éventuelle de lithium par évaporation lors de la fusion des échantillons. Une fumée blanche a en effet été observée lors de l'élaboration des échantillons, ce qui justifie l'ajout de petites quantités supplémentaires de lithium.

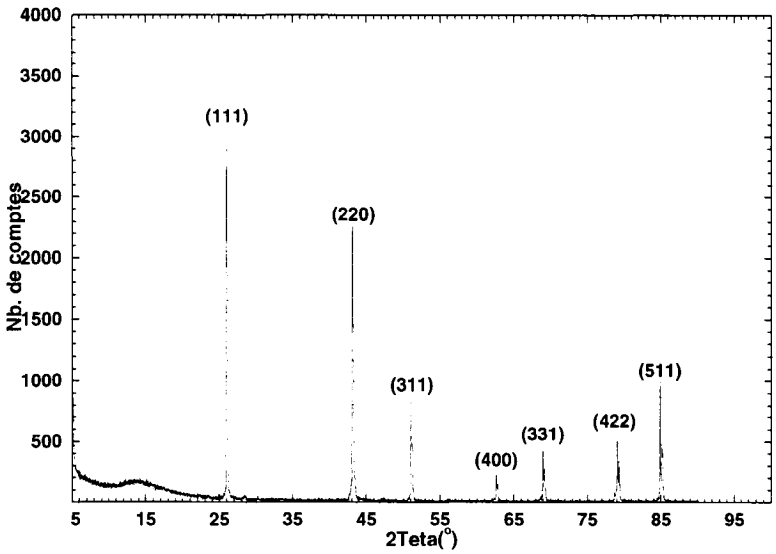


Figure 4-63: Cliché de diffraction de l'échantillon #1, source : k_α Cu

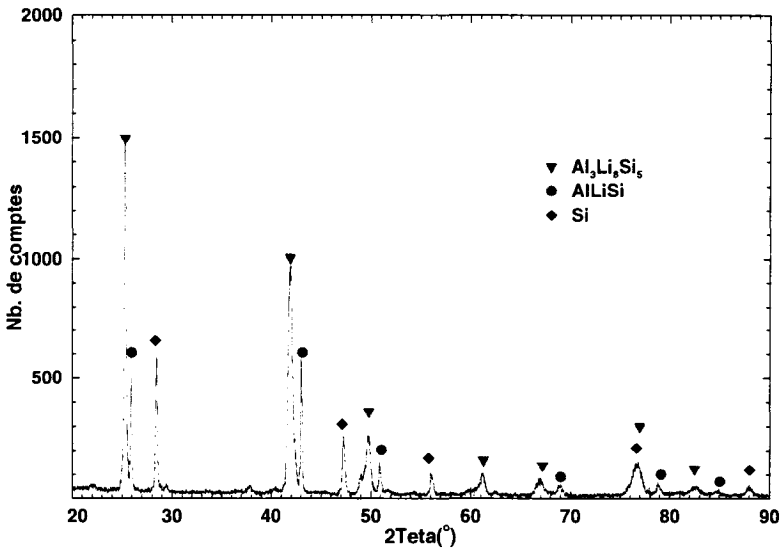


Figure 4-64: Cliché de diffraction de l'échantillon #2, source : k_α Cu

Les clichés de diffraction qui ont été obtenus pour deux des trois échantillons sont présentés aux figures 4-63 et 4-64. À noter que le spectre obtenu pour le composé intermétallique le plus riche en lithium, à savoir τ_2 selon Kevorkov, n'est pas présenté dans ce travail. Lors de l'analyse de diffraction des rayons X, cet échantillon a en effet réagi avec l'humidité de l'air contenue dans l'appareil et une foule d'artéfacts due à la formation d'hydrates et/ou d'oxydes sont apparus sur le cliché de diffraction le rendant pratiquement impossible à interpréter. Une grande quantité de fumée blanche s'est également dégagée de l'échantillon lors de son élaboration et il a été jugé que l'expérience devrait être refaite entièrement pour ce composé suite à ce projet.

La Figure 4-63 permet de confirmer que l'échantillon AlLiSi est monophasé puisque tous les angles de diffraction obtenus sur le spectre appartiennent à cet intermétallique. L'Annexe 6 présente les plans qui diffractent pour cette structure cristallographique ainsi que les valeurs théoriques d'angles 2θ associées à ces plans pour une source de cuivre k_α. La Figure 4-64 montre quant à elle que l'échantillon 2 n'est pas monophasé. Selon l'analyse des différents pics de diffraction, il s'agit plutôt d'un échantillon triphasé contenant du silicium et les intermétalliques τ_1 et τ_3. À ce stade de l'étude, trois hypothèses permettent d'expliquer ce résultat. La première concerne l'évaporation potentielle de lithium de l'échantillon. Ceci aurait eu pour effet de modifier la composition chimique nominale de l'échantillon, faisant en sorte que d'autres phases que τ_2 puissent précipiter lors du refroidissement. La 2e hypothèse est que la fusion de ce composé n'est pas congruente. Il y aurait alors la précipitation d'une autre phase solide avant celle de τ_3. Selon une telle hypothèse, il serait alors essentiel de réaliser un recuit isotherme sur l'échantillon 2 de manière à obtenir les phases d'équilibre pour une température donnée. Le refroidissement des échantillons sur le moule de cuivre est extrêmement rapide et il n'est pas concevable que cette région de 3 phases observée expérimentalement puisse représenter un équilibre de phases pour une température donnée. La dernière hypothèse est que la stoechiométrie du composé intermétallique τ_3

trouvée par Kevorkov (Kevorkov 2001) n'est pas la bonne. Nous verrons dans la prochaine section les constatations qui permettent de confirmer cette dernière hypothèse.

4.8.3 Calculs ab initio

Suite aux travaux de Kevorkov (Kevorkov 2001), le groupe de Spina *et al.* (Spina, Jia, Ducourant, Tillard, et Belin 2003) a réalisé des expériences afin de valider la présence du composé intermétallique τ_3 dans ce système. Ils ont également réalisé des études voltamétriques pour déterminer le comportement électrochimique de chaque composé intermétallique ternaire de ce système. Cette étude a pour but principal de déterminer le composé intermétallique présentant la structure cristallographique la plus adaptée pour construire des anodes pour les piles au lithium. Comme il l'a été présenté au Tableau 4-50, Spina (Spina, Jia, Ducourant, Tillard, et Belin 2003) a obtenu une composition ainsi qu'une structure cristallographique différentes de celle de Kevorkov pour le composé τ_3. Les calculs *ab initio* permettent alors de déterminer si l'une des deux structures est, d'un point de vue énergétique, favorisée par rapport à l'autre. Une série de plusieurs calculs *ab initio* a donc été faite dans le cadre de ce projet afin de déterminer dans un premier temps la composition ainsi que la structure cristallographique stable du composé τ_3 et de déterminer par la suite l'enthalpie de formation de tous les composés intermétalliques stables de ce système. Le Tableau 4-52 présente un résumé des paramètres utilisés dans le logiciel *VASP*™ afin d'obtenir les stabilités énergétiques des composés intermétalliques ternaires également présentées dans ce tableau. Les modèles cristallographiques des quatre composés intermétalliques stables utilisés dans le logiciel *VASP*™ sont quant à eux présentés à la Figure 4-65. À noter que le modèle de la phase τ_3 est relativement complexe (utilisation d'une supercellule contenant 112 atomes) puisqu'il est essentiel d'introduire des lacunes sur différents sites de manière à obtenir la stoechiométrie désirée.

Tableau 4-52: Paramètres et résultats des calculs ab initio pour le système Al-Li-Si

Composé	Groupe d'espace	Nb. Atomes par maille	Maillage de points K	Énergie *cut-off* (eV)	Stabilité énergétique (eV)
τ_1, $Al_4Li_4Si_4$ (AlLiSi)	*F-43m*	12	16x16x16	450	-46,987
$\tau_2(Al_3Li_{15}Si_6)$	*P6₃/m*	24	4x4x4	450	-78,739
$\tau_3(Al_3Li_8Si_5)$	*P-43m*	16	16x16x16	450	-54,308
$\tau_3(Al_{24}Li_{56}Si_{32})$ $(Al_3Li_7Si_4)$	*F-43m*	112	5x5x5	450	-396,474
$\tau_4(Al_2Li_{18}Si_6)$	*I4₁/amd*	26	6x6x3	450	-78,631

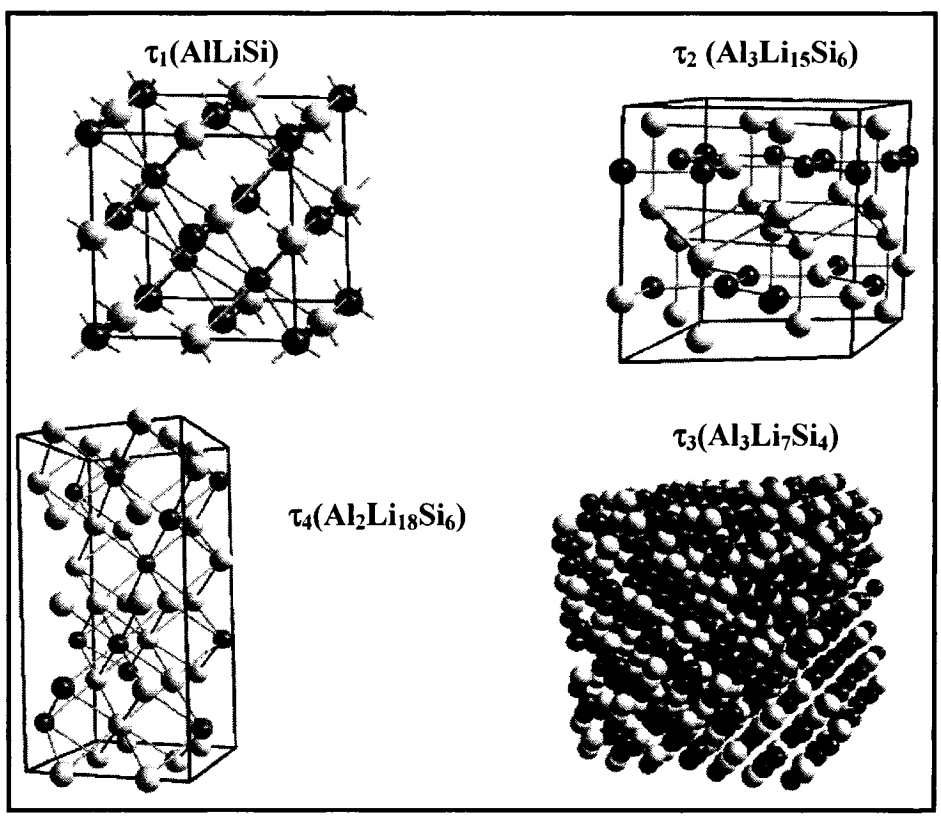


Figure 4-65: Structures cristallographiques des composés stables du système Al-Li-Si

L'enthalpie de formation par g-atome pour chaque intermétallique a finalement été déterminée grâce à l'expression générale suivante :

$$\Delta h^{0}_{formation}\ Al_x Li_y Si_z = \frac{96471{,}5\left(E^{0K}_{\text{intermétallique}} - xE^{0K}_{Al-CFC} - yE^{0K}_{Li-CC} - zE^{0K}_{Si-Dia.}\right)}{(x+y+z)}[=]\frac{J}{g-atome} \quad (4.33)$$

Avec :

$$E^{0K}_{Al-CFC} = -3{,}6869eV \quad (4.34)$$

$$E^{0K}_{Li-CC} = -1{,}8925eV \quad (4.35)$$

$$E^{0K}_{Si-Dia.} = -5{,}4202eV \quad (4.36)$$

Les enthalpies de formation calculées à partir des calculs *ab initio* sont finalement présentées au Tableau 4-53. On remarque, selon ce tableau, que la stabilité énergétique du composé $Al_3Li_8Si_5$ est beaucoup plus faible que celle du composé $Al_3Li_7Si_4$. La stoechiométrie ainsi que la composition du composé τ_3 de Spina *et al.* (Tillard, Belin, Spina, et Jia 2005) ont donc été privilégiées lors de l'optimisation thermodynamique de ce système.

Tableau 4-53 : Enthalpies de formation des composés ternaires du système Al-Li-Si

Composé	Enthalpie de formation (kJ/mol)	Enthalpie de formation (kJ/g-atome)
τ_1,AlLiSi	-72	-24,0
τ_2,$Al_3Li_{15}Si_6$	-652	-27,2
τ_3,$Al_3Li_8Si_5$	-69	-4,3
τ_3,$Al_3Li_7Si_4$	-343	-24,5
τ_4,$Al_2Li_{18}Si_6$	-449	-17,3

4.8.4 Calorimétrie

Les résultats obtenus pour les différentes expériences calorimétriques sont présentés aux tableaux 4-54 à 4-57. La première série d'expériences a permis d'obtenir la chaleur de dissolution du silicium solide dans l'aluminium liquide maintenu à une température de 993K alors que la deuxième série d'expériences a permis d'obtenir la chaleur de dissolution du composé intermétallique solide AlLiSi dans l'aluminium liquide également maintenu à une température de 993K. À noter que deux expériences de dissolution seulement ont été réalisées pour le composé AlLiSi dans le cadre de ce projet dû à une coupure de l'alimentation en eau du calorimètre. Il n'a pas été possible de recommencer les expériences faute de temps.

L'enthalpie de formation du composé AlLiSi est alors obtenue grâce à la formule suivante :

$$-\Delta h^0_{formation} = \Delta h^0_{décomposition} = q^{dissolution}_{AlLiSi} - q^{dissolution}_{Al\ dans\ Al} - q^{dissolution}_{Li\ dans\ Al} - q^{dissolution}_{Si\ dans\ Al} \qquad (4.37)$$

Dans cette expression, les valeurs de $q^{dissolution}_{AlLiSi}$ et $q^{dissolution}_{Si\ dans\ Al}$ sont tirés des tableau 4-57 et 4-55 respectivement alors que les valeurs de $q^{dissolution}_{Al\ dans\ Al}$ et de $q^{dissolution}_{Li\ dans\ Al}$ ont été calculées à partir de la base de données de paramètres thermodynamiques conçue dans le cadre de ce projet (voir l'Annexe 6 pour les valeurs numériques).

En utilisant toutes ces informations thermodynamiques, on obtient finalement une **enthalpie de formation du composé AlLiSi de -80kJ/mol**. À noter que le résultat obtenu par calculs *ab initio* pour cette propriété thermodynamique est en excellent accord avec cette valeur expérimentale. Il s'agit donc d'une bonne preuve pour valider la justesse des calculs *ab initio* qui ont été réalisés dans le cadre de ce projet.

Tableau 4-54: Résultats de la calibration de l'essai #1 : Al(s)-298K dans Al(l)-993K

Échantillon Al_s	$K^{Calibration}$ X 10^3
1	3,023
2	3,015
3	3,003
4	2,829
5	2,904
6	2,938
7	3,050
8	2,977
9	2,947
10	3,018
11	3,010
Moyenne de $K^{calibration}$:	**2,974E-3**
Déviation standard de $K^{Calibration}$:	**6,47E-5**

Tableau 4-55: Résultats de l'essai #1 : Dissolution de Si(s)-298K dans Al(l)-993K

Échantillon Si_s	$\int \frac{f(t)dt}{m}$ mV/mg	$q^{dissolution}_{Si\ dans\ Al}$ kJ/mol
1	680,46	56,8
2	645,16	53,9
3	702,25	58,7
4	705,72	58,9
5	720,88	60,2
6	719,53	60,1
7	699,79	58,4
8	723,59	60,4
9	734,21	61,3
10	712,45	59,5
Moyenne de $q^{dissolution}_{Si\ dans\ Al}$:		58,8
Déviation standard de $q^{dissolution}_{Si\ dans\ Al}$:		2

Tableau 4-56: Résultats de la calibration de l'essai #2 : Al(s)-298K dans Al(l)-993K

Échantillon Al(s)	**$K^{Calibration}$ X 10^3**
1	2,963
2	2,932
3	2,877
4	2,885
5	2,877
6	2,979
7	2,840
8	2,860
9	2,799
10	2,827
11	2,709
12	2,910
Moyenne de $K^{calibration}$:	**2,871E-3**
Déviation standard de $K^{Calibration}$:	**7,39E-5**

Tableau 4-57: Résultats de l'essai #2: Dissolution de AlLiSi(s)-298K dans Al(l)-993K

Échantillon AlLiSi(s)	$\int \frac{f(t)dt}{m}$ **mV/mg**	$q^{dissolution}_{AlLiSi\ dans\ Al}$ **kJ/mol**
1	939,76	167,30
2	936,51	166,70
Moyenne de $q^{dissolution}_{AlLiSi\ dans\ Al}$, essai #2 : 167		

4.8.5 Optimisation thermodynamique

Les fonctions thermodynamiques de tous les composés intermétalliques ont finalement été déterminées pour compléter le travail d'optimisation de ce projet. Les enthalpies de formation de chaque composé ont été fixées dans un premier temps à partir des résultats des calculs *ab initio* présentés au Tableau 4-53 alors que l'expression des capacités calorifiques de ces composés a été estimée en utilisant la technique de Kopp-Neumann. L'entropie de formation des composés a finalement été fixée grâce aux températures de fusion déterminées par Kevorkov (Kevorkov 2001). Pour ce qui est du

composé τ_4 qui n'a pas été étudié par Kevorkov (Kevorkov 2001), il a été décidé que la variation d'entropie de formation de ce composé, référencée par rapport aux éléments solides purs stables à température ambiante, serait de 0 en première approximation. Les paramètres thermodynamiques des différents composés intermétalliques ternaires sont donc présentés au Tableau 4-59. La Figure 4-66 montre finalement une coupe isotherme à 400°C de ce système. On remarque sur cette figure que l'hypothèse selon laquelle la variation d'entropie de formation du composé τ_4 est nulle fait en sorte que ce composé n'est pas stable à la température étudiée.

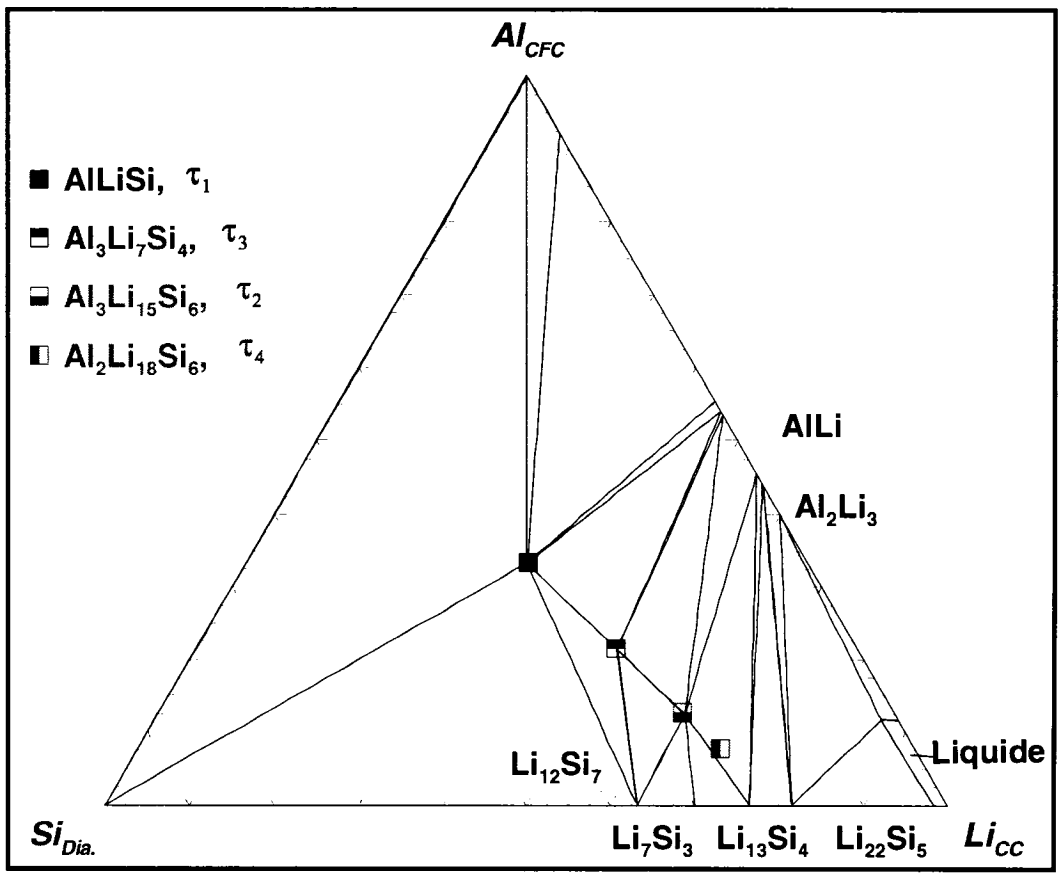


Figure 4-66: Coupe isotherme à 400°C du système Al-Li-Si

Terminons cette section en discutant des calculs thermodynamiques qui ont été réalisés suite à l'optimisation des différents composés intermétalliques ternaires pour tenter

d'expliquer l'équilibre de phases qui a été observé pour l'échantillon #2. En utilisant les quantités massiques présentées au Tableau 4-51 pour l'échantillon #2 comme conditions initiales de calcul et en réalisant un de refroidissement de type « *Scheil cooling* » grâce au module « *Equilib* » pour ce système, il a été possible d'observer la séquence de précipitation présentée au Tableau 4-58. Les calculs de refroidissement de type « Scheil » font en sorte que la composition nominale de la phase liquide est constamment modifiée en fonction des phases solides qui précipitent pour un incrément de température fixé, ce qui permet de reproduire des conditions de refroidissement totalement hors équilibre. Selon les résultats obtenus, quatre phases solides seraient présentes à la fin de la solidification de la phase liquide, la dernière phase se solidifiant étant $Li_{12}Si_{17}$. En supposant que ce dernier composé n'ait pu se solidifier pour des raisons cinétiques, on retrouve bien les phases observées pour l'échantillon #2 à la Figure 4-64. Il est donc fort probable que le composé τ_3 identifié par Kevorkov (Kevorkov 2001) présente plutôt la composition chimique ainsi que la structure cristallographique proposées par Spina *et al.* (Tillard, Belin, Spina, et Jia 2005).

Tableau 4-58: Séquence de précipitation calculée grâce au module « Equilib » de l'échantillon #2 lors d'un refroidissement de type « Scheil »

Température (K)	**Phase(s) présentes**
1077^{+}	Liquide
1077^{-} à 1046^{+}	Liquide + $\tau_3(Al_3Li_{15}Si_6)$
1046^{-} à 891^{+}	Liquide + τ_1(AlLiSi)+$\tau_3(Al_3Li_{15}Si_6)$
891^{-} à $803,5^{+}$	Liquide + τ_1(AlLiSi)+$\tau_3(Al_3Li_{15}Si_6)$+Dia.

Tableau 4-59: Paramètres thermodynamiques des composés du système Al-Li-Si

Paramètre thermodynamique	**Composé**	**Valeur**
$H^0_{298.15K}$ (J/mol)	τ_1(AlLiSi)	-72000
	$\tau_2(Al_3Li_{15}Si_6)$	-652224,5
	$\tau_3(Al_3Li_7Si_4)$	-343863
	$\tau_4(Al_2Li_{18}Si_6)$	-448978,4
$S^0_{298.15K}$ $\left(\frac{J}{mol-K}\right)$	τ_1(AlLiSi)	56,68
	$\tau_2(Al_3Li_{15}Si_6)$	525,36
	$\tau_3(Al_3Li_7Si_4)$	317,7
	$\tau_4(Al_2Li_{18}Si_6)$	693,62
C_p $\left(\frac{J}{mol-K}\right)$	τ_1(AlLiSi)	$Cp(Al)_{CFC} + Cp(Li)_{CC} + Cp(Si)_{Diamant}$
	$\tau_2(Al_3Li_{15}Si_6)$	$3Cp(Al)_{CFC} + 15Cp(Li)_{CC} + 6Cp(Si)_{Diamant}$
	$\tau_3(Al_3Li_7Si_4)$	$3Cp(Al)_{CFC} + 7Cp(Li)_{CC} + 4Cp(Si)_{Diamant}$
	$\tau_4(Al_2Li_{18}Si_6)$	$2Cp(Al)_{CFC} + 18Cp(Li)_{CC} + 6Cp(Si)_{Diamant}$

CHAPITRE 5: VALIDATION DU MODÈLE

Le chapitre précédent a permis de présenter l'ensemble des paramètres thermodynamiques qui ont été déterminés dans ce projet pour la phase liquide comprenant les éléments d'alliages suivants : Li, Si, Mg, Cu, Ni, Zn, Fe et Na. Toutes les phases solides binaires du système Al-Li-Mg-Si ont également été réoptimisées ainsi que les phases ternaires des systèmes Al-Mg-Li, Al-Mg-Si et Al-Li-Si. La présente section permettra de valider la solubilité d'hydrogène dans la phase métallique liquide calculée à partir du modèle pour différentes conditions d'équilibre.

