



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale et évaluation thermodynamique du système Al-C-Mg

Guillaume Deffrennes

► **To cite this version:**

Guillaume Deffrennes. Étude expérimentale et évaluation thermodynamique du système Al-C-Mg. Matériaux. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1301 . tel-02269304

**HAL Id: tel-02269304**

**<https://theses.hal.science/tel-02269304>**

Submitted on 22 Aug 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**  
au  
**Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces**

**Ecole Doctorale N°34**  
**Matériaux**

**Spécialité de doctorat** : Matériaux

Soutenue publiquement le 20/12/2018 par :  
**Guillaume Deffrennes**

---

**Étude expérimentale et**  
**évaluation thermodynamique du**  
**système Al-C-Mg**

---

Devant le jury composé de :

Annie Antoni-Zdziobek	Maître de Conférences (SIMaP)	Rapporteuse
Jean-Marc Joubert	Directeur de recherche CNRS (ICMPE)	Rapporteur
Caroline Antion	Maître de Conférences (SYMME)	Examinatrice
Gabriel Ferro	Directeur de recherche CNRS (LMI)	Examineur
Michel Perez	Professeur (MATEIS)	Examineur
Olivier Dezellus	Maître de Conférences (LMI)	Directeur de thèse
Jérôme Andrieux	Maître de Conférences (LMI)	Co-directeur de thèse, invité
Alexander Pisch	Chargé de recherche CNRS (SIMaP)	Invité



## 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  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$  ont été obtenues. De plus, la structure cristallographique de la phase  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$  a été confirmée par DRX sur monocristal, et la nature et la température de la décomposition invariante du carbure ternaire ont été déterminées. Dans un dernier temps, une modélisation 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 de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , de la solution de Mg dans  $\text{Al}_4\text{C}_3$  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  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  est responsable de l'affinement de microstructures d'alliages Mg-Al par inoculation de carbone.

## 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 DFT 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  $\text{Al}_4\text{C}_3$  and  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$  were obtained. Furthermore, the crystal structure of  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$  was confirmed on the basis of single-crystal X-ray diffraction data, and the thermal stability of the ternary carbide was determined. Lastly, CALPHAD assessments 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  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , the solid solubility of Mg in  $\text{Al}_4\text{C}_3$  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  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  is responsible for the grain refinement of Mg-Al alloys by carbon inoculation.

## Remerciements

Durant ces trois années riches et intenses de nombreuses personnes ont contribué à créer un environnement dans lequel j'ai pu prendre grand plaisir à évoluer. C'est avec émotion que je me plonge dans ces mots de gratitude.

En premier lieu, je remercie sincèrement mes directeurs de thèse, **Olivier Dezellus** et **Jérôme Andrieux**. Tout d'abord, pour leur exemplarité ; pour ne jamais avoir fait d'économie de temps et d'énergie avec moi lorsque je rencontrais des problèmes, même dans les périodes chargées. Ensuite, pour s'être souciés de mon avenir professionnel ; pour m'avoir donné de nombreuses opportunités de présenter mes travaux, et pour leurs précieux conseils. Également pour leur pédagogie ; pour avoir essayé au-delà des concepts de m'inculquer une démarche et des valeurs morales. La rigueur expérimentale de **Jérôme** restera notamment pour moi un modèle. Enfin, pour leurs qualités humaines ; pour avoir toujours fait preuve de positivité, et pour m'avoir donné confiance en moi. Je pense notamment aux nombreuses fois où j'ai pu faire irruption dans le bureau d'**Olivier** anxieux, et où j'en suis ressorti plein de sérénité et de motivation. C'était un réel plaisir et une vraie chance pour moi d'avoir eu **Olivier** et **Jérôme** comme mentors durant ces trois années.

Dans un second temps, je souhaite remercier vivement les membres du jury de cette thèse pour le temps qu'ils ont bien voulu m'accorder et pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude. *Il convient de noter que* je suis désolé de les avoir fait souffrir avec les fautes d'orthographe qui s'étaient glissées dans ce manuscrit. Merci tout d'abord à **Gabriel Ferro** pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Ensuite à **Caroline Antion** avec qui j'ai apprécié partager la complicité d'avoir travaillé sur le magnésium. Merci à **Michel Perez** pour les bons moments passés dans les Pyrénées qu'il a ravivé avec son intervention pleine d'esprit lors de ma soutenance ainsi que pour ses conseils. Enfin, je remercie tout particulièrement mes rapporteurs **Annie Antoni-Zdziobek** et **Jean-Marc Joubert** (grâce auquel je tâcherai notamment à l'avenir de m'intéresser aux prototypes des phases !). Je leur suis reconnaissant pour leur lecture minutieuse de ce manuscrit, ainsi que leurs critiques, suggestions et appréciations.

Ensuite, je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes ayant contribué à ces travaux.

Pour commencer j'adresse toute ma sympathie à **Bruno Gardiola** qui m'a accompagné dans mes (més)aventures expérimentales. Je le remercie du nombre incalculable de fois où il m'a apporté son aide et son expertise. Sa bonne humeur a fait passer nombres de sessions expérimentales délicates et frustrantes pour des parties de plaisir dont je garderais un souvenir tout particulier. Force rouge !

Je souhaite également manifester toute mon appréciation envers les personnes qui ont contribué à cette étude : **Alexander Pisch, Alain Pasturel, Didier Chaussende, Erwann Jeanneau, Georges Mikaelian, Marc Lomello-Tafin, Pierre Benigni, et Rainer Schmid-Fetzer**. Je leur suis reconnaissant d'avoir partagé leur expertise avec moi et de m'avoir apporté une réelle ouverture d'esprit en enrichissant autant ce sujet de thèse. Je remercie notamment **Marc Lomello-Tafin** de m'avoir accueilli à Annecy et **Pierre Benigni** et **Georges Mikaelian** à Marseille ; **Alexander Pisch** pour son implication dans cette étude et pour m'accorder sa confiance pour la suite ; **Rainer Schmid-Fetzer** pour l'honneur qu'il m'a fait de m'apporter son soutien et pour le temps passé ensemble à Phoenix.

Je voudrais en outre remercier les encadrants de mes activités d'enseignement, **Jean Colombani** et **Pauline Schlosser**. Ces années de monitorat ont été une expérience très riche pour moi, je les remercie pour leur disponibilité et leurs bons conseils.

Enfin, je tiens à témoigner ma sympathie envers ceux qui m'ont accordé du temps, de l'aide et de précieux conseils, ceux qui m'ont inspiré et motivé, et ceux qui ont égayé mon quotidien durant ces trois années. Je m'excuse auprès de tous ceux à qui je ne rends pas explicitement hommage, la liste serait trop longue !

J'adresse mes remerciements aux **membres du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces** pour l'agréable accueil qu'ils m'ont fait. Je voudrais remercier les différents secrétariats avec lesquels j'ai cohabité et tout particulièrement **Patricia Combier** et **Irina Boussin** pour m'avoir rendu la vie si facile ! Je souhaite également exprimer toute ma sympathie à **François Cauwet** pour son altruisme et pour nos agréables conversations. De plus, une mention spéciale va vers les membres non permanents avec qui j'ai partagé le même bureau.

J'associe à ces remerciements les membres accueillants des communautés **ThermathT** (GDR CNRS n°3584) et **CALPHAD** pour avoir élargi mes horizons et m'avoir transmis leur enthousiasme pour la thermodynamique.

En dernier lieu, mes pensées vont à ma famille et à mes amis qui ont toujours été pour moi une source d'inspiration. Je pense à mes amis Stéphanois, à ceux que j'ai eu le plaisir de rencontrer pendant mes études supérieures, à **Manu, Paul** et **Pinou** avec qui j'ai vécu, à mes frères et sœurs **Sophie, Hélène, Benoit** et **Nicolas**, à mes beaux-frères et belles-sœurs **Nicolet, Laurie** et **Marion**, et à mes parents **Colette** et **Olivier**. Enfin, je remercie tout particulièrement ma compagne **Mieko** pour son soutien sans faille durant ces trois années.

Merci à tous.





# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>i</b>
<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des tables</b>	<b>xiii</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>xvii</b>
<b>Liste des sigles et des abréviations</b>	<b>xxv</b>
<b>Chapitre I Contexte industriel et scientifique de l'étude</b>	<b>1</b>
<b>I.1 Vers une démocratisation du magnésium et ses alliages?</b>	<b>1</b>
I.1.1 Les propriétés du magnésium	1
I.1.2 Les points forts du magnésium et ses alliages	4
I.1.2.1 Les qualités intrinsèques au magnésium	4
I.1.2.2 Les principaux éléments d'alliage du magnésium	6
I.1.2.3 Les promesses du magnésium et ses alliages	9
I.1.3 Les freins à l'essor du magnésium	11
I.1.4 Le développement d'alliages compétitifs via l'affinement des microstructures	14
<b>I.2 L'affinement des grains des alliages Mg-Al par inoculation de carbone</b>	<b>18</b>
I.2.1 Les observations et résultats issus de la littérature	18
I.2.2 Les théories décrivant les mécanismes de l'affinement	22
<b>I.3 Les limites des bases de données thermodynamiques du système Al-C-Mg</b>	<b>25</b>
<b>I.4 Les approches CALPHAD et ICME</b>	<b>28</b>
I.4.1 Le développement de bases de données par l'approche CALPHAD	28
I.4.2 Les bases de données CALPHAD au cœur de l'approche ICME	30
I.4.3 Exemple concret d'application ICME des bases de données CALPHAD	32
<b>I.5 Démarche de l'étude</b>	<b>34</b>

<b>Chapitre II Revue du système Al-C-Mg et de ses sous-systèmes</b>	<b>35</b>
<b>II.1 Les systèmes unaires</b>	<b>35</b>
<b>II.2 Le binaire Al-Mg</b>	<b>37</b>
II.2.1 Phases en présence	37
II.2.2 Applications	41
<b>II.3 Le binaire C-Mg</b>	<b>42</b>
II.3.1 Phases en présence	42
II.3.2 Applications	44
<b>II.4 Le binaire Al-C</b>	<b>45</b>
II.4.1 Phases en présence	45
II.4.2 Données thermodynamiques relatives à la phase $Al_4C_3$	47
II.4.2.1 Enthalpie standard de formation	47
II.4.2.1.1 Vue d'ensemble	47
II.4.2.1.2 Revue critique des données issues de la littérature	50
II.4.2.2 Incréments enthalpiques, capacité thermique et entropie standard de formation	54
II.4.2.2.1 Vue d'ensemble	54
II.4.2.2.2 Revue critique des données issues de la littérature	56
II.4.3 Données relatives aux équilibres entre phases	57
II.4.3.1 Solubilité du carbone dans l'aluminium	57
II.4.3.1.1 Vue d'ensemble	57
II.4.3.1.2 Revue critique des données issues de la littérature	59
II.4.3.2 Température de décomposition de $Al_4C_3$	66
II.4.3.2.1 Vue d'ensemble	66
II.4.3.2.2 Revue critique des résultats de la littérature	68
II.4.4 Applications	71
<b>II.5 Le ternaire Al-C-Mg</b>	<b>72</b>
II.5.1 Phases en présence et données disponibles	72
II.5.2 Applications	74
<b>II.6 Notes de synthèse</b>	<b>75</b>

<b>Chapitre III Méthodologie expérimentale</b>	<b>79</b>
<b>III.1 Avant-propos</b>	<b>79</b>
<b>III.2 Considérations préliminaires</b>	<b>82</b>
III.2.1 Aspect volatil du magnésium	82
III.2.2 Aspect réactif du magnésium	85
III.2.2.1 Problématique de l'oxydation	85
III.2.2.2 Choix des matériaux pour les creusets et contenants	86
III.2.3 Aspect hydrolysable des carbures du système Al-C-Mg	95
<b>III.3 Tentatives de synthèses en creuset graphite et tube en fer</b>	<b>96</b>
<b>III.4 Développement d'un montage en creusets scellés en Ta et W</b>	<b>99</b>
III.4.1 Les avantages des creusets scellés	99
III.4.2 Dimensionnement mécanique des creusets	101
III.4.3 Scellement des creusets et ses limites	106
III.4.3.1 Dispositif expérimental	106
III.4.3.2 Les limites expérimentales	109
III.4.4 Problématique de la contamination au cuivre lors des soudures	111
III.4.5 Problématique de la réactivité des échantillons avec les creusets	113
III.4.6 Scellement d'ampoules en quartz	116
<b>III.5 Extraction de <math>\text{Al}_2\text{MgC}_2</math> par évaporation de la matrice</b>	<b>118</b>
III.5.1 Dispositif et conditions expérimentales	118
III.5.2 Sélection des conditions expérimentales	120
<b>III.6 Détails expérimentaux</b>	<b>123</b>
III.6.1 Matières premières	123
III.6.1.1 Poudres	123
III.6.1.2 Creusets	125
III.6.2 Préparation des échantillons	126
III.6.3 Traitements thermiques	127
III.6.3.1 En four radiant	127
III.6.3.2 En four à induction	129

<b>III.7 Détails des caractérisations</b>	<b>131</b>
III.7.1 MEB-EDS	131
III.7.2 DRX sur monocristal	133
III.7.3 Analyse thermique simple	134
III.7.4 Analyses thermiques différentielles	135
III.7.5 Analyses calorimétriques	137
<b>Chapitre IV Méthodologie computationnelle</b>	<b>139</b>
<b>IV.1 Modélisation thermodynamique</b>	<b>139</b>
IV.1.1 Modélisation de l'énergie de Gibbs des phases	139
IV.1.1.1 Considérations générales	139
IV.1.1.2 Le cas des phases de composition fixe	141
IV.1.1.3 Le cas des solutions	144
IV.1.1.3.1 Introduction au "Compound Energy Formalism"	144
IV.1.1.3.2 Le cas d'une solution de substitution à un réseau unique	147
IV.1.1.3.3 Le cas d'un composé $(A,B)_n(C,D)_m$	152
IV.1.2 Sélection des données et évaluation des paramètres, des incertitudes et des poids	154
<b>IV.2 Calculs DFT</b>	<b>157</b>
IV.2.1 Intérêt des calculs DFT pour cette étude	157
IV.2.2 Bases théoriques	159
IV.2.3 Choix de la fonctionnelle et corrections des calculs	164
IV.2.4 Détails des calculs	168
<b>Chapitre V Résultats et discussion</b>	<b>171</b>
<b>V.1 Le système binaire Al-C</b>	<b>171</b>
V.1.1 Résultats expérimentaux	171
V.1.1.1 Données relatives à la phase $Al_4C_3$	171
V.1.1.1.1 Structure cristallographique issue des calculs DFT	171
V.1.1.1.2 Densité d'états vibrationnels et largeur de bande interdite	172
V.1.1.1.3 Capacité thermique et entropie standard de formation	173
V.1.1.1.4 Enthalpie standard de formation	175
V.1.1.2 Données relatives aux équilibres entre phases	177
V.1.1.2.1 Température de décomposition de $Al_4C_3$	177

V.1.2 Modélisation thermodynamique _____	181
V.1.2.1 Choix des modèles thermodynamiques et des sous-systèmes _____	181
V.1.2.2 Sélection des données et évaluation des paramètres, des incertitudes et des poids _____	182
V.1.2.3 Résultats de la modélisation _____	188
V.1.2.3.1 Incréments enthalpiques et capacité thermique de $\text{Al}_4\text{C}_3$ _____	188
V.1.2.3.2 Entropie et enthalpie standard de formation de $\text{Al}_4\text{C}_3$ _____	190
V.1.2.3.3 Le diagramme de phase Al-C _____	192
V.1.2.3.4 Paramètres thermodynamiques _____	195
<b>V.2 Le système ternaire Al-C-Mg _____</b>	<b>198</b>
V.2.1 Résultats expérimentaux _____	198
V.2.1.1 Données relatives à la phase T2- $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ _____	198
V.2.1.1.1 Synthèse de la phase _____	198
V.2.1.1.2 Extraction de la phase par évaporation de la matrice _____	201
V.2.1.1.3 Structure cristallographique expérimentale et issue des calculs DFT ____	203
V.2.1.1.4 Densité d'états vibrationnels et largeur de bande interdite _____	208
V.2.1.1.5 Capacité thermique et entropie standard de formation _____	209
V.2.1.1.6 Enthalpie standard de formation _____	211
V.2.1.2 Données relatives à la phase T1- $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ _____	212
V.2.1.3 Données relatives aux end-members de la solution de Mg dans $\text{Al}_4\text{C}_3$ _____	213
V.2.1.3.1 Enthalpie standard de formation des potentiels end-members _____	213
V.2.1.4 Données relatives aux équilibres entre phases _____	214
V.2.1.4.1 Température de décomposition de $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ _____	214
V.2.1.4.2 Données diagrammatiques _____	220
V.2.2 Modélisation thermodynamique _____	222
V.2.2.1 Choix des modèles thermodynamiques et des sous-systèmes _____	222
V.2.2.2 Évaluation des paramètres et sélection des données, des incertitudes et des poids _____	224
V.2.2.3 Résultats de la modélisation _____	228
V.2.2.3.1 Capacité thermique et entropie standard de formation de $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ _____	228
V.2.2.3.2 Enthalpie standard de formation de $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ et du end-member $\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{C}_3$	229
V.2.2.3.3 Données relatives aux équilibres entre phases _____	230
V.2.2.3.4 Paramètres thermodynamiques _____	235

<b>Chapitre VI Conclusions et perspectives</b>	<b>237</b>
<b>VI.1 Conclusions</b>	<b>237</b>
<b>VI.2 Perspectives</b>	<b>242</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>247</b>
<b>Annexe A - Plan du dispositif de scellement des creusets</b>	<b>281</b>
<b>Annexe B - Plans du dispositif de scellement d'ampoules</b>	<b>283</b>

## Liste des tables

Table I.1 – Propriétés atomiques et cristallines du magnésium non allié _____	1
Table I.2 – Propriétés physiques du magnésium non allié _____	2
Table I.3 – Propriétés mécaniques du magnésium non allié _____	3
Table I.4 – Coût massique de matériaux de structure courants _____	4
Table I.5 – Potentiel standard des différents métaux usuels en volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène _____	12
Table I.6 – Conditions expérimentales et résultats issus de la littérature sur l'affinement des alliages Mg-Al par inoculation de carbone _____	19
Table I.7 – Structures cristallines du Mg primaire et de ses potentiels nucléants _____	22
Table I.8 – Énergies interfaciales entre le magnésium primaire et le magnésium liquide ou les carbures du système Al-C-Mg comme calculées dans la littérature _____	23
Table II.1 – Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des réactions invariantes du système Al-Mg _____	39
Table II.2 – Enthalpies standard de formation de $Al_4C_3$ issues de la littérature comparées aux résultats des précédentes modélisations du système Al-C _____	49
Table II.3 – Matériaux, creusets, et atmosphère comme décrits dans la littérature concernant les mesures de solubilité du carbone dans l'aluminium _____	60
Table II.4 – Gamme de température étudiée, temps de maintien et méthode de mesure de la température utilisés comme décrits dans la littérature concernant les mesures de solubilité du carbone dans l'aluminium _____	60
Table II.5 – Évaporation de l'aluminium observée, conditions de refroidissement utilisée, et méthode de mesure de la composition comme décrits dans la littérature concernant les mesures de solubilité du carbone dans l'aluminium _____	61
Table II.6 – Température de décomposition de $Al_4C_3$ issue de la littérature comparée aux résultats des modélisations les plus récentes du système Al-C _____	67



Table II.7 – Détails expérimentaux des mesures issues de la littérature de la température de décomposition de $Al_4C_3$ _____	68
Table III.1 – Caractéristiques des poudres utilisées _____	123
Table III.2 – Pureté et prix des composants des creusets en Ta et W _____	125
Table III.3 – Procédure de polissage des échantillons avant les observations MEB. Le lubrifiant Reflex LUB ne contient pas d'eau et a été fourni par la société Presi. ____	131
Table IV.1 – Paramètres de maille du graphite _____	165
Table IV.2 – Enthalpie de la réaction de transformation du graphite en diamant __	166
Table V.1 – Comparaison des paramètres de maille de $Al_4C_3$ (groupe d'espace R-3m) exprimés dans le système hexagonal expérimentaux et calculés _____	171
Table V.2 – Comparaison des positions atomiques de $Al_4C_3$ (groupe d'espace R-3m) exprimées dans le système hexagonal expérimentales et calculés _____	171
Table V.3 – Énergie à l'état fondamental et correction ZPE calculées pour $Al_4C_3$ et ses composants, incréments enthalpiques calculés et issus de la littérature et enthalpie standard de formation de $Al_4C_3$ _____	175
Table V.4 – Incertitudes utilisées lors de l'optimisation du binaire Al-C _____	185
Table V.5 – Cas particulier où un poids différent de 1 a été sélectionné lors de l'optimisation du binaire Al-C _____	187
Table V.6 – Entropie et enthalpie standard de formation de $Al_4C_3$ calculées suite à la modélisation du système Al-C comparées aux résultats de la littérature, aux calculs DFT menés dans cette étude et aux précédentes modélisations _____	190
Table V.7 – Paramètres thermodynamiques du système Al-C donnés sous la forme $A + BT + C\ln(T) + DT^2 + ET^{-1} + FT^3$ en $J.mol^{-1}$ _____	195
Table V.8 – Caractérisation EDS de la composition des phases formées dans une échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m ayant subi un traitement isotherme à 1273 K (1000°C) pendant 240 heures. Des standards de Al, de Mg et de carbone vitreux ont été utilisés. La composition de la phase T2- $Al_2MgC_2$ a été déterminée statistiquement à	

partir de 19 mesures indépendantes et est donnée dans un seuil de confiance de 95%.

_____	199
Table V.9 – Informations relatives à la détermination de la structure de T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub>	_____ 203
Table V.10 – Position des atomes dans la structure de T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub> et coefficients d'agitation thermique	_____ 204
Table V.11 – Distances en Å et angles en ° dans la structure de T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub>	_____ 204
Table V.12 – Comparaison de la structure de T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub> déterminée par diffraction des rayons-X sur monocristal et par le calcul DFT dans cette étude avec les résultats issus d'affinement Rietveld de diffractogrammes de poudre de la littérature	_____ 206
Table V.13 – Énergie à l'état fondamental et correction ZPE calculées pour T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub> et ses composants, incréments enthalpiques calculés et issus de la littérature et enthalpie standard de formation de Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub>	_____ 211
Table V.14 – Énergie à l'état fondamental et enthalpie standard de formation des potentiels end-members de la solution de Mg dans Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> calculés avec la fonctionnelle SCAN	_____ 213
Table V.15 – Composition des échantillons et nature des phases formées lors d'un traitement thermique de 240 heures à 1273 K (1000°C)	_____ 221
Table V.16 – Incertitudes utilisées pour chacune des données lors de l'optimisation du ternaire Al-C-Mg	_____ 226
Table V.17 – Paramètres thermodynamiques du système Al-C donnés sous la forme A + BT + CTln(T) + DT <sup>2</sup> + ET <sup>-1</sup> + FT <sup>3</sup> en J.mol <sup>-1</sup>	_____ 235



## Liste des figures

Figure I.1 – Masse volumique de divers matériaux de structure usuels _____	5
Figure I.2 – Diagramme d'Ashby pour le design de structure légères et résistance comportant le magnésium ainsi que divers matériaux de structure _____	10
Figure I.3 – Microstructure d'échantillons solidifiés dans les mêmes conditions de refroidissement à partir de 1003 K (730°C) de (a) magnésium non allié présentant une taille de grain moyenne de 750 $\mu\text{m}$ et (b) Mg-0.56Zr %m. présentant une taille de grain moyenne de 50 $\mu\text{m}$ _____	15
Figure I.4 – La partie riche en magnésium du diagramme Mg-Zr entre 920 et 930 K (647 – 657°C) _____	16
Figure I.5 – Microstructure d'un alliage Mg-3Al %m (a) sans traitement et (b) après inoculation de 0.2 %m de carbone à 1033 K (760°C) pendant 10 minutes _____	17
Figure I.6 – Coupe isotherme du diagramme Al-C-Mg déterminée expérimentalement à 1000 K _____	26
Figure I.7 – Coupe isotherme du diagramme Al-C-Mg calculée à 1000 K _____	26
Figure II.1 – Le diagramme Al-Mg _____	37
Figure II.2 – Le diagramme C-Mg calculé à 1 bar de pression _____	43
Figure II.3 – Le liquidus C-Mg calculé à 1 bar de pression _____	43
Figure II.4 – Le diagramme Al-C _____	46
Figure II.5 – La solubilité à l'état solide du carbone dans l'aluminium _____	46
Figure II.6 – Enthalpies standard de formation de $\text{Al}_4\text{C}_3$ issues de la littérature comparées aux résultats des précédentes modélisations du système Al-C _____	48
Figure II.7 – Pressions de décomposition selon l'équilibre $\text{Al}_4\text{C}_3 = 4\text{Al}_{(g)} + 3\text{C}$ issues de la littérature comparées aux résultats des précédentes modélisations du système Al-C _____	48
Figure II.8 – Capacité thermique de $\text{Al}_4\text{C}_3$ issue de la littérature comparée aux résultats des précédentes modélisations du système Al-C _____	55

Figure II.9 – Incréments enthalpiques de $Al_4C_3$ issus de la littérature comparés aux résultats des précédentes modélisations du système Al-C _____	55
Figure II.10 – Liquidus dans la gamme 1700-3000K issu de la littérature comparés aux résultats des deux modélisations les plus récentes du système Al-C _____	58
Figure II.11 – Liquidus dans la gamme 1200-1300K issu de la littérature comparé aux résultats des deux modélisations les plus récentes du système Al-C _____	58
Figure II.12 – Coupe isotherme du diagramme Al-C-Mg déterminée expérimentalement à 1000 K (727°C) _____	72
Figure III.1 – La composition 70Mg – 19Al – 11C %m représentée sur la section isotherme déterminée à 1000 K (727°C) par Viala et al. _____	80
Figure III.2 – Pression de vapeur saturante d'une composition 70Mg – 19Al – 11C %m calculée avec la base de données présentée Section 1.1 _____	82
Figure III.3 – Pression de vapeur saturante du magnésium et de l'aluminium selon _____	83
Figure III.4 – Quantité de magnésium à fournir pour alimenter la phase vapeur en $g.m^{-3}$ pour une composition 70Mg – 19Al – 11C %m calculée avec la base de données présentée Section 1.1 _____	84
Figure III.5 – Réactivité entre des vapeurs de magnésium s'échappant des porosités d'un creuset graphite et une ampoule en quartz de 1.5 mm d'épaisseur après 15 heures à 1000 K _____	85
Figure III.6 – Activités de l'aluminium et du magnésium en fonction de la température dans divers liquides Mg-Al selon la base de données du COST507 _____	87
Figure III.7 – Le diagramme Fe-Mg _____	89
Figure III.8 – Le diagramme Al-Fe _____	89
Figure III.9 – Le diagramme Mg-Ta _____	91
Figure III.10 – Le diagramme Al-Ta _____	91
Figure III.11 – Le diagramme C-Ta _____	92
Figure III.12 – Le diagramme Mg-W _____	93

Figure III.13 – Le diagramme Al-W	93
Figure III.14 – Le diagramme C-W	94
Figure III.15 – Montages expérimentaux utilisés par Viala et al.	96
Figure III.16 – L'oxydation et la nitruration de morceaux d'alliage GA6Z1 après environ 2 jours à 1000 K	98
Figure III.17 – Dététrage en magnésium d'un échantillon de composition 70Mg – 19Al – 11C dans un volume caractéristique des creusets de 0.226 cm <sup>3</sup> calculé avec la base de données présentée Section 1.1	99
Figure III.18 – Pression au sein des creusets scellés sous 0.065 MPa d'argon contenant un échantillon de composition 70Mg – 19Al – 11C. La pression d'équilibre est calculée avec la base de données présentée Section 1.1 et celle de Ar par une loi des gaz parfaits.	102
Figure III.19 – Contrainte en fonction de la température dans les creusets en Ta et W comparée aux critères de rupture et aux observations expérimentales	104
Figure III.20 – Images de creusets scellés en Ta ayant cédé sous la pression. (a) Un creuset scellé avant traitement thermique, (b) un creuset de 0.25 mm d'épaisseur contenant un échantillon Al-C-Mg ayant cédé sous 8 bar de pression à 1593 K (1320°C), (c) un creuset de 0.5 mm d'épaisseur contenant un échantillon Al-C-Mg ayant cédé sous 14 bar de pression à 1752 K (1479°C) et (d) un creuset de 1 mm d'épaisseur contenant un échantillon Cr-Mg ayant cédé sous 41 bar de pression à 2094 (1821°C) K	105
Figure III.21 – Le dispositif expérimental de scellement de creuset	107
Figure III.22 – Composants d'un creuset scellé	107
Figure III.23 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C contaminé par du cuivre	112
Figure III.24 – L'interface entre un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m et un creuset Ta après un traitement thermique de 30 min à 1635 K	114
Figure III.25 – La microstructure d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m après un traitement thermique de 30 min à 1635 K en creuset Ta	114

Figure III.26 – Creusets en Ta oxydés après un traitement thermique à 1273 K pendant 260 heures dans une ampoule en quartz comportant une fuite _____	116
Figure III.27 – Le dispositif expérimental de scellement d'ampoule en quartz _____	117
Figure III.28 – Schéma du dispositif expérimental d'évaporation de matrice Mg-Al	118
Figure III.29 – Le dispositif expérimental d'évaporation de matrice Mg-Al avant d'introduire le tube en acier dans le four radiant _____	118
Figure III.30 – Temps nécessaire pour évaporer le magnésium présent dans un échantillon type en fonction de la température suivant deux hypothèses différentes _____	122
Figure III.31 – Diffractogramme de poudre corrigé de la poudre de $Al_4C_3$ comparé à la fiche de référence 00-035-0799 _____	124
Figure III.32 – Photographie d'une série expérimentale avant synthèse à 1273 K (1000°C) _____	127
Figure III.33 – Photographie de creusets en Ta suite à un traitement thermique de 240 heures à 1273 K en ampoule scellée et une trempe à l'eau _____	127
Figure III.34 – Le dispositif expérimental de traitements thermiques en four à induction _____	130
Figure IV.1 – Différentes contributions à l'énergie de Gibbs d'une solution $\theta (A,B)_1C_1$ . Une température de 298 K a été sélectionnée. A cette température, l'énergie de Gibbs du end-member $A_1C_1$ est de $-2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et celle du end-member $B_1C_1$ est de $-10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Un paramètre d'interaction régulier ${}^0L_{A,B:C}$ de $-10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ représente des interactions attractives entre les deux éléments au sein de la structure à cette température. ____	144
Figure IV.2 – Dépendance en composition de la contribution à ${}^{ex}G$ des paramètres d'interactions binaires de différents ordres pour une solution (A, B) et une valeur arbitraire de ${}^vL_{A,B} = 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ _____	148
Figure IV.3 – Quatre méthodes géométriques pour estimer les propriétés du ternaire à partir des binaires _____	150

Figure IV.4 – Résultats de l'optimisation fictive d'une capacité thermique constante avec la température. (a) Les points vides ont la même incertitude et le même poids que les points pleins. (b) Les points vides ont une incertitude deux fois moins importante et le même poids que les points pleins. (c) Les points vides ont la même incertitude et un poids deux fois plus important que les points pleins. _____	155
Figure IV.5 – La structure de la phase $Al_4C_3$ _____	164
Figure IV.6 – La structure de la phase T2- $Al_2MgC_2$ (cf. Section V.2.1.1.3) _____	164
Figure V.1 – Densité d'états vibrationnels calculée pour une maille élémentaire de $Al_4C_3$ _____	172
Figure V.2 – Capacité thermique de la phase $Al_4C_3$ déterminée expérimentalement et par le calcul DFT dans cette étude comparée aux résultats de la littérature _____	173
Figure V.3 – Enthalpie standard de formation de $Al_4C_3$ obtenue dans cette étude comparées aux résultats issus de la littérature _____	176
Figure V.4 – Résultats de l'analyse thermique sur un échantillon de 1.93 g de $Al_4C_3$ _____	177
Figure V.5 – Diffractogramme d'un échantillon massif de $Al_4C_3$ synthétisé au four à arc à partir des éléments avant l'analyse thermique _____	179
Figure V.6 – Diffractogramme de poudre de l'échantillon de $Al_4C_3$ synthétisé au four à arc à partir des éléments après l'analyse thermique. Les comptages non indexés observés entre 10 et 30 °2θ sont dus à la présence d'un film de polyimide en Kapton servant à protéger l'échantillon de l'hydrolyse. _____	179
Figure V.7 – Incréments enthalpiques de la phase $Al_4C_3$ calculés suite à la modélisation du système Al-C comparés aux résultats de la littérature et de la précédente modélisation de Gröbner et al. _____	188
Figure V.8 – Capacité thermique de la phase $Al_4C_3$ calculée suite à la modélisation du système Al-C comparée aux résultats de la littérature et des précédentes modélisations _____	189
Figure V.9 – Pression d'équilibre de Al au-dessus de $Al_4C_3$ calculée suite à la modélisation du système Al-C comparée aux résultats de la littérature des précédentes modélisations _____	191



Figure V.10 – Le diagramme de phase Al-C issu de la modélisation thermodynamique comparé avec les données diagrammatiques issues de la littérature _____	192
Figure V.11 – Liquidus et température de décomposition de $Al_4C_3$ selon les différentes modélisations du système Al-C _____	193
Figure V.12 – Liquidus à basse température selon les différentes modélisations du système Al-C comparé aux données issues de la littérature _____	194
Figure V.13 – Enthalpie de mélange de Al et de C dans le liquide selon les différentes modélisations du système Al-C _____	196
Figure V.14 – Entropie de mélange de Al et de C dans le liquide selon les différentes modélisations du système Al-C _____	197
Figure V.15 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m ayant subi un traitement isotherme à 1273 K (1000°C) pendant 240 heures. La microstructure est caractérisée par des cristaux de $T2-Al_2MgC_2$ (en gris, forme rectangulaire ou hexagonale), du graphite (en noir), d'une matrice 97.7Mg – 2.3Al %m (en gris clair) et de particules de MgO (en gris foncé, bords arrondis). _____	199
Figure V.16 – Analyse d'une image MEB d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m ayant subi un traitement isotherme à 1273 K (1000°C) pendant 240 heures. La matrice apparaît en bleu, la phase $T2-Al_2MgC_2$ en jaune, le graphite en rouge et le début de l'hydrolyse des cristaux de $T2-Al_2MgC_2$ en vert. _____	200
Figure V.17 – Image par microscopie optique de cristaux de $T2-Al_2MgC_2$ obtenus suite à l'évaporation de la matrice _____	202
Figure V.18 – Structure cristalline de $T2-Al_2MgC_2$ . L'environnement de Al, C et Mg ainsi que l'agencement des groupements entre Al et C sont mis en évidence par des polyèdres. _____	205
Figure V.19 – Densité d'états vibrationnels calculée pour une maille élémentaire de $T2-Al_2MgC_2$ _____	208
Figure V.20 – Capacité thermique mesurée par DSC et calculée de la phase $T2-Al_2MgC_2$ _____	210

Figure V.21 – Résultats de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m précédemment traité thermiquement 240 heures à 1273 K (1000°C)	214
Figure V.22 – Résultats de l'analyse gravimétrique d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m précédemment traité thermiquement 240 heures à 1273 K (1000°C)	215
Figure V.23 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure suite à l'analyse thermique des échantillons de composition 70Mg – 19Al – 11C %m précédemment traités thermiquement à 1273 K (1000°C) pendant 240 heures	216
Figure V.24 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'un cristal résiduel de $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ au sein d'un cristal de $\text{Al}_4\text{C}_3$ suite à l'analyse thermique des échantillons de composition 70Mg – 19Al – 11C %m précédemment traités thermiquement à 1273 K (1000°C) pendant 240 heures	217
Figure V.25 – Résultats de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m précédemment traité thermiquement 240 heures à 1273 K (1000°C) puis dont la matrice a été évaporée	219
Figure V.26 – Capacité thermique de la phase $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ calculée suite à la modélisation du système Al-C-Mg comparée aux résultats des calculs DFT	228
Figure V.27 – Comparaison entre les coupe isothermes à 1000 K (727°C) du diagramme Al-C-Mg obtenues suite à la modélisation du ternaire et déterminée expérimentalement par Viala et al.	231
Figure V.28 – Section isotherme du système Al-C-Mg calculée à 1550 K (1277°C). Le point de composition 70Mg – 19Al – 11C %m passé en analyse thermique est indiqué par une croix jaune sur le diagramme.	232
Figure V.29 – Variations enthalpiques au sein d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m en regard des résultats d'analyse thermique sur un échantillon de même composition	232
Figure V.30 – Évolution avec la température de la teneur en Mg dans la phase $\text{Al}_4\text{C}_3$ selon la modélisation thermodynamique du système Al-C-Mg menée dans cette étude	233

Figure V.31 – Section isotherme du système Al-C-Mg calculée à 500 K (227°C).	234
Figure V.32 – Section isotherme du système Al-C-Mg calculée à 2200 K (1927°C)	234
Figure VI.1 – Représentation de la surface du liquidus Al-C-Mg et du chemin d'évolution de la composition du liquide d'un alliage 91Mg–9Al %m inoculé par 0.5 %m de carbone	240
Figure VI.2 – Solidification dans les conditions de Scheil-Gulliver d'un alliage 91Mg – 9Al %m inoculé par 0.5 %m de carbone	240
Figure VI.3 – Le diagramme Mg-Mn	246
Figure VI.4 – Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon 50Mg – 50Mn %at traité thermiquement à 1573 K (1300°C) 30 min en creuset Ta avant d'être trempé	246

## Liste des sigles et des abréviations

ATD – Analyse thermique différentielle

DFT – Density functional theory

DRX – Diffraction des rayons-X

EDS – Energy dispersive X-ray spectroscopy

GGA – Generalized gradient approximations

MEB – Microscopie électronique à balayage

SCAN - Strongly Constrained and Appropriately Normed

Dans les tables et les figures, les références bibliographiques, qui sont notées dans le texte sous la forme (Nom, date), sont référencées suivant les trois premières lettres du nom du premier auteur et par les deux derniers chiffres de la date.



# Chapitre I Contexte industriel et scientifique de l'étude

## I.1 Vers une démocratisation du magnésium et ses alliages?

### I.1.1 Les propriétés du magnésium

Reconnu comme un élément en 1755 par Joseph Blake, le magnésium, au même titre que le manganèse, tire son nom de l'ancienne préfecture grecque de la région de Thessalie, Magnesia.

Les propriétés atomiques et cristallographiques du magnésium sont présentées Table I.1. La structure cristallographique stable du magnésium à température ambiante est une structure hexagonale compacte (HCP) dont le ratio des paramètres de maille  $c/a$  de 1.624 est très proche de la valeur théorique de 1.633 (Friedrich *et al.*, 2006).

Table I.1 – Propriétés atomiques et cristallines du magnésium non allié selon (Avedesian *et al.*, 1999; Cayron *et al.*, 1999; Friedrich *et al.*, 2006; Gupta *et al.*, 2011)

Propriétés atomiques et cristallographiques

Symbole	Mg
Groupe	Métaux alcalino-terreux
Numéro atomique	12
Masse atomique	24.3050
Diamètre atomique	0.320 nm
Volume molaire	$14.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Configuration électronique	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$
Valence	2
Structure cristalline	Hexagonale compacte
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$
Paramètre de maille $a$ à 293 K (20°C)	0.32092 nm
Paramètre de maille $c$ à 293 K (20°C)	0.52105 nm
Ratio des paramètres de maille $c/a$ à 293 K (20°C)	1.6236

## Chapitre I – Contexte industriel et scientifique de l'étude

Les propriétés physiques intrinsèques au magnésium sont présentées Table I.2. Il est intéressant de noter pour la suite de l'étude le point d'ébullition relativement bas du magnésium.

Table I.2 – Propriétés physiques du magnésium non allié selon (Avedesian *et al.*, 1999; Friedrich *et al.*, 2006; Gupta *et al.*, 2011)

Propriétés physiques	
Masse volumique à 293 K (20°C)	1.738 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	923 K (650°C)
Point d'ébullition	1363 K (1090°C)
Coefficient de dilatation thermique linéaire moyen	
de 293 à 373 K	26.1 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
de 293 à 473 K	27.1 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
de 293 à 573 K	28.0 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
de 293 à 673 K	29.0 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
de 293 à 773 K	29.9 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficient d'autodiffusion	
à 741 K (468°C)	4.4 x 10 <sup>-10</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
à 824 K (551°C)	3.6 x 10 <sup>-9</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
à 900 K (627°C)	2.1 x 10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Capacité thermique à pression constante à 293 K (20°C)	24.91 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (1.025 kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Enthalpie de fusion $\Delta H_{\text{fus}}$	8.75 - 9.16 kJ.mol <sup>-1</sup> (360 - 377 kJ.kg <sup>-1</sup> )
Enthalpie de vaporisation $\Delta H_{\text{vap}}$	125.2 - 131.2 kJ.mol <sup>-1</sup> (5150 - 5400 kJ.kg <sup>-1</sup> )
Enthalpie de sublimation $\Delta H_{\text{sub}}$	148.6 - 151.6 kJ.mol <sup>-1</sup> (6113 - 6238 kJ.kg <sup>-1</sup> )
Conductivité thermique à 300 K (27°C)	156 W m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Contraction volumique à la solidification	4.2 %

Enfin, les propriétés mécaniques du magnésium non allié sont présentées [Table I.3](#). Le magnésium non allié est relativement fragile, ceci étant une conséquence directe du nombre limité de systèmes de glissements de la structure hexagonale (cf. [Section I.1.3](#)). À titre de comparaison, l'allongement à la rupture de l'aluminium non allié peut atteindre 30 à 40% ([Warlimont et al., 2018](#)).

[Table I.3](#) – Propriétés mécaniques du magnésium non allié selon ([Avedesian et al., 1999](#); [Friedrich et al., 2006](#); [Gupta et al., 2011](#))

Propriétés mécaniques	Moulé au		Tôle	Tôle
	sable	Extrudé	laminée	recuite
Limite conventionnelle d'élasticité à 0.2% en tension en MPa	21	69-105	115-140	90-105
Limite conventionnelle d'élasticité à 0.2% en compression en MPa	21	34-55	105-115	69-83
Résistance à la traction en MPa	90	165-205	180-220	160-195
Dureté Brinell (charge de 500 kg, bille de 10 mm de diamètre)	30	-	45-47	40-41
Allongement à la rupture en % (longueur de référence de 50mm)	2-6	5-8	2-10	3-15
Module d'Young en GPa	44			
Coefficient de Poisson	0.35			



## I.1.2 Les points forts du magnésium et ses alliages

### I.1.2.1 Les qualités intrinsèques au magnésium

L'un des premiers atouts du magnésium réside dans sa relative abondance sur notre planète. En effet, il est le 8<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre, représentant environs 2.3% en masse de celle-ci (Railsback, 2017). On le trouve le plus souvent sous la forme de magnésite ( $MgCO_3$ ), de dolomite ( $MgCO_3.CaCO_3$ ), et de carnallite ( $KCl.MgCl_2.6H_2O$ ) (Kainer, 2003a). De surcroit, le magnésium est également le 3<sup>ème</sup> minéral le plus abondant dissout dans l'eau de mer, présent à un taux de 1.1  $kg.m^{-3}$  (Kainer, 2003a). Ceci fait du magnésium le seul métal de structure qu'il est possible d'extraire de la lithosphère comme des eaux marines (Pekgüteryüz *et al.*, 2013).

Le coût massique de divers matériaux de structure est présenté Table I.4. Si la production du magnésium est actuellement relativement chère en termes de rendement en masse par rapport aux autres métaux, l'effet inverse est constaté en termes de volume, le coût de production du magnésium pouvant alors même être comparable à celui des polymères (Kainer, 2003a). De plus, les procédés de production devraient évoluer vers une diminution de leurs coûts énergétiques dans les temps à venir, de nombreux projets allant dans cette direction ayant été menés récemment (Pekgüteryüz *et al.*, 2013).

Table I.4 -Coût massique de matériaux de structure courants selon (Callister *et al.*, 2010)

Matériau	Coût (en US\$/kg)
Aciers	0.90 – 5
Aluminium (non allié)	2.65 – 2.75
Magnésium (non allié)	3 – 3.30
Titane (non allié)	90 – 160
Composite à matrice epoxy renforcé de fibres de carbone (préimprégné)	49 – 725

Le principal avantage du magnésium réside dans sa faible densité, les matériaux à base de magnésium bénéficiant ainsi de propriétés mécaniques spécifiques intéressantes (cf. Section I.1.2.3). La masse volumique de divers matériaux de structure est présentée Figure I.1. Celle du magnésium représente approximativement un quart de celle des aciers, un tiers de celle du titane et deux tiers de celle de l'aluminium, faisant de l'alcalino-terreux le plus léger de tous les métaux de structure (Gupta *et al.*, 2011). En effet, la masse volumique du magnésium est même équivalente à celle des matériaux composites à matrice époxy renforcée de fibres de carbone (CFRP).

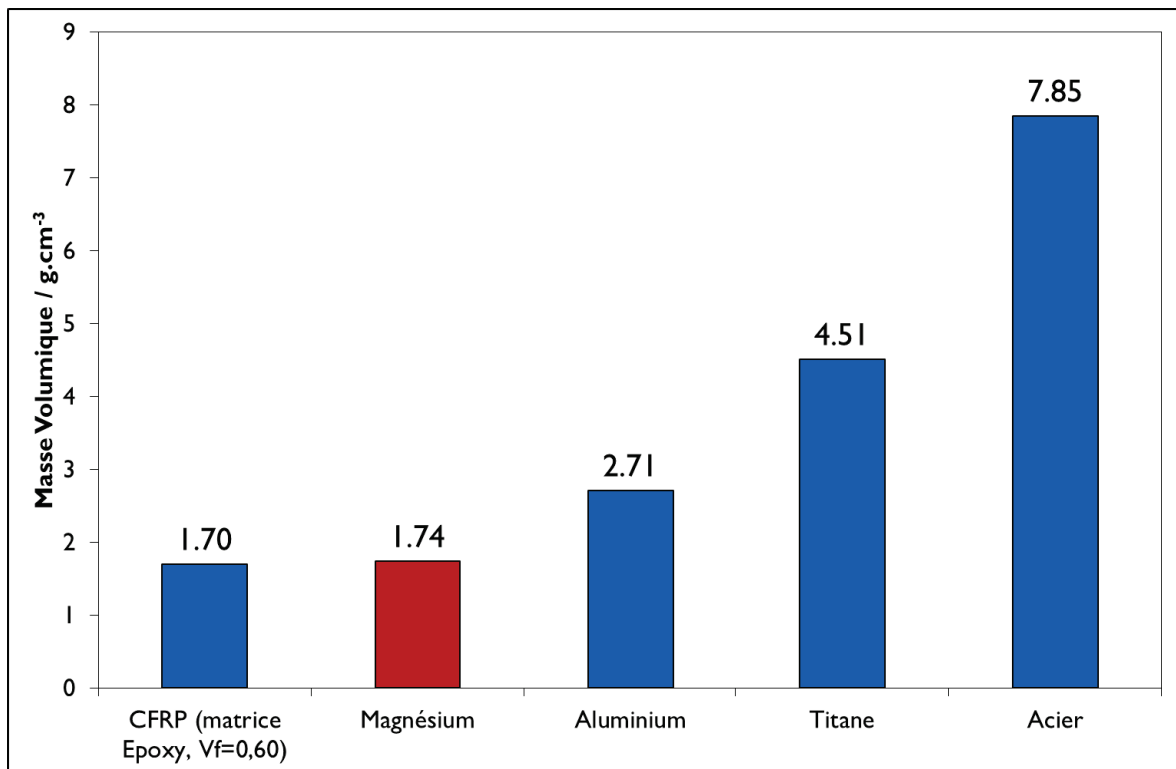


Figure I.1 – Masse volumique de divers matériaux de structure usuels selon (Friedrich *et al.*, 2006; Callister *et al.*, 2010)

### I.1.2.2 Les principaux éléments d'alliage du magnésium

Divers éléments sont utilisés de concert avec le magnésium afin d'en améliorer les propriétés.

Tout d'abord, l'aluminium est l'élément d'alliage le plus couramment utilisé avec le magnésium (Friedrich *et al.*, 2006). Son ajout améliore les propriétés mécaniques des alliages via un durcissement par solution solide à faibles taux et par précipitation de la phase  $\gamma$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> au-delà de 5.4%at. (Friedrich *et al.*, 2006). Les alliages Mg-Al sont discutés plus en détail Section II.2.2.

Le manganèse, ajouté en conjonction avec l'aluminium, améliore la limite élastique des alliages via la formation de précipités Al-Mn (Friedrich *et al.*, 2006) en plus d'améliorer leur résistance à la corrosion en piégeant les impuretés comme le fer (Robinson *et al.*, 1954; Lunder *et al.*, 1987) dans des phases d'intermétalliques Al-Mn-Fe (Juers, 2008).

L'ajout assez récent (Pekgüteryüz *et al.*, 2013) de strontium permet d'améliorer la résistance au fluage des alliages Mg-Al (Kunst *et al.*, 2009; Pekgüteryüz *et al.*, 2013) et Mg-Mn (Celikin *et al.*, 2012) par la précipitation de composés binaires et ternaires avec le magnésium et l'aluminium. De plus, dans le cadre du développement d'alliages de forgeage l'addition de Sr permet d'affiner les grains et de réduire la texture obtenue suites aux opérations de formage (Masoumi *et al.*, 2011).

Ensuite, le calcium améliore la résistance à l'inflammation du magnésium de façon significative (Pekgüteryüz *et al.*, 2013). Par ailleurs, l'ajout de calcium seul ne conduit pas à une amélioration significative des propriétés mécaniques. En effet, la solubilité maximale du calcium dans le magnésium est limitée à moins de 1%at. à l'état solide (Mezbahul-Islam *et al.*, 2014), et le durcissement par précipitation de la phase Mg<sub>2</sub>Ca est souvent négligeable étant donné la nature incohérente de l'interface entre cette phase et la matrice (Nie *et al.*, 1997; Oh-ishi *et al.*, 2009). Cependant, ajouté dans les alliages Mg-Al le calcium conduit à la formation de la phase Al<sub>2</sub>Ca améliorant la distribution des précipités et affinant la microstructure (Jiang *et al.*, 2015; Nagasivamuni *et al.*, 2015) en plus d'améliorer la résistance en fluage (Friedrich *et al.*, 2006) et à la corrosion des alliages (Juers, 2008).

L'ajout de silicium au magnésium conduit à la formation de la phase  $Mg_2Si$  stable à haute température et permettant une légère amélioration de la résistance en fluage des alliages Mg-Al (Yuan *et al.*, 2002; Cabibbo *et al.*, 2004). Cependant, cette phase  $Mg_2Si$  est également un site préférentiel pour l'initiation de la corrosion par piquûre en solution aqueuse (Beldjoudi *et al.*, 1993).

La formation de précipités stables et métastables entre le magnésium et le zinc entraîne un durcissement des alliages Mg-Zn suite à des traitements de vieillissements (Pekgülyüz *et al.*, 2013). L'addition en faible quantité d'argent et de calcium aux alliages Mg-Zn permet également un affinement de la distribution des précipités et une amélioration de l'efficacité des traitements de durcissement, les mécanismes derrière ce phénomène n'étant pas clairement définis (Mendis *et al.*, 2007).

L'ajout d'étain aux alliages conduit à la formation de la phase  $Mg_2Sn$  stable jusqu'à 1043 K (770°C). Si l'effet durcissant de cette phase suite aux traitements de vieillissement est limité (Sasaki *et al.*, 2006), l'addition au système Mg-Sn de Zn, de Cu, de Ag ou de Zr améliore la distribution des précipités et les propriétés mécaniques des alliages (Sasaki *et al.*, 2006, 2011). Malgré un potentiel intéressant pour les applications en fluage, le système Mg-Sn n'est pas encore la base d'une série d'alliage commercial (Pekgülyüz *et al.*, 2013).

Le lithium, soluble jusqu'à environ 18%at. (5.9%m.) dans le magnésium à l'état solide (Herbstein *et al.*, 1956) est le seul élément d'addition réduisant la densité des alliages (Friedrich *et al.*, 2006). Le lithium en solution solide entraîne une diminution du ratio des paramètres de maille a/c du magnésium (Herbstein *et al.*, 1956; Becerra *et al.*, 2009). De plus, des additions au-delà de 18%at. entraînent la formation d'une solution solide cubique centrée au dépend de la phase HCP, améliorant alors la ductilité des alliages (Friedrich *et al.*, 2006).

Le zirconium est considéré à l'heure actuelle comme l'affineur de grain le plus efficace pour le magnésium (Ali *et al.*, 2015). Les mécanismes et les limites de l'affinement de la microstructure des alliages de magnésium par le zirconium sont décrits plus en détail Section I.1.4.

Enfin, l'ajout de terres rares dans le magnésium a pour principal objectif l'amélioration du comportement en fluage des alliages grâce à la formation d'intermétalliques, comme les phases  $Mg_{12}Nd$ ,  $Mg_{12}Ce$ ,  $Mg_{41}Y_5$  ou  $Mg_{24}Y_5$ , venant épingler les joints de grain au niveau des jonctions triples (Pekgüteryüz *et al.*, 2013). L'ajout de zinc aux alliages Mg-RE permet d'améliorer le renforcement par précipitation de façon significative (Pekgüteryüz *et al.*, 2013), affinant la distribution des précipités comme ceci a été constaté pour les systèmes Mg-Gd-Zn (Nie *et al.*, 2005, 2008) ou Mg-Nd-Zn (Ma *et al.*, 2012; Sanaty-Zadeh *et al.*, 2015). Cependant, l'ajout de terres rares conduit à une augmentation significative du prix et de la masse volumique des alliages (King, 2007; Ali *et al.*, 2015), comme discuté plus en détail Section I.1.3.

Les principaux alliages industriels de magnésium comprennent les séries AZ (Mg-Al-Zn), AM (Mg-Al-Mn), AE (Mg-Al-RE), EZ (Mg-RE-Zn), ZK (Mg-Zn-Zr) et WE (Mg-RE-Zr) (Yang *et al.*, 2008).

### 1.1.2.3 Les promesses du magnésium et ses alliages

Tout d'abord les applications biomédicales du magnésium, dont le développement s'est intensifié depuis les années 2000, ont désormais atteint un stade de maturité avancé (Zheng, 2016). Le magnésium est le 4<sup>ème</sup> minéral le plus abondant dans le corps humain, sa présence y étant nécessaire afin d'en assurer le bon fonctionnement (Zheng, 2016). Ainsi, le magnésium et certains de ses alliages sont donc non seulement biocompatible, mais ils présentent en plus la faculté d'être complètement biodégradable lorsqu'ils sont implantés dans le corps humain et se dissolvent au fur et à mesure des processus de guérison (Zheng, 2016). De surcroît, la densité et le module de Young des alliages de magnésium se rapprochent de ceux des os du corps humain, limitant ainsi la réduction de la densité osseuse causée par le phénomène dit de "stress shielding" lors de leur utilisation en tant qu'implant (Zheng, 2016). Enfin, les alliages de magnésium sont compatibles avec les techniques d'imagerie médicale comme l'imagerie par résonance magnétique (IRM) où la tomographie, plus couramment appelée scanner (Zheng, 2016). Par conséquent, le magnésium est un excellent candidat pour répondre aux besoins des applications biomédicales. Néanmoins, cette étude se concentre sur les applications du magnésium en tant que matériau de structure, et bien que ses applications biomédicales représentent un axe de développement important elles ne seront pas discutées plus en détail par la suite.

Ensuite, les matériaux à base de magnésium présentent des propriétés mécaniques spécifiques très intéressantes, ceci étant une conséquence directe de la très faible densité de l'alcalino-terreux (cf. Section 1.1.2.1). Le diagramme d'Ashby (Granta Design Limited, 2018) présenté Figure 1.2 illustre la compétitivité des alliages de magnésium en termes de légèreté. Ceci représente un intérêt majeur dans le contexte technico-économique actuel où la réduction du poids dans le domaine des transports est un enjeu essentiel. En effet, les feuilles de route analysant les perspectives de développement du magnésium et ses alliages dressés au Japon (Kojima, 2000), en Allemagne (Kainer, 2003b), ainsi qu'au Royaume-Uni (King, 2005), s'accordent sur le fait que la démocratisation du magnésium en tant que matériau de structure repose sur l'accroissement de son utilisation dans l'industrie des transports. Or, depuis les années 2000 plusieurs leviers jouent en faveur du magnésium.

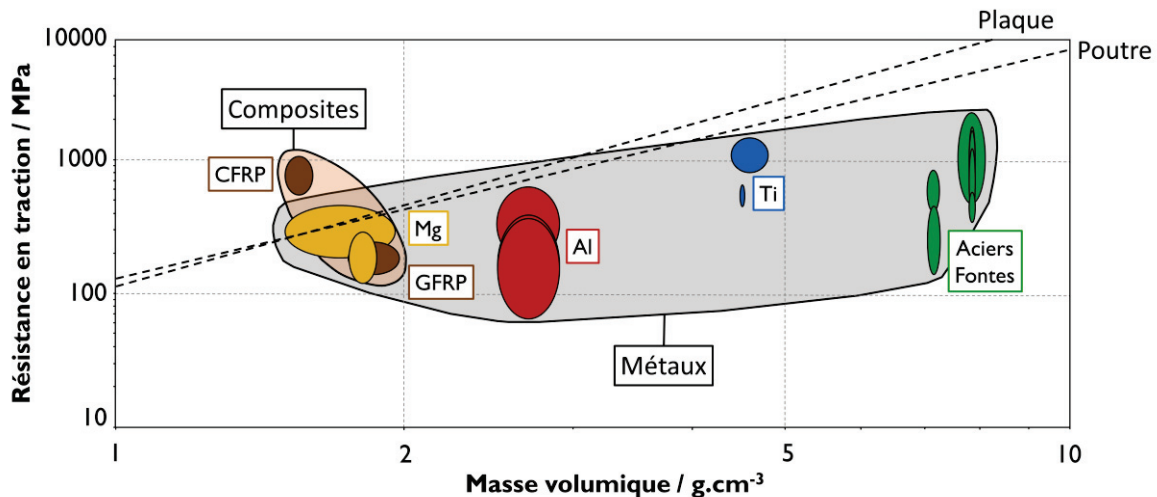


Figure I.2 – Diagramme d'Ashby pour le design de structure légères et résistance comportant le magnésium ainsi que divers matériaux de structure (Granta Design Limited, 2018). Les lignes en pointillés permettent de distinguer les matériaux les plus performants pour deux géométries et modes de sollicitation différents, les matériaux situés au-dessus de celles-ci présentant le meilleur compromis entre résistance et légèreté.

Tout d'abord, ledit marché des transports est sous pression pour réduire son empreinte environnementale. De manière générale, une réduction de 10% du poids d'un véhicule entraîne une économie de 5 à 10% de carburant (King, 2007), ce qui fait de l'allégement des structures une contrainte centrale dans les milieux de l'aéronautique et de l'automobile. Ensuite, des alliages à haute pureté résistants à la corrosion ont été développés. Il est bien connu que la présence d'impuretés de fer, de cuivre ou de nickel a des conséquences dramatiques sur la tenue en corrosion du magnésium et ses alliages (Lyman, 1961). Une meilleure connaissance des procédés de fabrication, ainsi que l'utilisation du manganèse pour piéger les éléments néfastes et élargir le seuil de tolérance des impuretés mentionnés ci-dessus dans les alliages ont permis d'améliorer leur tenue en corrosion. Ainsi, l'alliage moderne haute pureté AZ91C se corrode 30 fois moins rapidement que son homologue plus traditionnel AZ91E (Avedesian *et al.*, 1999). Enfin, le coût des alliages diminue grâce aux développements récents des procédés de réduction des minerais de magnésium à plus haut rendements (Pekgülyüz *et al.*, 2013) ainsi qu'à la commercialisation de magnésium à prix moindre par la Chine depuis les années 1990 (King, 2007).

### 1.1.3 Les freins à l'essor du magnésium


Des freins non négligeables limitent l'expansion du magnésium, qui de surcroît est en compétition directe avec l'industrie mature de l'aluminium et ses alliages. Dans un premier temps les freins intrinsèques au magnésium seront abordés, puis dans un second temps les freins liés aux propriétés mécaniques des alliages de magnésium.

En premier lieu, le coefficient de dilatation thermique du magnésium, 10% plus important que celui de l'aluminium, peut être un contre-argument à l'utilisation du magnésium et de ses alliages (Kainer, 2003a). En effet, lors de la solidification l'importante contraction volumique du magnésium conduit à la formation de porosités et cause par conséquent une diminution de la ténacité des alliages (Kainer, 2003a).

En second lieu, l'utilisation du magnésium est freinée par sa forte réactivité chimique. Le magnésium est le plus réducteur des métaux usuels comme présenté dans la Table I.5. Outre les préoccupations quant à la résistance à la corrosion, le caractère réducteur marqué du magnésium implique une potentielle combustion spontanée de celui-ci à l'air. En effet, l'enthalpie standard de formation de MgO est de -601.6 kJ/mol, et celle de Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> est de -461.08 kJ/mol (Lide *et al.*, 1996). La formation fortement exothermique de ces composés rend le métal inflammable à l'air. Cette inflammabilité peut poser problème tout au long du cycle de vie du magnésium. Les poudres fines de magnésium utilisées pendant les étapes d'élaboration sont pyrophoriques (Yuasa *et al.*, 2009), l'inflammabilité pose des problèmes de sécurité quant à l'utilisation du magnésium dans les applications aérospatiales (Czerwinski, 2014), et des explosions de poussières métalliques lors du recyclage durant des étapes de déchetages ont été reportées dans la littérature (Nifuku *et al.*, 2007). Il est difficile de mettre fin à la réaction de combustion du magnésium, l'ajout d'eau conduisant à la formation de dihydrogène et alimentant les flammes (Czerwinski, 2014). La solution pour arrêter la combustion consiste à supprimer le contact entre l'oxygène et le magnésium métallique avec un élément non-réactif comme de la poudre de chlorure de sodium (Czerwinski, 2014). La température d'inflammation à l'air du magnésium massif non allié se situe entre 905 et 908 K (632 – 635°C) (Avedesian *et al.*, 1999). Les températures d'inflammation du magnésium liquide à l'air varient de 793 K (520°C) pour les alliages les plus fusibles à 993 K (720°C) (Colombié, 2008).



Table I.5 – Potentiel standard des différents métaux usuels en volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène (Callister *et al.*, 2010)

	Demi-équation de réaction	Potentiel standard en V
Inerte (Cathodique)  Actif (Anodique)	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}$	+1.420
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0.800
	$\text{Cu}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0.340
	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0.136
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0.250
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0.403
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0.440
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0.763
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$	-1.662
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2.363

Ensuite, le magnésium est relativement fragile à température ambiante (cf. Table I.3), et par conséquent il se prête mal aux opérations de formage à froid (Kainer, 2003a). En effet, les quatre systèmes de glissements indépendants recensés au sein de la maille hexagonale du magnésium (Groves *et al.*, 1963) ne respectent pas les critères nécessaires pour permettre une déformation au sein des matériaux polycristallins HCP, soit la présence de cinq systèmes de glissements indépendants (Mises, 1928; Taylor, 1938). La faible ductilité du magnésium à basse température est donc une conséquence du nombre restreint de système de glissement de la structure hexagonale (Friedrich *et al.*, 2006). À des températures supérieures à 498 K de nouveaux plans de glissements s'activent et le magnésium présente alors un comportement plus ductile (Kainer, 2003b).

Enfin, le magnésium et ses alliages présentent une résistance en fluage insuffisante. Afin de réduire le poids des véhicules, le magnésium doit en pénétrer le moteur ainsi que les transmissions (King, 2007), l'exposant à des températures dépassant les limites de stabilité des alliages standards. Le développement d'alliages de magnésium basés sur l'utilisation de terres rares comme le gadolinium, le néodyme, le césium ou l'yttrium (King, 2007; Ali *et al.*, 2015) permettent d'obtenir des propriétés dont la tenue mécanique en température surpasse entre autres celles de l'aluminium et de ses alliages. Cependant, la teneur en terre rare dans ces alliages peut aller du pourcent à la quinzaine de pourcent massique (Ali *et al.*, 2015). Par conséquent, l'utilisation de terres rares présente deux défauts majeurs, le premier étant que de tels alliages peuvent coûter jusqu'à une dizaine de fois le prix des alliages commerciaux (King, 2007) et sont par conséquent limités à des applications hautes technologies, et le deuxième étant que la densité des terres rares peut aller jusqu'à éclipser la légèreté du magnésium (Ali *et al.*, 2015). Le développement d'un alliage haute température de référence compétitif avec les alliages d'aluminium reste donc une des priorités de la recherche sur le magnésium (King, 2007).

#### **I.1.4 Le développement d'alliages compétitifs via l'affinement des microstructures**

Une des alternatives les plus prometteuses pour développer des alliages de magnésium compétitifs sans avoir recours à l'utilisation de terres rares réside dans l'affinement de la microstructure des alliages (Ali *et al.*, 2015). En effet, la taille des grains a un effet considérable sur les propriétés mécaniques du magnésium, le coefficient de Hall-Petch de ce dernier étant environ quatre fois supérieur à celui de l'aluminium (King, 2007). Ceci serait lié à l'importance relative des joints de grains face au nombre limité de plans de glissement de la maille hexagonale (King, 2007). Ainsi un affinement de la taille des grains améliore notablement la plupart des propriétés des alliages de magnésium, notamment la limite élastique (Caceres *et al.*, 2011; Suresh *et al.*, 2011, 2013), la résistance en fluage (Bettles *et al.*, 2009), la ductilité et la résistance mécanique (Du *et al.*, 2008; Suresh *et al.*, 2011, 2013), ou encore la résistance face à la corrosion (Ralston *et al.*, 2010). De plus, le magnésium, de par sa structure hexagonale compacte, a la particularité de présenter un durcissement par écrouissage linéaire, contrairement à la plupart des métaux cubiques comme l'aluminium dont cette courbe est parabolique (StJohn *et al.*, 2013). Or, une microstructure fine a également une influence bénéfique sur des procédés comme l'extrusion (Barnett *et al.*, 2004) et le laminage (Wang *et al.*, 2011) des alliages, assurant alors une microstructure finale plus uniforme suite à la recristallisation secondaire.

A l'heure actuelle, l'ajout de zirconium est la solution la plus efficace (Ali *et al.*, 2015), bien que coûteuse (StJohn *et al.*, 2005), pour affiner la microstructure du magnésium. En effet, l'ajout de Zr dans les alliages ne contenant pas ou très peu de Al, de Mn, de Si ou de Fe entraîne un affinement de la taille moyenne des grains qui diminue alors de quelques millimètres à environ 50  $\mu\text{m}$  pour les vitesses de refroidissement les plus courantes (StJohn *et al.*, 2005) comme illustré Figure I.3.

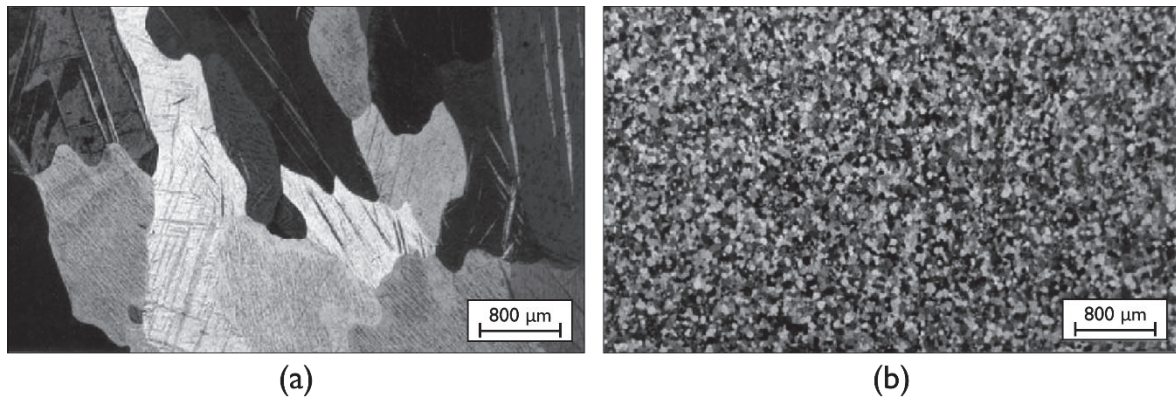


Figure I.3 – Microstructure d'échantillons solidifiés dans les mêmes conditions de refroidissement à partir de 1003 K (730°C) de (a) magnésium non allié présentant une taille de grain moyenne de 750  $\mu\text{m}$  et (b) Mg-0.56Zr %m. présentant une taille de grain moyenne de 50  $\mu\text{m}$  (Ma Qian *et al.*, 2002)

Les teneurs typiques en zirconium dans les alliages se situent dans une gamme allant de 1 à 3 %m (StJohn *et al.*, 2013). Un zoom sur la partie d'intérêt lors de la solidification du diagramme Mg-Zr évalué selon Hämmäläinen et al. (Hämmäläinen *et al.*, 1998) est présenté Figure I.4. La limite de solubilité du zirconium dans le magnésium liquide se situant à 0.45%<sub>m</sub> au niveau du palier eutectique, l'affinement de la microstructure du magnésium par le zirconium est régi à la fois par la présence de zirconium en tant que soluté et que précipité lors de la solidification (StJohn *et al.*, 2005).

D'une part, le zirconium présent en tant soluté dans le liquide est très susceptible de limiter la croissance des grains, alors régi par les cinétiques de diffusion du zirconium dans le liquide. De plus, l'addition de Zr engendre une zone de surfusion constitutionnelle en avant du front de solidification, favorisant la germination de nouveaux grains. En effet, le paramètre dit de "Growth Restriction Factor" communément utilisé pour quantifier cette susceptibilité est d'environ 4 à 250 fois plus élevé pour le zirconium que pour n'importe lesquels des autres éléments d'alliage du magnésium hormis le fer (StJohn *et al.*, 2005). Il est précisé que les mécanismes régissant l'affinement des microstructures par un élément présent en soluté sont les mêmes pour une solidification de nature péritectique (Maxwell *et al.*, 1975), comme pour le système Mg-Zr, que pour une solidification de nature eutectique (Glicksman, 2011).

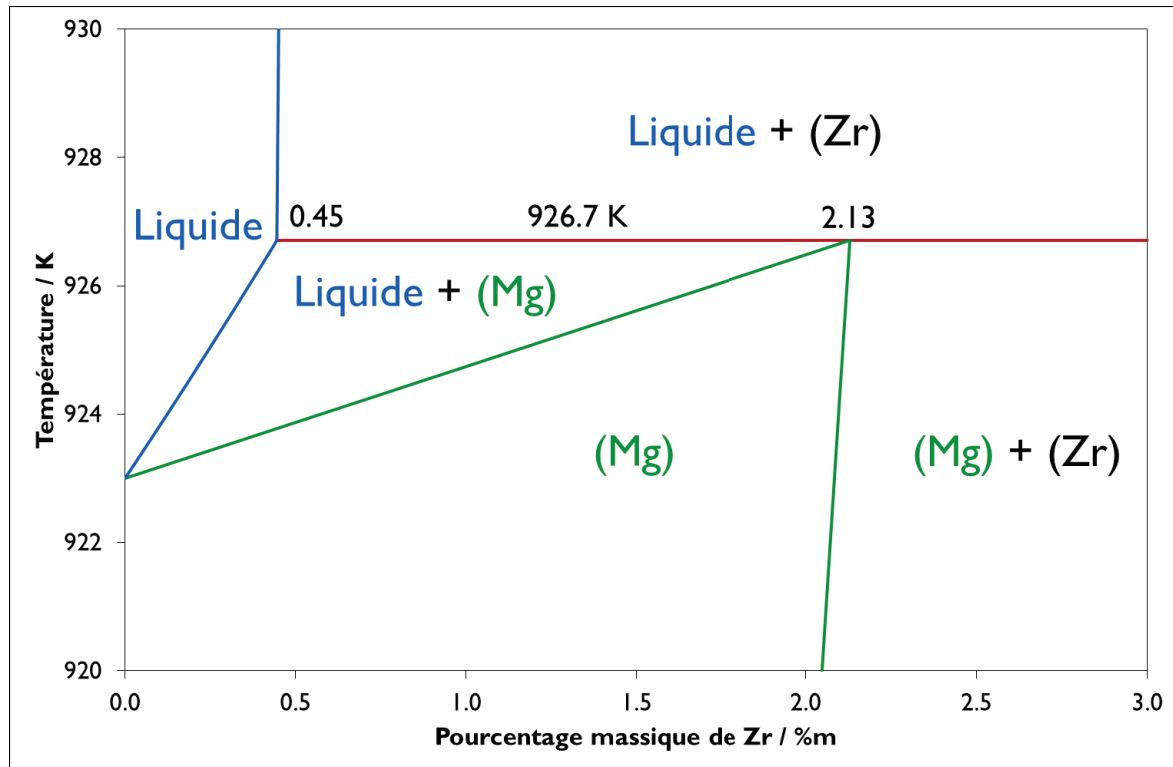


Figure I.4 – La partie riche en magnésium du diagramme Mg-Zr entre 920 et 930 K (647 – 657°C) selon (Hämäläinen *et al.*, 1998)

D'autre part, les structures hexagonales du magnésium et du zirconium sont en excellent accord (cf. Table I.7) et la présence de particules de zirconium dans le liquide permettent la nucléation hétérogène des grains de magnésium primaire (Ma Qian *et al.*, 2002).

L'action combinée de la surfusion constitutionnelle et de la nucléation hétérogène, dont les mécanismes ont été théorisés par StJohn, Easton et al. (StJohn *et al.*, 2011), conduit à un affinement optimal de la microstructure du magnésium par le zirconium (StJohn *et al.*, 2013). Cependant, il est alors important que le magnésium liquide soit saturé en zirconium en plus d'avoir de nombreuses particules de Zr non dissoutes en présence afin que celui-ci puisse efficacement jouer son rôle dans l'affinement de la microstructure (King, 2006). Par conséquent, l'usage du zirconium est incompatible avec les éléments d'alliages formant des composés stables avec celui-ci. Ces éléments incluent Al, Si, Fe, Ni, Mn, Sn, Co et Sb (King, 2006). Or, les principaux alliages de magnésium industriels comportent de l'aluminium (Yang *et al.*, 2008; Gupta *et al.*, 2011) (cf. Section I.1.2.2).

En tant qu'alternative à l'utilisation du zirconium, l'inoculation de carbone est devenue l'une des techniques industrielles majeures d'affinement des grains des alliages Mg-Al (StJohn *et al.*, 2005). Les avantages dont bénéficie cette technique sur ses concurrentes sont une température de procédé plus basse ainsi que la possibilité de travailler avec des temps de maintien importants sans que ceci n'affecte considérablement l'efficacité du procédé, tout ceci permettant alors de produire de larges volumes (Lee *et al.*, 2000). L'affinement significatif de la microstructure des alliages Mg-Al par inoculation de carbone est illustré Figure I.5.

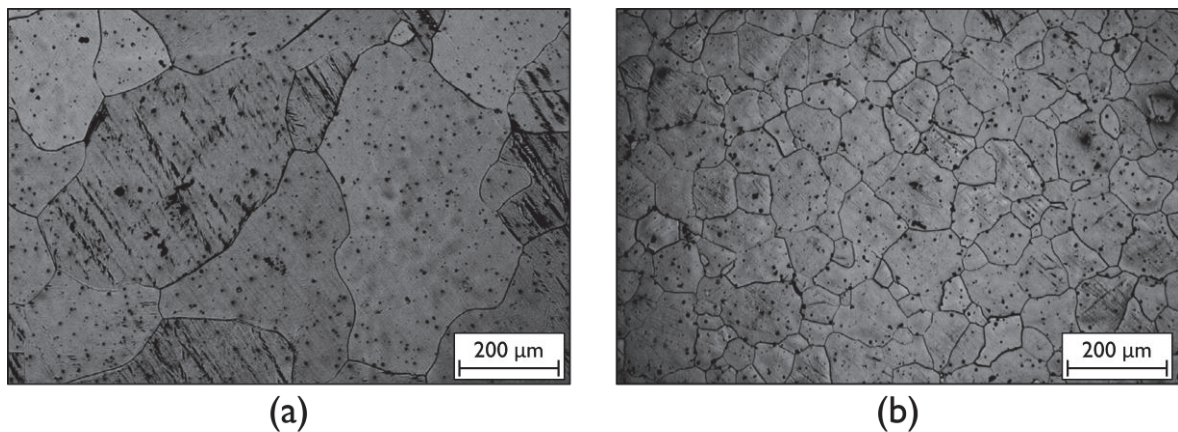


Figure I.5 – Microstructure d'un alliage Mg-3Al %m (a) sans traitement et (b) après inoculation de 0.2 %m de carbone à 1033 K (760°C) pendant 10 minutes (Du *et al.*, 2014)

Les autres alternatives au zirconium et à l'inoculation de carbone afin d'affiner les microstructures des alliages de magnésium sont revues et discutées plus en détail dans la littérature (Lee *et al.*, 2000; StJohn *et al.*, 2005).

