



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **20 décembre 2018**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Guillaume DEFFRENNES**

Titre de la thèse : « Étude expérimentale et évaluation thermodynamique du système Al-C-Mg /
Experimental study and thermodynamic assessment of the Al-C-Mg system ».



Résumé

La diminution de l'impact environnemental de l'industrie des transports par l'allègement des structures des véhicules passe par une utilisation accrue de matériaux à base de magnésium. Ces matériaux peuvent bénéficier d'un développement accéléré par le biais de simulations numériques s'appuyant sur des bases de données thermodynamiques. En ce qui concerne le système Al-C-Mg, les bases de données thermodynamiques commerciales sont incomplètes à cause du nombre insuffisant de données disponibles. Cette lacune est notamment synonyme de l'absence de guide dans l'identification des mécanismes régissant l'affinement de microstructures d'alliages Mg-Al par inoculation de carbone débattus dans la littérature. Par conséquent, l'objectif de cette étude a été d'aboutir à une évaluation thermodynamique complète du système ternaire Al-C-Mg.

Dans un premier temps, une étude critique de la littérature concernant le système Al-C-Mg et ses sous-systèmes a été menée. Cette revue a mis en lumière des désaccords et des manques à propos des données relatives aux systèmes Al-C et Al-C-Mg. Dans un second temps, une démarche expérimentale basée sur l'utilisation de creusets scellés en Ta a été développée. La méthodologie mise en place est prometteuse puisqu'elle a permis de travailler avec le magnésium jusqu'à 2094 K (1821°C) et 41 bars de pression. Dans un troisième temps, la détermination expérimentale ainsi que par le calcul DFT de données relatives aux systèmes Al-C et Al-C-Mg a été entreprise. La capacité thermique ainsi que l'enthalpie et l'entropie standard de formation des carbures Al_4C_3 et Al_2MgC_2 ont été obtenues. De plus, la structure cristallographique de la phase Al_2MgC_2 a été confirmée par diffraction des rayons-X sur monocristal, et la nature et la température de la décomposition invariante du carbure ternaire ont été déterminées. Dans un dernier temps, une optimisation CALPHAD des systèmes Al-C et Al-C-Mg a été conduite sur la base des données de la littérature sélectionnées de façon critique et de celles nouvellement obtenues.

Des descriptions thermodynamiques cohérentes des phases Al_2MgC_2 , $(Al,Mg)_4C_3$ ainsi que du liquide Al-C-Mg ont été obtenues. Ces descriptions vont alimenter les bases de données thermodynamiques et vont favoriser le développement des alliages Mg-Al et des composites à matrice Mg-Al renforcés par des matériaux carbonés. Cette étude apporte un argument fort supportant le fait que la phase Al_2MgC_2 est responsable de l'affinement de microstructures d'alliages Mg-Al par inoculation de carbone.

Discipline : Matériaux

Abstract

To reduce its environmental footprint by lightweight vehicles design, the transportation sector relies on an increased use of magnesium based materials. Computational approaches relying on the use of thermodynamic databases can enable the accelerated development of such materials. Commercial thermodynamic databases regarding the Al-C-Mg are unreliable due to a lack of data. As a result, no guidance can be provided regarding the underlying mechanisms of the grain refinement of Mg-Al alloys by carbon inoculation which are debated in the literature. Therefore, the purpose of this study was to provide a reliable thermodynamic assessment of the Al-C-Mg system.

First of all, the literature regarding the Al-C-Mg system and its subsystems was critically reviewed. This review highlighted disagreements and shortages regarding the data related to the Al-C and Al-C-Mg systems. Secondly, an experimental procedure based on the use of sealed Ta crucibles was developed. This procedure is promising as it allowed working with magnesium up to 2094 K (1821°C) and 41 bars of pressure. Thirdly, experimental investigation and ab-initio calculations of data related to the Al-C and Al-C-Mg systems were conducted. The heat capacity as well as the standard enthalpy and entropy of formation of Al_4C_3 and Al_2MgC_2 were obtained. Furthermore, the crystal structure of Al_2MgC_2 was confirmed on the basis of single-crystal X-ray diffraction data, and the thermal stability of the ternary carbide was determined. Lastly, CALPHAD optimization of the Al-C and Al-C-Mg systems was conducted on the basis of the critically assessed literature data as well as of those freshly obtained.

Self-consistent thermodynamic descriptions of Al_2MgC_2 , $(Al,Mg)_4C_3$ as well as the Al-C-Mg liquid phase were obtained. Those descriptions will fuel the thermodynamic databases and will enable the development of Mg-Al alloys and Mg-Al matrix carbon materials reinforced composites. This study provides a convincing argument supporting the fact that Al_2MgC_2 is responsible for the grain refinement of Mg-Al alloys by carbon inoculation.