5.1 Éléments d'alliage augmentant la solubilité d'hydrogène

5.1.1 Système Al-Li-H

Le lithium est certainement l'élément d'alliage **de la liste présentée ci-haut** qui affecte le plus la solubilité d'hydrogène dans l'aluminium liquide. Bien que l'interaction énergétique entre l'aluminium et le lithium soit importante, celle entre l'hydrogène et le lithium est encore plus négative et fait en sorte que les paires Li-H sont favorisées par rapport aux paires Al-Li. Les variations d'énergie de Gibbs de mélange pour les trois systèmes binaires à 700°C référencées par rapport aux liquides purs sont présentées à la Figure 5-1 et montrent clairement que le mélange de $Li_{(l)}$ et $H_{(l)}$ est extrêmement favorisé par rapport aux solutions liquides Al-H et Al-Li. Bien que l'interaction Li-H soit très importante, il n'y a évidemment pas plus de paires Li-H que de paires Al-Li dans la phase liquide pour des conditions d'équilibre normales (pression totale de 1atm) puisque l'hydrogène liquide présente une énergie de Gibbs très positive. L'ajout d'hydrogène en solution diminue donc grandement la stabilité énergétique de la phase liquide. Cependant, la fraction de paires Li-H dans la phase liquide est beaucoup plus

importante que dans le cas où la réaction quasichimique entre le lithium et l'hydrogène serait idéale puisque :

$$[\text{Li-Li}] + [\text{H-H}] \leftrightarrow 2[\text{Li-H}] \qquad \Delta g_{\text{Li-H}} << 0 \qquad (5.1)$$

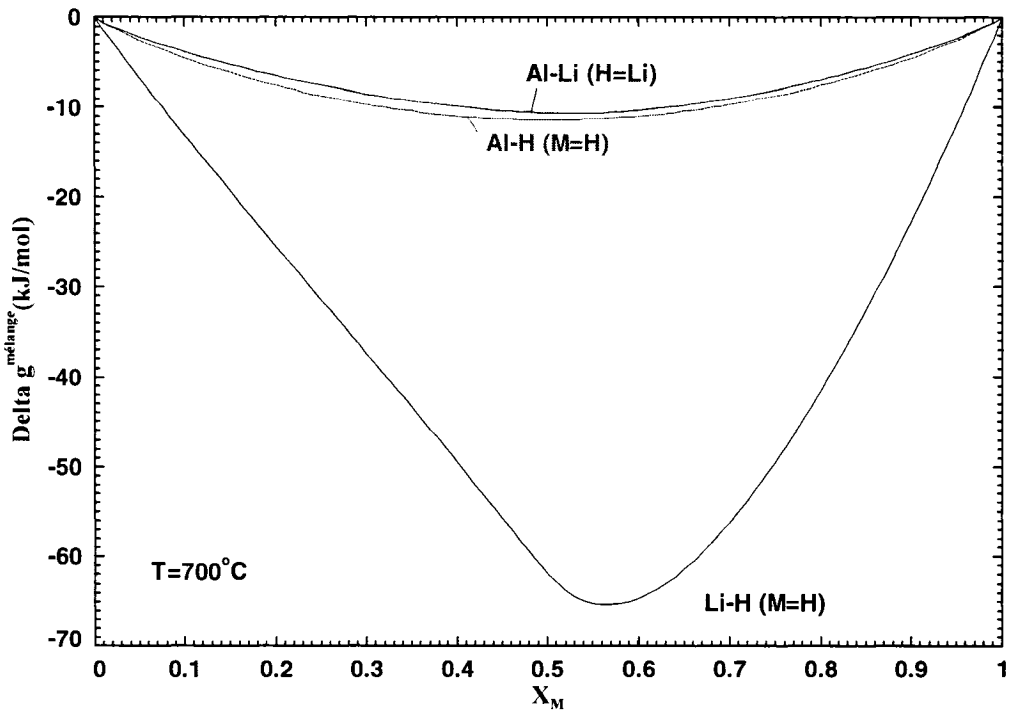


Figure 5-1: $\Delta g^{mélange}$ liquides binaires du système Al-Li-H, T=700°C (réf. : liq. purs)

Seul Anyalabeshi *et al.* (Anyalebechi, Talbot, et Granger 88) se sont intéressés à la solubilité d'hydrogène dans l'aluminium liquide en présence de lithium. La comparaison entre les données expérimentales de ce groupe et les prédictions faites à partir du modèle de la phase liquide est présentée à la Figure 5-2. On remarque que la prédiction est satisfaisante pour une quantité de lithium faible et que le modèle surévalue, selon les données disponibles, la solubilité d'hydrogène pour des quantités plus importantes en lithium dans l'aluminium. Or, il a été décidé qu'aucun paramètre ternaire ne devrait être introduit dans ce modèle pour tenter de reproduire le

comportement expérimental des échantillons contenant beaucoup de lithium dû à la complexité des manipulations. Les mesures de solubilité d'hydrogène réalisées grâce à la technique de Sieverts pour ce système sont en effet extrêmement difficiles à réaliser pour plusieurs raisons. Premièrement, le lithium s'évapore rapidement aux températures étudiées, ce qui fait en sorte que la composition nominale de l'échantillon peut potentiellement varier de façon importante, effet s'accentuant avec une augmentation de la quantité de lithium en solution (augmentation de l'activité de Li dans la solution liquide en fonction de l'augmentation de X_{Li}).

Ce phénomène a été observé expérimentalement dans l'étude indiquée précédemment, mais il n'a pas été possible de quantifier précisément l'effet de l'évaporation du lithium sur le changement de la composition nominale de ses échantillons dû à une ségrégation trop importante du lithium dans les échantillons solidifiés. Le lithium, aux températures où ont été effectuées les mesures, réagit par ailleurs avec la silice constituant le bulbe d'absorption pour former des composés intermétalliques Li-Si. Cette dégradation du verre par attaque chimique des vapeurs de lithium peut quant à elle mener à l'apparition de microfissures pouvant fausser les résultats des expériences. Ce phénomène a aussi été observé par Anyalabeshi *et al.* (Anyalebechi, Talbot, et Granger 88) et a entraîné l'utilisation d'un nouveau bulbe d'extraction pour chaque échantillon étudié. Un écran de graphite placé au dessus du métal en fusion a aussi été utilisé de manière à minimiser l'attaque du verre par les vapeurs de lithium. Il est évident que les phénomènes d'évaporation du lithium et de corrosion de la silice sont favorisés par une augmentation de la température, ce qui laisse envisager une erreur expérimentale plus importante pour les valeurs de solubilité d'hydrogène obtenues à haute température. Toutes ses constatations font en sorte que les données jugées fiables dans cette étude sont celles obtenues à basse température et à quantité en lithium relativement faible.

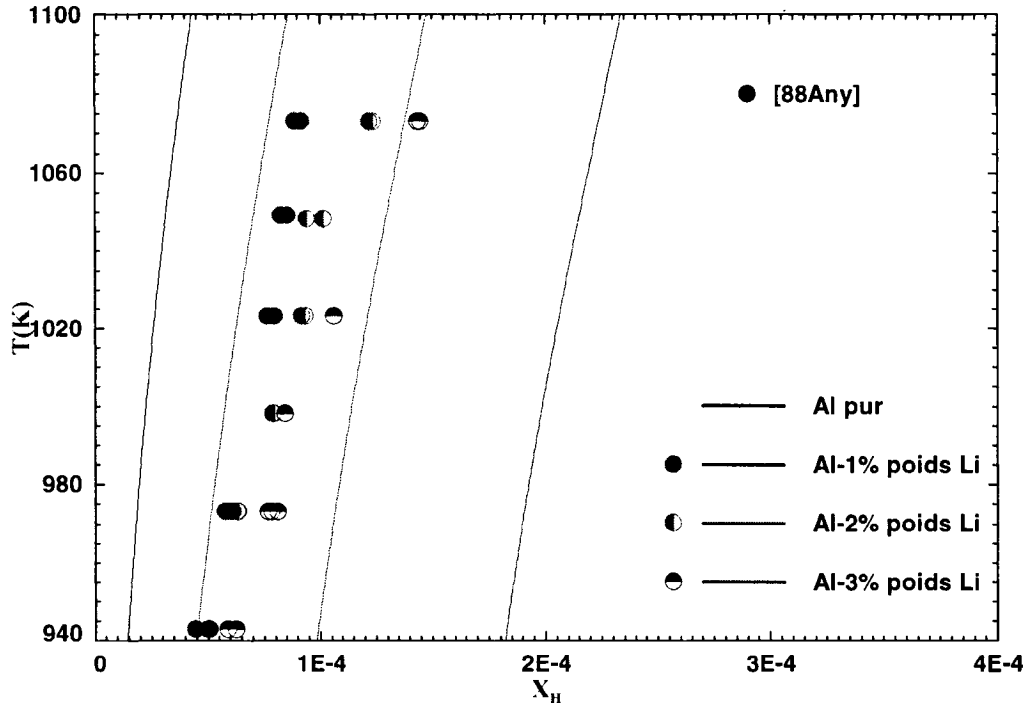


Figure 5-2: Solubilité de H dans $(Al,Li)_{liq}$ calculée vs T, $P(H_2)$ = 1atm

Terminons cette section en discutant brièvement de l'effet de la réoptimisation du système Al-Li et principalement celle de la phase liquide sur la prédiction de la solubilité d'hydrogène obtenue par le modèle. Le Tableau 5-1 permet d'expliquer les différences majeures entre les deux prédictions. Ce tableau présente les différentes fractions de paires ainsi que la solubilité d'hydrogène pour une solution liquide d'aluminium contenant 1% poids de lithium saturée en hydrogène en équilibre avec une phase gazeuse de H_2 de 1 atm et une température de 940K. La première rangée de ce tableau présente les différentes valeurs obtenues avec l'interpolation des paramètres binaires du système Al-Li de la base de données « COST-507 » (Ansara, Dinsdale et Tand 1998) alors que les résultats de la 2e rangée sont obtenus en utilisant l'interpolation des paramètres binaires du modèle quasichimique modifié optimisés dans ce travail. Le nombre de coordination Z^{Li}_{Al-Li} permet d'expliquer en grande partie la différence entre ces deux prédictions. En effet, on remarque dans le Tableau 5-1 que la fraction de paires X_{Al-Li} est 2,74 fois plus importante pour la prédiction faites avec

les paramètres Al-Li de « COST-507 » (Ansara, Dinsdale et Tand 1998) que celle faite avec les paramètres Al-Li quasichimiques. Deux raisons peuvent expliquer ce rapport. Premièrement, la coordination du lithium dans la zone riche en aluminium va tendre vers 2 puisque Z_{Al-Li}^{Li} à le plus grand effet dans cette région. Cette coordination est donc 3 fois plus petite que celle obtenue lorsque l'hypothèse d'entropie configurationnelle de type Bragg-Williams est émise pour déterminer la fraction de paires Al-Li, soit le cas où les paramètres binaires Al-Li de « COST-507 » (Ansara, Dinsdale et Tand 1998) sont utilisés. Le 2e effet provient de l'optimisation même de l'énergie libre de Gibbs de la solution liquide Al-Li. La phase liquide Al-Li modélisée dans ce travail est plus stable que celle de « COST-507 » (Ansara, Dinsdale et Tand 1998), ce qui fait en sorte que les paires Al-Li sont plus favorisées dans la présente optimisation que dans celle de « COST-507 » (Hicter, Vermande, Ansara, et Desre 71). Dans le cas particulier du système ternaire Al-Li-H, l'effet principal qui modifie la solubilité d'hydrogène calculée grâce aux paramètres obtenus dans ce travail par rapport à la prédiction réalisée avec des paramètres Al-Li sous-réguliers est la coordination du lithium dans la région riche en aluminium et dans une moindre mesure la différence de stabilité énergétique de la phase liquide Al-Li déterminée dans ce travail à partir des données expérimentales fournies dans la littérature.

Tableau 5-1: Évaluation des fractions de paires pour Al-1% poids Li, PH_2=1atm, T=940K

Paramètres Al-Li utilisés	X_{Al-Al}	X_{Al-Li}	X_{Li-Li}	X_{Al-H}	X_{Li-H}	X_H
COST-507	0,92594	**7,23E-2**	1,41E-3	2,03E-4	1,37E-4	**2,39E-4**
Ce travail	0,97343	**2,64E-2**	1,01E-4	6,51E-5	1,47E-5	**4,49E-5**

5.1.2 Système Al-Mg-H

Le magnésium est un autre élément reconnu pour augmenter la solubilité d'hydrogène des alliages d'aluminium. Le magnésium, similairement au lithium, à une forte tendance à s'évaporer à haute température. À 700°C, par exemple, la tension de vapeur de magnésium est beaucoup plus importante que celle du lithium pour une même composition molaire dans la phase liquide. Il est alors essentiel de contenir l'alliage liquide dans une capsule de manière à éviter l'évaporation du magnésium. L'effet de l'ajout de magnésium sur la solubilité d'hydrogène dans l'aluminium n'a été étudié que par trois groupes : Watanabe *et al.* (Watanabe, Huang, et Komatsu 76b) Girgoreva et Danilkin (Grigor'eva et Danilkin 84) et Baukloh et Oesterlen (Baukloh et Oesterlen 38).

Les données de Watanabe *et al.* (Watanabe, Huang, et Komatsu 76b), bien qu'obtenues avec des échantillons encapsulés et donc moins sujets à la modification de la composition chimique de la phase liquide, ne sont pas jugées fiables dans la région riche en aluminium puisque la valeur de la solubilité d'hydrogène pour l'aluminium liquide pur à 973K est beaucoup plus importante que celle qui a été privilégiée dans ce travail (voir la section 4.1.1). Les valeurs de Baukloh et Oesterlen (Baukloh et Oesterlen 38) donnent quant à elles une idée de la disparité des mesures expérimentales qui peut être observée pour un tel système. Finalement, on remarque que la courbe calculée et les valeurs expérimentales de Grigor'eva *et al.* (Grigor'eva et Danilkin 84) semblent en excellent accord. La technique expérimentale basée sur des mesures de dureté d'échantillons trempés est toutefois mal expliquée dans l'article de ce groupe et il est difficile de juger la précision d'une telle technique.

La Figure 5-3 est aussi utile pour présenter une force importante du modèle quasichimique modifié utilisé dans ce projet par rapport aux techniques actuellement utilisées pour convertir la mesure de pression partielle d'hydrogène en solubilité dans la

phase liquide dans les techniques de mesures indirectes. En effet, on note que le modèle permet de reproduire le comportement de la phase liquide vis-à-vis l'hydrogène pour toute gamme de composition. Ceci n'est évidemment pas le cas pour le modèle simple actuellement utilisé par l'appareil *Alscan*™ puisqu'on suppose que les éléments d'alliages sont en quantité diluée dans la phase liquide. On note aussi que la courbe calculée sur la Figure 5-3 est purement prédictive. L'effet du magnésium aurait donc pu être prédit grâce au modèle, dans l'éventualité où aucune information expérimentale n'aurait été disponible.

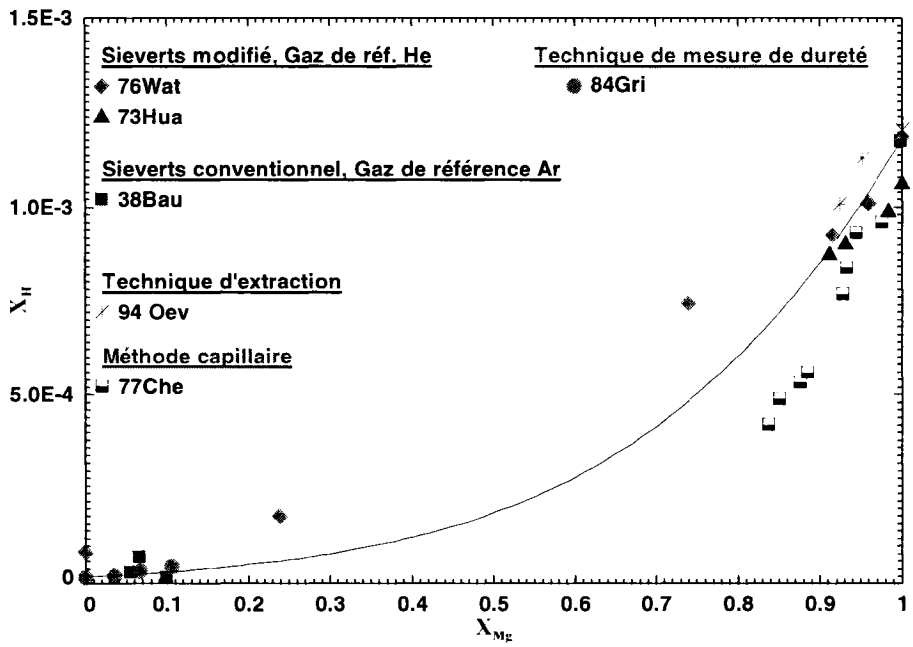


Figure 5-3: Solubilité de H dans $(Al,Mg)_{liq.}$ calculée vs X_{Mg}, PH_2=1atm, T=973K

5.1.3 Al-Zn-H

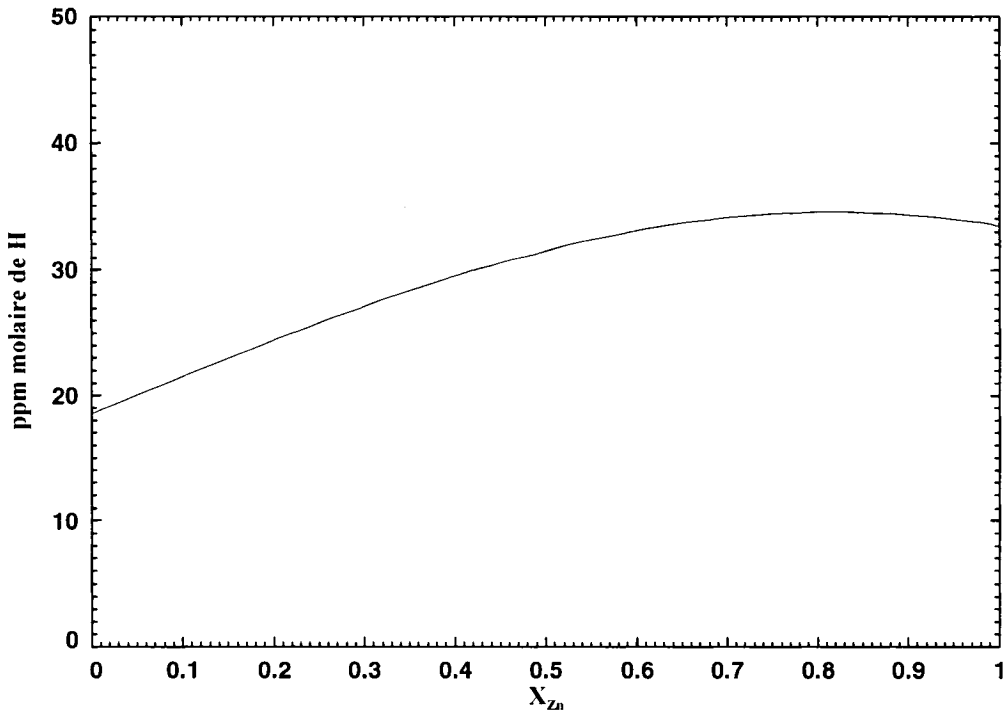


Figure 5-4: Solubilité de H dans $(Al,Zn)_{liq.}$ calculée vs X_{Zn}, PH_2=1atm, T=700°C

L'influence prédite du zinc sur la solubilité d'hydrogène dans l'aluminium liquide à 700°C est présentée à la Figure 5-4. À noter que Grigor'eva et Danilkin (Grigor'eva et Danilkin 84) ont réalisé des mesures pour ce système qui ne sont pas présentées sur la Figure 5-4 étant donné la piètre qualité du graphique présenté dans l'article de ce groupe. La technique expérimentale de mesure de solubilité d'hydrogène n'est également pas bien décrite et il est très difficile de savoir avec exactitude le travail qui a été fait pour obtenir les valeurs de solubilité d'hydrogène. Mentionnons simplement que ce groupe a réalisé des mesures pour des alliages d'aluminium contenant jusqu'à 8% poids de zinc à 700°C et qu'aucun effet marqué du zinc sur la solubilité d'hydrogène pour une phase gazeuse de H_2 à 1atm n'a été observée.

La quantité de zinc dans les alliages d'aluminium ne dépassant rarement 8% poids, on peut supposer, en première approximation selon ce travail, que le zinc n'a pratiquement aucune influence sur la solubilité d'hydrogène en solution dans l'aluminium liquide. Ceci est supporté, dans une certaine mesure, par les valeurs expérimentales obtenues par Grigor'eva et Danilkin (Grigor'eva et Danilkin 84). Le modèle semi-empirique utilisé dans l'appareil *Alscan*™ pour convertir les pressions partielles de H_2 en solubilité dans la phase liquide ne tient pas compte de la présence de zinc, ce qui n'est pas critique suite aux prédictions obtenues dans ce travail.

5.1.4 Système Al-Na-H

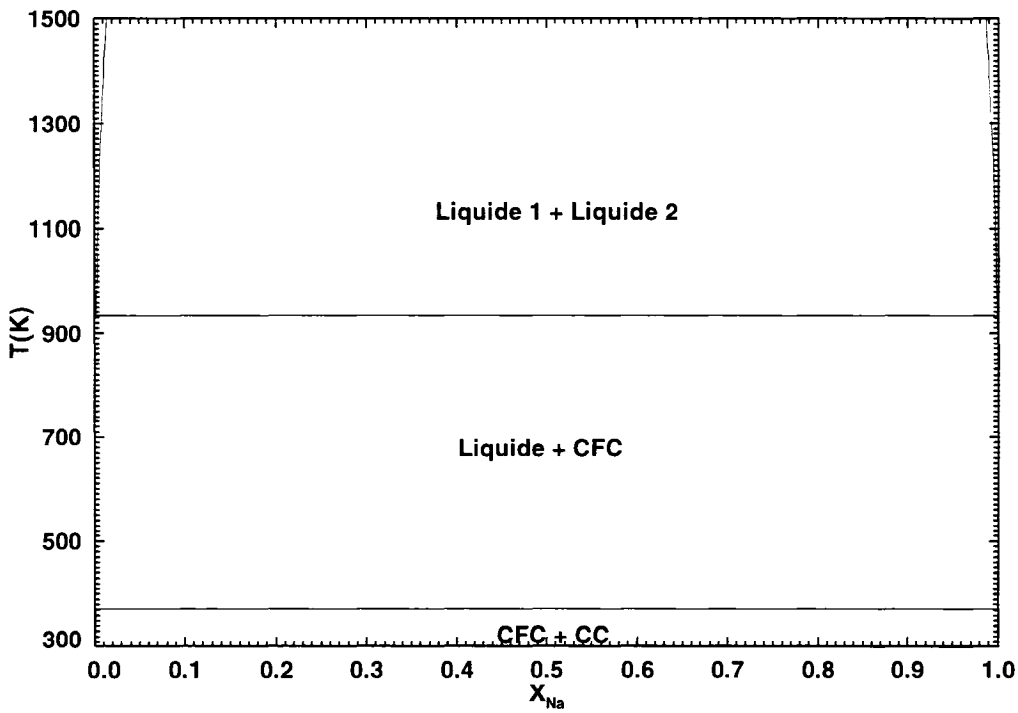


Figure 5-5: Diagramme de phases calculé du système Al-Na (phase gazeuse non considérée)

Le système Al-Na-H est certainement celui qui présente le comportement thermodynamique le plus intéressant de cette étude. La Figure 5-5 présente tout d'abord le système binaire Al-Na calculé à partir de la base de données développée pour le « *Laboratoire Virtuel pour l'industrie de l'aluminium* ». On remarque sur cette figure qu'une lacune de miscibilité est présente à partir de la température de fusion de l'aluminium. Le sodium présente donc une solubilité dans l'aluminium liquide extrêmement limitée, de l'ordre de 2150 ppm à 700°C. La Figure 5-6 présente quand à elle la variation d'énergie libre de Gibbs associée aux mélanges des différents éléments référencés par rapport à leur état liquide pur à la température de 700°C. Cette figure permet de constater que le mélange de $Na_{(l)}$ et $H_{(l)}$ est celui qui est le plus énergétiquement favorisé. Il est donc clair que cette interaction extrêmement négative peut potentiellement influencer la solubilité d'hydrogène dans la phase liquide. La Figure 5-7 montre quant à elle l'effet du sodium dans l'aluminium sur la solubilité d'hydrogène.

On note grâce à cette figure qu'une quantité de 500ppm de Na suffit pour faire doubler la solubilité d'hydrogène dans la phase liquide à 700°C. Le Tableau 5-2 permet finalement d'expliquer cet effet du sodium grâce aux différentes fractions de paires dans la phase liquide calculées par le logiciel *FactSage*™. Pour mettre en évidence l'importance de l'interaction Na-H sur ce système, les fractions de paires de ce système ont également été calculées en considérant les interactions Na-H dans la phase liquide comme étant idéales. Le Tableau 5-2 montre clairement que l'interaction Na-H est assez importante par rapport à l'interaction Al-Na pour qu'une quantité suffisante de paires Al-Na disparaisse au profit de paires Al-H et Na-H. En fait, l'aluminium ainsi disponible dû aux fortes interactions entre le sodium et l'hydrogène permet, selon le modèle, d'accroître de manière notable la solubilité d'hydrogène dans la solution liquide. L'évolution du nombre de paires Al-H dans la phase liquide selon les deux cas étudiés au Tableau 5-2 prouve cette affirmation.