## **I.2 L'affinement des grains des alliages Mg-Al par inoculation de carbone**

### **I.2.1 Les observations et résultats issus de la littérature**

Les conditions expérimentales et résultats issus de nombreuses études de la littérature sont recensés dans la [Table I.6](#).

D'un point de vue expérimental, ce procédé consiste tout d'abord à inoculer le carbone dans un alliage Mg-Al fondu à des températures allant de 973 à 1063 K (700 – 790°C). Les alliages sont ensuite directement coulés dans des moules de différentes natures, préchauffés ou non afin d'imposer des vitesses de refroidissement différentes. Des traitements thermiques de mise en solution à environ 673 K (400°C) allant d'une heure à une vingtaine d'heures sont souvent réalisés dans la littérature antérieurement et parfois même également postérieurement à une attaque chimique afin de révéler davantage les grains ([Chen \*et al.\*, 2010](#); [Wang \*et al.\*, 2010, 2011](#); [Suresh \*et al.\*, 2011, 2013](#); [T. Chen \*et al.\*, 2012](#); [Du \*et al.\*, 2014](#)). Ces traitements thermiques sont notamment supposés homogénéiser les échantillons et réduire la microségrégation ([Maltais \*et al.\*, 2004](#)), leur influence sur la taille des grains n'étant pas considérée comme étant significative ([Du \*et al.\*, 2014](#)).

Les observations communément effectuées par les différents groupes de recherche ayant travaillé sur l'affinement par l'inoculation de carbone sont passées en revue.

Tout d'abord, de nombreux matériaux carbonés peuvent être inoculés dans les alliages Mg-Al et en affiner la microstructure. On notera notamment l'utilisation de  $C_2Cl_6$  ([Jin \*et al.\*, 2003](#); [Yano \*et al.\*, 2003](#)), de  $Al_4C_3$  ([L. Lu \*et al.\*, 2005](#); [Nimityongskul \*et al.\*, 2010](#)), de SiC ([Lu \*et al.\*, 2006](#); [Chen \*et al.\*, 2010](#); [Huang \*et al.\*, 2011](#)), de graphite ([Lu \*et al.\*, 2006](#); [Du \*et al.\*, 2008, 2014](#); [Wang \*et al.\*, 2011](#)), de charbon ([Suresh \*et al.\*, 2011, 2013](#)), de  $MgCO_3$  ([T. Chen \*et al.\*, 2012](#)), de  $HfCO_3$  ([Wang \*et al.\*, 2010](#)), de  $MnCO_3$  ([Kim \*et al.\*, 2010](#)) et de  $CO_2$  ([Liu \*et al.\*, 2017](#)).

Ensuite, de faibles quantités de carbone suffisent pour obtenir un affinement des grains ([Easton \*et al.\*, 2006](#); [Wang \*et al.\*, 2010, 2010](#); [Huang \*et al.\*, 2011](#); [Suresh \*et al.\*, 2011, 2013](#); [T. Chen \*et al.\*, 2012](#)), les concentrations optimales se situant selon les inoculants entre 0.3 et 1.2 %m.

Table I.6 – Conditions expérimentales et résultats issus de la littérature sur l'affinement des alliages Mg-Al par inoculation de carbone

Réf.	Alliage / %m.	Nature de l'inoculant	%m Inoculant	T d'inoc. / K	Temps d'inoc. / min	T moulage / K	Moule	Taille des grains / µm	Affinement
Jin03	AZ31	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	0,6	1053	-	-	Acier doux	400 → 120	70%
Lu05	Mg-3Al	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (d=14,9µm dont 25%<3µm)	1	1008 et 1058	10, 20, 30	293	Louche recouverte de BN	-	Oui
Qiao05	Mg Mg-3Zn Mg-3Al	Carbon "Nucleant 5000"	0,6	1023	-	293	Louche recouverte de BN	450 → 500 400 → 170	Non Non 58%
Lu06	Mg-3Al	SiC (d<3µm) Graphite (d<3µm) SiC (d<3µm) et Graphite (d<3µm)	-	1008	20 10 10, 20, 30	-1°C/s	-	380 → 180 380 → 175	53% 54%
Kim07	AZ91 Mg-9Al Mg-9Al-0,3Mn	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	0,6	1013	30	473	Moule recouvert de BN	460 → 97 480 → 340 340 → 87	79% 29% 74%
Du08	AZ31	Graphite (d=µm) Ca Sr Graphite + Ca Graphite + Sr	0,2 0,2 0,2 0,2 + 0,2 0,2 + 0,2	1023	21	600	Cuivre	480 → 180 480 → 220 480 → 220 480 → 130 480 → 140	63% 54% 54% 73% 71%
Kim10	Mg-9Al	MnCO <sub>3</sub>	0,6	1013	5	473		480 → 61	87%
Wan10	Mg-3Al	HfC (2µm)	0,7	1013	30	473	Acier recouvert de BN	365 → 145	60%
Che10	AM60B	SiC (1-2 µm)	0,2	1063	30	1013 → 293		317 → 46	85%
Nim10	AM60B Mg Mg-6Al	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (d<44µm)	5	998	15	1013 → 400	Acier	240 → 55 383 → 49 33 → 34	77% 87% Non
Sur11	Mg-3Al	Charbon (d=21µm)	0,1 0,3 0,5 0,6	1013	5	573	Acier	500 → 230 500 → 140 500 → 80 500 → 70	54% 72% 84% 86%
Hu11	Mg-3Al	SiC (2µm)	0,3 10	973	5, 10, 30, 60, 120	473	Acier doux	417 → 128 417 → 120	69% 71%
Wan11	AZ91	Graphite (d=1µm)	0,02	1013	10	473	Acier recouvert de BN	460 → 75	84%
Sur13	AZ91	Charbon (d=21µm)	0,1 0,2 0,3 0,4 0,5	1013	11	573	Acier	100 → 48 100 → 30 100 → 23 100 → 14 100 → 26	52% 70% 77% 86% 74%
Du14	Mg-3Al	Graphite	0,2	1033	2 5 10, 20, 30, 60 120	573	Fer	610 → 278 610 → 223 610 → 200 610 → 234	54% 63% 67% 62%



De plus, le temps d'inoculation n'a pas d'influence sur la taille finale des grains (*Lee et al., 2000; StJohn et al., 2005; Lu et al., 2006; Suresh et al., 2011; Du et al., 2014*), c'est-à-dire que l'inoculant ne perd pas de son efficacité même après un temps prolongé à haute température. La gamme de temps dont il est question dans la littérature va de la minute jusqu'à des tests de 2 heures.

En outre, suite à l'inoculation de carbone une distribution plus homogène et plus fine des phases secondaires, comme  $Mg_{17}Al_{12}$  (*Nimityongskul et al., 2010; Wang et al., 2011*) ou  $Al_8Mn_5$  (*Kim et al., 2007; Nimityongskul et al., 2010*), est observée.

Un point de désaccord existe quant à la nécessité ou non de la présence de manganèse pour obtenir un affinement des grains des alliages dont la teneur en aluminium dépasse 3%*m*. Nimityongskul et al. (*Nimityongskul et al., 2010*) n'observent pas d'affinement significatif suite à l'inoculation de  $Al_4C_3$  dans un alliage Mg-6Al vierge de manganèse. Il en est de même pour Kim et al. (*Kim et al., 2007*) suite à l'inoculation de  $C_2Cl_6$  dans un alliage Al-9Mg vierge de manganèse. Un affinement conséquent a pourtant été obtenu par l'inoculation de diverses formes de carbone dans des alliages Mg-3Al vierges de manganèse dans de nombreuses études (*L. Lu et al., 2005; Qian et al., 2005; Lu et al., 2006; Suresh et al., 2011*). La présence de Mn a même été jugée comme allant à l'encontre de l'affinement (*Easton et al., 2006*) puisqu'elle entrainerait la formation de la phase  $\kappa$  de stœchiométrie approximative  $Mn_3AlC$  (*Mestrallet, 2017*) considérée comme étant moins probante pour l'affinement que les autres inoculants (cf. Table I.7).

Enfin, l'inoculation de carbone conduit à la formation d'une dispersion de particules fines de 2  $\mu m$  de diamètre environ situées notamment au centre des grains de magnésium primaires (*L. Lu et al., 2005; Lu et al., 2006; Du et al., 2008, 2014; Suresh et al., 2013*). Les caractérisations EDS (*L. Lu et al., 2005; Lu et al., 2006; Du et al., 2008; Chen et al., 2010; Suresh et al., 2011, 2013; T. Chen et al., 2012*) ou EPMA (*Yano et al., 2003; Du et al., 2014*) indiquent la présence des éléments Al, C, Mg et O au niveau des particules en question.

Ce dernier point, couplé au fait que les quantités inoculées soient très faibles, sont les causes d'un débat dans la littérature quant aux mécanismes responsables de l'inoculation. En effet, au vu de la taille des particules de nombreux auteurs considèrent que le magnésium détecté dans celles-ci provient exclusivement de la matrice (L. Lu *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2006; Du *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2010; Suresh *et al.*, 2011). De plus, les carbures issus du système Al-C-Mg, comme par exemple  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , sont très sensibles à l'humidité et s'hydrolysent (Viala *et al.*, 2000), rendant leur caractérisation délicate et mettant en doute la présence d'oxygène dans les phases formées lors de l'inoculation.

## I.2.2 Les théories décrivant les mécanismes de l'affinement

Différentes théories ont émergé de la littérature pour expliquer les mécanismes de l'affinement des grains des alliages Mg-Al par inoculation de carbone (Deffrennes *et al.*, 2018). Les structures cristallographiques des nucléants envisagés dans la littérature pour le magnésium primaire (Wang *et al.*, 2010b; Bosselet *et al.*, 1998; L. Lu *et al.*, 2005; Qian *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2011; Maimaitiyili *et al.*, 2016; Dierkes *et al.*, 2017) sont présentées Table I.7.

Table I.7 – Structures cristallines du Mg primaire et de ses potentiels nucléants

Phase	Système	a / Å	c / Å	Référence
$\alpha$ -Mg	Hexagonal	3.2088	5.2099	Hua11
Zr	Hexagonal	3.24205	5.16644	Mai16
$\kappa$ -Mn <sub>3.11</sub> Al <sub>0.89</sub> C <sub>0.97</sub>	Cubique	3.875	-	Die17
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Rhomboédrique	8.552	-	Lu05
	Hexagonal	3.3388	24,996	
Al <sub>8</sub> Mn <sub>5</sub>	Rhomboédrique	12.645	15.855	Wan10
Al <sub>2</sub> OC	Hexagonal	3.170	5.078	Qia05
T1-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub>	Hexagonal	3.4017	12.292	Bos98
T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub>	Hexagonal	3.3770	5.817	Bos98

Tout d'abord, le postulat selon lequel l'affinement est dû à la nucléation hétérogène du magnésium sur la phase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> a été très largement accepté comme l'hypothèse la plus probable dans la littérature (L. Lu *et al.*, 2005; Easton *et al.*, 2006; Lu *et al.*, 2006; Du *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2010; Nimityongskul *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010; Suresh *et al.*, 2011; T. Chen *et al.*, 2012). En effet, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> est un nucléant théoriquement très efficace pour le magnésium du fait des similarités entre leurs structures cristallographiques (cf. Table I.7), le désaccord entre les paramètres de maille du plan (0002) du magnésium et du plan (0001) de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> étant de seulement 3.79% (Li *et al.*, 2013). De plus, l'énergie interfaciale entre les plans en question est d'après le calcul ab-initio (Li *et al.*, 2013) nettement inférieure à l'énergie de l'interface solide-liquide du magnésium calculée suivant des modèles prédictifs par Jiang *et al.* (Jiang *et al.*, 2008) comme présenté Table I.8. La présence d'oxygène dans les particules peut alors être expliquée par l'hydrolyse

de la phase  $Al_4C_3$  (L. Lu *et al.*, 2005; Du *et al.*, 2008). Enfin, en plus de permettre la nucléation hétérogène du magnésium primaire, le carbure d'aluminium est suspecté de s'agglomérer au niveau du front de solidification, restreignant d'autant plus le grossissement des grains (Nimityongskul *et al.*, 2010; T. Chen *et al.*, 2012).

Table I.8 – Énergies interfaciales entre le magnésium primaire et le magnésium liquide ou les carbures du système Al-C-Mg comme calculées dans la littérature

Interface	Énergie interfaciale / J.m <sup>2</sup>	Réf
$\alpha$ -Mg / Mg liquide	0.1	Jia08
$\alpha$ -Mg(0002) / $Al_4C_3$ (0001) terminé par C	-1.72	Li13
$\alpha$ -Mg(0002) / $Al_2MgC_2$ (0001) terminé par Mg	-0.98	Wan15

Cependant, étant donné que la phase  $Al_4C_3$  n'a pas pu être directement caractérisée, des alternatives à cette théorie ont été proposées.

En premier lieu, la phase  $Al_2OC$  a été considérée comme étant responsable de l'affinement (Qian *et al.*, 2005), alors que d'autres auteurs considèrent que la formation de cette phase n'est pas favorable d'un point de vue thermodynamique (Jin *et al.*, 2005; L. Lu *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2006).

Ensuite, une théorie de nucléation duplexe a été mise en avant (Kim *et al.*, 2007), l'inoculation de carbone affectant tout d'abord la morphologie de la phase  $Al_8Mn_5$  qui servirait dans un second temps de nucléant au magnésium. Cette théorie s'appuie notamment sur les résultats expérimentaux suggérant la présence de manganèse comme étant primordiale pour obtenir un quelconque affinement (Kim *et al.*, 2007; Nimityongskul *et al.*, 2010). Wang *et al.* (Wang *et al.*, 2010) ont dressé une controverse de cette théorie, montrant qu'il n'existait pas de relation entre le taux de particules de  $Al_8Mn_5$  et la taille des grains d'un alliage AZ91, ni de relations cristallographique particulières aux l'interfaces  $Al_8Mn_5/\alpha$ -Mg.

Enfin, Jin et al. (Jin *et al.*, 2003) ont émis une théorie se concentrant sur le rôle du carbone en tant que soluté. Suite à des analyses par microsonde de Castaing les auteurs (Jin *et al.*, 2003) ont mis en évidence une ségrégation du carbone, rejeté à l'interface solide-liquide lors de la solidification. Ceci implique une surfusion structurale au niveau du front de solidification plus riche en soluté, favorisant la nucléation de nouveaux grains et limitant le grossissement des grains se formant. De plus, cette théorie expliquerait le fait que le maintien en température pendant des temps longs lors de l'inoculation n'ait pas d'effet significatif sur la taille des grains. En effet, si l'affinement était dû à la formation de précipités, ceux-ci devrait alors grossir pendant le maintien en température et l'inoculation perdrait de son efficacité (Jin *et al.*, 2005). Cette théorie est fragilisée par des considérations expérimentales (Kim *et al.*, 2007) et théoriques (Qian *et al.*, 2005), étant donnée qu'elle ne prend ni en compte le rôle de l'aluminium, ni celle des particules d'Al-C-Mg-O caractérisées post-mortem.

Plus récemment, de fortes preuves expérimentales suggèrent que la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  soit responsable de l'affinement des grains par inoculation de carbone (Huang *et al.*, 2011). En effet, le carbure ternaire a été identifié au MET présentant une orientation cristallographique préférentielle avec les grains de Mg primaire suite à l'inoculation de SiC dans des alliages Mg-Al (Huang *et al.*, 2011). De prime abord les deux formes polymorphiques T1 et T2 de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  sont des nucléants théoriquement très efficaces pour le magnésium du fait des similarités entre leur structure cristallographique (cf. Table I.7). De plus, de façon similaire à la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  l'énergie interfaciale entre le plan (0002) du magnésium et le plan (0001) de T2- $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  est d'après le calcul ab-initio (Wang *et al.*, 2015) nettement inférieure à l'énergie de l'interface solide-liquide du magnésium calculée suivant des modèles prédictifs par Jiang et al. (Jiang *et al.*, 2008) comme présenté Table I.8. En outre, une nucléation par croissance épitaxiale du magnésium primaire sur la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  avait déjà été mise en lumière précédemment (Cayron *et al.*, 1999). Suresh et al. ont (Suresh *et al.*, 2013) également caractérisé par DRX la présence de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , bien que conjointement à celle de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , suite à l'inoculation de 9%<sub>m</sub> de charbon dans un alliage commercial AZ91.

### I.3 Les limites des bases de données thermodynamiques du système Al-C-Mg

Il est très intéressant de se tourner vers les bases de données thermodynamiques, notamment dans ce cadre où la caractérisation des phases impliquées dans les mécanismes de l'affinement des grains est extrêmement délicate.

Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) ont déterminé les équilibres entre phases au sein du système Al-C-Mg à 1000 K. La section isotherme obtenue est présentée Figure I.6. Dans l'intégralité des travaux concernant l'affinement des grains des alliages Mg-Al par inoculation de carbone recensés Table I.6, les températures d'inoculations se situent systématiquement entre 973 et 1058 K. La section isotherme à 1000 K présentée Figure I.6 est donc tout à fait pertinente pour traiter des phases d'équilibre lors de l'inoculation. De plus, la gamme de composition des alliages étudiés dans la littérature (cf. Table I.6) se situe systématiquement entre 3 et 9 %m en aluminium, ceci de façon analogue aux alliages commerciaux. Or, la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  est rapportée comme étant en équilibre avec les liquides comportant entre 0.6 et 19 %m d'aluminium (Viala *et al.*, 2000), incluant donc très largement les liquides issus des alliages commerciaux. Par conséquent, du point de vue des équilibres entre phases l'inoculation de carbone dans les alliages Mg-Al conduirait à la formation non pas de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  mais du carbure ternaire  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  qui serait alors responsable de l'affinement des grains.

Il peut sembler surprenant que la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  ainsi que la section publiée en 2000 (Viala *et al.*, 2000) aient été ignorées dans les débats de la littérature jusqu'à 2011. Ceci peut s'expliquer par l'absence encore aujourd'hui de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  des bases de données thermodynamiques commerciales (CompuTherm PanMg, 2017; FactSage FTLite, 2018; Thermo-Calc TCMG, 2018). A titre d'exemple, la section à 1000 K du ternaire Al-C-Mg issue de la base de données FTLite développée par FactSage (FactSage FTLite, 2018) est présentée Figure I.7. Outre l'absence du carbure ternaire, la solubilité du magnésium dans la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  n'est également pas prise en compte dans les bases de données (cf. Figure I.6 et Figure I.7).

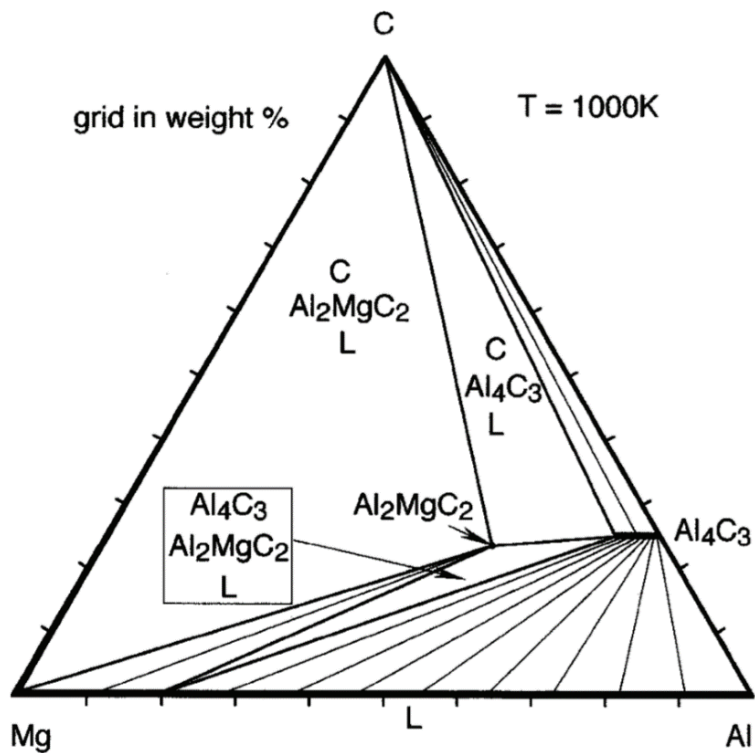


Figure I.6 – Coupe isotherme du diagramme Al-C-Mg déterminée expérimentalement à 1000 K selon (Viala *et al.*, 2000)

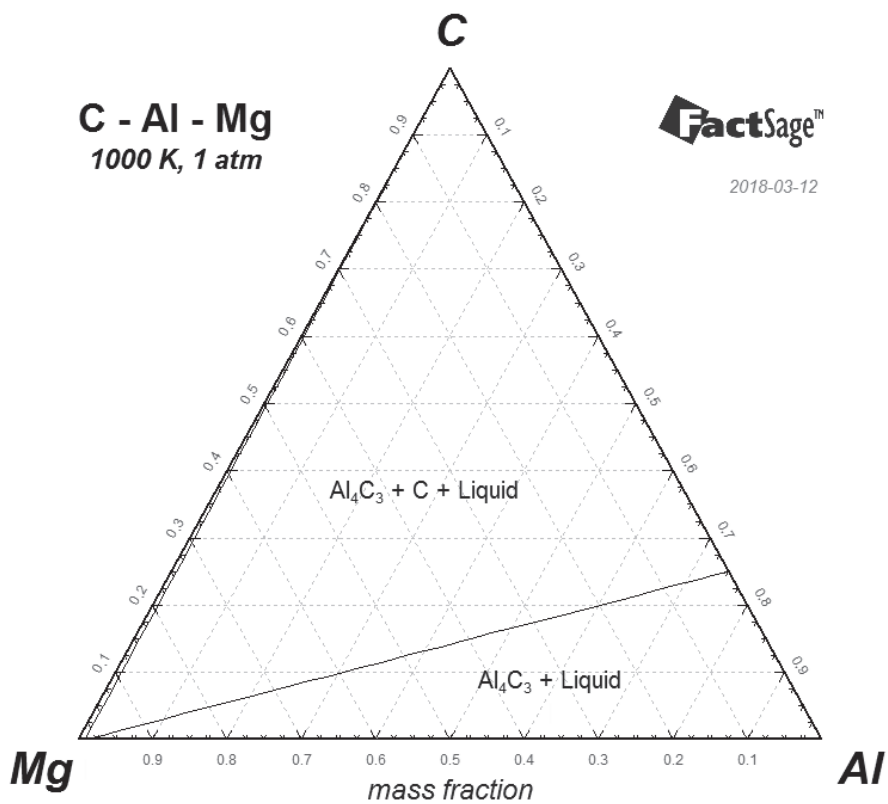


Figure I.7 – Coupe isotherme du diagramme Al-C-Mg calculée à 1000 K selon (FactSage FTlite, 2018)

Dans ce cas, les calculs thermodynamiques peuvent même induire en erreur les conclusions des études. Une illustration probante de ce problème est constatée dans l'étude réalisée par Easton et al. (Easton *et al.*, 2006) qui s'appuyant sur une simulation de solidification dans les approximations de Scheil-Gulliver prédisent la formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  dans un alliage Mg-3Al inoculé par SiC. Les auteurs (Easton *et al.*, 2006) ne précisent pas quelle base de données a été utilisée pour ces calculs, indiquant seulement qu'ils ont été effectués avec le logiciel Thermo-Calc (Andersson *et al.*, 2002).

L'absence du carbure ternaire des bases de données thermodynamiques est synonyme de l'absence de guide dans le développement de procédés comme l'affinement de grain dont les mécanismes sont débattus depuis une vingtaine d'années dans la littérature. En effet, le développement de bases de données fiables selon l'approche CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) conduit au développement accéléré des matériaux et procédés par le biais de l'approche ICME (Integrated Computational Materials Engineering).



## I.4 Les approches CALPHAD et ICME

### I.4.1 Le développement de bases de données par l'approche CALPHAD

La compréhension des équilibres entre phases va de pair avec celle des matériaux et leurs procédés. En effet, les propriétés des matériaux et des alliages sont fondamentalement régies par leur microstructure, elle-même étant gouvernée par la composition et la morphologie des phases la constituant.

La manière la plus directe d'avoir une description thermodynamique complète d'un système à une température, pression et composition donnée est de connaître l'énergie de Gibbs des phases le composant en fonction de ces variables d'état. Il est alors possible de prédire les équilibres régissant les phases ainsi que leurs propriétés thermodynamiques dans une large gamme de conditions en minimisant l'énergie de Gibbs du système, c'est-à-dire la somme de celle des phases qui le compose.

Le cœur de la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) repose sur une approche modulaire, c'est-à-dire sur l'hypothèse qu'un système complexe peut être décrit comme étant une combinaison de systèmes simples. Dans un premier temps, l'énergie de Gibbs de chaque élément pur et composé stœchiométrique du système est évaluée en fonction de la température à l'aide de polynômes simples. Ce sont en quelques sortes les blocs de construction utilisés dans un second temps pour prédire la dépendance en composition des phases, c'est-à-dire le cas des solutions. En effet, l'énergie de Gibbs des solutions est prédite à partir de la somme pondérée de celle de leurs composants, en plus d'un terme entropique de mélange idéal ne prenant pas compte des interactions entre les constituants. Ensuite, ces interactions sont modélisées dans un terme dit d'excès dont la dépendance en température est de nouveau décrite par un polynôme simple, et la dépendance en composition par des polynômes appelés polynômes de Redlich-Kister (*Redlich et al., 1948*). Or, il est important de souligner que si il est possible de devoir prendre en compte des interactions ternaires pour décrire de façon satisfaisante des systèmes ternaires ou d'ordres supérieurs, il n'est pas nécessaire d'aller au-delà dans la grande majorité des systèmes. Par conséquent, après avoir évalué les systèmes unaires, binaires et ternaires, il est possible de prédire par extrapolation les diagrammes de phases et

propriétés thermodynamiques de systèmes complexes et réels avec une étonnante justesse. De plus, même si le matériau étudié n'est pas à l'équilibre thermodynamique, il est possible d'établir des diagrammes métastables, ou encore des simulations de solidifications hors-équilibre dans les conditions de Scheil-Gulliver où la diffusion dans le solide est négligée (Schmid-Fetzer *et al.*, 2017). La force de la méthode réside donc dans son caractère prédictif après en avoir posé les fondations.

Cependant, la robustesse de la méthode et la qualité des prédictions sont directement corrélées à celle des données thermodynamiques disponibles. De plus, les descriptions des phases sont souvent dépendantes les unes des autres, l'expression de l'énergie de Gibbs des phases d'un système binaire étant par exemple dépendante de celles présentes dans les systèmes unaires. Il est donc nécessaire de disposer d'un nombre suffisant de données fiables, notamment pour les systèmes unaires, binaires, et ternaires, afin de construire des bases de données robustes.

Deux ouvrages de référence quant à la méthode CALPHAD appliquée aux calculs d'équilibres thermodynamiques sont disponibles dans la littérature. Le livre de Saunders et Miodownik (Saunders *et al.*, 1998) donne une vision globale de la méthode CALPHAD et ses applications, et celui écrit par Lukas, Fries et Sundman (Lukas *et al.*, 2007) fournit une présentation technique détaillée de la modélisation CALPHAD.

Enfin, si la méthode CALPHAD trouve ses racines dans la prédiction des diagrammes de phases, Olson (Olson, 2014) estime que le nom donné à la méthode peut induire en erreur étant donné que son champ d'action ne se limite pas à ces calculs d'équilibres thermodynamiques. En effet, l'approche modulaire de la méthode CALPHAD a été appliquée avec succès pour construire des bases de données prédictives de coefficients de diffusion (Kattner *et al.*, 2009), de volumes molaires et de coefficients d'expansion thermique (Lu *et al.*, 2005), ou encore de propriétés élastiques (Liu *et al.*, 2010). De plus la méthode CALPHAD s'est étendue à la prédiction de la conductivité thermique de phases diélectriques et semi-conductrices (Aïmen E. Gheribi *et al.*, 2012), de la viscosité dans des systèmes métalliques (Zhang *et al.*, 2015) et oxides (Wu *et al.*, 2016), et même des propriétés des interfaces entre les phases (Carelyn E Campbell *et al.*, 2014). Des revues plus détaillées quant à l'utilisation de la méthode CALPHAD pour décrire des propriétés allant au-delà du cadre du calcul des diagrammes d'équilibre sont disponibles dans la littérature (Carelyn E Campbell *et al.*, 2014; Shi *et al.*, 2018).

## **I.4.2 Les bases de données CALPHAD au cœur de l'approche ICME**

L'approche ICME (Integrated Computational Materials Engineering) (National Research Council, 2004, 2008), qui a émergée dans les années 2000 (Olson, 1997), a pour but de faire le lien entre la mise en œuvre, la structure, les propriétés et les performances des matériaux en utilisant des méthodes de modélisation numérique. La finalité de cette approche, dont l'objectif est de réduire considérablement les coûts et les temps de développement des matériaux, est de révolutionner la façon dont ces derniers sont conçus (Allison *et al.*, 2006).

Des premiers exemples d'applications de l'approche ICME dans l'industrie automobile ont conduit à des gains en temps et en coût par rapport à un développement expérimental par essais et erreurs allant jusqu'à 50% (Allison *et al.*, 2006b; Backman *et al.*, 2006). Par la suite Olson, pionnier de la méthode ICME (Olson, 1997), a mené à maturité avec ses collaborateurs deux aciers pour trains d'atterrissages en seulement 8.5 et 5 ans (Olson *et al.*, 2014) en comparaison des 10 à 20 ans nécessaires de manière générale (Olson, 2014).

Le potentiel de cette approche a été d'avantage crédibilisé par le lancement du programme du gouvernement des Etats-Unis "Materials Genome Initiative" lancé en 2011 sous la présidence d'Obama (OSTP, 2011). Le but de ce programme est d'accélérer le développement des matériaux et d'en diminuer le coût en ayant recourt à la modélisation et à l'utilisation de simulations numériques. Or, s'il doit y avoir une telle chose qu'un "génom" des matériaux, il est raisonnable de considérer que les bases de données développées par la méthode CALPHAD en constituent une part majeure (Kaufman *et al.*, 2014; Olson, 2014; Olson *et al.*, 2014).

En effet, les bases de données CALPHAD servent de fondations à de nombreuses simulations numériques pluridisciplinaires. Elles nourrissent notamment les simulations de solidifications (Xu *et al.*, 2016), les simulations des cinétiques de précipitation (Du *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2014) et les simulations par champ de phase (Grafe *et al.*, 2000; Steinbach *et al.*, 2007; Kitashima, 2008). De plus, ces bases de données sont utilisées dans les méthodes de criblage (Curtarolo *et al.*, 2013) permettant le design accéléré de nouveaux matériaux (A.E. Gheribi *et al.*, 2012; Olson *et al.*, 2014) dont l'utilisation d'algorithmes génétiques est un exemple

particulièrement enthousiasmant (Menou *et al.*, 2016, 2018). Ces applications sont décrites plus en détail et illustrées dans de nombreuses revues (Kroupa, 2013; Luo, 2015; Kattner, 2016).

Par conséquent, l'enthousiasme et les promesses accompagnant l'approche ICME devraient également conduire à une reconnaissance accrue quant à la nécessité de développer des bases de données selon la méthode CALPHAD.

### **I.4.3 Exemple concret d'application ICME des bases de données**

#### **CALPHAD**

Un exemple concret et éloquent illustrant comment le développement des bases de données thermodynamiques par la méthode CALPHAD peut permettre un développement accéléré des matériaux a été mené par Eiken, Schmid-Fetzer et leurs collaborateurs (Eiken *et al.*, 2015). L'étude en question s'intéresse à l'influence des traces de strontium et de phosphore sur la microstructure des alliages hypoeutectiques Al-Si. La problématique de cette étude est qu'une distribution grossière de la phase Si qui se forme à l'eutectique va à l'encontre des propriétés mécaniques des alliages. Or, malgré une connaissance expérimentale considérable, le débat subsiste quant aux rôles supposés des additions de P et Sr sur cette distribution.

Tout d'abord le phosphore, présent dans les alliages en tant qu'impureté, est supposé former la phase AlP qui sert de nucléant à la phase Si. Pourtant, l'addition de P dans les alliages hypoeutectiques Al-Si conduit à une microstructure grossière, ce qui est contre intuitif puisque la phase AlP est censée promouvoir la nucléation. Ensuite, les additions allant entre 100 et 400 ppm de Sr dans les alliages conduit à un affinement de la microstructure eutectique. Les premières hypothèses quant au rôle du Sr se sont focalisées sur son effet en tant que soluté dans la restriction des cinétiques de croissance du Si. Cependant, dans un second temps il est apparu que cet élément conduisait à la formation de la phase  $Al_2Si_2Sr$  qui nucléé de façon hétérogène sur la phase AlP en compétition avec la phase Si. Or, il est important de noter que pour qu'il y ait nucléation hétérogène, le nucléant doit se former avant la phase nucléée, et la séquence de formation des phases, dépendante des teneurs en Si, P et Sr, est alors déterminante.

Le développement d'une base de données quaternaire Al-Si-P-Sr contenant des descriptions des phases Al-fcc, Si, AlP et  $Al_2Si_2Sr$  a permis aux auteurs (Eiken *et al.*, 2015) d'apporter un nouveau niveau de compréhension sur ce sujet.

Tout d'abord pour le cas du phosphore des calculs de solidification dans les conditions de Scheil ont permis d'estimer un taux minimal de phosphore de 3.8 ppm pour que la phase AlP se forme avant l'eutectique Si dans le cas d'un alliage commercial standard 93Al – 7Si %m. Un premier constat est que le taux en phosphore présent dans les

alliages commerciaux d'environ 10 ppm est toujours au-delà de cette limite. Des simulations par champ de phase menées à des taux en P inférieurs et supérieurs à 3.8 ppm ont confirmé que la phase AlP, lorsqu'elle inocule la phase Si, conduit à une microstructure grossière. Ceci s'explique par le fait que lorsque la phase Si est inoculée par AlP une relativement faible surfusion suffit à entraîner la formation de nombreux germes dont la croissance est limitée par l'extraction de la chaleur produite lors de la solidification. Or, en l'absence de la phase AlP les germes de la phase eutectique Si sont bien moins nombreux et ils nucléent à des surfusions plus importantes. Par conséquent, pour une quantité donnée de chaleur produite lors de la solidification ils peuvent grossir bien plus rapidement que les nombreux germes inoculés par la phase AlP. Ceci explique la formation d'une microstructure plus fine dans ce cas.

Ensuite, dans le cas d'additions de Sr, la même démarche a été suivie par les auteurs. Le calcul thermodynamique a conduit à un taux critique de Sr de 80 ppm dans un alliage 93Al – 7Si %m pour que la phase  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$  se forme avant la phase eutectique Si. Les simulations par champ de phase ont montré que cette phase ternaire nucléée de façon hétérogène sur la phase AlP, occupant alors ces sites et empêchant la nucléation hétérogène de la phase eutectique Si. La microstructure de la phase Si est donc encore une fois plus fine que si la phase avait nucléé de façon hétérogène, et les propriétés mécaniques des alliages sont meilleures.

Cette étude (Eiken *et al.*, 2015) démontre donc que des simulations numériques reposant sur une base de données thermodynamique complète et robuste permettent non seulement d'obtenir une compréhension profonde de l'affinement des microstructures des alliages Al-Si, mais également d'optimiser les procédés de mise en œuvre de ces alliages.

Le parallèle entre cet exemple et l'étude des alliages Mg-Al inoculés par le carbone vient naturellement. De nombreuses études expérimentales de l'affinement des grains des alliages Mg-Al par inoculation de carbone ont été réalisées sans arriver à un consensus. Le développement d'une base de données thermodynamique complète et fiable du système Al-C-Mg apparaît donc comme un outil nécessaire pour trancher sur le débat et pour optimiser in-fine les conditions de mise en œuvre des alliages de magnésium.

## I.5 Démarche de l'étude

Afin de se démocratiser en tant que matériaux de structure dans l'industrie des transports où ils font face à l'industrie mature de l'aluminium, les matériaux à base de magnésium et les procédés les impliquant ont besoin de connaître un développement plus approfondi. Une voie prometteuse pour améliorer les propriétés des alliages Mg-Al passe par l'affinement de leur microstructure par inoculation de carbone. Cependant, l'absence du carbure ternaire  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  des bases de données thermodynamiques nuit à la compréhension et au développement du procédé. En effet, les données concernant les propriétés thermodynamique de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  et les équilibres l'impliquant sont actuellement trop restreintes pour fournir une description de la phase alimentant les bases de données. Ce manque de données est un problème récurrent dans les systèmes à base de magnésium au-delà des 1000 K, et une conséquence directe de la réactivité et de la volatilité du magnésium rendant le travail expérimental délicat.

Dans un premier temps, une étude bibliographique critique du système Al-C-Mg et de ses sous-systèmes est menée afin de déterminer les manques potentiels à l'obtention d'une base de données ternaire fiable et cohérente. En d'autres mots, cette première étape a pour but de mettre en lumière les systèmes nécessitant une réévaluation, et, le cas échéant, de sélectionner les données fiables de la littérature et de recenser les données manquantes.

Dans un second temps, une démarche expérimentale est développée afin d'obtenir les données thermodynamiques manquantes. En effet, il est notamment nécessaire de surmonter les problèmes de réactivité et de volatilité qui vont de pair avec la mise en température du magnésium.

Dans un troisième temps, les résultats expérimentaux obtenus expérimentalement ainsi que par le calcul ab-initio sont présentés.

Dans un dernier temps, ces nouvelles données sont utilisées de concert avec les données de la littérature jugées fiables afin de fournir une description thermodynamique complète et cohérente du système ternaire Al-C-Mg.

## Chapitre II Revue du système Al-C-Mg et de ses sous-systèmes

### II.1 Les systèmes unaires

Les descriptions thermodynamiques des éléments unaires, Al, C et Mg, ont été tabulées dans la base de données du Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) (Dinsdale, 1991). Ce consortium réunissait alors 7 membres européens, une liste aujourd'hui étendue à 18 membres dont un canadien, Thermfact, et deux américains, The Spencer Group et le NIST.

L'intérêt d'utiliser un socle commun pour les systèmes unaires est colossal.

Tout d'abord, les grandeurs thermodynamiques comme l'enthalpie  $H$  ou l'énergie de Gibbs  $G$  sont relatives, et ne peuvent être exprimées que par rapport à une référence. L'utilisation de la base de données SGTE permet donc de se baser sur les mêmes états standards de référence pour chaque élément, c'est-à-dire sa forme la plus stable à 298K et sous 1 bar de pression, et d'être comparatif.

Ensuite, la méthode CALPHAD repose pour décrire une solution sur la description de l'énergie de Gibbs de ses constituants dans la même structure, ces phases étant appelées "end-members" de la solution (cf. Section IV.1.1.3.1). Par exemple, afin de décrire une solution solide d'aluminium dans le magnésium, il est tout d'abord nécessaire d'avoir une description du Mg et de Al dans la phase hexagonale compacte (HCP). Ainsi, ces end-members sont donc fréquemment des phases métastables, l'aluminium n'existant pas pur sous forme hexagonale. Par conséquent, il est important de souligner qu'un système unaire comporte non seulement la description d'un élément pur dans sa ou ses structures d'équilibre, mais également dans la plupart des structures de référence comme les structures HCP, FCC ou encore BCC. La plupart du temps, les end-members sont décrits dans les bases de données par rapport à leur expression dans leurs états stables de références, la différence entre l'énergie de Gibbs de l'état de référence et celle de l'état métastable étant appelée "lattice stability". Les descriptions des end-members métastables ont dans le passé souvent été estimées, mais elles peuvent également être obtenues durant l'évaluation de systèmes d'ordre



supérieurs où les structures en question deviennent stables, et elles sont désormais très largement prédites par le calcul ab-initio (Liu, 2009).

Par conséquent, à l'image d'un château de cartes, dans une base de données thermodynamique tous les systèmes d'ordre supérieurs reposent sur une base commune, dont le premier niveau correspond à la description des systèmes unaires. Ainsi, lorsque la description thermodynamique d'un système est révisée, tous les systèmes d'ordre supérieur doivent également être optimisés de nouveau, ceci indépendamment du fait que les données thermodynamiques les concernant soient toujours les mêmes. Par exemple, si la description d'un système unaire d'une base de données comprenant 5 éléments venait à changer, il serait également nécessaire de reprendre la description de 4 systèmes binaires et de 6 ternaires. Une conséquence de ceci est la réticence de la communauté CALPHAD à changer les descriptions des end-members, même quand il est connu que ces dernières aient besoin d'être mis à jour (Kattner, 2016). Ceci met en avant l'importance dans le futur de disposer d'archives communes afin d'y stocker les données et les fichiers utilisés lors de la modélisation des systèmes dans le but de pouvoir les réévaluer plus facilement suite à l'implémentation d'un nouveau modèle ou d'une nouvelle description (C.E. Campbell *et al.*, 2014).

## II.2 Le binaire Al-Mg

### II.2.1 Phases en présence

Le diagramme de phases Al-Mg est présenté sur la Figure II.1 selon la seconde version de son évaluation réalisée par Lukas dans le cadre du projet européen COST507 (Ansara *et al.*, 1998).

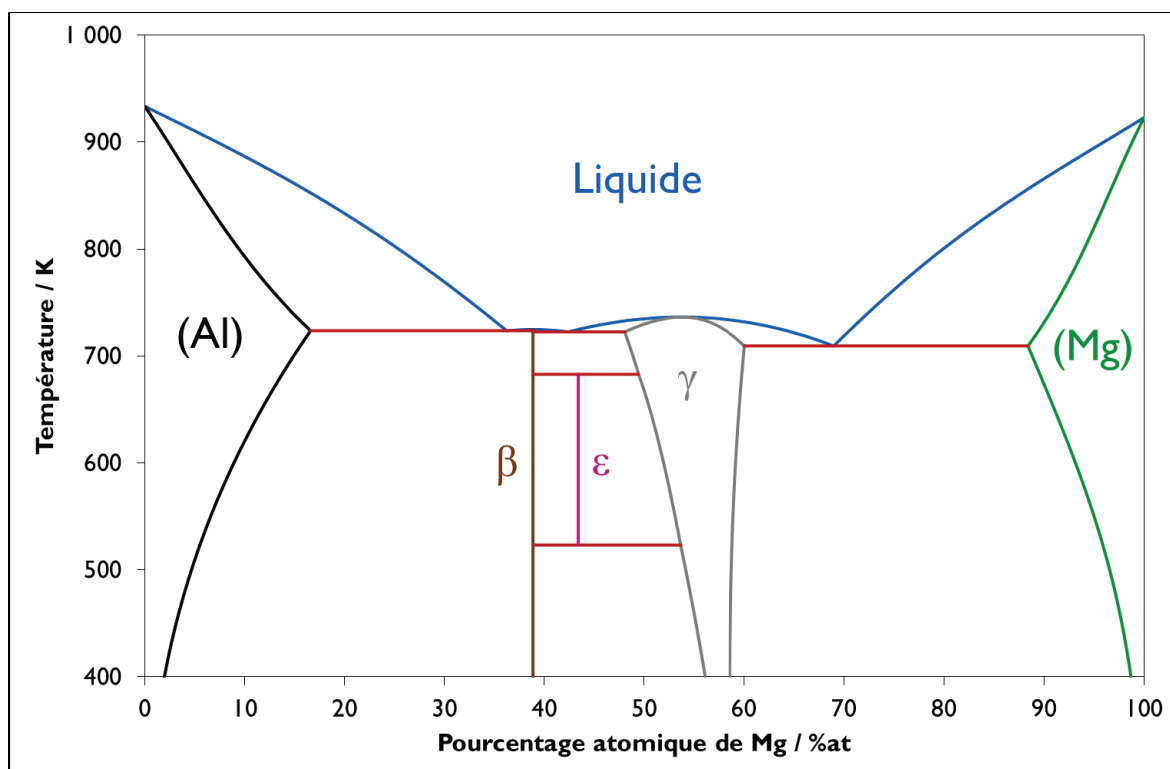


Figure II.1 – Le diagramme Al-Mg (Ansara *et al.*, 1998)

Une revue de la littérature expérimentale concernant le système Al-Mg a été réalisée par Murray en 1982 (Murray, 1982). Depuis lors des études supplémentaires se concentrant sur la partie centrale du diagramme ont été menées (Su *et al.*, 1997; Czepe *et al.*, 2003). Etant donné que Lukas a pris part aux travaux publiés en 1997 (Su *et al.*, 1997), il est fortement probable qu'ils aient été la motivation de la seconde évaluation du système Al-Mg proposé en 1998 (Ansara *et al.*, 1998). Une modélisation plus récente du binaire a été présentée dans le cadre de la thèse de Aljarrah (Aljarrah, 2008) réalisée à l'Université Concordia de Montréal. Celle-ci utilise notamment le modèle quasi-chimique modifié (Pelton *et al.*, 2000, 2001; Chartrand *et al.*, 2001) pour décrire la phase liquide, ce modèle étant particulièrement adapté pour décrire des phases ioniques et étant majoritairement adopté dans les bases de données FactSage

(Bale *et al.*, 2016). Afin de comparer les résultats des modélisations de Aljarrah (Aljarrah, 2008) et de Lukas (Ansara *et al.*, 1998), ainsi que de mesurer l'impact des résultats publiés à la même période ou à posteriori (Su *et al.*, 1997; Czepepe *et al.*, 2003) de l'évaluation du COST507 (Ansara *et al.*, 1998) sur sa validité, les réactions invariantes du système sont présentées comme déterminées expérimentalement et calculées Table II.1.

Il convient de préciser plusieurs points relatifs à la Table II.1. Tout d'abord, cette table n'a pas la prétention d'être une revue exhaustive de la littérature, et les résultats publiés avant 1982 sont considérés comme ayant été revus de manière critique par Murray (Murray, 1982). Ensuite, la température de l'invariant Liquid  $\rightleftharpoons \beta + \gamma$  de 723 K attribué à Su et al. (Su *et al.*, 1997) dans la table a été originalement crédité à l'invariant Liquid  $\rightleftharpoons \beta + \lambda$  par les auteurs. En effet, l'existence d'une nouvelle phase stable notée  $\lambda$ , présente entre 708 et 718 K et comportant 57.4 %at d'aluminium a été suggérée par Su et al. (Su *et al.*, 1997). Une phase notée  $\gamma'$  avait déjà été mentionnée à des concentrations et compositions similaires dans des monographies (Hansen *et al.*, 1958; Hultgren *et al.*, 1973). L'existence de cette phase est cependant jugée douteuse étant donné qu'elle n'a pas pu être prouvée expérimentalement (Czepepe *et al.*, 2003). La phase  $\lambda$  a été attribuée à une modulation commensurable de la phase  $\gamma$  (Donnadieu *et al.*, 1998), c'est-à-dire une modification périodique de la structure de la phase qui entraîne l'apparition de pics de diffractions supplémentaires expliquant alors pourquoi Su et al. (Su *et al.*, 1997) ont supposé l'existence d'une nouvelle phase. D'autre part, la température de la décomposition eutectoïde de la phase  $\varepsilon$  n'a pas pu être déterminée expérimentalement, la réaction étant trop lente pour observer un arrêt thermique net (Su *et al.*, 1997; Czepepe *et al.*, 2003). La température de 523 K indiquée dans la Table II.1 correspond à une estimation de celle-ci réalisée par Su et al. (Su *et al.*, 1997). Enfin, la composition de la phase  $\varepsilon$  a été mesurée par Czepepe et al. (Czepepe *et al.*, 2003) comme étant de 44 et 46 %at en Mg à 693 et 663 K respectivement, et non pas aux températures des points invariants comme approximé sur la Table II.1. De même, la composition de la phase  $\gamma$  de 45.8 %at en Mg a été mesurée par Su et al. (Su *et al.*, 1997) à 718 K, et non pas à la température de l'invariant de 731 K.

Table II.1 – Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des réactions invariantes du système Al-Mg

Phase	Type	Méthode	Invariant / %at Mg	T / K	Réf
Liquid $\rightleftharpoons$ Al + $\beta$	Eutectique	Exp.	38	723	Mur82
		Exp.	-	723	Su97
		Calc.	36.2	723.6	Ans98
		Calc.	36.4	721.9	Alj08
Liquid $\rightleftharpoons$ $\beta$	Fusion	Exp.	42.8 – 43.4	728	Mur82
		Exp.	38 – 40	725	Su97
	Congruente	Exp.	39	723	Cze03
		Calc.	38.5	724.7	Ans98
Liquid $\rightleftharpoons$ $\beta$ + $\gamma$	Eutectique	Exp.	41.2	723	Mur82
		Exp.	-	723	Su97
		Exp.	-	724	Cze03
		Calc.	42.4	722.7	Ans98
		Calc.	45.5	720.9	Alj08
$\beta$ + $\gamma$ $\rightleftharpoons$ $\varepsilon$	Péritectoïde	Exp.	42	643	Mur82
		Exp.	44.1	683	Su97
		Exp.	~44	700	Cze03
		Calc.	43.4	682.9	Ans98
		Calc.	43.4	683.1	Alj08
$\varepsilon$ $\rightleftharpoons$ $\beta$ + $\gamma$	Eutectoïde	Exp.	42	593	Mur82
		Exp.	44.1	~523	Su97
		Exp.	~46	-	Cze03
		Calc.	43.4	523.2	Ans98
Liquid $\rightleftharpoons$ $\gamma$	Fusion	Exp.	42.8 – 43.4	728	Mur82
		Exp.	~45.8	731	Su97
	Congruente	Calc.	53.8	736.6	Ans98
		Calc.	53.9	735.5	Alj08
Liquid $\rightleftharpoons$ $\gamma$ + Mg	Eutectique	Exp.	69	710	Mur82
		Exp.	69	709.4	Ans98
		Calc.	68.9	707.3	Alj08

La solubilité maximale à l'état solide du magnésium dans l'aluminium est de 18.6 %at à 723 K (Murray, 1982). Celle de l'aluminium dans le magnésium atteint 11.8 %at à 710 K (Murray, 1982). Ces valeurs sont en accord satisfaisant avec les résultats de la modélisation de Lukas (Ansara *et al.*, 1998), soit de 16.6 %at pour la solubilité du magnésium dans l'aluminium et de 11.6%at pour celle de l'aluminium dans le magnésium. Cette importante solubilité mutuelle découle des rayons atomiques proches de l'Al et du Mg (Mezbahul-Islam *et al.*, 2014).

En conclusion, les réactions invariantes calculées suite à la modélisation réalisée dans le cadre du projet du COST507 (Ansara *et al.*, 1998) sont similaires à celles issues de la modélisation la plus récente du système (Aljarrah, 2008). De plus, celles-ci sont en très bon accord avec la littérature comme observé sur la Table II.1. Les résultats de (Su *et al.*, 1997) ont bel et bien été intégrés dans la modélisation du COST507 (Ansara *et al.*, 1998), et le seul désaccord obtenu avec ceux venu à posteriori (Czeppe *et al.*, 2003) concerne l'invariant  $\beta + \gamma \rightleftharpoons \epsilon$ , mesurée 17 K plus haut par les seconds (Czeppe *et al.*, 2003). En ce qui concerne les liquidus, solidus et solvus, les résultats issus de la littérature sont en bon accords les uns avec les autres et ont tous été publiés antérieurement aux années 1979 (Aljarrah, 2008).

Par conséquent, la principale différence entre les deux modélisations recensées ici concerne le modèle choisi pour la phase liquide. Le modèle substitutionnel, habituellement utilisé pour décrire les liquides métalliques (Lukas *et al.*, 2007) et explicité Section IV.1.1.3.2, a été choisi par Lukas (Ansara *et al.*, 1998) alors que le modèle quasi-chimique modifié, particulièrement adapté à la description de l'ordre à courte distance dans les liquides à fortes interactions comme les oxydes et les sulfures (Lukas *et al.*, 2007), a été adopté par Aljarrah (Aljarrah, 2008).

## II.2.2 Applications

Ce système binaire présente un grand intérêt industriel de par l'importante solubilité mutuelle des deux éléments (cf. [Section II.2.1](#)). Ainsi, le magnésium est un élément d'alliage majeur pour l'aluminium ([Davis et al., 1993](#)), et l'aluminium est l'élément d'alliage le plus couramment utilisé avec le magnésium ([Friedrich et al., 2006](#)).

L'ajout d'aluminium améliore la dureté ainsi que la résistance mécanique des alliages de magnésium ([Gupta et al., 2011](#)), dans un premier temps par le biais d'un durcissement par solution solide pour des faibles teneurs en aluminium, puis par précipitation de la phase intermétallique  $\gamma$  à des taux plus importants. Cependant, la précipitation dans les alliages Mg-Al se produit principalement de façon discontinue pour former une structure eutectique lamellaire entre la phase  $\gamma$  et la matrice de magnésium, ceci allant au dépend du durcissement. Des traitements thermiques de mise en solution et de vieillissement ([Luong et al., 2014](#); [Mezbahul-Islam et al., 2014](#)) pour les alliages comportant plus de 5.4 %at de Al (6%*m*) ([Friedrich et al., 2006](#)), ou bien l'ajout d'une faible proportion de cuivre ([Kainer, 2000](#)) améliorent la distribution des précipités et les propriétés mécaniques des alliages. En plus de son effet durcissant, la phase  $\gamma$  améliore également la résistance à la corrosion des alliages ([Lunder et al., 1989](#)). Cependant, l'intermétallique  $\gamma$  présente une température de décomposition relativement basse et une interface incohérente avec la matrice Mg, conduisant à une faible résistance au fluage des alliages ([Srinivasan et al., 2010](#)). Les alliages industriels Mg-Al ne dépassent pas des taux de 9 %*m* en aluminium, soit 8.2 %at ([Gupta et al., 2011](#)).

## II.3 Le binaire C-Mg

### II.3.1 Phases en présence

Le diagramme C-Mg issu de l'évaluation thermodynamique conduite par Chen et Schmid-Fetzer (H.-L. Chen *et al.*, 2012) est présentée Figure II.2. La solubilité de l'ordre du ppm du carbone dans le magnésium liquide (Chen *et al.*, 2011) a été modélisée et est présentée sur la Figure II.3. Celle du magnésium dans le carbone est jugée nulle (H.-L. Chen *et al.*, 2012). Il convient de noter que le domaine d'équilibre entre le magnésium à l'état solide et le liquide n'est pas visible sur la Figure II.3 étant donné que le liquidus est plaqué sur le palier eutectique.

Le système binaire ne comporte aucun composé stable, l'existence d'une phase MgC stable à pression atmosphérique ayant été rejetée suite à une revue critique de la littérature (H.-L. Chen *et al.*, 2012). Les composés métastables  $Mg_2C_3$  et  $MgC_2$ , dont les structures cristallographiques ont été déterminées par affinement Rietveld de diffraction de neutrons et de rayons-X par Karen *et al.* (Fjellvaag *et al.*, 1992; Karen *et al.*, 1999), sont inclus dans la description thermodynamique du système (H.-L. Chen *et al.*, 2012). Ce n'est pas le cas de la phase métastable  $Mg_2C$  récemment synthétisée à haute température (1775-2275K) et haute pression (15-30 GPa) (Kurakevych *et al.*, 2013). De plus, des études ab-initio ont montré que les carbures métastables de magnésium présentent différentes formes polymorphes selon la pression appliquée (Liu *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2016), ces phases n'ayant pas été incluses dans la dernière modélisation du système (H.-L. Chen *et al.*, 2012).

Enfin, l'évaluation thermodynamique du système menée par Chen *et al.* (H.-L. Chen *et al.*, 2012) inclue une description des différentes espèces présentes dans la phase gazeuse.

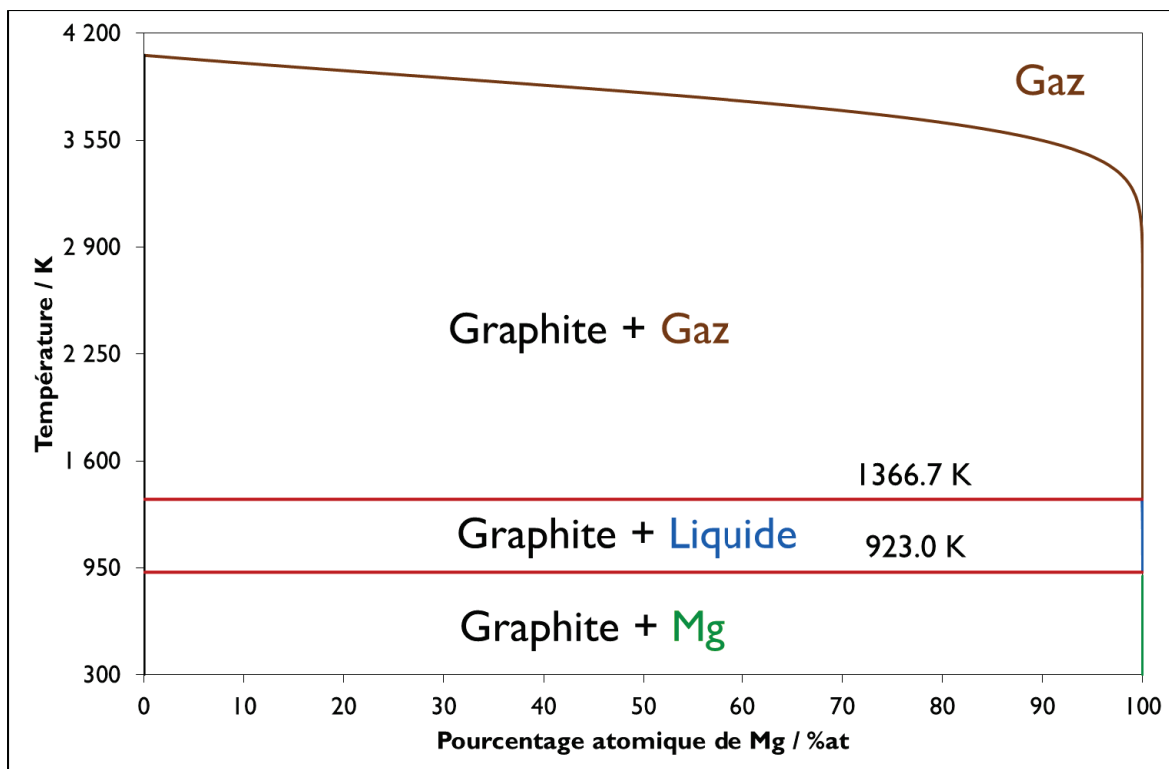


Figure II.2 – Le diagramme C-Mg calculé à 1 bar de pression (H.-L. Chen *et al.*, 2012)

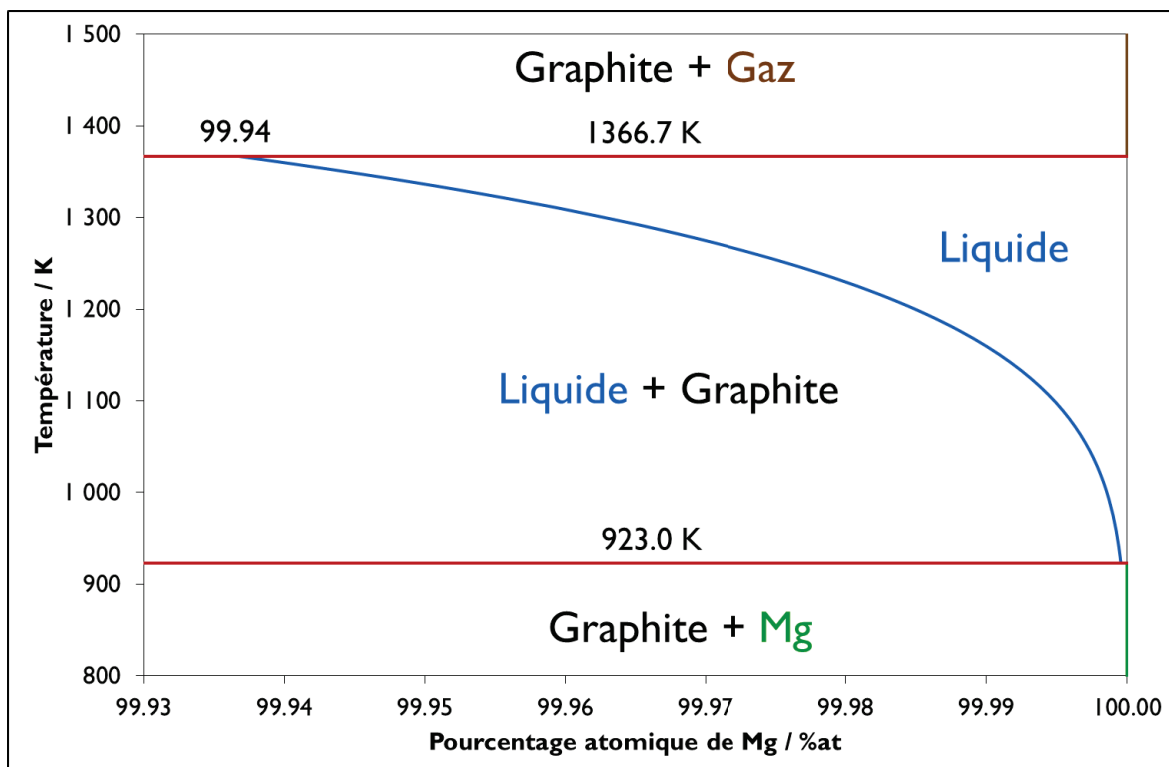


Figure II.3 – Le liquidus C-Mg calculé à 1 bar de pression (H.-L. Chen *et al.*, 2012)



### II.3.2 Applications

La réactivité potentielle entre le carbone et le magnésium présente une application directe dans la perspective de composites à matrice Mg et renforts en matériaux carbonés. Viala et al. (Viala *et al.*, 1989) ont étudié la réactivité entre des fibres de carbone de nature diverses avec des vapeurs de magnésium entre 723 et 973 K. Si les fibres fabriquées à partir de brai (pitch-based) présentent une très bonne inertie chimique avec le magnésium, celles fabriquées à partir de polyacrylonitrile (PAN-based) sont susceptibles de réagir, bien que de façon limitée. Des considérations similaires ont été émises lors de l'étude de composites à matrice magnésium faiblement alliée en aluminium (Hähnel *et al.*, 1997; Feldhoff *et al.*, 1999a). En effet, l'augmentation de la résistance en traction et la rupture fragile observée dans le cas des fibres fabriquées à partir de polyacrylonitrile (PAN-based) témoignent d'une réactivité supérieure à celles fabriquées à partir de brai (pitch-based).

## II.4 Le binaire Al-C

### II.4.1 Phases en présence

Le système binaire Al-C est relativement simple,  $Al_4C_3$  étant le seul composé stable (Schuster, 1991). Le diagramme de phase Al-C est présenté Figure II.4 selon l'évaluation du système par Gröbner et al. (Gröbner *et al.*, 1995, 1996) retenue dans la base de donnée européenne du COST 507 (Ansara *et al.*, 1998). Une autre modélisation du système a été réalisée à la même période (Qiu *et al.*, 1994) et comporte des résultats similaires. Plus récemment, Ohtani et al. (Ohtani *et al.*, 2004) ont également proposé une description du binaire Al-C dans le cadre d'une étude sur le ternaire Al-C-Fe. Cependant il est difficile de juger de la pertinence de cette dernière évaluation du système puisque les auteurs (Ohtani *et al.*, 2004) ne donnent aucune information quant aux données sélectionnées et aucune comparaison avec les données de la littérature. Enfin, la solubilité à l'état solide du carbone dans l'aluminium de l'ordre du centième de pourcent atomique qui avait jusque-là été ignorée dans les évaluations du système a été prise en compte par Connetable et al. (Connetable *et al.*, 2008) et est présentée Figure II.5.

Cependant, des données conflictuelles ont été reportées dans la littérature concernant les équilibres entre phases ainsi que l'enthalpie de formation de  $Al_4C_3$ , un consensus restant encore à trouver aujourd'hui. Par conséquent, les précédentes évaluations du système (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995, 1996; Ohtani *et al.*, 2004) reposent sur des choix délicats.

Afin de juger de la pertinence des précédentes modélisations du système (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995, 1996; Ohtani *et al.*, 2004), les données de la littérature ainsi que les choix effectués par les évaluateurs sont passés en revue de façon critique dans les prochaines sections (cf. Sections II.4.2 et II.4.3).

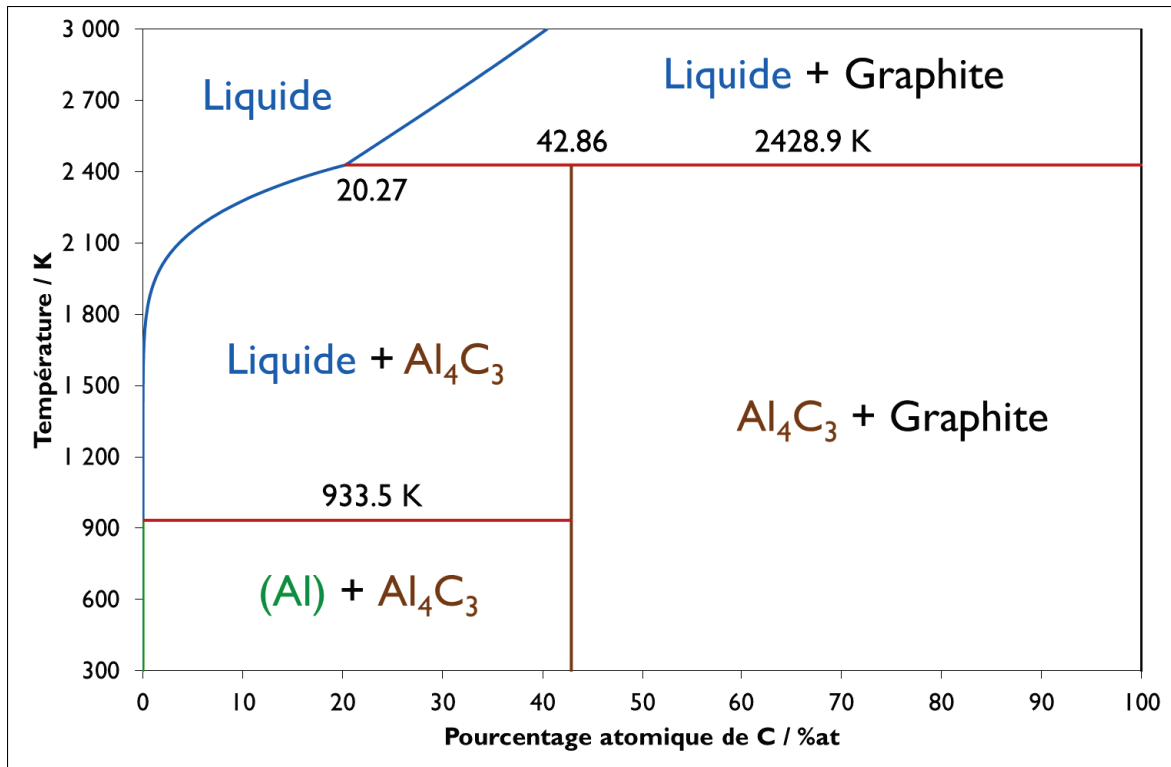


Figure II.4 – Le diagramme Al-C (Gröbner *et al.*, 1995)

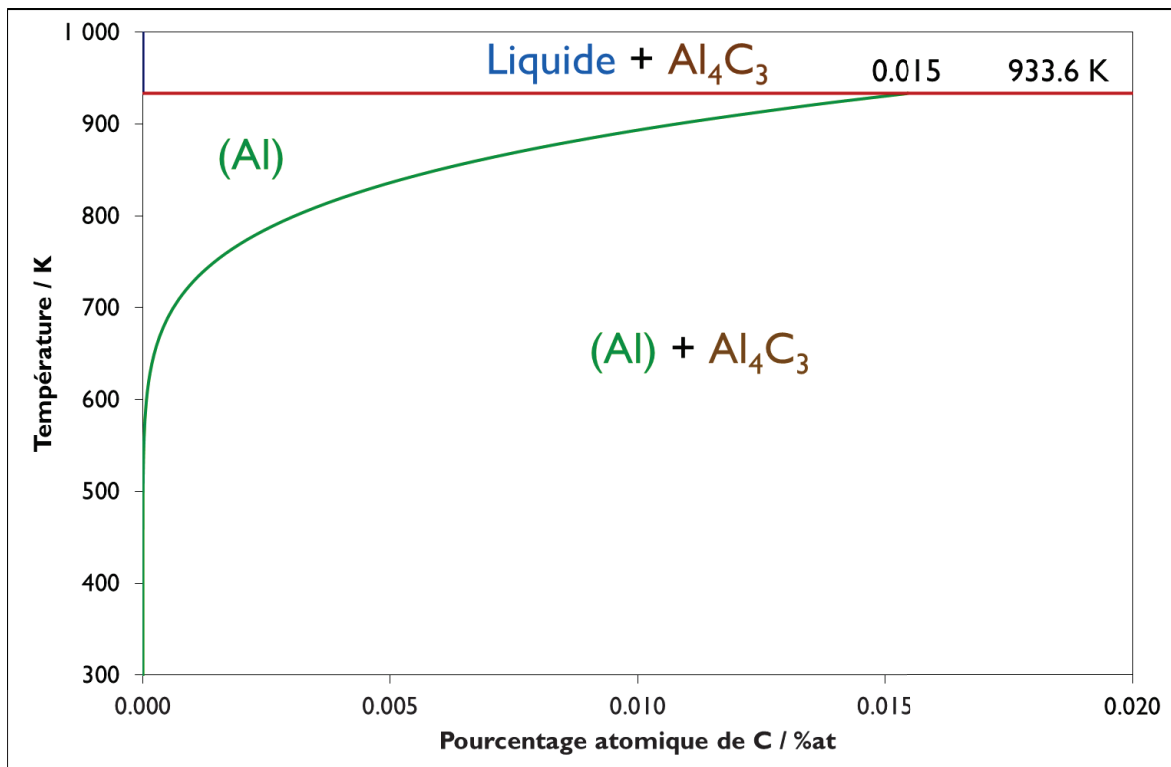


Figure II.5 – La solubilité à l'état solide du carbone dans l'aluminium (Connetable *et al.*, 2008)

## II.4.2 Données thermodynamiques relatives à la phase $\text{Al}_4\text{C}_3$

### II.4.2.1 Enthalpie standard de formation

#### II.4.2.1.1 Vue d'ensemble

L'enthalpie standard de formation du carbure d'aluminium a été déterminée suivant quatre méthodes expérimentales différentes dans la littérature, soit l'utilisation de bombes calorimétrique, la calorimétrie de dissolution en solution acide, la calorimétrie de réaction directe et enfin les analyses dites de 2<sup>ème</sup> ou de 3<sup>ème</sup> loi (Chase Jr., 1998; Drowart *et al.*, 2005) des mesures de pression partielles issus de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ou de mélanges ternaires. De plus, l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  a été évaluée par le calcul ab-initio.

Les résultats retenus suite à une revue de la littérature (Satoh, 1937; Roth, 1942; Meschi *et al.*, 1959; King *et al.*, 1964; Mah, 1964; Thoburn, 1964; Plante *et al.*, 1966; Potter *et al.*, 1966; Blachnik *et al.*, 1970; Rinehart *et al.*, 1980; Meschel *et al.*, 1995; Persson, 2014a) (cf. Section II.4.2.1.2) sont présentés conjointement à ceux issus des évaluations thermodynamiques les plus récentes du système (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995, 1996; Ohtani *et al.*, 2004) Figure II.6 et Table II.2.

Il convient de noter que la valeur issue du calcul ab-initio (Persson, 2014a) présentée sur la Figure II.6 et la Table II.2 a été extrapolée de 0K à 298K en se servant des incréments enthalpiques issus de la littérature pour l'aluminium et le carbone (Chase *et al.*, 1998) ainsi que pour  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (Furukawa *et al.*, 1965). De plus, dans la suite les enthalpies de formation sont exprimées en kJ/mole d'atomes et correspondent dans le cas de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  à une mole de la stœchiométrie  $\text{Al}_{4/7}\text{C}_{3/7}$ . Ces valeurs doivent ainsi être multiplié par le nombre d'atomes composant la phase, soit 7 dans ce cas, afin d'obtenir un résultat en kJ/mole de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

Une statistique sur les données expérimentales excluant la valeur issue des calculs ab-initio conduit à une valeur moyenne de  $-28.6 \pm 12.7$  kJ/mole d'atomes dans un intervalle de confiance à 95%. Ce résultat met en avant une dispersion conséquente des résultats expérimentaux. Les modélisations les plus récentes du système (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995, 1996; Ohtani *et al.*, 2004) partagent le choix commun d'avoir sélectionné des valeurs légèrement plus exothermiques que la moyenne (King *et al.*, 1964; Mah, 1964; Plante *et al.*, 1966; Blachnik *et al.*, 1970).