Bien que le modèle prévoit une influence majeure du sodium sur la solubilité d'hydrogène et ce même pour des quantités en solution très faibles, il faut toutefois noter qu'aucune mesure expérimentale précise n'a été trouvée dans la littérature relativement à ce système. Une étude expérimentale plus approfondie devrait être réalisée afin de confirmer ou infirmer les prédictions faites à partir du présent modèle.

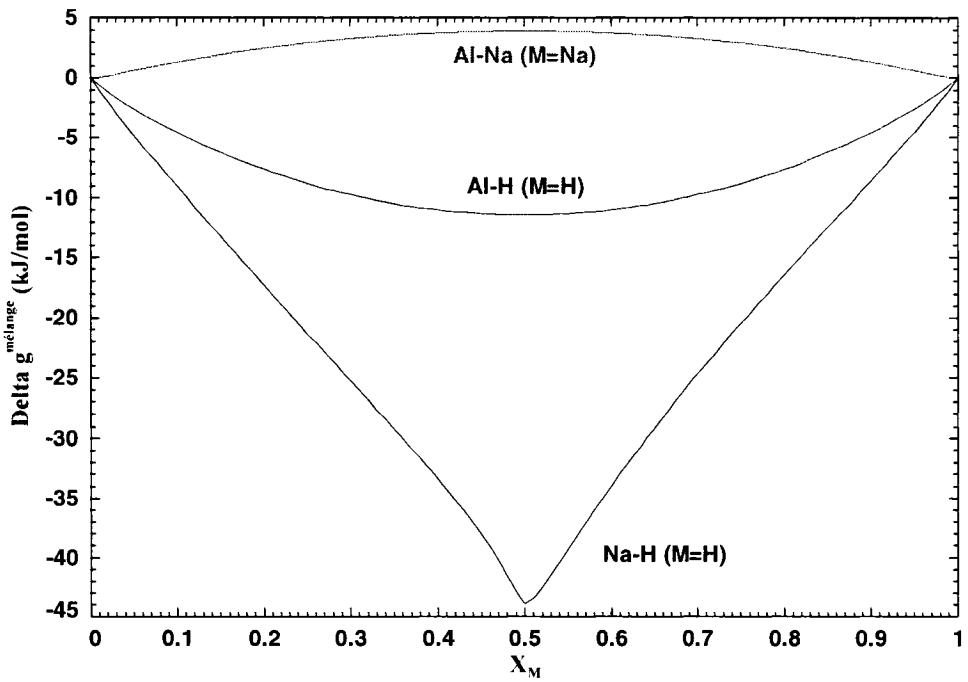


Figure 5-6: $\Delta g^{mélange}$ liquides binaires du système Al-Na-H, T=700°C (réf. : liq. purs)

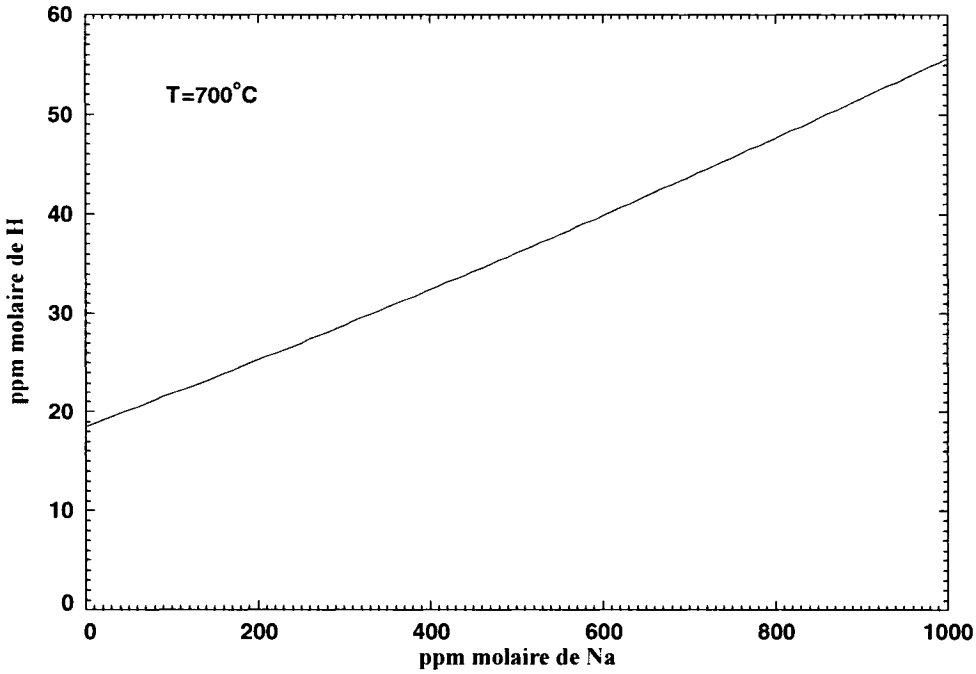


Figure 5-7: Solubilité de H dans $(Al,Na)_{liq.}$ calculée vs X_{Na}, PH_2=1atm, T=700°C

Tableau 5-2: Évaluation des fractions de paires dans $(Al,Na)_l$ contenant 500ppm de Na, PH_2=1atm, T=973K

Paramètres Na-H utilisés	X_{Al-Al}	X_{Al-Na}	X_{Na-Na}	X_{Al-H}	X_{Na-H}	X_H
Idéal	0,99599	9,96E-4	1,98E-6	3,7E-5	3,4E-8	**1,8E-5**
Ce travail	0,99896	9,77E-4	1,91E-6	5,3E-5	6,3E-6	**3,6E-5**

5.2 Éléments d'alliage réduisant la solubilité d'hydrogène

5.2.1 Système Al-Cu-H

Le cuivre est un élément qui réduit la solubilité d'hydrogène dans l'aluminium liquide principalement dû à la forte interaction présente entre Al et Cu. En effet, bien que la solubilité d'hydrogène dans le cuivre liquide extrapolée à 700°C (le point de fusion du cuivre est de 1083°C) soit plus importante que celle dans l'aluminium liquide, il y a une réduction de la solubilité d'hydrogène lors d'ajout de cet élément d'alliage puisque les atomes d'aluminium tendent fortement à s'entourer de cuivre. Il y a alors moins d'aluminium disponible en solution pour augmenter la solubilité d'hydrogène. La Figure 5-8 présente les variations d'énergie libre de mélange des trois phases liquides binaires référencées par rapport aux éléments liquides purs à une température de 700°C (aucune autre phase n'a été considérée dans ce calcul). Cette figure permet de bien voir l'amplitude des différentes interactions binaires pour cette phase liquide. Il est donc évident que les paramètres thermodynamiques Al-Cu ont l'impact **énergétique** le plus important pour ce système.

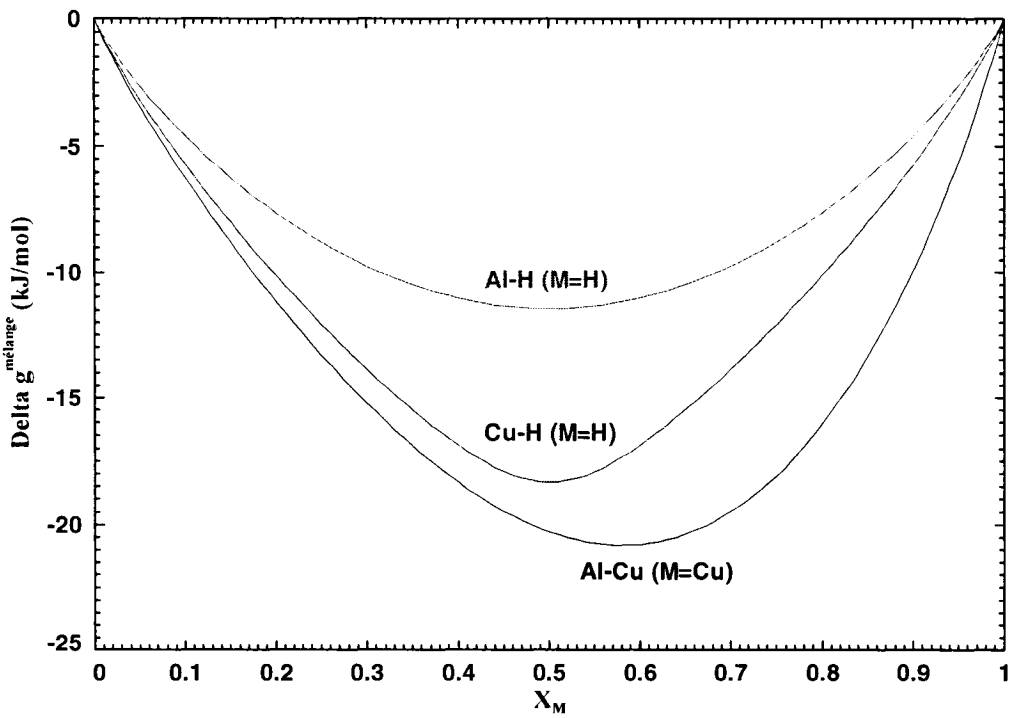


Figure 5-8: $\Delta g^{mélange}$ liquides binaires du système Al-Cu-H, T=700°C (réf. : liq. purs)

Bien que la phase liquide Al-Cu présente un phénomène typique d'ordonnancement à courte distance, il a été convenu de ne pas réoptimiser ce système dans le cadre de ce projet pour deux raisons. Premièrement, le système Al-Cu est extrêmement complexe d'un point de vue modélisation thermodynamique puisqu'il existe de nombreuses solutions solides et composés intermétalliques. Deuxièmement, plusieurs systèmes multicomposants faisant intervenir le cuivre ont déjà été optimisés. Seuls les nombres de coordination du système Cu-H ont donc été ajustés dans ce travail afin de mieux reproduire les données expérimentales disponibles pour le système Al-Cu-H. En ce sens, les courbes calculées à la Figure 5-9 ne sont pas purement prédictives puisque les paramètres Al-Cu de la phase liquide ont été déterminés, en partie, à partir des données du système Al-Cu-H. Ceci explique la raison pour laquelle il a été jugé essentiel dans ce travail de présenter les nombres de coordination du modèle quasichimique modifié comme des paramètres ajustables du modèle et non comme des valeurs ayant une signification purement physique.

Trois études expérimentales ont été réalisées pour déterminer l'effet du cuivre sur la solubilité de H dans $Al_{(l)}$ soient celles de Baukloh et Oesterlen (Baukloh et Oesterlen 38), Opie et Grant (Opie et Grant 50) et Liu et Bouchard (Liu et Bouchard 97). Une analyse approfondie des techniques expérimentales utilisées par les différents auteurs est ici essentielle puisqu'il semble y avoir une disparité importante des mesures expérimentales entre ces auteurs. Tout d'abord, il est intéressant de comparer les résultats expérimentaux de Baukloh et Oesterlen (Baukloh et Oesterlen 38) et Opie et Grant (Opie et Grant 50) puisque ces auteurs ont utilisé des gaz de référence différents et ont tout de même des résultats expérimentaux similaires. La théorie de Liu et Bouchard (Liu et Bouchard 97) selon laquelle l'hélium présenterait une certaine solubilité dans $Al_{(l)}$ ne peut être justifiée à partir des mesures des deux auteurs cités précédemment. En supposant plutôt que l'argon utilisé comme gaz de référence par Liu et Bouchard (Liu et Bouchard 97) puisse potentiellement induire une erreur dans la détermination du volume chaud (voir la section 2.4.1.1) et que cette erreur serait la même pour toutes les mesures réalisées à une température donnée, on peut dès lors supposer qu'il existe une translation des données de Liu et Bouchard (Liu et Bouchard 97) pour chaque température par rapport aux valeurs de Opie et Grant (Opie et Grant 50). Sur la Figure 5-9, on note que les points de Liu et Bouchard (Liu et Bouchard 97) présentent une barre d'erreur qui représente en fait l'écart entre la valeur de la solubilité d'hydrogène dans l'aluminium pur calculée à partir du modèle thermodynamique et celle de Liu et Bouchard (Liu et Bouchard 97). En tenant compte de cette barre d'erreur et du fait que les mesures de solubilité d'hydrogène dans l'aluminium liquide présentent une disparité importante, on peut affirmer que les trois auteurs présentent une tendance similaire quant à l'effet du cuivre sur la solubilité de H dans $Al_{(l)}$.

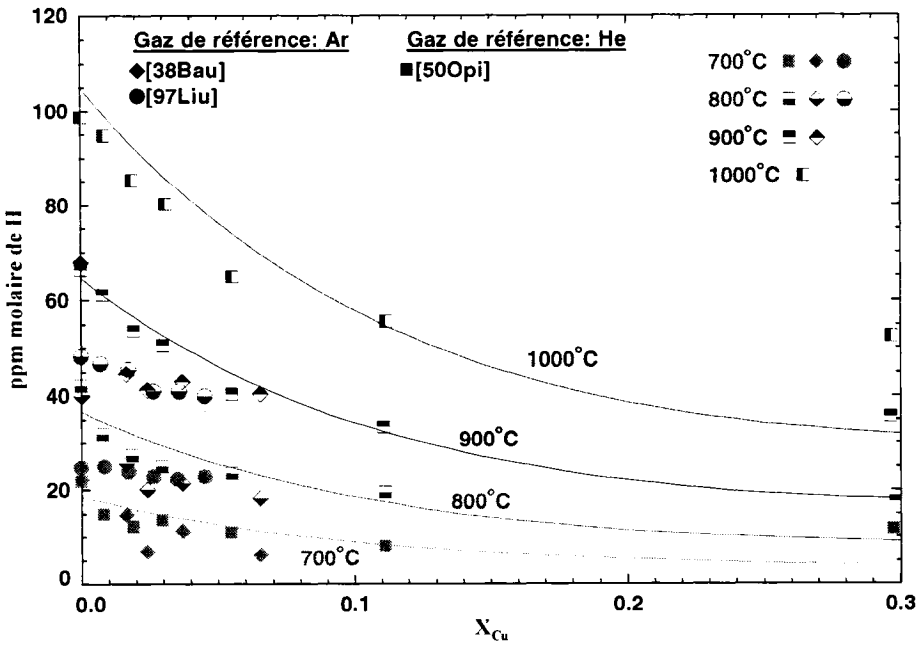


Figure 5-9: Solubilité de H dans $(Al,Cu)_{liq.}$ calculée vs X_{Cu} pour différentes Températures, PH_2=1atm

Il incombe de terminer cette section en discutant de l'impact des nombres de coordination Z^{Cu}_{Cu-H} et Z^{H}_{Cu-H} sur la prédiction de la solubilité d'hydrogène de ce système. Pour ce faire, deux cas ont été étudiés : le cas 1 où les nombres de coordination Z^{Cu}_{Cu-H} et Z^{H}_{Cu-H} ont été fixés à 6 et le cas 2 qui a été retenu dans ce travail et où ces nombres ont été fixés à 2. Le Tableau 5-3 présente les fractions de paires de ce système ainsi que la solubilité d'hydrogène calculée pour une solution liquide d'aluminium contenant 5% molaire de cuivre à 800°C saturée à une pression d'hydrogène totale de 1atm. L'écart de 20% entre les deux prédictions de solubilité s'explique par le fait qu'une diminution des nombres de coordination à 2 modifie principalement la coordination du cuivre dans cette région. Ceci est confirmé par la réduction d'un facteur 3 de la fraction de paires X_{Cu-H}. De plus, comme le cuivre présente une interaction énergétique plus importante que l'aluminium vis-à-vis l'hydrogène, il est tout à fait logique que la quantité d'hydrogène en solution à

l'équilibre soit réduite lors d'une réduction du nombre de coordination du cuivre dans la région riche en aluminium. Ceci permet donc d'expliquer la raison pour laquelle les nombres de coordination du système Al-Cu affectent de la sorte la prédiction de la solubilité d'hydrogène. En utilisant des données expérimentales fiables, on peut dès lors choisir les nombres de coordination des systèmes binaires à partir de données multicomposantes.

Tableau 5-3: Évaluation des fractions de paires dans (Al,Cu)$_l$, X_{Cu}=0,05, PH_2=1atm, T=1073K

Z^{Cu}_{Cu-H} et Z^{Cu}_{Cu-H}	X_{Al-Al}	X_{Al-Cu}	X_{Cu-Cu}	X_{Al-H}	X_{Cu-H}	X_H
2 (valeur retenue)	0,90246	9,5E-2	2,5E-3	4,7E-5	1,2E-6	**2,55E-5**
6	0,90244	9,5E-2	2,5E-3	5,9E-5	3,7E-6	**3,14E-5**

5.2.2 Système Al-Si-H

L'effet bénéfique du silicium sur la réduction de la solubilité d'hydrogène dans $Al_{(l)}$ est beaucoup moins important que celui du cuivre ou encore du nickel. L'étude des différentes interactions dans la phase liquide permet aisément d'expliquer la raison pour laquelle le silicium est moins efficace pour réduire la présence d'hydrogène en solution. En effet, l'interaction énergétique Al-Si, qui est intimement reliée à la variation d'énergie libre de Gibbs de mélange de ce système référencée par rapport aux éléments purs (courbe présentée à la Figure 5-10), est beaucoup moins négative que celles entre Al et Cu. Il y a donc plus d'aluminium disponible dans la solution liquide pour interagir avec l'hydrogène, ce qui se traduit par une solubilité de H plus importante lors d'ajout de silicium comparativement à l'ajout de cuivre. Seuls Opie et Grant (Opie et Grant 50) se sont intéressés à la solubilité de H dans les alliages liquides Al-Si. Les valeurs expérimentales de ces auteurs sont présentées à la Figure 5-11. Les courbes calculées à partir du modèle thermodynamique sont en excellent accord avec les données de cet auteur.

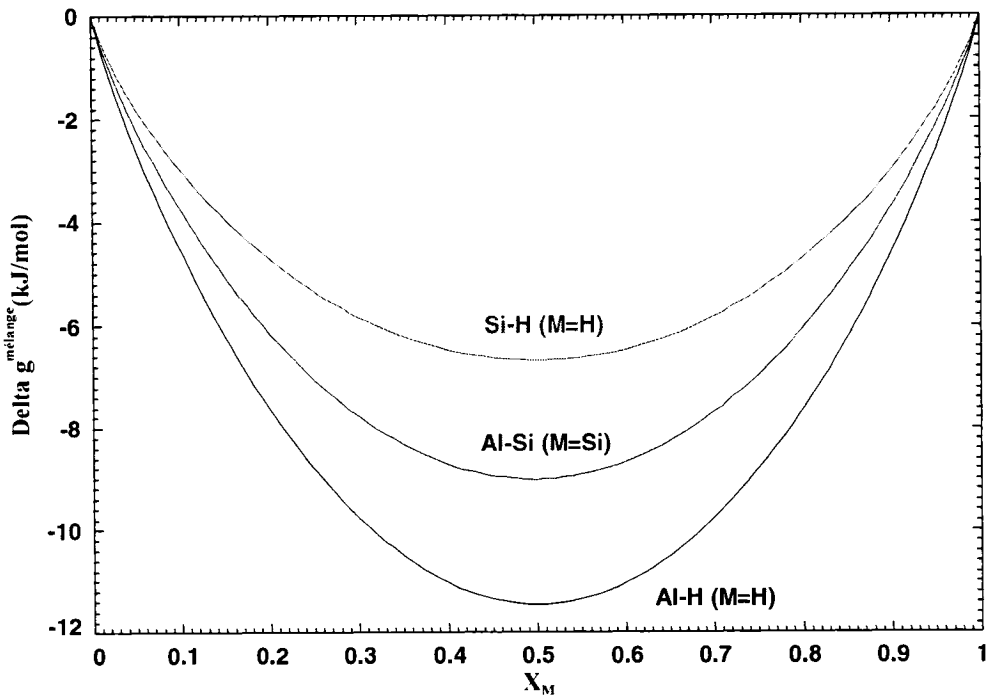


Figure 5-10: $\Delta g^{mélange}$ liquides binaires du système Al-Si-H, T=700°C (réf. : liq. purs)

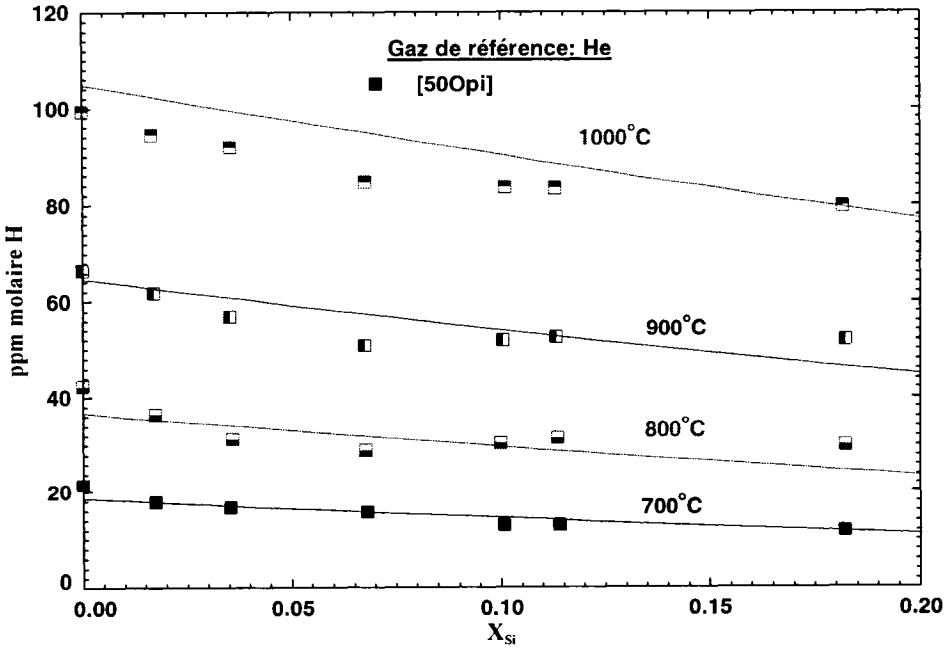


Figure 5-11: Solubilité de H dans $(Al,Si)_{liq.}$ calculée vs X_{Si} pour différentes Températures, PH_2=1atm

5.2.3 Système Al-Ni-H

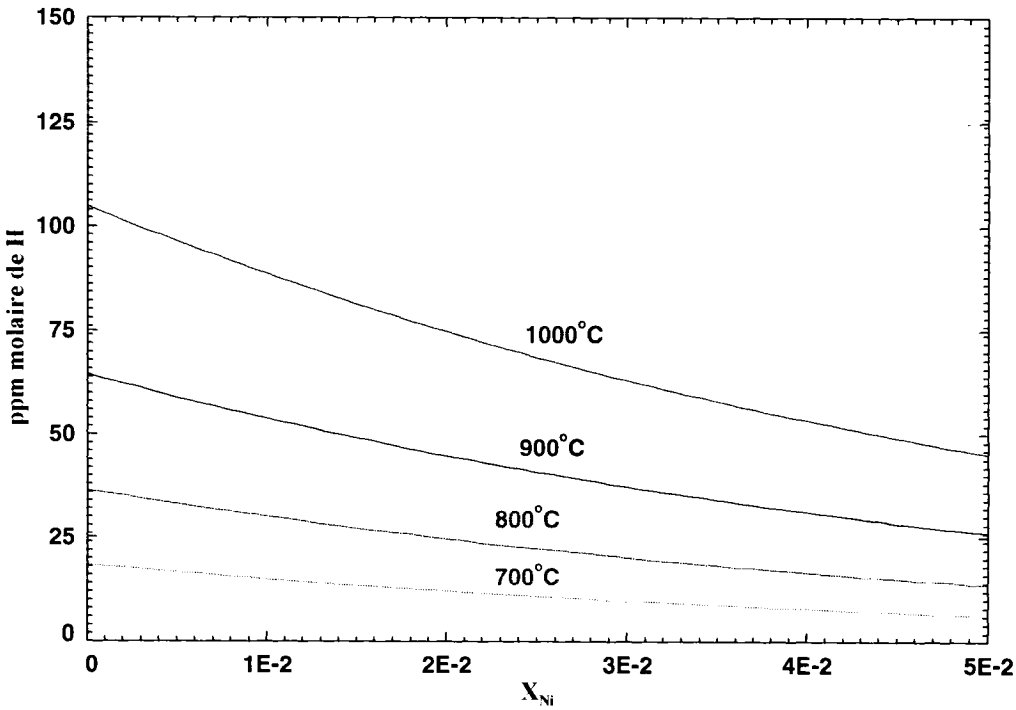


Figure 5-12: Solubilité de H dans $(Al,Ni)_{liq.}$ calculée vs X_{Ni} pour différentes Températures, PH_2=1atm

Bien que le nickel ne soit pas utilisé fréquemment comme élément d'alliage, il est très intéressant d'étudier l'effet de ce dernier sur le comportement de la solution liquide d'aluminium en présence d'hydrogène. La Figure 5-12 présente des courbes de solubilité d'hydrogène calculées à différentes températures à partir du modèle thermodynamique utilisé dans ce projet. **Le nickel est l'élément d'alliage étudié dans ce projet permettant de réduire le plus la présence d'hydrogène en solution.** Ceci est dû à l'interaction extrêmement négative qu'il y a entre Al et Ni dans la phase liquide. La comparaison entre la valeur des différentes interactions énergétiques binaires de ce système dans la phase liquide peut être faite finalement grâce à la Figure 5-13. À noter qu'aucune information expérimentale valable de solubilité de H dans la région riche en aluminium n'a pu être trouvée relativement à ce système. Finalement, la

variation d'énergie libre de Gibbs de la phase liquide Al-Ni est extrêmement négative à en juger par la Figure 5-13 et il serait essentiel dans des travaux futurs de revoir ce système afin de déterminer les paramètres binaires du modèle quasichimique modifié qui permettraient de reproduire le comportement énergétique de cette solution.