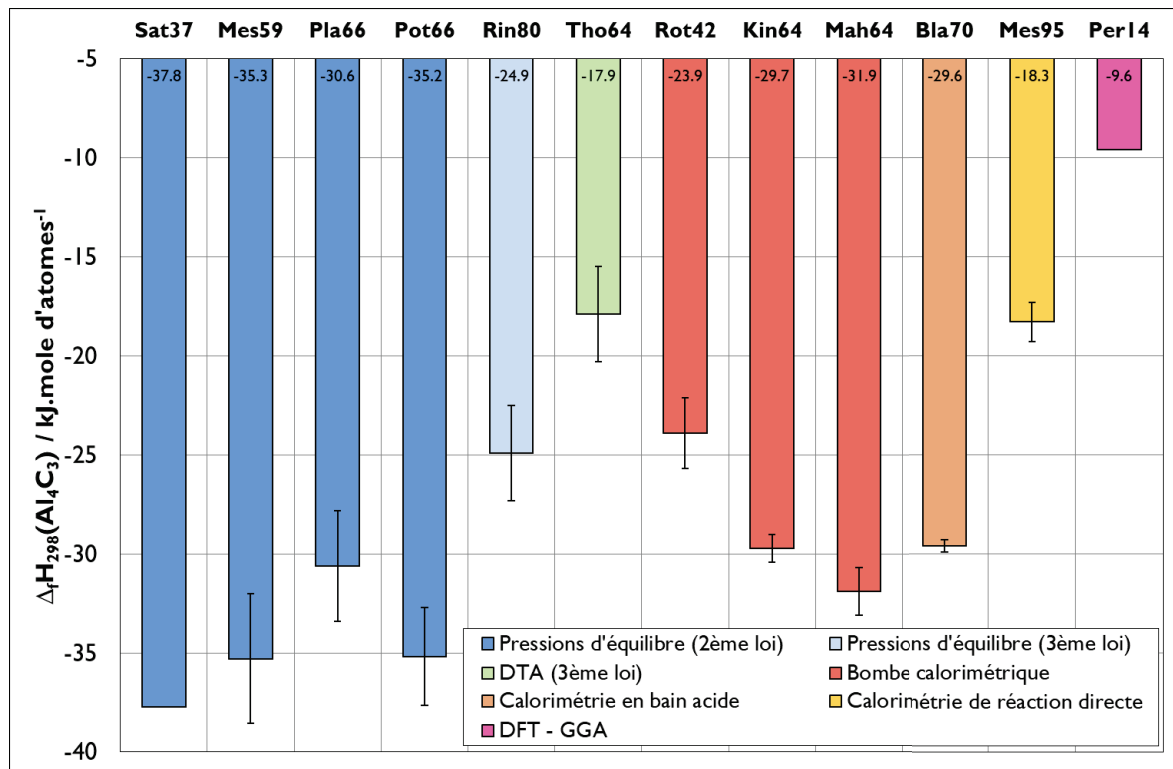


Figure II.6 – Enthalpies standard de formation de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> issues de la littérature comparées aux résultats des précédentes modélisations du système Al-C

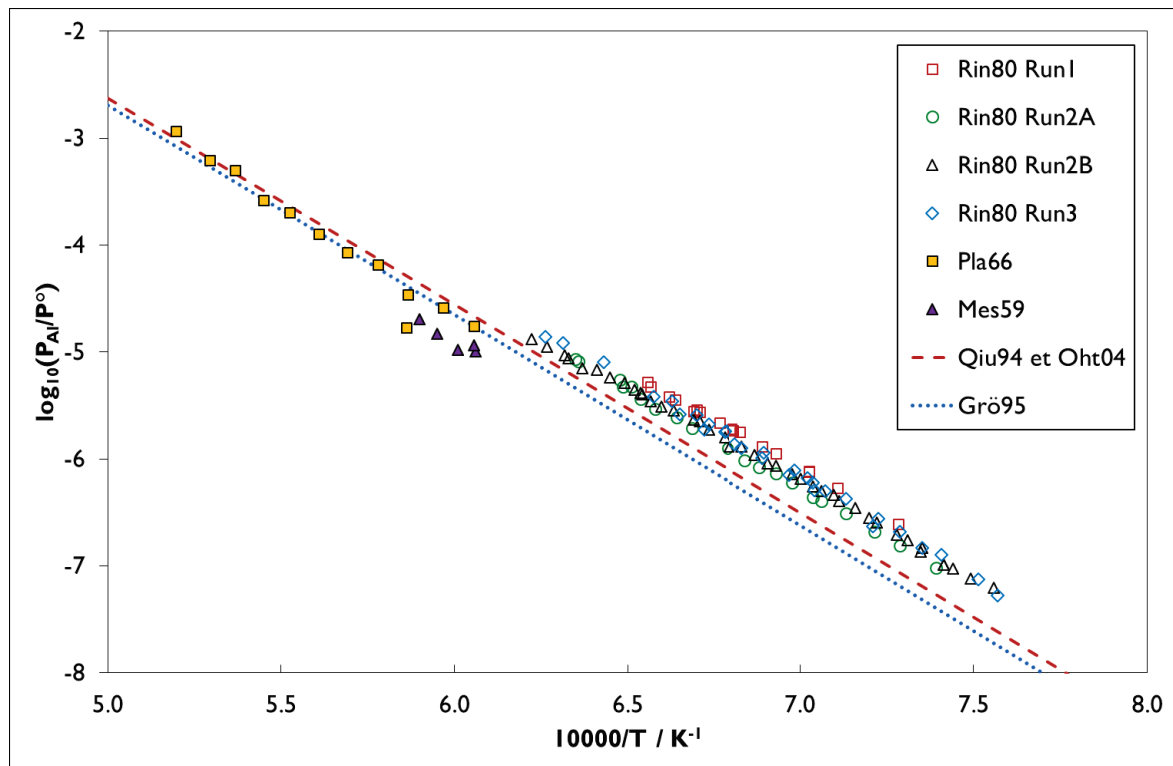


Figure II.7 – Pressions de décomposition selon l'équilibre  $Al_4C_3 = 4Al_{(g)} + 3C$  issues de la littérature comparées aux résultats des précédentes modélisations du système Al-C

Table II.2 – Enthalpies standard de formation de  $Al_4C_3$  issues de la littérature comparées aux résultats des précédentes modélisations du système Al-C

Réf.	Méthode	$\Delta_f H(298.15)$ kJ/mole d'atomes
Sat37		-37.8
Mes59	Pressions d'équilibre (2 <sup>ème</sup> loi)	-35.3 ± 3.3
Pla66		-30.6 ± 2.8
Pot66		-35.2 ± 2.5
Rin80	Pressions d'équilibre (3 <sup>ème</sup> loi)	-24.9 ± 2.4
Tho64	DTA (3 <sup>ème</sup> loi)	-17.9 ± 2.4
Rot42		-23.9 ± 1.8
Kin64	Bombe calorimétrique	-29.7 ± 0.7
Mah64		-31.9 ± 1.2
Bla70	Calorimétrie en bain acide	-29.6 ± 0.3
Mes95	Calorimétrie de réaction directe	-18.3 ± 1
Per14	Calcul DFT – GGA (extrapolée)	-9.6
Qiu94		-29.6
Grö95	Modélisation thermodynamique	-31.5
Oht04		-29.6

L'enthalpie de formation ayant notamment été déterminée à partir de la pression de décomposition de  $Al_4C_3$  pour former du graphite et de l'aluminium gazeux, les pressions d'équilibre issues de la littérature sont présentées en comparaison des résultats des modélisations les plus récentes du système sur la [Figure II.7](#). Cette figure peut être vue comme une représentation alternative de la [Figure II.6](#). En effet, il est constaté à nouveau que les calculs issus des modélisations les plus récentes de Al-C sont en très bon accord avec les résultats de Plante al. ([Plante \*et al.\*, 1966](#)), alors que les pressions mesurées par Meschi et al. ([Meschi \*et al.\*, 1959](#)) sont plus faibles et celles mesurées par Rinehart et al. ([Rinehart \*et al.\*, 1980](#)) plus élevées.

#### II.4.2.1.2 Revue critique des données issues de la littérature

La revue de la littérature concernant l'enthalpie de formation de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  a été réalisée en collaboration avec Alexander Pisch (SIMaP, Grenoble).

En premier lieu, la mesure la plus ancienne disponible dans la littérature (Berthelot, 1901) est basée sur l'utilisation d'une bombe calorimétrique.  $\text{Al}_4\text{C}_3$  se décompose avec du camphre sous haute pression d'oxygène pour former la phase solide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi que du monoxyde de carbone. L'enthalpie de formation obtenue de  $-132.0$  kJ/mole d'atomes est très exothermique. Wöhler et al. (Wöhler *et al.*, 1933) ont obtenu une valeur comparable de  $-145.8$  kJ/mole d'atomes en utilisant une technique similaire si ce n'est l'utilisation de naphthaline à la place de camphre. Cependant, les produits de réaction obtenus étant composés d'un mélange d'oxydes et de carbures dans les deux cas, ces résultats sont jugés douteux. Meichsner et Roth (Meichsner *et al.*, 1934) ont mesuré à nouveau la chaleur émise lors de la combustion de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  en prenant soin de synthétiser la phase pure. De plus, les auteurs se sont assurés d'avoir une réaction aussi complète que possible en essayant divers comburants, les meilleures conditions étant obtenues suite à l'ajout d'une faible quantité de poudre d'aluminium et en démarrant la combustion avec de la vaseline et un filament de coton. Enfin, les produits de réactions ont été caractérisés avec soin en utilisant diverses méthodes analytiques afin de pouvoir prendre en compte les différentes phases en présence dans le calcul de l'énergie de la combustion. La valeur initialement obtenue de  $-12.0 \pm 1.8$  kJ/mole d'atomes (Meichsner *et al.*, 1934) a été corrigé par la suite à  $-23.9 \pm 1.8$  kJ/mole d'atomes (Roth, 1942) en se basant sur une nouvelle valeur pour l'enthalpie de formation de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesurée suivant le même dispositif expérimental (Roth, 1942). Enfin, deux mesures de l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  par bombe calorimétrique sous 40 bar d'oxygène sont disponibles dans la littérature (King *et al.*, 1964; Mah, 1964). Si les valeurs obtenues de  $-29.7 \pm 0.7$  kJ/mole d'atomes (King *et al.*, 1964) et  $-31.9 \pm 1.2$  kJ/mole d'atomes (Mah, 1964) sont en bon accord l'une avec l'autre, elles sont néanmoins nettement plus exothermiques que celles déterminées par Meichsner et Roth (Meichsner *et al.*, 1934; Roth, 1942).

Dans un second temps, l'enthalpie de réaction de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  a été obtenue par calorimétrie de dissolution en bain acide (Blachnik *et al.*, 1970). La phase a été synthétisée à partir des éléments avec une pureté allant de 95.8 à 97.2 %m et contenant comme principales impuretés du carbone non réagi et de l'alumine. Les échantillons ont été dissouts à chaud à 383 K dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée à 20.21 %m. La valeur obtenue de  $-29.6 \pm 0.3$  kJ/mole d'atomes est en parfait accord avec la valeur déterminée par bombe calorimétrique par King *et al.* (King *et al.*, 1964).

Dans un troisième temps, la valeur la plus récente de l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  a été obtenue par calorimétrie de réaction directe par Meschel et Kleppa (Meschel *et al.*, 1995). Des mélanges d'aluminium et de carbone ainsi que de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  sont chutés de la température ambiante dans un calorimètre à  $1473 \pm 2$  K. Du carbone non réagi a été obtenu suite à l'expérience témoignant d'une réaction incomplète. Par conséquent, la valeur finale a été corrigée en fonction de la quantité de carbone mesurée à  $-18.3 \pm 1$  kJ/mole d'atomes.

Ensuite, l'enthalpie de formation du carbure d'aluminium a été déterminée à partir de mesures de pressions d'équilibre. Prescott *et al.* (Prescott *et al.*, 1927) ont mesuré les pressions d'équilibre correspondant à l'Équation II.1 de 1968 K à 2293 K.



Les auteurs (Prescott *et al.*, 1927) en ont dérivé une enthalpie de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  de  $-36.0$  kJ/mole d'atomes suivant une analyse dite de 2<sup>ème</sup> loi, c'est-à-dire à partir de la pente du tracé de  $\ln(K)$  en fonction de  $1/T$  en estimant la variation de l'enthalpie avec la température négligeable. Cependant, il existe deux composés ternaires dans la section quasi binaire  $\text{Al}_4\text{C}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , soit les phases solides  $\text{Al}_2\text{CO}$  et  $\text{Al}_4\text{CO}_4$  (Cox *et al.*, 1963). Par conséquent, les produits de réactions obtenus pourraient ne pas correspondre au carbure d'aluminium pur, mais à un mélange de la phase avec l'un ou les deux composés ternaires, rendant alors délicat le calcul de l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  suivant les pressions d'équilibres mesurées. Les mêmes auteurs (Prescott *et al.*, 1928) ont également mesuré les pressions d'équilibres de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  sous atmosphère d'azote dans le but de déterminer l'enthalpie de réaction de la phase  $\text{AlN}$  à partir de leurs précédents résultats pour la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Cependant, Von Stackelberg *et al.* (Stackelberg *et al.*, 1935a) ont mis en lumière peu de temps après la présence d'un



nouveau composé ternaire  $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$  dans le système Al-C-N. De plus, V. Stackelberg et al. (Stackelberg *et al.*, 1935b) ont repris les équations d'équilibre alors proposés par Prescott et al. (Prescott *et al.*, 1928). Sur la base de ces corrections, Satoh (Satoh, 1937) a recalculé l'enthalpie de formation du carbure d'aluminium en utilisant ses propres mesures de l'enthalpie de formation de la phase AlN et a obtenu une valeur de -37.8 kJ/mole d'atomes. Ces résultats sont jugés plus fiables que les premiers, toutes les phases d'équilibre ayant été considérées cette fois-ci. Ensuite, la pression de décomposition de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  contenue dans des creusets en graphite a été déterminée par la méthode d'effusion-torsion (Meschi *et al.*, 1959; Potter *et al.*, 1966), dans une cellule de Knudsen en rotation (Plante *et al.*, 1966), et par la méthode d'effusion de Knudsen couplée à la spectrométrie de masse (Rinehart *et al.*, 1980). La phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  se vaporise de façon non congruente pour former de l'aluminium gazeux et du graphite ainsi que le dimère gazeux  $\text{Al}_2$  de façon minoritaire. Ces mesures expérimentales sont sujettes à deux principales difficultés. Tout d'abord, la présence d'oxygène, même en faible quantité, conduit à une surévaluation de la pression totale au début des mesures de par la formation de monoxyde de carbone. Ensuite, la formation d'une couche de graphite à la surface des échantillons fait office de barrière de diffusion à l'aluminium gazeux. Par conséquent, les valeurs les plus fiables sont obtenues après avoir respecté un temps de maintien suffisamment long pour mesurer une pression totale constante, en plus de s'assurer suite aux analyses de l'absence d'une couche de graphite à la surface de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  afin d'éviter une sous-évaluation de la pression. Ces difficultés expérimentales peuvent justifier l'importante dispersion observée dans les déterminations de l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  via les pressions d'équilibres, allant de  $-24.9 \pm 2.4$  kJ/mole d'atomes (Rinehart *et al.*, 1980) à  $-30.6 \pm 2.8$  kJ/mole d'atomes (Plante *et al.*, 1966) et même jusqu'à  $-35.3 \pm 3.3$  kJ/mole d'atomes (Meschi *et al.*, 1959). Il convient de noter que ces trois valeurs expérimentales sont différentes des valeurs d'origines, étant donné qu'elles ont été recalculées en se basant sur les données thermodynamiques les plus récentes pour l'aluminium gazeux issues des tabulations JANAF (Chase *et al.*, 1998). Enfin, Thoburn (Thoburn, 1964) a déterminé l'enthalpie de formation du carbure d'aluminium à partir d'une analyse dite de 3<sup>ème</sup> loi d'une série de mesures d'analyses thermique différentielle. Ce type d'analyse se base sur l'utilisation en données annexes de l'entropie standard des produits et réactifs, ce qui constitue une nouvelle source d'erreur. Cependant, cette

méthode présente l'intérêt de mettre en évidence les incohérences d'un jeu de données causées par des points expérimentaux erronés ou hors-équilibre puisqu'elle conduit à une valeur indépendante pour chaque point expérimental et elle est donc jugée plus fiable que les analyses de 2<sup>ème</sup> loi si la fonction de Gibbs des phases est fiable (Chase Jr., 1998). Une valeur de  $-17.9 \pm 2.4$  kJ/mole d'atomes est présentée dans le manuscrit de thèse de Thoburn (Thoburn, 1964).

En dernier lieu, l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  a été déterminée par calculs DFT dans le cadre de la base de données Materials Project (Jain *et al.*, 2013). Afin d'obtenir une base commune avec les valeurs expérimentales, la valeur obtenue de  $-8.9$  kJ/mole d'atomes à 0K (Persson, 2014a) est extrapolée à  $-9.6$  kJ/mole d'atomes à 298.15 K en se basant sur les incréments enthalpiques de l'aluminium et du graphite selon les tables JANAF (Chase *et al.*, 1998) ainsi que ceux de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  déterminés par Furukawa *et al.* (Furukawa *et al.*, 1965). Cette valeur est nettement moins négative que les résultats expérimentaux présentés précédemment. Ceci peut s'expliquer par l'utilisation de la fonctionnelle GGA pour les calculs DFT, celle-ci ne semblant pas adaptée aux matériaux carbonés présentant une structure en couches liées entre elles par des interactions faibles comme discuté dans un second temps Section IV.2.3.

En conclusion, une dispersion significative est observée dans les valeurs proposées dans la littérature concernant l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (cf. Figure II.6). De plus, cette dispersion est constatée au sein même des méthodes expérimentales employées. Les principales sources d'erreurs résident dans la connaissance des réactifs, des produits, et des rendements des réactions ainsi que dans l'utilisation de données annexes pour calculer les énergies des réactions. La phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  s'hydrolyse notamment facilement au contact de l'humidité (cf. Section III.2.3), augmentant d'autant plus l'incertitude quant aux phases associées aux mesures. La valeur expérimentale la plus récente (Meschel *et al.*, 1995) est la moins négative de la littérature, et elle est 12 kJ/mole d'atomes plus positive que les valeurs retenues dans les évaluations thermodynamiques du système Al-C (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995, 1996; Ohtani *et al.*, 2004). Si cette valeur peut remettre en question les choix effectués lors de la modélisation de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , il est actuellement délicat de trancher tant la dispersion des résultats expérimentaux est importante.

## II.4.2.2 Incréments enthalpiques, capacité thermique et entropie standard de formation

### II.4.2.2.1 Vue d'ensemble

Les données de la littérature concernant la capacité thermique et les incréments enthalpiques de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  sont présentées conjointement des résultats des modélisations les plus récentes du système Al-C (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995, 1996; Ohtani *et al.*, 2004) sur la Figure II.8 et la Figure II.9. Les résultats obtenus par Ohtani *et al.* (Ohtani *et al.*, 2004) étant pratiquement identiques à ceux de Qiu *et al.* (Qiu *et al.*, 1994) (cf. Figure II.8), ceux-ci ne sont pas représentés sur la Figure II.9 pour des raisons de clarté. En effet, la différence entre les deux jeux de données est inférieure à 2 centièmes de pourcent sur tout le domaine de température considéré.

Les jeux de données de Furukawa *et al.* (Furukawa *et al.*, 1965) et de Binford *et al.* (Binford *et al.*, 1967) sont en très bon accord. Il est important de noter que la température de référence des incréments enthalpiques mesurés par Binford *et al.* (Binford *et al.*, 1967) de 273 K, soit la température de la glace fondante, est différente de celle de Furukawa *et al.* (Furukawa *et al.*, 1965) de 298 K, ce qui explique le léger décalage observé entre les données. Bien que les jeux de données soient cohérents, on observe tout de même un certain désaccord entre les résultats des modélisations les plus récentes à très haute température, les valeurs calculées par Gröbner *et al.* (Gröbner *et al.*, 1995, 1996) étant inférieures à celles calculées par Qiu *et al.* (Qiu *et al.*, 1994) et Ohtani *et al.* (Ohtani *et al.*, 2004) dont le fit des incréments enthalpiques haute température est plus satisfaisant (cf. Figure II.9).

Enfin, les entropies de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  calculée par Qiu *et al.* (Qiu *et al.*, 1994) à  $87.4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , par Gröbner *et al.* (Gröbner *et al.*, 1995, 1996) à  $87.0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , et par Ohtani *et al.* (Ohtani *et al.*, 2004) à  $89.0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  sont en bon accord avec la valeur expérimentale déterminée par Saba et Furukawa (Saba *et al.*, 1962) de  $89.1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

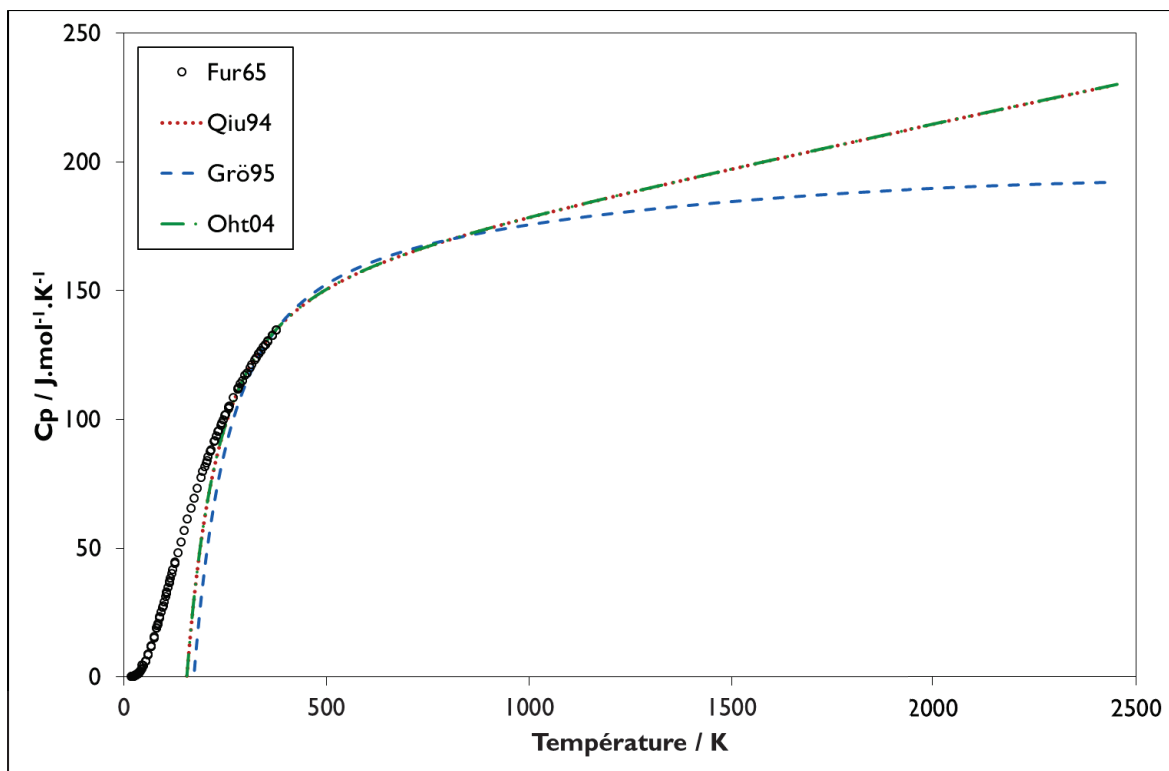


Figure II.8 – Capacité thermique de  $Al_4C_3$  issue de la littérature comparée aux résultats des précédentes modélisations du système Al-C

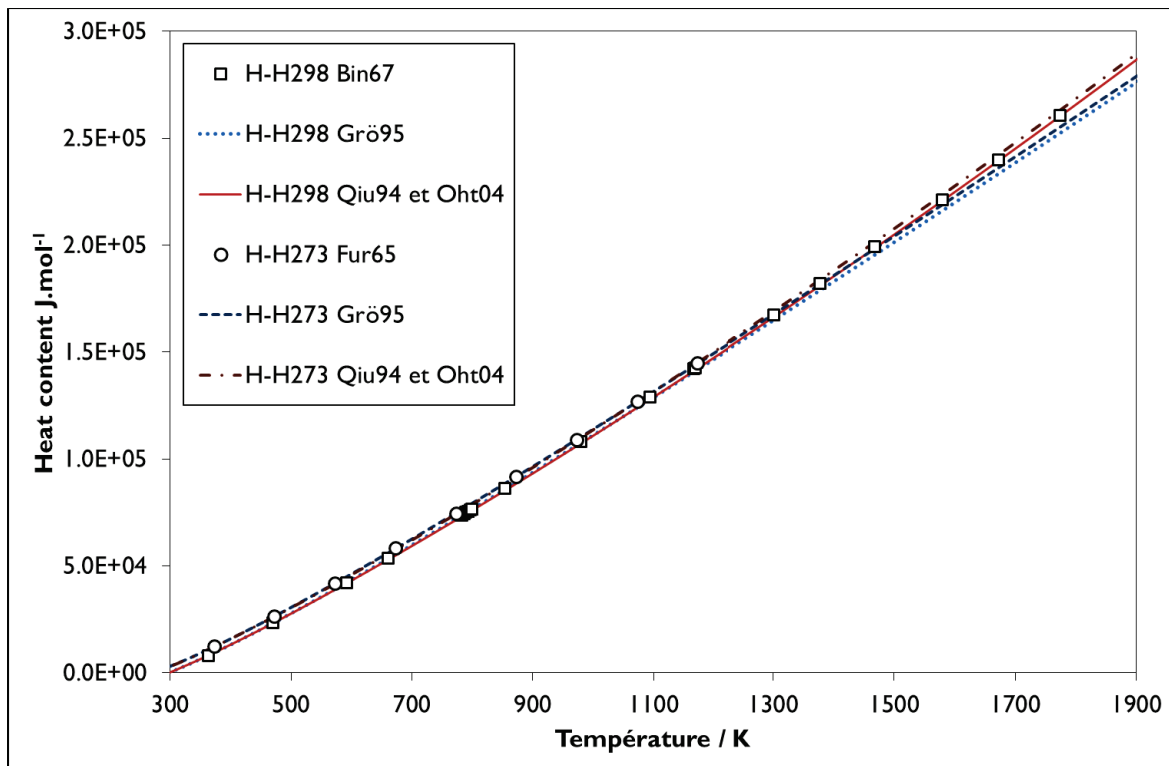


Figure II.9 – Incréments enthalpiques de  $Al_4C_3$  issus de la littérature comparés aux résultats des précédentes modélisations du système Al-C

#### II.4.2.2.2 Revue critique des données issues de la littérature

Les premières mesures de la capacité thermique de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ont été obtenues par Satoh (Satoh, 1937) sur une gamme de température allant de 273 à 593.5 K par le biais d'un calorimètre à glace. Cependant, les points expérimentaux ne sont pas directement disponibles dans la publication de Satoh (Satoh, 1937), et seules les valeurs moyennes sur trois intervalles de température ainsi qu'une extrapolation sont reportées.

Furukawa et Saba (Furukawa *et al.*, 1965) ont mené une étude plus complète, mesurant la capacité thermique de la phase de 18 à 380 K dans un calorimètre adiabatique et des incréments enthalpiques de 273 à 1173 K dans un calorimètre à glace de Bunsen. Les échantillons étudiés étaient typiquement constitués de 95%<sub>m</sub> de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , et une correction a été appliquée aux résultats afin de prendre en compte la présence d'impuretés de Al, C, AlN et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les auteurs (Saba *et al.*, 1962) ont également estimé la capacité thermique de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  de 0 à 18 K à partir d'une fonction de Debye et ont ainsi déterminé l'entropie de formation du carbure d'aluminium à 298.15 K comme étant de  $89.1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  sans associer d'incertitude à cette valeur. La conversion de la valeur expérimentale donnée en *entropy unit* en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  a été effectuée selon les recommandations de l'IUPAC (Mills *et al.*, 1993), une *entropy unit* représentant alors  $4.184 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Les valeurs les plus récentes de la littérature sont des incréments enthalpiques mesurés de 363 à 1774 K par Binford et al. (Binford *et al.*, 1967) dans un calorimètre de chute conçu par les auteurs. Binford et al. (Binford *et al.*, 1967) ont notamment écarté deux points expérimentaux à 1277 et 1672 K étant donnée leur dispersion anormalement élevée par rapport au reste des mesures.

## II.4.3 Données relatives aux équilibres entre phases

### II.4.3.1 Solubilité du carbone dans l'aluminium

#### II.4.3.1.1 Vue d'ensemble

La solubilité du carbone dans l'aluminium liquide a été étudiée à de nombreuses reprises. Les résultats issus de la littérature (Baur *et al.*, 1934; Stroup, 1964; Ginsberg *et al.*, 1965; Gitlesen *et al.*, 1966; Gjerstad, 1968; Oden *et al.*, 1987; Simensen, 1989) sont présentés conjointement des liquidus provenant des modélisations les plus récentes (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995, 1996; Ohtani *et al.*, 2004) sur la Figure II.10 et la Figure II.11.

À haute température, les résultats de la littérature sont en bon accord de 1700 à 2400 K, cependant deux tendances se dégagent au-delà de 2400 K. Le liquidus décrit par Baur *et al.* et Gjerstad (Baur *et al.*, 1934; Gjerstad, 1968), indiqué par des symboles vides sur la Figure II.10, est plus riche en aluminium que celui décrit par les autres auteurs (Stroup, 1964; Ginsberg *et al.*, 1965; Gitlesen *et al.*, 1966; Oden *et al.*, 1987). Le liquidus décrit par Qiu *et al.* (Qiu *et al.*, 1994) et Ohtani *et al.* (Ohtani *et al.*, 2004) est en accord avec les valeurs les plus riches en aluminium (cf. Figure II.10). Dans le cas de Gröbner *et al.* (Gröbner *et al.*, 1995, 1996), le liquidus calculé suit une moyenne entre les deux jeux de données en conflit au-delà de 2400 K (cf. Figure II.10).

À basse température, seuls Qiu *et al.* (Qiu *et al.*, 1994) décrivent le liquidus mesuré par Simensen (Simensen, 1989) de manière satisfaisante, les autres évaluateurs (Gröbner *et al.*, 1995, 1996; Ohtani *et al.*, 2004) ne le prenant pas en compte (cf. Figure II.11).

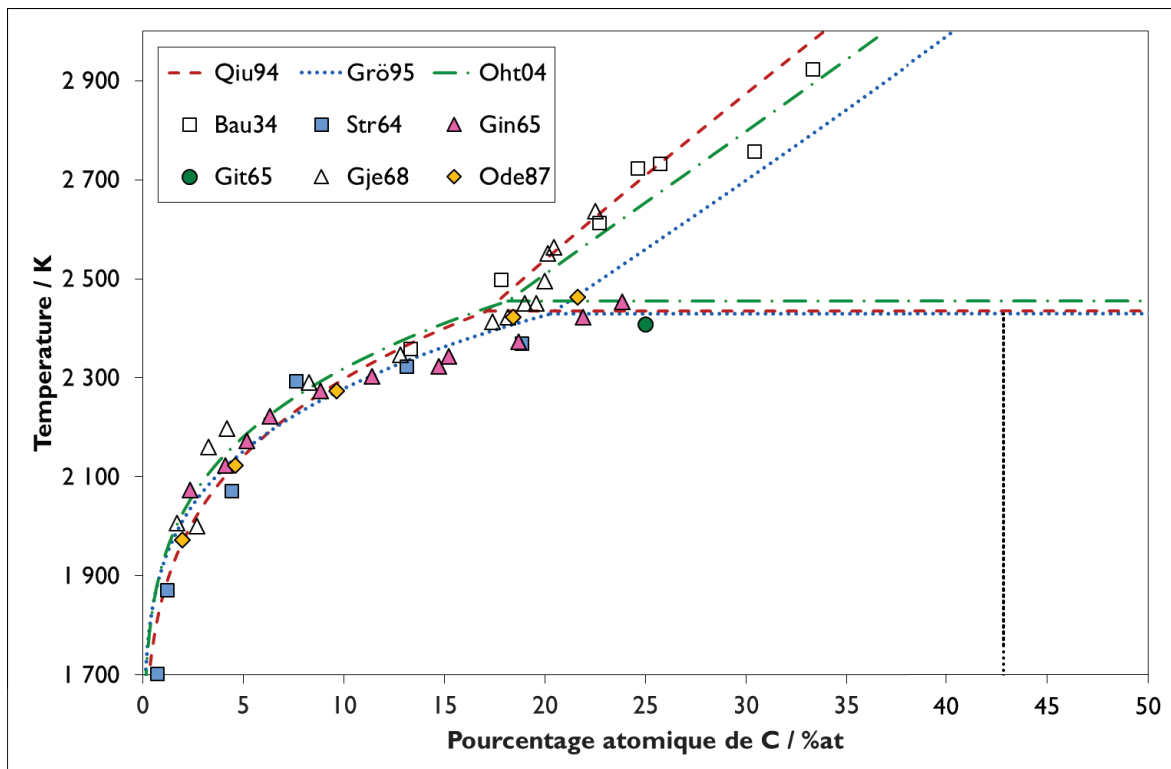


Figure II.10 – Liquidus dans la gamme 1700-3000K issu de la littérature comparés aux résultats des deux modélisations les plus récentes du système Al-C

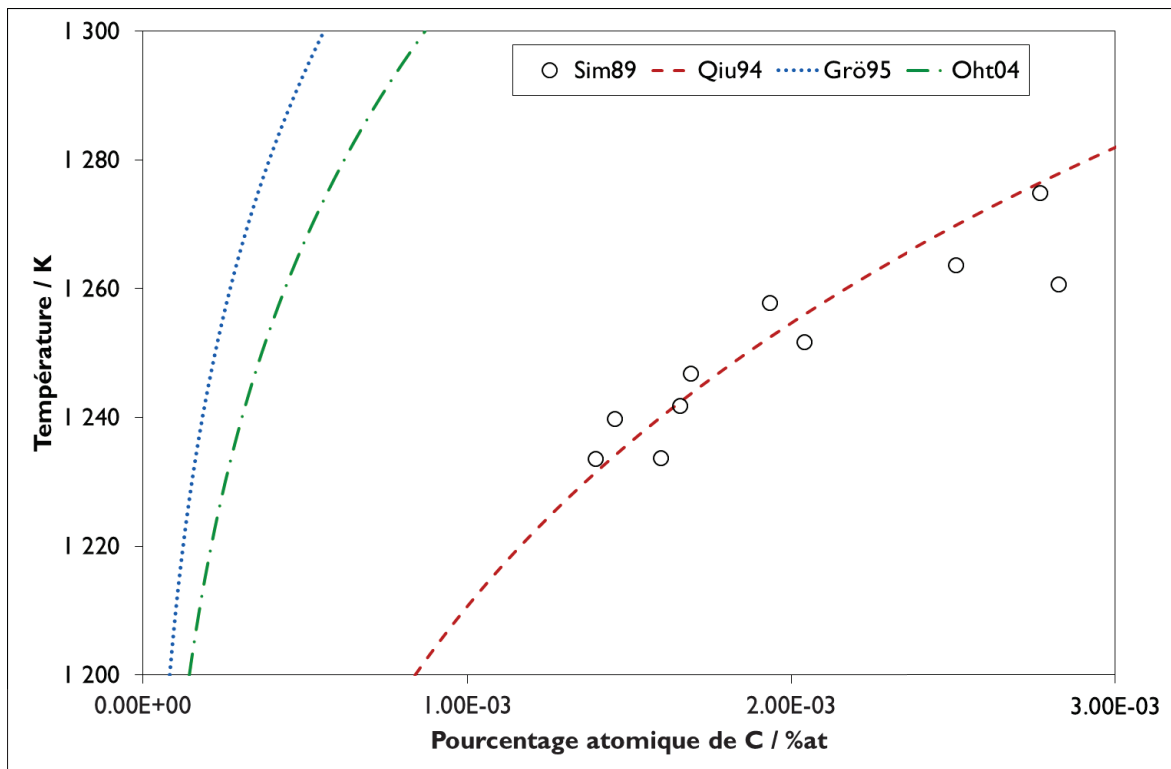


Figure II.11 – Liquidus dans la gamme 1200-1300K issu de la littérature comparé aux résultats des deux modélisations les plus récentes du système Al-C

#### II.4.3.1.2 Revue critique des données issues de la littérature

Les détails expérimentaux disponibles concernant les mesures de solubilité réalisées dans la littérature (Baur *et al.*, 1934; Ginsberg *et al.*, 1965; Gitlesen *et al.*, 1966; Gjerstad, 1968; Oden *et al.*, 1987; Simensen, 1989) sont présentés Table II.3, Table II.4 et Table II.5. Il convient de noter que Stroup (Stroup, 1964) a représenté les résultats non publiés de Long de 1700 à 2370 K sans donner davantage de détails, et que ceux-ci ne figurent donc pas sur les tables en question. Ensuite, les détails expérimentaux quant aux mesures de Gitlesen et al. (Gitlesen *et al.*, 1966) ont été décrits par les auteurs lors d'une de leurs études précédentes (Gitlesen *et al.*, 1965). Enfin, Dorward (Dorward, 1973) a déduit de la littérature des valeurs pour la solubilité du carbone dans l'aluminium pour des températures relativement basses allant de la température de fusion de l'aluminium jusqu'à 1273K (1000°C). Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées par Simensen (Simensen, 1989) de deux ordres de grandeurs et Dorward lui-même précise que ces dernières devraient être considérées comme douteuses (Dorward, 1973). Par conséquent ces valeurs sont écartées et ne seront pas mentionnées de nouveau dans la discussion.

Baur et al. (Baur *et al.*, 1934) ont suivi le liquidus par pyrométrie optique en mesurant la température après avoir visuellement estimé que la fusion des échantillons soit totale. Une détermination visuelle dans la gamme 2350 – 2930 K étant extrêmement délicate, ces résultats sont considérés comme étant peu fiables. De plus, une quantité non négligeable de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, allant de 3 à 6.4 %m, a été détectée dans les échantillons suite aux traitements thermiques, ce qui relocalise ces points de mesure dans le système ternaire Al-C-O et pourrait modifier les équilibres entre phases. Gjerstad (Gjerstad, 1968) a mis en place deux méthodes expérimentales de mesures différentes selon que la température soit en-dessous ou au-dessus de la température de décomposition de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> de 2408 K mesurée par Gitlesen et al. (Gitlesen *et al.*, 1966).

Trois sources d'erreurs, et donc de désaccords, sont explorées: le fait que l'équilibre thermodynamique puisse ne pas avoir été atteint avec un temps de maintien insuffisant, les incertitudes inhérentes à la mesure de la température, et enfin celles inhérentes à la mesure de la composition.



Table II.3 – Matériaux, creusets, et atmosphère comme décrits dans la littérature concernant les mesures de solubilité du carbone dans l'aluminium

Réf	Matériaux	Creuset	Atmosphère
Bau34	Echantillons de 2g. Poudre de Al et Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (pureté 91% <sub>m</sub> , 9 % <sub>m</sub> de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et AlN<0.5% <sub>m</sub> )	Graphite	Hydrogène
Gin65	Lingots de Al (pureté 99.99 % <sub>m</sub> ) $m_{\text{ech+creuset}}=150\text{g}$	Creuset graphite épais ( $\phi_{\text{ext}}=35\text{mm}$ )	Argon
Git66	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (pureté 97 % <sub>m</sub> , avec C et Al)	Graphite	Argon
Gje68	Morceaux de Al de 20g (pureté 99.998 % <sub>m</sub> ), graphite (pureté 99.92% <sub>m</sub> ), Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (pureté 96.0% <sub>m</sub> , 1.7% <sub>m</sub> de Al et 2.3% <sub>m</sub> de C)	T<2408K : Creuset poreux fritté en Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> à l'intérieur d'un creuset graphite T>2408K : Creuset graphite "haute-densité" avec un bouchon vissé	Argon
Ode87	Al (pureté 99.99 % <sub>m</sub> )	Graphite scellé	Argon (pureté 99.995 % <sub>m</sub> )
Sim89	Echantillons de 0.5g extraits de cellules d'électrolyse	-	-

Table II.4 – Gamme de température étudiée, temps de maintien et méthode de mesure de la température utilisés comme décrits dans la littérature concernant les mesures de solubilité du carbone dans l'aluminium

Réf	Température	Temps de maintien	Mesure de la température
Bau34	2358-2923 K	Aussi rapidement que possible pour éviter l'évaporation de Al	Par pyrométrie optique à travers une fenêtre refroidie à l'eau après une détermination visuelle du liquidus. Moyenne sur trois mesures.
Gin65	2073-2453 K	Basé sur une observation visuelle, voir discussion	Micro-pyromètre optique
Git66	2408 K	Rampe de température	Pyromètre optique calibré avec une lampe à ruban de W. Les radiations captées passent par une fenêtre en quartz et sont réfléchies par un miroir. Corrections de l'absorption avec une source de température à ~2273 K (2000°C).
Gje68	2000-2636 K	T<2408K : 7-20 min T>2408K : 3-11 min	Similaire à Git66. Pyromètre équipé d'un galvanomètre à haute sensibilité.
Ode87	1973-2463 K	De 90 min à 1973 K jusqu'à 10 min à 2463 K	Thermocouple (W – 5% Re / W – 26% Re)
Sim89	1233-1275 K	-	-

Table II.5 – Évaporation de l'aluminium observée, conditions de refroidissement utilisée, et méthode de mesure de la composition comme décrits dans la littérature concernant les mesures de solubilité du carbone dans l'aluminium

Réf	Évaporation de l'Al	Refroidissement	Mesures de la composition
Bau34	Perte d'une part significative de l'échantillon	-	Analyse des gaz (H <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> ) issus de la dissolution des échantillons dans une base forte.
Gin65	<6w% quand T>2423 K	Refroidissement à l'air	Échantillon extrait du creuset, puis broyé sous Ar. Analyses répétées et moyennées des gaz (H <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> ) issus de la dissolution à chaud des échantillons dans une solution diluée d'acide chlorhydrique.
Git66	-	-	Analyse chimique après avoir extrait l'échantillon du creuset et d'une couche de Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> . Méthode non détaillée.
Gje68	<3w%	Trempe des échantillons dans une chambre refroidie	Analyses répétées et moyennées avec avoir extrait avec soin l'échantillon du creuset. Méthode non détaillée.
Ode87	-	23°K/s	Analyse par combustion après avoir extrait l'échantillon du creuset et retranché 65µm de sa surface.
Sim89	Négligeable (basse température)	Refroidissement à l'air	Analyse par chromatographie du CH <sub>4</sub> issus de la dissolution à chaud des échantillons dans une solution chaude d'hydroxyde de sodium

Étant donnée l'évaporation toujours plus importante de l'aluminium dans la gamme des hautes températures, il est possible qu'un temps de maintien suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique n'ait pas pu être respecté. Si tel est le cas, le taux de carbone présent dans le liquide est sous-évalué. Par exemple, ceci pourrait être le cas des travaux de Baur et al. (Baur *et al.*, 1934), qui de ce fait pourraient avoir sous-estimé la quantité de carbone soluble dans l'aluminium. Une alternative afin de s'affranchir de la forte pression de vapeur de l'aluminium est de travailler en creuset scellé. Cependant, bien que les creusets en graphite soient adéquats pour ces expériences puisque le carbone fait partie intégrante du système étudié, ils sont souvent poreux et non hermétiques aux gaz. En effet, même en utilisant un creuset graphite "haute densité", qui est vraisemblablement un creuset en carbone vitreux, Gjerstad (Gjerstad, 1968) note une perte de l'échantillon par évaporation allant jusqu'à 3 %m. Afin de démontrer que l'équilibre ait été atteint, Gjerstad (Gjerstad, 1968) a réalisé deux mesures à des temps de maintien différents (7 et 20 min pour  $T < 2408$  K (2135°C) et 3 et 11 min pour  $T > 2408$  K (2135°C)) et a obtenu des résultats similaires. Cette méthode de vérification est la plus rigoureuse parmi celles employées dans la littérature, et les temps de maintien respectés par Gjerstad (Gjerstad, 1968) sont donc considérés comme des temps de référence. Oden et al. (Oden *et al.*, 1987) ont utilisé un bouchon en aluminium fondu pour sceller le graphite, tirant partie du fait que l'aluminium ne mouille pas le graphite dans cette gamme de température. Cependant, la température de 2463 K (2190°C) n'a été maintenue que 10 minutes, probablement à cause de l'évaporation de l'aluminium par les parois du creuset ou bien de celle du bouchon en aluminium lui-même. Ce temps de maintien est néanmoins comparable aux temps les plus longs maintenus par Gjerstad (Gjerstad, 1968) à des températures similaires, et il est donc probable que l'équilibre ait été atteint. Enfin, afin de s'assurer que l'équilibre soit atteint, Ginsberg et al. (Ginsberg *et al.*, 1965) ont observé la précipitation et dissolution de particules solides lorsque la température du four oscille autour de la consigne. Quand il semblait évident que les précipités ne se dissolvaient plus complètement lors d'une période de chauffe, l'induction a été coupée. Bien que les estimations visuelles dans cette gamme de température soient délicates, cette méthode laisse entendre que les échantillons soient restés plusieurs minutes en température, et les temps de maintien sont donc supposés comparables à ceux de Gjerstad (Gjerstad, 1968).

Une autre source d'erreurs réside dans la mesure de la température. En effet, une mesure dans la gamme de 1700 à 3000 K (1427 - 2727°C) en utilisant un pyromètre optique peut conduire à des incertitudes considérables. Pour commencer, la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur du creuset, ou bien entre le creuset et l'échantillon, peut représenter plusieurs dizaines de degrés. Le même ordre de grandeur est valable dans le cas où la mesure serait réalisée sur un point chaud. De plus, la correction de l'émissivité peut être délicate dans cette gamme de température puisqu'idéalement elle nécessite la fusion d'un matériau de référence. Bien qu'il soit possible de s'affranchir de ces problèmes en utilisant un pyromètre bichromatique, ces derniers sont moins précis que leurs homologues monochromatiques. De plus, à cette somme s'additionne les corrections tenant compte de l'absorption des radiations le long du chemin optique entre l'échantillon et le pyromètre, comme à travers d'une fenêtre d'observation en quartz ou la présence d'un potentiel miroir. Enfin, l'émission de vapeur d'aluminium au cours des essais peut influencer directement sur l'absorption, ou indirectement via une condensation sur la fenêtre d'observation. Ginsberg et al. (Ginsberg *et al.*, 1965) ont estimé les incertitudes de mesure à  $\pm 15$  K aux alentours de 2273 K (2000°C), et à  $\pm 20$  K aux alentours de 2373 K (2100°C). Cette estimation semble optimiste, d'autant plus qu'aucun détail concernant la calibration du montage n'ait été donné. Gjerstad (Gjerstad, 1968) a calibré son pyromètre en utilisant une lampe à ruban de tungstène, et a pris soin de remplacer le galvanomètre du pyromètre par un modèle plus sensible. Des corrections allant de +30 à +70 K selon la température ont été appliquées pour prendre en compte l'absorption des radiations lors de leur passage à travers la fenêtre en quartz et le miroir. Un montage similaire a été utilisé par Gitlesen et al. (Gitlesen *et al.*, 1966) qui travaillaient alors dans le même laboratoire que Gjerstad. Oden et al. (Oden *et al.*, 1987) ont pris soin d'avoir un montage aussi isotherme que possible, et sont les seuls auteurs à avoir eu recours à l'utilisation d'un thermocouple pour des mesures hautes températures. Ceci permet de s'affranchir des incertitudes inhérentes à la calibration du pyromètre, bien que des phénomènes de vieillissement du thermocouple puissent de nouveau altérer la mesure de température. Le gradient en température le long des 2.54 cm du creuset a été estimé par les auteurs (Oden *et al.*, 1987) à  $\pm 15$  K. Simensen (Simensen, 1989) donne un écart-type de 2 K sur la température sans détailler la méthode de mesure employée, cependant celle-ci est bien moins délicate à mettre en œuvre aux environs de 1250 K (977°C). Aucune

étude de la littérature ne mentionne l'utilisation d'un matériau de référence afin de calibrer la mesure en température, bien que celle-ci soit sous-entendue par Gitlesen et al. (Gitlesen *et al.*, 1966) qui précisent que la température a été corrigée.

Pour finir, les mesures de composition induisent également de l'incertitude sur les résultats. Dans toutes les études présentant des détails expérimentaux (Baur *et al.*, 1934; Ginsberg *et al.*, 1965; Gitlesen *et al.*, 1966; Gjerstad, 1968; Oden *et al.*, 1987), l'analyse de la composition est réalisée après avoir séparé mécaniquement l'échantillon du creuset. Ces résultats pourraient surestimer la solubilité du carbone dans l'aluminium si l'interface entre le creuset et l'échantillon n'avait pas été complètement détachée, ou bien si des particules s'étaient séparées de l'interface pour aller dans l'échantillon. Gitlesen et al. (Gitlesen *et al.*, 1966) sont en particulier exposés à cette problématique puisque les auteurs soulignent le fait qu'ils aient dû séparer le liquide d'une couche mixte de liquide et  $Al_4C_3$  et d'une couche de graphite. Cependant, le but premier des expériences de Gitlesen et al. (Gitlesen *et al.*, 1966) était de mesurer la température de décomposition de  $Al_4C_3$ , et les auteurs soulignent que la mesure de la composition est une limite haute, bien que proche, de la solubilité réelle. Ceci est vraisemblablement également le cas pour Gjerstad (Gjerstad, 1968) pour les températures inférieures à 2408 K (2135°C). De nombreux auteurs (Ginsberg *et al.*, 1965; Gjerstad, 1968; Oden *et al.*, 1987) ont mis en avant l'inhomogénéité des échantillons obtenus, et ont effectués des mesures répétées et moyennées pour pallier à ce problème. Oden et al. (Oden *et al.*, 1987) n'ont pas pu trouver de corrélation entre la composition des échantillons et leur position le long des lingots. Ginsberg et al. (Ginsberg *et al.*, 1965) ont émis l'hypothèse que cet écart type élevé soit dû à l'hydrolyse de  $Al_4C_3$  par l'humidité, et ceci malgré un traitement soigneux des échantillons. Cette réaction d'hydrolyse peut alors conduire à la sous-évaluation de la solubilité du carbone dans l'aluminium. Oden et al. (Oden *et al.*, 1987) ont évalué l'incertitude dans la mesure de composition par combustion des échantillons à environ 5 %m. Des incertitudes similaires de 3 à 5 %m sont estimées pour la méthode d'analyse chromatographique en phase gazeuse développée par Simensen (Simensen, 1978) permettant de mesurer des ppm de carbures dans des échantillons de magnésium ou d'aluminium.

Pour résumer, les données à propos de la solubilité du carbone dans l'aluminium sont en accord les unes avec les autres jusqu'à 2350 K (2077°C), et même jusqu'à 2450 K (2177°C) après avoir écarté les résultats de Baur et al. (Baur *et al.*, 1934) pour les raisons énumérées ci-dessus. Au-delà de cette température, un changement soudain apparaît dans la tendance décrite par Gjerstad (Gjerstad, 1968) qui est en conflit avec les autres résultats (Ginsberg *et al.*, 1965; Gitlesen *et al.*, 1966; Oden *et al.*, 1987). Ce changement de tendance n'est pas commenté par Gjerstad (Gjerstad, 1968). Une première hypothèse serait que lors des mesures au-delà de 2450K (2177°C) de Gjerstad (Gjerstad, 1968) une bouffée de gaz ait été émise par l'échantillon venant obscurcir la fenêtre de mesure en quartz et changeant brusquement les conditions d'absorption des radiations. En effet, il n'est pas précisé jusqu'à quelle température les corrections de l'absorption ont été effectuées, et celles-ci ont vraisemblablement été effectuées séparément des mesures comme précisé dans une autre étude réalisée par les collaborateurs et encadrants de Gjerstad (Gitlesen *et al.*, 1965). Cette bouffée de gaz pourrait être provoquée par le fait que la pression atteint une valeur critique qui entraîne une fuite dans le creuset. Schuster (Schuster, 1991) estime notamment que l'aluminium saturé en carbone atteint son point d'ébullition aux alentours de 2473 K (2200°C), et à des températures encore plus basses en présence d'oxygène (Schuster, 1991). Une autre hypothèse provient du fait qu'il soit possible de confondre une mesure de liquidus avec une mesure représentant la limite entre le domaine d'équilibre monophasé du liquide et le domaine biphasé liquide + gaz (Schuster, 1991). Enfin, les mesures de Simensen (Simensen, 1989) à relativement basse température sont en très bon accord avec l'extrapolation des résultats d'Oden et al. (Oden *et al.*, 1987), apportant davantage de crédit à ces dernières.

### II.4.3.2 Température de décomposition de $\text{Al}_4\text{C}_3$

#### II.4.3.2.1 Vue d'ensemble

Les deux tendances contradictoires observées dans la littérature concernant la solubilité du carbone dans l'aluminium (cf. Section II.4.3.1) nourrissent un autre débat quant à la stabilité thermique de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . En effet, la température de décomposition du carbure d'aluminium a souvent été estimée à partir des ruptures de pente du liquidus Al-C. Or, il y a deux ruptures de pente observées dans la littérature à 2273 K (2000°C) et 2423 K (2150°C) environ, comme observé Figure II.10. Schuster a relancé le débat quant à la stabilité thermique de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  en attribuant la première rupture à la décomposition du carbure d'aluminium et la seconde à la vaporisation de l'aluminium. De plus, il est rappelé que suite à une revue critique de la littérature (cf. Section II.4.3.1.2) les résultats témoignant d'une rupture de pente à 2423 K (2150°C) (Baur *et al.*, 1934; Gjerstad, 1968) ont été jugés douteux.

Les résultats de la littérature (Stroup, 1964; Ginsberg *et al.*, 1965; Gitlesen *et al.*, 1966; Oden *et al.*, 1987; Schuster, 1991) sont présentés Table II.6 en regard de ceux issus des modélisations thermodynamiques les plus récentes du système Al-C (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995, 1996; Ohtani *et al.*, 2004). Il convient de noter que la température de décomposition de 2323 K (2050°C) estimée par Ginsberg *et al.* (Ginsberg *et al.*, 1965) a initialement été attribuée par les auteurs à la décomposition d'une phase  $\text{Al}_2\text{C}_2$  suite à des caractérisations par diffraction des rayons-X. L'existence de cette phase n'a pas été confirmée dans les études suivantes et la température mesurée par les auteurs (Ginsberg *et al.*, 1965) a été par la suite réattribuée à la décomposition de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  par Schuster (Schuster, 1991). Ensuite, la température de décomposition proposée par Schuster (Schuster, 1991) provient de l'observation de « bouffées de vapeurs » émanant brusquement de l'échantillon, la première bouffée à 2263 (1990°C) étant attribuée à la décomposition de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et la seconde à 2523 K (2250°C) à l'ébullition de l'aluminium liquide saturé en carbone pour former de l'aluminium à l'état gazeux et du graphite. Deux familles de données contradictoires sont observées, les informations relatives aux équilibres entre phases suggérant une décomposition aux alentours de 2273 K (2000°C) et les caractérisations par analyse thermique pointant vers des températures plus élevées d'environ 2423 K (2150°C). Les trois modélisations

thermodynamiques les plus récentes du système se basent sur la température la plus haute de 2428 K (2155°C) déterminée par Oden et al. (Oden *et al.*, 1987).

Table II.6 – Température de décomposition de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> issue de la littérature comparée aux résultats des modélisations les plus récentes du système Al-C

Réf.	Méthode	Température / K
Searcy selon Str64	Méthode inconnue	2298 (2025°C)
Long selon Str64	Rupture de pente du liquidus Al-C	2253 (1980°C)
Gin65		2323±20 (2050°C)
Git66	Analyse thermique	2408 (2135°C)
Ode87		2428±12 (2155°C)
Sch91	Interprétation de bouffées de vapeurs	2263±20 (1990°C)
Qiu94	Modélisation thermodynamique	2433 (2160°C)
Grö95		2429 (2156°C)
Oht04		2456 (2183°C)



### II.4.3.2.2 Revue critique des résultats de la littérature

Les détails expérimentaux concernant les mesures de la température de décomposition de  $Al_4C_3$  par analyse thermique de manière directe (Gitlesen *et al.*, 1966; Oden *et al.*, 1987) et indirecte (Schuster, 1991) sont présentés Table II.7. Les détails quant aux mesures de liquidus de Ginsberg et al. (Ginsberg *et al.*, 1965) ont été présentés et discutés Section II.4.3.1.2. Aucun détail n'est disponible quant aux mesures non publiées de Long reportées par Stroup (Stroup, 1964). Il en est de même pour les mesures de Searcy reportées par Stroup (Stroup, 1964) publiées dans un brevet qui n'a pas pu être obtenu. Enfin, les détails expérimentaux quant aux mesures de Gitlesen et al. (Gitlesen *et al.*, 1966) ont été décrits par les auteurs dans une étude précédente (Gitlesen *et al.*, 1965).

Table II.7 – Détails expérimentaux des mesures issues de la littérature de la température de décomposition de  $Al_4C_3$

Réf	Pureté de $Al_4C_3$	Pureté Ar	Mesure de température
Git66	Pureté 97 %m, avec C et Al	-	Pyromètre optique calibré avec une lampe à ruban de W. Les radiations captées passent par une fenêtre en quartz et sont réfléchies par un miroir. Corrections de l'absorption avec une source de température à $\sim 2273$ K (2000°C). Vitesse de chauffe de 5K/min.
Ode87	Vérifiée par DRX avant et après l'analyse. Présence de 1 à 10% <sub>m</sub> de graphite non réagi.	99.995% <sub>m</sub>	Pyromètre optique calibré avec une lampe en W. Les radiations captées passent par une fenêtre en quartz et sont réfléchies par un miroir. Calibration avec Pt, Rh et $Al_2O_3$ . Flux d'Ar à contre-courant des vapeurs de Al pour éviter d'obscurcir la fenêtre d'observation. Vitesse de chauffe de 10K/min.
Sch91	Vérifiée par DRX avant et après l'analyse. Pas d'impuretés détectées.	4N5	Micro-pyromètre optique. Calibration avec Fe+Fe <sub>3</sub> C (eutectique), Ni, Co, Pt, $Al_2O_3$ , Mo+Mo <sub>2</sub> C (eutectique). Moyenne sur au moins 6 mesures.

La principale source d'incertitude de ces résultats réside dans la mesure de la température. Les mêmes arguments que ceux avancés Section II.4.3.1.2 sont de nouveau valables à ce sujet. Ginsberg et al. (Ginsberg *et al.*, 1965) ne fournissent pas de détails quant à la calibration du pyromètre optique utilisé. Oden et al. (Oden *et al.*, 1987) et Schuster (Schuster, 1991) ont calibré la mesure de la température en faisant

fondre des matériaux de références, rendant leurs mesures plus fiables. De plus, afin de s'assurer de la répétabilité de la mesure les températures proposées par Schuster (Schuster, 1991) sont moyennées après avoir effectué au moins 6 essais différents. Gitlesen et al. (Gitlesen *et al.*, 1966) ont pris en compte l'absorption des radiations lors de leur passage à travers la fenêtre d'observation en quartz et le miroir séparément des mesures impliquant l'aluminium en utilisant une source de température aux alentours de 2273 K (2000°C) (Gitlesen *et al.*, 1965). Or, des bouffées de vapeurs d'aluminium comme observées par Schuster (Schuster, 1991) à 2263 K (1990°C) et 2523 K (2250°C) peuvent se condenser sur la fenêtre d'observation et provoquer un changement brusque des conditions d'absorption des radiations. Cette difficulté supplémentaire, commune pour tous les auteurs, a été anticipée par Oden et al. (Oden *et al.*, 1987) qui ont mis en place un balayage d'argon à 20 cm<sup>3</sup>/min dirigé à contrecourant de l'échantillon. Enfin, lors des analyses thermiques effectuées par Oden et al. (Oden *et al.*, 1987) et Gitlesen et al. (Gitlesen *et al.*, 1966), des arrêts thermiques ont été observés à la montée comme à la descente en température. Ceci témoigne notamment du fait que l'aluminium ne s'évapore pas de manière excessive, contrairement aux analyses de Schuster (Schuster, 1991). Les incertitudes d'environ  $\pm 20$  K évaluées par les auteurs sur leurs mesures (Ginsberg *et al.*, 1965; Oden *et al.*, 1987; Schuster, 1991) semblent optimistes, quand bien même un travail méticuleux ait été décrit par les auteurs (Oden *et al.*, 1987; Schuster, 1991). En effet, dans le cas de Oden et al. (Oden *et al.*, 1987) par exemple, l'incertitude intrinsèque à la mesure du pyromètre après calibration est de  $\pm 2.5$  K aux environs de la température de décomposition mesurée et un gradient en température de  $\pm 10$  K le long des 5.5 cm de la zone chaude est signalé, l'addition de ces deux incertitudes atteignant déjà les  $\pm 12$  K évalués par les auteurs.

Une autre source d'erreurs provient des potentielles impuretés et des mesures de composition dans le cas d'une température de décomposition estimée à partir d'une rupture de pente du liquidus. Les incertitudes quant aux mesures de composition réalisées par Ginsberg et al. (Ginsberg *et al.*, 1965) ont été discutées Section II.4.3.1.2. Pour ce qui est des impuretés, Oden et al. (Oden *et al.*, 1987) et Schuster (Schuster, 1991) les ont grossièrement estimées à partir d'analyses DRX qui ont néanmoins été conduites avant et après l'analyse thermique. Gitlesen et al. (Gitlesen *et al.*, 1966) ont quant à eux effectué des analyses chimiques sans donner davantage de détails.

En conclusion, deux jeux de données contradictoires sont disponibles dans la littérature concernant la température de décomposition de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Selon les résultats relatifs aux équilibres entre phases ainsi que les observations expérimentales, la température de décomposition du carbure d'aluminium se situerait aux alentours de 2273 K (2000°C). Les résultats appuyant cette température sont basés sur des observations indirectes de la décomposition (Schuster, 1991), des interprétations de données relatives au liquidus (Stroup, 1964; Gitlesen *et al.*, 1965), ou bien des résultats d'études mentionnés dans la revue de Stroup (Stroup, 1964). Ces derniers sont donc moins fiables que les mesures directes par analyse thermique de la décomposition du carbure d'aluminium s'accordant sur une valeur aux alentours de 2423 K (2150°C). En outre, Oden *et al.* (Oden *et al.*, 1987) commencent leur analyse thermique à partir de 2248 K (1975°C) et aucun arrêt thermique n'est observé aux alentours de 2263 K (1990°C), température à laquelle Schuster (Schuster, 1991) note la première bouffée de vapeurs. Néanmoins, les mesures de température lors des analyses thermiques peuvent présenter des incertitudes significatives dans cette gamme de température, comme discuté dans la précédente Section II.4.3.1.2.

#### II.4.4 Applications

Le système Al-C est la pierre angulaire d'une grande variété d'applications. Les matériaux composites à matrice aluminium et renforts en matériaux carbonés (Huang *et al.*, 2014) en sont l'une des plus directes. En effet, les problématiques de réactivité sont au cœur de l'élaboration de tels matériaux, puisque la nature des phases en présence ainsi que celle de l'interface entre renforts et matrice sont étroitement liées aux propriétés mécaniques du multimatériau. Bien que l'utilisation de la phase  $Al_4C_3$  en tant que renfort ait été récemment étudiée (Besterci, 2006; Birol, 2008; Nagendra Naik *et al.*, 2017), sa formation est de manière générale indésirable et associée à la dégradation des propriétés mécaniques des composites (Miserez, 2003; Rodríguez-Reyes *et al.*, 2006; Etter *et al.*, 2007) et même de leur résistance face à la corrosion (Coleman *et al.*, 1994). Une autre manière d'exploiter la légèreté de l'aluminium est de l'intégrer en tant qu'élément d'alliage dans des aciers nouvelle génération. Par conséquent, les systèmes Al-C-Fe (Phan *et al.*, 2014; Zheng *et al.*, 2017) et Al-C-Fe-Mn (Kim *et al.*, 2015) ont récemment reçu beaucoup d'attention.  $Al_4C_3$  est également une phase stable potentielle intervenant dans la réduction carbothermique de l'alumine (Worrell, 1965; Wai *et al.*, 1990; Balomenos *et al.*, 2011; Feng *et al.*, 2014). De plus, le carbure d'aluminium est un matériau semi-conducteur et peut intégrer des composants électroniques comme les diodes (Kim *et al.*, 2018). Enfin, l'aluminium et le carbone peuvent réagir avec certains métaux de transition pour former les phases MAX, possédant une combinaison des propriétés propres aux métaux et aux céramiques très intéressantes (Barsoum *et al.*, 2001). Ceci est par exemple le cas des phases  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  issues du système Al-C-Ti (Witusiewicz *et al.*, 2015).

## II.5 Le ternaire Al-C-Mg

### II.5.1 Phases en présence et données disponibles

La seule section isotherme expérimentale du système Al-C-Mg a été proposée à 1000 K par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) et est présentée Figure II.12.

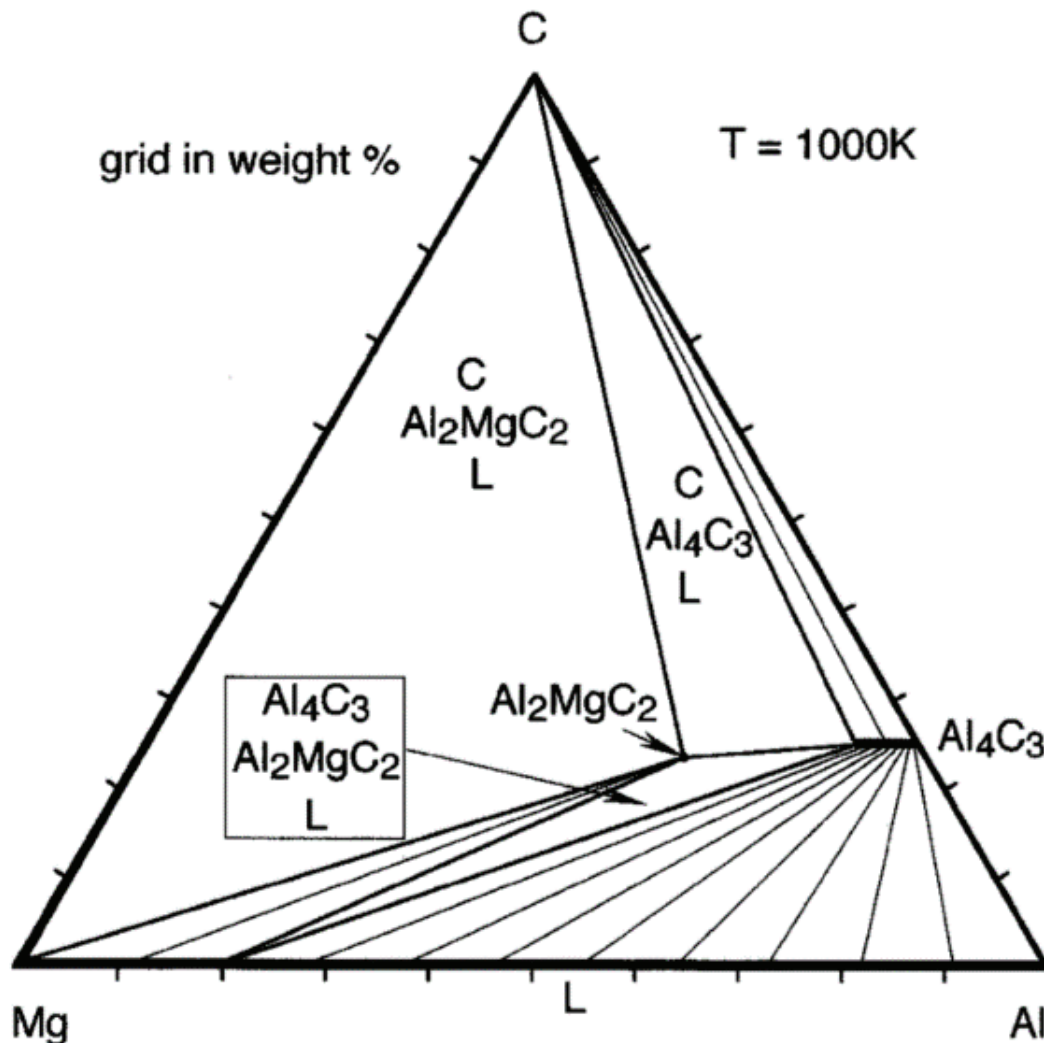


Figure II.12 – Coupe isotherme du diagramme Al-C-Mg déterminée expérimentalement à 1000 K (727°C) (Viala *et al.*, 2000)

Viala et al. sont les premiers à avoir caractérisé le carbure ternaire Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> en 1991 (Viala *et al.*, 1991). Ce composé existe sous deux formes polymorphiques différentes, notées T1 et T2 dans la littérature (Bosselet *et al.*, 1998). La variété T2 est exclusivement obtenue à des températures supérieures à 1000 K (727°C) (Bosselet *et al.*, 1998). Un mélange de T1 et T2 est obtenu aux températures inférieures, T1 restant la forme largement prédominante jusqu'à 990 K (717°C) et le rapport T2/T1 diminuant

avec la température (Bosselet *et al.*, 1998). De plus, une fois l'une des phases T1 ou T2 formée, celles-ci ne se retransforment pas l'une en l'autre après des traitements thermique longs à leurs températures d'existence respectives (Viala *et al.*, 2000). Les auteurs en concluent que les deux formes présentent un caractère métastable, de façon similaire aux variétés cubiques et hexagonales de la phase SiC. Par conséquent, la différence énergétique entre T1-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> est vraisemblablement très faible. La structure de la forme haute température T2 a été caractérisée par affinement Rietveld de diffractogrammes de rayons X (Bosselet *et al.*, 1998; Kubus *et al.*, 2013). Un diffractogramme de poudre expérimental est disponible dans la littérature pour la forme T1 (Viala *et al.*, 2000). Les paramètres de maille de la structure T1 ont été proposés par Bosselet *et al.* (Bosselet *et al.*, 1998) et les positions atomiques ont été estimées par Feldhoff *et al.* (Feldhoff *et al.*, 1999c).

Des calculs ab-initio ont été menés en se basant sur la structure de la forme T2, et l'enthalpie de formation de Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> a été déterminée à -5.98 kJ/mol d'atomes par calcul DFT dans la cadre de l'initiative Materials Project (Persson, 2014d). Cependant, cette valeur est jugée douteuse au même titre que celle déterminée pour la phase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (cf. Section II.4.2.1), la fonctionnelle GGA utilisée dans ces calculs ne semblant pas adaptée à l'étude du graphite et des carbures présentant une structure en couches liées entre elles par des interactions faibles, comme discuté Section IV.2.3.

En plus de la caractérisation du carbure ternaire, Viala *et al.* (Viala *et al.*, 2000) ont déterminé la nature des équilibres intervenant dans le système Al-C-Mg à 1000 K (727°C) (cf. Figure II.12). Ainsi, le liquide en équilibre triphasé avec le graphite et Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> contient 0.6±0.2 %m de Al, contre 19±2 %m de Al pour celui en équilibre avec Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Il convient de noter que ces compositions sont obtenues après un refroidissement à l'air des échantillons, et que la composition a ainsi pu évoluer depuis l'équilibre. Enfin, Viala *et al.* (Viala *et al.*, 2000) ont noté une solubilité importante du magnésium dans la phase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, allant jusqu'à 6%<sub>m</sub> à 1000 K (727°C).

Il est rappelé qu'il n'existe pas à la connaissance des auteurs d'autres sections isothermes expérimentales que celle proposée par Viala *et al.* (Viala *et al.*, 2000) ni de bases de données thermodynamiques comportant une description du carbure ternaire Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> (cf. Section I.3).

## II.5.2 Applications

Bien que le principal intérêt industriel actuel de ce système réside dans l'affinement par inoculation des alliages Mg-Al décrite [Section I.2](#), la majorité des études passées le concernant sont orientées vers les matériaux composites à matrice Mg-Al et renforts fibres de carbone ([Viala \*et al.\*, 1989, 2000](#); [Feldhoff \*et al.\*, 1999b, 1999c](#)). En effet, la réactivité à l'interface fibre – matrice est déterminante des propriétés de tels matériaux ([Hähnel \*et al.\*, 1997](#); [Feldhoff \*et al.\*, 1999b](#)). Depuis ces études, divers renforts ont été étudiés afin d'explorer les propriétés des matériaux composites à base de magnésium, incluant de nombreux matériaux carbonés comme les carbures de bore, de silicium et de titane, ou encore les nanotubes de carbone ([Dey \*et al.\*, 2015](#)).

Enfin, d'après les calculs ab-initio issus de la base de données Materials Project ([Jain \*et al.\*, 2013](#)) la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  est un semi-conducteur avec un gap indirect de 1.748 eV ([Persson, 2014d](#)). Ceci laisse donc entrevoir des applications potentielles de la phase dans les composants électroniques, tout comme pour la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (cf. ([Kim \*et al.\*, 2018](#)) et [Section II.4.4](#)). De plus, la solubilité conséquente du magnésium dans la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  laisse entendre la possibilité d'un dopage de type P du carbure et accroît le potentiel de ce dernier. La mise en œuvre de telles applications est cependant délicate du fait de l'instabilité des deux carbures face à l'humidité (cf. [Section III.2.3](#)).

## II.6 Notes de synthèse

Le système binaire Al-Mg (cf. [Section II.2](#)) présente un intérêt industriel majeur et a par conséquent été l'objet de nombreuses études expérimentales. Bien que de légères incertitudes résident dans la partie centrale du diagramme quant à la température de décomposition de la phase  $\varepsilon$  et à l'existence d'une phase  $\lambda$  qui, bien que peu probable n'est pas complètement écartée, les équilibres entre les phases du système sont solidement établis. La phase liquide, qui a notamment un rôle clé dans les équilibres intervenant dans le ternaire Al-C-Mg, repose sur des bases solides. En effet, les données de la littérature relatives au liquidus sont cohérentes ainsi que celles concernant les équilibres invariants faisant intervenir la phase. L'évaluation thermodynamique réalisée dans le cadre du COST507 ([Ansara \*et al.\*, 1998](#)) est donc tout à fait satisfaisante et est retenue dans ce projet, la version la plus récente du diagramme ([Aljarrah, 2008](#)) étant plus appropriée pour travailler sur des systèmes ioniques comme avec des oxydes de par l'utilisation du modèle quasi-chimique modifié.

Le système binaire C-Mg (cf. [Section II.3](#)) a été récemment optimisé par Chen et Schmid-Fetzer ([H.-L. Chen \*et al.\*, 2012](#)). Cette évaluation inclue la présence des carbures de magnésium métastables à pression atmosphérique, ainsi qu'une modélisation fine de la solubilité du carbone dans le magnésium. De plus, la phase gazeuse a également été optimisée, ce qui constitue un point important dans cette étude étant donnée la volatilité du magnésium. En effet, ceci permet ainsi d'effectuer les calculs de pression sur lesquels repose le dimensionnement des dispositifs expérimentaux (cf. [Section III.4.2](#)). Cette modélisation est jugée comme étant fiable et est retenue pour ce projet.

Concernant le système binaire Al-C (cf. [Section II.4](#)), deux évaluations thermodynamiques ([Qiu \*et al.\*, 1994](#); [Gröbner \*et al.\*, 1995, 1996](#)) ont été menées au coude à coude dans les années 1995, une troisième ayant été conduite plus récemment par Ohtani et al. ([Ohtani \*et al.\*, 2004](#)). Il est intéressant de constater que Ohtani et al. ([Ohtani \*et al.\*, 2004](#)) ont une description de la phase  $Al_4C_3$  pratiquement identique à celle proposée par Qiu et al. ([Qiu \*et al.\*, 1994](#)). Qui plus est, les résultats relatifs aux équilibres entre phases semblent moins satisfaisants pour les premiers ([Ohtani \*et al.\*, 2004](#)) que les seconds ([Qiu \*et al.\*, 1994](#)) lorsque comparés aux valeurs expérimentales de la littérature. La motivation derrière la réévaluation du système par Ohtani et al.



(Ohtani *et al.*, 2004), qui n'est pas explicitée par les auteurs, n'est donc pas évidente. Celle-ci ayant été réalisée dans le cadre d'une modélisation du ternaire Al-C-Fe, il est possible qu'une légère modification du liquide Al-C se soit imposée afin de mieux décrire les équilibres entre phases, bien que de fait l'évaluation se concentre principalement sur la partie riche en fer du système. Quoi qu'il en soit, des débats concernant le liquidus ainsi que l'enthalpie de formation et la stabilité thermique de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  subsistent encore aujourd'hui. Par conséquent, les dernières modélisations du système ne sont pas jugées robustes. Une revue critique de la littérature concernant la solubilité du carbone dans l'aluminium (cf. Section II.4.3.1) peut permettre la sélection d'un jeu de données cohérent. Ce n'est pas le cas pour les données relatives à la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (cf. Section II.4.2). Par conséquent, l'obtention de nouvelles données afin d'effectuer une ré-optimisation du système est une des priorités de cette étude. Il convient notamment de noter que puisque les données relatives à la capacité thermique de la phase sont cohérentes et robustes (cf. Section II.4.2.2), l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  est donc intimement liée à la température de décomposition de la phase ainsi qu'au liquidus Al-C lors de la modélisation thermodynamique du système. L'enthalpie de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  a été étudiée a de nombreuses reprises en passant par des techniques expérimentales diverses et variées. Une dispersion considérable des résultats est constatée même au sein d'une technique de caractérisation donnée (cf. Section II.4.2.1.1). Les calculs DFT peuvent servir de guide afin de trancher sur l'enthalpie de formation de la phase sous réserve d'être réalisés méticuleusement. Les deux mesures par analyse thermique menées dans la littérature afin de déterminer la température de décomposition de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  sont en conflit avec les observations expérimentales ainsi qu'avec les interprétations relatives au liquidus (cf. Section II.4.3.2.1). La stabilité thermique du carbure d'aluminium demande donc à être confirmée par le biais de l'analyse thermique, une mesure directe du flux thermique issu de la décomposition étant estimé plus fiable que des ruptures de pente du liquidus ou des observations expérimentales indirectes.

Enfin, les équilibres entre phases du système ternaire Al-C-Mg (cf. Section II.5) ont été déterminés à 1000 K par Viala *et al.* (Viala *et al.*, 2000). Bien que ces données soient précieuses afin de réaliser la modélisation thermodynamique du système, elles ne sont pas suffisantes. Afin de fournir une description robuste de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  il est nécessaire de déterminer sa capacité thermique, son enthalpie et entropie de

formation, ainsi que sa température de décomposition. Ces caractérisations sont l'objectif principal de cette étude. La détermination expérimentale de l'enthalpie de formation de la phase peut s'avérer délicate à cause de son caractère hydrolysable, des importantes incertitudes inhérentes aux méthodes de caractérisation, ainsi que de la difficulté à trouver un bain capable de dissoudre de manière conséquente les trois éléments la composant dans l'optique d'une détermination par calorimétrie de dissolution. Par conséquent, les calculs ab-initio semblent une bonne approche à ce problème, de même que pour la phase  $Al_4C_3$ . En effet, il est également intéressant d'obtenir un jeu de données cohérent pour les carbures du système en équilibre direct à haute température. Les calculs DFT permettent également d'évaluer la capacité thermique de  $Al_2MgC_2$  à basse température et d'en dériver son entropie de formation. Afin de déterminer la capacité thermique de la phase à haute température, où surviennent des contributions anharmoniques plus lourdes à prendre en compte par le calcul ab-initio, ainsi que pour déterminer la température de décomposition de la phase par analyse thermique, il est nécessaire de développer une procédure expérimentale permettant de la synthétiser et de l'extraire. Concernant la solubilité du magnésium dans la phase  $Al_4C_3$ , il est important d'évaluer l'enthalpie de formation des end-members (cf. [Section II.1](#)), les phases métastables comme  $Mg_4C_3$  par exemple. Les calculs DFT s'avèrent être une solution de choix pour traiter de la métastabilité. Enfin, étant données les fortes incertitudes liées à l'utilisation des calculs ab-initio, il peut être intéressant de déterminer davantage de données relatives aux équilibres entre phases à d'autre température qu'à 1000 K afin de renforcer la modélisation thermodynamique du système Al-C-Mg.