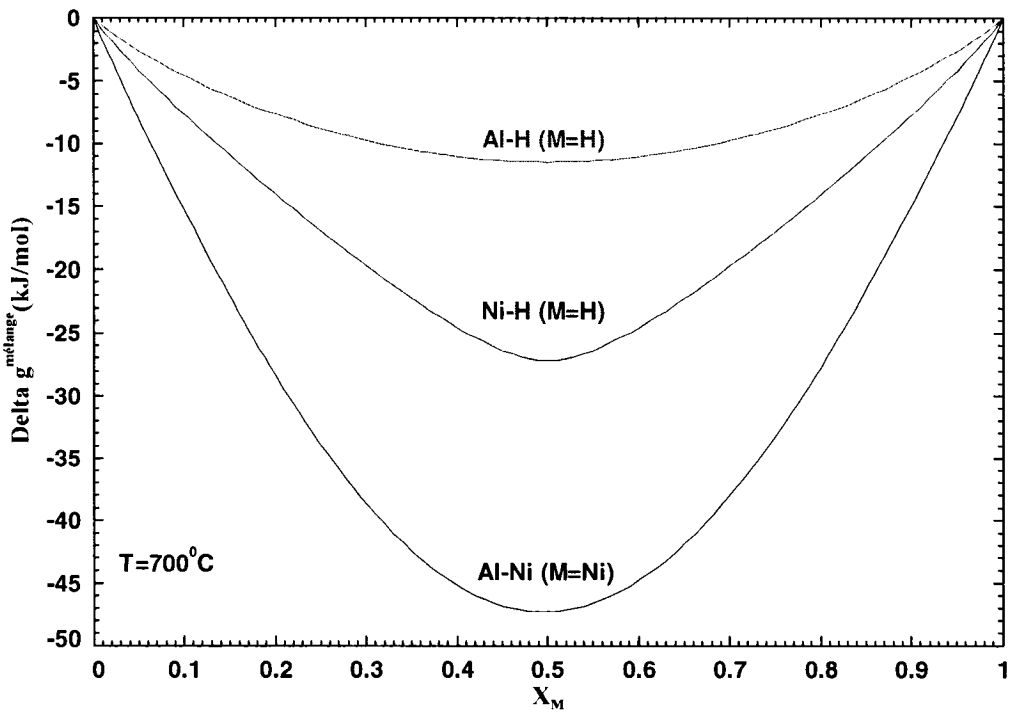


Figure 5-13: $\Delta g^{mélange}$ liquides binaires du système Al-Ni-H, T=700°C (réf. : liq. purs)

5.2.4 Système Al-Fe-H

Le fer n'influence pratiquement pas la solubilité d'hydrogène dans l'aluminium et il n'a pas été jugé essentiel de présenter et d'analyser l'effet de cet élément dans ce travail, d'autant plus que l'intermétallique $Al_{13}Fe_4$ (phase θ) précipite pour de très petites quantités de fer dans la phase liquide. Il n'y a donc pratiquement pas de fer dans la phase liquide, ce qui limite grandement l'effet de cet élément sur la solubilité de H dans $Al_{(l)}$.

CHAPITRE 6: CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Comme mentionné au tout début de ce travail, l'objectif principal de ce projet était d'utiliser le modèle quasichimique modifié afin de modéliser la solubilité d'hydrogène dans une phase liquide d'aluminium présentant les principaux éléments d'alliage utilisés industriellement. Pour réaliser un travail rigoureux, la première étape de ce projet a donc été de comprendre et critiquer les différentes techniques expérimentales permettant de déterminer la solubilité d'hydrogène dans les métaux. La technique de Sieverts a donc été analysée en détails afin de déterminer les variables qui influencent le plus les mesures. L'influence des gaz de référence permettant de déterminer le volume du bulbe d'absorption au dessus de l'échantillon a été étudiée de manière exhaustive étant donné l'aspect critique de cette étape de la mesure. Il a alors été conclu que l'hélium, qui présente des propriétés physiques similaires à l'hydrogène, était le candidat idéal pour réaliser ces mesures. L'argon a quant a lui été jugé moins approprié pour réaliser cette mesure étant donné le coefficient de transfert de chaleur différent de celui de l'hydrogène gazeux. Ceci a permis ultimement de choisir avec la plus grande précision possible les données expérimentales de solubilité d'hydrogène pour chaque système binaire. Ce travail sert donc de base pour les étudiants futurs s'intéressant aux techniques de mesure de la solubilité d'hydrogène dans les métaux liquides.

Après avoir choisi judicieusement les valeurs expérimentales devant être reproduites à partir de calculs thermodynamiques pour chaque système binaire, il a été convenu d'étudier en profondeur le modèle choisi pour reproduire le comportement énergétique de la solution liquide à savoir le modèle quasichimique modifié. La majeure partie du travail de ce projet a donc été de voir comment évoluait l'énergie de Gibbs de la phase liquide en fonction des paramètres du modèle quasichimique (nombre de coordination, variation d'énergie de Gibbs de la réaction quasichimique, etc.). En faisant plusieurs essais quant aux nombres de coordination à utiliser pour chaque système binaire, il a alors été possible de décrire le comportement de la solution liquide avec un minimum

de paramètres en excès. L'idée derrière l'utilisation d'un modèle ayant une meilleure signification physique plutôt que celle d'une expression semi-empirique réside dans l'aspect prédictif du modèle. Il est évident que plus il faut utiliser de termes en excès pour décrire le comportement d'une solution et plus le modèle perd de sa pertinence physique. Le système Li-Si est un exemple montrant une certaine limitation du modèle quasichimique modifié. En effet, de courtes chaînes de silicium sont observées expérimentalement dans la phase liquide, ce qui a évidemment pour effet d'influencer grandement l'entropie configurationnelle de la solution. Cet effet, qui n'est pas tenu en compte par le modèle quasichimique modifié, résulte en l'utilisation de paramètres entropiques d'excès importants pour reproduire convenablement les données expérimentales de ce système. L'interpolation de tels paramètres d'excès dans les systèmes multicomposants est alors plus critique. Tous les nombres de coordination présentés dans ce travail ont donc été optimisés de manière à réduire au maximum l'utilisation de paramètres d'excès introduits grâce à l'expression de la variation de l'énergie libre de la réaction quasichimique.

Une autre constatation importante qui a été faite dans ce projet est que l'utilisation du modèle quasichimique modifié pour décrire les interactions métal-métal dans la phase liquide a une influence majeure sur le calcul subséquent de la solubilité d'hydrogène. Suite à plusieurs tests, il a alors été établi que deux facteurs font en sorte que le calcul de la solubilité est affecté par l'utilisation du modèle quasichimique modifié pour décrire les interactions binaires métal-métal. Pour une même énergie de Gibbs de la solution binaire en fonction de la composition et de la température, le choix des nombres de coordination a un effet majeur dans le système multicomposant puisqu'il va moduler les différentes fractions de paires et donc l'entropie configurationnelle du système. Cet effet s'accentue évidemment avec une variation d'énergie de Gibbs de la réaction quasichimique plus négative. Le 2e facteur qui explique la différence de solubilité calculée est une conséquence de l'évaluation des fractions de paires. En effet, les $\Delta g_{A\text{-}B}$ sont généralement fonction des fractions de paires. Il est donc normal que

l'énergie de Gibbs de la solution multicomposante soit affectée par l'interpolation de paramètres binaires quasichimiques plutôt que celle de paramètres binaires sous-réguliers. Pour ce qui est de la solubilité d'hydrogène dans la phase liquide, le projet a donc permis d'en venir aux conclusions suivantes :

1. Le modèle permet de reproduire les données expérimentales de solubilité d'hydrogène dans la phase liquide multicomposante d'aluminium sans utilisation de paramètres d'interactions ternaires.

2. Le modèle permet de prévoir l'influence de tout élément d'alliage dont l'interaction avec l'hydrogène dans la phase liquide a été modélisée. Cet aspect prédictif du modèle permet par exemple de déterminer l'influence du sodium, du zinc et du nickel pour lesquels aucune information expérimentale précise n'est actuellement disponible.

3. L'interaction soluté-hydrogène est celle qui domine dans les systèmes où le soluté augmente la solubilité d'hydrogène.

4. L'interaction soluté-Al est celle qui domine dans les systèmes où le soluté diminue la solubilité d'hydrogène.

La 2e partie du projet a permis d'étudier en détails la phase liquide ainsi que les différentes phases solides présentes dans les systèmes suivants : Al-Li, Al-Si, Mg-Si, Li-Si, Al-Mg-Li, Al-Mg-Si, Al-Li-Si. Voici l'ensemble des conclusions tirées des optimisations thermodynamiques de ces systèmes :

1. L'utilisation du modèle quasichimique modifié permet d'éliminer l'artéfact d'augmentation de la température de fusion de la phases CFC lors d'ajout de lithium causée par l'utilisation de termes en excès dans le modèle de solution

sous-régulière utilisé dans la base de données « COST-507 » (Ansara, Dinsdale et Tand 1998).

2. Les propriétés partielles du lithium dans l'aluminium liquide sont grandement modifiées par rapport aux valeurs calculées avec la base de données « COST-507 » (Ansara, Dinsdale et Tand 1998).

3. La réoptimisation de la phase liquide du système Mg-Si a permis d'éliminer la lacune de miscibilité présente à haute température prédite par la phase liquide de la base de données « COST-507 » (Ansara, Dinsdale et Tand 1998).

4. Les équilibres de phases du système ternaire Al-Mg-Li dans la région riche en lithium ont nécessité l'utilisation d'un paramètre d'interaction entre le lithium et l'aluminium dans la phase cubique centrée.

5. Les formalismes utilisés afin de modéliser la solubilité du lithium dans la phase γ-$Al_{12}Mg_{17}$ et la phase β-Al_3Mg_2 ont été revus. Le modèle de la phase γ-$Al_{12}Mg_{17}$ tient maintenant plus compte de la cristallographie de cette phase. Le formalisme utilisé pour décrire le comportement de la phase β-Al_3Mg_2 tient quant à lui un peu moins compte de la structure cristallographique de ce composé. Le nombre de sous-réseaux de cette structure ainsi que la distribution des différents atomes sur ces sous-réseaux sont toutefois jugés amplement suffisant pour ce travail.

6. Le comportement énergétique de la solution liquide Al-Mg-Si nécessite l'utilisation de termes d'interactions ternaires afin de reproduire les données de liquidus trouvées dans la littérature.

7. Une expression thermodynamique pour tous les composés intermétalliques stables du système Al-Li-Si a été déterminée à partir de calculs *ab initio* et des températures de fusion observées expérimentalement.

Un stage réalisé au LTPCM de Grenoble a finalement permis de valider les paramètres enthalpiques de la solution cubique centrée ainsi que de déterminer les enthalpies de formation de plusieurs composés intermétalliques grâce à des calculs *ab initio*. Des expériences calorimétriques ont également été réalisées ce qui a permis de valider les calculs *ab initio* faits dans ce travail.

Ce projet fournit donc aux partenaires industriels du « *Laboratoire virtuel pour l'industrie de l'aluminium* » une base de données complète de paramètres thermodynamiques permettant de prédire le comportement de la solution liquide d'aluminium contenant les principaux éléments d'alliages face à l'hydrogène. Cette base de données peut alors être couplée avec la modélisation thermodynamique des oxydes et des sels fondus afin de :

1. Déterminer les mécanismes de mise en solution de l'hydrogène dans les fours de refonte.

2. Déterminer l'efficacité des traitements du métal par flux de gaz ou de sels fondus.

Cette base de données peut également permettre de déterminer les phases du système Al-Li-Mg-Si qui précipitent pour toute composition lors d'un refroidissement totalement hors équilibre de type « *Scheil cooling* », ce qui est extrêmement intéressant pour les ingénieurs de fonderie. Finalement, cette base de données peut maintenant

servir à déterminer les réactions chimiques potentielles entre la sonde céramique de l'*Alscan*™ et le métal liquide, l'influence des éléments volatils sur la mesure de pression partielle d'hydrogène et la validité des paramètres semi-empiriques utilisés dans l'appareil *Alscan*™.

Suite à ce travail, de nombreuses recommandations ont été établies afin d'orienter les travaux futurs liés à la modélisation de l'hydrogène dans la phase liquide ainsi qu'à la modélisation thermodynamique du système Al-Li-Mg-Si.

1. Une étude théorique approfondie de l'évolution des nombres de coordination des espèces chimiques dans la phase liquide par dynamique moléculaire pourrait aider à valider l'expression des nombres de coordination fonction des fractions de paires actuellement utilisée dans le modèle quasichimique modifié.

2. Une étude expérimentale rigoureuse par technique de Sieverts de l'influence de Na, Sr, Ca et Mn sur la solubilité d'hydrogène dans l'aluminium liquide permettrait de valider la prédiction faite à partir du modèle utilisé dans ce projet.

3. La phase liquide de tous les systèmes Al-métal présentant de fortes interactions négatives devrait être réoptimisée avec le modèle quasichimique modifié afin d'améliorer les prédictions faites quant à la solubilité d'hydrogène dans l'aluminium liquide.

4. Une modélisation des composés intermétalliques ternaires Li-Mg-Si devrait être faite afin de compléter la modélisation du système Al-Li-Mg-Si.

5. Il serait intéressant d'étudier expérimentalement et théoriquement la mise en solution potentielle du silicium dans la phase AlLi.

6. Une étude calorimétrique et cristallographique du composé ternaire du système Al-Li-Mg permettrait de mieux fixer les propriétés thermodynamiques de ce composé.

7. Des analyses thermiques différentielles pour plusieurs compositions du système Al-Li-Mg-Si pourraient être faites afin de confirmer la validité du travail de modélisation réalisé dans ce projet.

8. Il serait finalement intéressant de déterminer la solubilité de l'hydrogène dans les intermétalliques présents dans les alliages d'aluminium (ex. : solubilité de H dans AlLi, Mg_2Si, AlLiMg, etc.).

BIBLIOGRAPHIE

ADAMS, P.F., DOWN, M.G., HUBBERSTEY, P., PULHAM, R.J. 1975. "Solubilities, and solution and solvation enthalpies, for nitrogen and hydrogen in liquid lithium". *Journal of the Less-Common Metals*. 42:3. 325-34.

AMEZAWA, K., YAMAMOTO, N., TOMII, Y., ITO, Y. 1998. "Single-electrode Peltier heats of Li-Si alloy electrodes in LiCl-KCl eutectic melt". *Journal of the Electrochemical Society*. 145:6. 1986-1993.

ANASTASIADIS, L. 1929. "Aluminum and its formation of mixed crystals with silicon". *Z. anorg. allgem. Chem.* 179:145-54.

ANCSIN, J. 2006. "Al-Si eutectic: a study of its melting and freezing behaviour". *Metrologia*. 43:1. 60-66.

ANSARA, I., CHART, T.G., GUILLERMET, A.F., HAYES, F.H., KATTNER, U.R., SAUNDERS, N. et al. 1997. "Thermodynamic modeling of solutions and alloys". *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 21:2. 171-218.

ANSARA, I., DINSDALE, A.T., TAND, M.H. 1998. *COST 507, Thermochemical database for light metal alloys*. Luxembourg : European Communities.

ANYALEBECHI, P.N. 1993. ALCOA. *Foundry Trade J.* _Al-H_Al-Cu-H_Al-H-Si_Al-H-Zn_Al-H-Mg_Al-Fe-H_Al-H-Ti_Al-H-Li_Al-Cu-H-Li_Al-Cu-H-Mn_Al-Cu-H-Mg_Al-Cu-Fe-H-Mg_Al-Cu-H-Si_Al-Cr-H-Mg_Al-H-Mg-Zn_.

ANYALEBECHI, P.N., TALBOT, D.E.J., GRANGER, D.A. 1988. "The solubility of hydrogen in liquid binary aluminum-lithium alloys". *Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy*. 19B:2. 227-32.

ASSMANN, P. 1926. "Improving aluminum-lithium alloys". *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 18:51-4.

AXON, H.J., HUME-ROTHERY, W. 1948. "Lattice spacings of solid solutions of different elements in aluminum". *Proc. Roy. Soc. (London)*. A193:1-24.

BAGSHAW, T., ENGLEDOW, D., MITCHELL, A. 1965. "Solubility of hydrogen in some liquid iron alloys". *Journal of the Iron and Steel Institute, London*. 203:160-5.

BAGSHAW, T., MITCHELL, A. 1966. "Solubility of hydrogen in some liquid alloys

of nickel". *Journal of the Iron and Steel Institute, London.* 204:2. 87-90.

BALE, C.W., CHARTRAND, P., DEGTEROV, S.A., ERIKSSON, G., HACK, K., BEN MAHFOUD, R. et al. 2002. "FactSage thermochemical software and databases". *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* 26:2. 189-228.

BANYA, S., FUWA, T. 1974. "Solubility of hydrogen in liquid iron alloys". *Technology Reports of the Tohoku University.* 39:1. 209-27.

BATALIN, G.I., BELOBORODOVA, E.A., SHLAPAK, A.N., NIKOLAENKO, I.V., KURACH, V.P. 1981. "Heats of formation of molten aluminum-silicon alloys". *Zhurnal Fizicheskoi Khimii.* 55:6. 1580-2.

BAUKLOH, W., OESTERLEN, F. 1938. "The solubility of hydrogen in aluminum and some of its alloys". *Zeitschrift fuer Metallkunde.* 30:386-9.

BERTHON, O., PETOT-ERVAS, G., PETOT, C., DESRE, P. 1969. "Thermodynamics of aluminum-silicon alloys containing 2-35 at.% silicon". *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques.* 268:22. 1939-42.

BEVER, M.B., FLOE, C.F. 1944. "Solubility of H in molten Cu-Sn alloys". *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., Tech. Pub.* No. 1703:11 pp.

BIRCUMSHAW, L.L. 1935. "The solubility of hydrogen in molten aluminum". *Transactions of the Faraday Society.* 31:1439-43.

BLACHNIK, R., KUNZE, D., SCHNEIDER, A. 1971. "Improved direct calorimetric method. Enthalpy of formation of the phases manganese silicide Mg2Si and magnesium germanide Mg2Ge". *Metall (Isernhagen, Germany).* 25:2. 119-21.

BLAIS, N.C., MANN, J.B. 1960. "Thermal conductivity of helium and hydrogen at high temperatures". *Journal of Chemical Physics.* 32:1459-65.

BLOSSEY, R.G., PEHLKE, R.D. 1971. "Solubility of hydrogen in liquid iron-cobaltnickel". *Metallurgical Transactions.* 2:11. 3157-61.

BOGDANOVIC, B., BOHMHAMMEL, K., CHRIST, B., REISER, A., SCHLICHTE, K., VEHLEN, R. et al. 1999. "Thermodynamic investigation of the magnesium-hydrogen system". *Journal of Alloys and Compounds.* 282:1-2. 84-92.

BOHM, H. 1959. "The system lithium-silicon". *Zeitschrift fuer Metallkunde.* 50:44-6.

BONNET, M., ROGEZ, J., CASTANET, R. 1989. "Emf investigation of aluminum-

silicon, aluminum-iron-silicon, and aluminum-nickel-silicon liquid alloys". *Thermochimica Acta*. 155:39-56.

BOOM, R., DANKERT, O., VAN VEEN, A., KAMPERMAN, A.A. 2000. "Argon solubility in liquid steel". *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 31B:5. 913-919.

BORCHERS, H., OTTO, H.J. 1942. "Dilatometric study of solid solubility of Si in Al". *Aluminium*. 24:219-21.

BORGSTEDT, H.U., GUMINSKI, C. 1996. "Solubility data. Aluminum-lithium system". *Solubility Data Series*. 64:Metals in Liquid Alkali Metals, Pt. 2. 143-151.

BRAGG, W.L., WILLIAMS, E.J. 1934. "Effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys". *Proc. Roy. Soc. (London)*. A145:699-730.

BROS, J.P., ESLAMI, H., GAUNE, P. 1981. "Thermodynamics of aluminum-silicon and aluminum-germanium-silicon liquid alloys: enthalpies of formation by high temperature calorimetry". *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*. 85:4. 333-6.

BRUSH, S.G. 1967. "History of the Lenz-Ising model". *Reviews of Modern Physics*. 39:4. 883-93.

BUSCH, T., DODD, R.A. 1960. "Solubility of hydrogen and nitrogen in liquid alloys of iron, nickel, and cobalt". *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 218:488-90.

BUSHMANOV, V.D., YATSENKO, S.P. 1981. "Thermodynamic properties of binary systems of lithium, sodium, and potassium with aluminum, gallium, indium, and thallium". *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 55:11. 2951-2.

CAHOON, J.R. 2004. "The first coordination number for liquid metals". *Canadian Journal of Physics*. 82:4. 291-301.

CHARTRAND, P. 2000. "Nouveaux modeles thermodynamiques pour les solutions liquides". ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL. 1-350.

CHATILLON, C., PATTORET, A., DROWART, J. 1975. "Thermodynamic studies of condensed phases by high-temperature mass spectrometry. Analysis of the method and review of the results". *High Temperatures - High Pressures*. 7:2. 119-48.

CHEN, S.W., JAN, C.H., LIN, J.C., CHANG, Y.A. 1989. "Phase equilibria of the aluminum-lithium binary system". *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 20A:11. 2247-58.

CHERNEGA, D.F., GOTVYANSKII, Yu.Ya., PRISYAZHNYUK, T.N. 1977. "Hydrogen permeability, diffusion, and solubility of hydrogen in magnesium-aluminum alloys". *Liteinoe Proizvodstvo*. 12. 9-10.

COSTAS, L.P., MARSHALL, R.P. 1962. "The solubility of lithium in aluminum". *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 970-4.

CRAIGHEAD, C.M., CAWTHORNE, E.W., JAFFEE, R.I. 1955. "Solution rate of solid aluminum in molten aluminum-silicon alloy". *Journal of Metals*. 7:AIME Trans. 203. 81-7.

DADD, A.T., HUBBERSTEY, P. 1981. "Solubilities of silicon and of germanium in liquid lithium. Lithium-germanium partial phase diagram ". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 77:8. 1865-70.

DARKEN, L.S. 1967. "Thermodynamics of ternary metallic solutions". *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 239:1. 90-6.

DE KAZINCZY, F., LINDBERG, O. 1960. "Solubility of hydrogen in Fe-Ni and Fe-Cr alloys at 1400 Deg and 1600 Deg". *Jernkontorets Annaler*. 144:288-96.

DE WIJS, G.A., PASTORE, G., SELLONI, A., VAN DER LUGT, W. 1993. "First-principles molecular-dynamics simulation of liquid lithium silicide (Li12Si7)". *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 48:18. 13459-68.

DEGREVE, F., JARDIN, C. 1975. "New methods for the determination of hydrogen content of aluminum and its alloys. II. Rapid determination by the nitrogen carrier fusion method". *Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy*. 6B:4. 545-50.

DINSDALE, A. 1993. "Reference data for the thermodynamic properties of elements and other components". *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. 90:2. 189-200.

DIX, E.H.Jr., HEATH, A.C.J. 1927. "Equilibrium relations in aluminum-silicon and aluminum-iron-silicon alloys of high purity". *Am. Inst. Mining Met. Eng., Tech. Publication*. No. 30:31 pp.

DIX, E.H.Jr., KELER, F., GRAHAM, R.W. 1930. "Equilibrium relations in aluminum-magnesium silicide alloys of high purity". *Tech. Pub.* No. 357:15 pp.

DRITS, M.E., KADANER, E.S., KUZ'MINA, V.I. 1968. "Solubility of silicon and zirconium in aluminum". *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*. 1. 170-5.

DRITS, M.E., KADANER, E.S., TURKINA, N.I., KUZ'MINA, V.I. 1973. "Phase equilibriums in the solid state in the aluminum phase of the aluminum-magnesium-lithium system". *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*. 2. 225-9.

DURER, A. 1940. "The determination of solubility lines by means of thermoelectric measurements". *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 32:280-1.

EICHENAUER, W., HATTENBACH, K., PEBLER, A. 1961. "The solubility of hydrogen in solid and liquid aluminum". *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 52:682-4.