## Chapitre III Méthodologie expérimentale

### III.1 Avant-propos

L'étude expérimentale vise à acquérir des données pour réaliser une modélisation du ternaire Al-C-Mg. Pour cela, la tâche principale consiste en la synthèse du composé ternaire  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , la détermination de la structure cristalline de ses variétés T1 et T2, de leur capacité thermique, ainsi que de certains équilibres entre phases les impliquant qu'il s'agisse de conodes avec le liquide, de triphasés avec  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ou de l'invariant de décomposition. Dans un premier temps le choix de certaines conditions expérimentales est explicité ici afin de mieux appréhender les discussions au cours de ce chapitre.

Tout d'abord, la température de 1273 K (1000°C) a été sélectionnée pour les synthèses afin d'explorer les équilibres entre phases à une température différente de celle des travaux de Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) de 1000 K (727°C) (cf. Section II.5.1) en plus d'être supérieure à cette dernière afin de favoriser la croissance cristalline. Cependant, étant donné que la détermination de la température de décomposition de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  est envisagée afin de pouvoir proposer une modélisation thermodynamique robuste du système Al-C-Mg (cf. Section II.6), il est nécessaire de développer un système expérimental permettant d'explorer des températures allant au-delà de 1273 K (1000°C). La température de décomposition de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  se situant très grossièrement aux environs des 2400 K (2127°C) (cf. Section II.4.3.2.1), il est possible de supposer que le carbure  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  puisse également être relativement stable en température et il est souhaitable de pouvoir explorer des températures aussi hautes que possible.

Ensuite, la composition 70Mg – 19Al – 11C %m a été sélectionnée pour les synthèses de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  sur la base de la section isotherme déterminée à 1000K (727°C) par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) comme présenté Figure III.1. D'une part, une proportion importante de liquide est alors attendue à haute température afin d'assurer l'homogénéité des échantillons et de permettre la croissance des cristaux. D'autre part, cette composition est supposée conduire à cette température à un équilibre triphasé entre environ 67%<sub>m</sub> de liquide, 29%<sub>m</sub> de T2- $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , et 4%<sub>m</sub> de graphite. Tout d'abord la formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  devrait ainsi être évitée puisque même le liquide initial

est alors relativement pauvre en aluminium. Ensuite, dans la perspective d'extraire la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  par évaporation de la matrice (cf. Section III.5), une matrice riche en magnésium est souhaitable étant donné que l'alcalino-terreux est bien plus volatil que l'aluminium (cf. Section III.2.1).

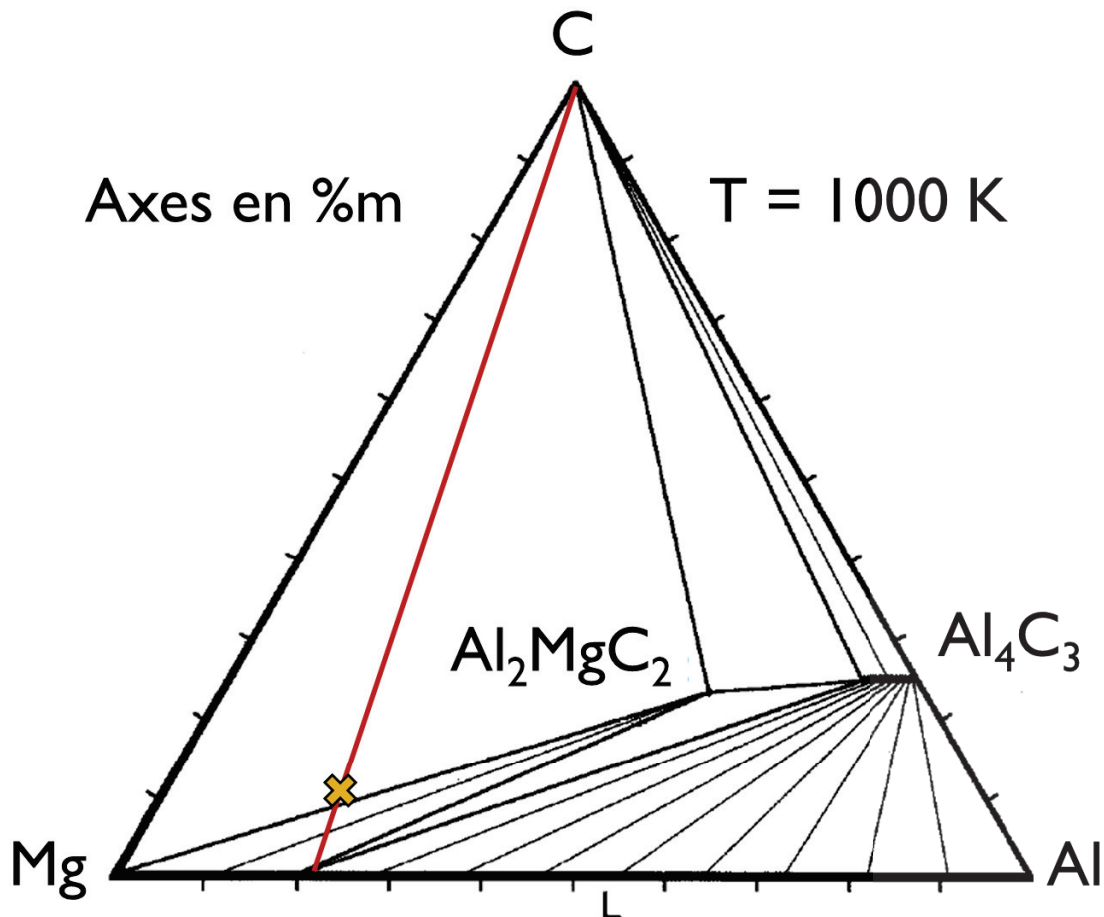


Figure III.1 – La composition 70Mg – 19Al – 11C %m représentée sur la section isotherme déterminée à 1000 K (727°C) par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000)

Enfin, les synthèses sont réalisées dans un montage en creuset de Ta scellé pour les raisons présentées au cours de ce chapitre. La masse typique des échantillons de 100 mg est limitée par le volume des creusets de  $0.226 \text{ cm}^3$  pour un creuset de 8 mm de hauteur intérieure et de 6 mm de diamètre intérieur dimensionné pour être compatible avec les appareils d'analyse thermique. Les creusets ont été scellés par soudure à l'arc sous une pression d'argon de 0.065 MPa (0.65 bar) nécessaire afin de pouvoir former l'arc électrique.

Au cours de ce chapitre, les difficultés et développements expérimentaux sont illustrés par des calculs se basant sur une base de données thermodynamique personnalisée et pour des échantillons et conditions typiques des synthèses présentés ci-dessus et réalisées pendant cette étude. La base de données utilisée pour réaliser ces calculs est constituée des systèmes unaires SGTE (Dinsdale, 1991), des binaires Al-C et Al-Mg provenant du COST507 (Ansara *et al.*, 1998) et du binaire Mg-C optimisé par Chen et Schmid-Fetzer (H.-L. Chen *et al.*, 2012). Ces descriptions des binaires Al-Mg et Mg-C ont été jugées fiables (cf. Section II.6), et bien que la description du système Al-C n'ait pas été jugée robuste (cf. Section II.6) celle-ci convient amplement pour mener des calculs préliminaires. Pour ce qui est du magnésium à l'état gazeux, celui-ci ne figure pas dans les bases du COST507 (Ansara *et al.*, 1998). Par conséquent la description de son énergie de Gibbs est également issue des travaux de Chen et Schmid-Fetzer (H.-L. Chen *et al.*, 2012). Les évaluations thermodynamiques de ces systèmes sont présentées plus en détail Chapitre 2.

## III.2 Considérations préliminaires

### III.2.1 Aspect volatil du magnésium

La pression de vapeur saturante d'une composition caractéristique des synthèses réalisées est présentée Figure III.2.

Cette pression d'équilibre est conséquente et augmente très rapidement avec la température, atteignant 1 bar à 1380 K (1107°C), 10 bar à 1760 K (1487°C) et 100 bar à 2490 K (2217°C). De plus, elle est essentiellement alimentée par le magnésium, la pression de vapeur de l'aluminium étant inférieure de plusieurs décades à celle du magnésium sur tout le domaine de température considéré (Honing, 1957) comme observé Figure III.3. En effet, la température d'ébullition à pression atmosphérique du magnésium de 1377 K (1104°C) est notamment nettement inférieure à celle de l'aluminium de 2720 K (2447°C) (Honing, 1957).

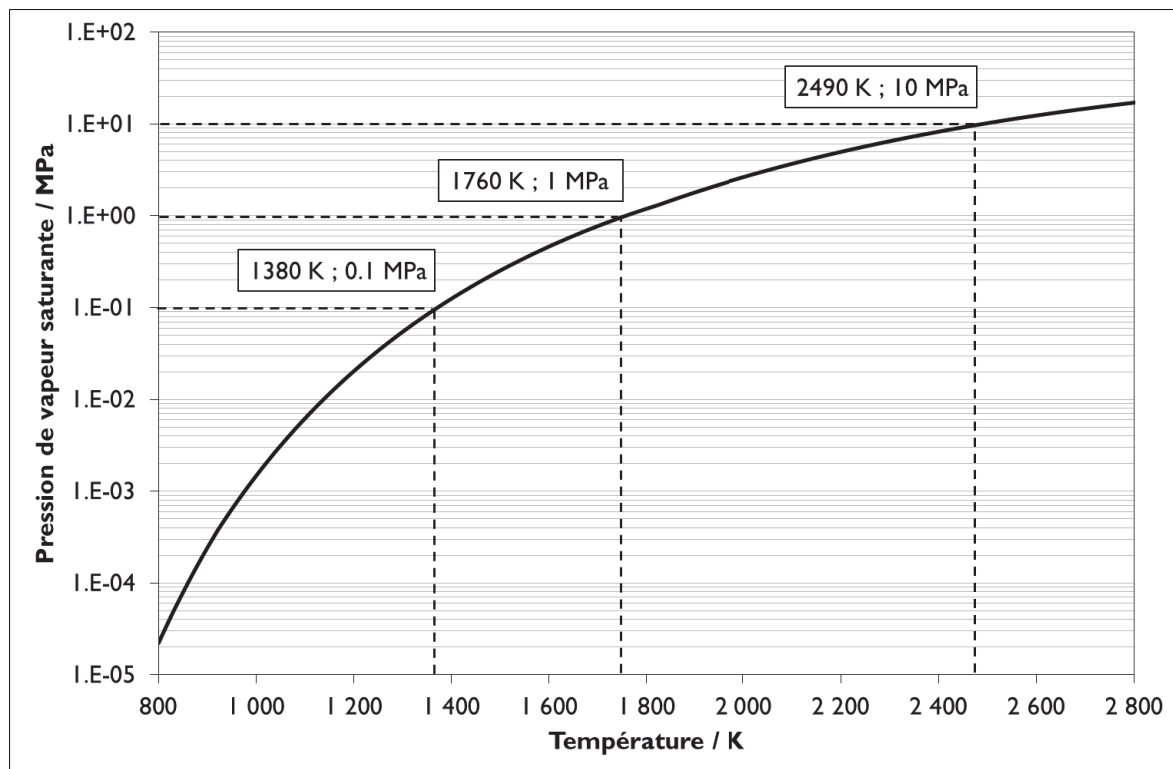


Figure III.2 – Pression de vapeur saturante d'une composition 70Mg – 19Al – 11C %m calculée avec la base de données présentée Section 1.1

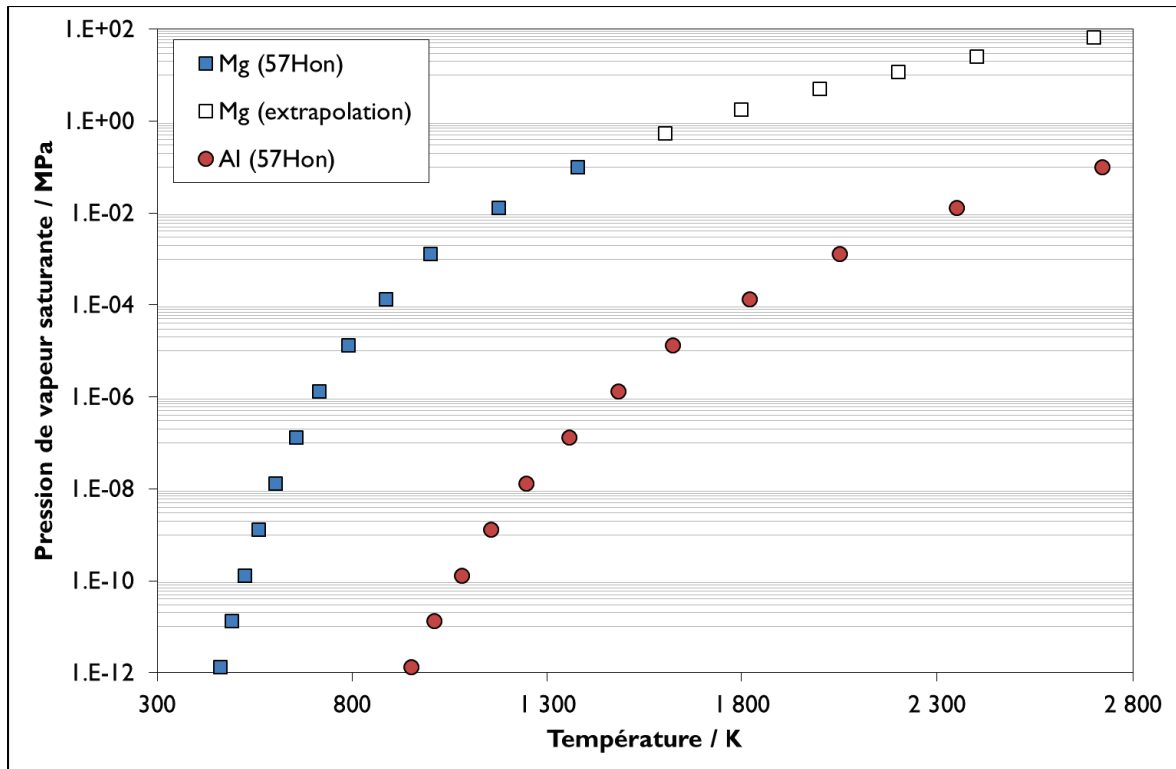


Figure III.3 – Pression de vapeur saturante du magnésium et de l'aluminium selon (Honing, 1957)

La pression de vapeur saturante du magnésium constitue donc un premier défi expérimental.

Tout d'abord, celle-ci est susceptible d'induire un détirage des échantillons en magnésium. La quantité de magnésium nécessaire pour alimenter la phase vapeur est présentée Figure III.4. Lors de synthèses à 1273 K (1000°C) par exemple, celle-ci peut s'avérer conséquente puisque 100 g de magnésium s'évapore tous les m<sup>3</sup>.

Ensuite, il est nécessaire que les montages expérimentaux résistent mécaniquement à ces pressions à haute température. En effet, un des objectifs principaux de cette étude est d'obtenir des données relatives aux équilibres entre phases dans le système Al-C-Mg, comme les températures des décompositions invariantes des carbures, ceci afin de fournir une modélisation robuste du système ternaire. Or, en se basant par exemple sur la température de décomposition de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> retenue dans l'évaluation du COST507 (Ansara *et al.*, 1998) de 2429 K (2156°C), la pression correspondante dans un système comportant assez de magnésium pour alimenter la phase vapeur est de 8.8 MPa, soit 88 bar. Ceci peut mettre en sérieux péril l'intégrité des montages expérimentaux dont la résistance mécanique est déjà considérablement amoindrie par la température.



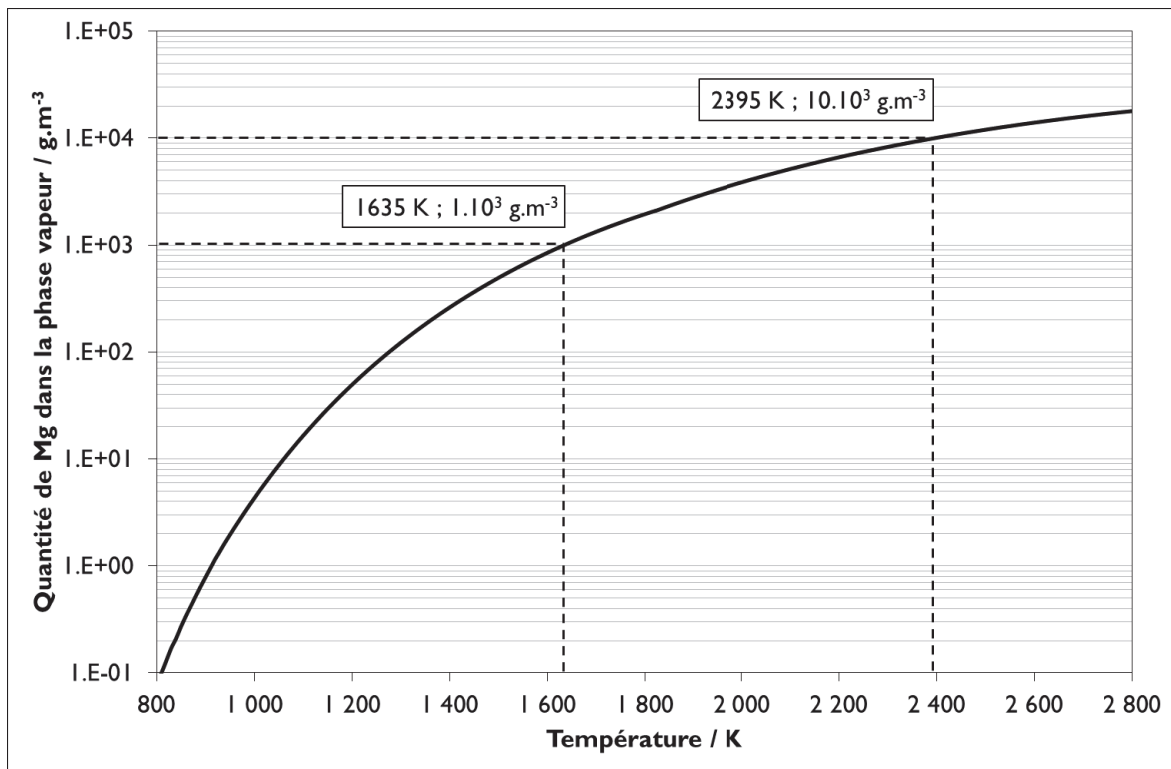


Figure III.4 – Quantité de magnésium à fournir pour alimenter la phase vapeur en g.m<sup>-3</sup> pour une composition 70Mg – 19Al – 11C %m calculée avec la base de données présentée Section 1.1

## III.2.2 Aspect réactif du magnésium

### III.2.2.1 Problématique de l'oxydation

La réactivité du magnésium, liée à son caractère fortement réducteur étant donné son potentiel standard très négatif de  $-2.363$  V (Callister *et al.*, 2010), est la cause de nouvelles difficultés expérimentales. En effet, le magnésium est avide d'oxygène, et il est important dans un premier temps de se méfier de son caractère inflammable et pyrophorique potentiel décrit plus en détail Section I.1.3. Ensuite, afin d'obtenir des données thermodynamiques de qualité sur le système ternaire Al-C-Mg, il est nécessaire de limiter la présence d'oxygène au risque de délocaliser ces données vers le quaternaire Al-C-Mg-O et de modifier la nature des équilibres entre phases. Ceci implique une préparation méticuleuse lors des manipulations et caractérisations, ainsi que de travailler sous atmosphère inerte en boîte à gants. Enfin, la réactivité du magnésium couplée à sa volatilité représente de nouveau une menace quant à l'intégrité des montages expérimentaux, et notamment des équipements de caractérisations comme les calorimètres et analyseurs thermiques. Il est donc nécessaire de confiner les vapeurs réactives de magnésium. Par exemple, l'utilisation habituelle de verrerie en quartz est prohibée, le magnésium réagissant avec la silice (Bradley *et al.*, 1979). La réactivité entre les vapeurs de magnésium s'échappant des porosités d'un creuset en graphite et une ampoule en silice est illustrée Figure III.5.

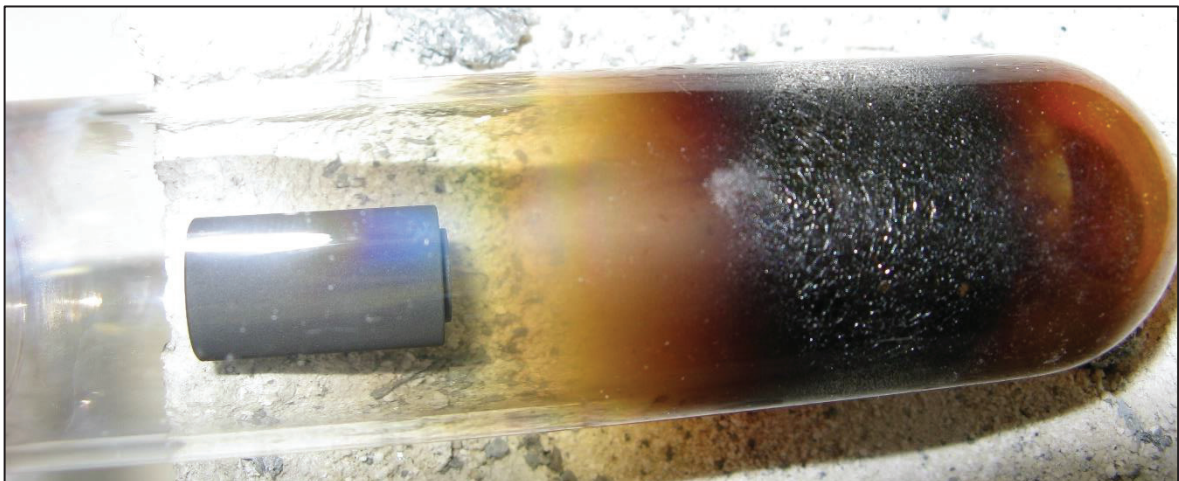


Figure III.5 – Réactivité entre des vapeurs de magnésium s'échappant des porosités d'un creuset graphite et une ampoule en quartz de 1.5 mm d'épaisseur après 15 heures à 1000 K

### III.2.2.2 Choix des matériaux pour les creusets et contenants

La présence de vapeurs de magnésium en contact possible avec les parois du réacteur de synthèse ou les appareils d'analyse thermique nécessite donc de confiner l'échantillon dans un creuset ou dans un réacteur inerte. Il est nécessaire de sélectionner des matériaux inertes au magnésium jusqu'aux hautes températures afin de composer les creusets et contenants utilisés dans cette étude.

Tout d'abord, les matériaux considérés doivent être réfractaires afin de pouvoir faire office de creuset, en plus de présenter dans l'idéal une bonne tenue mécanique en température dans la perspective de résister à la pression de vapeur saturante du magnésium (cf. [Section III.2.1](#)).

Ensuite, la priorité est de choisir un matériau inerte au magnésium. La dissolution du contenant dans le magnésium liquide est à bannir afin de ne pas délocaliser les données expérimentales vers un système quaternaire, en plus de fragiliser les creusets susceptibles de devoir résister à la pression lors d'analyses thermiques. La solubilité du magnésium dans son contenant est moins préjudiciable, mais elle peut causer le détritragé des échantillons ainsi qu'une modification des propriétés mécaniques des creusets.

De plus, il est également important que le contenant présente une bonne inertie chimique avec l'aluminium pour les mêmes raisons que celles mises en avant ci-dessus. Afin de juger de la réactivité des alliages, l'activité de l'aluminium et du magnésium sont présentés à différentes compositions [Figure III.6](#). Les états de références pour le calcul de l'activité sont le magnésium solide hexagonal compact et l'aluminium solide cubique faces-centrées à la température du calcul.

Enfin, il convient de considérer la réactivité entre le carbone et le contenant. Étant donné que la solubilité du carbone est supposée nulle dans le magnésium liquide ([H.-L. Chen et al., 2012](#)) et qu'elle est inférieure au pourcent jusqu'à 1700 K (1427°C) dans l'aluminium liquide ([Stroup, 1964](#)) il semble raisonnable d'avancer que pour que le carbone réagisse avec le contenant il est nécessaire que le liquide le mouille dans un premier temps. En d'autres termes, la réactivité entre le contenant et l'échantillon est peu probable d'être initiée par la présence du carbone, mais il est important de la considérer dès lors qu'un contact intime se forme entre le liquide et le contenant.

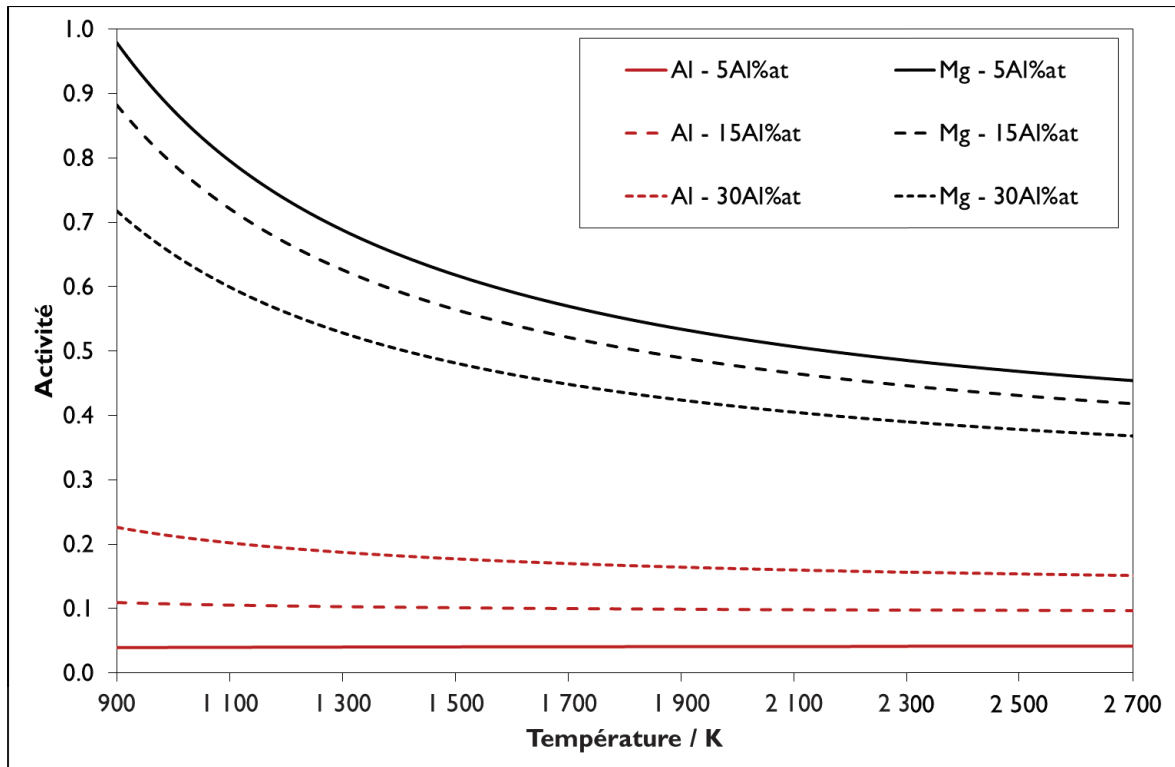


Figure III.6 – Activités de l'aluminium et du magnésium en fonction de la température dans divers liquides Mg-Al selon la base de données du COST507 (Ansara *et al.*, 1998)

Tout d'abord, le premier matériau considéré est le carbone, et l'utilisation de creusets en graphite. En effet, ces creusets couramment utilisés présentent l'intérêt d'être partie intégrante du système Al-C-Mg étudié et peuvent même dans cette optique faire office de source de graphite, bien qu'il convienne de noter qu'aucune réactivité n'a été observée entre des creusets graphite et un liquide riche en magnésium par Viala *et al.* (Viala *et al.*, 2000) du fait d'une couche de MgO en surface des échantillons. En considérant la solubilité respective négligeable du carbone et du magnésium (H.-L. Chen *et al.*, 2012), la faible activité de l'aluminium dans les liquides étudiés (cf. Figure III.6) ainsi que le fait qu'il n'existe pas de carbure stables dans le système Mg-C (cf. Section II.3.1) il est possible d'envisager une réactivité très limitée entre les échantillons et des creusets en graphite même en l'absence d'une couche de MgO. Cependant, le principal défaut de ces creusets réside dans leur perméabilité aux vapeurs de magnésium, comme illustré Section III.2.2.1 sur la Figure III.5. Si l'utilisation de carbone vitreux moins poreux est susceptible d'améliorer les choses, il reste alors difficile de s'assurer de l'étanchéité au niveau du bouchon.

Dans un second temps, il est intéressant afin de sélectionner d'autres matériaux prometteurs de se tourner vers les diagrammes de phases, bien que l'évaluation des domaines riches en magnésium de ces systèmes soit souvent estimée à hautes températures à cause du manque de données expérimentales. Il convient de noter que bien qu'un système réactif entre le matériau considéré et Al ou Mg puisse être dissuadant, une plus faible activité des éléments dans le liquide allié ainsi que des couches d'oxydes en surface du creuset et du liquide peuvent limiter le mouillage et inhiber cette réactivité, comme ceci a été observé par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) avec le graphite.

Pour commencer, le fer et ses alliages constituent des options envisageables pour travailler à basses températures. Les diagrammes Fe-Mg et Al-Fe issus de la base de données FTLite de Factsage (FactSage FTLite, 2015) sont présentés Figure III.7 et Figure III.8. Le fer est inerte au magnésium jusqu'à des températures de 1240 K (967°C) où il commence alors à peine à se dissoudre dans le Mg liquide, la solubilité du magnésium dans le fer étant inférieure à 1%at jusqu'au palier monotectique situé à 1779 K (1506°C). De même, la solubilité du fer dans le magnésium est négligeable jusqu'à 1240 K (967°C) et atteint 1%at à 1632 K (1359°C). Cependant, l'aluminium réagit avec le fer pour former des phases intermétalliques, et le fer se dissout dans l'aluminium liquide dès le palier eutectique à 926 K (653°C). Il peut néanmoins être contre-intuitif de noter que dans les liquides riches en magnésium l'addition d'aluminium contribue à faire diminuer la solubilité du fer dans le liquide jusqu'à au moins 1073 K (800°C) (Materials Science International Team MSIT®, 2005). Il est probable que le liquide mouille un contenant en fer au-delà de 1000 K (727°C), et le carbone risque alors de réagir avec ce dernier pour former la phase Fe<sub>3</sub>C (Okamoto, 1992). De plus, le point de fusion du fer de 1811 K (1538°C) est relativement bas, et il est probable que la tenue mécanique du matériau chute dramatiquement en s'en rapprochant. Par conséquent, bien que l'utilisation du fer et des aciers semble proscrite pour un contact direct avec les liquides au-delà des 1000 K (727°C), il est envisageable de remplacer les ampoules en quartz par des tubes en acier puisque le fer est inerte aux vapeurs de Mg, ainsi que d'effectuer des mesures de capacité thermique dans des creusets en aciers.

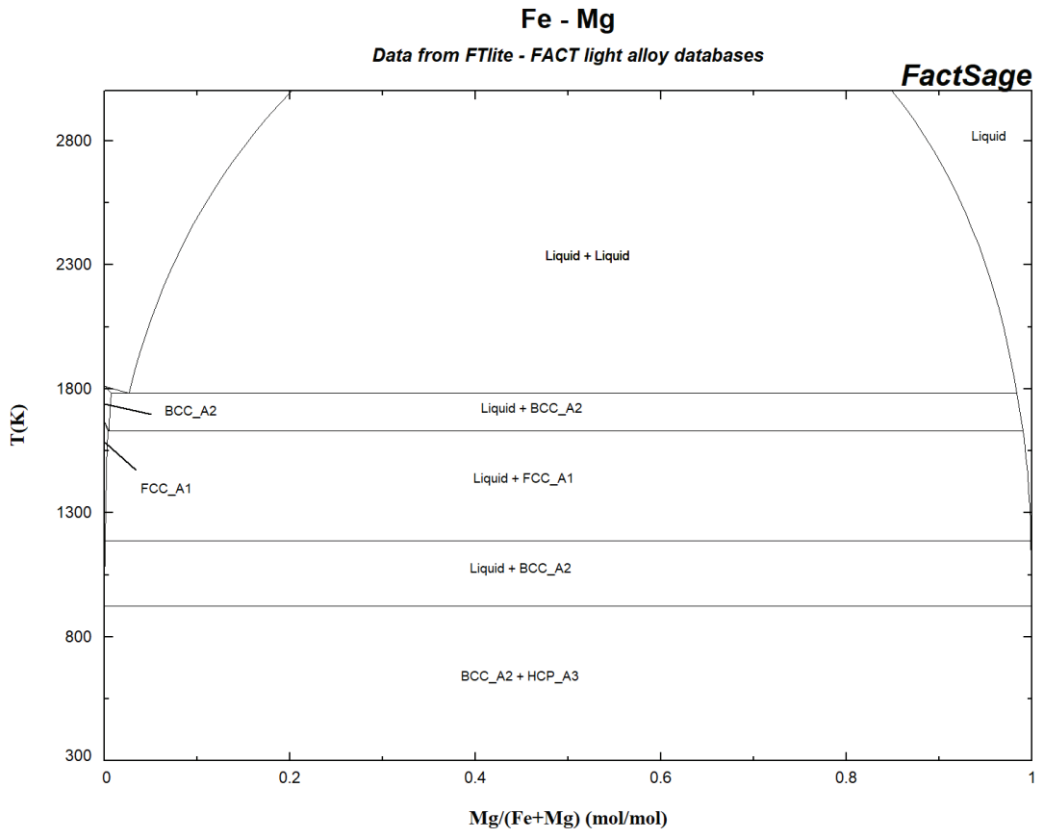


Figure III.7 – Le diagramme Fe-Mg selon (FactSage FTlite, 2015)

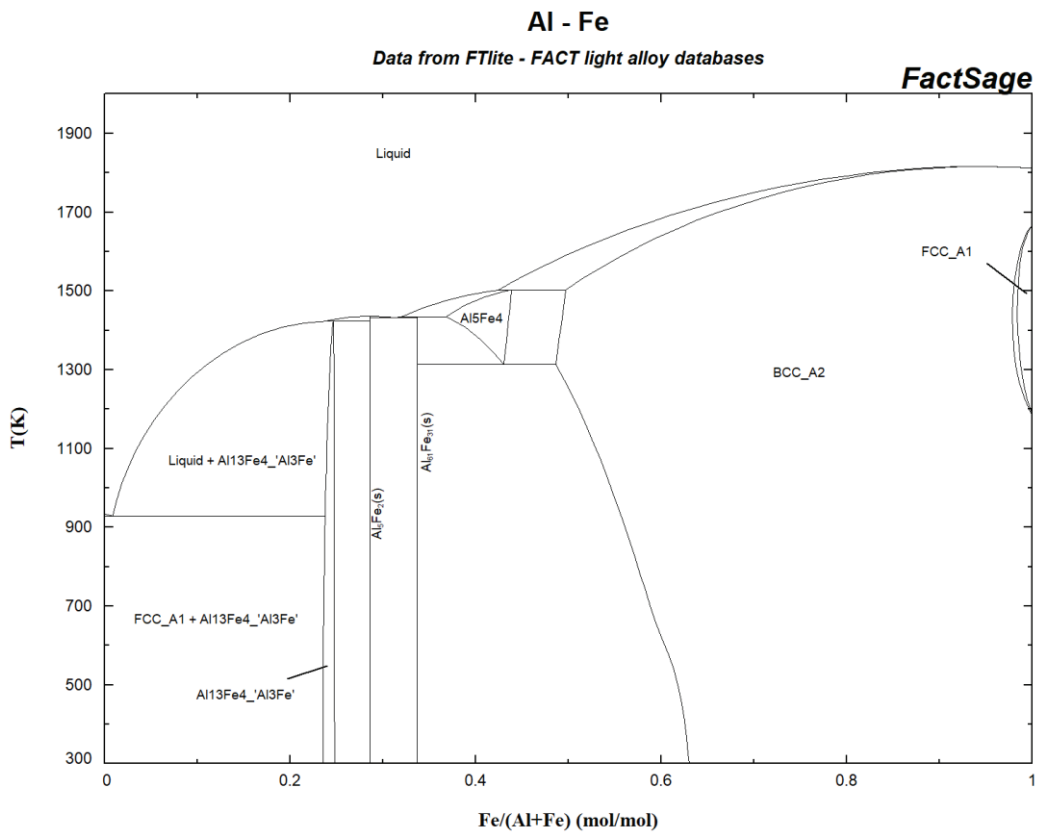


Figure III.8 – Le diagramme Al-Fe selon (FactSage FTlite, 2015)

Le tantale s'avère être un matériau de choix pour les hautes températures. Les diagrammes Mg-Ta et Al-Ta issus de la base de données FTLite de Factsage (FactSage FTLite, 2015) sont présentés Figure III.9 et Figure III.10. Cette fois-ci, la solubilité du tantale dans le magnésium liquide est présentée comme négligeable jusqu'à environ 2130 K (1857°C), celle du magnésium dans le tantale l'étant jusqu'à environ 2310 K (2037°C). De plus, le tantale est un matériau très réfractaire, son point de fusion culminant à 3290 K (3017°C). Cependant, de façon analogue avec le fer le système Al-Ta est réactif. Le tantale se dissout dans l'aluminium liquide à partir de 1200 K (927°C). De plus, il est important de noter la formation d'une solution solide d'aluminium dans le tantale (notée BCC\_A2), qui peut entraîner un détritragé de l'échantillon en Al ainsi qu'une évolution des propriétés mécaniques du Ta. D'autre part, si cette réactivité conduit au mouillage du creuset par le liquide, le carbone présent dans l'échantillon risquerait de réagir avec le tantale pour former la phase de TaC (notée FCC\_A1) très stable comme présenté Figure III.11 sur le diagramme C-Ta issu de la base de données SGTE2017 de Factsage (FactSage SGTE2017, 2018). Par conséquent, si le tantale est un matériau prometteur, notamment dans le cadre d'une tenue en pression à haute température, l'échantillon est susceptible de réagir avec les creusets lorsque la température et l'activité de l'aluminium augmentent.

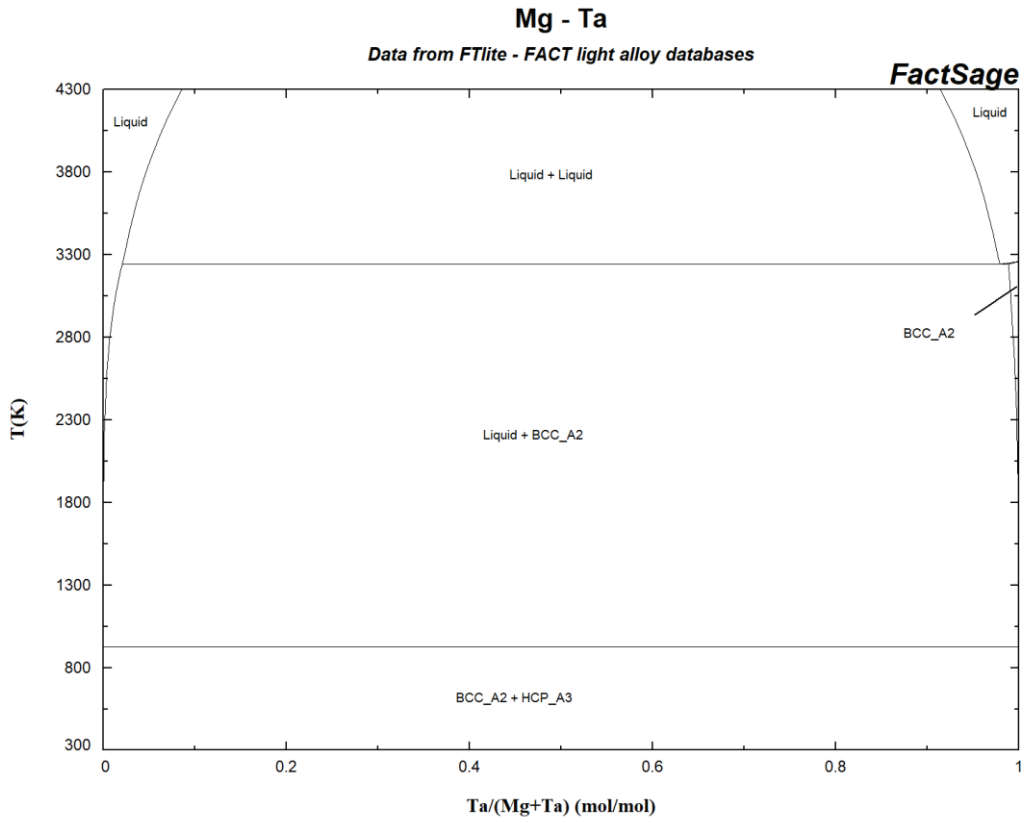


Figure III.9 – Le diagramme Mg-Ta selon (FactSage FTlite, 2015)

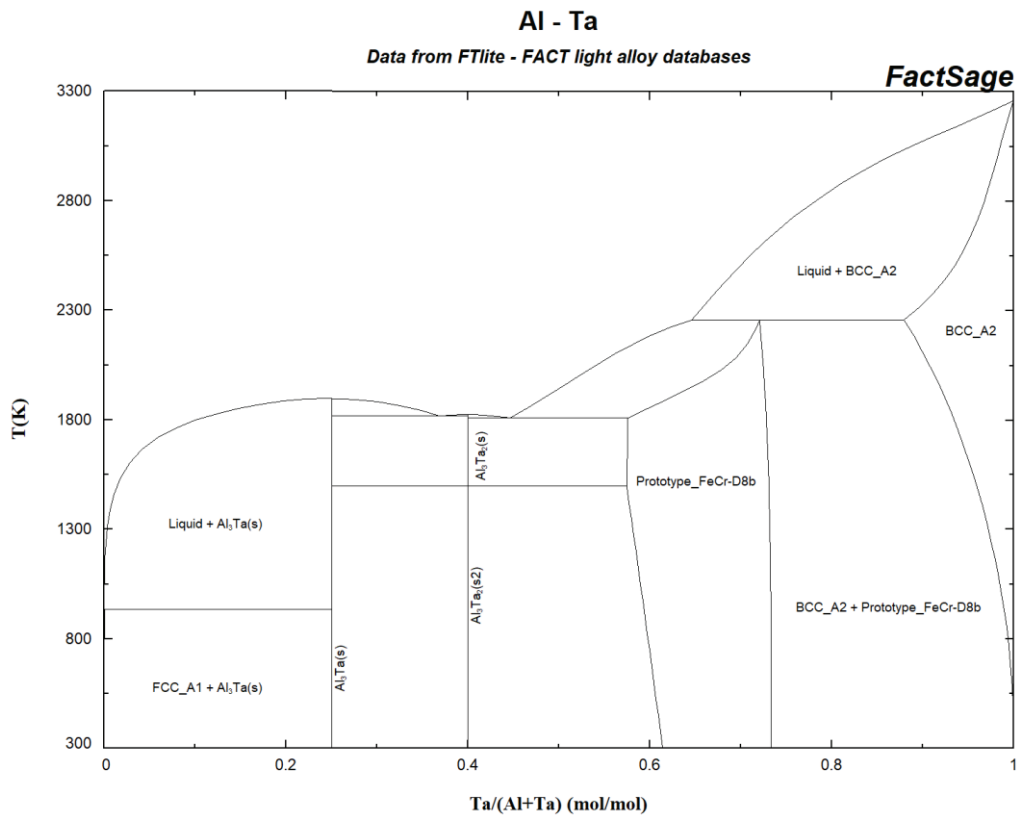


Figure III.10 – Le diagramme Al-Ta selon (FactSage FTlite, 2015)



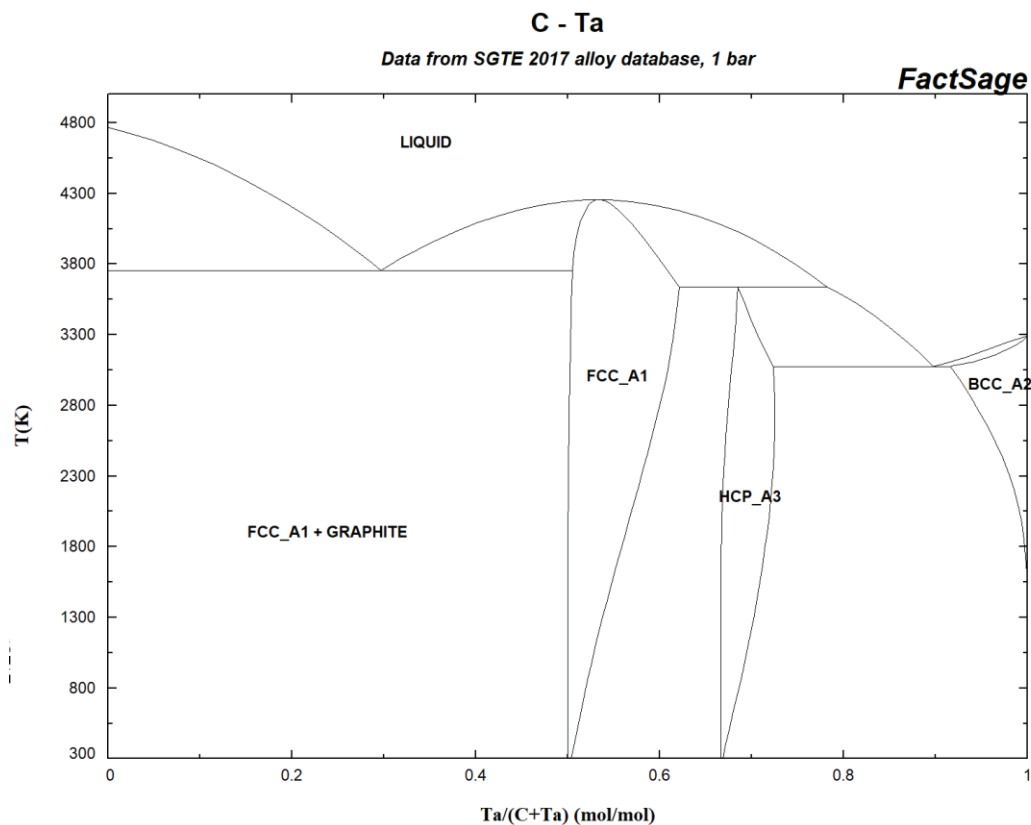


Figure III.11 – Le diagramme C-Ta selon (FactSage SGTE2017, 2018)

Enfin, le tungstène est une option tout à fait envisageable. Les diagrammes Mg-W et Al-W issus de la base de données FTLite de Factsage (FactSage FTLite, 2015) sont présentés Figure III.12 et Figure III.13. Une fois encore, le diagramme Mg-W est caractérisé par une large lacune de miscibilité, la solubilité du tungstène dans le magnésium liquide étant présentée comme négligeable jusqu'à environ 2400 K (2127°C) et celle du magnésium dans le tungstène jusqu'à environ 2100 K (1827°C). Néanmoins, tout comme le binaire Al-Ta, l'aluminium présente une affinité pour le tungstène qu'il solubilise dès 1100 K (827°C). De plus, une solution solide de Al dans le W (BCC\_A2) se forme, ce qui peut entraîner un détritragé de l'échantillon en Al ainsi qu'une évolution des propriétés mécaniques du W. Enfin, le système C-W est réactif comme présenté Figure III.14 sur le diagramme issu de la base de données SGTE2017 de Factsage (FactSage SGTE2017, 2018). Ainsi, si le liquide mouille le creuset le carbone est très susceptible de réagir avec le tungstène pour former notamment le carbure WC (noté MC\_SHP). Le tungstène reste un matériau très prometteur dans le cadre d'une tenue en pression à haute température étant donné son caractère extrêmement réfractaire, sa température de fusion culminant à 3695 K (3422°C).

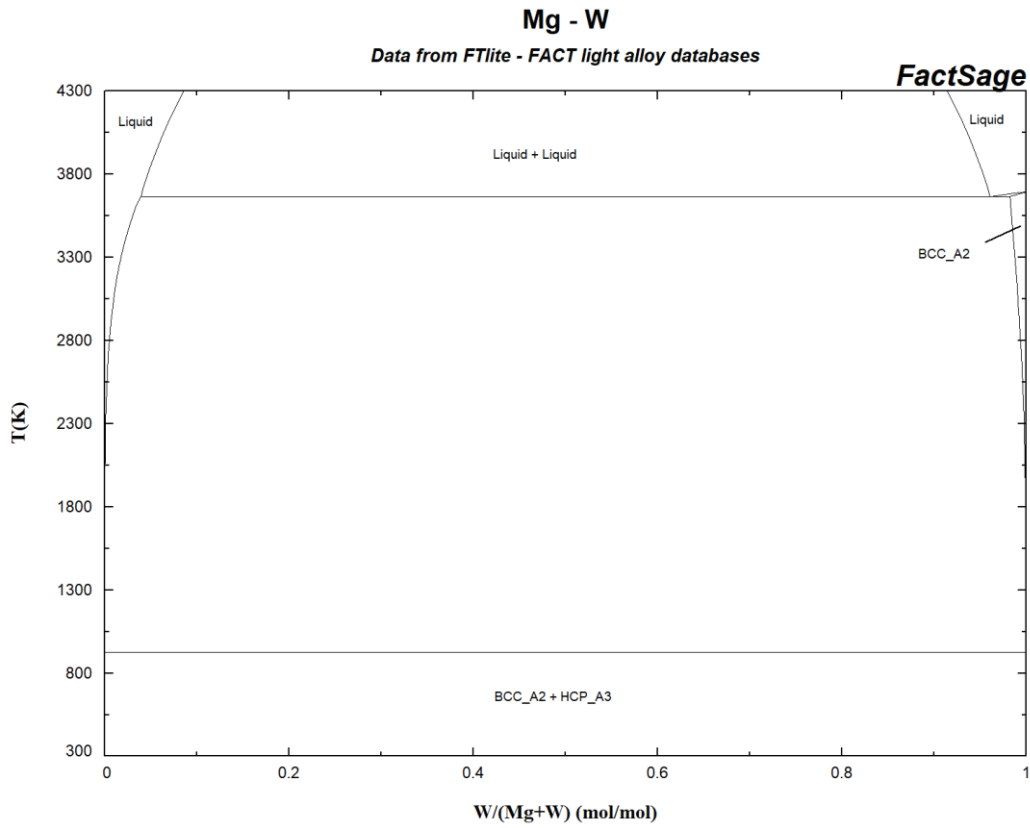


Figure III.12 – Le diagramme Mg-W selon (FactSage FTlite, 2015)

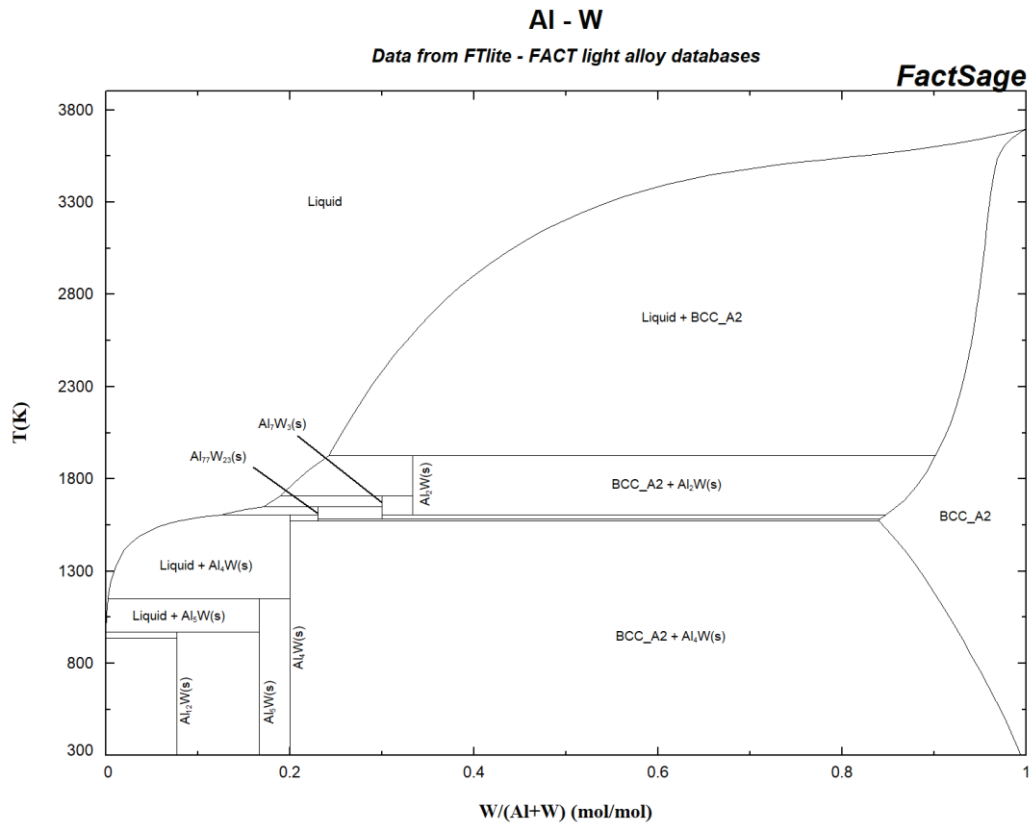


Figure III.13 – Le diagramme Al-W selon (FactSage FTlite, 2015)

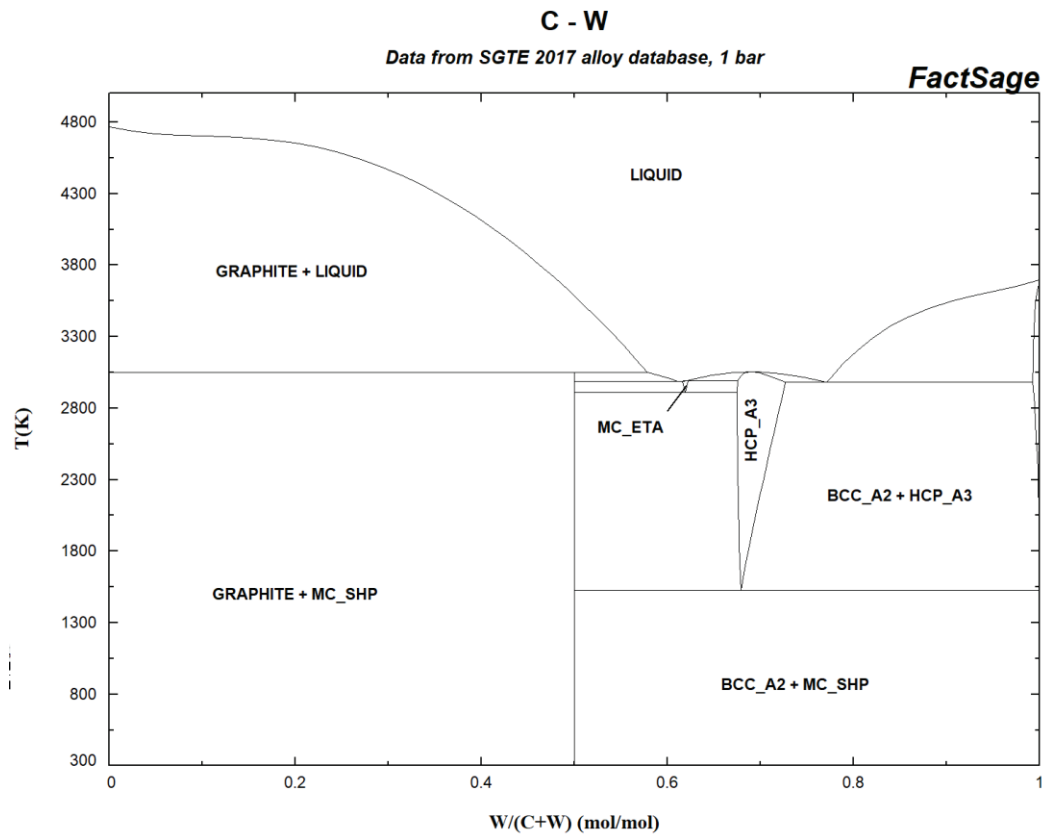


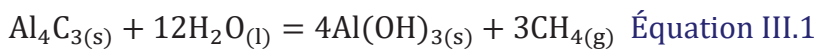
Figure III.14 – Le diagramme C-W selon (FactSage SGTE2017, 2018)

En outre, les alliages W-Ta présentent des propriétés mécaniques accrues (Wang *et al.*, 2017) et l'ajout de tungstène dans le tantale améliore la résistance en fluage des alliages (Cardonne *et al.*, 1995). Par conséquent, l'utilisation d'alliages entre le tantale et le tungstène est également envisageable dans l'idée d'obtenir un contenant capable de résister aux fortes pressions de vapeur réactives du magnésium lors de caractérisations à haute température.

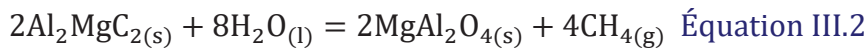
### III.2.3 Aspect hydrolysable des carbures du système Al-C-Mg

La présentation des systèmes binaires et ternaires [Chapitre 2](#) a mis en évidence l'existence du carbure binaire  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et du carbure ternaire  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ . Ces carbures sont instables en présence d'humidité et s'hydrolysent, nécessitant des précautions expérimentales supplémentaires.

Le carbure d'aluminium  $\text{Al}_4\text{C}_3$  se décompose en présence d'eau selon l'[Équation III.1](#) ([Kosolapova, 1995](#); [Park et al., 1997](#)).



Tout comme le carbure d'aluminium,  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  s'hydrolyse rapidement à l'air ambiant ([Viala et al., 2000](#)). La réaction d'hydrolyse du carbure ternaire a été observée in situ lors d'une caractérisation TEM par Huang et al. ([Huang et al., 2011](#)) et la réaction proposée est présentée [Équation III.2](#).



Il est possible de tirer profit de ces réactions d'hydrolyse afin de mesurer précisément les teneurs en carbures des échantillons via l'analyse des gaz dégagés lors de leurs décompositions ([Simensen, 1978](#)). Cependant, ces réactions peuvent faire planer le doute quant à la nature des équilibres entre phases à haute température, comme ceci a été observé dans la littérature concernant les mécanismes de l'affinement des alliages Mg-Al présentée [Section I.2](#). Au même titre, il est nécessaire lors des caractérisations DRX et calorimétriques d'avoir une bonne connaissance des phases en présence et d'éviter une évolution de celles-ci pendant les mesures. Il est donc important de protéger ces phases de l'hydrolyse pendant, ainsi que suite, à leur synthèse.

### III.3 Tentatives de synthèses en creuset graphite et tube en fer

Dans un premier temps, une reproduction des travaux de Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) sur le système Al-C-Mg, dont les montages expérimentaux sont présentés Figure III.15, a été entreprise. Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) ont utilisés deux montages différents basés sur l'utilisation de creusets en graphite et de contre-tubes de fer afin de protéger les tubes en quartz des vapeurs de magnésium. De plus, dans les deux cas un creuset rempli de magnésium fait office de source de Mg afin d'alimenter la phase vapeur sans détitrer les échantillons.

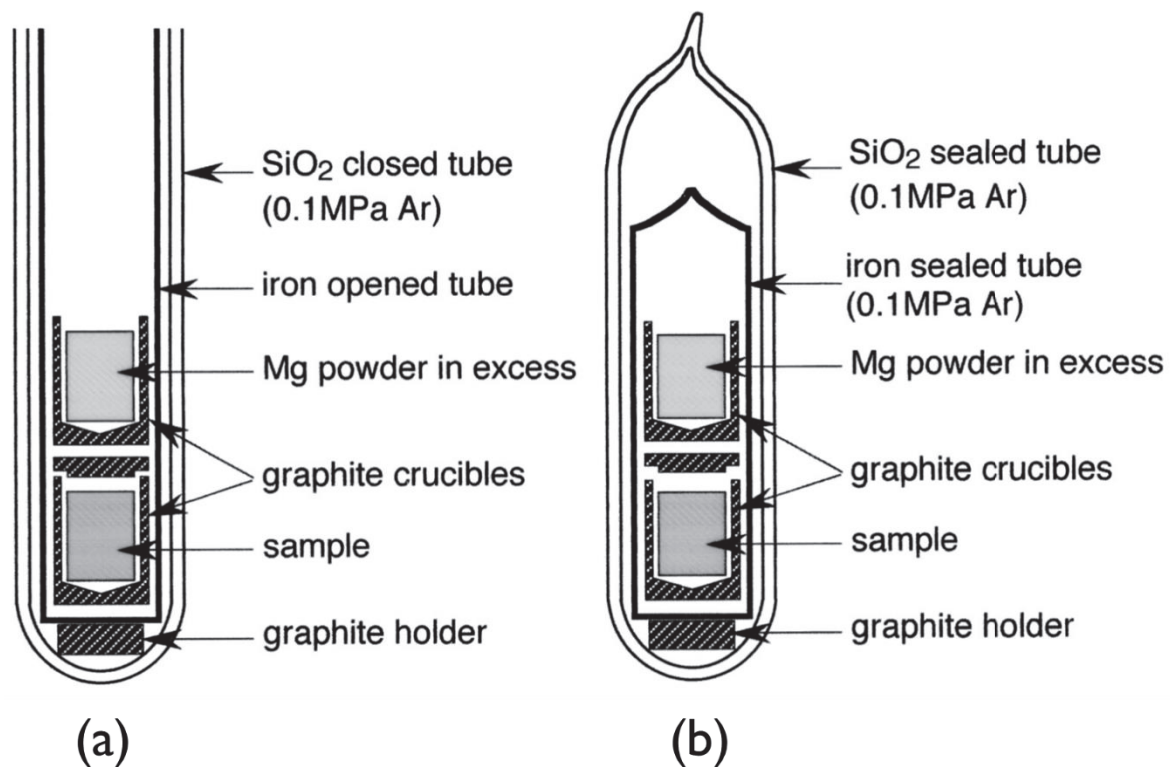


Figure III.15 – Montages expérimentaux utilisés par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) pour explorer le système Al-C-Mg. (a) Montage "basses températures" pour  $T < 1000$  K ( $727^{\circ}\text{C}$ ) et (b) montage "hautes températures" pour  $T > 1000$  K ( $727^{\circ}\text{C}$ ).

Tout d'abord, le montage semi-ouvert sous vide statique présenté Figure III.15 (a) repose sur des équilibres de flux délicats afin d'éviter un détitrage trop rapide des échantillons. En premier lieu, un équilibre entre l'évaporation du magnésium au niveau de la zone chaude et sa condensation plus loin du cœur du four doit être atteint afin de

ralentir l'évaporation du magnésium. En effet, des conditions isothermes ne peuvent être approchées qu'au niveau de l'échantillon, une partie du montage sortant notamment du four et étant donc à température ambiante. De plus, ni le creuset graphite contenant l'échantillon ni son bouchon ne sont étanches aux vapeurs de magnésium, et il est donc important que les cinétiques d'évaporation à travers le creuset soient suffisamment lentes pour que le magnésium en excès dans le creuset supérieur puisse jouer son rôle de source de Mg. Cependant, ce montage n'a pas la prétention d'empêcher l'évaporation du magnésium présent dans l'échantillon, au contraire. La formation de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  entraînant un appauvrissement en aluminium du liquide, une évaporation lente du magnésium contrebalance cet appauvrissement et permet d'améliorer les rendements et cinétiques de la formation du carbure ternaire (Bosselet *et al.*, 1998).

Ce dispositif expérimental (Figure III.15 (a)) a été reproduit dans cette étude. Les synthèses réalisées sur ce montage ont permis de nombreuses avancées sur la mise en place d'une procédure de préparation des échantillons limitant au maximum la présence d'oxygène dans le système. En effet, dans un premier temps il n'était même pas possible de juger des phénomènes d'évaporation, les échantillons et le magnésium en excès s'oxydant et se nitrurant trop rapidement comme illustré Figure III.16. Il se trouve que même en utilisant des poudres de magnésium grossières afin de limiter l'oxygène provenant de la surface des particules et en réalisant entièrement les procédures de compactage et broyage des échantillons sous boîte à gant, une quantité importante d'oxygène et d'azote piégée au sein des creusets graphite conduisait à l'oxydation des échantillons. En effet, suite au dégazage des creusets à  $1119 \pm 8 \text{ K}$  ( $846 \pm 8^\circ\text{C}$ ) pendant 4 heures sous vide secondaire puis à leur manutention en boîte à gant, des premiers résultats positifs ont pu être obtenus. Cependant, ces synthèses ont souffert d'un sérieux problème de répétabilité, notamment en termes de détitrage des échantillons. Jusqu'à 1 g de magnésium peut être nécessaire pour alimenter la phase vapeur lors d'une synthèse à 1000 K ( $727^\circ\text{C}$ ) pendant environs 6 jours, ce qui représente un creuset de 20mm de hauteur et de 12mm de diamètre intérieur complètement rempli. Or, dans certains cas, même en travaillant précautionneusement il arrivait que l'un des getters s'oxyde en surface et arrête de s'évaporer au détriment de l'échantillon. Ainsi, les compositions ayant pour but d'obtenir la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  devenaient trop riches en aluminium et conduisaient à la formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . De même,

la présence d'oxydes situés préférentiellement à l'interface entre le graphite et les carbures dans certains échantillons semblaient être un frein à la réactivité, bien que celle-ci puisse avoir été créée suite à une mauvaise préparation des échantillons avant les observations MEB. Un dégazage de la poudre de graphite n'a pas apporté d'amélioration notable sur la reproductibilité des manipulations. Par conséquent, bien que la synthèse de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  ait pu être obtenue sans présence d'oxygène, la manque de répétabilité entre les synthèses ont conduit à la décision de développer une nouvelle démarche expérimentale.

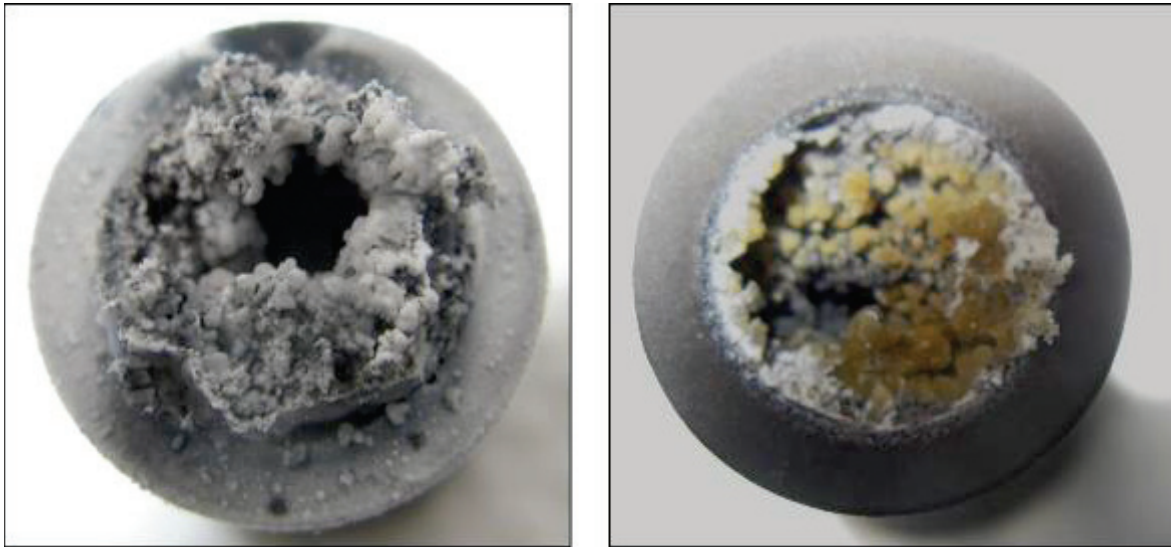


Figure III.16 – L'oxydation et la nitruration de morceaux d'alliage GA6Z1 après environs 2 jours à 1000 K

Le second montage développé par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) présenté Figure III.15 (b) et reposant sur l'utilisation de creusets graphite placés dans un tube en acier scellé, lui-même placé dans une ampoule en quartz scellée n'a pas été reproduit. Ce montage permet notamment d'explorer le système Al-C-Mg à des températures supérieures à 1000 K, là où la pression de vapeur du magnésium est trop importante pour maîtriser les cinétiques d'évaporation et obtenir des résultats avec le montage en tube semi-ouvert. Cependant, en plus de demander beaucoup d'adresse, le scellement des contre-tubes en acier par soudage doit être réalisé sous boîte à gant afin de ne pas piéger des quantités importantes d'oxygène. Or, étant donné le fait qu'une seule boîte à gant était alors disponible au laboratoire, l'installation d'un poste de soudure dans celle-ci n'a pas été effectuée.

## III.4 Développement d'un montage en creusets scellés en Ta et W

### III.4.1 Les avantages des creusets scellés

Un des premiers avantages de travailler en creusets scellés est d'éviter le détitrage des échantillons dû à l'évolution de la pression partielle en Mg (cf. Section III.2.1), même à hautes températures. En effet, le détitrage d'une composition caractéristique des synthèses réalisées dans un volume caractéristique des creusets utilisés est négligeable jusqu'à 1900 K (1627°C) (cf. Figure III.17). De plus, même au-delà de 1900 K (1627°C) il est possible d'anticiper et maîtriser le détitrage en introduisant du magnésium en excès dans les compositions.

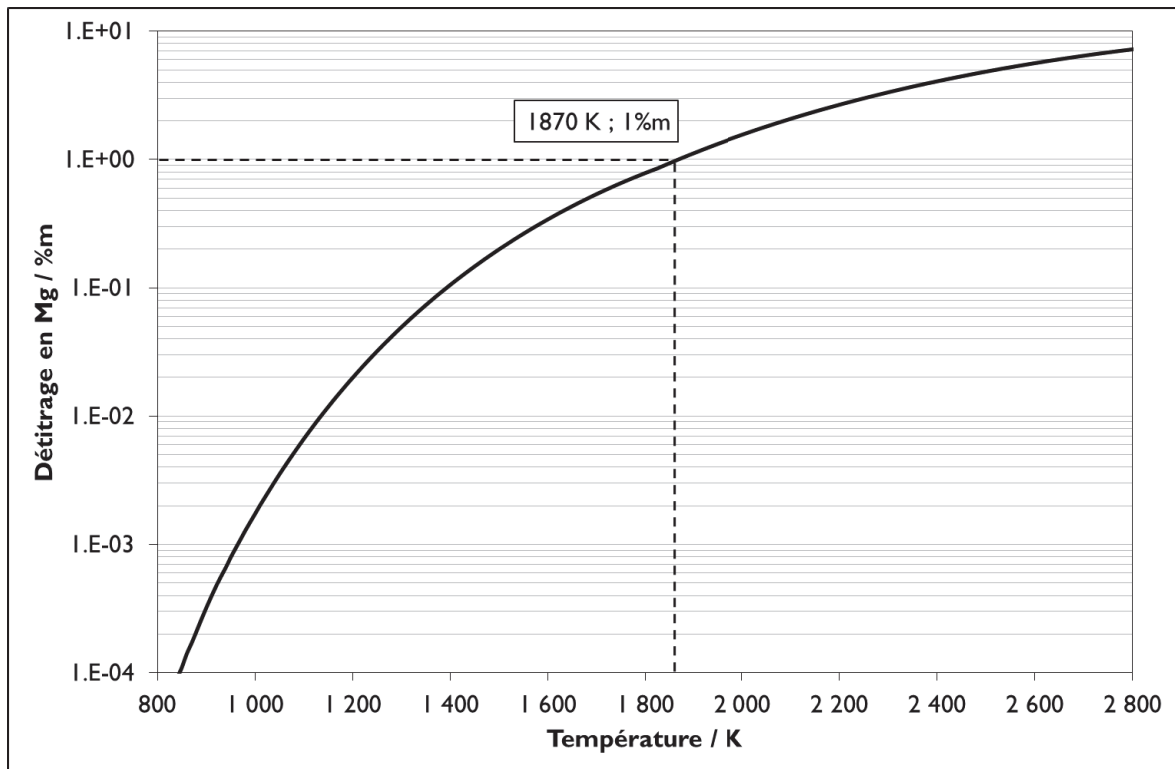


Figure III.17 – Détitrage en magnésium d'un échantillon de composition 70Mg – 19Al – 11C dans un volume caractéristique des creusets de 0.226 cm<sup>3</sup> calculé avec la base de données présentée Section 1.1

Dans un second temps, il est plus commode de contrôler la teneur en oxygène, étant donné l'absence de fuites potentielles liées aux connectiques ainsi que de l'oxygène présent au sein des creusets en graphite.



### Chapitre III – Méthodologie expérimentale

Enfin, il est possible d'effectuer des caractérisations d'analyse thermique ou de calorimétrie sur les creusets tant que ceux-ci présentent une géométrie compatible, restent inertes à l'échantillon et résistent mécaniquement à la pression de vapeur du magnésium en température. Il convient donc de dimensionner mécaniquement les creusets dans ce but.

### III.4.2 Dimensionnement mécanique des creusets

Tout d'abord, les creusets doivent être compatibles avec les appareils d'analyse thermogravimétrique. Les creusets sont donc cylindriques avec un diamètre extérieur de 7 mm et une hauteur intérieure au cylindre de 8 mm afin de respecter une hauteur maximale de 10 mm couvercle compris. Les matériaux considérés sont le tantale et le tungstène étant donnée leur relative inertie avec le magnésium (cf. [Section III.2.2.2](#)).

Ensuite, il convient d'évaluer les contraintes mécaniques auxquelles les creusets devront faire face afin de dimensionner leur épaisseur en fonction des gammes de températures explorées.

La première étape consiste à calculer la pression à l'intérieur du creuset. Il est rappelé ici que la pression de vapeur saturante de l'aluminium est négligeable devant celle du magnésium (cf. [Section III.2.1](#)). De plus, la pression de vapeur du magnésium au sein des échantillons est inférieure à celle du magnésium pur puisque son activité est alors inférieure à 1 (cf. [Section III.2.2.2](#)). Enfin, les calculs préliminaires présentés [Figure III.17](#) montrent que les quantités de magnésium présentes dans les échantillons sont largement suffisantes par rapport aux volumes des creusets pour atteindre la pression d'équilibre sur toute la gamme de température considérée. Par conséquent, la pression totale au sein des creusets est la somme de la pression d'équilibre des échantillons et de la pression résiduelle d'argon de 0.065 MPa à température ambiante, soit 0.65 bar, augmentant avec la température suivant une loi des gaz parfaits. Cette pression totale est présentée [Figure III.18](#) dans le cas d'une composition caractéristique des synthèses. La pression d'équilibre des échantillons est négligeable par rapport à la pression d'argon jusqu'à 1200 K (927°C), l'inverse se produisant à partir de 2400 K (2127°C).

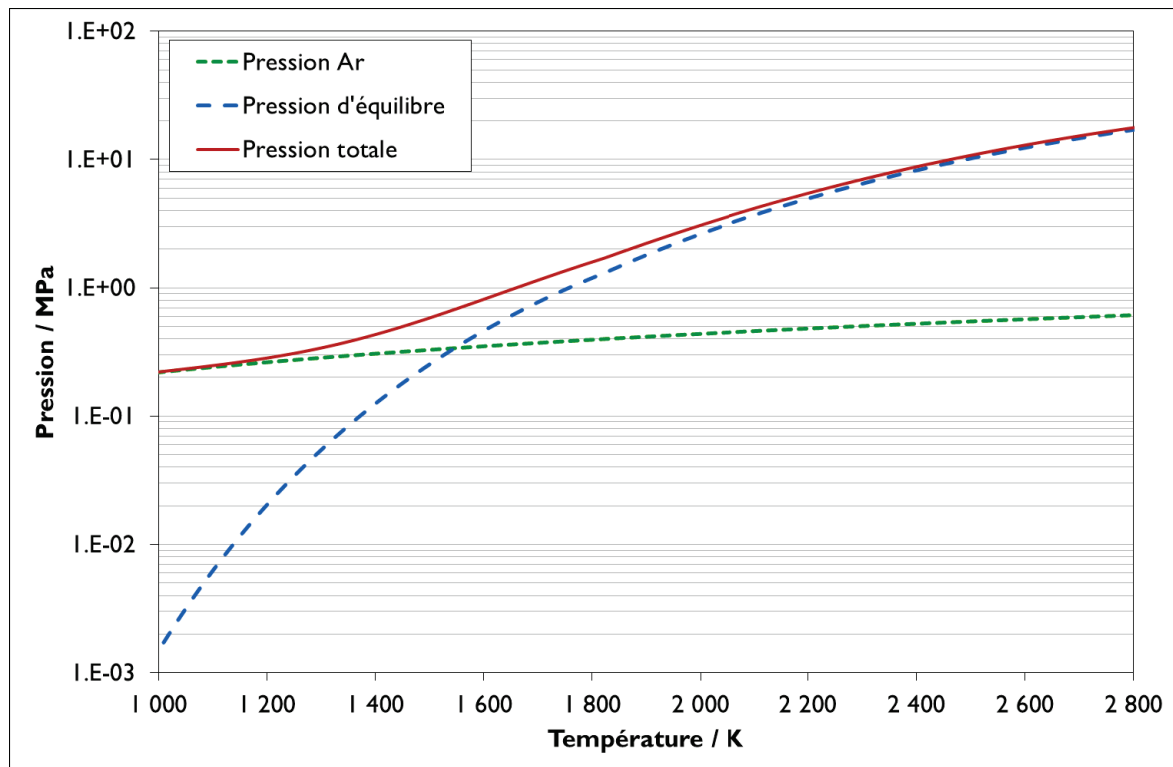


Figure III.18 – Pression au sein des creusets scellés sous 0.065 MPa d'argon contenant un échantillon de composition 70Mg – 19Al – 11C. La pression d'équilibre est calculée avec la base de données présentée Section 1.1 et celle de Ar par une loi des gaz parfaits.

Dans un second temps, il est nécessaire de convertir cette pression en contrainte mécanique. Dans le cas d'un cylindre sous pression uniforme ayant un grand diamètre par rapport à son épaisseur, la contrainte limite correspond à la contrainte circonférentielle dont l'expression est présentée Équation III.3, avec P la pression, R le rayon du cylindre, et e son épaisseur. Il convient de noter que cette contrainte est indépendante du matériau.

$$\sigma_m = \frac{PR}{e} \text{ Équation III.3 selon (Pellisier Tanon, 1988)}$$

Enfin, il est nécessaire de définir un critère de rupture. Le mode mécanique de ruine dans le cas présent est une rupture par fluage, étant donnée l'application d'une contrainte constante à haute température. Cependant, peu de données sont disponibles dans la littérature quant aux propriétés mécaniques du tantale ou du tungstène pur, les études de telles propriétés étant principalement conduites sur des alliages. Faute de données expérimentales, l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la température du Ta et du W est prise comme critère de rupture (Schmidt *et al.*, 1963a,

1963b). Les ruptures en fluages se produisent à des contraintes inférieures à cette limite élastique, par conséquent ce critère de rupture conduit à une surévaluation du potentiel des creusets. De plus, la limite d'élasticité varie selon l'état métallurgique des matériaux. Les états métallurgiques dont les données sont disponibles à haute température les plus proches possibles des matériaux commerciaux ont été choisis. Par conséquent, ces étapes ont pour but d'évaluer grossièrement la capacité du tantale et du tungstène à résister à la pression d'équilibre du magnésium en température afin d'estimer le potentiel du montage en creuset scellé et de dimensionner l'épaisseur des creusets en fonction du domaine de température exploré.

La pression d'équilibre du magnésium convertie en contrainte mécanique est présentée [Figure III.19](#) pour différentes épaisseurs de creusets et en comparaison avec les critères de rupture sélectionnés. La limite d'élasticité du tantale en fonction de la température est basée sur les propriétés de feuilles recristallisées issues de lingots provenant la métallurgie des poudres ([Schmidt \*et al.\*, 1963a](#)). Celle du tungstène est basée sur les propriétés de feuilles de tungstène de 0.5mm d'épaisseur de pureté commerciale frittées et dont les contraintes mécaniques résiduelles ont été éliminées ([Schmidt \*et al.\*, 1963b](#)). Suite à cette analyse préliminaire, la rupture sous la pression de creusets en Ta de diverses épaisseurs a été observée expérimentalement lors de travaux sur les systèmes Al-C-Mg et Cr-Mg. La pression sous laquelle ces creusets ont cédés a été déterminée indirectement en reportant la mesure de température (cf. [Section III.6.3.2](#)) sur la courbe de la pression totale dans les creusets en fonction de la température (cf. [Figure III.18](#)). Ces résultats figurent également sur la [Figure III.19](#) et permettent d'avoir une connaissance pratique des limites des creusets. Les ruptures expérimentales se produisent environ 350 K plus bas que celles estimées, les prédictions étant finalement assez satisfaisantes compte tenu de leur simplicité et du critère de rupture choisi.

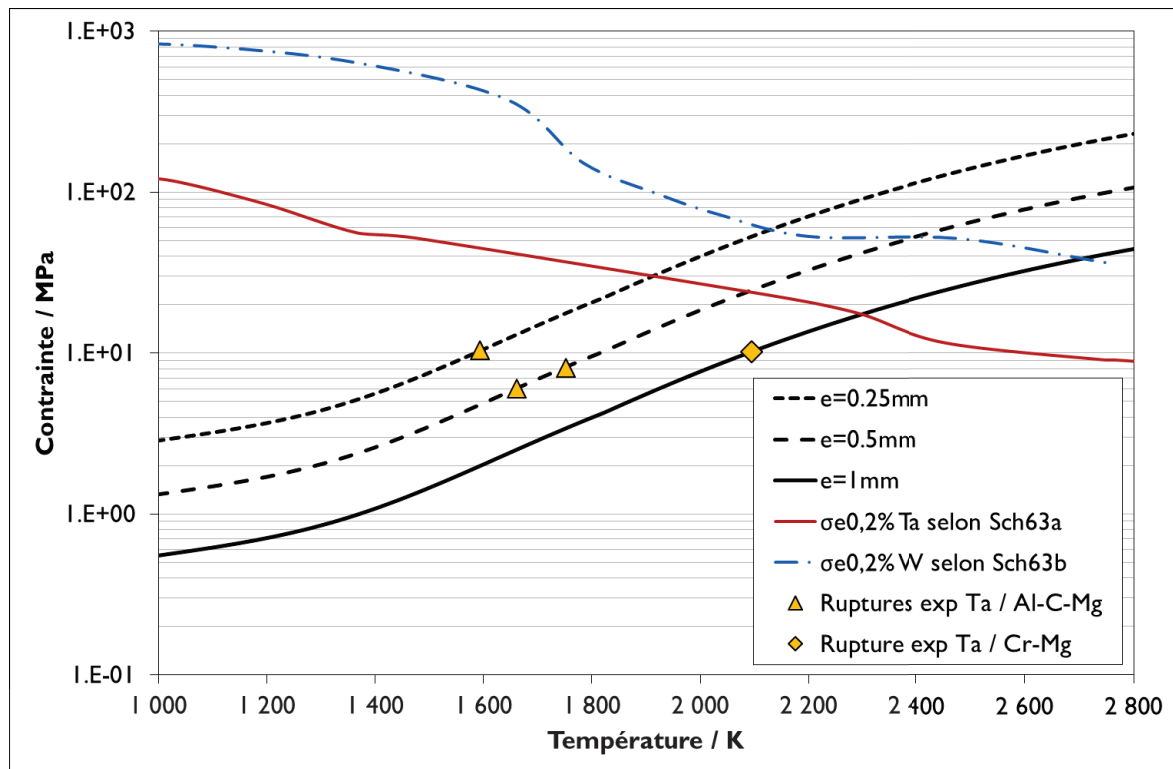


Figure III.19 – Contrainte en fonction de la température dans les creusets en Ta et W comparée aux critères de rupture et aux observations expérimentales

Les ruptures des creusets sous la pression ont été observées dans un four à induction où les creusets étaient positionnés dans un creuset de chauffe en graphite suspendu par aimantation. Ce montage est décrit plus en détail Section III.6.3.2. Lors de la rupture des creusets le dégagement du gaz sous pression engendre la plupart du temps une force suffisante pour faire lâcher le système d'aimantation sans même en couper l'alimentation et les creusets tombent dans un réservoir d'huile de trempe. Les creusets se déforment et prennent la forme d'un tonneau avant de lâcher sous pression. De multiples fissures apparaissent verticalement le long des parois du cylindre, le cordon de soudure résistant bien à la pression malgré le fait que ce soit une zone de concentration de contrainte et de défauts potentiels. Dans le cas du creuset Figure III.20 (c), celui-ci était contenu dans un creuset de chauffe en graphite trop petit et a donc été pincé à sa base lors de son gonflement. La coloration jaunâtre des creusets peut être expliquée par la trempe à l'huile, cependant dans le cas du creuset Figure III.20 (d) celle-ci peut également témoigner de la réactivité entre le chrome et le tantale.

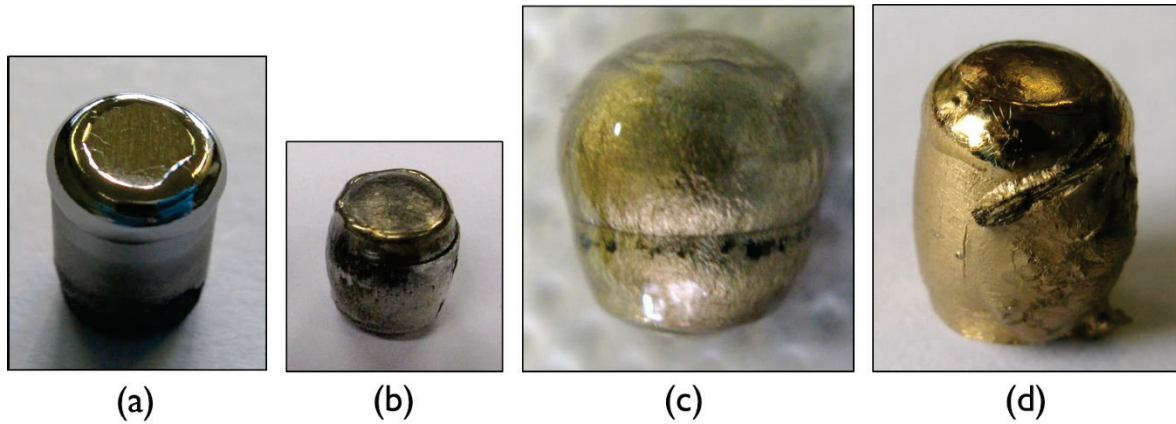


Figure III.20 – Images de creusets scellés en Ta ayant cédé sous la pression. (a) Un creuset scellé avant traitement thermique, (b) un creuset de 0.25 mm d'épaisseur contenant un échantillon Al-C-Mg ayant cédé sous 8 bar de pression à 1593 K (1320°C), (c) un creuset de 0.5 mm d'épaisseur contenant un échantillon Al-C-Mg ayant cédé sous 14 bar de pression à 1752 K (1479°C) et (d) un creuset de 1 mm d'épaisseur contenant un échantillon Cr-Mg ayant cédé sous 41 bar de pression à 2094 (1821°C) K

L'utilisation de creuset scellés en Ta et en W se révèle donc très prometteuse, puisqu'elle permet de travailler dans des gammes de température et de pression conséquentes. En utilisant un creuset de 1 mm d'épaisseur en Ta contenant un élément réactif avec le creuset (Cr), une température de 2094 K (1821°C) a pu être atteinte avant d'en observer la ruine, ce qui correspond à la contrainte résultant de 4.1 MPa (41 bar) de pression totale. Si l'utilisation de creuset en W devrait permettre de monter encore plus haut en température et pression, celle-ci est compromise dans cette étude pour des considérations pratiques présentées Section III.4.3.

### III.4.3 Scellement des creusets et ses limites

#### III.4.3.1 Dispositif expérimental

Tout d'abord, il est important de souligner que le montage expérimental de scellement des creusets n'a pas été développé durant cette étude mais a été prêté par Catherine Tassin et Magali Morais travaillant au SIMaP à Grenoble, dont la généreuse contribution est remerciée. Seules des modifications mineures ont été effectuées afin d'améliorer le vide, l'évacuation de la chaleur et la focalisation de l'arc électrique.

Le dispositif expérimental permettant le scellement des creusets est présenté [Figure III.21](#). Les plans du dispositif expérimental sont présentés [Annexe A](#). Un tube de quartz se situe entre deux bagues en laiton. La bague du haut est percée de deux trous, le premier permettant le passage de la torche du poste à souder TIG, et le second permettant l'arrivée d'argon, le flux d'argon habituellement émis par la torche TIG étant coupé. La bague du bas est également percée afin de relier le montage à une pompe à palette (vide primaire,  $10^{-2}$  mbar). De plus, un axe la traversant permet la rotation du porte creuset. Le porte creuset en cuivre vient s'insérer dans un bloc en cuivre censé faire office de bloc thermique afin d'absorber la chaleur émise lors de la soudure. Enfin, l'étanchéité entre les bagues et le tube en quartz est assurée par des joints toriques.

Les électrodes employées sont constituées de tungstène pur à plus de 99% en masse auxquelles des oxydes métalliques sont ajoutés dans le but d'augmenter leur émissivité électronique et donc leur rendement. Ces oxydes sont principalement ceux du thorium ( $\text{ThO}_2$ ) et du cérium ( $\text{CeO}_2$ ). La couleur de l'anneau ceignant l'électrode renseigne sur la quantité et la nature des éléments d'addition présents suivant la norme EN 26848.

Les composants des creusets sont présentés [Figure III.22](#). Les creusets sont constitués d'un cylindre, de deux couvercles, et d'un ou plusieurs boucliers thermiques posés sur l'échantillon afin de le protéger de l'échauffement engendré par le rayonnement produit lors de la soudure. Sans ces boucliers thermiques une évaporation conséquente du magnésium se produit (cf. [Section III.2.1](#)).

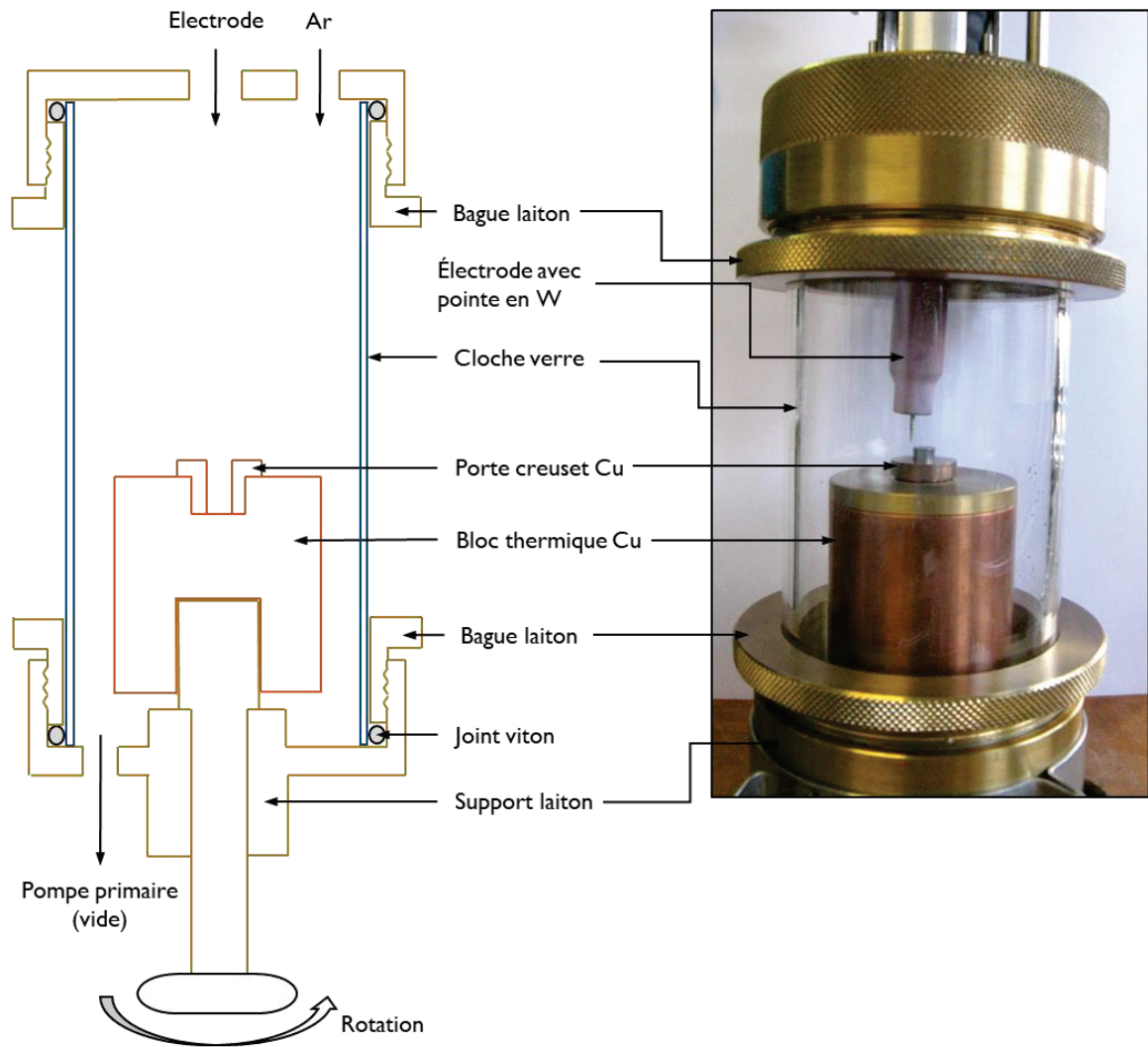


Figure III.21 – Le dispositif expérimental de scellement de creuset

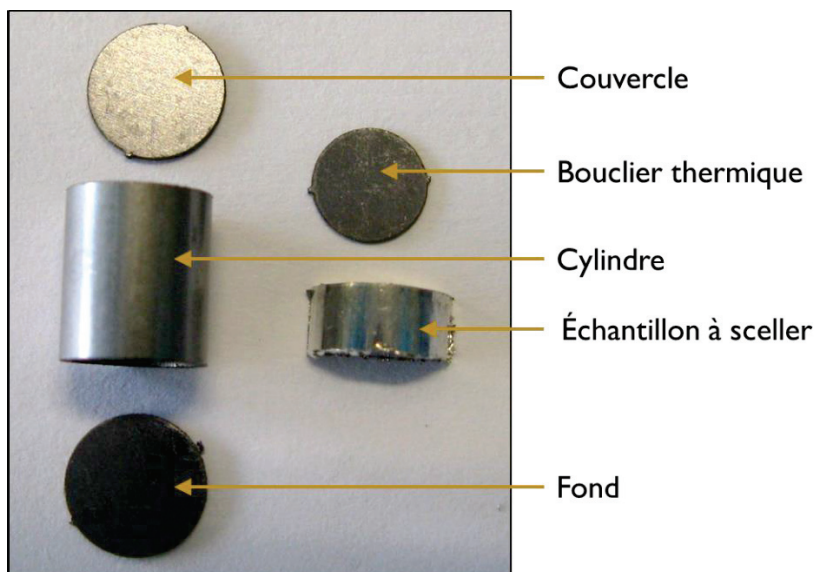


Figure III.22 – Composants d'un creuset scellé



Des améliorations mineures du montage ont été effectuées au cours de l'étude. Tout d'abord, l'ajout d'une rondelle en graphite autour du creuset a permis d'éviter que l'arc électrique ne se focalise sur le porte creuset en cuivre. En plus de capter une partie de la puissance effective de l'arc, ceci peut provoquer la sublimation du cuivre, le dépôt des vapeurs à l'intérieur du creuset pouvant entraîner une contamination dans les échantillons (cf. [Section III.4.4](#)). Ensuite, un cylindre en cuivre a été positionné sous le creuset à sceller afin de supporter celui-ci. Si ce cylindre présente le double intérêt d'assurer la planéité des creusets lors des soudures des bouchons ainsi que d'améliorer la dissipation de la chaleur (cf. [Section III.4.3.2](#)), il est également suspecté d'être la principale source d'une potentielle contamination au cuivre des échantillons (cf. [Section III.4.4](#)).

### III.4.3.2 Les limites expérimentales

Le soudage des creusets est une opération délicate. Tout d'abord, réaliser la soudure de feuilles de métaux est intrinsèquement difficile, puisqu'il est aisé de les percer et compliqué de réparer les dégâts. Il est donc nécessaire de maîtriser l'intensité, le temps de maintien de l'arc, et la position de l'électrode par rapport au creuset.

Cependant, le cas présent inclut des difficultés supplémentaires. En effet, les températures nécessaires pour faire fondre le Ta et le W dépassant les 3240 K ( $3017^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{fusion Ta}}$ ), le magnésium s'évapore abondamment s'il est exposé à celles-ci. Or, l'un des principaux défauts de ce montage réside en l'absence de système de refroidissement forcé. Les interfaces multiples entre le creuset et le porte creuset et entre le porte creuset et le bloc thermique en cuivre supposé assurer l'évacuation de la chaleur empêchent ce dernier de remplir son rôle. Par conséquent, suite à chaque soudure le porte creuset et le creuset sont brûlants. Or, lorsque le creuset chauffe de manière excessive, le magnésium s'évapore. L'expérience a montré qu'une très faible masse de magnésium peut alors produire une quantité de vapeur importante. Ces bouffées de vapeur provoquent une explosion du cordon de soudure localisée au niveau du front de fusion. Ceci implique la nécessité de réussir la soudure rapidement, ou bien de s'y prendre en plusieurs étapes et refroidissant les pièces entre chacune. De plus, il est nécessaire d'être particulièrement précautionneux lorsque le creuset est scellé, les vapeurs produisant alors une augmentation de la pression en son sein et amplifiant le problème. Cette complication n'est pas observée en l'absence d'échantillon, et elle est donc attribuée à la présence de magnésium dans le creuset. De plus, ce phénomène est amplifié lors de l'utilisation d'un poteyage au MgO afin de limiter la réactivité entre les échantillons et le creuset comme décrit [Section III.4.5](#). Enfin, il peut s'avérer très délicat de sceller des creusets contenant des échantillons hydrolysables comme le carbure ternaire  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  étant donné qu'il est alors nécessaire de réaliser la soudure en une seule étape sans pouvoir ouvrir le montage pour refroidir le porte échantillon. Les tentatives d'utilisation de graisses à base de graphite n'ont pas permis d'améliorer les contacts thermiques et de pallier à ce problème.

### Chapitre III – Méthodologie expérimentale

Par conséquent, plus l'épaisseur des creusets augmente et plus l'opération de scellement est délicate en présence de magnésium étant donné qu'il est nécessaire d'apporter plus de chaleur pour former le cordon. De plus, ce problème s'est révélé insurmontable dans le cas des creusets en W de plus de 0.25 mm d'épaisseur. En effet, le tungstène est bien plus réfractaire que le tantale. A titre comparatif, une intensité de 60 A est suffisante pour former un cordon de soudure sur un creuset de 1 mm d'épaisseur en Ta, alors qu'il faut approcher les 130 A dans le cas d'un creuset de même épaisseur en W. En plus de conduire à de nombreux ratés, l'absence de système de refroidissement a donc également limité les possibilités expérimentales en termes de creuset dans cette étude, bien que le tungstène soit notamment plus prometteur que le tantale en terme de tenue mécanique en température.

### III.4.4 Problématique de la contamination au cuivre lors des soudures

Le cuivre étant un excellent conducteur thermique et électrique, il attire l'arc électrique lors des soudures en plus d'évacuer la chaleur. Celui-ci risque alors de se sublimer et de se déposer sur le creuset, provoquant la contamination des échantillons. L'utilisation d'une rondelle en graphite disposée autour du creuset limite fortement ce phénomène. Cependant afin d'améliorer l'évacuation de la chaleur et de rendre les soudures plus aisées (cf. [Section III.4.3.2](#)), un cylindre en cuivre supportant le creuset a été ajouté afin de multiplier les interfaces d'échanges et d'assurer la planéité du creuset. Lors de la soudure du premier bouchon, le creuset est disposé face ouverte contre ce cylindre dont le diamètre est légèrement inférieur à celui du creuset, et un dépôt orangé est alors observé suite à la soudure sur les parois intérieures du creuset. De plus, une contamination en cuivre conséquente a parfois pu être observée dans les échantillons lors de caractérisations MEB, cette contamination étant illustrée [Figure III.23](#). Les particules observées correspondent à la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  dont la décomposition eutectique à 820 K (547°C) ([FactSage FTlite, 2015](#)) a été caractérisée par analyse thermique différentielle (cf. [Section III.7.3](#)). Par conséquent bien que l'arc électrique ne soit jamais en contact direct avec le cylindre de soutien, une certaine quantité de cuivre s'évapore, et il convient alors de reprendre la paroi intérieure du creuset avec du papier abrasif. Cette évaporation peut difficilement s'expliquer par un transfert thermique entre le creuset et son support étant donné que le magnésium au sein de l'échantillon s'évaporerait alors également. Une hypothèse pour expliquer cette évaporation serait la formation locale d'arcs électriques entre le creuset et le support. Ce problème est apparu tardivement, n'est pas reproductible, et n'a pas été résolu. Le cylindre en cuivre supportant l'échantillon est suspecté être la cause de cette contamination étant donné que cette amélioration du dispositif est également arrivée tardivement au cours de l'étude.

Une contamination au cuivre peut s'avérer être une source d'incertitude dans les résultats expérimentaux et est difficile à contrôler étant donné qu'elle n'est pas nécessairement présente dans tous les échantillons d'une série. En effet, la présence de cuivre relocalise les expériences dans le système quaternaire Al-C-Cu-Mg, ce qui peut avoir des conséquences sur la nature des équilibres entre phases.

Cependant, le cuivre n'a jamais été détecté en solution dans la matrice ou dans les carbures lors des caractérisations EDS, puisqu'il a formé la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  avec l'aluminium. Cette absence de solubilité du cuivre dans les phases d'intérêt limite donc considérablement les risques que cette contamination influe sur les équilibres entre ces phases. De plus, des caractérisations MEB, DRX et ATD ont été effectuées sur la quasi-totalité des échantillons ayant produit des résultats en termes de données thermodynamiques et de données relatives aux équilibres entre phases. Lors de ces caractérisations aucune contamination au cuivre n'a été détectée mis à part pour un échantillon passé en ATD dans le but de déterminer la température de décomposition de la phase  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$ , et celle-ci n'a alors pas eu d'influence notable sur la température mesurée. Par conséquent, si cette contamination au cuivre peut s'avérer préoccupante et n'a pas été maîtrisée étant donnée sa mise en évidence tardive, elle n'est pas jugée comme altérant la qualité des données obtenues, sauf peut-être pour les mesures par DSC sur la phase  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$  pour lesquelles la contamination potentielle au cuivre induit alors de l'incertitude dans les résultats.

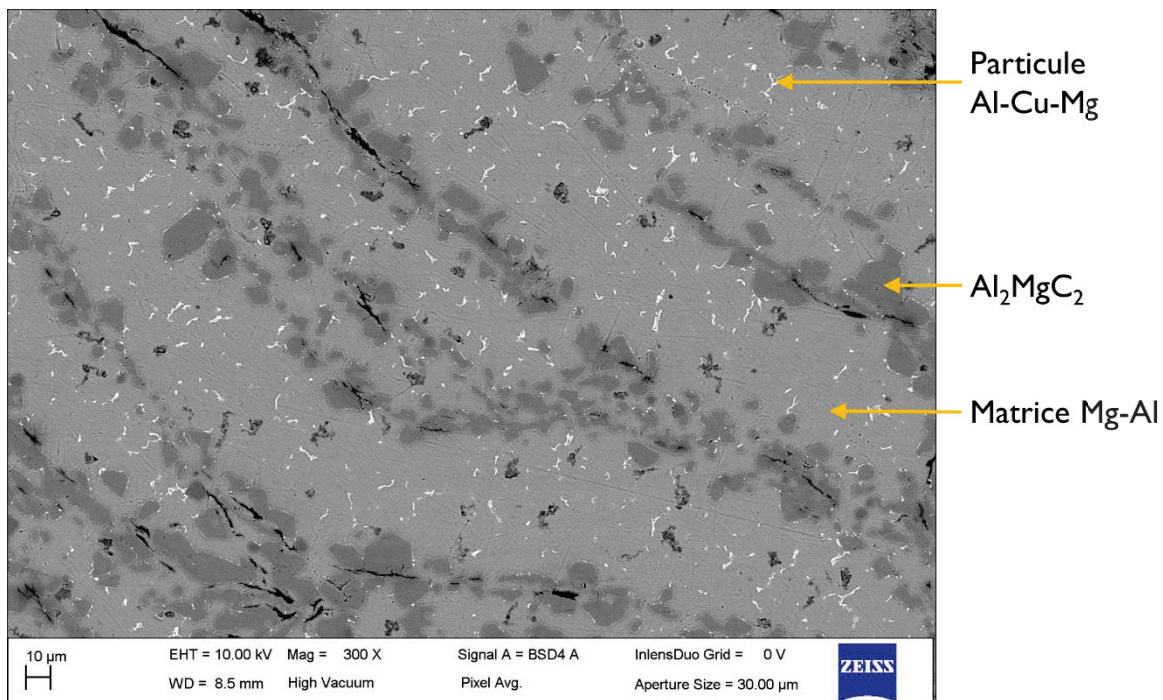


Figure III.23 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C contaminé par du cuivre

### III.4.5 Problématique de la réactivité des échantillons avec les creusets

Le magnésium est inerte avec les creusets en Ta et en W jusqu'à des températures élevées (cf. [Section III.2.2.2](#)). De plus, la formation d'une couche d'oxyde en surface de l'échantillon et du creuset peut faire office de barrière au mouillage. Par conséquent, la plupart des échantillons étudiés dans cette étude ont grossièrement gardé leur forme d'origine même après une fusion de plusieurs jours et n'ont pas montré de signes de réactivité avec les creusets. Cependant, l'ajout d'un élément réactif avec les creusets dans les échantillons, comme l'aluminium, peut conduire à un mouillage et à une réaction conséquente de ces derniers avec les creusets. Les risques d'une telle réactivité augmentent avec la température ainsi qu'avec la proportion de l'élément réactif dans le liquide. En effet, la concentration de l'élément est directement liée à son activité comme présenté [Figure III.6](#) (cf. [Section III.2.2.2](#)) dans le cas de l'aluminium.

Dans un premier temps, aucune réactivité n'a été observée lors des multiples synthèses en creuset Ta du composé T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> à 1273 K en partant d'une composition 70Mg – 19Al – 11C %m. Cependant, suite à un traitement thermique de 30 minutes à 1635±15 K (1362±15°C) sur un échantillon de même composition le liquide a mouillé et réagi avec le creuset en Ta, délocalisant l'expérience vers le système quaternaire Al-C-Mg-Ta. Des images de cet échantillon issues d'observations MEB en électrons rétrodiffusés sont présentées [Figure III.24](#) et [Figure III.25](#). Celles-ci illustrent les conséquences d'un mouillage réactif, la microstructure observée étant caractéristique d'un échantillon Al-C-Mg ayant mouillé et réagi avec un creuset en Ta. Tout d'abord, le creuset en Ta est infiltré par des poches de MgO. Une couche poreuse et micrométrique de TaC se détache du creuset. De nombreuses particules de MgO sont observées proche de l'interface entre le creuset et l'échantillon, témoignant de la présence initiale d'oxyde à la surface du creuset ou des échantillons. Enfin, des aiguilles de TaC se détachent à une centaine de microns de l'interface entre le creuset et l'échantillon. L'intégralité du graphite présent dans l'échantillon réagit avec le tantale (cf. [Section III.2.2.2](#)). Par conséquent, le carbone ne réagit plus avec la phase liquide pour former les phases Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> ou bien Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, et la matrice est alors sensiblement plus riche en aluminium et est caractérisée par une microstructure eutectique entre une solution solide de magnésium riche en aluminium et l'intermétallique Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>.

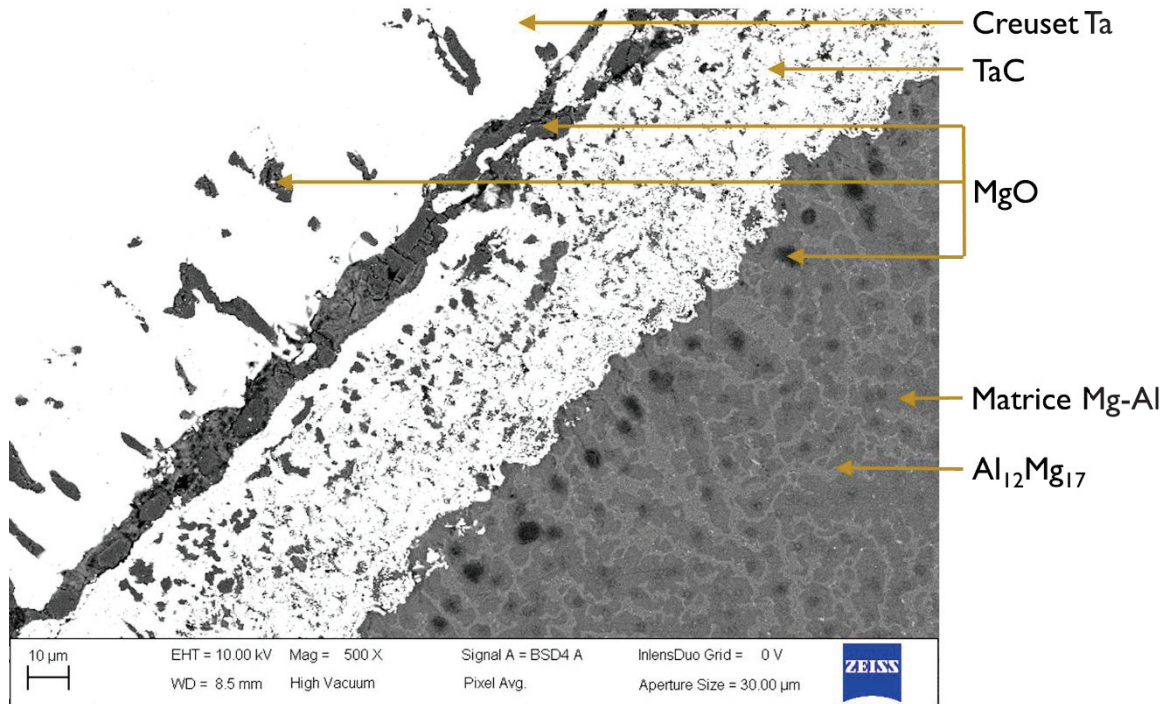


Figure III.24 – L'interface entre un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m et un creuset Ta après un traitement thermique de 30 min à 1635 K

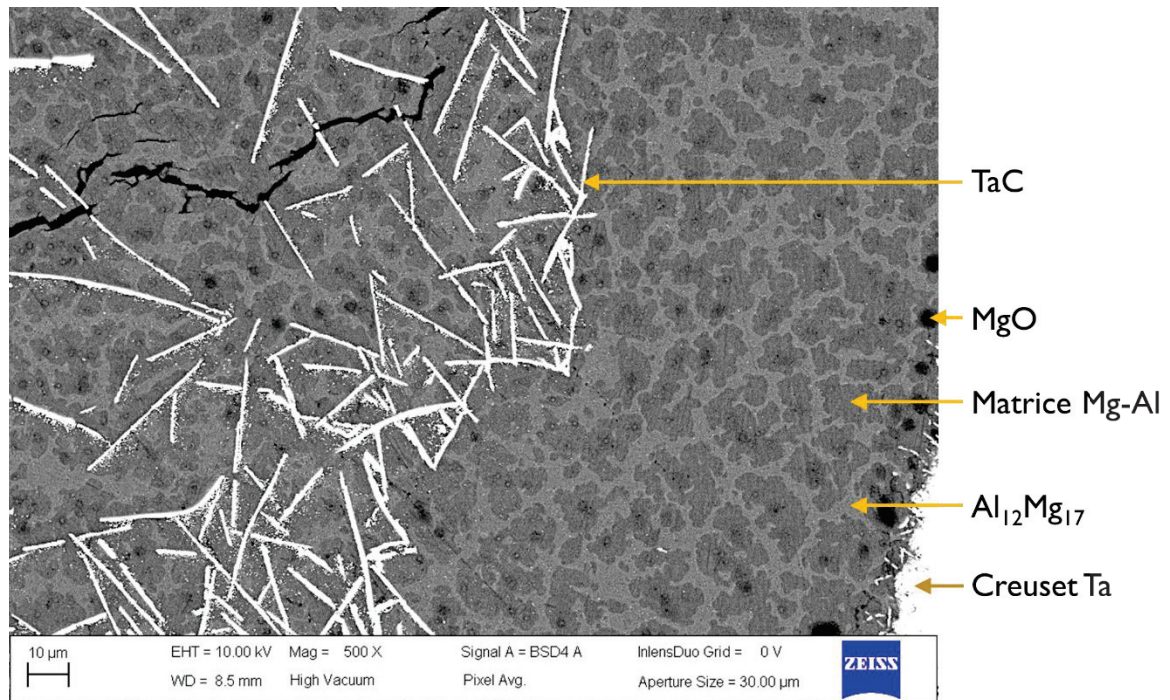


Figure III.25 – La microstructure d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m après un traitement thermique de 30 min à 1635 K en creuset Ta

De plus, un mouillage réactif entre les échantillons et le creuset Ta conduisant à des microstructures similaires a été observé lors de l'augmentation de la teneur en aluminium des échantillons effectuée afin d'étudier les équilibres entre phases à 1273 K (1000°C) dans le système Al-C-Mg. En effet, une série entière d'échantillons de compositions 89.3Mg – 6.7Al – 4C, 87.4Mg – 8.6Al – 4C et 85.4Mg – 10.6Al – 4C a réagi avec les creusets en Ta les contenant après un traitement thermique de 215 heures à 1273 K (1000°C).

Plusieurs pistes ont été explorées afin de maîtriser la réactivité entre les échantillons et les creusets. En premier lieu, le fait de changer la pression résiduelle d'argon dans le creuset, ou d'en décaper l'intérieur avec du papier abrasif afin d'évaluer l'influence d'une potentielle couche d'oxyde protectrice n'a pas eu d'influence significative sur le mouillage. Ensuite, une tentative de dépôt d'un revêtement d'oxyde d'yttrium a été effectuée, cependant cette solution est à proscrire, l'yttrium réagissant avec l'échantillon pour former des carbures ternaires Al-Y-C (Hao *et al.*, 2016) contenant 15 %m en yttrium d'après des analyses EDS. Finalement, afin d'empêcher la réactivité un poteyage au MgO a été effectué dans les creusets. Les échantillons ont été disposés au sein d'une poudre de MgO dégazée à environ 473 K (200°C) puis compactée à la main. Les boucliers thermiques ont été placés par-dessus cette couche. Cette solution a permis de fortement limiter la réactivité entre l'échantillon et le creuset, cependant elle présente deux inconvénients majeurs. Le premier est sa non-répétabilité. En effet, si certains échantillons sont complètement protégés du mouillage, d'autres réagissent partiellement avec une partie du creuset et deviennent non homogènes, ou bien réagissent complètement. Le second est son influence sur les échantillons, ceux-ci se gorgeant de particules de MgO et changeant considérablement de forme. En effet, les caractérisations EDS ont parfois révélé la présence de nombreuses particules de MgO, ce phénomène n'étant pas non plus systématique et répétable. De plus, suite à un traitement thermique les échantillons gardent d'habitude pratiquement la même forme que les compacts de poudre dont ils sont issus, cependant en utilisant le MgO ils ont tendance à se fractionner et à prendre une forme de boule. Malgré ces inconvénients, le poteyage au MgO est resté la meilleure solution afin de limiter la réactivité avec le creuset pour les échantillons plus riches en Al, et s'est avéré une solution relativement viable lorsque couplée à une multiplication des échantillons et à une réduction des temps de traitement thermique d'une dizaine de jours à 16 heures.



### III.4.6 Scellement d'ampoules en quartz

Les creusets en Ta contenant les échantillons ont eux-mêmes été scellés sous argon dans une ampoule en quartz avant de subir des traitements thermique longs en four tubulaire. Cette seconde enveloppe a trois intérêts. Le premier est la protection des creusets en Ta de l'oxydation. En effet, les creusets s'oxydent considérablement à haute température sous air, se gonflant et se craquelant comme illustré Figure III.26. Le second est d'offrir une deuxième protection aux vapeurs de magnésium au cas où un creuset présenterait une fuite. Enfin, ces ampoules scellées permettent de réaliser des trempes très efficace, l'ampoule étant plongée et brisée dans l'eau dès sa sortie du four.



Figure III.26 – Creusets en Ta oxydés après un traitement thermique à 1273 K pendant 260 heures dans une ampoule en quartz comportant une fuite

Le dispositif expérimental permettant le scellement des ampoules est présenté Figure III.27. Les plans du dispositif expérimental sont présentés Annexe B. Les ampoules en quartz viennent s'insérer dans une pièce en laiton rotative placée dans un corps en acier inoxydable et refroidie à l'eau. Ce corps est connecté à une arrivée d'argon, une pompe à palette (vide primaire) et un manomètre. Un chalumeau oxygène-propane est fixé à hauteur réglable sur le châssis supportant le dispositif expérimental. Les ampoules en quartz présentent un fond rond, un diamètre extérieur de 28 mm, une épaisseur de 1.5 mm et une hauteur totale de 300 mm. De plus, trois picots de moins de 1 mm d'épaisseur sont disposés en triangle à 100 mm du fond des ampoules. Ces picots permettent de venir supporter des bouchons en quartz à fond plat de 24 mm de diamètre extérieur, de 2 mm d'épaisseur et de 20 mm de hauteur. Ainsi, la soudure est réalisée entre l'ampoule et le bouchon en quartz, ce qui simplifie considérablement la tâche et évite d'avoir une soudure sur une largeur de verre très fine et cassante. Par ailleurs, il n'est alors pas nécessaire d'avoir une flamme très intense pour réaliser la

soudure, étant donné qu'il suffit de fondre localement l'ampoule qui, étant sous dépression d'argon, vient donc naturellement se plaquer contre le bouchon par l'effet de la pression atmosphérique. Deux cordons de soudures sont réalisés afin de minimiser le risque de fuite, l'un sur la partie supérieure du bouchon et l'autre sur sa partie inférieure.

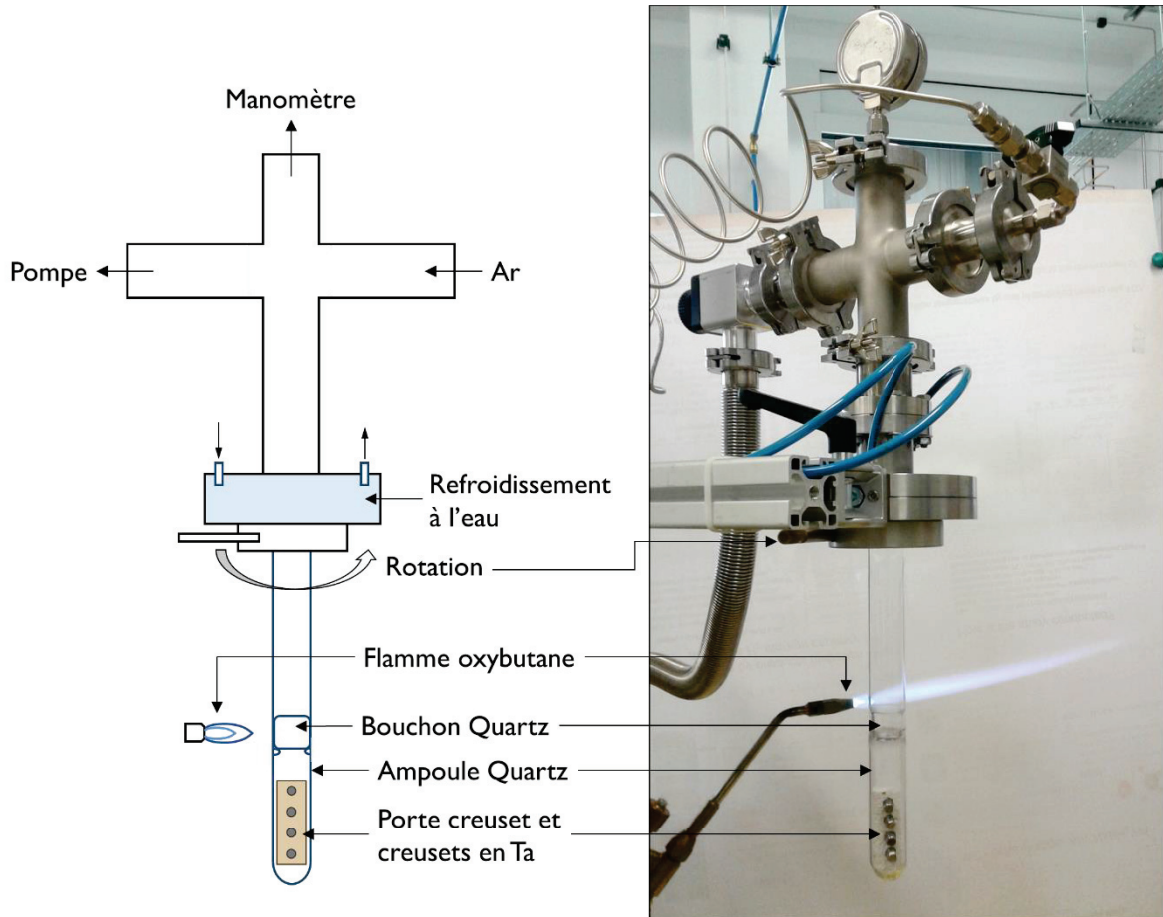


Figure III.27 – Le dispositif expérimental de scellement d'ampoule en quartz

## III.5 Extraction de $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ par évaporation de la matrice

### III.5.1 Dispositif et conditions expérimentales

Si la volatilité du magnésium représente un défi expérimental, il est également possible d'en tirer profit. En effet, puisqu'il n'existe pas de dissolution sélective entre la matrice Mg-Al et la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , le carbure ternaire est extrait par évaporation de la matrice.

Le dispositif expérimental permettant l'évaporation de la matrice est présenté Figure III.28 et Figure III.29.

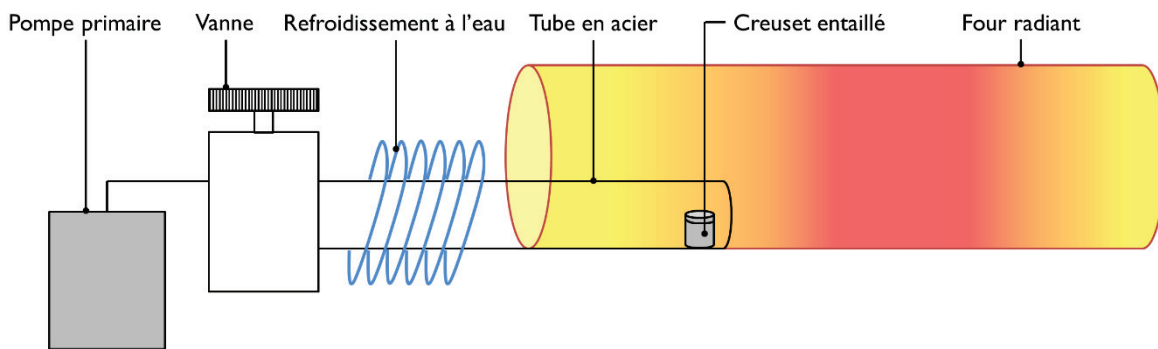


Figure III.28 – Schéma du dispositif expérimental d'évaporation de matrice Mg-Al



Figure III.29 – Le dispositif expérimental d'évaporation de matrice Mg-Al avant d'introduire le tube en acier dans le four radiant

Les creusets en Ta sont entrouverts à l'air, le creuset étant pré-entaillé afin que cette opération soit aussi brève que possible. Étant donné que l'échantillon est massif, les cristaux sont protégés de l'hydrolyse par la matrice Mg-Al. Ensuite les creusets sont immédiatement positionnés dans une barquette en alumine insérée dans un tube en acier inoxydable 304L et mis sous vide primaire, l'acier étant inerte aux vapeurs de magnésium jusqu'à 1240 K (967°C) (cf. [Section III.2.2.2](#)). Le tube en acier présente un diamètre extérieur de 21.3 mm, une épaisseur de 1.6mm, une longueur de 300 mm et une sortie en connectique DN16. Le montage est chauffé sous vide dynamique à  $1073\pm 5$  K (800°C) pendant 30 minutes dans un four tubulaire équipé d'un régulateur de température Eurotherm. Un collier de refroidissement à l'eau est positionné sur le tube à la sortie du four afin d'y condenser les vapeurs de magnésium et de protéger la pompe. Une fois l'évaporation terminée, l'assemblage est démonté et ouvert en boîte à gant sous atmosphère d'argon purifiée afin de récupérer l'évaporat.

### III.5.2 Sélection des conditions expérimentales

Les choix de la température, des conditions de vide ainsi que du temps pendant lequel les évaporations ont lieu sont basés sur des études de la littérature et confirmés de façon pratique par des mesures de pertes de masse.

Revel et al. (Revel *et al.*, 1978) notent qu'il n'est pas nécessaire d'aller bien au-delà du point de fusion du Mg pour l'évaporer et se positionnent à 973 K (700°C) afin de purifier du magnésium par évaporation sélective. Cependant, les auteurs étaient également limités à cette température, une température plus élevée rendant la manipulation plus délicate notamment à cause de problèmes de réactivités avec les creusets. Kim et al. (Kim *et al.*, 2003) ont étudié l'évolution des cinétiques d'évaporation du magnésium en fonction de la pression et de la température. Ainsi, l'évaporation du magnésium est 6 fois plus rapide à 1123 K (850°C) par rapport à 1023 K (800°C) (Kim *et al.*, 2003). Ceci est directement lié au fait que la pression de vapeur saturante du magnésium qui est la force motrice de cette évaporation augmente de façon exponentielle avec la température. Cependant lors de l'évaporation les températures ne devront pas dépasser 1143 K (870°C), le tube en acier inoxydable 304L risquant de se dégrader rapidement par corrosion sèche au-delà (Davis *et al.*, 1994). Ensuite, à des pressions supérieures à 6650 Pa la pression n'a plus d'influence sur les cinétiques d'évaporation du magnésium (Kim *et al.*, 2003). Cependant, la cinétique d'évaporation augmente pseudo-linéairement lorsque la pression descend en dessous de cette valeur, le magnésium s'évaporant 6 fois plus rapidement à 1500 Pa qu'à 6000 Pa à la température de 1123 K (850°C) (Kim *et al.*, 2003).

Kim et al. (Kim *et al.*, 2003) ont déterminé une relation empirique présentée Équation III.4 décrivant la quantité évaporée de magnésium en g par cm<sup>2</sup>, notée  $W_{Mg}$ , en fonction de la pression partielle de magnésium dans le gaz en Pa notée  $P$ , de la pression de vapeur saturante du magnésium en Pa notée  $P_0$ , de la température en K notée  $T$  et du temps en minute noté  $t$ .

$$W_{Mg} = 9.074 * 10^{-5} * (P_0 - P) * \left(\frac{24.32}{T}\right)^{\frac{1}{2}} * t \quad \text{Équation III.4}$$

Cette loi a été établie sur une gamme de température restreinte de 1023 à 1123 K et pour des pressions variant de 1 à 6 kPa. Si la gamme de température est donc proche de nos conditions expérimentales, il est cependant incertain que l'extrapolation de cette loi soit valable sous vide primaire bien de dessous de 1 kPa. La masse de magnésium présente dans nos compacts est typiquement de 70 mg. De plus, la fraction massique de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  attendue à l'équilibre est de 35%*m*. Par conséquent, il est raisonnable d'estimer la quantité de magnésium dans la matrice à évaporer comme étant de 50 mg. La surface exposée lors de l'évaporation est l'espace entre les boucliers thermique de diamètre extérieur de 5,8 mm et le diamètre intérieur de 6 mm du creuset en Ta, soit sans prendre en compte la dilatation des boucliers thermiques une surface  $0.074 \text{ cm}^2$ . La force motrice en faveur de l'évaporation est liée à la pression partielle de magnésium dans la zone chaude, les cinétiques d'évaporation du Mg évoluant de façon linéaire avec la différence entre la pression partielle de Mg dans le four et la pression de vapeur saturante du Mg à cette température. Si on considère une zone chaude cylindrique de 80 mm de long et de 18,1 mm de diamètre à température homogène, les quantités de Mg à évaporer pour alimenter la pression de vapeur varient entre 0.059 mg à 973 K et 2 mg à 1273 K (cf. [Figure III.4](#)). Par conséquent, les cinétiques de l'évaporation sont régies par les cinétiques de la condensation du Mg dans la zone froide du four.

Le temps nécessaire pour évaporer la masse de magnésium présente dans les échantillons en fonction de la température est calculée selon l'[Équation III.4](#) suivant deux hypothèses. La première est celle d'une pression de vapeur de magnésium nulle dans la zone chaude, les vapeurs étant alors immédiatement pompées et re-condensées. La seconde est celle d'une pression partielle de magnésium arbitraire atteignant la moitié de la pression d'équilibre. La première hypothèse se rapproche d'une évaporation sous vide dynamique, la seconde étant plus proche d'une évaporation sous vide statique avec des cinétiques de re-condensation lentes. Les résultats des calculs sont présentés [Figure III.30](#).

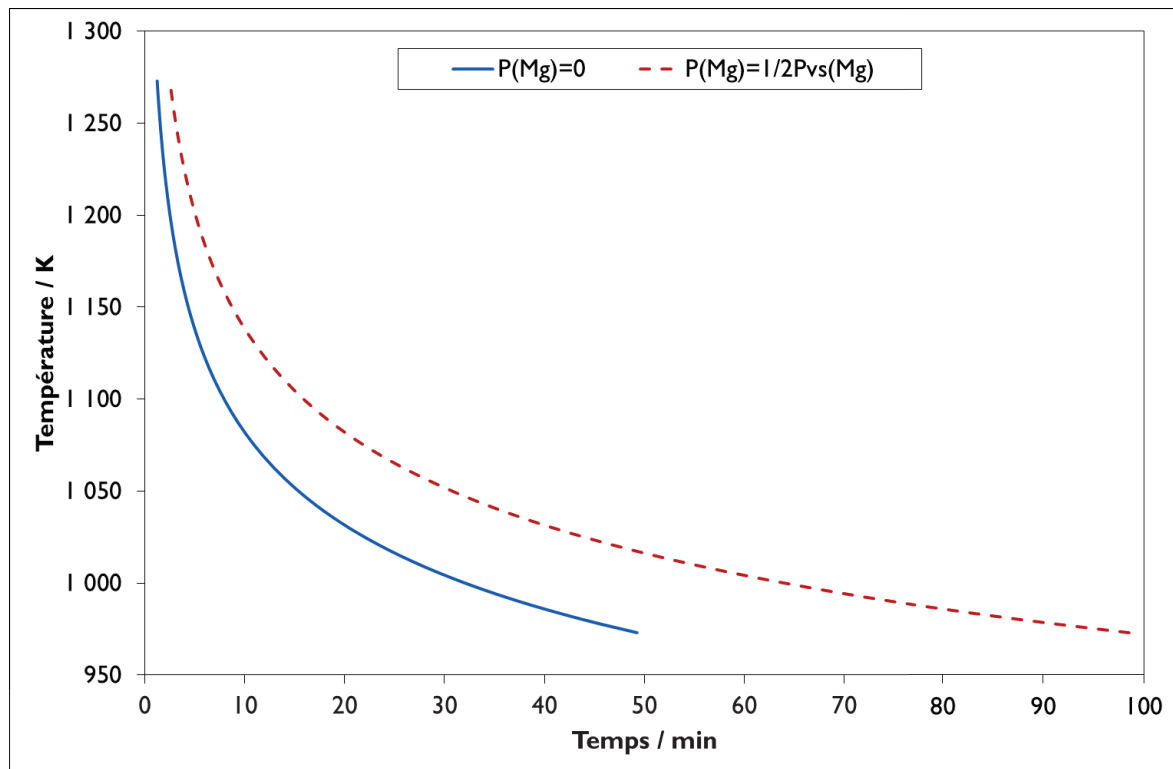


Figure III.30 – Temps nécessaire pour évaporer le magnésium présent dans un échantillon type en fonction de la température suivant deux hypothèses différentes

Par conséquent, la température retenue de 1073 K (800°C) présente un bon compromis entre des cinétiques d'évaporation rapides et une corrosion limitée du tube en acier inoxydable. Environ 11 minutes devraient suffire à cette température pour évaporer l'échantillon. A partir du moment où l'échantillon est inséré dans le four, un temps total de 30 minutes est respecté avant de l'en sortir et de le laisser refroidir à l'air. Suite aux évaporations dans ces conditions la perte de masse observée est cohérente avec la quantité de magnésium estimée dans la matrice à l'équilibre, validant les conditions expérimentales.

## III.6 Détails expérimentaux

### III.6.1 Matières premières

#### III.6.1.1 Poudres

Les échantillons ont été préparés à partir de poudres dont les caractéristiques sont présentées [Table III.1](#). Toutes les poudres ont été ouvertes et confinées en boîte à gant. Une granulométrie grossière a été choisie pour la poudre de magnésium afin d'en diminuer le ratio surface sur volume et de limiter la présence d'oxygène provenant de la couche d'oxyde en surface. A l'inverse, une granulométrie fine de la poudre de graphite permet d'améliorer la surface de contact des particules avec le liquide et favorise la réactivité, évitant notamment l'isolation de particules grossière suite à la formation d'une couche de carbure à l'interface avec le liquide.

Table III.1 – Caractéristiques des poudres utilisées

Élément	Pureté %m	Granulométrie $\mu\text{m}$	Fournisseur
Magnésium	99.8	150 < d < 850	Alfa Aesar
Aluminium	99.8	44 < d < 450	Alfa Aesar
Graphite	synthetic	d < 20	Sigma Aldrich
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	99 (metal basis)	d < 10	Alfa Aesar

Les principales impuretés de la poudre de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> sont le fer à 0.1 %m, l'azote à 0.8%<sub>m</sub> et l'oxygène à 1.4%<sub>m</sub> selon les analyses chimiques réalisées par le fournisseur. De plus, étant donné son caractère hydrolysable (cf. [Section III.2.3](#)), la poudre de carbure d'aluminium a été caractérisée par diffraction des rayons X avant les expériences. Ces analyses supplémentaires ont été réalisées en collaboration avec Pierre Benigni, Georges Mikaelian et Carine Perrin-Pellegrino (Im2nP, Aix-Marseille Université). La poudre a été insérée sous boîte à gant dans un dôme étanche afin de la préserver de l'hydrolyse. Celle-ci n'a pas pu être parfaitement aplani au risque d'en verser sur le joint assurant l'étanchéité du système. La poudre a été analysée par un diffractomètre à électrode de cuivre de 20 à 85°2 $\theta$  par pas de 0.013°2 $\theta$  et avec un temps de 196.7s par pas. Le diffractogramme obtenu est comparé avec la fiche de référence 00-035-0799 calculée avec la longueur d'onde  $k_{\alpha}$  du cuivre. Une correction a dû être appliquée pour



corriger les variations de hauteur de la surface de la poudre ainsi que l'axe de rotation en  $2\theta$  du goniomètre. Le diffractogramme expérimental corrigé est présenté Figure III.31. Le signal aux bas angles est dû à la diffraction du support vitreux ainsi que du dôme. Un accord satisfaisant est trouvée entre le diffractogramme expérimental et la fiche de référence. Des pics supplémentaires sont observés, mais n'ont pas permis d'identifier clairement une ou plusieurs phases secondaires. Etant donné la faible intensité des pics en question, il semble raisonnable d'estimer à moins de 5% la présence des phases secondaires.

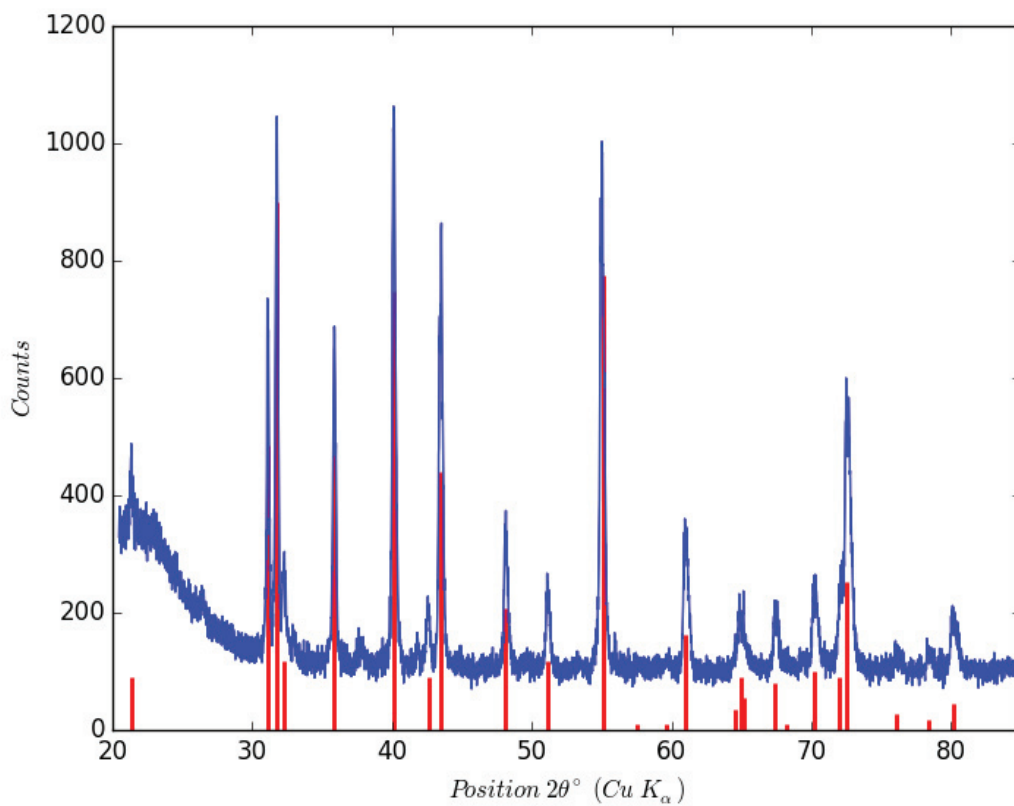


Figure III.31 – Diffractogramme de poudre corrigé de la poudre de  $Al_4C_3$  comparé à la fiche de référence 00-035-0799

### III.6.1.2 Creusets

Les caractéristiques des creusets en Ta et en W sont présentées [Table III.2](#). Le prix est indiqué à titre indicatif étant donné les très grandes différences constatées chez les différents fournisseurs contactés, et est relatif à une géométrie donnée. En effet, une fluctuation des prix allant jusqu'à une augmentation de 75% dans les propositions du fournisseur du début à la fin de l'étude et selon les quantités commandées a été constatée. Des boucliers thermiques ont été découpés dans des feuilles de 0.25 mm d'épaisseur et des couvercles dans les feuilles d'épaisseur correspondante aux cylindres. Les découpes ont été effectuées par électroérosion par la société Rapharin (Villeurbanne). A titre indicatif, le prix unitaire de la découpe d'un bouchon de 7 mm de diamètre est de 2.5 à 5 euros, et celui d'un cylindre de 8mm de hauteur de 4.5 euros. Il est donc plus intéressant de commander des tubes longs et de réaliser les découpes par la suite. Le prix unitaire d'un creuset en Ta ou en W de 8 mm de hauteur, 7 mm d'épaisseur et 0.5 mm d'épaisseur varie donc entre 15 et 55 euros.

Table III.2 – Pureté et prix des composants des creusets en Ta et W

Désignation	Pureté	Prix unitaire €	Fournisseur
Ta - Tube 7/6 x 8 mm		40	Concept Métal (Grenoble)
Ta - Tube 7/6 x 200 mm	99.95% <sub>m</sub>	62	
Ta - Feuille 0.5 x 40 x 40 mm		70	
W - Tube 7/5 x 200 mm		180	
W - Feuille 1 x 100 x 100 mm	99.95% <sub>m</sub>	55	

### **III.6.2 Préparation des échantillons**

Les échantillons ont été préparés à partir de poudres des éléments mélangées pendant 20 minutes dans une jarre en carbure de tungstène et compactées sous 250 MPa dans une presse en carbure de tungstène. Toutes les étapes de préparation ont été effectuées dans une boîte à gant dont la teneur en eau était inférieure à 100 ppm. Enfin les compacts ont été découpés à la scie à fil sous air afin de pouvoir rentrer dans les creusets en Ta. Lors de cette étape les échantillons ont tendance à se délaminer et de nombreuses porosités apparaissent. Enfin, un ou deux boucliers thermiques de 0.25 mm d'épaisseur sont positionnés sur les échantillons avant de sceller les creusets sous 0.65 bar d'argon.

### III.6.3 Traitements thermiques

#### III.6.3.1 En four radiant

Les traitements thermiques à 1273 K (1000°C) ont été réalisés dans un four radiant. Les creusets ont été positionnés dans une brique réfractaire puis scellés dans une ampoule en quartz sous 0.23 bar d'Ar de sorte que la pression atteigne 1 bar à 1273 K (1000°C). Une photographie d'une série expérimentale est présentée Figure III.32.

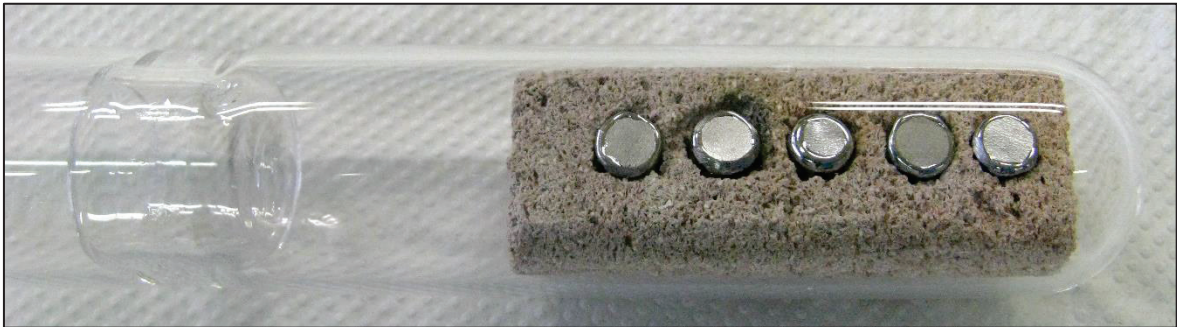


Figure III.32 – Photographie d'une série expérimentale avant synthèse à 1273 K (1000°C)

Suite aux traitements thermiques l'ampoule a été immédiatement brisée afin de tremper les échantillons à l'eau. Les creusets ressortent des traitements thermiques et de la trempe avec de légères colorations caractéristiques d'une fine couche d'oxyde superficielle comme observé Figure III.33.



Figure III.33 – Photographie de creusets en Ta suite à un traitement thermique de 240 heures à 1273 K en ampoule scellée et une trempe à l'eau

### Chapitre III – Méthodologie expérimentale

La calibration en température du four a été effectuée en utilisant un thermocouple de type K positionné dans une ampoule en quartz non scellée afin d'être au plus proche des conditions réelles. Un mélange d'eau et de glace calfeutrée a été préparé pour fixer la température de la soudure froide du thermocouple à 273 K (0°C). La zone chaude du four a été calibrée à  $1273 \pm 5$  K sur 4 cm, se situant proche du milieu du four à 34 cm de l'entrée.

La température de consigne n'a pas été changée pour les traitements visant à l'évaporation sous vide dynamique de la matrice afin d'en extraire les phases. Le montage a en effet été placé à 10 cm de l'entrée du four, loin de la zone chaude, où la température atteint 1073 K (800°C). Bien que les variations de température soient bien plus importantes dans cette zone, l'opération d'évaporation ne nécessite pas que la température soit finement calibrée. La pression au sein du montage lors de l'évaporation était de l'ordre de  $1.10^{-3}$  mbar.

### III.6.3.2 En four à induction

Les traitements thermiques réalisés au-delà de 1273 K (1000°C) ont été effectués en four à induction dans une disposition permettant la trempe des échantillons dans un bain d'huile sous atmosphère inerte ou sous vide. Le dispositif expérimental est présenté Figure III.34. Les creusets en Ta sont positionnés dans un creuset de chauffe en graphite maintenu par des fibres de carbure de silicium attachées à leurs extrémités à des vis maintenues par un électroaimant. La mesure de température s'effectue à l'aide d'un pyromètre optique monochromatique à travers une fenêtre en quartz. L'électroaimant permettant de maintenir le creuset en position est cylindrique afin de ne pas empêcher la mesure de température.

Dans le but de calibrer l'émissivité du tantale, un creuset scellé en tantale présentant un trou de 1 mm en-dessous de son couvercle a été préparé afin d'insérer un thermocouple dans le creuset. Une couche d'oxyde d'yttrium a été déposée sur les parois intérieures du creuset afin de prévenir la réactivité entre le thermocouple et le tantale. Finalement, l'émissivité a été corrigée via la fonction e-slope du pyromètre afin de faire concorder les températures mesurées par le thermocouple au sein du creuset avec celles mesurées par le pyromètre sur le couvercle sur une gamme de température allant de 1273 à 1673 K (1000 à 1400°C). Le réglage de la fonction e-slope a été déterminé à  $1.095 \pm 0.02$  dans un intervalle de confiance à 95%, un e-slope de 1 signifiant que l'échantillon se comporte comme un corps noir. Aucune corrélation entre l'émissivité et la température n'a été observée. Néanmoins, les premières mesures d'e-slope lors de la montée en température étaient plus élevées que les dernières à la redescente, ceci pouvant laisser entendre la formation d'une couche d'oxyde sur le couvercle du creuset lors de la calibration.

La pression au sein du montage est de l'ordre de grandeur de  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar dans la gamme 1273 – 2573 K (1000 – 2300°C), celle-ci augmentant avec la température.

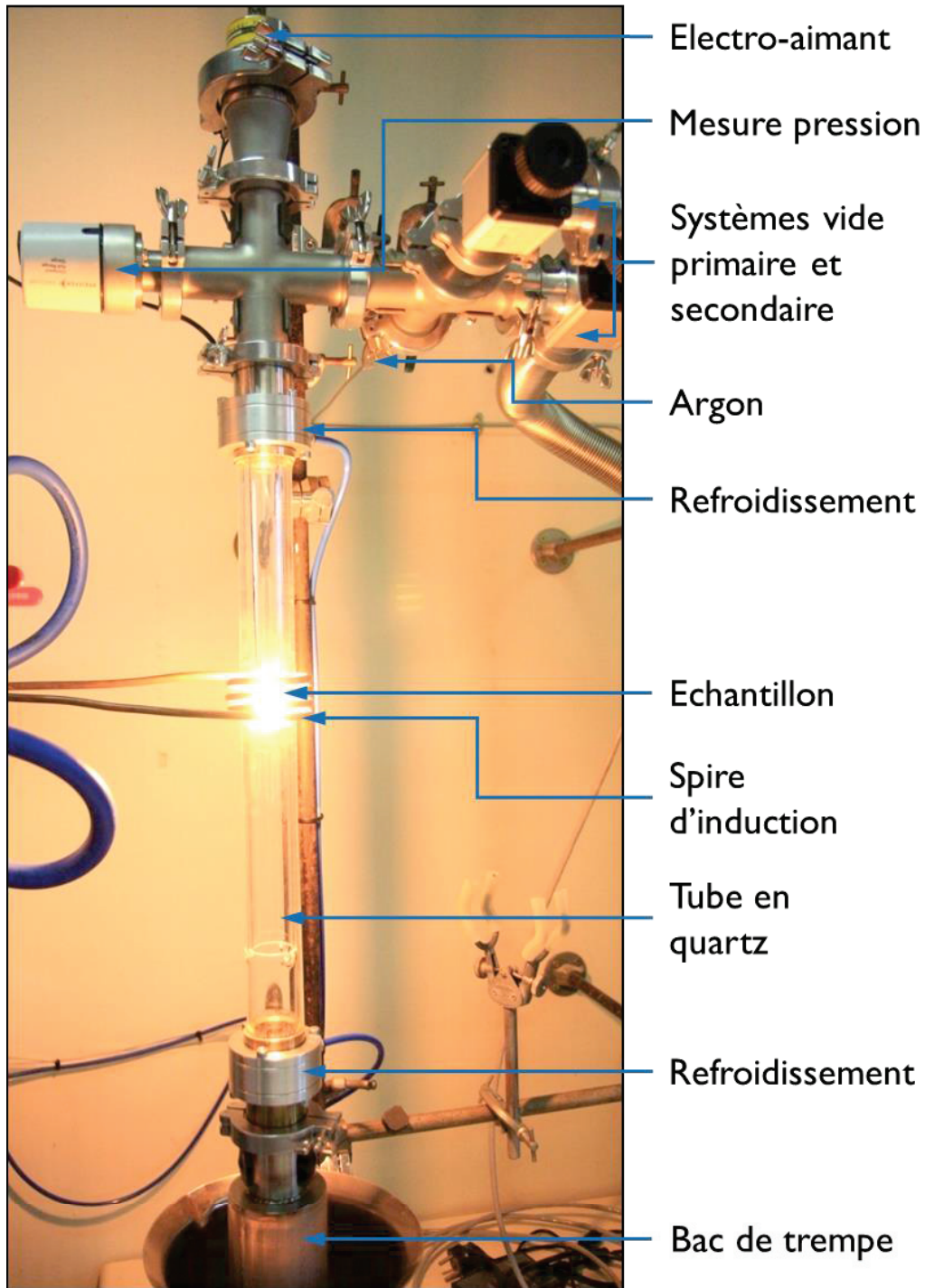


Figure III.34 – Le dispositif expérimental de traitements thermiques en four à induction

## III.7 Détails des caractérisations

### III.7.1 MEB-EDS

Les échantillons trempés ont été coupés à la scie à fil diamanté sans utiliser de lubrifiant afin d'éviter l'hydrolyse des carbures. Les échantillons ont été exposés à l'air pendant environ 20 minutes durant cette étape. Ensuite, ils ont été enrobés dans une résine polymère et polis suivant une procédure sans eau pour les étapes finales détaillée Table III.3. Les échantillons ont été placés sous vide secondaire dans une boîte à vide connectée à une pompe turbomoléculaire afin d'éliminer les gaz et solvants coincés dans les porosités. Une laque d'argent conductrice a été appliquée tout autour des échantillons sous air le plus rapidement possible, le temps de l'opération étant d'environ 15 minutes. Les échantillons ont ensuite été manutentionnés dans une boîte mise sous vide secondaire jusqu'au MEB.

Table III.3 – Procédure de polissage des échantillons avant les observations MEB. Le lubrifiant Reflex LUB ne contient pas d'eau et a été fourni par la société Presi.

Granulométrie / $\mu\text{m}$	Temps / s	Force / daN	Rotation / $\text{tour}\cdot\text{min}^{-1}$	Lubrifiant
250	90	2.5	380	Eau
9	180	1.5	90	Reflex LUB
3	180	1.5	90	Reflex LUB

Des standards de magnésium (pureté > 99.9 %m, Goodfellow), d'aluminium (Pureté > 99.999 %m, Alfa Aesar) et de carbone issu d'un creuset en carbone vitreux (pureté > 99.9958%, SIGRADUR® glassy carbon HTW) ont été fabriqués afin de déterminer la composition des échantillons lors des analyses EDS. L'utilisation d'un standard de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  synthétisé à partir d'un mélange stœchiométrique de poudre au four à arc a été tentée, cependant une contamination de surface en carbone significative a été constatée en analyse EDS.

Les échantillons et les standards ont subi un nettoyage plasma, réduisant de façon significative les taux d'oxygène et de carbone de contamination lors des comptages EDS. Une tension d'accélération de 10 kV et une distance de travail de 8.5 mm ont été sélectionnées. Pour les analyses EDS l'intensité du faisceau a été calibrée en énergie en



### Chapitre III – Méthodologie expérimentale

utilisant le standard en carbone. Un temps de comptage de 20 secondes a été utilisé pour les mesures. La concentration des éléments a été calculée à partir du ratio entre les intensités de l'échantillon et des standards suivant le modèle PAP (Pouchou *et al.*, 1986).

### III.7.2 DRX sur monocristal

Les caractérisations par diffraction de rayon X sur monocristaux ont été réalisées en collaboration avec Erwann Jeanneau (Centre de Diffractométrie Henri Longchambon, Université Lyon 1).