ELDRIDGE, J.M., MILLER, E., KOMAREK, K.L. 1967. "Thermodynamic properties of liquid magnesium-silicon alloys. Discussion of the Mg-group IVB systems". *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 239:6. 775-81.

ERIKSSON, G., ROSEN, E. 1973. "Thermodynamic studies of high-temperature equilibriums. VIII. General equations for the calculation of equilibriums in multiphase systems". *Chemica Scripta*. 4:5. 193-4.

ESIN, Yu.O., DEMINA, E.L., DEMIN, S.E., POPEL, P.S. 1986. "Heat of alloying isotherms of molten aluminum with silicon". *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 60:7. 1791-3.

FEUFEL, H., GOEDECKE, T., LUKAS, H.L., SOMMER, F. 1997. "Investigation of the Al-Mg-Si system by experiments and thermodynamic calculations". *Journal of Alloys and Compounds*. 247:1-2. 31-42.

FORTIN, K. 2003. "Modélisation thermodynamique des systemes Al-H-X". ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL. 1-96.

FOWLER, R.H., GUGGENHEIM, E.A. 1940. "Statistical thermodynamics of superlattices". *Proc. Roy. Soc. (London)*. A174:189-206.

FRAENKEL, W. 1908. "Silicon-Aluminum Alloys". *Z. anorg. Chem.* 58:154-8.

FRISK, K. 1991. "A thermodynamic evaluation of the chromium-nitrogen, iron-nitrogen, molybdenum-nitrogen and chromium-molybdenum-nitrogen systems". *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 15 :1. 79-106.

FROMM, E. 1989. "Determination of the hydrogen content of aluminum melts by continuous hydrogen equilibrium pressure measurements". *Aluminium (Isernhagen, Germany)*. 65:12. 1240-3.

FUKUDA, S., SUGIYAMA, T., FURUKAWA, T., KATO, E. 1970. "Solubility of hydrogen in liquid iron alloys". *Report of the Castings Research Laboratory,*

Waseda University. No. 21:35-46.

GEFFKEN, R., MILLER, E. 1968. "Phase diagrams and thermodynamic properties of the magnesium-silicon and magnesium-germanium systems". *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 242:11. 2323-8.

GEIER, H., SCHAFER, K. 1961. "Thermal conductivity of pure gases and gas mixtures between 0 Deg and 1200 Deg". *Allgem. Waermetech*. 10:4. 70-5.

GEL'D, P.V., KOSTINA, T.K., BAUM, B.A., KUROCHKIN, K.T. 1971. "Thermodynamic characteristics of the dissolution of hydrogen in binary alloys of iron, cobalt, nickel, and chromium with silicon". *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 45:8. 1999-2001.

GEL'D, P.V., LEVIN, E.S., PETRUSHEVSKII, M.S., KOSTINA, T.K., KUROCHKIN, K.T. 1974. "Solubility of hydrogen in melts of aluminum with iron, cobalt, and nickel". *Kinet. Termodin. Vzaimodeistviya Gazov Zhidk. Met., [Mater. Simp.]*. P. 28-32.

GINJI, K., MATOBA, S., ONO, K. 1964. "Solubility of hydrogen in liquid pure iron". *Trans. Natl. Res. Inst. Metals (Tokyo)*. 6:5. 202-9.

GIZENKO, N.V., EMLIN, B.I., KILESSO, S.N., GASIK, M.I., ZAV'YALOV, A.L. 1983. "Heats of formation of molten aluminum-silicon alloys". *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*. 1. 33-5.

GLAZOV, V.M. 1961. "Plotting of the solidus lines by measuring microhardness". *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Tekhnicheskikh Nauk, Metallurgiya i Toplivo*. No. 4:39-42.

GOEL, N.C., CAHOON, J.R. 1991. "The Al-Li-Si system (aluminum-lithium-silicon)". *Journal of Phase Equilibria*. 12:2. 225-30.

GREGORY, H.S. 1935. "Effect of temperature on the thermal conductivity and the accommodation coefficient of hydrogen". *Proc. Roy. Soc. (London)*. A149:35-56.

GRIGOR'EVA, A.A., DANILKIN, V.A. 1984. "Effect of magnesium and zinc on hydrogen solubility in aluminum alloys". *Tsvetnye Metally (Moscow, Russian Federation)*. 1. 87-9.

GROSS, K.J., SPATZ, P., ZUETTEL, A., SCHLAPBACH, L. 1997. "Mg composites for hydrogen storage. The dependence of hydriding properties on composition". *Journal of Alloys and Compounds*. 261:1-2. 276-280.

GRUBE, G., MOHR, L., BREUNING, W. 1935. "Electric conductivity and phase

diagram of binary alloys. XVII. The system lithium-aluminum". *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*. 41:880-3.

GUL'DIN, I.T., DOKUKINA, N.V. 1958. "The aluminum-magnesium-iron-silicon system". *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 3:799-814.

GWYER, A.G.C., PHILLIPS, H.W.L., MANN, L. 1928. "The constitution of the alloys of aluminum with copper, silicon, and iron". *Journal of the Institute of Metals*. No. 468:advance copy . 52 pp.

HANNA, M.D., LU, S.Z., HELLAWELL, A. 1984. "Modification of the aluminum-silicon system". *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 15A:3. 459-69.

HANSON, D., GAYLER, M.L.V. 1921. "Constitution and age-hardening of the alloys of aluminium with magnesium and silicon". *J. Inst. Metals (advance copy)*. No. 10:35 pp.

HARI KUMAR, K.C., WOLLANTS, P. 2001. "Some guidelines for thermodynamic optimisation of phase diagrams". *Journal of Alloys and Compounds*. 320:2. 189-198.

HEUMANN, F.K., SALMON, O.N. 1956. "Lithium hydride, deuteride, and tritide systems". *U. S. Atomic Energy Comm.* KAPL-1667: 54 pp.

HICTER, J.M., VERMANDE, A., ANSARA, I., DESRE, P. 1971. "Thermodynamic investigation of liquid aluminum-lithium alloys". *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires*. 8:3-4. 197-9.

HILLERT, M. 2001. "The compound energy formalism". *Journal of Alloys and Compounds*. 320:2. 161-176.

HINES, A.L., WALLS, H.A., JETHANI, K.R. 1985. "Determination of the coordination number of liquid metals near the melting point". *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 16A:2. 267-74.

HOFMAN, W., MAATSCH, J. 1956. "Solubility of hydrogen in molten aluminum, lead, and zinc". *Z. Melallkunde*. 47:89-95.

HOLMAN, J.P. 2002. *Heat Transfer*. New York : McGraw-Hill.

HURD, C.B., MOORE, G.A.J. 1935. "The thermal dissociation of lithium hydride". *Journal of the American Chemical Society*. 57:332.

IHLE, H.R., WU, Ch.H. 1974. "Thermodynamic study of the system lithium-hydrogen

utilizing a mass spectrometric Knudsen effusion method ". *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 36:10. 2167-70.

IMAI, Y., WATANABE, A. 2002. "Energetics of alkaline-earth metal silicides calculated using a first-principle pseudopotential method". *Intermetallics*. 10:4. 333-341.

ISHII, K., SASAKI, Y., TOKUCHI, K., KASHIWAYA, Y. 2000. "Argon solubility in molten iron". *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 31B:1. 216-218.

ISING, E. 1925. "The theory of ferromagnetism". *Zeitschrift fuer Physik*. 31:253-8.

JOHNSON, G.W. 1961. "The solubility of Kr in liquid Cd and In". *Philosophical Magazine (1798-1977)*. 6:943-6.

JOHNSON, G.W., SHUTTLEWORTH, R. 1959. "The solubility of krypton in liquid lead, tin, and silver". *Philosophical Magazine (1798-1977)*. 4:8. 957-63.

JOHNSTON, H.L., GRILLY, E.R. 1946. "The thermal conductivities of eight common gases between 80 Deg and 380 DegK". *Journal of Chemical Physics*. 14:233-8.

JONES, W.R.D., DAS, P.P. 1959. "The solid solubility of lithium in aluminum". *Journal of the Institute of Metals*. 87:338-40.

KANIBOLOTSKY, D.S., BIELOBORODOVA, O.A., KOTOVA, N.V., LISNYAK, V.V. 2002. "Thermodynamic properties of liquid Al-Si and Al-Cu alloys". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 70:3. 973-983.

KATSUTA, H., ISHIGAI, T., FURUKAWA, K. 1977. "Equilibrium pressure and solubility of hydrogen in liquid lithium". *Nuclear Technology*. 32:3. 297-303.

KESTIN, J. 1964. "The viscosity and the thermal conductivity of gases". *Proc. Int. Semin. Transp. Prop. Gases*. P. 217-45, discussion 246-7.

KEVORKOV, D., SCHMID-FETZER, R., ZHANG, F. 2004. "Phase equilibria and thermodynamics of the Mg-Si-Li system and remodeling of the Mg-Si system". *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 25:2. 140-151.

KEVORKOV, D. 2001. *Thermodynamics and Phase Equilibria of the Mg-Al-Li-Si System*. Thčse de doctorat, Clausthal University.

KISHIO, K., BRITTAIN, J.O. 1979. "Defect structure of lithium aluminum (1:1)". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 40:12. 933-40.

KLOSTERMEIER, W., FRANCK, E.U. 1982. "Liquid mixtures of sodium and sodium hydride at high pressures and temperatures". *Berichte der Bunsen-Gesellschaft.* 86:7. 606-12.

KOBAYASHI, K., SHINGU, P.H., OZAKI, R. 1976. "Shift of aluminum liquidus in aluminum-silicon system due to the sodium addition". *Scripta Metallurgica.* 10:6. 525-7.

KOENEMAN, J., METCALFE, A.G. 1958. "Solubility of hydrogen in magnesium". *Transactions of the American Society for Metals.* Preprint No. 78:8 pp.

KOHLER, F. 1960. "Estimation of the thermodynamic data for a ternary system from the corresponding binary systems". *Monatshefte fuer Chemie.* 91:738-40.

KONIGSBERGER, E., ERIKSSON, G., OATES, W.A. 2000. "Optimisation of the thermodynamic properties of the Ti-H and Zr-H systems". *Journal of Alloys and Compounds.* 299:1-2. 148-152.

KORBER, F., OELSEN, W., LICHTENBERG, H. 1937. "The thermochemistry of alloys. II. Direct determination of heats of formation of the ternary alloys iron-nickel-aluminum, iron-cobalt-aluminum, copper-nickel-aluminum, iron-aluminum-silicon and of a series of alloys of the system copper-manganese-aluminum". *Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut fuer Eisenforschung zu Duesseldorf.* 19:131-59.

KOVACS-CSETENYI, E., VASSEL, C.R., KOVACS, I. 1966. "Determination of the solubility of Si in dilute Al-Si alloys by low-temperature resistivity measurements". *Physica Status Solidi.* 17:1. K123-K126.

KUBASCHEWSKI, O., VILLA, H. 1949. "Heat of formation of binary alkaline earth compounds". *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie.* 53:32-40.

LAI, S.-C. 1976. "Solid lithium-silicon electrode". *Journal of the Electrochemical Society.* 123:8. 1196-7.

LANGE, K.W., SCHENCK, H. 1969a. "Solubility of hydrogen in alloys of nickel with gold and aluminum". *Zeitschrift fuer Metallkunde.* 60:8. 638-42.

LANGE, K.W., SCHENCK, H. 1969b. "Solubility of hydrogen in nickel-molybdenum and nickel-tungsten alloys". *Zeitschrift fuer Metallkunde.* 60:1. 62-8.

LEVIN, E.S. 1974. "Polytherms of hydrogen solubility in liquid metals". *Trudy Ural'skogo Politekhnicheskogo Instituta im. S. M. Kirova.* 231:86-92.

LEVIN, E.S., KOSTINA, T.K., PETRUSHEVSKII, M.S., GEL'D, P.V., KUROCHKIN, K.T. 1973a. "Hydrogen solubility in cobalt-aluminum molten alloys". *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya.* 1. 31-6.

LEVIN, E.S., KOSTINA, T.K., PETRUSHEVSKII, M.S., GEL'D, P.V., KUROCHKIN, K.T. 1973b. "Solubility of hydrogen in nickel-aluminum melts ". *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally.* 3. 67-72.

LEVINSON, D.W., MCPHERSON, D.J. 1955a. "Phase relations in magnesium-lithium-aluminum alloys". *Transactions of the American Society for Metals.* Preprint 48:No. 44. 23 pp.

LEVINSON, D.W., MCPHERSON, D.J. 1955b. "Phase relations in magnesium-lithium-aluminum alloys". *Transactions of the American Society for Metals.* Preprint 48:No. 44. 23 pp.

LIU, H., BOUCHARD, M., ZHANG, L. 1995. "An experimental study of hydrogen solubility in liquid aluminum". *Journal of Materials Science.* 30 :17. 4309-15.

LIU, H., ZHANG, L., BOUCHARD, M. 1994. "Determination of hydrogen solubility in molten aluminum and aluminum-copper alloys". *Recent Dev. Light Met., Proc. Int. Symp.* P. 257-68.

LIU, H., BOUCHARD, M. 1997. "Evaluation of interaction coefficient in Al-Cu-H alloy". *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science.* 28B:4. 625-632.

LIU, Z.-K., CHANG, Y.A. 1999. "Thermodynamic assessment of the Al-Fe-Si system". *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science.* 30A:4. 1081-1095.

LOSANA, L. 1931. "The ternary system: aluminum-magnesium-silicon". *Metallurgia Italiana.* 23:367-82.

LOU, V., SATO, R., TOMOZAWA, M. 2003. "Hydrogen diffusion in fused silica at high temperatures". *Journal of Non-Crystalline Solids.* 315:1,2. 13-19.

LUCKEMEYER-HASSE, L., SCHENCK, H. 1932. "Solubility of hydrogen in some metals and alloys". *Archiv fuer das Eisenhuettenwesen.* 6:209-14.

LUKASHENKO, G.M., EREMENKO., V.N. 1964. "Thermodynamic properties of magnesium disilicide". *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.* 9:10. 2295-6.

LUPIS, C.H.P., ELLIOTT, J.F. 1966. "Generalized interaction of coefficients. I.

Definitions". *Acta Met.* 14:4. 529-38.

MATSUYAMA, K. 1934. "Ternary diagram of aluminum-copper-silicon system". *Kinzoku No Kenkyu* . 11:461-90.

MEIJER, J.A., VAN DER MAREL, C., KUIPER, P., VAN DER LUGT, W. 1989. "Electrical resistivity and lithium-7 Knight shift of liquid lithium-silicon alloys". *Journal of Physics: Condensed Matter.* 1:31. 5283-9.

MESSER, C.E., DAMON, E.B., MAYBURY, P.C., MELLOR, J., SEALES, R.A. 1958. "Solid-liquid equilibrium in the lithium-lithium hydride system". *Journal of Physical Chemistry.* 62:220-2.

MITANI, H., NAGAI, H. 1967. "Determination of the equilibrium constant of 2 aluminum (liquid) + aluminum chloride (gas) = 3 AlCl (gas) reaction and activities of aluminum and silicon in aluminum-silicon binary alloys". *Nippon Kinzoku Gakkaishi.* 31:11. 1296-1300.

MOGILATENKO, V.G., CHERNEGA, D.F., VASHCHENKO, K.I. 1981. "Hydrogen diffusion, solubility, and permeation in liquid zinc". *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya.* 4. 104-6.

MOSER, Z., AGARWAL, R., SOMMER, F., PREDEL, B. 1991. "Calorimetric studies of liquid aluminum-lithium-magnesium alloys". *Zeitschrift fuer Metallkunde.* 82:4. 317-21.

MOSER, Z., SOMMER, F., PREDEL, B. 1988. "Calorimetric studies of liquid aluminum-lithium alloys". *Zeitschrift fuer Metallkunde.* 79:11. 705-7.

MYLES, K.M., MRAZEK, F.C., SMAGA, J.A., SETTLE, J.L. 1976. *Argonne Natl. Lab., [Rep.] ANL.* B/50-B/73 p. ANL-76-8, Proc. Symp. Workshop Adv. Battery Res. Des.

NIKOLAEV, V.P., MORACHEVSKII, A.G., DEMIDOV, A.I., BAIRACHNYI, E.V. 1980. "Thermodynamic properties of lithium-silicon system solid alloys". *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation).* 53:9. 2088-90.

NOZAKI, H., BANYA, S., FUWA, T., MATOBA, S., ONO, K. 1966. "Effect of carbon, silicon, phosphorus, and nickel on the solubility of hydrogen in molten iron". *Tetsu to Hagane.* 52:13. 1823-33.

OEVRELID, E., ENGH, T.A., OEYMO, D. 1994. "Hydrogen measurement in pure and alloyed magnesium". *Light Metals (Warrendale, PA, United States).* 771-8.

OHIRA, G., KONDIC, V. 1954. "Testing the gas content of molten metals". *Foundry*

Trade Journal. 96:331-3.

OPIE, W.H., GRANT, N.J. 1950. "Hydrogen solubility in aluminum and some aluminum alloys". *Journal of Metals*. 188:Trans. 1237-41.

OTANI, B. 1926. "Silumin and its structure". *Journal of the Institute of Metals*. advance copy. 25 pp.

PADEZHNOVA, E.M., MEL'NIK, E.V., GUZEI, L.S., GUSEVA, L.N. 1976. "Phase equilibriums in the magnesium-lithium-aluminum system at 300 Deg". *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*. 4. 222-6.

PELL, E.M. 1957. "Solubility of lithium in silicon". *Physics and Chemistry of Solids*. 3:77-81.

PELTON, A.D., DEGTEROV, S.A., ERIKSSON, G., ROBELIN, C., DESSUREAULT, Y. 2000. "The modified quasichemical model I - binary solutions". *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 31B:4. 651-659.

PELTON, A.D. 1997. "The polynomial representation of thermodynamic properties in dilute solutions". *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 28B:5. 869-876.

PELTON, A.D., BLANDER, M. 1984. "Computer-assisted analysis of the thermodynamic properties and phase diagrams of slags". *Metall. Slags Fluxes, Int. Symp., Proc., 2nd*. P. 281-94.

PELTON, A.D., CHARTRAND, P. 2001. "The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions". *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 32A:6. 1355-1360.

PETRUSHEVSKII, M.S., GEL'D, P.V., BAUM. B. A., KOSTINA, T.K. 1971. "Calculation of hydrogen solubility in molten alloys of chromium, nickel, and cobalt with silicon". *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally*. 5. 28-33.

PHILLIPS, H.W.L. 1941. "The constitution of alloys of aluminum with magnesium and silicon". *Journal of the Institute of Metals*. 67:257-73 (Paper No. 905).

POIRIER, D.R., GEIGER G.H. 1994. *Transport Phenomena in Materials Processing*. Pennsylvania : TMS.

PULHAM, R.J., HUBBERSTEY, P., HEMPTENMACHER, P. 1994. "Solutions of aluminum in liquid lithium: contribution to the Li-Al phase diagram". *Journal of Phase Equilibria*. 15:6. 587-90.

RANSLEY, C.E., NEUFELD, H. 1948. "The solubility of hydrogen in liquid and solid aluminum". *Journal of the Institute of Metals*. 74:599-620 (Paper No. 1138).

RANSLEY, C.E., TALBOT, D.E.J. 1955. "Hydrogen porosity in aluminum and its alloys". *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 46:328-37.

RANSLEY, C.E., TALBOT, D.E.J., BARLOW, H.C. 1958. "An instrument for measuring the gas content of aluminum alloys during melting and casting". *Journal of the Institute of Metals*. 86:Pt. 5. 212-19;Paper No. 1820.

RAO, Y.K., BELTON, G.R. 1981. "Thermodynamic properties of magnesium-silicon system". *Chem. Metall.--Tribute Carl Wagner, Proc. Symp.* P. 75-96.

RAYNOR, G.V. 1940. "The constitution of the magnesium-rich alloys in the systems magnesium-lead, magnesium-tin, magnesium-germanium and magnesium-silicon". *Journal of the Institute of Metals*. 66:Pt. 12. 403-26(Paper No. 888).

REDLICH, O., KISTER, A.T., TURNQUIST, C.E. 1952. "Thermodynamics of solutions. Analysis of vapor-liquid equilibria". *Chemical Engineering Progress, Symposium Series*. 48:No. 2. 49-61.

ROBERTS, C.E. 1914. "The alloys of aluminium and silicon". *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 105:1383-6.

RODIONOVA, E.K., MARTYNOVA, N.M., CHERNEEVA, L.I., TISHURA, T.A. 1986. "Heat of melting of metal eutectics". *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 60 :6. 1382-5.

RONTGEN, P., MOLLER, F. 1934. "The solubility of gases in copper and aluminum". *Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik*. 13:81-3,99-100.

ROWLAND, J.A., ARMANTROUT, C.E., WALSH, D.F. 1955. "Magnesium-rich corner of the magnesium-lithium-aluminum system". *Journal of Metals*. 7:AIME Trans. 203. 355-9.

RYABCHIKOV, I.V., MIKULINSKII, A.S. 1963. "Determination of the magnesium vapor pressures over solid magnesium and over Mg-Si and Mg-Ca-Si alloys". *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya*. No. 1:95-9.

SAMSON, S. 1965. "The crystal structure of the phase b-Mg2Al3". *Acta Cryst.* 19:3. 401-13.

SAN-MARTIN, A., MANCHESTER, F.D. 1990. "The H-Na (hydrogen-sodium) system". *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 11:3. 287-94.

SATO, Y., YAMAURA, T. 1992. "Activity of lithium in molten aluminum-lithium alloy". *Shigen to Sozai*. 108:11. 803-7.

SCHAEFER, H., AXEL, H., MENGES, E., WEISS, A. 1965. "System lithium-silicon". *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 20b:4. 394.

SCHAEFER, S.C., GOKCEN, N.A. 1979. "Thermodynamic properties of liquid aluminum-nickel and aluminum-silicon". *High Temperature Science*. 11:1. 31-9.

SCHAFER, K.L., REITER, F.W. 1957. "Method for the measurement of heat conductivity at 1100 Deg". *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*. 61:1230-5.

SCHENCK, H., LANGE, K.W. 1966. "Solubility of hydrogen in iron, nickel, cobalt, copper, and in the binary nickel alloys". *Archiv fuer das Eisenhuettenwesen*. 37:9. 739-48.

SCHOTTKY, W.F. 1952. "Measurement of the thermal conductivity of gases at higher temperatures". *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*. 56:889-92.

SCHUERMANN, E., FISCHER, A. 1977a. "Melting equilibriums in the ternary system of aluminum-magnesium-silicon. Part 2. Binary system of magnesium-silicon". *Giessereiforschung* . 29:3. 111-13.

SCHUERMANN, E., FISCHER, A. 1977b. "Melting equilibriums in the ternary system of aluminum-magnesium-silicon. Part 3. System of aluminum-magnesium-silicon". *Giessereiforschung*. 29:4. 161-5.

SCHUERMANN, E., FISCHER, A. 1977c. "Melting equilibriums in the ternary system of aluminum-magnesium-silicon. Part 1. Binary system of aluminum-magnesium". *Giessereiforschung*. 29:3. 107-11.

SCHUERMANN, E., GEISSLER, I.K. 1980a. "Phase equilibriums in the solid condition of the aluminum- rsp. the magnesium-rich corner of the ternary system of aluminum-lithium-magnesium. Part 4. Phase equilibriums in the solid condition of the ternary system of aluminum-lithium-magnesium". *Giessereiforschung*. 32:4. 170-4.

SCHUERMANN, E., GEISSLER, I.K. 1980b. "Phase equilibriums in the solid condition of the aluminum- rsp. the magnesium-rich corner of the ternary system of aluminum-lithium-magnesium. Part 3. Phase equilibriums in the solid condition of the binary system of aluminium-magnesium". *Giessereiforschung*. 32:4. 167-70.

SCHUERMANN, E., GEISSLER, I.K. 1980c. "Phase equilibriums in the solid condition of the aluminum- rsp. the magnesium-rich corner of the ternary system of aluminum-lithium-magnesium. Part 2. Phase equilibriums in the solid condition of the aluminum rsp. magnesium rich zones of the binary systems of aluminum-lithium and magnesium-lithium". *Giessereiforschung.* 32:4. 165-7.

SCHUERMANN, E., GEISSLER, I.K. 1980d. "Phase equilibriums in the solid condition of the aluminum- rsp. the magnesium-rich corner of the ternary system of aluminum-lithium-magnesium. Part 1. Testing methods and design of a proper melting aggregate for aluminum-lithium-magnesium alloys". *Giessereiforschung.* 32:4. 163-4.

SHAMRAI, F.I., SAL'DAU, P.Y. 1937. "Equilibrium diagram in the system aluminum-lithium". *Bull. acad. sci. U. R. S. S., Classe sci. math. nat., Ser. chim.* 631-40 (in French 640).

SHAPOVALOV, V.I., SEMIK, A.P., TIMCHENKO, A.G. 1993. "On the solubility of hydrogen in liquid magnesium". *Metally.* 3. 25-28.

SHAPOVALOV, V.I., SERDYUK, N.P., SEMIK, A.P. 1981. "Magnesium-hydrogen and aluminum-hydrogen phase diagrams". *Dopovidi Akademii Nauk Ukrains'koi RSR, Seriya A: Fiziko-Matematichni ta Tekhnichni Nauki.* 6. 99-101.