Suite à l'évaporation de la matrice, le résidu de l'évaporation a été ouvert sous boîte à gant et directement plongé dans de l'huile de perfluoropolyéthylène (FOMBLIN® YR1800, Solvay) afin de protéger les cristaux de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  de l'hydrolyse.

Un cristal a été sélectionné à la loupe binoculaire et a été inséré dans un diffractomètre Gemini à géométrie kappa (Rigaku OD, 2015) équipé d'un détecteur CCD Atlas et utilisant la radiation du Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

Les mesures ont été réalisées à 150 K en utilisant le logiciel CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction, 2015). L'indexation des réflexions, l'affinement de la maille élémentaire, les corrections de polarisation, et la détermination de l'aire des pics et du fond ont été menées par le logiciel CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction, 2015). Une correction analytique de l'absorption a été appliquée en se basant sur une modélisation des faces du cristal (Clark *et al.*, 1995). Les mesures résultantes des indices de Miller ont été utilisées pour déterminer et affiner la structure. La structure a été résolue par méthode directe avec SIR97 (Altomare *et al.*, 1999) et l'affinement des moindres carrés sur  $F^2$  a été réalisée avec le programme CRYSTALS (Betteridge *et al.*, 2003). Tous les atomes ont été affinés de manière anisotrope.

### III.7.3 Analyse thermique simple

L'analyse thermique simple dont le but était de confirmer la température de décomposition de la phase  $Al_4C_3$  a été réalisée dans le four à induction dont le montage est présenté [Section III.6.3.2](#) dans une configuration sans bac à huile de trempe et sans système d'aimantation.

Les échantillons de  $Al_4C_3$  ont été synthétisés en four à arc à partir d'un mélange stœchiométrique de la poudre de Al présentée [Section III.6.1.1](#) et d'une poudre de graphite de grade spectrométrique. L'échantillon ainsi synthétisé a été placé dans un creuset en graphite, et l'ensemble a été chauffé progressivement jusqu'à 1273 K (1000°C) avant de démarrer la rampe en température. La mesure de température a été effectuée par un thermocouple de type C (W-5%Re/W-26%Re) placé dans un doigt de gant de 1 mm d'épaisseur situé au centre de l'échantillon. La pression a été mesurée à l'aide d'une jauge Pirani. Lors de l'analyse thermique une vitesse de chauffe de 10 K.min<sup>-1</sup> a été imposée, et une vitesse de refroidissement de 800 K.min<sup>-1</sup> a été mesurée de 2438 à 1373 K (2165 – 1100°C).

Afin d'observer les incidents thermiques lors de la chauffe de l'échantillon, la température mesurée a été soustraite de la température mesurée suivant le même programme de température dans un creuset en graphite similaire vide.

### III.7.4 Analyses thermiques différentielles

Les analyses thermiques différentielles (ATD) dont le but était de déterminer la température de décomposition de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  ont été réalisées en collaboration avec Marc Lomello-Tafin (SYMME, Université Savoie Mont Blanc).

Les analyses ont été conduites dans un analyseur thermogravimétrique TAG 92 fourni par la société Setaram. L'analyseur présente une cellule DSC-plateau équipée de couples thermoélectriques de type B (Pt-6%Rh/Pt-30%Rh) fonctionnant jusqu'à une température maximale de 1873 K (1600°C). Les mesures ont été réalisées sous balayage dynamique d'argon, des purges ayant été effectuées au préalable. L'appareil de mesure est muni d'une balance équilibrée en utilisant le contrepoids nécessaire selon la masse de l'échantillon qui a permis de mesurer l'évolution de la masse au cours de la mesure afin de s'assurer qu'aucune réaction parasite n'ait lieu, comme l'oxydation du creuset notamment.

Les creusets contenant les échantillons sont des creusets en Ta scellés (cf. [Section III.4](#)) de 0.5 mm d'épaisseur. La référence utilisée est un cylindre de W dont la masse a été sélectionnée afin que sa masse thermique soit au plus proche de celle des creusets contenant les échantillons aux alentours de 1473 K (1200°C). Les creusets, la référence ainsi que la cellule DSC ont été recouverts d'une couche d'oxyde d'yttrium afin d'éviter qu'ils réagissent entre eux. Aucune trace d'une telle réaction n'a été observée suite aux analyses.

Les échantillons ont été chauffés de la température ambiante jusqu'à 1673 K (1400°C) à une vitesse de 10 K.min<sup>-1</sup>. Au-delà de la température maximale de 1673 K (1400°C) le risque que le creuset cède face à la pression en son sein a été jugé trop important (cf. [Section III.4.2](#)).

Des calibrations ont été effectuées en utilisant des standards de Cu, Ag et Au contenus dans des creusets en Ta dont le couvercle a simplement été déposé sur le creuset et dont la masse a été sélectionnée afin que les standards aient une masse thermique comparable à celle de l'échantillon aux alentours de 1473 K (1200°C). Une vitesse de chauffe de 10 K.min<sup>-1</sup> a été sélectionnée pour les calibrations mis à part pour l'Al pour lequel une vitesse de 2 K.min<sup>-1</sup> avait été sélectionnée. Des calibrations supplémentaires effectuées en creuset  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à 2, 5 et 10 K.min<sup>-1</sup> ont démontré que la vitesse de chauffe

avait une influence négligeable sur la température de fusion du standard et la température de fusion mesurée pour l'Au en creuset Ta à  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  a donc été retenue pour la calibration en température des échantillons passés à  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les températures de fusion de référence des standards ont été récupérées de l'échelle internationale de température de 1990 (Preston-Thomas, 1990). La droite de régression linéaire déterminée pour les trois échantillons entre  $1235.07 \text{ K}$  ( $961.92^\circ\text{C}$ ) et  $1358.31 \text{ K}$  ( $1085.16^\circ\text{C}$ ) présente un coefficient de détermination de 0.9999 et la précision sur la mesure de température a été déterminée à  $\pm 0.5 \text{ K}$ . Une tentative de fusion d'un standard de Si a été effectuée afin d'avoir une calibration sur un domaine de température plus important, cependant le standard a réagi avec le creuset en Ta lors de la montée en température.

### III.7.5 Analyses calorimétriques

Les mesures de capacité thermique sur les phases  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$  ont été réalisées en collaboration avec Pierre Benigni et Georges Mikaelian (IM2NP, Aix-Marseille Université).

La capacité thermique a été mesurée par la méthode dite de "small temperature steps procedure" ou "discontinuous method" en utilisant la procédure classique dite de "three steps method" comme décrite par Höhne et al. (Höhne *et al.*, 2010) dans un calorimètre DSC 111 fourni par la société Setaram. Des détails plus approfondis concernant le calorimètre et le protocole expérimental sont disponibles ailleurs (Benigni *et al.*, 2016). Pour chaque mesure, quatre creusets en acier inoxydable fournis par Setaram ont été utilisés. Les creusets ont été scellés à l'aide d'une pince à sertir sous atmosphère inerte en boîte à gant.

Dans le cas de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , le premier creuset a été rempli par 132.98 mg de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , le second par 133.571 mg du matériau standard de référence 720  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Uriano, 1982), et les deux autres creusets de même masse que les premiers ont été scellés à vide.

Dans le cas de  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$ , l'échantillon est constitué de la poudre résultant de l'évaporation (cf. Section III.5.1) d'un compact de composition initiale 70Mg – 19Al – 11C en %m (cf. Section III.6.2) traité thermiquement 10 jours à 1273 K (cf. Section III.6.3.1). Le premier creuset a été rempli par 64.65 mg d'échantillon, le second par 61.375 mg du matériau standard de référence 720  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Uriano, 1982), et les deux autres creusets de même masse que les premiers ont été scellés à vide.

Avant la mesure de capacité thermique, un balayage d'argon à 0.6 L/h a été appliqué pendant une heure. Le programme de température et le traitement des thermogrammes enregistrés ont été réalisés avec le programme SETSOFT 2000 fourni par Setaram. Un pas de 2.5 K, une vitesse de chauffe de 1.5  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  entre chaque pas, et un temps de stabilisation de 800 s après chaque pas ont été sélectionnés. La capacité thermique a été mesurée de 300 à 873 K. Une correction point par point calculée à partir du ratio entre la référence (Uriano, 1982) et la capacité thermique expérimentale de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a été appliquée aux résultats. Les incertitudes inhérentes aux mesures de capacité thermique effectuées dans ces conditions sont estimées comme étant de  $\pm 2.5\%$  (Benigni *et al.*, 2016).



## Chapitre IV Méthodologie computationnelle

### IV.1 Modélisation thermodynamique

Les calculs et optimisations thermodynamiques présentés dans cette étude ont été effectués avec le logiciel Thermo-calc (Andersson *et al.*, 2002) dans sa version 2018b.

#### IV.1.1 Modélisation de l'énergie de Gibbs des phases

##### IV.1.1.1 Considérations générales

L'énergie de Gibbs est la fonction d'état décrite lors d'une modélisation thermodynamique. La raison de ce choix est que, bien qu'il existe d'autres fonctions d'états admettant un extremum à l'équilibre thermodynamique, l'énergie de Gibbs est la fonction atteignant un minimum à l'équilibre dans un système isobare et isotherme ainsi que pour une quantité de matière constante, ceci correspondant généralement aux conditions expérimentales. De plus, à partir de l'expression de l'énergie de Gibbs il est possible d'en dériver l'entropie (cf. Équation IV.1), l'enthalpie (cf. Équation IV.2), le volume, le potentiel chimique, la capacité thermique (cf. Équation IV.3), le coefficient de compressibilité isotherme et le module d'élasticité isostatique des phases (Lukas *et al.*, 2007).

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, Ni} \quad \text{Équation IV.1}$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, Ni} \quad \text{Équation IV.2}$$

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p, Ni} \quad \text{Équation IV.3}$$

Les modèles détaillés dans ce chapitre se limitent au champ d'action des phases étudiées dans cette étude. Ils seront dans cette section développés dans leur forme la plus générale dans l'idée de pouvoir être déclinés afin de pouvoir couvrir l'intégralité des phases modélisées dans cette étude. Les choix concrets de la modélisation pour chacune des phases sont explicités au cours du Chapitre V. Ensuite, la dépendance en pression de l'énergie de Gibbs des phases ne sera pas non plus discutée, ni les contributions à l'énergie de Gibbs liés à des modèles physiques comme les transitions magnétiques. Dans un premier temps, la modélisation des composés stœchiométriques



sera abordée [Section IV.1.1.2](#), puis dans un second temps le cas d'une solution de substitution permettant typiquement de décrire les liquides métalliques sera détaillé [Section IV.1.1.3.2](#). Enfin, le cas général d'un composé présentant plusieurs constituants sur plusieurs sous-réseaux sera présenté [Section IV.1.1.3.3](#), ce dernier modèle pouvant être décliné afin de décrire des solutions de substitutions avec des sites interstitiels, des solutions de substitution ordonnées, des solides ioniques, ou des transformations ordre/désordre. Les différents modèles et leur application concrète à la description de l'énergie de Gibbs des différentes phases sont décrits de façon exhaustive dans le livre de référence de Lukas, Fries et Sundman ([Lukas \*et al.\*, 2007](#)).

Enfin, puisqu'il est enrichissant de pouvoir regarder un problème sous différents angles, il est important de noter que de nombreuses revues traitant de la modélisation CALPHAD sont disponibles dans la littérature ([Liu, 2009](#); [Kroupa, 2013](#); [Luo, 2015](#); [Sundman \*et al.\*, 2015](#)), parmi lesquelles certaines sont d'une clarté remarquable ([Schmid-Fetzer \*et al.\*, 2007](#); [Perrut, 2015](#); [Cacciamani, 2016](#); [Kattner, 2016](#)).

### IV.1.1.2 Le cas des phases de composition fixe

Les phases dont la composition est fixe correspondent soit à des éléments purs, soit à des composés stœchiométriques dont chacun des sous-réseaux n'est alors occupé que par un seul constituant.

En l'absence de phénomènes physiques particuliers comme une transition magnétique, l'énergie de Gibbs molaire d'une phase  $\theta$ , notée  $G_m^\theta$ , peut être simplement exprimée en fonction de la température par l'Équation IV.4 où  $b_i$  représente la stœchiométrie de l'élément  $i$  dans la phase  $\theta$ , et  $H_i^{SER}$  est l'enthalpie de l'élément  $i$  dans son état standard de référence, c'est-à-dire sous sa forme stable à 298 K et sous 1 bar de pression.

$$G_m^\theta - \sum_i b_i H_i^{SER} = A + BT + CT \ln(T) + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 + \dots \quad \text{Équation IV.4}$$

Tout d'abord, il est rappelé que l'énergie de Gibbs ne peut être définie qu'en fonction d'une référence. Par convention, le terme entropique de l'énergie de Gibbs de référence est pris à 0 K et est donc nul et ne figure pas sur l'Équation IV.4. Le terme enthalpique est pris pour chaque constituant dans son état standard de référence défini précédemment.

Ensuite, les constantes A, B, C, D, E, et F sont appelées paramètres. La raison derrière le choix de l'expression de l'énergie de Gibbs présentée Équation IV.4 est mise en lumière lors de sa dérivation afin d'obtenir l'enthalpie (cf. Équation IV.5), l'entropie (cf. Équation IV.6), et la capacité thermique (cf.Équation IV.7) de la phase selon les équations présentées Section IV.1.1.1. Dans un premier temps, la capacité thermique de la phase est fittée par un polynôme. C'est de là que provient la forme du polynôme de l'Équation IV.4. Il convient d'ajouter le nombre de paramètres nécessaire pour obtenir une description satisfaisante de la capacité thermique, et il est rare de devoir aller au-delà des quatre termes présentés Équation IV.7. Une fois la capacité thermique fixée, l'entropie peut alors être ajustée en utilisant le paramètre B, puis finalement l'enthalpie avec le paramètre A.

$$H_m^\theta - \sum_i b_i H_i^{SER} = A - CT - DT^2 + 2ET^{-1} - 2FT^3 + \dots \quad \text{Équation IV.5}$$

$$S_m^\theta = -B - C - C \ln(T) - 2DT + ET^{-2} - 3FT^2 + \dots \quad \text{Équation IV.6}$$

$$C_p^\theta = -C - 2DT - 2ET^{-2} - 6FT^2 + \dots \quad \text{Équation IV.7}$$

En outre, il est important de souligner que l'Équation IV.7 n'est pas adaptée pour décrire la capacité thermique sur une large gamme de températures. En effet, il est alors nécessaire d'utiliser de nombreux paramètres afin de décrire la capacité thermique de façon satisfaisante, notamment puisque les termes en puissance de T ont tendance à faire plonger ou grimper cette dernière aux températures extrêmes. Afin de pallier à ce problème l'énergie de Gibbs est fréquemment segmentée sur plusieurs plages de température, et il est alors nécessaire de s'assurer de la continuité de l'énergie de Gibbs et de ses dérivées premières et secondes au niveau des points de rupture.

Dans le cas des composés stœchiométriques dont la capacité thermique n'est pas connue, celle-ci est approximée à partir de la somme pondérée des éléments qui la compose dans leurs états stables de référence suivant une loi dite de Kopp-Neumann, ne laissant alors que les paramètres A et B à évaluer. Par exemple, l'énergie de Gibbs du composé métastable  $A_aB_b$  est définie suivant l'Équation IV.8, et la référence pour l'énergie de Gibbs est alors dite flottante (Schmid-Fetzer *et al.*, 2007). Le désavantage de cette méthode est que les artéfacts dans la capacité thermique des constituants de la phase apparaîtront également pour le composé comme ceci est illustré dans le cas d'intermétalliques Al-Cr par Hallstedt *et al.* (Hallstedt *et al.*, 2007).

$$G_m^{A_aB_b}(T) = aG_m^A(T) + bG_m^B(T) + A + BT + \dots \quad \text{Équation IV.8}$$

L'utilisation de polynômes afin de décrire la dépendance en température de l'énergie de Gibbs des phases à composition fixe, dont les end-members, est caractéristique de la seconde génération des bases de données thermodynamiques adoptée par le consortium SGTE pour la description des systèmes unaires (Dinsdale, 1991). Ce modèle est phénoménologique, c'est-à-dire qu'il permet de décrire de façon satisfaisante les propriétés thermodynamiques d'une grande variété de phases bien que les paramètres du modèle ne soient pas directement liés à une équation dérivant d'un modèle physique. Ainsi, on peut reprocher à cette approche son manque de sens physique. Cette description en température n'est pas adaptée pour décrire les propriétés thermodynamique des phases en dessous de 298 K (Hickel *et al.*, 2014) et les extrapolations à 0 K donnent des résultats complètement dépourvus de sens (Hickel *et al.*, 2014). Par ailleurs, les termes en puissance de T du formalisme utilisé (cf. Équation IV.4) peuvent engendrer une re-stabilisation des phases solides au-delà de

leur domaine de stabilité (Schmid-Fetzer *et al.*, 2007). Un autre exemple d'artéfact est celui des bosses observées au niveau du point de fusion de la capacité thermique des éléments purs au niveau de leur point de fusion comme illustré pour Al et Cr par Hallstedt *et al.* (Hallstedt *et al.*, 2007). Malgré tout, il convient de souligner que pour tous les systèmes qui reposent sur la diffusion afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique la gamme de température de 0 à 298 K n'est pas un domaine d'intérêt, et l'utilisation de ce formalisme permet d'obtenir des résultats satisfaisant moyennant l'introduction de plusieurs fonctions sur tout l'intervalle de température (Palumbo *et al.*, 2014).

Afin de répondre à ces problématiques et de pouvoir intégrer tel quel les calculs DFT dans les évaluations (Palumbo *et al.*, 2014), un des objectifs de la communauté CALPHAD est d'aboutir à un formalisme comportant autant de sens physique que possible et permettant de décrire les propriétés thermodynamiques des phases jusqu'à 0 K (Roslyakova *et al.*, 2016). Ceci a été discuté lors des workshops de Ringberg de 1995 (Sundman *et al.*, 1995) et de 2013 (Palumbo *et al.*, 2014), et ces nouveaux formalismes sont actuellement mis à l'épreuve dans le développement de bases de données dites de troisième génération (Bigdeli, 2017).

### IV.1.1.3 Le cas des solutions

#### IV.1.1.3.1 Introduction au "Compound Energy Formalism"

La dépendance en composition des phases est traité par le formalisme dit de "Compound Energy Formalism" ou CEF (Hillert, 2001), dont la flexibilité permet de décrire une très grande variété de phases.

L'énergie de Gibbs molaire d'une phase  $\theta$  quelconque, notée  $G_m^\theta$ , est développée selon le CEF par l'Équation IV.9.

$$G_m^\theta = {}^{ref}G_m^\theta + {}^{id}G_m^\theta + {}^{ex}G_m^\theta \quad \text{Équation IV.9}$$

Afin de mieux illustrer chacun des termes de l'Équation IV.9, ceux-ci sont illustrés dans le cas d'une phase  $\theta$   $(A,B)_2(C)_1$  dans des conditions arbitraires sur la Figure IV.1.

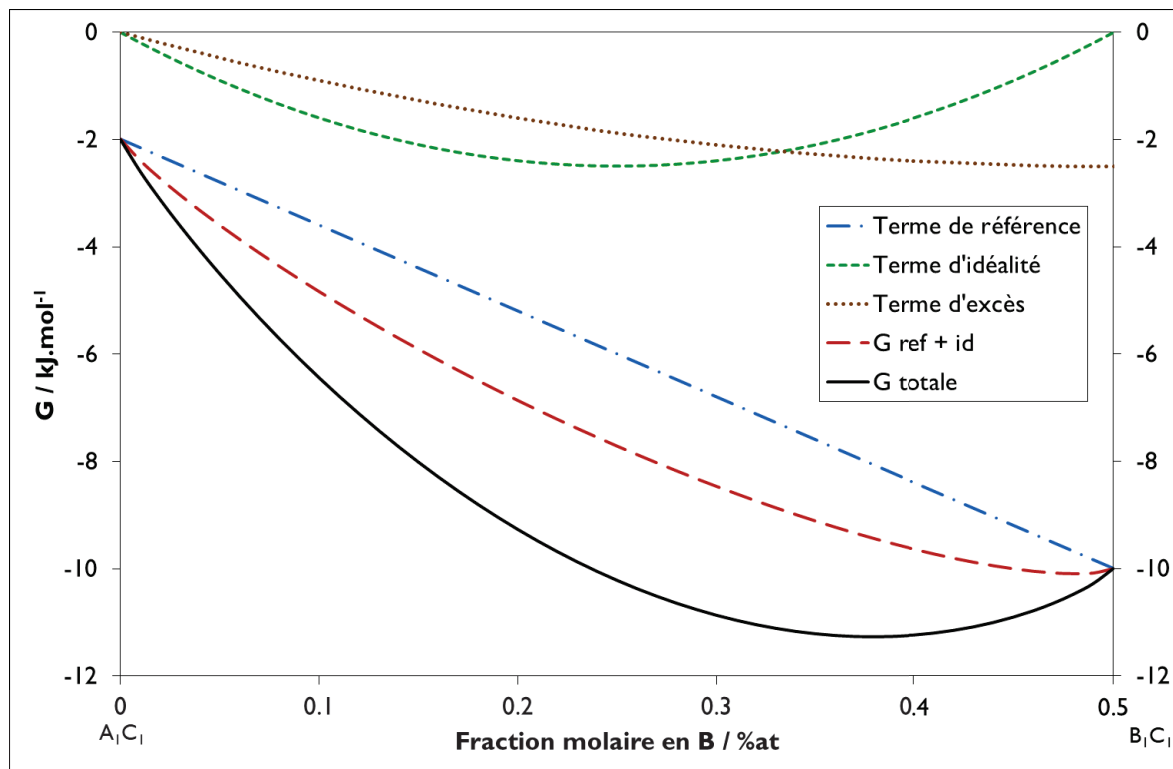


Figure IV.1 – Différentes contributions à l'énergie de Gibbs d'une solution  $\theta$   $(A,B)_1C_1$ . Une température de 298 K a été sélectionnée. A cette température, l'énergie de Gibbs du end-member  $A_1C_1$  est de  $-2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et celle du end-member  $B_1C_1$  est de  $-10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Un paramètre d'interaction régulier  ${}^0L_{A,B;C}$  de  $-10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  représente des interactions attractives entre les deux éléments au sein de la structure à cette température.

Afin d'appréhender le premier terme  ${}^{\text{ref}}G_m^\theta$ , dit de référence, il est nécessaire d'aborder la notion de end-members. Pour modéliser l'énergie de Gibbs des phases, leurs constituants sont rangés dans différents sous-réseaux thermodynamiques. Bien que ces sous-réseaux soient souvent liés à la structure cristalline des phases, comme par exemple pour les sites octaédriques et tétraédrique d'une structure cubique centrée, ils peuvent également avoir un autre sens physique, comme pour séparer les anions des cations dans un composé ionique. Afin d'avoir un domaine d'existence en composition, il est nécessaire qu'au moins un sous-réseau soit occupé par au moins deux constituants. Le domaine d'existence en composition de la phase est donc limité par toutes les combinaisons de composés stœchiométriques qu'il est possible d'obtenir lorsqu'un seul constituant occupe chacun des sous-réseaux. Ces composés sont appelés end-members de la solution en question. Le terme  ${}^{\text{ref}}G_m^\theta$  représente la partie de l'énergie de Gibbs de la solution définie suivant une loi des mélanges entre l'énergie de Gibbs de ses end-members dont la modélisation a été décrite [Section IV.1.1.2](#). Pour prendre un exemple simple illustré [Figure IV.1](#), le domaine de solubilité de la phase  $\theta$   $(A,B)_1(C)_1$  est délimité par les composés stœchiométriques  $A_2C_1$  et  $B_2C_1$ , qui sont donc les end-members de la phase  $\theta$ . Il est important de préciser que ces composés ne sont pas définis uniquement par leur stœchiométrie puisqu'ils doivent également avoir la même structure cristallographique que la solution qu'ils définissent, ce qui explique pourquoi ils sont fréquemment métastables. Dans le cas particulier où la solution  $\theta$  à la composition  $A_{0.5}B_{0.5}C_1$ , le terme de référence  ${}^{\text{ref}}G_m^\theta$  est égal à la moitié de l'énergie de Gibbs du composé  $A_1C_1$  et à la moitié de celle du composé  $B_1C_1$ .

Le second terme  ${}^{\text{id}}G_m^\theta$ , dit d'idéalité, représente l'entropie de configuration dans le cas dit idéal d'un mélange sans interactions entre ses constituants. Ce terme agit toujours en faveur du mélange et augmente linéairement avec la température, ce qui explique pourquoi le mélange et la solubilité sont favorisés à haute température.

Enfin, le troisième terme  ${}^{\text{ex}}G_m^\theta$ , dit d'excès, permet de prendre en compte les interactions attractives ou répulsives des constituants dans la phase.

Il convient de noter qu'un quatrième terme qui ne sera pas discuté ici peut intervenir lorsque l'énergie de Gibbs comporte une contribution décrite par un modèle physique particulier comme une transition magnétique.

Dans le cas des phases à composition fixe, c'est-à-dire où chacun des sous-réseaux ne comporte qu'un seul constituant, le second et le troisième terme n'ont plus lieu d'être et l'énergie de Gibbs de la phase se résume à un terme de référence dont la modélisation a été abordée [Section IV.1.1.2](#).

Tout d'abord, les termes de l'[Équation IV.9](#) seront explicités dans le cas d'une solution de substitution ne disposant que d'un seul sous-réseau occupé par plusieurs constituants (cf. [Section IV.1.1.1](#)), ce modèle étant typiquement utilisé pour décrire les liquides métalliques. Ensuite, le cas plus complexe et plus général d'une phase comportant deux sous-réseaux et deux constituants sur chacun d'entre eux sera traité. Il convient de noter que le formalisme CEF peut être adapté pour décrire de nombreuses phases et phénomènes ([Hillert, 2001](#); [Lukas \*et al.\*, 2007](#)) qui sortent du cadre de cette étude et ne seront donc pas explicités dans cette section. C'est par exemple le cas du modèle quasi-chimique modifié ([Pelton \*et al.\*, 2000, 2001](#); [Chartrand \*et al.\*, 2001](#)) abordé [Section II.2.1](#) et développé pour prendre en compte les phénomènes d'ordre à courte distance et les interactions fortes dans les liquides ioniques.

### IV.1.1.3.2 Le cas d'une solution de substitution à un réseau unique

Dans un premier temps les termes de l'Équation IV.9 sont explicités pour une solution  $\alpha$  comportant deux constituants A et B en substitution sur le même sous-réseau.

Le premier terme  ${}^{ref}G_m^\alpha$  de l'Équation IV.9, dit de référence, est explicité par l'Équation IV.10, où  $x_i$  représente la fraction molaire du constituant  $i$  et  $G_i^\alpha$ , appelé end-member de la solution  $\alpha$  (cf. Section IV.1.1.3.1), correspond à l'énergie de Gibbs du constituant  $i$  pur dans la phase  $\alpha$  dont la modélisation a été discutée Section IV.1.1.2.

$${}^{ref}G_m^\alpha = \sum_i x_i G_i^\alpha = x_A G_A^\alpha + x_B G_B^\alpha \quad \text{Équation IV.10}$$

Le second terme  ${}^{id}G_m^\alpha$  de l'Équation IV.9, dit d'idéalité, correspond à l'entropie de configuration alors explicitée par l'Équation IV.11.

$${}^{id}G_m^\alpha = RT \sum_i x_i \ln x_i = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{Équation IV.11}$$

Le troisième terme  ${}^{ex}G_m^\alpha$  de l'Équation IV.9, dit d'excès, est explicité Équation IV.12, où  $L_{A,B}$  est appelé le paramètre d'interaction binaire. Il peut être nécessaire afin de décrire les données expérimentales de façon satisfaisante que ces paramètres eux-mêmes dépendent de la composition et il est alors recommandé (Hillert, 2001) de les exprimer en utilisant une série de polynômes dite de Redlich-Kister (Redlich *et al.*, 1948) décrite Équation IV.13. La raison derrière ce choix est que le terme d'excès binaire garde alors la même forme dans les systèmes d'ordre supérieurs et que seule son amplitude diminue lorsque  $x_i$  et  $x_j$  diminuent (Lukas *et al.*, 2007).  ${}^0L_{ij}$  est le paramètre le plus simple pour prendre en compte des interactions dans une solution, et il est appelé le paramètre de solution régulière, noté  $\lambda$ . L'allure de la dépendance en composition des paramètres de différents ordres est présentée Figure IV.2, et seuls les paramètres d'ordre impair induisent de l'asymétrie avec la composition. Il est fortement déconseillé d'utiliser des paramètres d'ordre supérieur à 3, et si ceux-ci semblent nécessaires pour reproduire les données expérimentales il est alors recommandé de revoir le modèle utilisé (Sundman, 2017). De manière générale, il est toujours conseillé de décrire les phases le plus simplement possible en utilisant le moins de paramètres possibles afin de limiter les risques d'obtenir des aberrations lors de l'extrapolation des phases dans des systèmes d'ordre supérieur. Lorsqu'aucun paramètre d'interaction binaire n'est ajouté la solution est dite idéale. Dans le cas respectif de



l'ajout de paramètres d'ordre 0, 1 et 2, la solution est alors dite régulière, sous-régulière et sous-sous-régulière (Lukas *et al.*, 2007).

$${}^{ex}G_m^\alpha = x_A x_B L_{A,B} \quad \text{Équation IV.12}$$

$$L_{i,j} = \sum_v (x_i - x_j)^v {}^v L_{i,j} \quad \text{Équation IV.13}$$

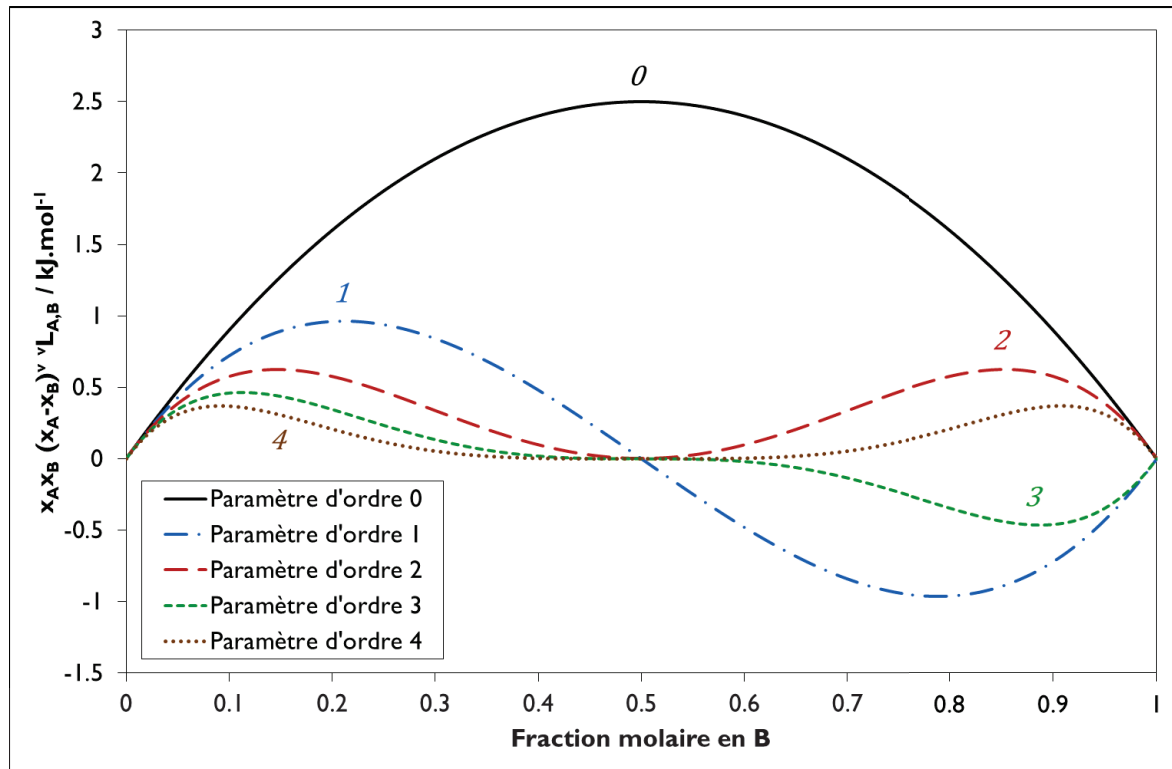


Figure IV.2 – Dépendance en composition de la contribution à  ${}^{ex}G$  des paramètres d'interactions binaires de différents ordres pour une solution (A, B) et une valeur arbitraire de  ${}^v L_{A,B} = 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enfin, ces paramètres d'interaction peuvent également dépendre de la température comme explicité Équation IV.14. Le terme  ${}^v a_{i,j}$  est dit enthalpique et le terme  ${}^v b_{i,j}$  entropique, cependant il est délicat de donner du sens physique à ces termes au-delà du paramètre de solution régulière d'ordre 0. Il est possible d'ajouter plus de termes dépendants de la température à l'Équation IV.14 si une mesure de la capacité thermique d'excès est disponible.

$${}^v L_{i,j} = {}^v a_{i,j} + {}^v b_{i,j} T \quad \text{Équation IV.14}$$

Dans le cas d'une solution ternaire  $\alpha$  (A, B, C), le troisième terme  $^{ex}G_m^\alpha$  de l'Équation IV.9 peut être lui-même séparé en un terme d'interaction binaire noté  $^{bin,ex}G_m^\alpha$  et composé de l'extrapolation des termes d'interactions des systèmes binaires et d'un terme d'interaction ternaire noté  $^{tern,ex}G_m^\alpha$  et prenant en compte les interactions lorsque les trois constituants sont présents dans le sous-réseau.

Tout d'abord, le terme d'interaction binaire de la solution ternaire  $\alpha$   $^{bin,ex}G_m^\alpha$  est défini par la manière dont sont extrapolés les termes d'interactions des trois systèmes binaires, soit en d'autres termes quelle composition est retenue au sein de chacun des binaires. Plusieurs méthodes empiriques basées sur des constructions géométriques ont été proposées et ont été passées en revues par Hillert (Hillert, 1980) et par Chartrand (Chartrand *et al.*, 2000). Quatre méthodes parmi les plus populaires sont présentées Figure IV.3.

La méthode de Muggianu(cf. Figure IV.3(a)) présente l'intérêt lorsque les termes d'interactions binaires sont exprimés par des polynômes de Redlich-Kister (cf. Équation IV.13) de directement substituer les fractions molaires ternaires dans le terme d'interaction binaire sans faire de changement puisque  $x_A-x_B$  est alors constant le long de la ligne d'extrapolation. En d'autre terme, si  $x_i$  et  $x_j$  sont les fractions molaires du binaire et  $x_A$  et  $x_B$  celles des mêmes constituants dans le ternaire, puisque  $x_i=\frac{1}{2}(1+x_A-x_B)$  et  $x_j=\frac{1}{2}(1+x_B-x_A)$ , alors  $x_i-x_j=x_A-x_B$  et les fractions ternaires peuvent directement substituer les fractions binaires. La méthode de Muggianu est donc la méthode d'extrapolation la plus employée étant donné cette simplicité dans la substitution. Cependant, si les méthodes de Muggianu et Kohler donnent des résultats similaires pour des solutions concentrées, la méthode de Kohler est préférable dans le cas de solutions diluées (Chartrand *et al.*, 2000). La raison derrière ceci est que si une solution est faiblement concentrée en C, l'extrapolation de Kohler donnera dans le binaire une concentration faible en C alors que celle de Muggianu donnera alors une concentration bien plus conséquente en C et il suffit de tracer géométriquement les extrapolations dans un cas dilué quelconque pour s'en convaincre. De plus, la méthode de Kohler/Toop présentée sur la Figure IV.3 (d) est asymétrique contrairement aux trois autres méthodes proposées. L'utilisation d'une méthode asymétrique semble alors avoir plus de sens physique lorsque le système ternaire étudié comporte deux

éléments chimiquement similaires et un troisième très différent, comme pour les systèmes S-Fe-Cu ou Na-Au-Ag par exemple (Chartrand *et al.*, 2000).

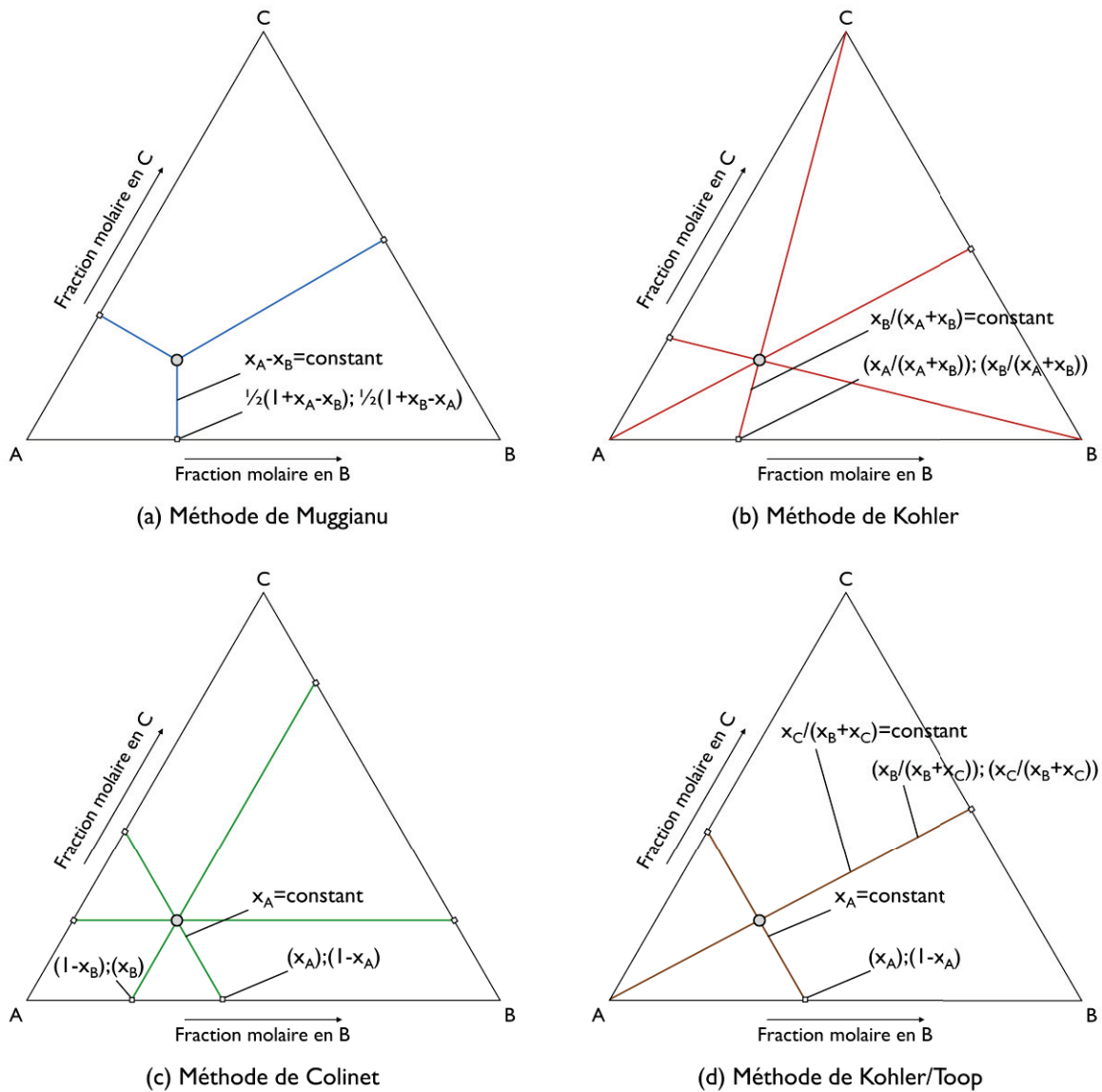


Figure IV.3 – Quatre méthodes géométriques pour estimer les propriétés du ternaire à partir des binaires

Dans le cas le plus classique où le terme d'interaction binaire de la solution ternaire  $\alpha$  (A,B,C) est extrapolé par la méthode de Muggianu, l'expression du terme d'interaction binaire est présentée Équation IV.15. en fonction des paramètres d'interactions binaires  $L_{ij}$ .

$${}^{bin,ex}G_m^\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j L_{ij} = x_A x_B L_{A,B} + x_A x_C L_{A,C} + x_B x_C L_{B,C} \quad \text{Équation IV.15}$$

Dans le cas où l'introduction d'un terme d'interaction ternaire est nécessaire, son expression est présentée Équation IV.16, où le paramètre d'interaction ternaire  $L_{i,j,k}$  est exprimé selon les recommandations d'Hillert (Hillert, 1980) de l'Équation IV.17 à l'Équation IV.20. L'intérêt d'écrire le terme d'interaction ternaire de la sorte est que la somme des fractions  $u_i$ ,  $u_j$  et  $u_k$  sera toujours égale à 1, même dans des systèmes d'ordre supérieurs. Par conséquent, si les paramètres d'interaction ternaire  ${}^iL_{i,j,k}$ ,  ${}^jL_{i,j,k}$  et  ${}^kL_{i,j,k}$  sont égaux, le terme d'interaction sera indépendant de la composition. Il est important de noter que l'extrapolation des termes binaires devrait être suffisante à produire une estimation raisonnable de la solution ternaire et le terme d'interaction ternaire devrait donc être relativement faible (Chartrand *et al.*, 2000). Par conséquent, avant d'ajouter un terme d'interaction ternaire il est conseillé (Lukas *et al.*, 2007) de vérifier la descriptions des systèmes binaires si une différence conséquente avec les données expérimentales ternaires est observée après leur extrapolation dans le ternaire. Le corollaire de cette considération est qu'une extrapolation des binaires vers le ternaire n'induisant pas ou peu de correction par un paramètre d'interaction ternaire est un signe témoignant de leur validité. Les paramètres d'interaction ternaires peuvent également dépendre de la température au même titre que présenté pour les termes binaires Équation IV.14. Enfin, bien qu'il soit possible d'inclure des termes d'interactions quaternaires, ceux-ci ne seront pas discutés puisqu'il n'est normalement pas nécessaire d'y avoir recourt et qu'il est conseillé de revoir les descriptions d'ordre inférieur si ceux-ci semblent nécessaires.

$${}^{tern,ex}G_m^\alpha = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k L_{ijk} = x_A x_B x_C L_{A,B,C} \quad \text{Équation IV.16}$$

$$L_{i,j,k} = u_i {}^iL_{i,j,k} + u_j {}^jL_{i,j,k} + u_k {}^kL_{i,j,k} \quad \text{Équation IV.17}$$

$$u_i = x_i + \frac{1-x_i-x_j-x_k}{3} \quad \text{Équation IV.18}$$

$$u_j = x_j + \frac{1-x_i-x_j-x_k}{3} \quad \text{Équation IV.19}$$

$$u_k = x_k + \frac{1-x_i-x_j-x_k}{3} \quad \text{Équation IV.20}$$

### IV.1.1.3.3 Le cas d'un composé $(A,B)_n(C,D)_m$

Dans un second temps le CEF est explicité pour une phase présentant deux sous-réseaux et deux constituants sur chacun d'entre eux, soit le composé  $(A,B)_n(C,D)_m$  (cf. [Section IV.1.1.1](#)) appelé  $\varphi$ . La fraction molaire du constituant « i » noté  $x_i$  peut être décrite en fonction du taux d'occupation du constituant « i » dans le sous-réseau s noté  $y_i^{(s)}$ , de la stœchiométrie du sous-réseau « s » noté  $p^{(s)}$  et du taux d'occupation des lacunes dans le sous-réseau « s » notée  $y_{VA}^{(s)}$  selon l'Équation IV.21. Cette équation est donc développée dans le cas général où des lacunes peuvent être incluses dans les sous-réseaux.

$$x_i = \frac{\sum_s p^{(s)} y_i^{(s)}}{\sum_s p^{(s)} (1 - y_{VA}^{(s)})} \quad \text{Équation IV.21}$$

Le premier terme  ${}^{ref}G_m^\varphi$  de l'Équation IV.9, dit de référence, est explicité par l'Équation IV.22 où  $y_A^{(1)}$  est le taux d'occupation du constituant A dans le premier sous-réseau et  $G_{A:B}^\varphi$  est l'énergie de Gibbs du composé stœchiométrique  $A_nB_m$ , end-member de la solution  $\varphi$  et décrit suivant le modèle présenté [Section IV.1.1.3.1](#).

$${}^{ref}G_m^\varphi = y_A^{(1)} y_C^{(2)} G_{A:C}^\varphi + y_A^{(1)} y_D^{(2)} G_{A:D}^\varphi + y_B^{(1)} y_C^{(2)} G_{B:C}^\varphi + y_B^{(1)} y_D^{(2)} G_{B:D}^\varphi \quad \text{Équation IV.22}$$

Le second terme  ${}^{id}G_m^\varphi$  de l'Équation IV.9, dit d'idéalité, représente l'entropie de configuration dans le cas d'un mélange sans interactions entre ses constituants et est décrit par l'Équation IV.23.

$${}^{id}G_m^\varphi = RT \left( n \left( y_A^{(1)} \ln y_A^{(1)} + y_B^{(1)} \ln y_B^{(1)} \right) + m \left( y_C^{(2)} \ln y_C^{(2)} + y_D^{(2)} \ln y_D^{(2)} \right) \right) \quad \text{Équation IV.23}$$

Enfin, le troisième terme  ${}^{ex}G_m^\varphi$  de l'Équation IV.9, dit d'excès, permet de prendre en compte les interactions des constituants. Ce terme est explicité par l'Équation IV.24, où  $L^{\varphi_{A,B:C}}$  est le paramètre d'interaction binaire entre les constituants A et B dans le premier sous-réseau lorsque le second est entièrement occupé par le constituant C, dont la dépendance en composition et en température est décrite [Équation IV.13](#) et [Équation IV.14](#) et où  $L^{\varphi_{A,B:C,D}}$  est appelé le paramètre d'interaction réciproque, dont la dépendance en température peut présenter la même forme que pour les termes binaires et dont la dépendance en composition est décrite par l'Équation IV.25. De manière générale l'utilisation d'un paramètre d'interaction réciproque n'est pas recommandée mais peut être nécessaire pour prendre en compte des phénomènes

d'ordre à courte distance (Sundman *et al.*, 2015). Il est alors déconseillé de donner une dépendance en composition à ce paramètre afin de garder la description aussi simple que possible.

$${}^{ex}G_m^\varphi = y_A^{(1)} y_B^{(1)} \left( y_C^{(2)} L_{A,B:C}^\varphi + y_D^{(2)} L_{A,B:D}^\varphi \right) + y_C^{(2)} y_D^{(2)} \left( y_A^{(1)} L_{A:C,D}^\varphi + y_B^{(1)} L_{B:C,D}^\varphi \right) + y_A^{(1)} y_B^{(1)} y_C^{(2)} y_D^{(2)} L_{A,B:C,D}^\varphi \quad \text{Équation IV.24}$$

$$L_{A,B:C,D}^\varphi = {}^0L_{A,B:C,D}^\varphi + \left( y_A^{(1)} - y_B^{(1)} \right) {}^1L_{A,B:C,D}^\varphi + \left( y_C^{(2)} - y_D^{(2)} \right) {}^2L_{A,B:C,D}^\varphi \quad \text{Équation IV.25}$$

### IV.1.2 Sélection des données et évaluation des paramètres, des incertitudes et des poids

Une fois le modèle choisi pour les phases (cf. Section IV.1.1), les paramètres des modèles, c'est-à-dire les variables définissant les différents termes de l'énergie de Gibbs de la phase, sont optimisés de sorte à fitter au mieux les données sélectionnées selon une méthode des moindres carrés. Cette optimisation est explicitée dans le cas du logiciel Thermo-Calc (Andersson *et al.*, 2002) Équation IV.26 où  $\sigma_j$  est l'incertitude attribuée à la donnée expérimentale  $a_j^{exp}$  et  $w_j$  est un poids attribuable par l'évaluateur dont le sens est subjectif et dont l'utilisation peut varier d'un utilisateur à l'autre. La valeur  $a_j^{model}$  est calculée en utilisant les paramètres de la modélisation  $v_i$  que l'optimisateur fait varier jusqu'à obtenir un minimum pour la somme des moindres carrés  $F$ .

$$F = \sum_j \left( \frac{a_j^{exp} - a_j^{model}(v_i)}{\sigma_j} w_j \right)^2 \quad \text{Équation IV.26}$$

Avant de discuter du rôle donné dans cette étude à de chacun des termes de l'Équation IV.26, il est précisé qu'en pratique il existe différentes philosophies concernant la méthodologie de l'optimisation. Certains évaluateurs font une sélection critique des données, d'autres prennent toutes les données disponibles et attribuent un poids faible ou bien une incertitude élevée à celles les moins fiables. De plus, il est parfois recommandé lors de l'optimisation des paramètres d'une phase de les optimiser tous ensemble après les avoir optimisés séparément afin de faire diminuer la somme des moindres carrés. Enfin, la même démarche peut être suivie pour les paramètres de plusieurs phases différentes afin de fitter "au mieux" les données relatives aux équilibres entre phases. La modélisation thermodynamique d'un système dépend donc de l'évaluateur au-delà même de la sélection des modèles des phases. L'objectif de cette section est donc de préciser les choix effectués dans cette étude qui ont été appliqués de manière aussi systématique que possible.

Tout d'abord, seules les données jugées les plus fiables suite à une analyse critique ont été sélectionnées dans l'optimisation des paramètres. Par conséquent, les poids et les incertitudes ont été attribués sur d'autres critères que celui de la fiabilité des données.

Afin de mieux aborder ces choix, il convient d'illustrer l'influence du nombre de données, des poids et des incertitudes. Cette illustration a été effectuée dans le cas de l'optimisation d'une capacité thermique constante avec la température totalement fictive et est présentée Figure IV.4. Tout d'abord, à poids et incertitudes égales, le résultat de l'optimisation est directement corrélé au nombre de points expérimentaux comme ceci est illustré Figure IV.4(a). Ensuite, à poids égaux un jeu de donnée avec une incertitude deux fois plus importante qu'un autre jeu doit comporter  $2^2=4$  fois plus de points pour avoir la même importance Figure IV.4(b). Enfin, à incertitudes égales un jeu de donnée avec un poids deux fois plus faible qu'un autre doit comporter  $2^4=16$  fois plus de points pour avoir la même importance Figure IV.4(b).

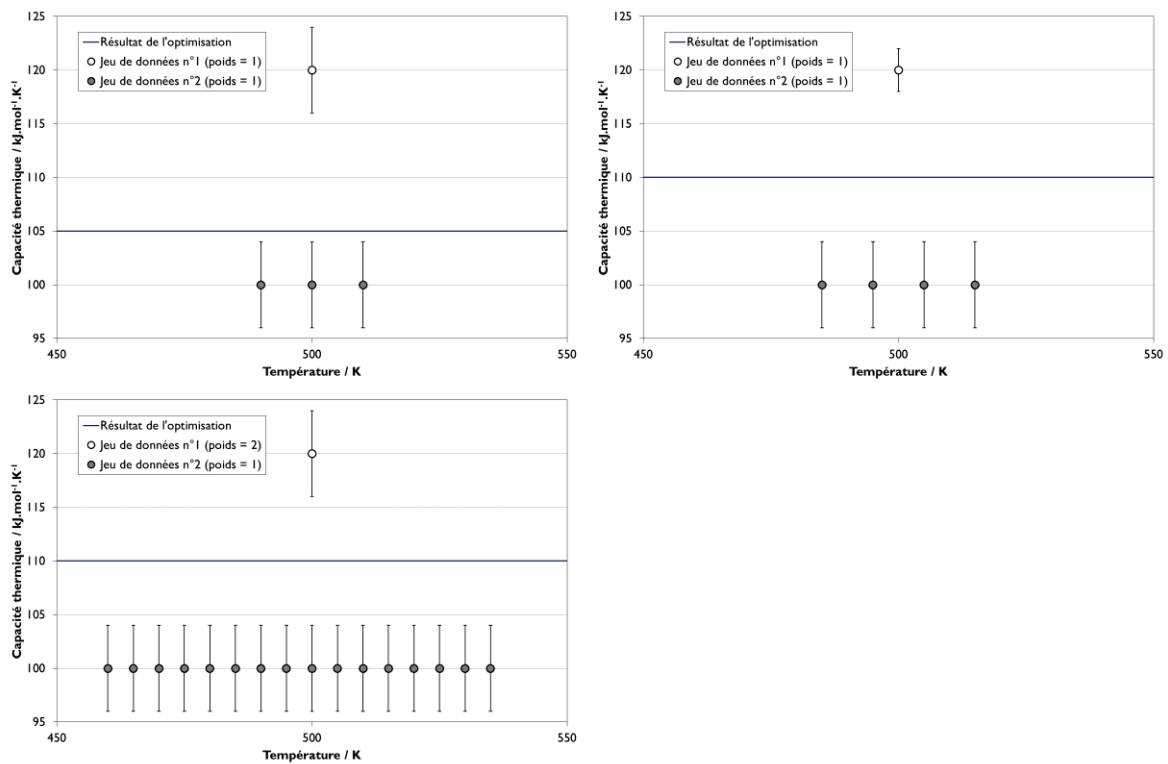


Figure IV.4 – Résultats de l'optimisation fictive d'une capacité thermique constante avec la température. (a) Les points vides ont la même incertitude et le même poids que les points pleins. (b) Les points vides ont une incertitude deux fois moins importante et le même poids que les points pleins. (c) Les points vides ont la même incertitude et un poids deux fois plus important que les points pleins.

L'optimisation donne donc plus d'importance aux données avec les incertitudes les plus faibles. Par conséquent, des incertitudes expérimentales raisonnables ont été



estimées pour chacun des jeux de données disponibles afin que l'optimisation puisse tendre vers le meilleur compromis de manière rigoureuse, ces choix étant explicités pour chacun des cas particuliers [Chapitre 5](#).

Pour ce qui est des poids, leur valeur a par défaut été sélectionnée à 1, mais deux cas de figure se sont présentés où il a été jugé judicieux les faire varier. Le premier cas de figure a été rencontré lorsque des mesures continues et discrètes régissaient l'optimisation d'un même jeu de paramètres, comme c'est par exemple le cas lorsque des mesures de capacité thermique et d'incrément enthalpiques sont disponibles (cf. [Section V.1.2.2](#)). Le second cas de figure rencontré correspond à la situation où l'optimisation conduit à un résultat global présentant selon l'évaluateur des marges d'améliorations. Les poids sont alors attribués afin de permettre plus ou moins de flexibilité dans le fit de certaines mesures au profit de la cohérence d'ensemble. Les motivations justifiant ces poids peuvent être liées à la nature des données, ou bien à une évaluation critique de la façon dont les incertitudes pourraient faire évoluer les données.

Enfin, une optimisation globale de tous les paramètres n'a pas été effectuée de manière automatique ni à la fin de la modélisation d'une phase donnée, ni entre toutes les phases à la fin de l'optimisation du système. Il n'a pas semblé approprié de remettre en question les paramètres supportés par des données fiables et cohérentes dans le seul but de diminuer la somme des moindres carrés dont l'intérêt est jugé artificiel.

## IV.2 Calculs DFT

Cette section n'a pas pour ambition d'être une revue exhaustive des bases physiques sur lesquelles reposent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) mais d'apporter une compréhension superficielle mais suffisante pour appréhender la différence entre les calculs menés dans cette étude sur les phases carbures avec ceux de la littérature et les choix effectués. Des revues plus complètes de la méthode, des hypothèses sur lesquelles elle repose, ainsi que sur ses origines sont disponibles dans la littérature (von Barth, 2004; Capelle, 2006; Becke, 2014).

Les calculs DFT conduits dans cette étude ont été réalisés par Alexander Pisch et Alain Pasturel (SIMaP, Université Grenoble Alpes).

### IV.2.1 Intérêt des calculs DFT pour cette étude

Afin d'optimiser les paramètres des modèles décrivant l'énergie de Gibbs d'une phase dont la composition est fixe, la méthode CALPHAD s'appuie sur l'utilisation de données relatives aux grandeurs thermodynamiques de la phase comme son enthalpie, son entropie et sa capacité thermique (cf. Section IV.1.1.2). Ces données de premier ordre dans la modélisation sont souvent plus difficiles à obtenir expérimentalement que les données relatives aux équilibres entre phases. De plus, il est important de souligner que nombre de ces phases sont des composés métastables, appelés end-members, qu'il est nécessaire de décrire afin de traiter le cas des solutions (cf. Section IV.1.1.3.1). Il peut alors être difficile voire impossible d'accéder expérimentalement aux grandeurs thermodynamiques de ces phases. Par conséquent, le calcul DFT est devenu une méthode privilégiée afin d'évaluer ces données. En effet, ces calculs n'ont besoin en données d'entrée que de la structure cristalline et des constituants d'une phase, et ils permettent d'avoir accès à sa structure électronique et à ses grandeurs thermodynamiques. D'une part, des calculs à 0 K où les atomes sont immobiles autour de leurs positions d'équilibre permettent d'avoir accès à l'énergie totale de la structure et donc indirectement à l'enthalpie de formation des phases. D'autre part, les calculs de phonons prenant compte des vibrations des atomes dans la maille cristalline permettent d'obtenir la capacité thermique et l'entropie de formation des phases. Dans cette étude le recours aux calculs DFT a permis de combler certains manques afin de décrire l'énergie de Gibbs des phases du système Al-C-Mg.

Tout d'abord, les enthalpies standards de formation des phases  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  sont des données de première importance pour la modélisation thermodynamique des systèmes Al-C et Al-C-Mg (cf. [Section IV.1.1.2](#)). Dans le cas de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , une dispersion considérable des résultats expérimentaux rend la sélection de cette grandeur délicate (cf. [Section II.4.2.1.1](#)). Les calculs DFT peuvent alors servir de guide dans la sélection des données. Dans le cas de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , l'enthalpie de formation de la phase n'a jamais été déterminée expérimentalement. Une telle mesure n'est pas envisagée dans le cadre de ce travail de par les difficultés à synthétiser, extraire et protéger de l'hydrolyse le carbure ternaire ainsi que pour trouver un bain capable de dissoudre les trois éléments le composant. De plus, comme le prouve la dispersion des résultats pour la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (cf. [Section II.4.2.1.1](#)), ces mesures sont délicates et peuvent être sujettes à de fortes incertitudes. Les calculs DFT peuvent alors permettre de calculer l'enthalpie de formation du carbure ternaire.

Ensuite, puisque un des objectifs de cette étude est de modéliser la solubilité du magnésium dans la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , il est nécessaire d'évaluer l'enthalpie de formation des end-membres métastables de cette solution et le calcul DFT est de nouveau envisagé.

Ainsi, les enthalpies standards de formation des carbures stables et métastables du système Al-C-Mg seraient sélectionnées et obtenues de manière cohérente avant de procéder à la modélisation thermodynamique du ternaire.

Enfin, puisque des mesures de capacité thermique à basse température ne sont pas envisagées dans cette étude, des calculs de phonons peuvent permettre d'avoir accès à l'entropie standard de formation des carbures stables du système afin de déterminer pour la première fois cette grandeur dans le cas de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  et de confronter les résultats issus de la littérature dans le cas de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (cf. [Section II.4.2.2](#)).

## IV.2.2 Bases théoriques

En mécanique quantique, toutes les informations relatives à l'état fondamental d'un système sont contenues dans sa fonction d'onde. Ainsi, la détermination analytique de la structure électronique d'un système constitué de multiples électrons passe par la résolution de l'Équation IV.27 dite de Schrödinger,  $\hat{H}$  étant l'opérateur hamiltonien,  $\Psi$  la fonction d'onde et  $E$  l'énergie totale du système.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Équation IV.27}$$

Cependant, la fonction d'onde  $\Psi$  dispose d'autant de degrés de liberté que le nombre d'électrons composants le système (von Barth, 2004). En effet, les interactions entre les particules font qu'elles sont corrélées et qu'elles ne peuvent pas être décrites indépendamment les unes des autres. Ainsi, bien que des méthodes de résolutions de l'équation de Schrödinger existent, comme la méthode dite de Hartree-Fock, ces dernières demandent une force de calcul considérable et sont difficilement applicables à des systèmes complexes réels (von Barth, 2004; Capelle, 2006).

Les bases de la DFT reposent sur la théorie de Hohenberg et Kohn (Hohenberg *et al.*, 1964) selon laquelle la connaissance de la densité électronique du système à l'état fondamental implique celle de la fonction d'onde, et suffit à déterminer de manière complète et exacte la structure électronique d'un système. En d'autres termes, la fonction d'onde pouvant être calculée à partir de la densité électronique, les deux fonctions contiennent les mêmes informations. Par conséquent, l'approche de la DFT consiste à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique, c'est-à-dire comme une application mathématique qui admet pour variable une fonction, et non pas un nombre. L'état fondamental du système peut alors être déterminé en minimisant l'énergie en se servant de la densité électronique comme variable, sans avoir à résoudre la fonction d'onde considérablement plus complexe étant donné sa dépendance avec le nombre d'électrons du système.

Dans les approximations de Born – Oppenheimer permettant de découpler le mouvement des électrons par rapport à celui des noyaux de par la différence entre leurs masses, l'énergie électronique peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique selon l' [Équation IV.28](#), où  $T[\rho(r)]$  représente l'énergie cinétique des électrons,  $V_{en}[\rho(r)]$  l'énergie d'attraction entre le noyau et les électrons,  $J[\rho(r)]$  l'énergie de répulsion entre électrons et  $Q[\rho(r)]$  l'énergie d'interaction entre électrons.

$$E_e[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{en}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + Q[\rho(r)] \quad \text{Équation IV.28}$$

Le second et le troisième terme de l' [Équation IV.28](#) sont connus et peuvent être calculés selon des équations décrites ailleurs ([Mardirossian et al., 2017](#)). L'objectif de la DFT repose donc sur la détermination de l'énergie cinétique du système ainsi que de l'énergie d'interaction entre électrons, soit les premier et dernier termes de l' [Équation IV.28](#). Bien que cet objectif soit loin d'être trivial, Kohn et Sham ([Kohn et al., 1965](#)) ont dessiné les bases permettant de résoudre ce problème en considérant que l'énergie cinétique du système peut être approximée par celle d'un système fictif d'électrons n'interagissant pas entre eux et présentant la même densité électronique que la fonction d'onde réelle. La différence entre l'énergie cinétique d'un système sans interactions et la réalité est combinée avec l'énergie d'interaction entre électrons dans un terme dit d'échange et de corrélation, lui-même étant également une fonctionnelle de la densité électronique.

Dans les 30 dernières années, des centaines de fonctionnelles de la densité électronique ont été développées afin de traiter de ce problème ([Mardirossian et al., 2017](#)). Il est possible de hiérarchiser ces fonctionnelles en plusieurs niveaux correspondant à des modèles de plus en plus sophistiqués et précis.

L'approximation la plus simple, dite LDA pour "Local-Density Approximation" ne considère que la densité électronique locale et est exacte dans le cas d'un gaz électronique homogène et précise pour des densités variant peu dans l'espace ([von Barth, 2004](#)). Cependant, cette approximation a eu beaucoup de succès et d'étonnamment bons résultats même lorsqu'appliquée à des systèmes complexes, de par le fait que la tendance à sous-estimer l'énergie de corrélation est compensée par celle à surestimer l'énergie dite d'échange, les deux erreurs se neutralisant de façon

systematique (Capelle, 2006). Les fonctionnelles basées sur cette approximation ont tendance à surestimer la force des liaisons (Sun, Remsing, *et al.*, 2015) et à sous-estimer leur longueur (Mardirossian *et al.*, 2017).

Une amélioration de cette approximation consiste à permettre à l'énergie d'être une fonctionnelle de la densité électronique locale ainsi que de son gradient afin de prendre en compte les variations de la densité électronique dans l'espace et est connue sous le nom de GGA, "Generalized-Gradient Approximation". De manière générale, cette approximation conduit à des résultats fiables pour tous les types de liaisons chimiques (covalente, ionique, métallique et hydrogène), cependant elles sont limitées dans la description des interactions de van der Waals (Capelle, 2006).

Une avancée supplémentaire consiste à introduire le Laplacien de la densité électronique ou de l'énergie cinétique pour conduire aux approximations dites meta-GGA, ceci pouvant notamment permettre de traiter des interactions faibles comme celles de van der Waals avec la fonctionnelle SCAN (Sun, Remsing, *et al.*, 2015).

Enfin, il est possible d'améliorer davantage les descriptions des liaisons chimiques en combinant les approximations GGA ou meta-GGA avec des fonctions d'échanges non localisées de type Hatree-Fock au prix d'un temps de calcul considérablement prolongé, les fonctionnelles hybrides nécessitant entre 10 et 100 fois plus de temps de calcul que les fonctionnelles standards (Sun, Remsing, *et al.*, 2015).

Il est intéressant de noter que le fait d'utiliser des approximations plus sophistiquées ne conduit pas nécessairement à de meilleurs résultats. Par exemple, il faut prendre des précautions lors de l'utilisation de fonctionnelles meta-GGA lorsque l'on traite d'un système au sein duquel les interactions sont faibles (Mardirossian *et al.*, 2017).

En pratique, les calculs et la minimisation de l'énergie afin d'accéder à l'état fondamental du système est réalisée de manière itérative (Crivello, 2017). Une connaissance de la structure cristallographique ainsi que de la position des atomes permet d'accéder à une fonction d'onde initiale. Celle-ci est utilisée pour calculer l'opérateur hamiltonien et résoudre l'équation de Schrödinger, les valeurs propres obtenues conduisant à une nouvelle densité électronique utilisée à nouveau dans la boucle de calcul. Le calcul s'arrête lorsque la différence de potentiel atteint un seuil de convergence donné.

De plus, dans un cristal parfait et à 0 K, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique, par conséquent les potentiels engendrés par les électrons le sont également. Selon le théorème de Bloch, si le potentiel est périodique la fonction d'onde, et donc la densité électronique, ont la même périodicité (Al Alam, 2009). Cette périodicité est mathématiquement prise en compte par une série de Fourier d'ondes planes. Cependant, considérer les interactions d'un nombre infini d'électrons revient à exprimer la densité électronique en termes d'un nombre infini de vecteurs d'onde. Par conséquent, les potentiels empiriques utilisés dans les calculs sont quasi-périodiques, c'est-à-dire que les vecteurs d'ondes sont échantillonnés et que les ondes planes possédant une énergie cinétique allant au-delà d'une énergie dite de cut-off sont exclues du calcul. Ceci se justifie par le fait que les ondes planes possédant une énergie cinétique faible jouent un rôle plus important que celles ayant une grande énergie cinétique (Al Alam, 2009). En d'autres termes, pour un atome donné on ne considère pas son interaction avec l'ensemble des atomes de la simulation mais seulement avec ses proches voisins dans la limite d'un certain rayon (Trinite-Quequet, 2006). Ce rayon de coupure induit une erreur dans le calcul de l'énergie cinétique du système, sa sélection dépendant des systèmes étudiés en pratique. Afin de s'assurer que le rayon de coupure soit assez grand pour donner des résultats fiables, il est possible de répéter les calculs en augmentant le rayon de coupure afin de s'assurer d'avoir obtenue une convergence (Hasnip, 2009).

En résumé, toutes les difficultés inhérentes à la résolution analytique de la structure électronique d'un système sont dans le cadre des calculs DFT reportés à la détermination d'une approximation de l'énergie d'échange et de corrélation raisonnable. De plus, la fiabilité des résultats dépend de la sélection de paramètres comme le rayon de coupure où le seuil de convergence de la résolution, ces derniers devant être choisis de manière raisonnable étant donné qu'ils sont directement liés au temps de calcul. En effet, si la théorie sur laquelle repose la DFT est exacte, les erreurs reposent dans les approximations faites pour pouvoir réaliser les calculs (Becke, 2014).

En plus de la structure électronique des phases, les calculs DFT permettent d'avoir accès à l'énergie et aux contraintes du système ainsi qu'à la force s'appliquant sur chacun des atomes le constituant. Si la structure d'équilibre est obtenue en minimisant cette énergie et ces contraintes, il est également possible de calculer les forces associées au déplacement des atomes de leur position d'équilibre sous la forme d'un spectre de phonons (Togo *et al.*, 2015). Ces calculs de phonon peuvent être réalisés avec des codes de calcul, comme le code Phonopy (Togo *et al.*, 2015), qui traitent des contraintes obtenues par le calcul DFT. Le calcul de phonon est réalisé dans l'approximation harmonique (HA) lorsque les perturbations considérées sont harmoniques et que le volume de la structure est constant. De tels calculs conduisent à la capacité thermique de la phase à volume constant. Le spectre de phonon varie de façon anharmonique avec le volume, et il est également possible d'étudier cette dépendance en faisant varier le volume de la structure en calculant le spectre dans l'approximation harmonique pour chaque volume étudié. Les calculs sont alors réalisés dans l'approximation dite quasi-harmonique (QHA) et ils donnent accès à la capacité thermique de la phase à pression constante. Les capacités thermiques obtenues par des calculs de phonon reposant sur la méthode DFT peuvent donner des résultats très satisfaisants comme démontré pour la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  dans cette étude (cf. Section V.1.1.1.3). Néanmoins, les contributions anharmoniques qui peuvent se manifester lorsque la température augmente ne sont pas prises en compte par le calcul de phonons comme ceci est observé pour la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (cf. Section V.1.1.1.3).



### IV.2.3 Choix de la fonctionnelle et corrections des calculs

Les enthalpies de formation des phases  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (cf. Section II.4.2.1.2) et  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$  (cf. Section II.5.1) ont été calculées par la DFT dans le cadre de l'initiative Materials Project (Jain *et al.*, 2013). Cependant, la fonctionnelle GGA utilisée de manière systématique dans cette base de données ne semble pas être adaptée aux carbures dont la structure est composée de couches liées entre elles par des interactions faibles. Cette organisation en couches des carbures stables du système Al-C-Mg est illustrée Figure IV.5 dans le cas de la structure de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et Figure IV.6 dans le cas de celle de  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$ .

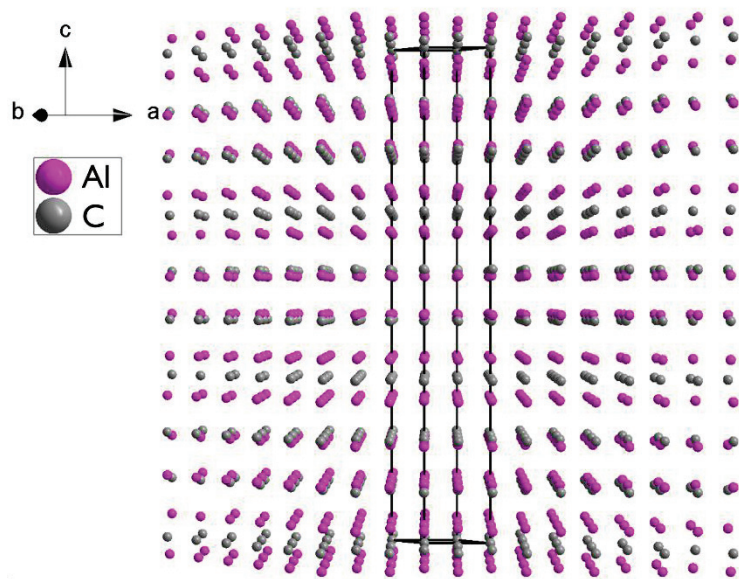


Figure IV.5 – La structure de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  selon (Stackelberg *et al.*, 1935b)

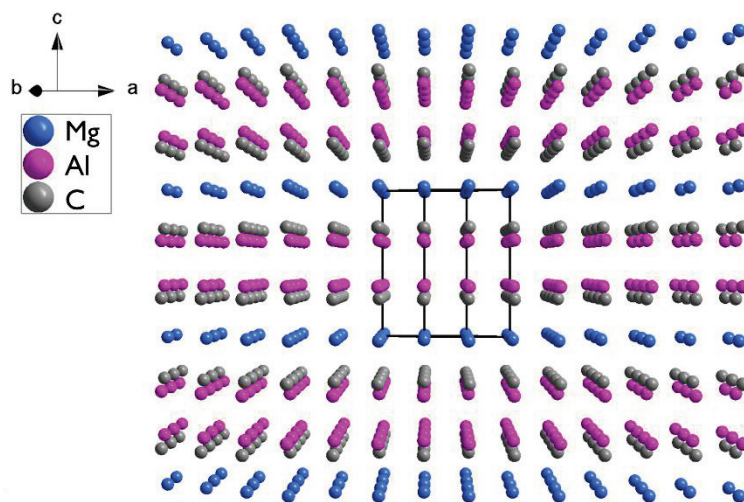


Figure IV.6 – La structure de la phase  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$  (cf. Section V.2.1.1.3)

Tout d'abord, des résultats expérimentaux issus de la littérature concernant la structure cristallographique du graphite (Nelson *et al.*, 1945; Baskin *et al.*, 1955; Trucano *et al.*, 1975; Howe *et al.*, 2003) sont comparés à des prédictions issues des calculs DFT (Pisch *et al.*, TBP; Persson, 2014b) dans la Table IV.1. Les valeurs obtenues par le calcul DFT en utilisant la fonctionnelle GGA ne sont pas en bon accord avec les valeurs expérimentales, notamment pour le paramètre de maille *c*, ce qui aboutit à un volume de maille sur-estimé.

Table IV.1 – Paramètres de maille du graphite

Réf.	Méthode	Temp / K	a [Å]	c[Å]	V [Å <sup>3</sup> ]
Nel45	Expérimental	285	2.4612	6.7079	35.189
Bas55		4.2	2.4579	6.6720	34.907
Bas55		297	2.4589	6.7076	35.122
Tru75		293	2.464(2)	6.711(4)	35.294
How03		298	2.4617(2)	6.7106(4)	35.219
Per14	DFT – GGA	0	2.468	8.685	45.803
PisTBP	DFT – SCAN + vdW	0	2.450	6.670	34.673

Ensuite, des considérations similaires sont valables dans le cas de l'énergie de la transformation du graphite en diamant (Pisch *et al.*, TBP; Rossini *et al.*, 1938; Hultgren *et al.*, 1973; Kleppa *et al.*, 1978; Jain *et al.*, 2013), comme observé Table IV.2. L'énergie de la réaction calculée par la fonctionnelle GGA est basée sur les données relatives au graphite (Persson, 2014b) et au diamant (Persson, 2014c) de la base de données Materials Project (Jain *et al.*, 2013). Cette dernière est nettement plus positive que la valeur expérimentale communément acceptée.

Table IV.2 – Enthalpie de la réaction de transformation du graphite en diamant

Réf.	Méthode	Temp / K	$\Delta_r H$ / kJ.mol <sup>-1</sup>
Ros38	Expérimental	298	1.899±0.124
Ros38		0	2.418±0.124
Hul73		298	1.895
Kle78		298	1.784±0.920
Jai13	DFT – GGA	0	12.9
PisTBP	DFT – SCAN + vdW	0	7.3
		298	6.8

Par conséquent, la fonctionnelle GGA n'est pas adaptée pour travailler avec le graphite. Bien que la nature des liaisons faibles entre les couches formant la structure du graphite soit encore débattue (Rozpłoch *et al.*, 2007), il est possible d'avancer que la fonctionnelle GGA peine à les prendre en compte étant donné que c'est le cas pour les liaisons de van der Waals (Capelle, 2006). Il n'est pas aberrant de généraliser cette hypothèse aux carbures présentant une structure composée de couches liées entre elles par des interactions faibles. En effet, l'enthalpie de formation de la phase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> de -9.6 kJ/mole d'atomes calculée en utilisant la fonctionnelle GGA était, comme pour celle de la transformation du graphite en diamant, considérablement plus positive que n'importe laquelle des valeurs expérimentales dont la moyenne est de -28.6 kJ/mole d'atomes (cf. Section II.4.2.1.1).

L'utilisation de la fonctionnelle méta-GGA SCAN (Sun, Ruzsinszky, *et al.*, 2015) conduit à l'obtention de meilleurs résultats que les fonctionnelles GGA standard pour toutes les natures de liaisons, incluant notamment celles de van der Waals, et ceci pour des temps de calculs équivalents (Sun, Remsing, *et al.*, 2015).