SHARMA, R.A., SEEFURTH, R.N. 1976. "Thermodynamic properties of the lithium-silicon system". *Journal of the Electrochemical Society.* 123:12. 1763-8.

SIEVERTS, A. 1912. "The Solubility of Hydrogen in Copper, Iron and Nickel". *Z. physik. Chem.* 77:591-613.

SIMANDL, R.F. 1981. *Report.* 24 pp. p. Y-2242; Order No. DE82001626.

SINGER, A.R.E., COTTRELL, S.A. 1946. "Properties of the aluminium-silicon alloys at temperatures in the region of the solidus". *Journal of the Institute of Metals.* 73:Pt. 1. 33-54; (Paper No. 1035).

SLUITER, M.H.F., WATANABE, Y., DE FONTAINE, D., KAWAZOE, Y. 1996. "First-principles calculation of the pressure dependence of phase equilibria in the Al-Li system". *Physical Review B: Condensed Matter.* 53:10. 6137-51.

SMITH, H.M., WEBB, R.E. 1977. *Report.* 17 pp. p. Y-2095.

SPINA, L., JIA, Y.Z., DUCOURANT, B., TILLARD, M., BELIN, C. 2003. "Compositional and structural variations in the ternary system Li-Al-Si". *Zeitschrift fuer Kristallographie* . 218:11 . 740-746.

SPINA, L., TILLARD, M., BELIN, C. 2003. "Li15Al3Si6 (Li14.6Al3.4Si6), a compound displaying a heterographite-like anionic framework". *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*. C59:2. i9-i10.

STAMPFER, J.F.Jr., HOLLEY, C.E.Jr., SUTTLE, J.F. 1960. "Magnesium-hydrogen system". *Journal of the American Chemical Society*. 82:3504-8.

TALBOT, D.E.J., ANYALEBECHI, P.N. 1988. "Solubility of hydrogen in liquid aluminum". *Materials Science and Technology*. 4:1. 1-4.

TILLARD, M., BELIN, C., SPINA, L., JIA, Y.Z. 2005. "Phase stabilities, electronic and electrochemical properties of compounds in the LiAlSi system". *Solid State Sciences*. 7:9. 1125-1134.

TKACZ, M., BURTOVYY, R. 2004. "Decomposition of the hexagonal copper hydride at high pressure". *Solid State Communications*. 132:1. 37-41.

TOOP, G.W. 1965. "Predicting ternary activities using binary data". *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. 233:5. 850-5.

TREADWELL, W.D., WALTI, R. 1942. "The solubility of silicon in aluminum". *Helvetica Chimica Acta*. 25:1154-62.

VAN DER MAREL, C., VINKE, G.J.B., VAN DER LUGT, W. 1985. "The phase diagram of the system lithium-silicon". *Solid State Communications*. 54 :11. 917-19.

VARGAFTIK, N.B., OLESHCHUK, O.N. 1946. "The temperature dependence of the heat conductivity of gases". *Izvest. VTI (Vsesoyuz. Teplotekh. Inst.)*. 15:No. 6. 7-15.

VELECKIS, E., DHAR, S.K., CAFASSO, F.A., FEDER, H.M. 1971. "Solubility of helium and argon in liquid sodium". *Journal of Physical Chemistry*. 75:18. 2832-8.

VELECKIS, E., VAN DEVENTER, E.H., BLANDER, M. 1974. "Lithium-lithium hydride system". *Journal of Physical Chemistry*. 78:19. 1933-40.

VOGEL, R. 1909. "Magnesium-Silicon Alloys". *Zeitschrift fuer Anorganische Chemie*. 61:46.

VOSSKUHLER, H. 1937. "Investigations of aluminum-lithium alloys". *Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik*. 16:907-9.

WAGNER, C. 1952. "Thermodynamics of Alloys". Anon. 160 pp.

WAKIHARA, M., NAGAYAMA, S., MORITA, T., UCHIDA, T., IKUTA, H. 1998. *secondary lithium battery anodes containing lithium silicide or silicon, and secondary lithium batteries. 10255768. H01M004-02. H01M004-58; H01M010-40.* A2

WANG, Y., CURTAROLO, S., JIANG, C., ARROYAVE, R., WANG, T., CEDER, G. et al. 2004. "Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability". *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* 28:1. 79-90.

WATANABE, T., HUANG, Y.C., KOMATSU, R. 1976a. "Determination of hydrogen content in magnesium". *Keikinzoku.* 26:2. 67-75.

WATANABE, T., HUANG, Y.C., KOMATSU, R. 1976b. "Solubility of hydrogen in magnesium". *Keikinzoku.* 26:2. 76-81.

WEINSTEIN, M., ELLIOTT, J.F. 1963a. "Solubility of hydrogen in liquid iron alloys". *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers.* 227:382-93.

WEINSTEIN, M., ELLIOTT, J.F. 1963b. "The solubility of hydrogen in liquid pure metals: Co, Cr, Cu, and Ni". *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers.* 227:285-6.

WEN, C.J., BOUKAMP, B.A., HUGGINS, R.A., WEPPNER, W. 1979. "Thermodynamic and mass transport properties of \"lithium aluminide\"". *Journal of the Electrochemical Society.* 126:12. 2258-66.

WEPPNER, W., HUGGINS, R.A. 1978. "Thermodynamic properties of the intermetallic systems lithium-antimony and lithium-bismuth". *Journal of the Electrochemical Society.* 125:1. 7-14.

WESTLINNING, H., KLEMM, W. 1943. "The solubility of Mg2Si, Mg2Ge, Mg2Sn and Mg2Pb in Al". *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie.* 49:198-200.

WIDOM, M. Alloy Database. http://alloy.phys.cmu.edu/ (Page consultée le 6 août 2006)

WINTER, M., BESENHARD, J.O., SPAHR, M.E., NOVAK, P. 1998. "Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries". *Advanced Materials (Weinheim, Germany).* 10:10. 725-763.

WOLF, U., BOHMHAMMEL, K., WOLF, G. 1998. "A simple adiabatic low-temperature calorimeter based on a helium refrigerator system". *Thermochimica Acta*. 310:1-2. 37-42.

YAO, N.P., HEREDY, L.A., SAUNDERS, R.C. 1971. "Emf. [electromotive force] measurements of electrochemically prepared lithium-aluminum alloy". *Journal of the Electrochemical Society*. 118:7. 1039-42.

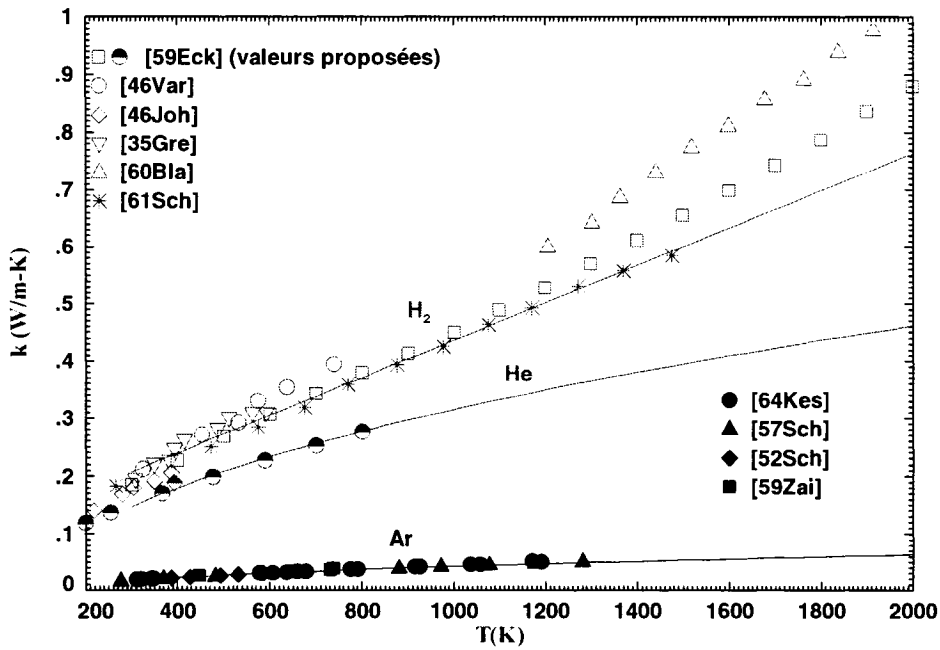
YATSENKO, S.P., SALTYKOVA, E.A. 1974. "Thermodynamic properties of lithium-aluminum system liquid alloys". *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 48 :9. 2366-7.

YOSHIMURA, Y., YANAGI, T. 1981. "Behavior of hydrogen in liquid lithium". *Technology Reports of the Osaka University*. 31:1583-1605. 191-6.

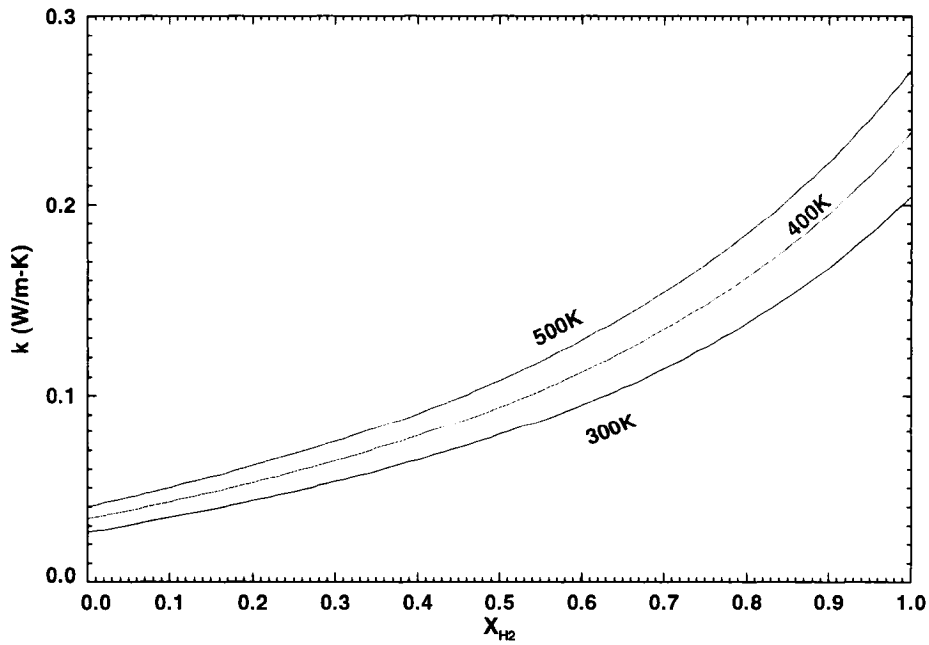
ZAITSEVA, L.S. 1959. "An experimental investigation of thermal conductivity of monatomic gases in a wide range of temperatures". *Zhurnal Sakharnoi Promyshlennosti*. 29:497-505.

ZENG, K., KLASSEN, T., OELERICH, W., BORMANN, R. 1999. "Critical assessment and thermodynamic modeling of the Mg-H system". *International Journal of Hydrogen Energy*. 24:10. 989-1004.

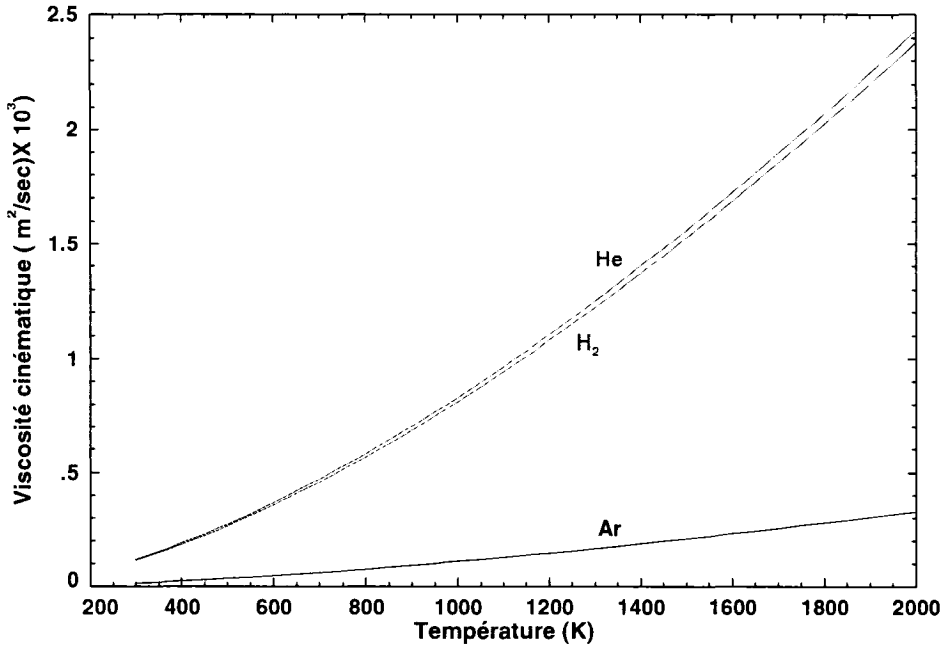
ANNEXE 1 : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE H_2, N_2, He ET Ar



Conductivité thermique H_2, He, Ar



Conductivité N_2-H_2 vs $X(H_2)$ pour différentes températures



Viscosité cinématique H_2, He, Ar

Modèle de conductivité thermique (1 seule espèce gazeuse)

N_2, Ar et He : $k_i = \mu_i \left[C_P(i) + \frac{1{,}25R}{M_i} \right] [=] \frac{W}{m-K}$

Avec :

μ_i	= Viscosité de l'élément i	[=] g/m-s
$C_p(i)$	= Capacité calorifique de l'élément i	[=] J/g-°C
M_i	= Masse molaire de l'élément i	[=] g/mol

H_2 : $k_i = A + BT = (0{,}10744 + 3{,}28E\text{-}4T)$ [=] W/m-K

Modèle de conductivité thermique (plusieurs espèces gazeuses)

$$k_{mélange} = \frac{\sum_i X_i M_i k_i}{\sum_i X_i M_i}$$

Modèle de viscosité cinématique

$$\eta_i = \frac{\mu_i}{\rho_i} = \frac{2{,}67X10^{-5}\,\frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_\eta}}{\frac{PM_i}{RT}}$$

Avec :

ρ_i	= densité de l'élément i	[=] kg/m^3
σ_i	= Diamètre caractéristique de la molécule i	[=] Å
M_i	= Masse molaire de l'élément i	[=] g/mol
Ω_i	= Intégrale de collision i de la théorie de Chapman-Enskog	[=] Å
T	= Température	[=] K

Références

Gregory (Gregory 35)

Johnston et Grilly (Johnston et Grilly 46)

Vargaftik (Vargaftik et Oleshchuk 46)

Schottky (Schottky 52)

Schafer et Reiter (Schafer et Reiter 57)

Zaitseva (Zaitseva 59)

Blais et Mann (Blais et Mann 60)

Schafer et Geier (Geier et Schafer 61)

Kestin (Kestin 1964)

Poirier et Geiger (Poirier et Geiger G.H. 1994)

Holman (Holman 2002)

ANNEXE 2 : SYSTÈME Ti-TiH

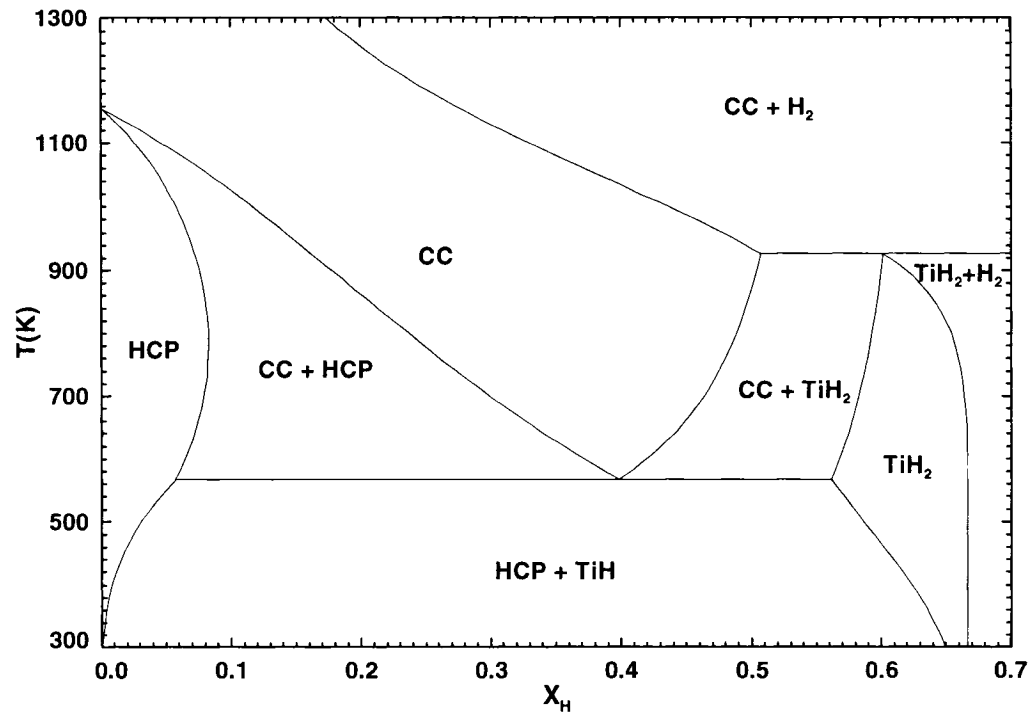


Diagramme de phases calculé du système Ti-H, P(H_2)=1atm

Formalismes utilisés (*Compound Energy Formalism*)

$HCP : (Ti)_1^I (H,Va)_1^{II}$

$CC : (Ti)_1^I (H,Va)_{1.5}^{II}$

$TiH_2 : (Ti)_1^I (H,Va)_2^{II}$

Énergie de Gibbs des phases du système Ti-TiH_2

$$g_{HCP} = y_{Ti}^I y_H^{II} g^0_{(Ti:H)_{HCP}} + y_{Ti}^I y_{Va}^{II} g^0_{(Ti:Va)_{HCP}} + RT\left[y_H^{II} \ln\left(y_H^{II}\right) + y_{Va}^{II} \ln\left(y_{Va}^{II}\right)\right] + g^E_{HCP}$$

$$g_{CC} = y_{Ti}^I y_H^{II} g^0_{(Ti:H)_{CC}} + y_{Ti}^I y_{Va}^{II} g^0_{(Ti:Va)_{CC}} + 1{,}5RT\left[y_H^{II} \ln\left(y_H^{II}\right) + y_{Va}^{II} \ln\left(y_{Va}^{II}\right)\right] + g^E_{CC}$$

$$g_{TiH_2} = y_{Ti}^I y_H^{II} g^0_{(Ti:H)_{CFC}} + y_{Ti}^I y_{Va}^{II} g^0_{(Ti:Va)_{CFC}} + 2RT\left[y_H^{II} \ln\left(y_H^{II}\right) + y_{Va}^{II} \ln\left(y_{Va}^{II}\right)\right] + g^E_{CFC}$$

Paramètres thermodynamiques des phases du système Ti-H

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
g^0_{Ti-HCP}	[93Din][17]
g^0_{Ti-CC}	[93Din]
g^0_{Ti-CFC}	[93Din]
$g^0_{H_2-gaz}$	[93Din]
$g^0_{(Ti:H)_{HCP}}$	$g^0_{Ti-HCP} + 0{,}5g^0_{H_2-gaz} - 53190{,}1 + 54{,}7653T$
$g^0_{(Ti:H)_{CC}}$	$g^0_{Ti-CC} + 0{,}75g^0_{H_2-gaz} - 98753{,}7 + 98{,}0744T$
$g^0_{(Ti:H)_{CFC}}$	$g^0_{Ti-CFC} + 1g^0_{H_2-gaz} - 139203 + 136{,}116T$
g^E_{HCP}	$y^{II}_H y^{II}_{Va}(6400{,}92 - 2{,}46653T)$
g^E_{CC}	$y^{II}_H y^{II}_{Va}\left[781852 - 10{,}702T + \left(y^{II}_{Va} - y^{II}_H\right)(230{,}48 + 6{,}52571)\right]$
g^E_{CFC}	$y^{II}_H y^{II}_{Va}\left[8292{,}66 + \left(y^{II}_{Va} - y^{II}_H\right)16642{,}1\right]$

Auteurs de référence :

Konigsberger, Éricksson *et al.* (Konigsberger, Eriksson, et Oates 2000)

[17] (Dinsdale 93)

ANNEXE 3 : SYSTÈMES BINAIRES Al-Mg et Li-Mg

Formalismes utilisés (*Compound Energy Formalism*) : Système Al-Mg

$$HCP:(Al,Mg)_1^I(Va)_1^{II}$$

$$CFC:(Al,Mg)_1^I(Va)_1^{II}$$

$$\gamma(Al_{12}Mg_{17}):(Mg)_{10}^I(Al,Mg)_{24}^{II}(Al,Mg)_{24}^{III}$$

$$\beta(Al_3Mg_2):(Al)_{19}^I(Al,Mg)_2^{II}(Mg)_{12}^{III}$$

Énergie de Gibbs des solutions solides du système Al-Mg

$$g_{HCP} = y_{Al}^I y_{Va}^{II} g_{Al:Va}^0 + y_{Mg}^I y_{Va}^{II} g_{Mg:Va}^0 + RT\left[y_{Al}^I \ln\left(y_{Al}^I\right) + y_{Mg}^I \ln\left(y_{Mg}^I\right)\right] + g_{HCP}^E$$

$$g_{CFC} = y_{Al}^I y_{Va}^{II} g_{Al:Va}^0 + y_{Mg}^I y_{Va}^{II} g_{Mg:Va}^0 + RT\left[y_{Al}^I \ln\left(y_{Al}^I\right) + y_{Mg}^I \ln\left(y_{Mg}^I\right)\right] + g_{CFC}^E$$

$$g_\gamma = y_{Mg}^I y_{Al}^{II} y_{Al}^{III} g_{Mg:Al:Al}^0 + y_{Mg}^I y_{Al}^{II} y_{Mg}^{III} g_{Mg:Mg:Al}^0 + y_{Mg}^I y_{Mg}^{II} y_{Al}^{III} g_{Mg:Mg:Al}^0 + y_{Mg}^I y_{Mg}^{II} y_{Mg}^{III} g_{Mg:Mg:Mg}^0$$
$$\cdots + 24RT\left[y_{Al}^{II} \ln\left(y_{Al}^{II}\right) + y_{Mg}^{II} \ln\left(y_{Mg}^{II}\right) + y_{Al}^{III} \ln\left(y_{Al}^{III}\right) + y_{Mg}^{III} \ln\left(y_{Mg}^{III}\right)\right]$$

$$g_\beta = y_{Al}^I y_{Al}^{II} y_{Mg}^{III} g_{Al:Al:Mg}^0 + y_{Al}^I y_{Mg}^{II} y_{Mg}^{III} g_{Al:Mg:Mg}^0 + 2RT\left[y_{Al}^{II} \ln\left(y_{Al}^{II}\right) + y_{Mg}^{II} \ln\left(y_{Mg}^{II}\right)\right]$$

Paramètres thermodynamiques de la phase HCP[18]

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
$g_{Al:Va}^0 = g_{Al-HCP}^0$	[2004Wan][19]
$g_{Mg:Va}^0 = g_{Mg-HCP}^0$	[93Din]
g_{HCP}^E	$y_{Al}^I y_{Mg}^I (4144.03 - 4{,}3793T)$ $+ \left(y_{Al}^I y_{Mg}^I\right)\left(y_{Al}^I - y_{Mg}^I\right)^1 (207{,}443 - 3{,}0546T)$

[18] Travaux en cours de Patrice Chartrand

[19] (Wang, Curtarolo, Jiang, Arroyave, Wang, Ceder et al. 2004)

Paramètres thermodynamiques de la phase CFC[20]

Paramètre thermodynamique	Valeur $\frac{J}{mol}$
$g^0_{Al:Va} = g^0_{Al-CFC}$	[93Din]
$g^0_{Mg:Va} = g^0_{Mg-CFC}$	[2004Wan][21]
g^E_{CFC}	$y^I_{Al} y^I_{Mg} (4144{,}03 - 4{,}3793T)$ $+ (y^I_{Al} y^I_{Mg})(y^I_{Al} - y^I_{Mg})^1 (207{,}443 - 3{,}0546T)$

Paramètres thermodynamiques du liquide Al-Mg

Paramètre thermodynamique	Valeur	Référence
Z^{Al}_{Al-Mg}	6	[2006Cha][22]
Z^{Mg}_{Al-Mg}	6	[2006Cha]
Δg^{00}_{Al-Mg}	(-2761,44+1,52716T) $\frac{J}{mol}$	[2006Cha]
Δg^{10}_{Al-Mg}	(-481,4+0,6276T) $\frac{J}{mol}$	[2006Cha]

[20] Travaux en cours de Patrice Chartrand
[21] (Wang, Curtarolo, Jiang, Arroyave, Wang, Ceder et al. 2004)
[22] Travaux en cours de Patrice Chartrand