Cependant, si la structure du graphite prédite avec la fonctionnelle SCAN dans le cadre de cette étude (Pisch *et al.*, TBP) est en très bon accord avec les valeurs expérimentales (Nelson *et al.*, 1945; Baskin *et al.*, 1955; Trucano *et al.*, 1975; Howe *et al.*, 2003) (cf. Table IV.1), l'enthalpie de la transformation du graphite en diamant calculée (Pisch *et al.*, TBP) reste trop positive par rapport aux valeurs expérimentales (Rossini *et al.*, 1938; Hultgren *et al.*, 1973; Kleppa *et al.*, 1978) bien que plus satisfaisante qu'en utilisant une fonctionnelle GGA (Jain *et al.*, 2013) (cf. Table IV.2). Une explication

provient du fait que les phases considérées dans les calculs présentent une structure parfaite, exempte de défauts et d'impuretés. Si ce cas idéal semble réaliste pour le diamant, la structure réelle du graphite comporte des impuretés (Ghosh *et al.*, 2017) et des défauts (Hedley *et al.*, 1961). Cette différence se répercute sur le calcul des énergies de réactions faisant intervenir cette phase, comme pour le cas de la transformation du graphite en diamant. Si l'on considère que l'utilisation de la fonctionnelle SCAN, en prenant en compte les forces de van der Waals, conduit à des résultats fiables, il est alors possible d'estimer la différence entre l'idéalité et la réalité. La différence pour la transformation du graphite en diamant entre la valeur expérimentale ( $1.784 \pm 0.920$  kJ.mol<sup>-1</sup>) de Kleppa et al. (Kleppa *et al.*, 1978) et celle calculée (6.8 kJ.mol<sup>-1</sup>) aboutit à la valeur de -4.9 kJ/mole. Cette différence est imputée aux défauts présents dans le graphite dans le cas réel non pris en compte dans le cas idéal du calcul et est retenue pour corriger les réactions faisant intervenir le graphite. Par exemple, la formation de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> faisant intervenir 3 mole de carbone, une correction de -14.6 kJ/mole de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, soit de -2.1 kJ/mole d'atomes est ajoutée au résultat des calculs DFT.

Enfin, une correction de l'énergie de vibration au point zéro, dite de "Zero Point Energy" ou ZPE, est appliquée aux résultats obtenus par DFT. En effet, dans les calculs les nucléons sont considérés comme étant statiques à 0K, cependant en réalité ils sont en mouvement de manière cohérente entraînant alors collectivement une vibration dans le réseau (Girod *et al.*, 1979). La correction dite de Zero-Point Energy représente donc la différence d'énergie entre l'état vibrationnel fondamental et le niveau d'énergie le plus faible dans les approximations de Born-Oppenheimer (Irikura, 2007). Il convient de noter que bien qu'il soit possible de coupler les corrections ZPE à des mesures spectroscopiques, celles-ci sont basées sur des modèles théoriques d'oscillateurs contrairement à la correction relative aux défauts présents dans la structure du graphite basée sur des considérations physiques.

Il est important de noter que la pertinence de l'utilisation de la fonctionnelle SCAN couplée à ces corrections pour déterminer l'enthalpie de formation des carbures métalliques est démontrée pour d'autres composés, à savoir SiC, CaC<sub>2</sub>, MgC<sub>2</sub> et Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (Pisch *et al.*, TBPb).

## IV.2.4 Détails des calculs

Les états fondamentaux des phases étudiées par le calcul DFT ont été calculés avec le programme VASP (Kresse *et al.*, 1996, 1999) dans sa version la plus récente (5.4.4).

La fonctionnelle meta-GGA SCAN (Strongly Conditioned and Appropriately Normed) (Sun, Ruzsinszky, *et al.*, 2015) a été utilisée dans les calculs. De plus, les forces de van der Waals ont été ajoutées dans les calculs afin de prendre en compte les phénomènes d'ordre à longue distance entre les différentes couches des carbures étudiés. Ces interactions ont été calculées selon les codes de Klimes *et al.* (Klimeš *et al.*, 2010, 2011) implémentés dans le programme VASP. Les états de valence utilisés dans les calculs sont les orbitales 3s et 3p pour l'aluminium, les orbitales 2p et 2s pour le carbone, et les orbitales 3s pour le magnésium. Le rayon de coupure (cut-off energy) définissant la base d'ondes planes a été sélectionné à 800 eV. Cette valeur est jugée suffisante puisque des résultats similaires ont été obtenus avec un rayon de coupure de 700 eV. Une grille de points k centrée sur le point gamma a été générée automatiquement dans la partie irréductible de la zone de Brillouin en utilisant le code Monkhorst-Pack (Monkhorst *et al.*, 1976). Les paramètres de maille ainsi que les positions atomiques de tous les composés ont été complètement relaxés. La méthode dite de tétraèdre linéaire avec les corrections de Blöchl (Blöchl *et al.*, 1994) a été utilisée pour calculer les densités d'états électroniques (DOS) du graphite, du diamant, de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> et de Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>. Pour Al-fcc, la méthode de Methfessel-Paxton du 2<sup>ème</sup> ordre a été utilisée pour les calculs de relaxation. Toutes les relaxations ont été menées avec un critère de convergence de 10<sup>-8</sup> eV. Å<sup>-1</sup> pour l'énergie totale.

Les propriétés à température finie comme l'énergie de vibration au point zéro (ZPE) ou bien les capacités thermiques à volume / pression constante ont été approximées selon la théorie de la dynamique des structures. Les spectres de phonon de tous les composés ont été calculés avec une méthode des phonons gelés (frozen phonon) avec une supercellule en utilisant le code phonopy (Togo *et al.*, 2015) couplé au programme VASP. Les supercellules générées pour les différents composés sont de 5x5x2 pour le graphite, 3x3x3 pour le diamant et l'aluminium-fcc, 3x3x2 pour le magnésium et Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et 2x2x1 pour Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Le choix de la taille des supercellules pour les différents composés a été effectué pour que plus de 60 atomes soient contenus dans la maille, et pour que les paramètres de maille soient supérieurs à 6 Å. Le critère de convergence

pour les forces d'Hellman-Feynman a été réglé à  $10^{-6}$  eV. Å<sup>-1</sup> afin d'éviter la présence de contraintes résiduelles dans le réseau cristallin.

L'énergie totale de formation de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> et de Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> à 0 K en kJ/mol est obtenue en soustrayant la somme pondérée des éléments à l'énergie de l'état fondamental calculée des carbures selon l'Équation IV.29 et l'Équation IV.30.

$$\Delta H(\text{Al}_4\text{C}_3) = E(\text{Al}_4\text{C}_3) - (4 E(\text{Al-fcc}) + 3 E(\text{C-graphite})) \quad \text{Équation IV.29}$$

$$\Delta H(\text{Al}_2\text{MgC}_2) = E(\text{Al}_2\text{MgC}_2) - (2 E(\text{Al-fcc}) + E(\text{Mg-hcp}) + 2 E(\text{C-graphite})) \quad \text{Équation IV.30}$$

Cette enthalpie de formation est ensuite corrigée avec la valeur calculée de l'énergie de vibration au point zéro selon l'Équation IV.31 et l'Équation IV.32, l'énergie de vibration au point zero étant elle-même calculée selon l'Équation IV.33 et l'Équation IV.34.

$$\Delta H^{\text{cor}}(\text{Al}_4\text{C}_3) = \Delta H(\text{Al}_4\text{C}_3) + \Delta \text{ZPE}(\text{Al}_4\text{C}_3) \quad \text{Équation IV.31}$$

$$\Delta H^{\text{cor}}(\text{Al}_2\text{MgC}_2) = \Delta H(\text{Al}_2\text{MgC}_2) + \Delta \text{ZPE}(\text{Al}_2\text{MgC}_2) \quad \text{Équation IV.32}$$

$$\Delta \text{ZPE}(\text{Al}_4\text{C}_3) = \text{ZPE}(\text{Al}_4\text{C}_3) - (4 \text{ZPE}(\text{Al-fcc}) + 3 \text{ZPE}(\text{C-graphite})) \quad \text{Équation IV.33}$$

$$\Delta \text{ZPE}(\text{Al}_2\text{MgC}_2) = \text{ZPE}(\text{Al}_2\text{MgC}_2) - (2 \text{ZPE}(\text{Al-fcc}) + \text{ZPE}(\text{Mg-hcp}) + 2 \text{ZPE}(\text{C-graphite})) \quad \text{Équation IV.34}$$

La capacité thermique à volume constant est calculée de l'énergie libre d'Helmholtz F calculée dans les approximations harmoniques (HA) en utilisant la densité d'état des phonons en fonction de la fréquence q de la bande s selon l'Équation IV.35.

$$F(V_0, T) = \frac{1}{2} \sum_{q,s} \hbar \omega(q, s) + k_B T \sum_{q,s} \ln \left[ 1 - \exp \left( \frac{-\hbar \omega(q,s)}{k_B T} \right) \right] \quad \text{Équation IV.35}$$

L'entropie et la capacité thermique à volume constant sont déterminées selon l'Équation IV.36.

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad \text{Équation IV.36}$$

En répétant les calculs dans les approximations harmoniques (HA) à différents volumes afin d'obtenir une valeur minimale de F(V,T), la capacité thermique à pression constante dans les approximations quasi-harmoniques (QHA) peut être calculée selon l'Équation IV.37 avec  $G(T,P) = \min_V [E(V) + F(V;T) + PV]$ .

$$C_p = -T \left( \frac{\partial^2 G(T,P)}{\partial T^2} \right) \text{ avec Équation IV.37}$$

L'enthalpie standard de formation à 298 K du carbure  $\text{Al}_4\text{C}_3$  est calculée à partir de celle à 0 K en utilisant les valeurs calculées de  $C_p$  afin de déterminer les incréments enthalpiques de 0 à 298 K combinés avec les incréments enthalpiques issus des tables JANAF (Chase *et al.*, 1998) pour Al-fcc et C-graphite. La même logique s'applique pour  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ .

## Chapitre V Résultats et discussion

### V.1 Le système binaire Al-C

#### V.1.1 Résultats expérimentaux

##### V.1.1.1 Données relatives à la phase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>

##### V.1.1.1.1 Structure cristallographique issue des calculs DFT

Les paramètres de maille et les positions atomiques de la phase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> déterminés par diffraction des rayons-X sur monocristal (Jeffrey *et al.*, 1966; Gesing *et al.*, 1995) sont comparés à ceux issus des calculs DFT menés lors de l'initiative MaterialsProject (Persson, 2014a) ainsi que lors de cette étude (Pisch *et al.*, TBP) Table V.1 et Table V.2. L'accord entre les résultats expérimentaux et ceux issus du calcul DFT réalisés dans le cadre de cette étude est satisfaisant. Le paramètre c calculé en utilisant la fonctionnelle GGA (Persson, 2014a) est légèrement trop élevé similairement aux précédentes comparaison entre calculs DFT avec la fonctionnelle GGA et mesures expérimentales dans le cas de la structure du graphite (cf. Section IV.2.3).

Table V.1 – Comparaison des paramètres de maille de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (groupe d'espace R-3m) exprimés dans le système hexagonal expérimentaux et calculés

Réf.	Méthode	Temp / K	a [Å]	c[Å]	V [Å <sup>3</sup> ]
Jef66	Expérimental	298	3.30	24.89	234.74
Ges95		298	3.3355(1)	24.967(3)	240.56
Per14	DFT – GGA	0	3.354	25.117	244.69
PisTBP	DFT – SCAN + vdW	0	3.3256	24.844	237.95

Table V.2 – Comparaison des positions atomiques de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (groupe d'espace R-3m) exprimées dans le système hexagonal expérimentales et calculés

Réf.	Méthode	Al1 / 6c	Al2 / 6c	C1 / 3a	C2 / 6c
Jef66	Exp.	0 0 0.296	0 0 0.129	0 0 0	0 0 0.217
Ges95		0 0 0.29422(6)	0 0 0.12967(7)	0 0 0	0 0 0.2168(2)
Per14	DFT – GGA	0 0 0.29349	0 0 0.12990	0 0 0	0 0 0.21674
PisTBP	DFT – SCAN+vdw	0 0 0.29352	0 0 0.13016	0 0 0	0 0 0.21672



### V.1.1.1.2 Densité d'états vibrationnels et largeur de bande interdite

La densité d'états vibrationnels de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  obtenue par le calcul DFT avec la fonctionnelle SCAN est présentée Figure V.1.  $\text{Al}_4\text{C}_3$  est un semi-conducteur à gap indirect, et une valeur de 1.66 eV a été calculée pour la bande interdite. Cette valeur est plus positive que celle de 1.32 eV obtenue avec la fonctionnelle GGA (Persson, 2014a). Aucune mesure expérimentale du gap de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  n'est disponible à titre de comparaison. Il est important de noter que les calculs DFT dans des approximations semi-locales ont tendance à sous-estimer les valeurs de gap.

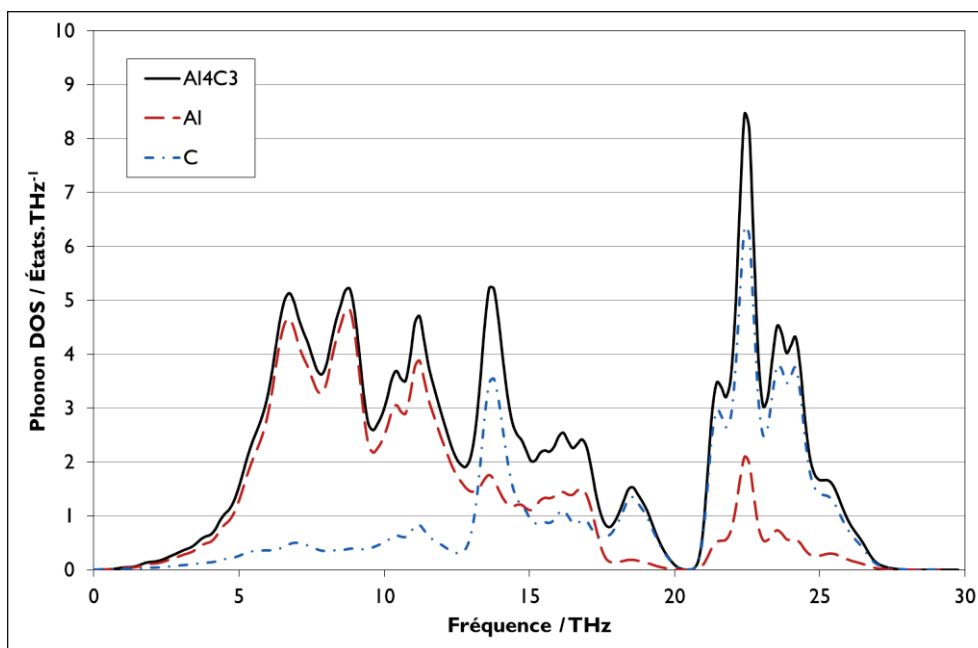


Figure V.1 – Densité d'états vibrationnels calculée pour une maille élémentaire de  $\text{Al}_4\text{C}_3$

Le gap indirect de calculé à 1.66 eV de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  permet d'envisager des applications potentielles en électronique encore inexplorées. De plus, la concentration de Mg d'environ 5%<sub>m</sub> (4.2%<sub>at</sub>) en solution solide dans la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  mesurée par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) à 1000 K (727°C) correspond à une concentration de  $2.11 \times 10^{21}$  atomes. $\text{cm}^{-3}$  dans la structure du carbure et laisse entrevoir la possibilité d'un dopage de type P de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Il est précisé que la structure mesurée par Stackelberg et al. (Stackelberg *et al.*, 1935b) a été utilisée pour ce calcul. Enfin, la structure hexagonale de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  laisse envisager une potentielle compatibilité du carbure avec le polytype hexagonal dit 4H de la phase SiC dans l'optique de former des hétérojonctions par croissance hétéroépitaxiale de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  sur des substrats de 4H-SiC.

### V.1.1.1.3 Capacité thermique et entropie standard de formation

Les mesures expérimentales et issues des calculs DFT menées dans cette étude sont présentées en regard des résultats de la littérature (Furukawa *et al.*, 1965) Figure V.2.

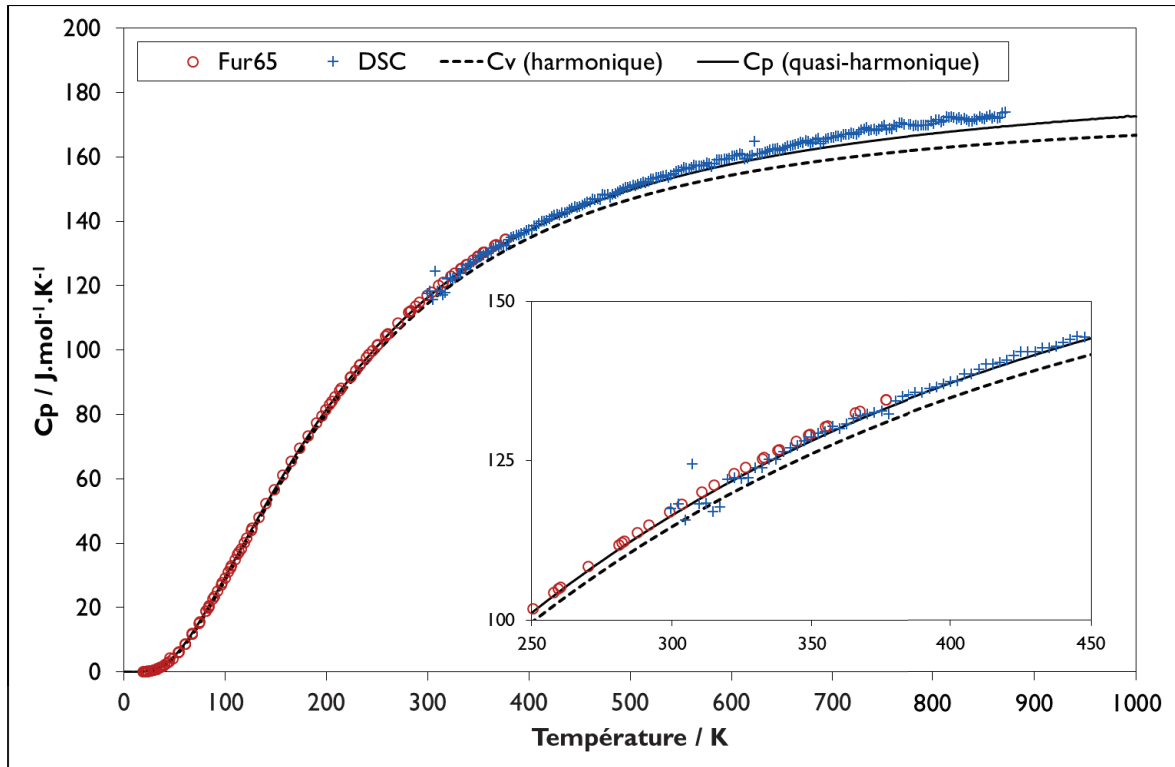


Figure V.2 – Capacité thermique de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  déterminée expérimentalement et par le calcul DFT dans cette étude comparée aux résultats de la littérature

L'accord entre les mesures basses températures de Furukawa *et al.* (Furukawa *et al.*, 1965) et les calculs DFT dans l'approximation quasi-harmonique est excellent. En effet, l'entropie standard de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  directement corrélée à la capacité thermique suivant l'Équation V.1 est de  $89.1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  <sup>1</sup> selon le jeu de donnée de Saba et Furukawa (Saba *et al.*, 1962) et de  $88.9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  selon les calculs DFT.

$$\Delta_f S_{298.15} = \int_0^{298.15} \frac{C_p}{T} dT \quad \text{Équation V.1}$$

<sup>1</sup> Lorsque la nature des moles n'est pas précisée il convient de se référer à une mole du composé dont il est question, soit dans ce cas une mole de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Dans le cas où les grandeurs sont exprimées en mole d'atomes, ce qui correspondrait dans ce cas à une mole de la stœchiométrie  $\text{Al}_{4/7}\text{C}_{3/7}$ , ceci est alors explicité.

L'accord entre les données expérimentales de Furukawa et al. (Furukawa *et al.*, 1965) et celles mesurées par DSC dans cette étude est également très bon, bien qu'une certaine dispersion des tous premiers points mesurés dans cette étude soit observée. Enfin, si l'accord entre les mesures par DSC et les calculs DFT est très satisfaisant jusqu'à 500 K, à plus hautes températures les contributions anharmoniques deviennent plus importantes et un écart se creuse lentement entre les valeurs mesurées et calculées. Cet écart atteint 1% à 550 K (277°C) et 2% à 800 K (527°C).

#### V.1.1.1.4 Enthalpie standard de formation

Les calculs réalisés avec la fonctionnelle SCAN de l'énergie à l'état fondamental et de la correction ZPE de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et ses composants sont présentés [Table V.3](#). Les incréments enthalpiques de 0 à 298 K de ces phases et l'enthalpie standard de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  figurent également sur la [Table V.3](#). Les incréments enthalpiques de l'aluminium et du graphite proviennent des tables JANAF ([Chase \*et al.\*, 1998](#)). Le détail des calculs pour aboutir à l'enthalpie standard de formation du carbure a été présenté [Section IV.2.4](#).

Table V.3 – Énergie à l'état fondamental et correction ZPE calculées pour  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et ses composants, incréments enthalpiques calculés et issus de la littérature et enthalpie standard de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$

Phase	E(0K) / kJ.mol <sup>-1</sup>	ZPE(0K) / kJ.mol <sup>-1</sup>	H(298K) - H(0K) / kJ.mol <sup>-1</sup> (réf.)	$\Delta_f H(298K)$ / kJ.mol <sup>-1</sup>
Al-fcc	-742.9	3.5	4.539 (Cha98)	
C-graphite	-969.8	16.8	1.051 (Cha98)	
$\text{Al}_4\text{C}_3$	-6040.2	60.1	16.1 (PisTBP)	-168.9

Une correction supplémentaire liée aux imperfections de la structure du graphite de -4.9 kJ/mole de graphite doit être appliquée à la valeur obtenue de -168.9 kJ/mole de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  comme détaillé [Section IV.2.3](#). La valeur corrigée pour l'enthalpie standard de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  est alors de -183.6 kJ/mole de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  soit -26.2 kJ/mole d'atomes.

Cette valeur est comparée aux résultats issus de la littérature et discutés [Section II.4.2.1](#) ([Sato, 1937](#); [Roth, 1942](#); [Meschi \*et al.\*, 1959](#); [King \*et al.\*, 1964](#); [Mah, 1964](#); [Thoburn, 1964](#); [Plante \*et al.\*, 1966](#); [Potter \*et al.\*, 1966](#); [Blachnik \*et al.\*, 1970](#); [Rinehart \*et al.\*, 1980](#); [Meschel \*et al.\*, 1995](#); [Persson, 2014a](#)) sur la [Figure V.3](#). Un bon accord est obtenu avec la valeur de Rinehart et al. ([Rinehart \*et al.\*, 1980](#)) ainsi qu'avec celle de Roth et al. ([Roth, 1942](#)). Le fait que les valeurs issues de mesures de pression d'équilibre soient plus négatives que la valeur obtenue peut être expliqué par la formation d'une couche de graphite à la surface des échantillons au cours des mesures qui conduirait à une sous-évaluation des pressions comme souligné par Rinehart et al. ([Rinehart \*et al.\*, 1980](#)) et discuté [Section II.4.2.1](#). L'utilisation de données annexes et une mauvaise connaissance des produits et des réactifs ainsi que des rendements des réactions peut expliquer la

dispersion des résultats (cf. Section II.4.2.1). L'écart avec la valeur issue des calculs DFT menés dans le cadre de l'initiative MaterialsProject (Persson, 2014a) peut être expliqué par le fait que la fonctionnelle GGA utilisée n'est pas adaptée pour reproduire les liaisons faibles entre les couches d'atomes de la structure de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (cf. Section IV.2.3).

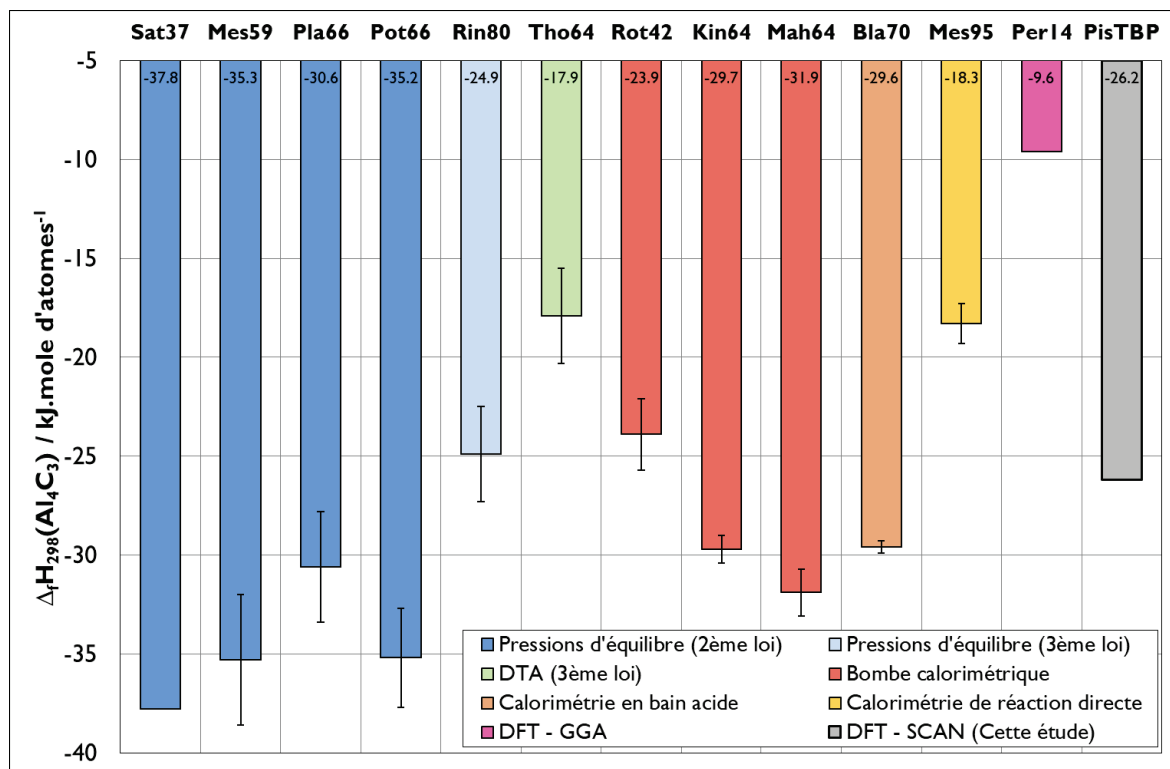


Figure V.3 – Enthalpie standard de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  obtenue dans cette étude comparées aux résultats issus de la littérature

### V.1.1.2 Données relatives aux équilibres entre phases

#### V.1.1.2.1 Température de décomposition de $\text{Al}_4\text{C}_3$

Pour déterminer sa température de décomposition, un échantillon de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  de 1.93 g a été synthétisé au four à arc à partir des éléments Al et C. Les résultats de l'analyse thermique simple (cf. Section III.7.3) sont présentés Figure V.4. En ordonnée est représentée la différence de température entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence à un même temps  $t$  donné. Les essais avec creuset contenant l'échantillon et avec creuset vide ont été réalisés séparément, les creusets et le programme de température étant identiques entre les deux essais. L'évolution de la pression au sein du réacteur lors de l'analyse avec échantillon est également reportée sur un axe vertical secondaire pour la corrélérer aux phénomènes thermiques observés. La température utilisée en axe des abscisses correspond à la mesure réalisée sur le creuset vide pour un temps  $t$  donné. Lors de l'analyse thermique une vitesse de chauffe de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  a été imposée, et une vitesse de refroidissement de  $800 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  a été mesurée de 2438 à 1373 K ( $2165 - 1100^\circ\text{C}$ ).

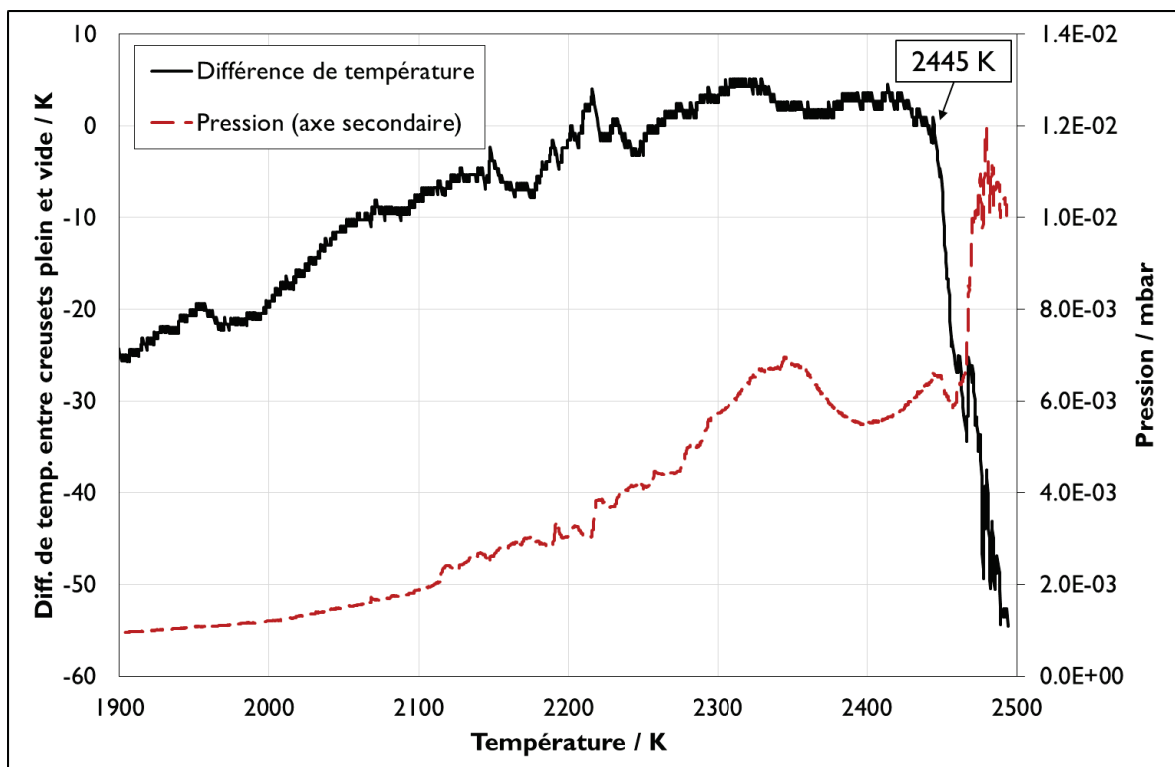


Figure V.4 – Résultats de l'analyse thermique sur un échantillon de 1.93 g de  $\text{Al}_4\text{C}_3$

Un brusque changement de la ligne de base est observé aux environs de 2445 K (2172°C) et est attribué à la décomposition de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Il convient de noter que l'évolution de la ligne de base jusqu'à cet accident est liée à la différence de masse thermique entre le creuset vide et le creuset plein ainsi qu'à des phénomènes thermiques autres que la décomposition de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et actuellement en cours d'identification. Une brusque évolution de la pression est observée après le début de l'accident thermique à 2445 K (2172°C), ce qui est cohérent avec la formation et l'évaporation d'un liquide riche en aluminium suite à la décomposition de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

Des analyses DRX conduites avant et après l'analyse thermique sont présentées [Figure V.5](#) et [Figure V.6](#). Tout d'abord, la présence de graphite et de Al résiduels suite à la synthèse de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  au four à arc est constatée. Après l'analyse thermique, l'aluminium résiduel a pratiquement entièrement disparu par évaporation ou bien par réaction avec le creuset en graphite pour former la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  lors de l'analyse. Des pics très intenses correspondant au graphite sont observés, ce qui est cohérent avec le fait que du graphite se forme lors de la décomposition de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Enfin, la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  est toujours présente après l'analyse thermique. Lors de ce premier essai le programme en température a été arrêté alors que la réaction de décomposition était en cours comme ceci peut être observé [Figure V.4](#). Ceci explique le fait que la réaction ne soit pas complète.

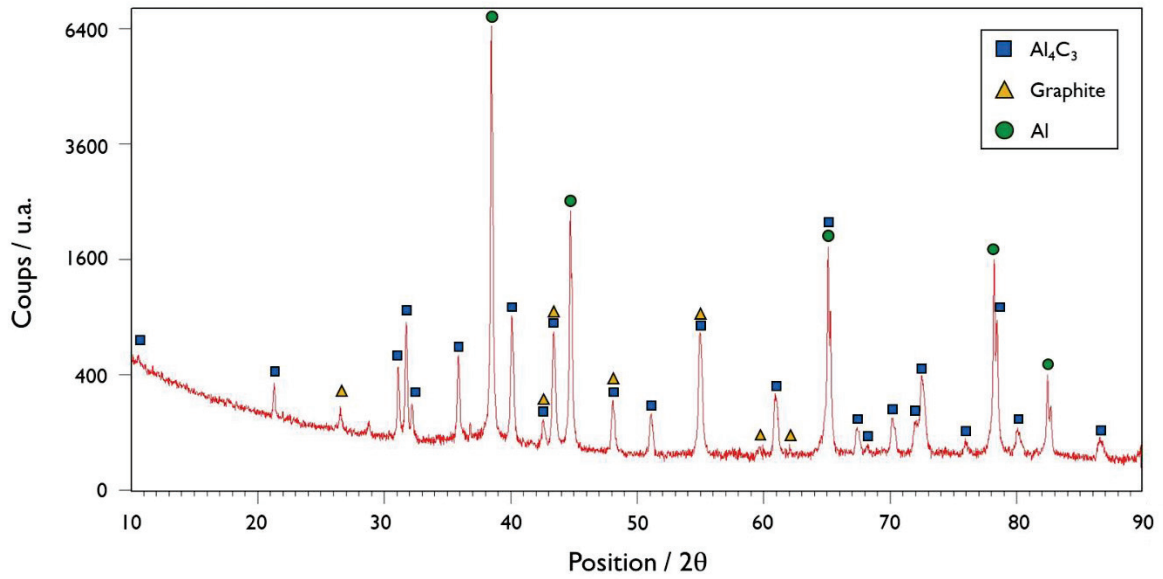


Figure V.5 – Diffractogramme d'un échantillon massif de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  synthétisé au four à arc à partir des éléments avant l'analyse thermique

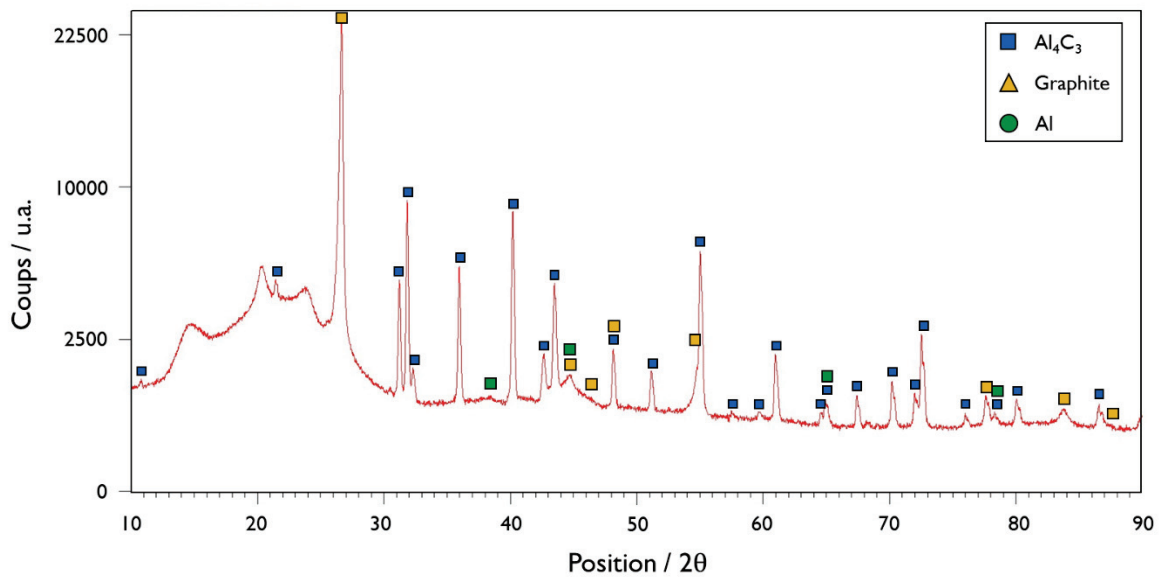


Figure V.6 – Diffractogramme de poudre de l'échantillon de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  synthétisé au four à arc à partir des éléments après l'analyse thermique. Les comptages non indexés observés entre 10 et 30 ° $2\theta$  sont dus à la présence d'un film de polyimide en Kapton servant à protéger l'échantillon de l'hydrolyse.



Il est important de noter que les résultats présentés sur la [Figure V.4](#) sont des résultats préliminaires obtenus durant la rédaction de ce manuscrit. Ces résultats sont actuellement en cours de correction par calibration en température de la géométrie du montage et du thermocouple utilisé en se basant sur les transformations invariantes eutectiques des binaires Pt-C (2011 K, 1738°C) et Cr-C (2099 K, 1826°C) ([Pearce et al., 2014](#)).

En l'absence de calibration, l'accident thermique attribué à la température de décomposition de  $Al_4C_3$  observé à 2445 K (2172°C) est sujet à des incertitudes provenant principalement de deux sources. La première correspond au vieillissement du thermocouple de type C utilisé pour les mesures pouvant engendrer une sous-évaluation de la température réelle de l'échantillon. La seconde est la différence de température entre le thermocouple de mesure inséré dans le doigt de gant en graphite situé au centre de l'échantillon et celle de l'échantillon lui-même.

Récemment, des analyses thermiques simples sur la phase  $Al_4C_3$  ont également été menées par Didier Chaussende dans un montage différent au laboratoire SIMaP ([Allam et al., 2018](#)). La température de décomposition du carbure a été mesurée à 2425 K (2152°C). Le montage a été calibré en se basant sur les transformations eutectiques Si-SiC, Co-C,  $Cr_7C_3$ - $Cr_3C_2$ ,  $Cr_3C_2$ -C et Nb-Nb<sub>2</sub>C, et une répétabilité dans les mesures de  $\pm 1$  K a été obtenue à 2573K (2000°C).

Ainsi, la nouvelle mesure effectuée par Didier Chaussende, confortée par les résultats préliminaires obtenus au LMI, discrédite la valeur de la température de décomposition la plus récente estimée à 2263 K (1990°C) ([Schuster, 1991](#)) et confirme les mesures de Gitlesen et al. ([Gitlesen et al., 1966](#)) et de Oden et al. ([Oden et al., 1987](#)) quant à une température de décomposition de  $Al_4C_3$  aux alentours de 2423 K (2150°C).

## V.1.2 Modélisation thermodynamique

### V.1.2.1 Choix des modèles thermodynamiques et des sous-systèmes

La description de l'énergie de Gibbs des éléments purs a été prise de la base de données SGTE (Dinsdale, 1991). Celles des phases du système Al-C autres que  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et que la phase liquide ont été récupérées de la base de données du COST507 (Ansara *et al.*, 1998).

La phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  a été modélisée comme un composé stœchiométrique et la description de son énergie de Gibbs exprimée par rapport à l'enthalpie de ses constituants dans leurs états standards de référence (cf. Section IV.1.1.2) est présentée Équation V.2.

$$G_m^{\text{Al}_4\text{C}_3} - 4H_{\text{Al}}^{\text{SER}} - 3H_{\text{C}}^{\text{SER}} = A + BT + CT \ln(T) + DT^2 + ET^{-1} + FT^3 \quad \text{Équation V.2}$$

La phase liquide a été modélisée comme une solution de substitution, l'aluminium et le carbone occupant le même et unique sous-réseau (Al, C) (cf. Section IV.1.1.3.2). L'énergie de Gibbs de la phase liquide a été modélisée suivant le Compound Energy Formalism (cf. Section IV.1.1.3.1) et la dépendance en composition du terme d'excès a été modélisée par une série de polynômes de Redlich-Kister (Redlich *et al.*, 1948) (cf. Section IV.1.1.3.2). Le terme de référence de l'énergie de Gibbs du liquide est explicité Équation V.3. Le terme d'excès et les paramètres d'interactions de la série de Redlich-Kister sont explicités Équation V.4, Équation V.5 et Équation V.6. Un paramètre d'interactions sous-régulier  ${}^1L_{\text{Al,C}}^{\text{Liq}}$  engendrant une asymétrie dans l'enthalpie de mélange (cf. Section IV.1.1.3.2) a été utilisé afin de prendre en compte la solubilité très faible du carbone dans l'aluminium jusqu'à environ 1900 K (1627°C) puis la soudaine augmentation observée avec la température au-delà de cette température comme discuté Section V.1.2.3.3.

$${}^{\text{ref}}G_m^{\text{Liq}} = x_{\text{Al}}G_{\text{Al}}^{\text{Liq}} + x_{\text{C}}G_{\text{C}}^{\text{Liq}} \quad \text{Équation V.3}$$

$${}^{\text{ex}}G_m^{\text{Liq}} = x_{\text{Al}}x_{\text{C}} \left( {}^0L_{\text{Al,C}}^{\text{Liq}} + {}^1L_{\text{Al,C}}^{\text{Liq}}(x_{\text{Al}} - x_{\text{C}}) \right) \quad \text{Équation V.4}$$

$${}^0L_{\text{Al,C}}^{\text{Liq}} = {}^0a_{\text{Al,C}} + {}^0b_{\text{Al,C}}T \quad \text{Équation V.5}$$

$${}^1L_{\text{Al,C}}^{\text{Liq}} = {}^1a_{\text{Al,C}} \quad \text{Équation V.6}$$

### V.1.2.2 Sélection des données et évaluation des paramètres, des incertitudes et des poids

Tout d'abord, les paramètres C, D, E et F de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ont été optimisés en utilisant les mesures de capacité thermique effectuées par Furukawa et al. (Furukawa *et al.*, 1965) et celles effectuées par DSC dans le cadre de cette étude (cf. Section V.1.1.1.3) ainsi que les incréments enthalpiques mesurés par Furukawa et al. (Furukawa *et al.*, 1965) et Binford et al. (Binford *et al.*, 1967). Toutes ces données sont en très bon accord (cf. Section II.4.2.2 et Section V.1.1.1.3) et seules les données issues des calculs DFT dans l'approximation quasi-harmonique ont été écartées étant donné que les effets anharmoniques, non pris en compte, induisent une déviation par rapport aux données mesurées par DSC à partir d'environ 500 K (227°C) (cf. Section V.1.1.1.3). Afin de décrire de façon satisfaisante la capacité thermique de la phase, celle-ci a été décrite sur quatre plages de températures. L'intérêt principal d'utiliser plusieurs plages est de diminuer le nombre de paramètres utilisés pour chacune des plages (cf. Section IV.1.1.2). Les deux premières plages de 18 à 298.15 K (-255 – 0°C) ont permis de prendre en compte les mesures aux basses températures de Furukawa et al. (Furukawa *et al.*, 1965). La troisième plage de 298.15 à 800 K (0 – 527°C) détermine le domaine où la capacité thermique varie de façon non linéaire avec la température et où les paramètres ont été optimisés avec tous les jeux de données décrits ci-dessus. Enfin, la quatrième plage de 800 à 3000 K (527 – 2727°C) correspond au domaine où la capacité thermique évolue de façon pratiquement linéaire avec la température. Par conséquent, les termes E et F qui induisent une dépendance en  $T^{-2}$  et  $T^2$  de la capacité thermique (cf. Section IV.1.1. 2, Équation IV.7) sont alors limités ce qui permet d'éviter que la capacité thermique diverge dans la gamme des très hautes températures où aucune mesure n'est disponible. En effet, les termes E et F n'ont en pratique pas été nécessaires pour obtenir un fit satisfaisant des données disponibles dans cette gamme de température. Une raison supplémentaire derrière le choix d'une jonction à 800 K (527°C) est que la capacité thermique de la phase a été mesurée dans le cadre de cette étude jusqu'à 871 K (598°C), la température de 800 K ayant alors été sélectionnée puisque les mesures disponibles avant et après cette limite permettent d'ancrer la capacité thermique de chaque côté de la jonction.

Dans un second temps, le paramètre B de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  a été optimisé en utilisant l'entropie standard de formation déterminée expérimentalement par Saba et al. (Saba et al., 1962). La continuité de l'entropie à la jonction à 800 K (527°C) a été assurée en utilisant la fonction alors définie sur la troisième plage de température, le paramètre A n'influant pas sur l'entropie. La même logique s'applique pour les autres jonctions.

Ensuite, le paramètre A de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  a été optimisé en se basant sur l'enthalpie de formation déterminée par les calculs DFT dans le cadre de ce travail (Section V.1.1.1.4). Cette valeur a été jugée plus fiable que les données expérimentales issues de la littérature qui présentent une très forte dispersion (cf. Section II.4.2.1). Elle a également l'avantage d'être cohérente avec l'enthalpie de formation de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  déterminée dans les mêmes conditions (cf. Section V.2.1.1.6) dans l'optique de la modélisation du ternaire Al-C-Mg (cf. Section V.2.2). La continuité de l'enthalpie aux jonctions a été assurée de la même manière que pour l'entropie.

Dans une dernière étape certains paramètres ont été optimisés conjointement dans le but de permettre aux données les plus incertaines d'être réévaluées toutes ensemble. Une des forces de la méthode CALPHAD réside dans le fait qu'un jeu de données incohérent avec le reste est très rapidement mis en évidence, et cette étape permet donc de parvenir à une cohérence globale parmi les données et peut être vue comme une forme de correction. Cette étape se base sur une approche différente de l'ultime étape parfois recommandée par les évaluateurs où toutes les données et tous les paramètres seraient optimisés ensembles afin de diminuer la somme des moindres carrés. Bien que des incertitudes aussi raisonnables que possible aient été sélectionnées pour chacune des données, l'objectif ici est de ne faire varier que les données jugées les plus incertaines pour que l'optimisation tranche, dictée par la cohérence de l'ensemble, et de ne pas toucher à celles jugées les plus robustes dont la ré-optimisation ne conduirait qu'à une simple diminution de la somme des moindres carrés.

Dans cette optique, les paramètres d'interactions dans le liquide ont été optimisés avec les paramètres A, B, C et D de la dernière plage de température de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , les paramètres E et F de cette plage étant nuls. Il est cependant important de noter deux choses. D'une part, un poids important a été attribué à l'entropie de formation et la présence du paramètre B dans cette dernière étape permet donc justement que cette

valeur ne change pas. Par conséquent, cette dernière étape ne remet pas en question l'entropie standard de formation, ni d'ailleurs la capacité thermique de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  aux températures inférieures ou égales à 800 K (527°C). D'autre part, les paramètres A et B des autres plages de température ont dans un second temps été ré-optimisés plage par plage afin d'assurer la continuité des fonctions thermodynamiques S et H de la phase. Ainsi, les données réellement remises en question lors de cette étape sont l'enthalpie standard de formation, la température de décomposition et la capacité thermique au-delà de 800 K (527°C) de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ainsi que les données relatives au liquidus Al-C. La raison derrière cette optimisation conjointe est que contrairement à l'entropie standard de formation ou bien à la capacité thermique de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  solidement établies par plusieurs jeux cohérents jusqu'à 871 K (598°C), les autres données sont jugées moins robustes ou bien sont relatives aux équilibres entre phases. Pour ce qui est de la solubilité du carbone dans le liquide, il est rappelé que deux tendances se dégagent dans la littérature au-delà de 2400 K (2127°C) et les mesures de solubilité du carbone dans l'aluminium liquide effectuées par Simensen (Simensen, 1989), Oden et al. (Oden et al., 1987) et Ginsberg et al. (Ginsberg et al., 1965) ont été sélectionnées suite à une revue critique de la littérature (cf. Section II.4.3.1). Pour ce qui est de la température de décomposition de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , la mesure effectuée par Allam et Chaussende (Allam et al., 2018) à 2425 K (2152°C) a été utilisée (cf. Section V.1.1.2.1). Étant donné que les mesures d'incrément enthalpiques s'arrêtent à 1774 K (1501°C), la capacité thermique de la phase est inconnue au-delà de cette température d'où l'optimisation des paramètres C et D de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  en se basant sur les mesures d'incrément enthalpiques de Furukawa et al. (Furukawa et al., 1965) et Binford et al. (Binford et al., 1967) ainsi que les mesures de la capacité thermique par DSC effectuées de 800 à 871 K (527 – 598°C) dans le cadre de cette étude. Enfin, l'enthalpie de formation déterminée par les calculs DFT a été sélectionnée lors de cette dernière étape car même si elle est préférée aux données expérimentales, elle est également assortie d'une incertitude inhérente aux calculs DFT.

Les incertitudes sélectionnées lors de l'optimisation du binaire Al-C sont présentées sur la Table V.4. Une incertitude sur l'enthalpie standard de formation déterminée par le calcul DFT jugée raisonnable a été assignée dans l'idée de ne pas s'écarter outre mesure de ces valeurs dans tout le processus d'optimisation du ternaire Al-C-Mg afin de garder une certaine cohérence d'ensemble. Les incertitudes sur les mesures

calorimétriques ont été suggérées par Benigni et al. (Benigni *et al.*, 2017). Les incertitudes sur les mesures de capacité thermique par DSC réalisées dans le cadre de cette étude ont été estimées par Benigni et al. (Benigni *et al.*, 2016). Pour les mesures de solubilité du carbone dans l'aluminium liquide à basse température ( $T < 1275$  K ( $1002^{\circ}\text{C}$ )), les incertitudes sur la température et sur la composition ont été estimées par Simensen (Simensen, 1978, 1989). Pour les mesures de solubilité du carbone dans l'aluminium liquide à haute température ( $T > 1973$  K ( $1700^{\circ}\text{C}$ )) l'incertitude sur la composition a été estimée par Oden et al. (Oden *et al.*, 1987). Les incertitudes sur la température estimées par les auteurs quant à ces mesures ont été jugées insuffisantes compte tenu des sources d'incertitudes (cf. Section II.4.3.1.2) et des incertitudes plus grandes leurs ont été assignées.

Table V.4 – Incertitudes utilisées lors de l'optimisation du binaire Al-C

Réf	Donnée	Incertitude
PisTBP	$\Delta_f H_{298}(\text{Al}_4\text{C}_3)$ – Calculs DFT	$\pm 1$ kJ/mole d'atomes
Sab62	$\Delta_f S_{298}(\text{Al}_4\text{C}_3)$ – Calorimétrie adiabatique	$\pm 0.5$ %
Fur65	Capacité thermique – Calorimétrie adiabatique	$\pm 0.5$ %
PisTBP	Capacité thermique – DSC	$\pm 2.5$ %
Fur65	Incréments enthalpiques – Calorimétrie de chute	$\pm 1$ %
Bin67		
Sim89	Liquidus $T < 1275$ K ( $1002^{\circ}\text{C}$ )	$T \pm 4$ K, $x_C \pm 8$ %
Gin65	Liquidus $T > 1973$ K ( $1700^{\circ}\text{C}$ )	$T \pm 2$ %, $x_C \pm 5$ %
Ode87		
All18	Temp. de décomposition de $\text{Al}_4\text{C}_3$ – Analyse thermique	$T \pm 20$ K

Les poids pour les données expérimentales ont par défaut été assignés à 1. Cependant, deux cas de figure se sont présentés où ceux-ci ont dû être modifiés et les poids alors assignés sont présentés Table V.5.

D'une part, lors de l'optimisation de la capacité thermique de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  les mêmes paramètres sont optimisés en se servant de deux types de données expérimentales différentes, soit les incréments enthalpiques dont la dérivation conduit à la capacité thermique et les mesures directes de  $C_p$ . Or, les mesures d'incrément enthalpiques

peuvent être vues comme des mesures discrètes obtenues sur des échantillons différents tous les 100 K environ par rapport aux mesures de  $C_p$  qui sont obtenues pour un seul et même échantillon tous les 2 K dans le cadre de ce travail par exemple. Afin d'éviter que les mesures de capacité thermique ne prennent alors complètement le pas sur les mesures d'incrément enthalpiques dont l'incertitude n'est pourtant pas nécessairement plus importante, le poids attribué aux mesures de capacité thermique a été diminué de telle sorte à ce que le nombre de mesures de  $C_p$  par Kelvin soit équivalent à celui des incréments enthalpiques. Ce processus a été réalisé séparément sur chaque plage de température.

D'autre part, lors de l'optimisation conjointe des paramètres d'interactions du liquide et des paramètres A, B, C et D de  $Al_4C_3$ , le liquidus était reproduit très fidèlement en comparaison de la température de décomposition et de l'enthalpie de formation de  $Al_4C_3$ . Ceci est notamment dû au fait que 26 mesures de liquidus sont disponibles parmi les deux jeux de données retenus contre seulement 2 mesures pour l'enthalpie de formation et la température de décomposition. Un poids inférieur à 1 a donc été attribué aux données relatives au liquidus afin d'obtenir un résultat global plus satisfaisant. La principale conséquence de ce choix est l'obtention d'un liquidus moins riche en carbone avant la décomposition péritectique de  $Al_4C_3$ . Le liquidus tend alors pour  $T < 2383$  K ( $2110^\circ\text{C}$ ) vers un compromis entre les mesures sélectionnées de Oden et al. (Oden *et al.*, 1987) et Ginsberg et al. (Ginsberg *et al.*, 1965) et les données de Gjerstad (Gjerstad, 1968). Si ces dernières ont été écartées à cause d'un changement soudain de tendance à partir de la température de 2450 K ( $2177^\circ\text{C}$ ) (cf. Section II.4.3.1.2), elles présentent un accord raisonnable avec les autres jeux de données en dessous de cette température. De plus, est rappelé que la principale incertitude sur la mesure de la composition en carbone présent dans le liquide a pour effet d'entraîner une surestimation de celle-ci (cf. Section II.4.3.1.2). Ce résultat final a donc été jugé dans l'ensemble plus satisfaisant, puisque le liquidus ainsi obtenu est cohérent avec les résultats de la littérature et reste inclus dans les incertitudes des données sélectionnées. Il convient de noter que ceci n'a pas d'influence sur le liquidus à basse température mesuré par Simensen (Simensen, 1989) tant que celui-ci garde un poids similaire au liquidus haute température.

Table V.5 – Cas particulier où un poids différent de 1 a été sélectionné lors de l'optimisation du binaire Al-C

Paramètres optimisés	Donnée (Réf)	Poids
C, D, E et F (298.15 – 800 K) (0 – 527°C)	Capacité thermique (PisTPB)	0.49
	Capacité thermique (Fur65)	0.55
	Incréments enthalpiques (Fur65)	1
	Incréments enthalpiques (Bin67)	1
A, B, C, D (800 – 3000 K) (527 – 2727°C)	Entropie std de formation extrapolée à 800 K	3
	Capacité thermique (PisTPB)	0.42
	Incréments enthalpiques (Fur65)	1
	Incréments enthalpiques (Bin67)	1
et $^0a_{Al,C}$ $^0b_{Al,C}$ $^1a_{AlC}$ (298.15 – 3000 K) (0 – 2727°C)	Liquidus (Sim89, Gin65, Ode87)	0.55
	Temp. de décomposition de $Al_4C_3$ (All18)	1
	$\Delta_f H_{298}(Al_4C_3)$ (PisTBP)	1



### V.1.2.3 Résultats de la modélisation

#### V.1.2.3.1 Incréments enthalpiques et capacité thermique de $\text{Al}_4\text{C}_3$

Les incréments enthalpiques calculés suite à la modélisation du système Al-C (Defrennes *et al.*, TBP) sont présentés en regard des résultats de la littérature (Furukawa *et al.*, 1965; Binford *et al.*, 1967) et de la modélisation de Gröbner *et al.* (Gröbner *et al.*, 1995, 1996) sur la Figure V.7. L'accord avec les données de la littérature est très satisfaisant. Un zoom sur le point expérimental le plus haut en température permet d'appréhender la position du fit par rapport aux barres d'erreurs trop petites pour être distinguées à pleine échelle. Le fit obtenu dans cette étude est plus satisfaisant que celui issu de la modélisation de Gröbner *et al.* (Gröbner *et al.*, 1995, 1996), et il est similaire à celui issu des modélisations de Qiu *et al.* (Qiu *et al.*, 1994) et de Ohtani *et al.* (Ohtani *et al.*, 2004). Par souci de clarté les résultats de ces deux dernières modélisations ne figurent donc pas sur la Figure V.7 au même titre que le fit des incréments par rapport à une température de référence de 273 K de Gröbner *et al.* (Gröbner *et al.*, 1995, 1996).

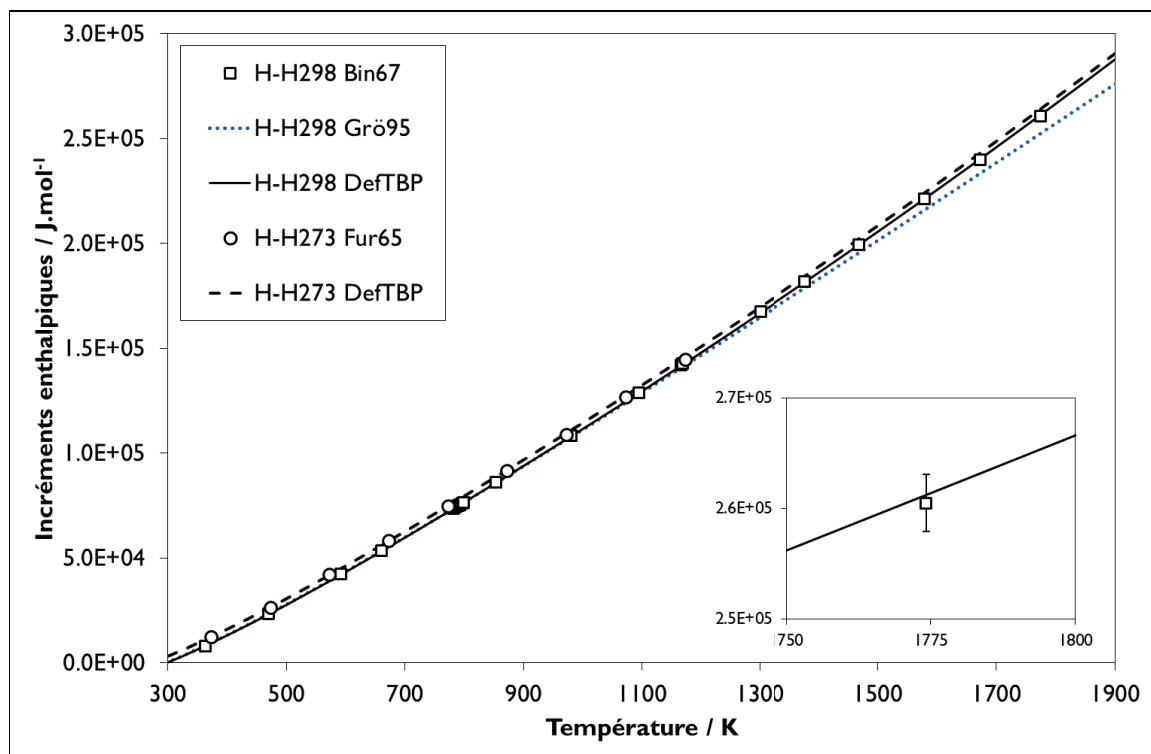


Figure V.7 – Incréments enthalpiques de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  calculés suite à la modélisation du système Al-C comparés aux résultats de la littérature et de la précédente modélisation de Gröbner *et al.* (Gröbner *et al.*, 1995, 1996)

La capacité thermique calculée suite à la modélisation du système Al-C (Deffrennes *et al.*, TBP) est présentée en regard des résultats expérimentaux de la littérature (Furukawa *et al.*, 1965) et de cette étude ainsi que ceux issus des précédentes modélisations du système (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995; Ohtani *et al.*, 2004) sur la Figure V.8. Le fit obtenu est en très bon accord avec les données expérimentales et prend en compte les données mesurées par Furukawa *et al.* (Furukawa *et al.*, 1965) à basse température jusqu'à 18 K. Ces résultats sont comparables à ceux de Qiu *et al.* (Qiu *et al.*, 1994) et de Ohtani *et al.* (Ohtani *et al.*, 2004), et s'écartent de ceux de Gröbner *et al.* (Gröbner *et al.*, 1995, 1996) à partir d'environ 900 K (627°C) comme ceci a déjà été constaté pour les incréments enthalpiques. Il faut noter que les incréments enthalpiques issus de la littérature (Furukawa *et al.*, 1965; Binford *et al.*, 1967) sont en très bon accord avec les nouvelles mesures de capacité thermique réalisées par DSC dans cette étude. Ceci explique pourquoi les précédentes modélisations du système (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995; Ohtani *et al.*, 2004) fittent ces données de manière tout à fait satisfaisante.

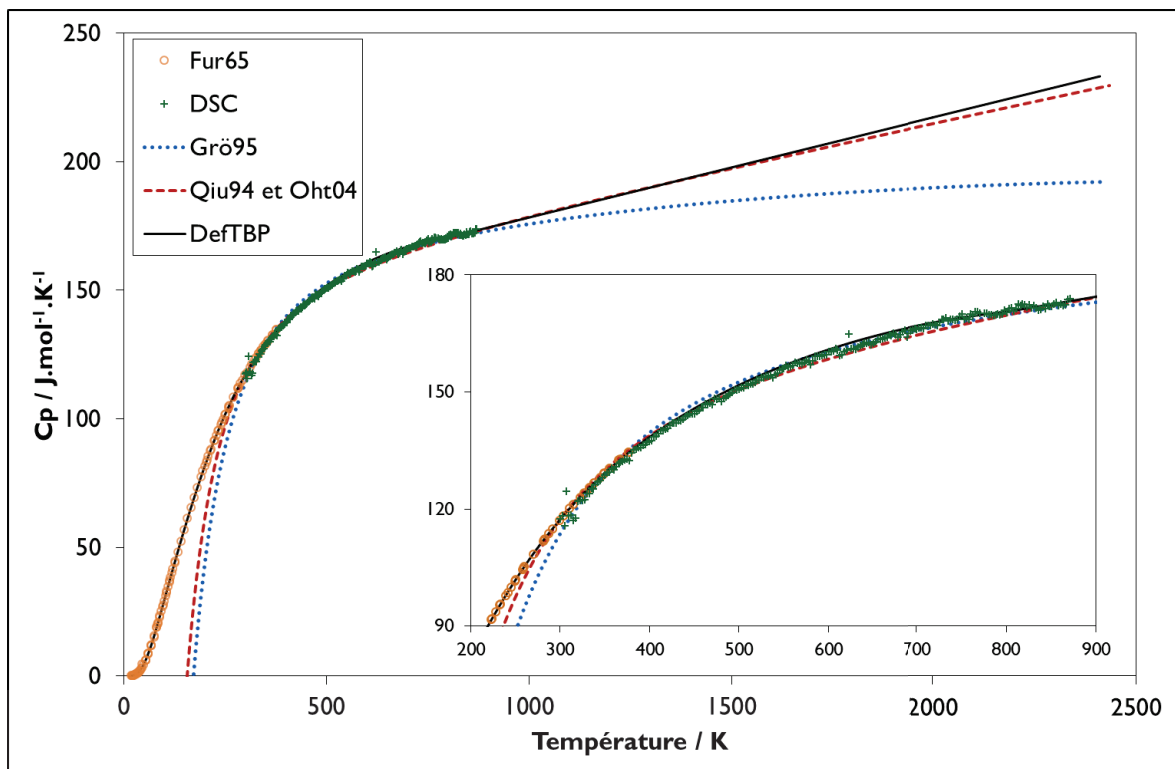


Figure V.8 – Capacité thermique de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  calculée suite à la modélisation du système Al-C comparée aux résultats de la littérature et des précédentes modélisations

### V.1.2.3.2 Entropie et enthalpie standard de formation de $\text{Al}_4\text{C}_3$

L'entropie et l'enthalpie standard de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  calculées suite à la modélisation sont présentées en regard des résultats expérimentaux de la littérature (Saba *et al.*, 1962) et de cette étude ainsi que ceux issus des précédentes modélisations du système (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995; Ohtani *et al.*, 2004) sur la Table V.6.

L'entropie standard de formation calculée est en parfait accord avec la valeur de Saba et Furukawa (Saba *et al.*, 1962) et elle est comparable aux résultats des précédentes modélisations.

L'enthalpie standard de formation calculée est 1.4 kJ/mole d'atomes plus négative que la valeur obtenue par le calcul DFT. Cet écart pourrait provenir des descriptions unaires de l'aluminium et du carbone liquide. L'enthalpie calculée reste cependant sensiblement moins exothermique que les résultats des précédentes modélisations de 3 kJ/mole d'atomes environ. L'accord obtenu avec les mesures de pression d'équilibre présentées Figure V.9 est satisfaisant. Le fait que les pressions mesurées par Plante *et al.* (Plante *et al.*, 1966) et Meschi *et al.* (Meschi *et al.*, 1959) soient moins importantes que celles calculées peut s'expliquer par la possible formation d'une couche de graphite à la surface des échantillons faisant office de barrière de diffusion à l'aluminium gazeux et conduisant à une sous-estimation de la pression comme proposé par Rinehart *et al.* (Rinehart *et al.*, 1980) (cf. Section II.4.2.2.2).

Table V.6 – Entropie et enthalpie standard de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  calculées suite à la modélisation du système Al-C comparées aux résultats de la littérature, aux calculs DFT menés dans cette étude et aux précédentes modélisations

Référence	Méthode	$\Delta_f S_{298}(\text{Al}_4\text{C}_3)$ / J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_{298}(\text{Al}_4\text{C}_3)$ / kJ.mole d'atomes <sup>-1</sup>
Sab62	Expérimental	89.1	-
PisTBP	Calcul DFT	88.9	-26.2
Qiu94	Modélisation thermodynamique	87.4	-29.6
Grö95		89.0	-31.5
Oth04		87.0	-29.6
DefTBP		89.1	-27.6

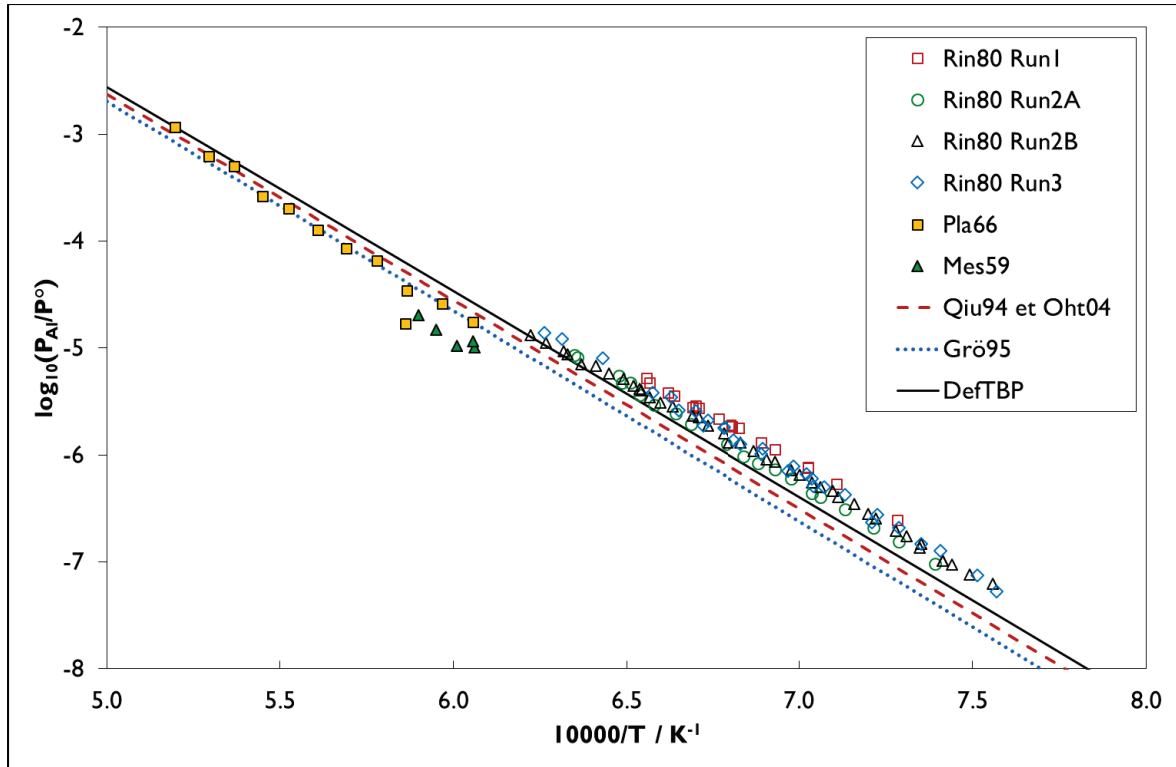


Figure V.9 – Pression d'équilibre de Al au-dessus de  $Al_4C_3$  calculée suite à la modélisation du système Al-C comparée aux résultats de la littérature des précédentes modélisations

### V.1.2.3.3 Le diagramme de phase Al-C

Le diagramme de phase Al-C obtenu suite à la modélisation du système est présenté en regard des données relatives aux équilibres entre phases (Baur *et al.*, 1934; Stroup, 1964; Ginsberg *et al.*, 1965; Gitlesen *et al.*, 1966; Gjerstad, 1968; Oden *et al.*, 1987) sur la Figure V.10. Les symboles pleins correspondent aux données sélectionnées pour l'optimisation des paramètres (cf. Section V.1.2.2). L'accord entre les résultats de la modélisation et le liquidus expérimental est satisfaisant, celui-ci se situant avant la température de 2383 K (2110°C) entre les données de Ginsberg *et al.* (Ginsberg *et al.*, 1965) et Oden *et al.* (Oden *et al.*, 1987) et celles de Gjerstad (Gjerstad, 1968). La température de décomposition de  $Al_4C_3$  obtenue de 2411 K (2138°C) est en bon accord avec la température de 2425 K (2152°C) déterminée par Allam et Chaussende (Allam *et al.*, 2018) ainsi qu'avec les résultats obtenus avec par analyse thermique dans la littérature de 2429 K (2156°C) (Oden *et al.*, 1987) et de 2408 K (2135°C) (Gitlesen *et al.*, 1966).

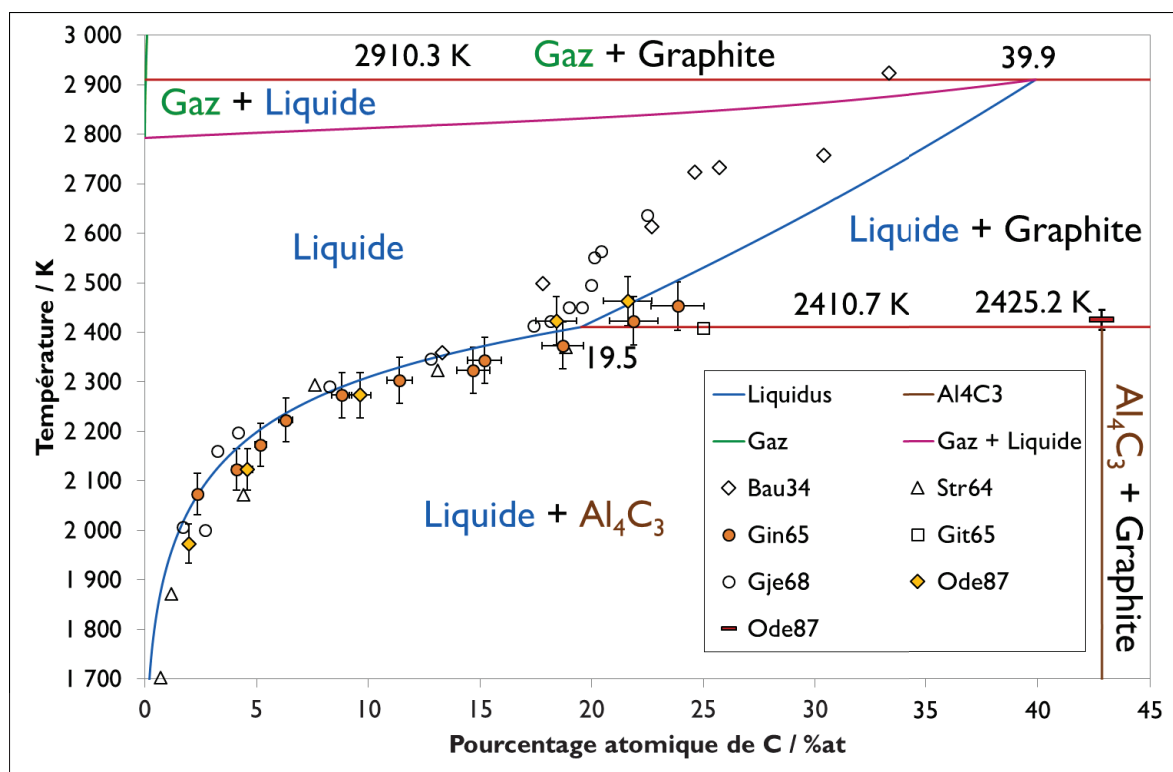


Figure V.10 – Le diagramme de phase Al-C issu de la modélisation thermodynamique comparé avec les données diagrammatiques issues de la littérature

Le liquidus et la température de décomposition de  $Al_4C_3$  obtenus suite à la modélisation sont comparés avec les résultats des précédentes modélisations du système (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995; Ohtani *et al.*, 2004) et avec les valeurs issues de la littérature (Baur *et al.*, 1934; Stroup, 1964; Ginsberg *et al.*, 1965; Gitlesen *et al.*, 1965; Gjerstad, 1968) sur la Figure V.11. Une pleine échelle est représentée pour l'axe des abscisses afin de mettre en avant l'intérêt d'intégrer un paramètre d'interaction sous-régulier pour fitter le liquidus expérimental sélectionné de façon satisfaisante. En effet, la brusque augmentation de la solubilité de C dans Al à partir de 2300 K suite à un liquidus très raide à plus basse température est alors bien apparente. Les liquidus calculés par Qiu *et al.* (Qiu *et al.*, 1994) et Ohtani *et al.* (Ohtani *et al.*, 2004) apparaissent comme étant moins satisfaisant puisque ceux-ci ne passent que par les valeurs les plus pauvres en carbone aux températures les plus hautes (Baur *et al.*, 1934; Gjerstad, 1968) écartées suite à une revue critique de la littérature (cf. Section II.4.3.1) et par celles les plus riches à plus basse température. Elles ne reproduisent donc pas la tendance observée par Ginsberg *et al.* (Ginsberg *et al.*, 1965) qui a été retenue dans la présente évaluation.

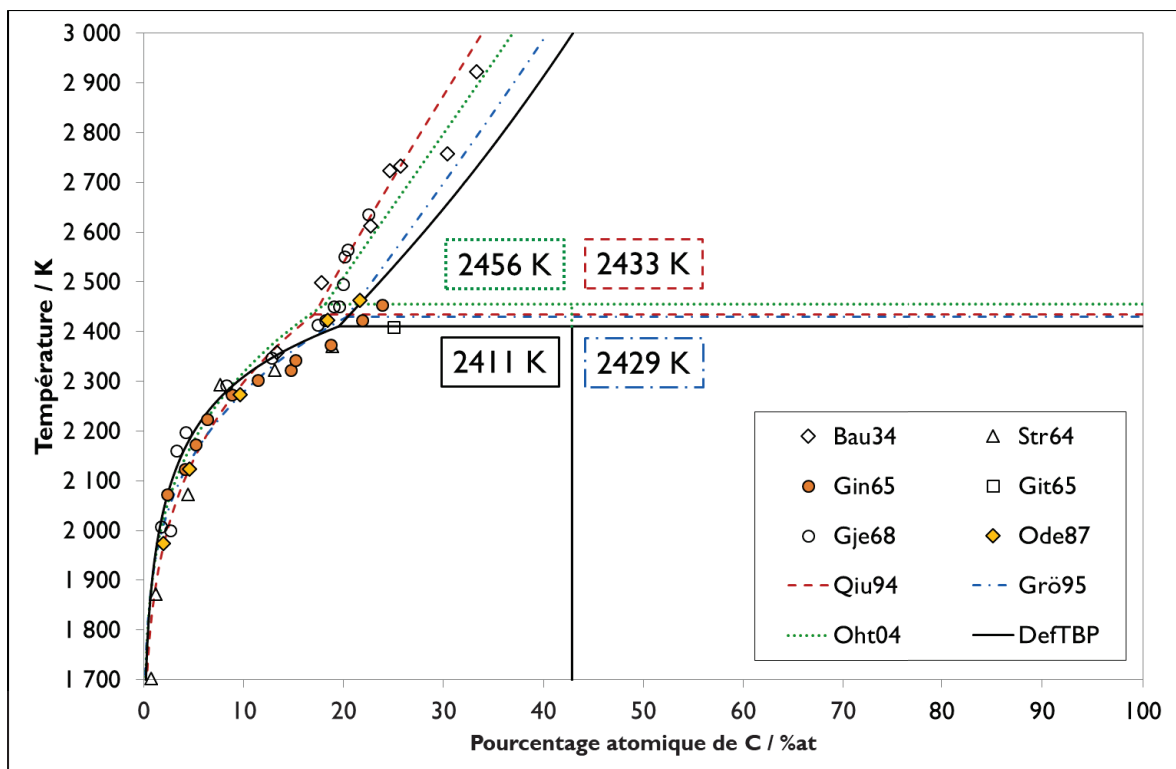


Figure V.11 – Liquidus et température de décomposition de  $Al_4C_3$  selon les différentes modélisations du système Al-C

Enfin, le liquidus optimisé (Deffrennes *et al.*, TBP) est comparé à basse température aux mesures de Simensen (Simensen, 1989) ainsi qu'aux résultats des précédentes modélisations du système (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995; Ohtani *et al.*, 2004) sur la Figure V.12. Le résultat obtenu dans le cadre de cette étude est satisfaisant tout comme les résultats de la modélisation de Qiu et al. (Qiu *et al.*, 1994).