Paramètres thermodynamiques de la phase $\gamma(Al_{12}Mg_{17})$

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
g_5^E	3082,12-3,5T
g_6^E	9797,4-4,761T
g_7^E	-3599+1,353T
g_8^E	6192.3-3.01T
g^0_{Al-CFC}	[93Din]
g^0_{Mg-HCP}	[93Din]
$g^0_{Mg:Al:Al}$	$48g^o_{Al-CFC}+10g^o_{Mg-HCP}+58g_5^E$
$g^0_{Mg:Al:Mg}$	$24g^o_{Al-CFC}+34g^o_{Mg-HCP}+58\left(g_6^E+g_7^E\right)$
$g^0_{Mg:Mg:Al}$	$24g^o_{Al-CFC}+34g^o_{Mg-HCP}+58\left(g_7^E\right)$
$g^0_{Mg:Mg:Mg}$	$58g^o_{Mg-HCP}+58\left(g_8^E\right)$

Paramètres thermodynamiques de la phase $\beta(Al_3Mg_2)$

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
g_1^E	-2488,2-0,4184T
g_2^E	292,88-0,4184T
g^0_{Al-CFC}	[93Din]
g^0_{Mg-HCP}	[93Din]
$g^0_{Al:Al:Mg}$	$21g^o_{Al-CFC}+12g^o_{Mg-HCP}+33g_1^E$
$g^0_{Al:Mg:Mg}$	$19g^o_{Al-CFC}+14g^o_{Mg-HCP}+33\left(g_1^E+g_2^E\right)$

Formalismes utilisés (*Compound Energy Formalism*) : Système Li-Mg

$HCP:(Li,Mg)_1^I(Va)_1^{II}$

$CC:(Li,Mg)_1^I(Va)_1^{II}$

Énergie de Gibbs des solutions solides du système Li-Mg

$$g_{HCP} = y_{Li}^I y_{Va}^{II} g_{Li:Va}^0 + y_{Mg}^I y_{Va}^{II} g_{Mg:Va}^0 + RT\left[y_{Li}^I \ln\left(y_{Li}^I\right) + y_{Mg}^I \ln\left(y_{Mg}^I\right)\right] + g_{HCP}^E$$

$$g_{CC} = y_{Li}^I y_{Va}^{II} g_{Li:Va}^0 + y_{Mg}^I y_{Va}^{II} g_{Mg:Va}^0 + RT\left[y_{Li}^I \ln\left(y_{Li}^I\right) + y_{Mg}^I \ln\left(y_{Mg}^I\right)\right] + g_{CC}^E$$

Paramètres thermodynamiques de la phase HCP

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
$g_{Li:Va}^0 = g_{Li-HCP}^0$	[93Din]
$g_{Mg:Va}^0 = g_{Mg-HCP}^0$	[93Din]
g_{HCP}^E	$y_{Li}^I y_{Mg}^I(-6856) + \left(y_{Li}^I y_{Mg}^I\right)\left(y_{Li}^I - y_{Mg}^I\right)^1(-4000)$ $+ \left(y_{Li}^I y_{Mg}^I\right)\left(y_{Li}^I - y_{Mg}^I\right)^2(4000)$

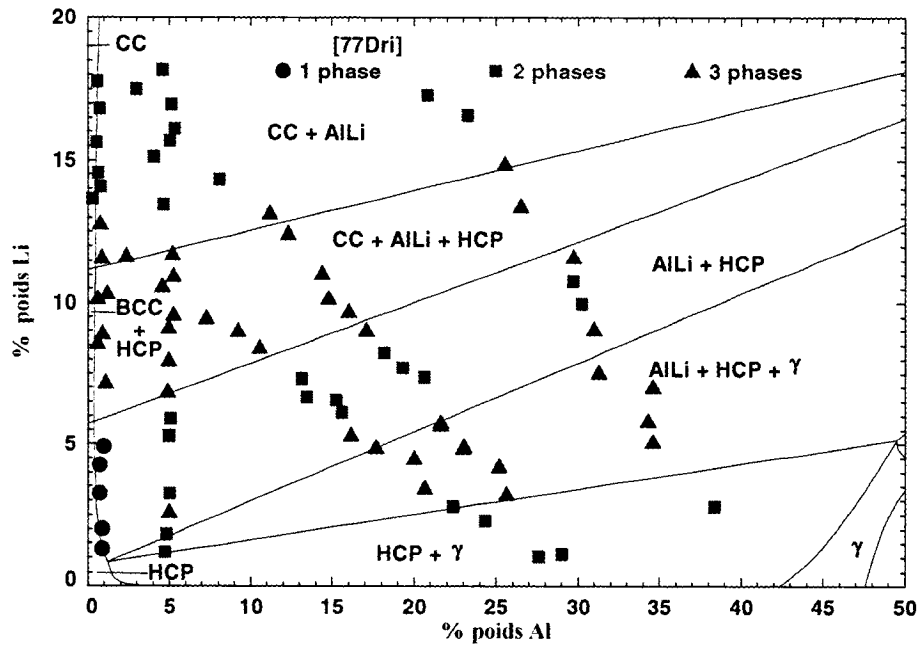
Paramètres thermodynamiques de la phase CC

Paramètre thermodynamique	**Valeur** $\frac{J}{mol}$
$g_{Al:Va}^0 = g_{Al-CFC}^0$	[93Din]
$g_{Mg:Va}^0 = g_{Mg-CFC}^0$	[93Din]
g_{CFC}^E	$y_{Li}^I y_{Mg}^I(-18335 + 8{,}49T) + \left(y_{Li}^I y_{Mg}^I\right)\left(y_{Li}^I - y_{Mg}^I\right)^1(-3481)$ $+ \left(y_{Li}^I y_{Mg}^I\right)\left(y_{Li}^I - y_{Mg}^I\right)^2(2658 - 0{,}114T)$

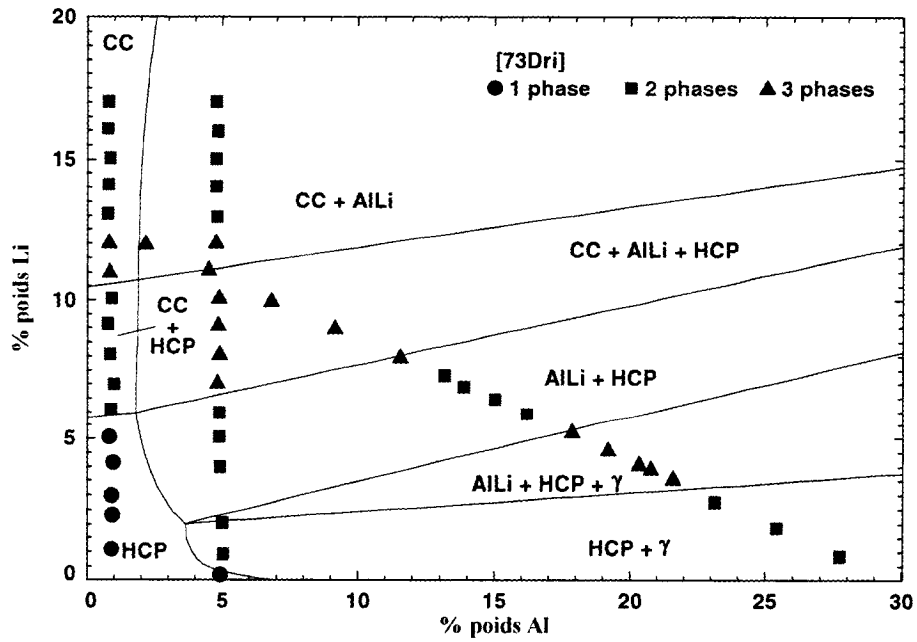
Auteurs de référence (système Li-Mg)

(Ansara, Dinsdale et Tand 1998)

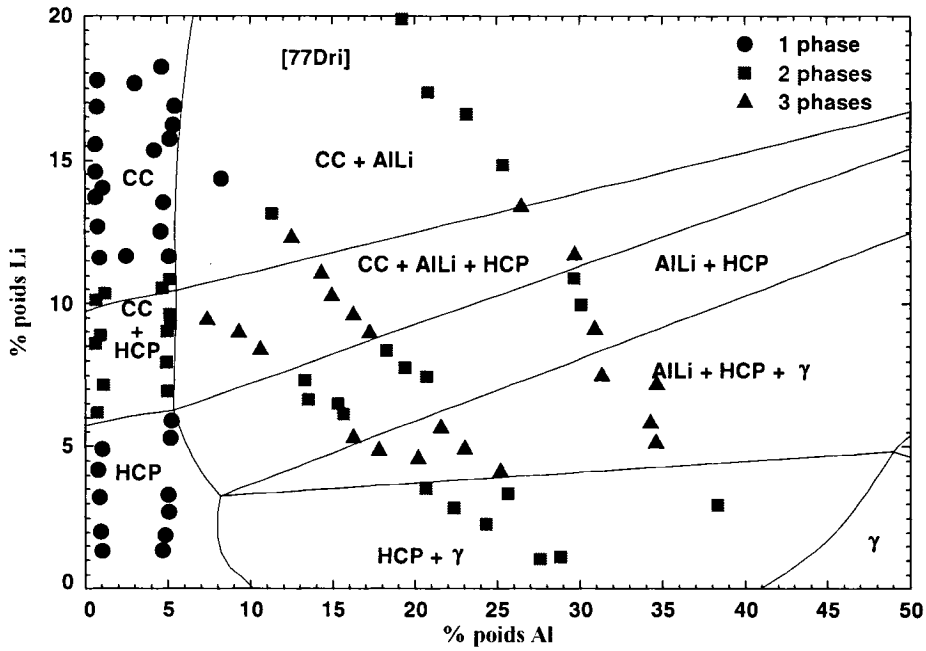
ANNEXE 4 : SYSTÈME Al-Li-Mg



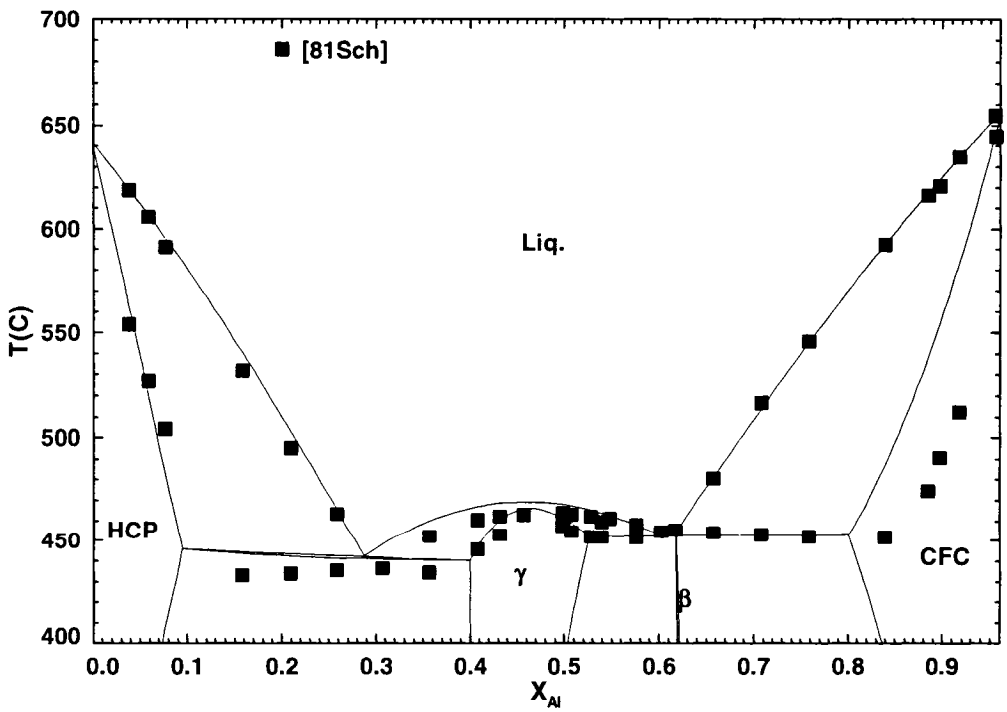
Section isotherme calculée du système Al-Mg-Li, T=200°C



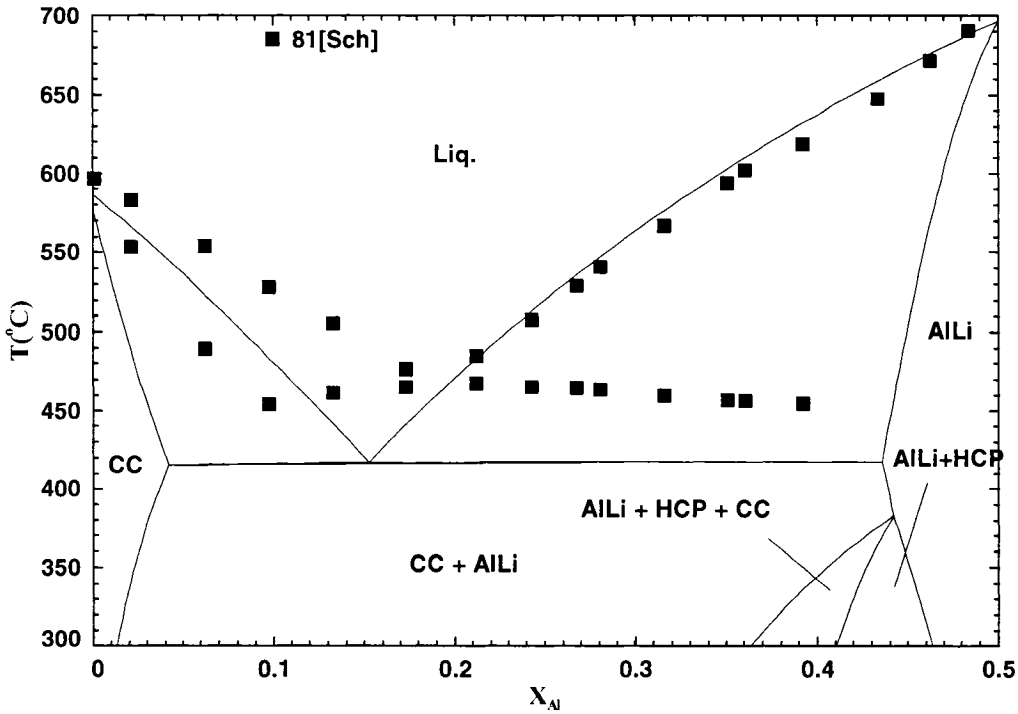
Section isotherme calculée du système Al-Mg-Li, T=300°C



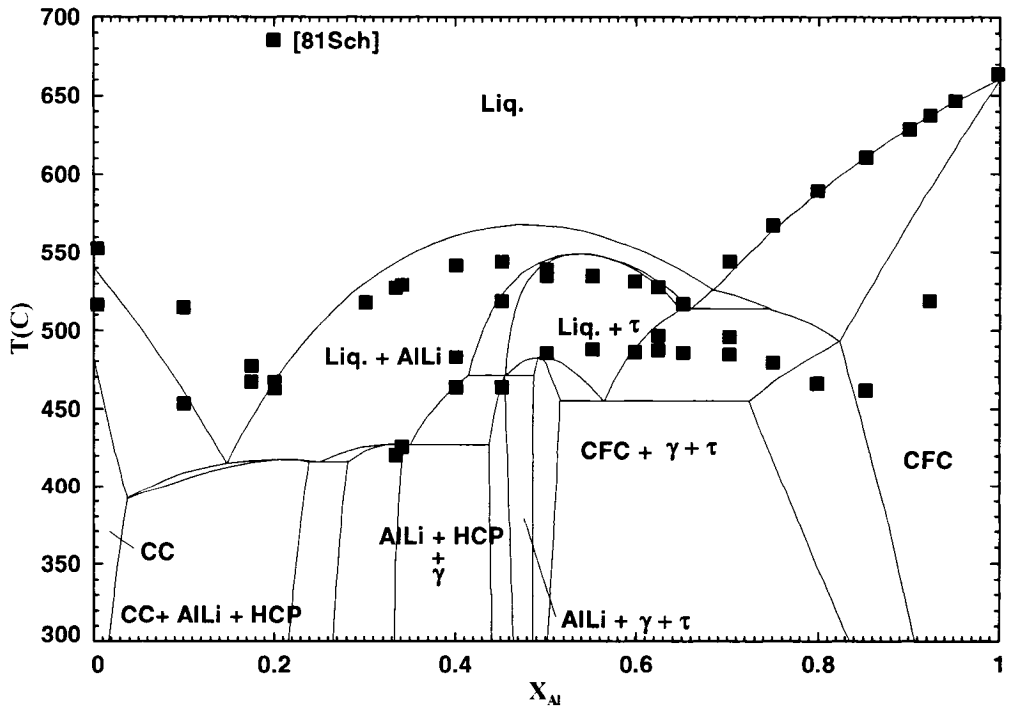
Section isotherme calculée du système Al-Mg-Li, T=400°C



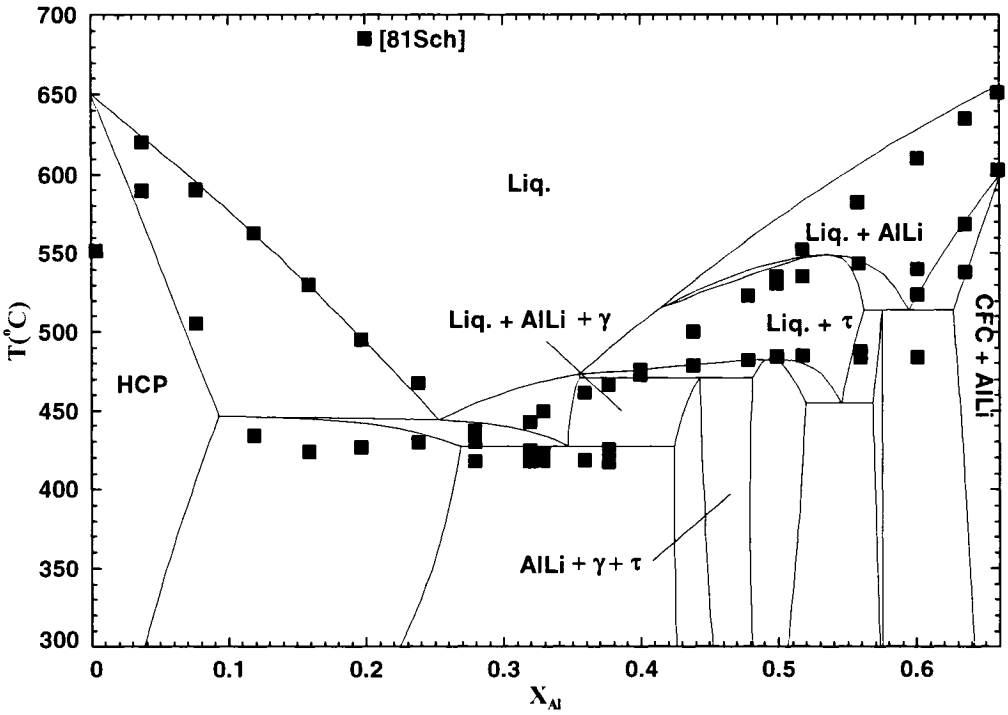
Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Li, (96% at. Mg-4% at. Li)- (96% at. Al-4% at. Li)



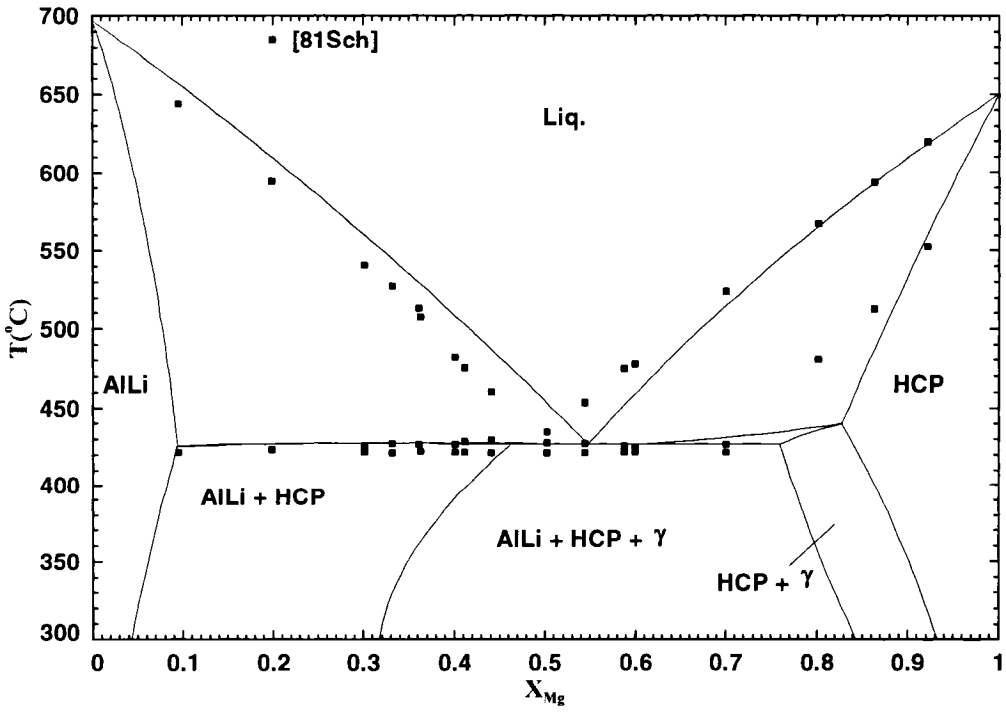
Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Li,(64% at. Mg-36% at. Li)- (50% at. Al-50% at.Li)



Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Li, (50% at. Mg-50% at. Li)- Al

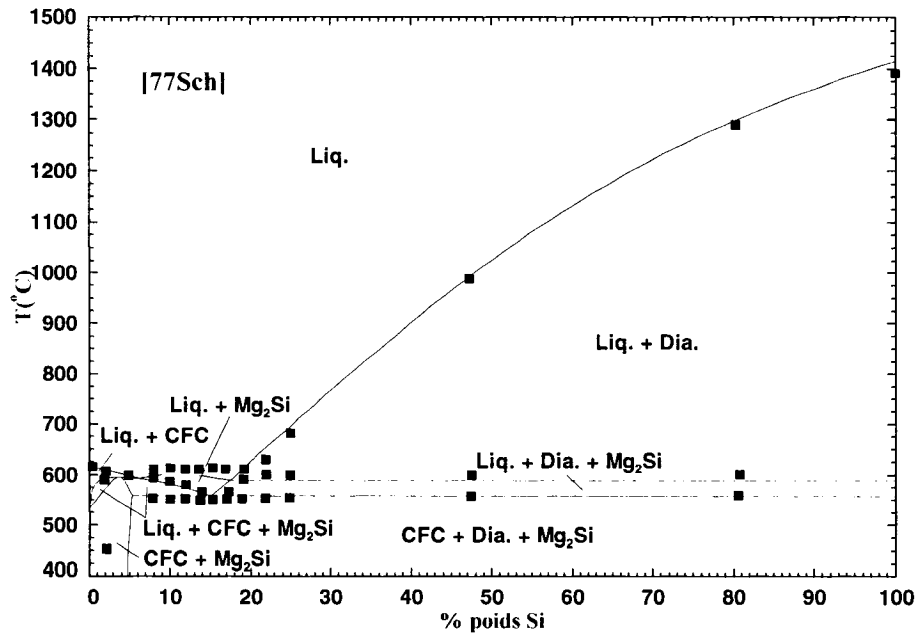


Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Li, Mg- (66% at. Al-34% at. Li)

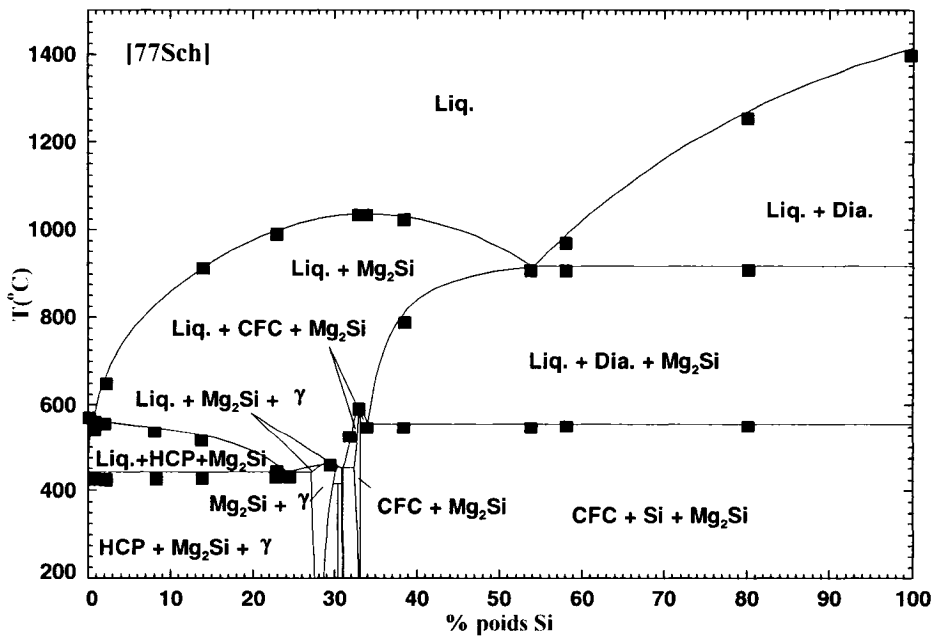


Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Li, (50% at. Al-50% at. Li)-Mg

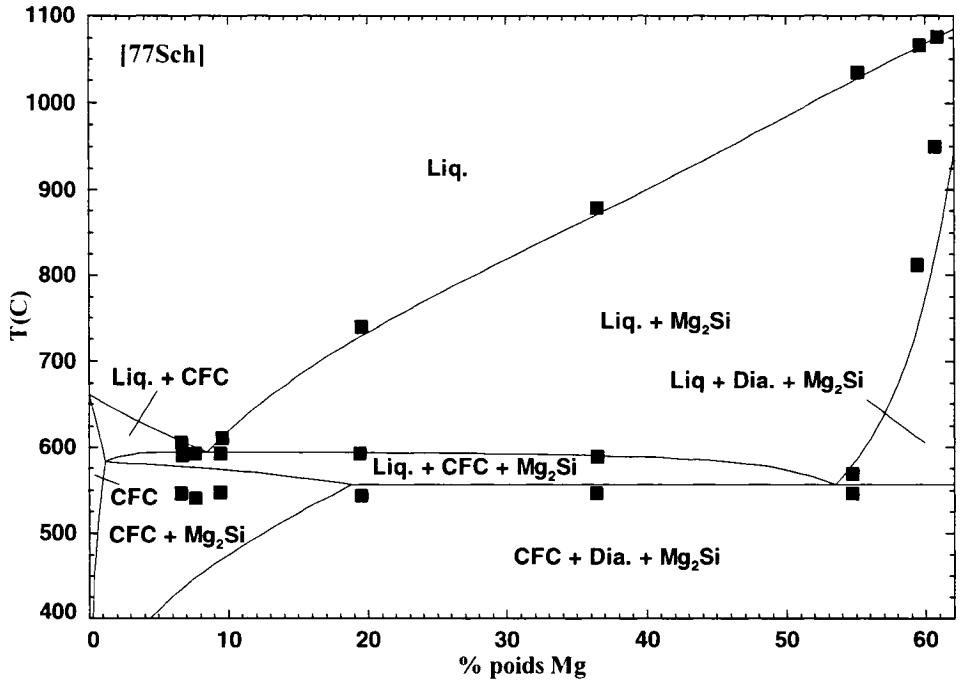
ANNEXE 5 : SYSTÈME Al-Mg-Si



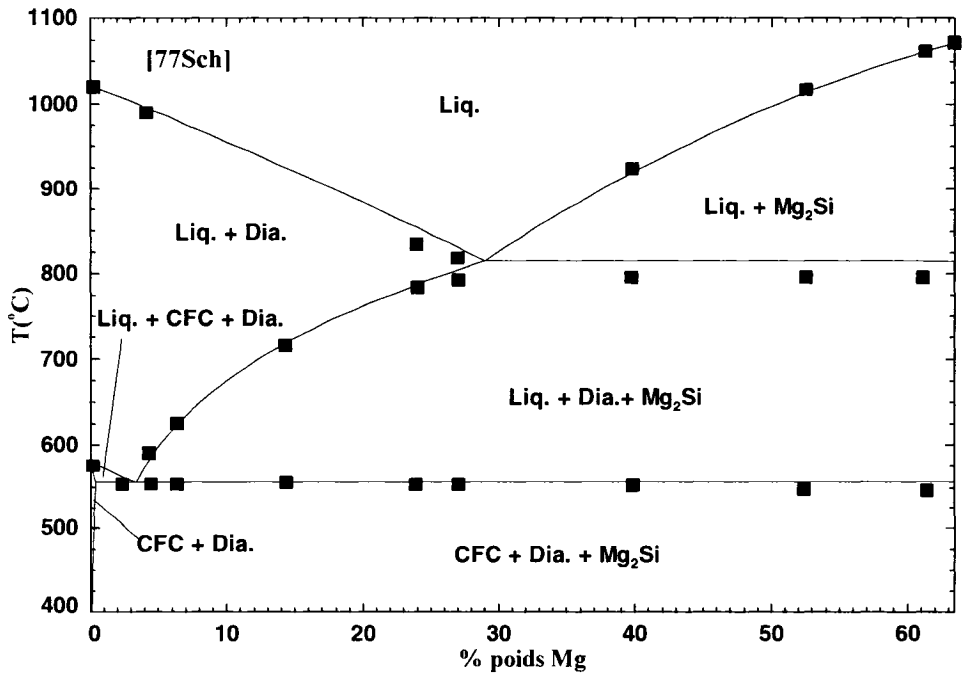
Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, (97,3% mas. Al-8,7% mas. Mg)-Si



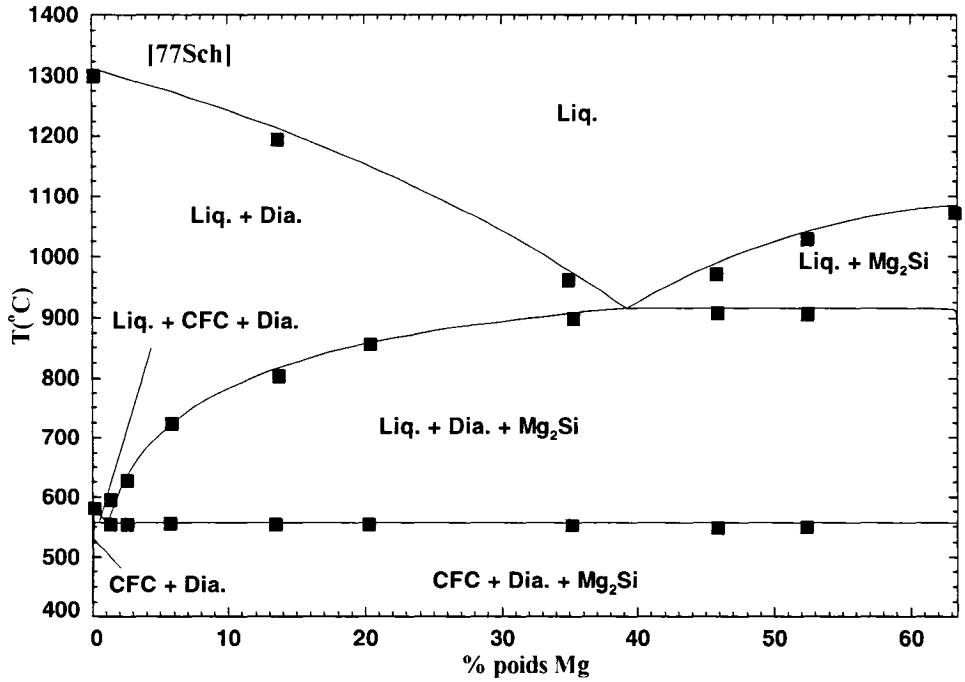
Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, (14,5% mas. Al-85,5% mas. Mg)-Si



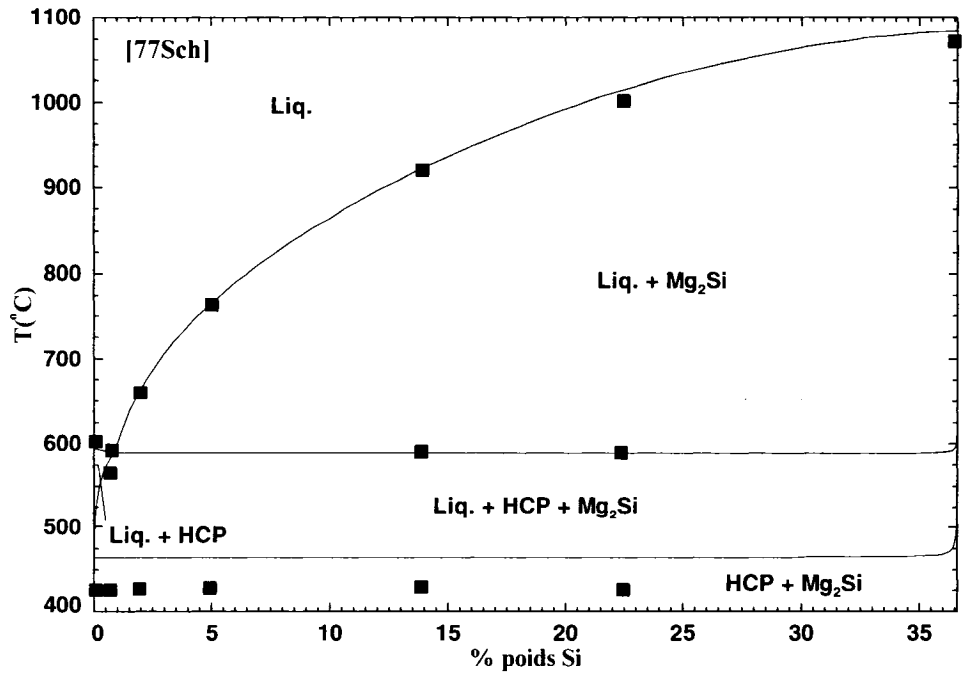
Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, Al-(62% mas. Mg-38% mas. Si)



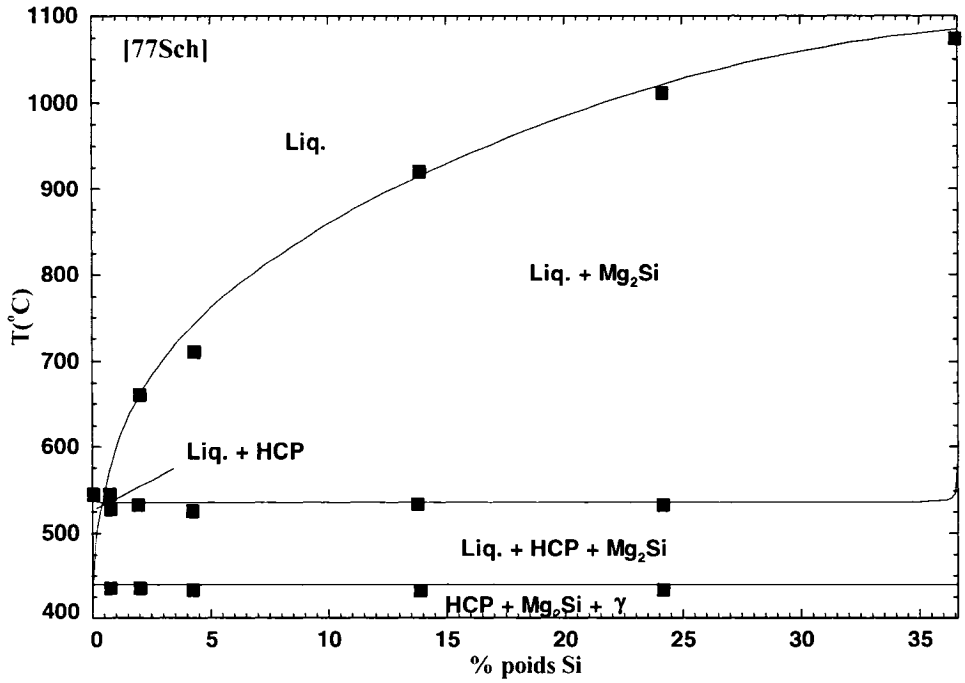
Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, (52% mas. Al-48% mas. Si)- (63,4% mas. Mg-36,6% mas. Si)



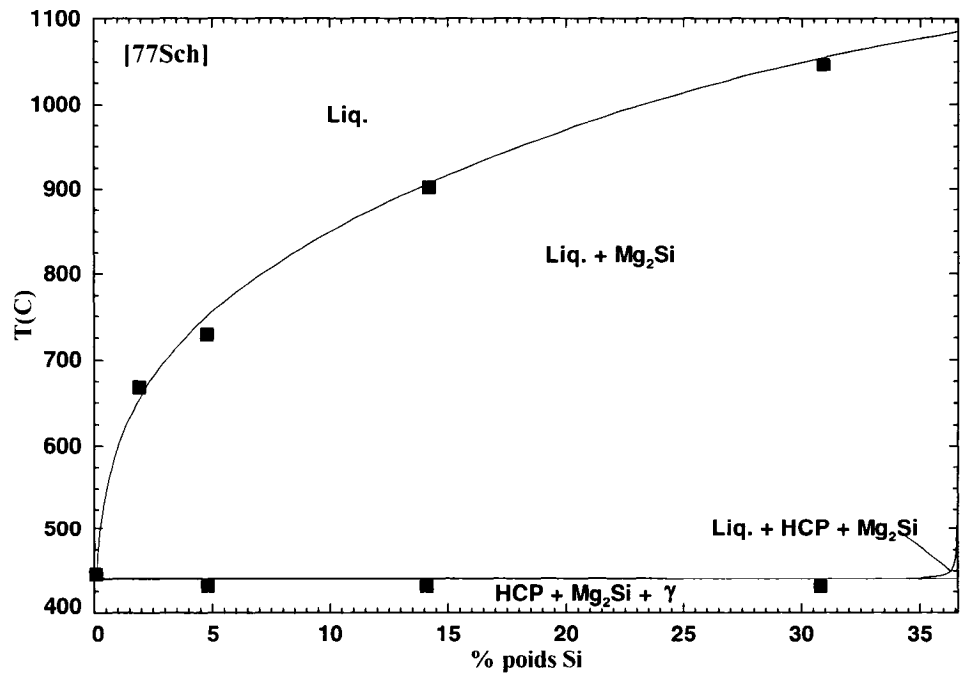
Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, (18,3% mas. Al-81,7% mas. Si)- (63,4% mas. Mg-36,6% mas. Si)



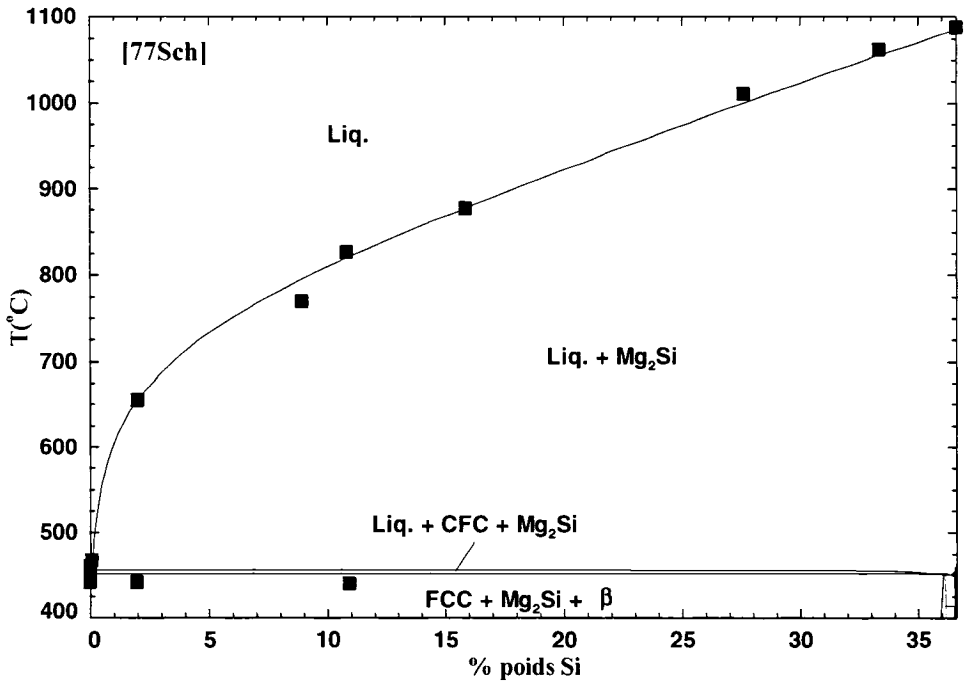
Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, (90% mas. Mg-10% mas. Al)- (63,4% mas. Mg-36,6% mas. Si)



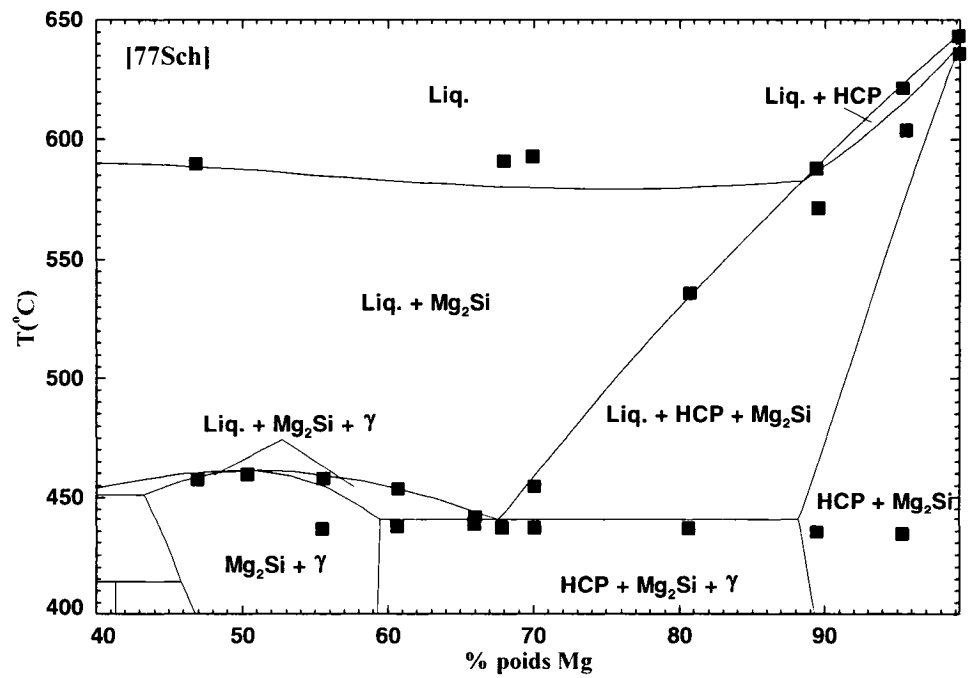
Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, (19% mas. Al-81% mas. Si)- (63,4% mas. Mg-36,6% mas. Si)



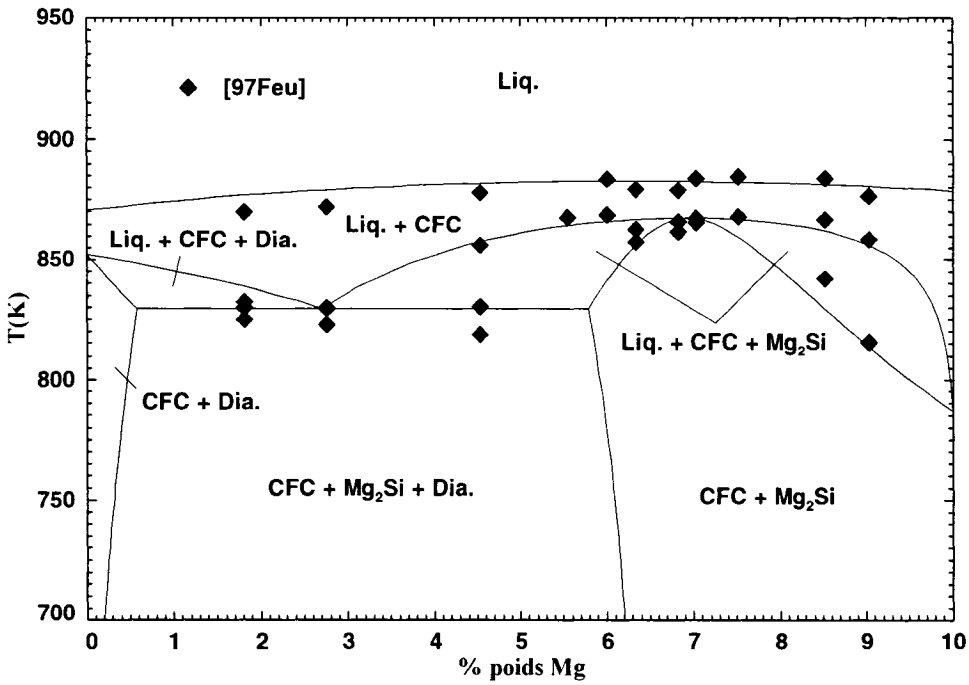
Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, (32,6% mas. Al-67,4% mas. Si)- (63,4% mas. Mg-36,6% mas. Si)



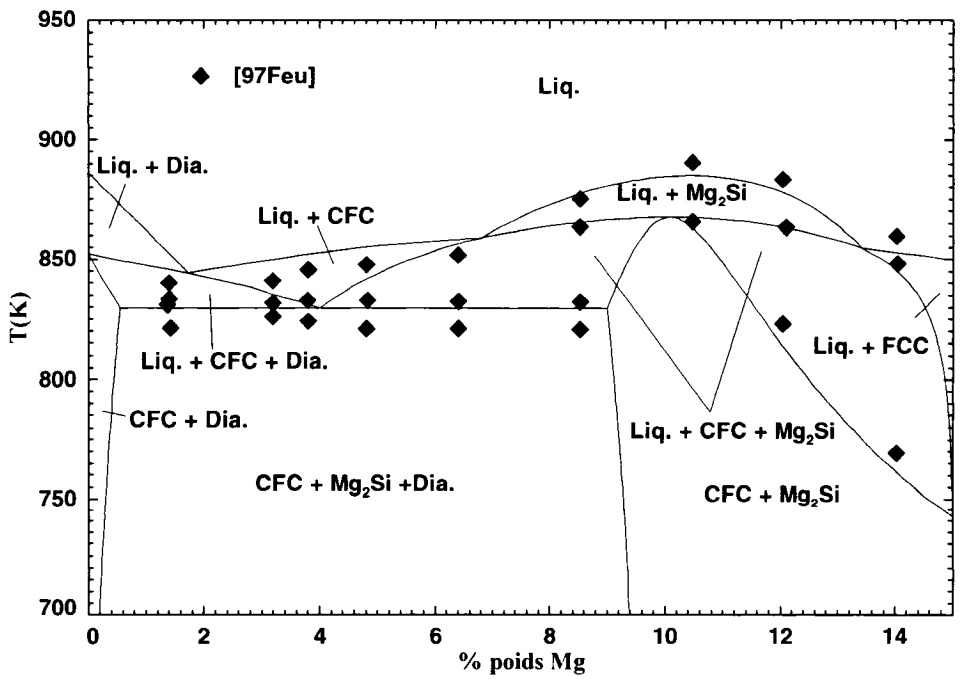
Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, (65,8% mas. Al-34,2% mas. Si)- (63,4% mas. Mg-36,6% mas. Si)



Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, 8% Si



Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, 90% poids Al



Coupe isoplèthe du système Al-Mg-Si, 85% poids Al

ANNEXE 6 : SYSTÈME Al-Li-Si

Plans diffractants pour le composé AlLiSi

Plan diffractant	I/I_0	d(A)	2θ Ref. : Cu k_α (λ=1,54188A)
(111)	100	3,422	26,04
(220)	86	2,096	43,16
(311)	35	1,7873	51,11
(400)	12	1,4823	62,68
(331)	12	1,3603	69,05
(422)	33	1,2105	79,12
(511)	9	1,1404	85,07
(440)	7	1,0476	94,77
(531)	9	1,0017	100,64
(620)	10	0,9371	110,71
(533)	4	0,9038	117,08
(444)	3	0,8556	128,59
(551)	6	0,8301	136,48
(642)	17	0,7924	153,27

Plans diffractants pour le composé $Al_3Li_8Si_5$ (τ_3)

Plan diffractant	I/I_0	d(A)	2θ Ref. : Cu k_α (λ=1,54188A)
(111)	100	3,422	26,04
(220)	86	2,096	43,16
(311)	35	1,7873	51,11
(400)	12	1,4823	62,68
(331)	12	1,3603	69,05
(422)	33	1,2105	79,12
(511)	9	1,1404	85,07
(440)	7	1,0476	94,77
(531)	9	1,0017	100,64
(620)	10	0,9371	110,71
(533)	4	0,9038	117,08
(444)	3	0,8556	128,59
(551)	6	0,8301	136,48
(642)	17	0,7924	153,27

Spécifications des éléments utilisés pour réaliser les expériences

Élément	Fournisseur	Lot	Impureté	ppm massique
Al	Pechiney	-	Ag	1
			Ca	2
			Cu	5
			Fe	8
			Ga	2
			Mg	20
			Na	1
			Ni	2
			Pb	2
			Si	7
Li	Sigma-Aldrich	4321384	Al	5
			Ca	400
			Fe	50
			K	80
			Na	7000
			Si	10
Si	Sigma-Aldrich	5463221	Al	<1
			Ba	<2
			Bi	<2
			Ca	<1
			Cd	<1
			Cu	<1

Valeurs calculées à partir de FactSage :

$Al_s^{298K} \rightarrow \underline{Al}^{993K}$

$Q_{Al\,dans\,Al}^{dissolution} = 30{,}73 kJ/mol$

$Li_s^{298K} \rightarrow \underline{Li}^{993K}$

$Q_{Li\,dans\,Al}^{dissolution} = -2{,}47 kJ/mol$