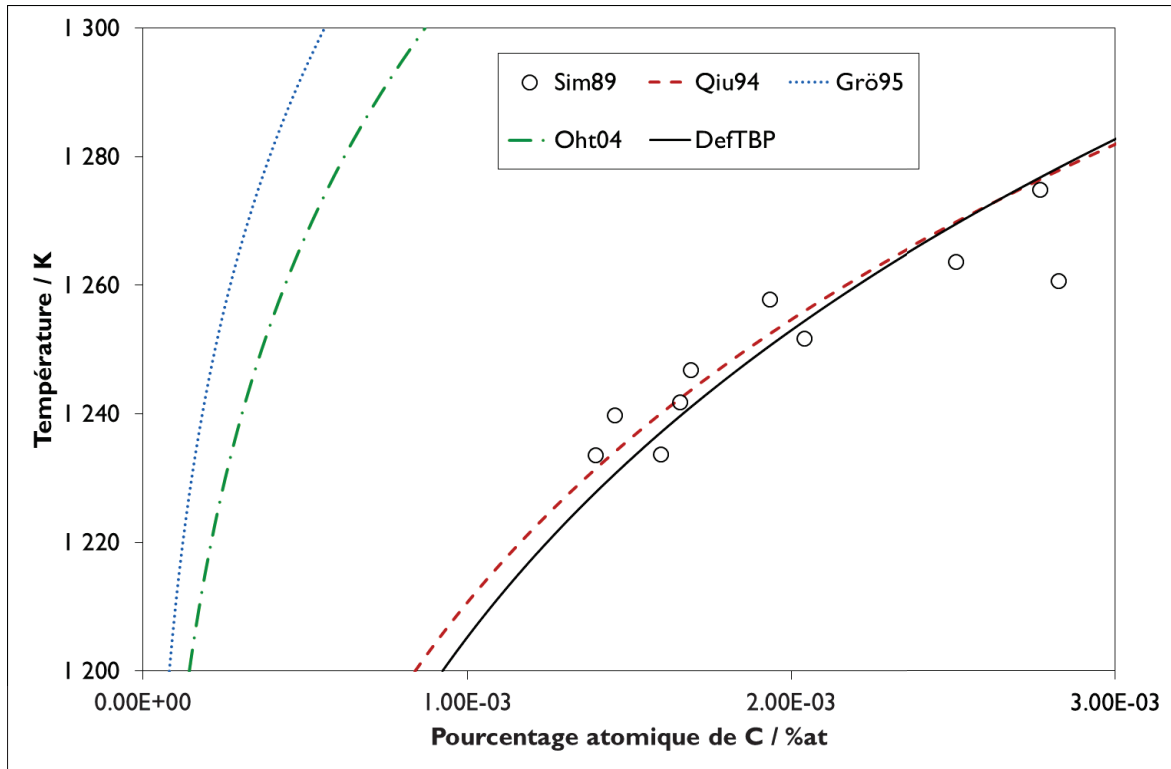


Figure V.12 – Liquidus à basse température selon les différentes modélisations du système Al-C comparé aux données issues de la littérature

### V.1.2.3.4 Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques obtenus suite à la modélisation de la phase liquide et de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  sont présentés en comparaison de ceux issus des précédentes modélisation (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995; Ohtani *et al.*, 2004) sur la Table V.7. Les résultats nouvellement obtenus dans le cadre de cette étude apparaissent en gras. Il est précisé que la jonction entre la première et la seconde plage de température de l'énergie de Gibbs de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  est effectuée à 298.15 K mais qu'elle est notée à 298 K sur la table par souci d'espace.

Table V.7 – Paramètres thermodynamiques du système Al-C donnés sous la forme  $A + BT + C\ln(T) + DT^2 + ET^{-1} + FT^3$  en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

Terme	Réf.	A	B	C	D.10 <sup>3</sup>	E.10 <sup>-6</sup>	F.10 <sup>6</sup>
$G_m^{\text{Al}_4\text{C}_3}$ 4H <sup>SER</sup> <sub>Al</sub> 3H <sup>SER</sup> <sub>C</sub>	Qiu94	-265234	+939.726	-148.735	-16.73361	+1.86	+3.6.10 <sup>-4</sup>
	Grö95	-286001	+1030.273	-161.709	-11.5228	+2.45	+0.7
	Oht04	-265237.816	+938.2003131	-148.7408	-16.72941	+1.8639755	-6.53485.10 <sup>-5</sup>
	<b>DefTBP 18-60</b>	<b>-209609.2</b>	<b>+11.74423</b>	<b>-3.98514</b>	<b>+137.0076</b>	<b>+139.4</b>	<b>-987.67</b>
	<b>DefTBP 60-298K</b>	<b>-207459.8</b>	<b>-199.2384</b>	<b>+47.03837</b>	<b>-413.864</b>	<b>-0.0171756</b>	<b>+156.251</b>
	<b>DefTBP 298-800K</b>	<b>-237336.07</b>	<b>+643.8029</b>	<b>-100.6823</b>	<b>-83.9832</b>	<b>+1.133215</b>	<b>+15.8781</b>
	<b>DefTBP 800- 3000K</b>	<b>-240446.3</b>	<b>+866.8532</b>	<b>-139.40526</b>	<b>-19.4607</b>	-	-
${}^0L_{\text{Al,C}}^{\text{L}}$	Qiu94	-4426	-11.1007				
	Grö95	+40861.02	-33.21138				
	Oht04	+29910	-25.586				
	<b>DefTBP 298- 3000K</b>	<b>-48892</b>	<b>+1.15</b>				
${}^1L_{\text{Al,C}}^{\text{L}}$	Qiu94	-	-				
	Grö95	-	-				
	Oht04	-	-				
<b>DefTBP 298- 3000K</b>	<b>+32543</b>	<b>-</b>					

Il est très intéressant de constater les différences entre les modélisations du système Al-C quant aux descriptions des interactions entre Al et C dans la phase liquide.



L'enthalpie de mélange de Al et de C dans la phase liquide calculée selon l'Équation V.7 est pour la présente modélisation thermodynamique ainsi que pour les précédentes (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995; Ohtani *et al.*, 2004) présentée sur la Figure V.13. Bien qu'il soit délicat de donner du sens aux paramètres d'interaction au-delà d'une description régulière, l'enthalpie de mélange négative obtenue dans cette étude peut être grossièrement interprétée par des interactions attractives entre Al et C dans le liquide. Selon la modélisation de Qiu et al. (Qiu *et al.*, 1994) l'enthalpie de mélange est proche de 0, et selon Gröbner et al. (Gröbner *et al.*, 1995) ainsi que Ohtani et al. (Ohtani *et al.*, 2004) l'enthalpie de mélange est positive, témoignant alors d'interaction répulsives entre les éléments dans le liquide. Les résultats de cette étude portent donc plus de sens physique. En effet, en considérant le fait que l'aluminium et le carbone s'associent pour former la phase  $Al_4C_3$  stable jusqu'à environ 2400 K (2127°C) il est possible de supposer des interactions attractives entre les deux éléments.

$$H_{Al,C}^{Liq} - H_{Al}^{Liq} - H_C^{Liq} = x_{Al}x_c({}^0a_{Al,C} + {}^1a_{Al,C}(x_{Al} - x_c)) \text{ Équation V.7}$$

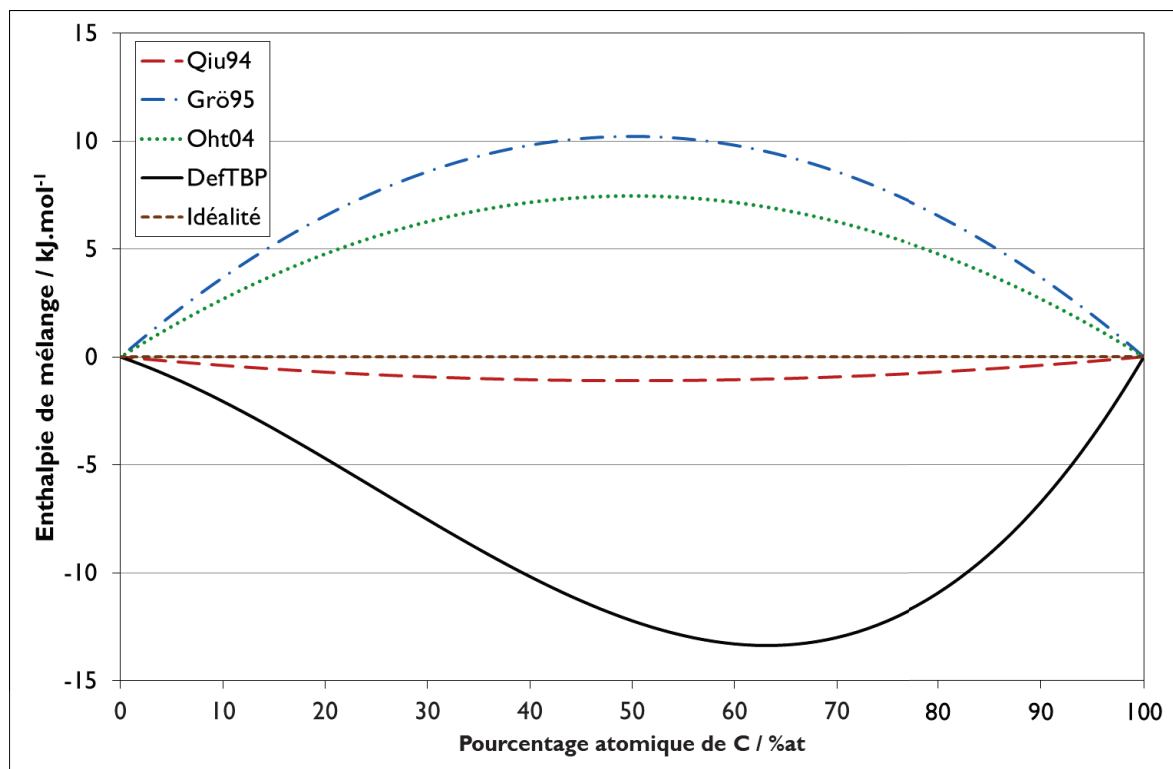


Figure V.13 – Enthalpie de mélange de Al et de C dans le liquide selon les différentes modélisations du système Al-C

L'entropie de mélange de l'aluminium et du carbone dans la phase liquide calculée selon l'Équation V.8 est pour la présente modélisation thermodynamique ainsi que pour les précédentes (Qiu *et al.*, 1994; Gröbner *et al.*, 1995; Ohtani *et al.*, 2004) présentée sur la Figure V.14. Toutes les précédentes modélisations s'écartent de l'idéalité, Gröbner *et al.* (Gröbner *et al.*, 1995) aboutissant notamment des valeurs environ deux fois plus importante que l'entropie configurationnelle. Ces valeurs élevées pourraient témoigner par exemple de phénomènes d'ordre à courte distance dans le liquide, ce qui est plus commun dans les liquides ioniques que métalliques et ce qui est habituellement pris en compte par d'autres modèles que celui utilisé. Les résultats de cette étude se situent très proches de l'idéalité, ce qui semble plus raisonnable puisque ceci témoigne d'une répartition statistique de Al et de C dans le liquide.

$$S_{Al,C}^{Liq} - S_{Al}^{Liq} - S_C^{Liq} = -R(x_{Al} \ln(x_{Al}) + x_C \ln(x_C)) - x_{Al}x_C {}^0b_{Al,C} \quad \text{Équation V.8}$$

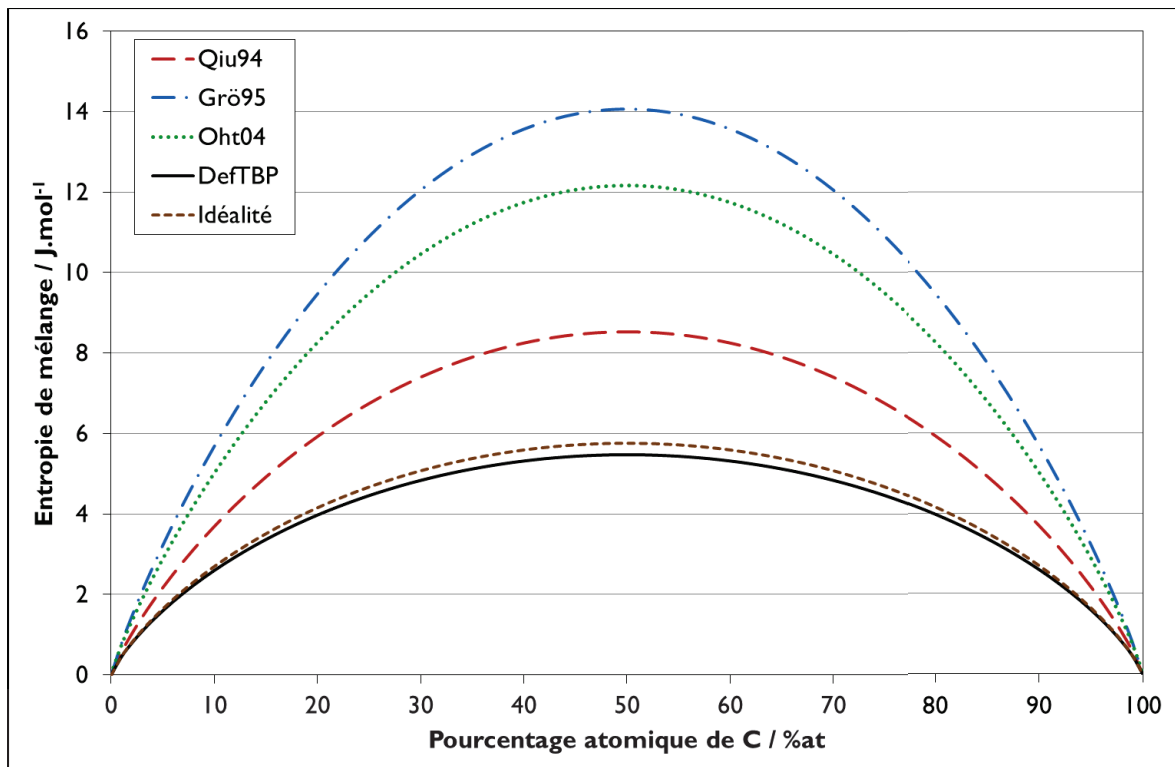


Figure V.14 – Entropie de mélange de Al et de C dans le liquide selon les différentes modélisations du système Al-C

## V.2 Le système ternaire Al-C-Mg

### V.2.1 Résultats expérimentaux

#### V.2.1.1 Données relatives à la phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>

##### V.2.1.1.1 Synthèse de la phase

Il est rappelé que le carbure ternaire existe sous deux formes polymorphiques (cf. [Section II.5. 1](#)) et que ces synthèses sont escomptées conduire à la variété dite T2, stable pour des températures supérieures à 1000 K (727°C) ([Bosselet \*et al.\*, 1998](#)).

La phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> a été synthétisée à 1273±5 K (1000±5°C) (cf. [Section III.6.3.1](#)) pendant 240 heures à partir d'échantillons de composition 70Mg – 19Al – 11C %m (cf. [Section III.1](#)) scellés dans des creusets en Ta (cf. [Section III.4](#)) disposés au sein d'ampoules en quartz elles-mêmes scellées (cf. [Section III.3.6](#)).

La microstructure résultante des synthèses est caractérisée par des cristaux stœchiométriques de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> obtenus au sein d'une matrice de composition 97.7Mg – 2.3Al %m avec la présence de graphite à l'interface entre les carbures et la matrice et quelques particules de MgO. Une microstructure typique obtenue par imagerie MEB (cf. [Section III.7.1](#)) est présentée [Figure V.15](#). Les phases ont été caractérisées en EDS en utilisant des standards de Al, de Mg et de carbone vitreux (cf. [Section III.7.1](#)) et les résultats sont présentés [Table V.8](#). Les résultats pour la composition de la phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> sont en très bon accord avec sa stœchiométrie comme ceci avait été observé à 1000 K (727°C) par [Viala \*et al.\*, 2000](#)). Aucune solubilité du carbone n'a été mesurée dans la matrice dans les limites de détection de l'EDS. Le fait que la matrice soit pauvre en aluminium est une indication que l'équilibre thermodynamique a été atteint. En effet, la teneur en Al de 2.3 %m dans le liquide en équilibre triphasé avec T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et le graphite à 1273 K (1000°C) est cohérente avec la composition de 0.6 %m de Al obtenue par [Viala \*et al.\*, 2000](#)) à 1000 K (727°C). Il convient cependant de noter que cette composition a été mesurée suite à une trempe à l'eau des échantillons dans cette étude contrairement à un refroidissement à l'air dans l'étude menée par [Viala \*et al.\*, 2000](#)).

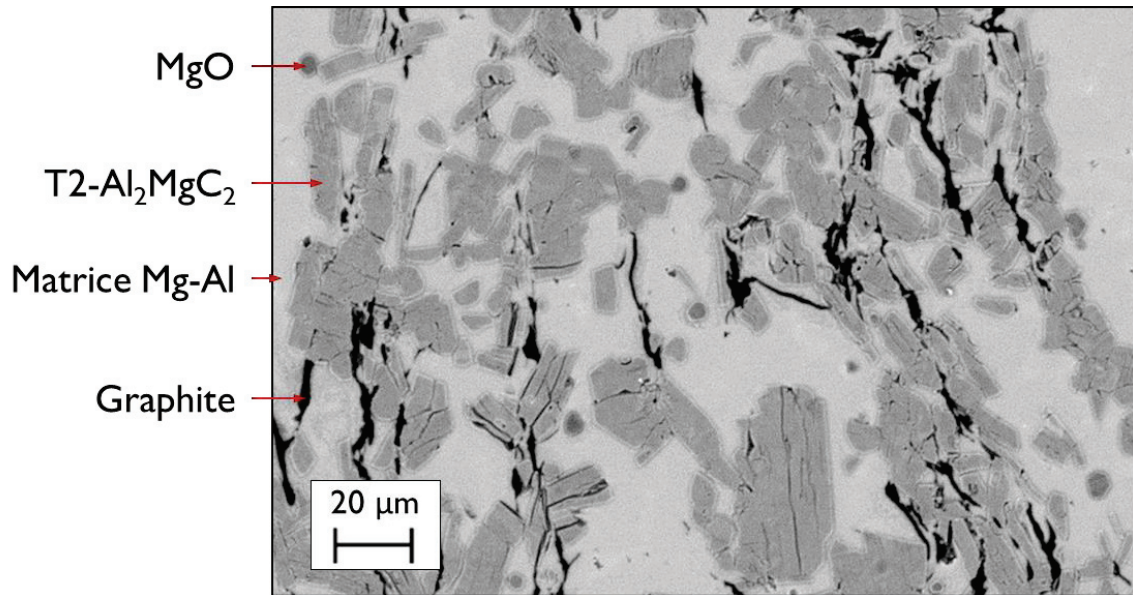


Figure V.15 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m ayant subi un traitement isotherme à 1273 K (1000°C) pendant 240 heures. La microstructure est caractérisée par des cristaux de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> (en gris, forme rectangulaire ou hexagonale), du graphite (en noir), d'une matrice 97.7Mg – 2.3Al %m (en gris clair) et de particules de MgO (en gris foncé, bords arrondis).

Table V.8 – Caractérisation EDS de la composition des phases formées dans une échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m ayant subi un traitement isotherme à 1273 K (1000°C) pendant 240 heures. Des standards de Al, de Mg et de carbone vitreux ont été utilisés. La composition de la phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> a été déterminée statistiquement à partir de 19 mesures indépendantes et est donnée dans un seuil de confiance de 95%.

Phase	%m (%at) Mg	%m (%at) Al	%m (%at) C
Matrice	97.7 (97.9)	2.3 (2.1)	-
T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub> exp.	23.9±0.5 (20.2±0.4)	53.2±0.7 (40.5±0.7)	23.0±0.5 (39.3±0.7)
T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub> th.	23.8 (20.0)	52.8 (40.0)	23.5 (40.0)

En considérant que le liquide en équilibre triphasé avec T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et le graphite à 1273 K (1000°C) contient 2 %m en aluminium, il est possible d'obtenir la fraction de chacune des phases à partir de la composition globale et des compositions de chaque phase. Le liquide compte alors pour 63 %m de la masse de l'échantillon, tandis que T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> représente 34 %m de celui-ci et le graphite les 3 %m restants. Cette estimation est renforcée par les résultats de l'analyse de l'image MEB présentée Figure V.16. Celle-

ci conduit à une proportion de 2.7 %m de graphite, de 57.3 %m de liquide et de 40.0 %m de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>. Il convient de noter que les parties de la phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> hydrolysées pendant la préparation MEB des échantillons et apparaissant en vert sur la figure ont été considérées comme comptant pour T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> dans le calcul de la proportion des phases. Un autre calcul mené en maximisant Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et le graphite conduit à une proportion de 5.8 %m de graphite pour 51.8 %m de liquide et 42.4 %m de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>. L'estimation obtenue à partir de la composition globale et des compositions de chaque phase est donc jugée plus fiable que celle provenant de l'analyse d'image.

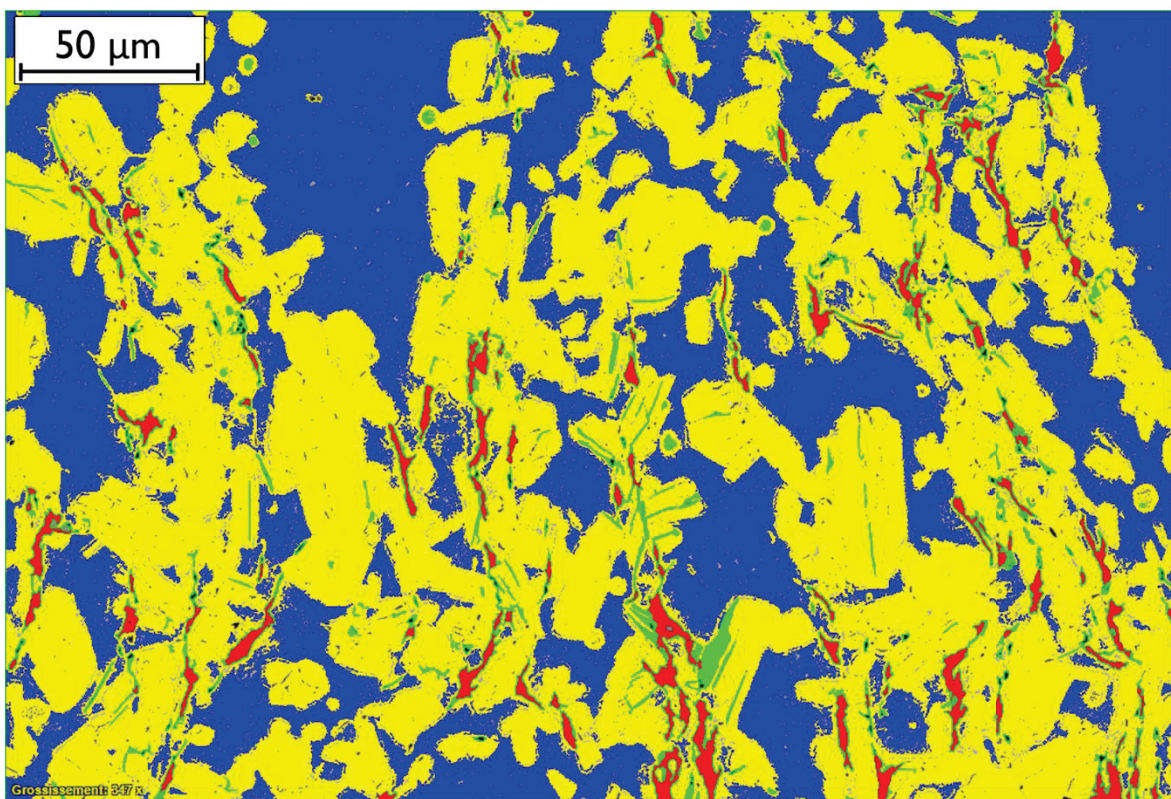


Figure V.16 – Analyse d'une image MEB d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m ayant subi un traitement isotherme à 1273 K (1000°C) pendant 240 heures. La matrice apparaît en bleu, la phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> en jaune, le graphite en rouge et le début de l'hydrolyse des cristaux de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> en vert.

### V.2.1.1.2 Extraction de la phase par évaporation de la matrice

Afin d'extraire des cristaux de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> la matrice Mg-Al a été évaporée à 1073±10 K (800°C) pendant 30 minutes comme décrit Section III.5. La perte de masse suite à l'évaporation des échantillons d'environ 60 %m est cohérente avec le résultat attendu de 63%<sub>m</sub> (cf. Section V.2.1.1.1) et permet de considérer que l'évaporation a été complète.

Suite à l'évaporation l'aspect du compact de poudre est passé d'un aspect métallique à un échantillon très friable de couleur marron. En émettant l'hypothèse que seul le magnésium s'évapore durant le procédé et que l'aluminium reste au sein de l'échantillon étant donné la différence de plusieurs ordres de grandeurs de la pression de vapeur saturante des deux éléments (cf. Section III.2.1), le liquide s'enrichit en aluminium au fil de l'évaporation et il convient de considérer la formation potentielle de la phase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. En approximant la composition du liquide en équilibre triphasé avec les deux carbures du système à 1073 K (800°C) à 19 %<sub>m</sub> comme déterminé à 1000 K (727°C) par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000), il ne reste alors plus que 15 %<sub>m</sub> de liquide pour 78 %<sub>m</sub> de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et 7 %<sub>m</sub> de graphite lorsque cette valeur est atteinte et que la formation de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> est thermodynamiquement favorable. Il est rappelé que la proportion des phases en présence au début de l'évaporation a été estimée de la composition globale des échantillons et des compositions de chaque phase lors de la synthèse à 1273 K (1000°C) (cf. Section V.2.1.1.1). Dans l'hypothèse que l'intégralité de cet aluminium puisse réagir avec le graphite, l'échantillon sera alors composé de 89 %<sub>m</sub> de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> pour 7%<sub>m</sub> de graphite et 4 %<sub>m</sub> de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Cette hypothèse semble cependant peu probable, étant donné que la proportion de liquide est très faible lorsque Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> devient stable en plus du fait que les calculs de flux prédisent que l'intégralité du magnésium devrait être évaporée en seulement une minute (cf. Section III.5.2). Ces cinétiques d'évaporation très rapides permettent également d'écarter l'hypothèse d'une décomposition de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> au fil de l'évaporation afin de suivre l'équilibre thermodynamique lorsque la matrice s'enrichit en aluminium. Les proportions attendues des phases suite à l'évaporation en négligeant la présence de MgO, l'évaporation de Al ainsi que la formation de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> sont donc de 87 %<sub>m</sub> de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>, de 8 %<sub>m</sub> de graphite et de 5 %<sub>m</sub> de Al.

Des images par microscopie optique des cristaux de  $T2-Al_2MgC_2$  obtenus suite à l'évaporation sont présentés Figure V.17. Les cristaux sont marrons, transparents et brillants, souvent collés les uns aux autres, sous forme de plaquettes hexagonales typiquement micrométriques avec une face lisse et une face rugueuse.

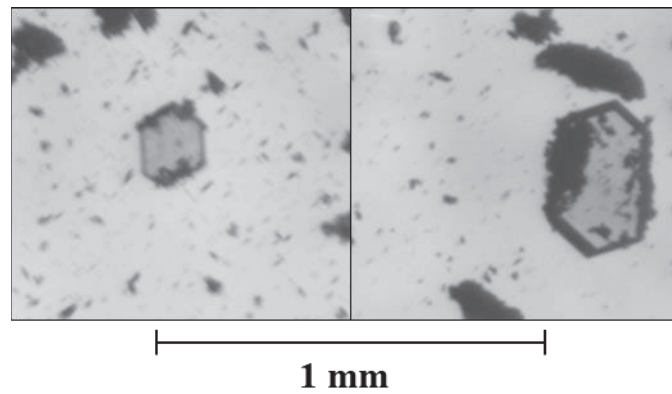


Figure V.17 – Image par microscopie optique de cristaux de  $T2-Al_2MgC_2$  obtenus suite à l'évaporation de la matrice

**V.2.1.1.3 Structure cristallographique expérimentale et issue des calculs DFT**

La phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> cristallise dans le système trigonal selon le groupe d'espace  $P\bar{3}m1$ . Les informations sur la structure de la phase et les détails de sa détermination par diffraction des rayons X sur monocristal sont présentés Table V.9. Les positions des atomes au sein de la maille élémentaire et les paramètres d'agitation thermique sont présentés Table V.10. Le taux d'occupation a été déterminé à 1 pour tous les sites. Les distances et les angles entre les atomes de la structure sont présentés Table V.11.

Table V.9 – Informations relatives à la détermination de la structure de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>

Forme du cristal	Plaquette hexagonale
Aspect du cristal	Transparent et brillant
Taille du cristal	0.10x0.09x0.02 mm <sup>2</sup>
Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	$P\bar{3}m1$ (164)
Température	150 K
Paramètres de maille	a= 3.3767(11) Å c= 5.807(2) Å
Volume de la maille	57.34(5) Å <sup>3</sup>
Masse molaire	102.29 g/mol
Z	1
Densité calculée	2.962 g/cm <sup>3</sup>
Radiation utilisée	MoK <sub>α</sub> (λ=0.71073 Å)
Plage des hkl	-5≤h≤5, -5≤k≤5, -9≤l≤9
Plage des θ	3.45° - 36.06°
Réflexions mesurées	1292
Réflexions indépendantes	139
Réflexions avec I > 2σ(I)	121
Correction sur l'absorption	Analytical
R <sub>int</sub>	0.089
Coefficient d'absorption	1.127 cm <sup>-1</sup>
Transmission min. / max.	0.919 / 0.974
Densité électronique résiduelle e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup> Min / Max	-0.62 / 0.67
[F <sup>2</sup> >2σ(F <sup>2</sup> )] / wR(F <sup>2</sup> ) / S	0.041 / 0.121 / 0.96



Table V.10 – Position des atomes dans la structure de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et coefficients d'agitation thermique

Atome / Position de Wyckoff / Symétrie	x	y	z	U <sub>eq</sub> / Å <sup>2</sup>	U <sub>11</sub> = U <sub>22</sub> / Å <sup>2</sup>	U <sub>33</sub> / Å <sup>2</sup>	U <sub>12</sub> / Å <sup>2</sup>
Mg1 / 1a / -3m	0	0	0	0.0085	0.0095(6)	0.0065(8)	0.0047(3)
Al2 / 2d / 3m	1/3	2/3	0.6503(2)	0.0059	0.0059(4)	0.0057(6)	0.0030(2)
C1 / 2d / 3m	1/3	2/3	0.2695(6)	0.0053	0.0054(7)	0.0051(12)	0.0027(3)

Table V.11 – Distances en Å et angles en ° dans la structure de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>

Mg1 – C1 <sup>i</sup>	2.500(2)	Al2 <sup>viii</sup> –Mg1–Al2 <sup>ix</sup>	106.298(10)	C1 <sup>iii</sup> –Al2–C1 <sup>iv</sup>	114.777(9)
Mg1–C1 <sup>ii</sup>	2.500(2)	Al2 <sup>viii</sup> –Mg1–Al2 <sup>iv</sup>	179.994(9)	C1 <sup>iii</sup> –Al2–C1 <sup>vi</sup>	103.44(2)
Al2–C1 <sup>iii</sup>	2.0042(11)	Al2 <sup>viii</sup> –Mg1–Al2 <sup>x</sup>	73.706(8)	C1 <sup>v</sup> –Al2–C1 <sup>iv</sup>	114.764(8)
Al2–C1 <sup>iv</sup>	2.0045(11)	Al2 <sup>viii</sup> –Mg1–Al2 <sup>xi</sup>	73.706(8)	C1 <sup>v</sup> –Al2–C1 <sup>vi</sup>	103.44(2)
Al2–C1 <sup>v</sup>	2.0045(10)	Al2 <sup>v</sup> –Mg1–Al2 <sup>ix</sup>	73.706(8)	C1 <sup>iv</sup> –Al2–C1 <sup>vi</sup>	103.44(1)
Al2–C1 <sup>vi</sup>	2.211(4)	Al2 <sup>v</sup> –Mg1–Al2 <sup>iv</sup>	73.706(8)	Al2 <sup>iii</sup> –C1–Al2 <sup>iv</sup>	114.777(9)
C1–Mg1 <sup>vii</sup>	2.500(2)	Al2 <sup>v</sup> –Mg1–Al2 <sup>x</sup>	106.298(10)	Al2 <sup>iii</sup> –C1–Al2 <sup>v</sup>	114.777(9)
Mg1–Al2 <sup>xi</sup>	2.8151(11)	Al2 <sup>v</sup> –Mg1–Al2 <sup>xi</sup>	179.994(9)	Al2 <sup>iii</sup> –C1–Al2 <sup>vi</sup>	76.56(2)
Mg1–Al2 <sup>vi</sup>	2.8151(11)	Al2 <sup>ix</sup> –Mg1–Al2 <sup>iv</sup>	73.703(8)	Al2 <sup>iii</sup> –C1–Mg1 <sup>vii</sup>	76.482(9)
Mg1–Al2 <sup>viii</sup>	2.8149(10)	Al2 <sup>ix</sup> –Mg1–Al2 <sup>x</sup>	179.993(10)	Al2 <sup>iv</sup> –C1–Al2 <sup>v</sup>	114.764(8)
Mg1–Al2 <sup>v</sup>	2.8149(11)	Al2 <sup>ix</sup> –Mg1–Al2 <sup>xi</sup>	106.292(10)	Al2 <sup>iv</sup> –C1–Al2 <sup>vi</sup>	76.565(18)
Mg1–Al2 <sup>ix</sup>	2.8151(11)	Al2 <sup>iv</sup> –Mg1–Al2 <sup>x</sup>	106.292(10)	Al2 <sup>iv</sup> –C1–Mg1 <sup>vii</sup>	76.484(9)
Mg1–Al2 <sup>iv</sup>	2.8151(10)	Al2 <sup>iv</sup> –Mg1–Al2 <sup>xi</sup>	106.288(11)	Al2 <sup>v</sup> –C1–Al2 <sup>vi</sup>	76.565(18)
C1 <sup>ii</sup> –Mg1–C1 <sup>i</sup>	95.042(10)	Al2 <sup>x</sup> –Mg1–Al2 <sup>x</sup>	73.703(8)	Al2 <sup>v</sup> –C1–Mg1 <sup>vii</sup>	154.676(9)
Al2 <sup>viii</sup> –Mg1–Al2 <sup>v</sup>	106.299(11)	C1 <sup>iii</sup> –Al2–C1 <sup>v</sup>	114.777(9)	Al2 <sup>vi</sup> –C1–Mg1 <sup>vii</sup>	128.758(16)
(i) x, -1+y, z	(ii) 1+x-y, 1-y, -z	(iii) 1+x-y, 2-y, 1-z	(iv) x-y, 1-y, 1-z		
(v) 1+x-y, 1-y, 1-z	(vi) x, y, z	(vii) x, 1+y, z	(viii) x, -1+y, -1+z		
(ix) x-y, -y, 1-z	(x) x, y, -1+z	(xi) -1+x, -1+y, -1+z			

La structure de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> est représentée sur la [Figure V.18](#). Celle-ci est caractérisée par des couches alternées de Mg occupant les sommets de la maille élémentaire et de groupements entre Al et C. Les groupements entre Al et C sont composés de tétraèdres déformés d'aluminium et de carbone imbriqués l'un dans l'autre. Les atomes de magnésium sont situés dans un anti-prisme de carbone. Les atomes d'aluminium sont entourés par un tétraèdre de carbone. Enfin, les atomes de carbones sont situés à l'intérieur d'un polyèdre formé par un anti-prisme entre trois atomes de magnésium et un tétraèdre d'aluminium.

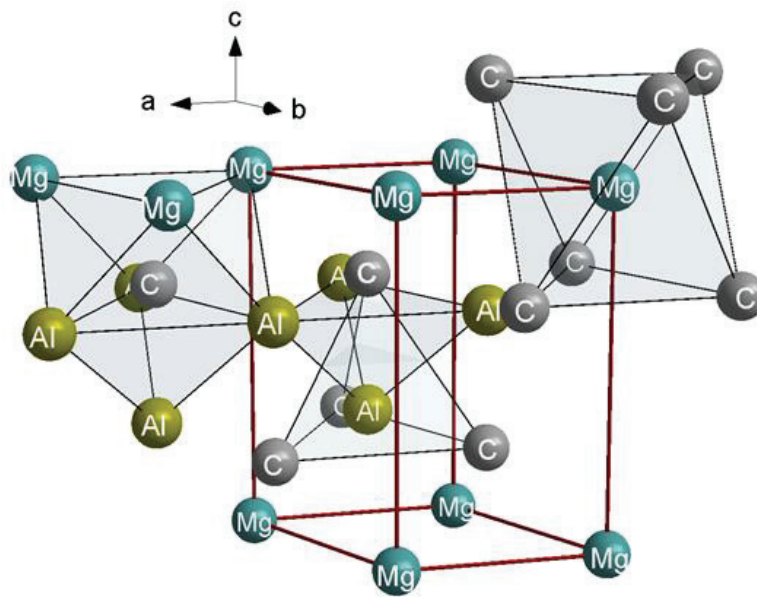


Figure V.18 – Structure cristalline de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>. L'environnement de Al, C et Mg ainsi que l'agencement des groupements entre Al et C sont mis en évidence par des polyèdres.

Le paramètre de maille  $a$  de 3.3767 Å, qui correspond à la distance séparant les atomes de magnésium, est proche de la distance Mg-Mg de 3.2093 Å de la structure hexagonale compact du magnésium ([Straumanis, 1949](#)). La longueur de la liaison Mg-C de 2.500(2) Å est légèrement plus élevée que celles des liaisons Mg-C des carbures métastables de magnésium à pression atmosphérique ([Liu \*et al.\*, 2015](#)), soit de 2.21 à 2.46 Å pour Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> ([Fjellvaag \*et al.\*, 1992](#)), de 2.174(4) Å pour MgC<sub>2</sub> ([Karen \*et al.\*, 1999](#)), et de 2.36 Å pour Mg<sub>2</sub>C ([Kurakevych \*et al.\*, 2013](#)). Les liaisons Al-C de 2.0042(11), 2.0045(10), 2.0045(11) et 2.211(4) Å sont proches de celles observées pour la phase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> de 1.89, 1.95 et 2.19 Å ([Jeffrey \*et al.\*, 1966](#)).

Une comparaison entre les paramètres de maille et les positions cristallographiques de Al et de C déterminées expérimentalement et par le calcul DFT dans le cadre de cette étude (Deffrennes *et al.*, 2019) ainsi que des résultats issus de la littérature (Bosselet *et al.*, 1998; Kubus *et al.*, 2013; Persson, 2014d) est présentée Table V.12.

Table V.12 – Comparaison de la structure de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> déterminée par diffraction des rayons-X sur monocristal et par le calcul DFT dans cette étude avec les résultats issus d'affinement Rietveld de diffractogrammes de poudre de la littérature

Réf. (Méthode)	T / K	a / Å	c / Å	Al (x, y, z)	C (x, y, z)
Bos98 (Rietveld)	298	3.3770(9)	5.817(1)	1/3, 2/3, 0.6226(6)	1/3, 2/3, 0.2653(1)
Kub13 (Rietveld)	293	3.3696(1)	5.7997(2)	1/3, 2/3, 0.6525(4)	1/3, 2/3, 0.266(8)
Per14b (DFT-GGA)	0	3.391	5.824	1/3, 2/3, 0.65	1/3, 2/3, 0.2701
DefTPBb (Monocristal)	150	3.3767(11)	5.807(2)	1/3, 2/3, 0.6503(2)	1/3, 2/3, 0.2695(6)
DefTPBb (DFT-SCAN)	0	3.36100	5.75154	1/3, 2/3, 0.6498	1/3, 2/3, 0.2695

Les paramètres de maille déterminés par DRX sur monocristal dans cette étude sont en très bon accord avec ceux obtenus par affinement Rietveld de diffractogrammes de poudre (Bosselet *et al.*, 1998; Kubus *et al.*, 2013). Il en est de même pour les positions atomiques bien qu'il convienne de noter une légère différence de température d'acquisition des données. Une certaine différence est cependant observée entre la position en z des atomes de Al dans la structure déterminée par Bosselet et al. (Bosselet *et al.*, 1998) et dans le cadre de cette étude. Il convient de souligner que si les caractérisations structurales par diffraction des rayons-X sur poudres sont plus pratiques à mettre en œuvre étant donné les difficultés expérimentales pour extraire des monocristaux de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>, la qualité des données obtenues par diffraction sur monocristaux est considérée supérieure (Harris *et al.*, 2001). Par exemple, des coefficients d'orientations préférentielles doivent être pris en compte dans le cas de la poudre (Kubus *et al.*, 2013) étant donné la forme en plaquette des cristaux.

Enfin, l'accord entre les calculs DFT avec la fonctionnelle SCAN et la structure déterminée par diffraction des rayons-X sur monocristal est satisfaisant bien que le paramètre  $c$  semble sous-estimé par le calcul. Il convient de noter que la température des calculs DFT est de 0 K et qu'une légère augmentation des paramètres de maille est attendue à 150 K. Le volume de la maille issu des calculs DFT menés dans le cadre de cette étude est de  $56.27 \text{ \AA}^3$  à 0 K et une valeur de  $56.31 \text{ \AA}^3$  à 150 K est obtenue en utilisant le coefficient d'expansion thermique volumique obtenu par calcul des phonons. Celle-ci présente un accord correct avec la valeur issue de la diffraction des rayons-X sur monocristal de  $57.34 \text{ \AA}^3$  à cette température. La tendance des calculs avec la fonctionnelle GGA (Persson, 2014d) à surestimer le paramètre de maille  $c$  des carbures est de nouveau constaté bien que l'accord avec les valeurs expérimentales reste très bon dans le cas de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>.

#### V.2.1.1.4 Densité d'états vibrationnels et largeur de bande interdite

La densité d'états vibrationnels de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> calculée avec la fonctionnelle SCAN est présentée Figure V.19. La contribution du magnésium est limitée à la branche dite acoustique alors que le carbone apporte la principale contribution à la branche dite optique située au-delà d'environ 19 THz. T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> est un semi-conducteur à gap indirect, la valeur calculée de la bande interdite étant de 1.73 eV. Ce résultat est proche de la valeur de 1.75 eV obtenue avec la fonctionnelle GGA (Persson, 2014d). Aucune mesure expérimentale du gap de la phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> n'est disponible dans la littérature. Il est rappelé que la valeur du gap obtenue par calcul DFT est probablement sous-estimée.

Le gap indirect calculé à 1.73 eV de la phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> permet d'envisager, tout comme pour la phase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, des applications potentielles en électronique. La structure hexagonale de Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> laisse notamment envisager une potentielle compatibilité du carbure avec le polytype hexagonal dit 4H de la phase SiC dans l'optique de former des hétérojonctions par croissance hétéroépitaxiale de Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> sur des substrats de 4H-SiC.

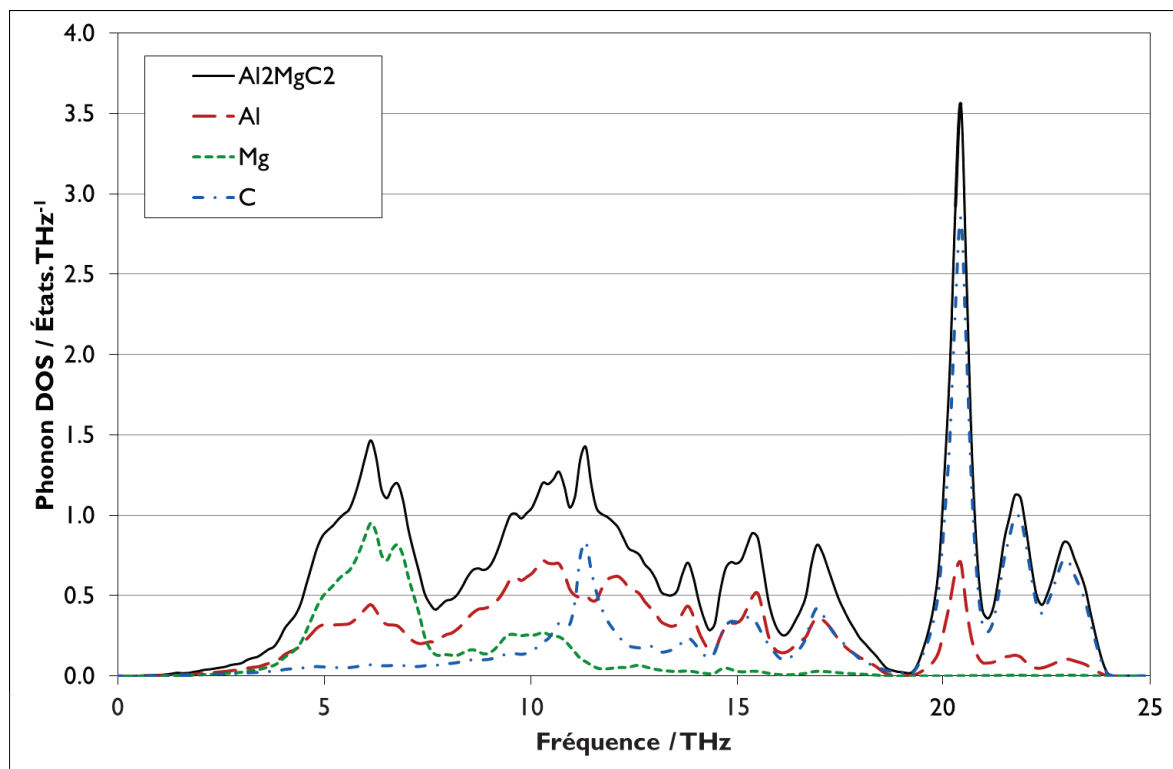


Figure V.19 – Densité d'états vibrationnels calculée pour une maille élémentaire de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>

### V.2.1.1.5 Capacité thermique et entropie standard de formation

Les mesures par DSC n'ont pas été réalisées sur la phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> pure, mais sur un mélange de plusieurs phases contenues dans l'évaporat des échantillons 70 Mg – 19 Al – 11 C %m (cf. Section V.2.1.1.2). Par conséquent, les mesures brutes doivent être corrigées en prenant compte des impuretés. Une caractérisation par diffraction des rayons-X a permis d'identifier la présence dans le mélange de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>, de graphite, de MgO, de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, de Ta et de Al. La proportion des phases en présence n'a cependant pas pu être déterminée par analyse Rietveld du diffractogramme. Par conséquent, les proportions de certaines impuretés ont été contenues dans un intervalle. La proportion de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> a été calculée à partir de la composition globale et des résultats des analyses EDS après synthèse (cf. Section V.2.1.1.1). La proportion de MgO a été estimée comme étant comprise entre 1 et 6.6%<sub>m</sub> en se basant sur l'analyse d'images MEB (cf. Section V.2.1.1.1). Pour ce qui est de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, la phase s'est formée durant le processus d'évaporation puisque cette phase n'a pas été détectée après synthèse des échantillons (cf. Section V.2.1.1.1). En estimant que l'évaporation de l'aluminium est négligeable lors de l'extraction de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> (cf. Section III.2.1), il est raisonnable d'estimer que la proportion en Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> est directement liée à l'avancement de la réaction entre le liquide enrichi en aluminium et le graphite. Par conséquent, la proportion de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> est contenue dans un intervalle allant de 0 jusqu'à une réaction totale de l'aluminium, limitant, avec le graphite. Enfin, la proportion de Ta a été estimée grossièrement entre 1 et 3 %<sub>m</sub>. Les mesures brutes de capacité thermique ont été corrigées à partir de ces proportions et intervalles ainsi que de la capacité thermique des impuretés issue des tables JANAF (Chase *et al.*, 1998). Une limite haute et une limite basse de la capacité thermique de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> ont ainsi été obtenues. En prenant la moyenne entre ces cas extrêmes la capacité thermique a été déterminée avec une incertitude de ±4.2% propre à la connaissance approximative de la proportion des impuretés. Cette incertitude s'ajoute à celle inhérente aux mesures de ±2.5%, et une incertitude combinée de ±4.9% est finalement obtenue.

La capacité thermique de la phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> obtenue par DSC ainsi que par le calcul DFT est présentée sur la Figure V.20. Les valeurs expérimentales et calculées sont en bon accord compte tenu des incertitudes de mesures.

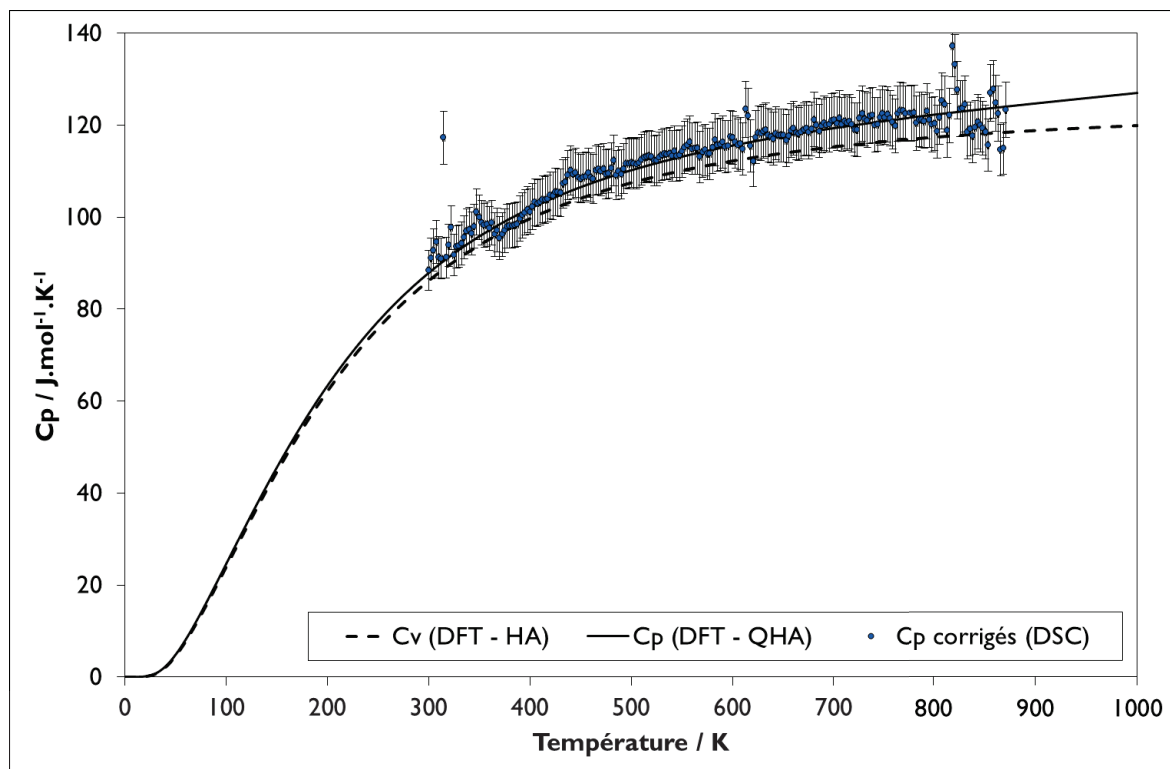


Figure V.20 – Capacité thermique mesurée par DSC et calculée de la phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>

Les résultats des calculs DFT sont jugés plus fiables que les mesures par DSC. L'accord très satisfaisant obtenu précédemment pour la phase Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> entre les valeurs expérimentales et calculées (cf. Section V.1.1.1.3) conforte un choix dans ce sens. Cependant, les contributions anharmoniques ignorées par les calculs de phonons et augmentant avec la température peuvent engendrer une sous-évaluation de la capacité thermique de la phase comme ceci a été observé dans le cas de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (cf. Section V.1.1.1.3). Étant donné que les deux phases présentent des points communs au niveau structural et qu'elles sont constituées d'éléments comparables, des contributions anharmoniques du même ordre peuvent être grossièrement anticipées pour T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Dans le cas de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> ces contributions entraînaient une sous-évaluation d'environ 1% à 500K (227°C) et de 3% à 870 K (597°C).

Enfin, l'entropie standard de formation de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> a été déterminée à partir de la capacité thermique calculée dans l'approximation quasi-harmonique selon l'Équation V.1 (cf. Section V.1.1.1.3) à 70.0 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

### V.2.1.1.6 Enthalpie standard de formation

Les calculs réalisés avec la fonctionnelle SCAN de l'énergie à l'état fondamental et de la correction ZPE de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et ses composants, les incréments enthalpiques de 0 à 298 K des phases et l'enthalpie standard de formation de Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> sont présentés Table V.13. Le détail des calculs pour aboutir à l'enthalpie standard de formation du carbure a été présenté Section IV.2.4. Les incréments enthalpiques de l'aluminium, du magnésium et du graphite proviennent des tables JANAF (Chase *et al.*, 1998).

Table V.13 – Énergie à l'état fondamental et correction ZPE calculées pour T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et ses composants, incréments enthalpiques calculés et issus de la littérature et enthalpie standard de formation de Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>

Phase	E(0K) / kJ.mol <sup>-1</sup>	ZPE(0K) / kJ.mol <sup>-1</sup>	H(298K) - H(0K) / kJ.mol <sup>-1</sup> (réf.)	Δ <sub>f</sub> H(298K) / kJ.mol <sup>-1</sup>
Al-fcc	-742.9	3.5	4.539 (Cha98)	
Mg-hcp	-471.5	6.3	4.998 (Cha98)	
C-graphite	-969.8	16.8	1.051 (Cha98)	
T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub>	-3997.7	42.9	12.8 (PisTBP)	-108.3

Une correction supplémentaire liée aux imperfections de la structure du graphite de -4.9 kJ/mole de graphite doit être appliquée à la valeur obtenue de -108.3 kJ/mole de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> comme détaillé Section IV.2.3. La phase T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> contient 2 moles de C par mole de carbure, et la valeur corrigée de l'enthalpie standard de formation de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> est alors de -118.0 kJ/mole de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>, soit -23.6 kJ/mole d'atomes.

En comparaison, la valeur obtenue par le calcul DFT avec la fonctionnelle GGA de -6.1 kJ/mole d'atome à 0 K (Persson, 2014d) extrapolée à 298 K avec les incréments présentés Table V.13 à -6.8 kJ/mole d'atomes est considérablement moins exothermique que le résultat obtenu avec la fonctionnelle SCAN (-23.6 kJ/mole d'atomes). L'écart entre les deux valeurs est comparable à celui observé dans le cas de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (cf. Section V.1.1.1.4).



### V.2.1.2 Données relatives à la phase T1-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>

Des synthèses et extractions de la forme polymorphique dite T1 (cf. Section II.5.1) ont été tentées suite à des traitements isothermes à 973±4 K (700±4°C) pendant 240 heures, cependant les cristaux obtenus étaient alors trop petits pour être photographiés et caractérisés par diffraction des rayons-X sur monocristaux.

Les données disponibles dans la littérature concernant la structure de la forme T1 (cf. Section II.5.1) ne sont pas robustes puisque les paramètres de maille proposés par Bosselet et al. (Bosselet *et al.*, 1998) ont été déterminés à partir d'un mélange des formes T1 et T2 et que les positions atomiques ont été estimées par Feldhoff et al. (Feldhoff *et al.*, 1999c) par analogie avec Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> sans se baser sur des données expérimentales. Par conséquent et faute de temps, les propriétés de la phase n'ont pas été étudiées par le calcul DFT et seule une modélisation de la forme T2 de la phase Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> a été effectuée dans le cadre de cette étude. Il convient cependant de rappeler que la température de transition entre la forme T1 et T2 n'est pas nette et que les deux formes présentent un certain caractère métastable puisqu'une transition réversible d'une forme à l'autre n'a pas pu être observée expérimentalement (Bosselet *et al.*, 1998; Viala *et al.*, 2000). Ainsi, il est possible d'avancer que la différence d'énergie entre la forme T1 et T2 de Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> est assez faible et qu'une modélisation de la phase Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> en se basant sur les données relatives à la forme T2 conduira à des données thermodynamiques et des équilibres entre phases raisonnables dans le domaine d'existence de T1-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>.

### V.2.1.3 Données relatives aux end-members de la solution de Mg dans $\text{Al}_4\text{C}_3$

#### V.2.1.3.1 Enthalpie standard de formation des potentiels end-members

Les résultats de Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) indiquent clairement que le magnésium se substitue exclusivement à l'aluminium dans la structure de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , la teneur en carbone restant toujours constante. Cependant, l'aluminium est présent sur deux sites cristallins dans la structure de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (cf. Section V.1.1.1.1), soit le site Al1 ( $x=0, y=0, z=0.29352$ , DFT) et Al2 ( $x=0, y=0, z=0.13016$ , DFT) (cf. Section V.1.1.1.1), chacun ayant la même multiplicité. Il convient donc de vérifier si le magnésium se substitue préférentiellement sur l'un des sites ou bien sur les deux.

Par conséquent, trois end-members hypothétiques sont envisagés, soit les phases  $\text{Mg}_4\text{C}_3$  (substitution de Mg sur les deux sites Al1 et Al2),  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{C}_3$  (substitution de Mg sur le site Al1) et  $\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{C}_3$  (substitution de Mg sur le site Al2). Des calculs DFT ont été menés dans le cadre de cette étude pour étudier l'enthalpie de formation des trois end-members potentiels. Ces calculs sont présentés Table V.14. L'énergie à 0 K des éléments purs utilisée dans les calculs est la même que celle présentée Table V.13 (cf. Section V.2.1.1.6). Étant donné la nature métastable des phases les calculs de phonon menant aux corrections ZPE n'ont pas été menés. Une correction supplémentaire liée aux imperfections de la structure du graphite de  $-4.9$  kJ/mole de graphite détaillé Section IV.2.3 a été appliquée à l'enthalpie de formation des trois composés métastables. La conclusion des calculs est que la substitution du Mg sur le site Al2 est la plus favorable, la phase étant alors même prédite d'être stable par rapport aux éléments à 0K.

Table V.14 – Énergie à l'état fondamental et enthalpie standard de formation des potentiels end-members de la solution de Mg dans  $\text{Al}_4\text{C}_3$  calculés avec la fonctionnelle SCAN

Phase	$E(0\text{K})$ / kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H(0\text{K})$ / kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H(0\text{K}) +$ corrections graphite / kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H(0\text{K}) +$ corrections graphite / kJ.mole d'atomes <sup>-1</sup>
$\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{C}_3$	-4932.2	+406.1	+391.5	+55.9
$\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{C}_3$	-5101.2	+2.5	-12.2	-1.7
$\text{Mg}_4\text{C}_3$	-4140.4	+655.2	+640.6	+91.5

### V.2.1.4 Données relatives aux équilibres entre phases

#### V.2.1.4.1 Température de décomposition de $\text{Al}_2\text{MgC}_2$

Suite à la synthèse de  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$  à 1273 K (1000°C) à partir de la composition 70Mg – 19Al – 11C %m (cf. Section V.2.1.1.1), les échantillons ont été passés tels quels en analyse thermique différentielle (cf. Section III.7.3). Un thermogramme caractéristique des résultats obtenus est présenté Figure V.21, et l'analyse gravimétrique correspondante Figure V.22. La température des accidents thermiques est prise lorsque le signal se détache de la ligne de base et non pas à la température dite de onset proposée par le logiciel. Les thermocouples de type B utilisés ne sont pas adaptés aux mesures en-dessous de 700 K, et l'axe des abscisses est donc coupé à cette température sur le thermogramme. L'amplitude des variations en masse de 2 mg représentent moins de 0.1% de la masse typique des creusets en Ta de 2.4 g environ. De plus, aucune évolution significative de l'aspect des creusets n'est notée suite à l'analyse. L'oxydation des creusets est donc limitée par l'atmosphère protectrice et ne vient pas perturber les analyses. Les accidents thermiques observés sur la Figure V.21 sont discutés dans cette section des basses températures vers les hautes températures.

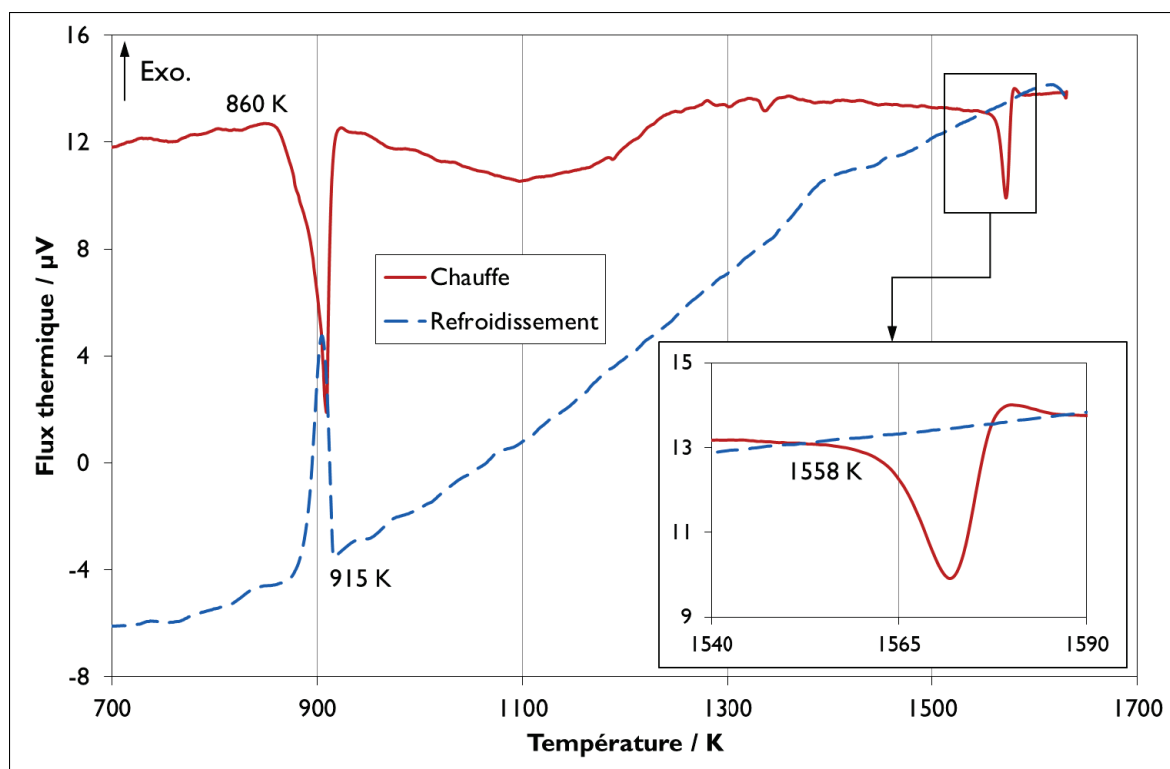


Figure V.21 – Résultats de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m précédemment traité thermiquement 240 heures à 1273 K (1000°C)

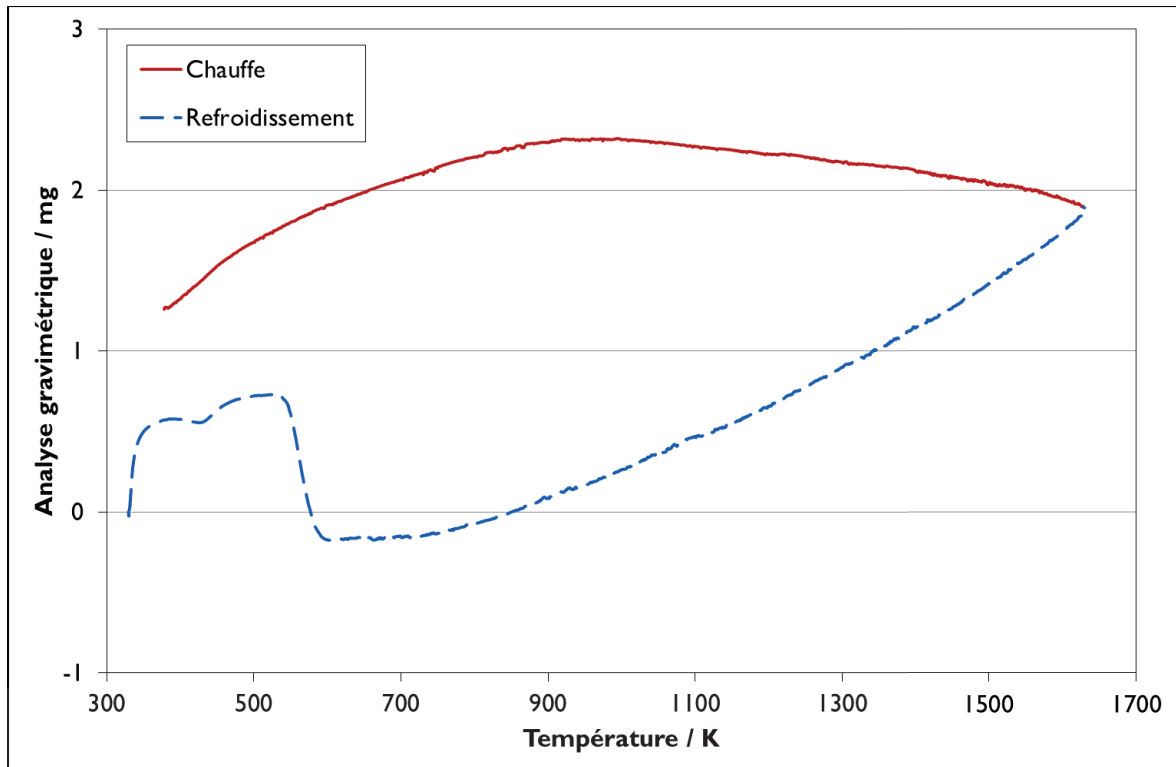


Figure V.22 – Résultats de l'analyse gravimétrique d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m précédemment traité thermiquement 240 heures à 1273 K (1000°C)

Le premier accident thermique endothermique observé lors de la chauffe est attribué à la fusion de la matrice Mg-Al. Selon l'évaluation du COST507 du diagramme Al-Mg (*Ansara et al., 1998*) (cf. Section II.2.1), la température de fusion de la matrice détectée à la chauffe à 860 K (587°C) correspond à un solidus à 5.0 %at de Al, et sa solidification au refroidissement détectée à 915 K (642°C) à un liquidus composé de 4.0 %at de Al. Dans le cas d'une surfusion significative la composition de la matrice au refroidissement devrait être inférieure à 4.0 %at de Al. Cependant, une surfusion relativement faible peut être anticipée au refroidissement puisque les phases  $Al_4C_3$  et  $Al_2MgC_2$  vraisemblablement présentes favorisent la nucléation hétérogène du magnésium primaire (cf. Section 1.2). Ces valeurs restent cohérentes avec la valeur de 2.1 %at de Al mesurée dans la matrice par EDS suite à la trempe des échantillons (cf Section V.2.1.1.1) compte tenu des incertitudes liées à une mesure par EDS en place, du fait que le liquide puisse évoluer en composition avant la trempe, et des incertitudes liées à la détermination de la température des accidents thermiques et de la composition des liquides correspondant sur le diagramme d'équilibre.

De très faibles accidents thermiques sont détectés à environ 1175 K (902°C), 1275 K (1002°C) et 1325 K (1052°C). Compte tenu des creusets relativement épais de 0.5 mm de Ta utilisés afin de tenir mécaniquement à la pression en leur sein qui augmente exponentiellement avec la température (cf. Section 3.4.2), la sensibilité de l'analyse est moindre qu'avec des creusets d'analyse thermique standards. Il est donc difficile de juger de ces pics qui sont alors attribués à des artefacts de mesure.

Enfin, un accident endothermique est observé à 1558 K (1285°C). Une analyse de la microstructure de l'échantillon suite à l'analyse thermique permet de juger de la nature de cet accident. Cette microstructure est présentée Figure V.23 et est caractérisée par une matrice Mg-Al, du graphite, et des cristaux de  $Al_4C_3$  longiformes d'un ordre de grandeur plus grand que les cristaux de  $Al_2MgC_2$  de forme rectangulaires obtenus suite au traitement thermique initial (cf. Section V.2.1.1.1). Il convient de noter que du magnésium a été détecté en solution solide à des taux d'environ 4 %m dans la phase  $Al_4C_3$ . Il est important de préciser d'une part que ces mesures EDS ont été effectuées sans utiliser de standards, et d'autre part que la composition du liquide avec lequel la phase est en équilibre n'est pas connue avec précision. Par conséquent cette mesure n'est pas un résultat relatif aux équilibres entre phases exploitable.

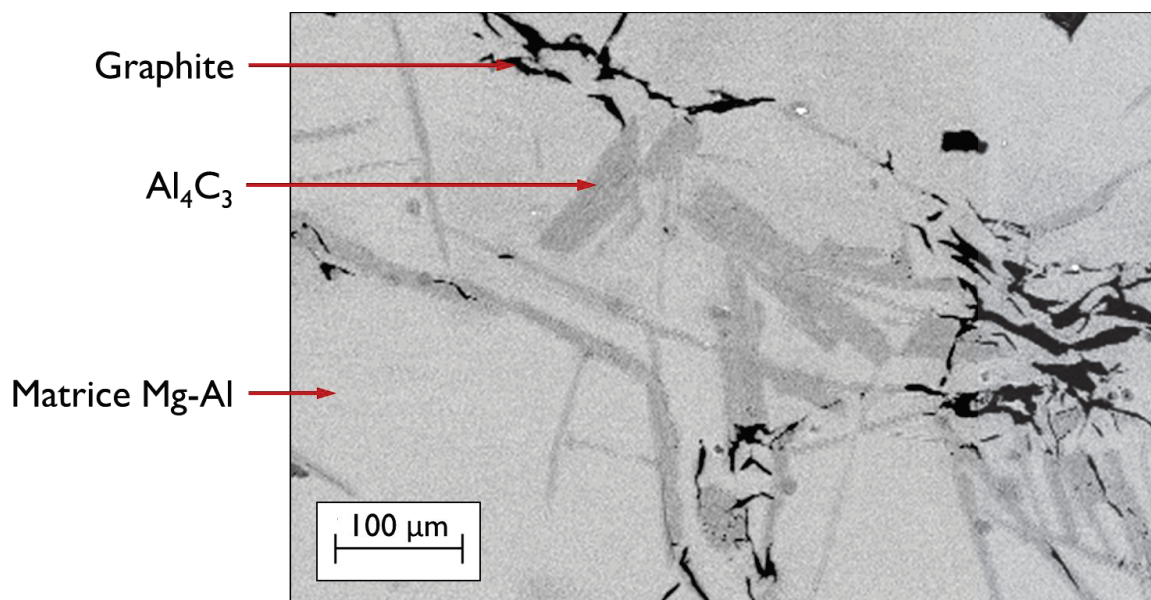


Figure V.23 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure suite à l'analyse thermique des échantillons de composition 70Mg – 19Al – 11C %m précédemment traités thermiquement à 1273 K (1000°C) pendant 240 heures

Il est intéressant de noter que des cristaux de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  ont été observés piégés dans des cristaux de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  de taille importante. Ce cas particulier est présenté Figure V.24. Le fait que les cristaux de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  soient systématiquement observés au milieu de ceux de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et non pas en périphérie de ceux-ci à l'interface  $\text{Al}_4\text{C}_3$ /liquide est un signe que le carbure ternaire est présent en tant que résidu de la précédente microstructure et qu'il ne s'est pas formé lors du refroidissement. On peut remarquer que le cristal de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  en question est en train de se hydrolyser, la procédure de préparation des échantillons MEB (cf. Section III.7. 1) souffrant d'un manque de répétabilité de par les variations du taux d'humidité de l'air et du temps des préparations.

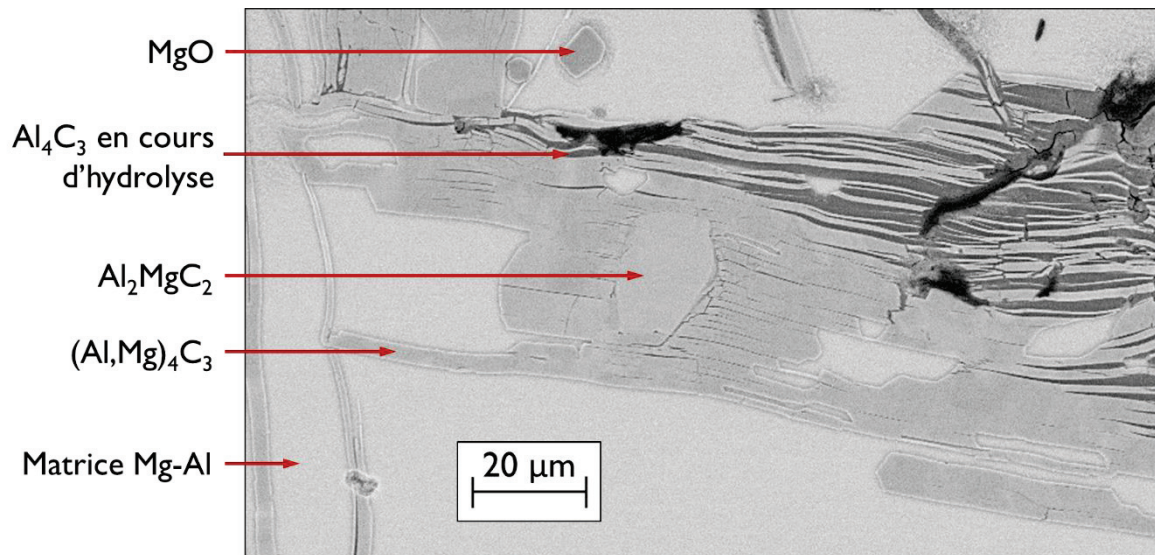


Figure V.24 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés d'un cristal résiduel de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  au sein d'un cristal de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  suite à l'analyse thermique des échantillons de composition 70Mg – 19Al – 11C %m précédemment traités thermiquement à 1273 K (1000°C) pendant 240 heures

Cette microstructure est une évidence de la décomposition de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  au profit de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Le pic observé à 1558 K (1285°C) est donc attribué à la décomposition péritectique ternaire de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  en un liquide, du graphite et le carbure  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . La nature de cette décomposition invariante a été attribuée après considération de la section expérimentale à 1000 K déterminée par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000), sachant qu'il faudrait un enrichissement conséquent du liquide en Al afin de passer d'un invariant péritectique à un quasi-péritectique. Ceci est en effet peu probable puisque

dans ce cas les échantillons auraient alors mouillé les creusets en Ta durant l'analyse thermique provoquant la formation de TaC et l'observation d'un accident thermique associé. L'accident thermique à 1558 K (1285°C) se termine par une légère contribution exothermique qui pourrait être attribuée à la formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Aucun signal n'est détecté au refroidissement ce qui est cohérent avec la microstructure observée. Cependant, le signal endothermique à environ 1558 K (1285°C) a été observé de nouveau lors d'un second passage en analyse thermique des échantillons, l'aire de l'accident lors du second passage correspondant à au moins 50% de celle du premier passage. Par conséquent, les rares cristaux de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  observés suite à l'analyse ne suffisent pas à expliquer l'intensité du second accident thermique, et il est donc supposé que la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  recristallise partiellement lors de la chauffe.

Il est important de noter qu'au cours de la montée en température avant le supposé invariant, la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  commence déjà à se décomposer suivant une ligne monovariante pour former du graphite et un liquide de plus en plus riche en aluminium en se rapprochant de sa température de décomposition. Ceci entraîne une dérive de la ligne de base qui peut être entrevu sur la [Figure V.21](#), notamment en comparant la pente de la ligne avant et après l'accident thermique observé à 1558 K (1285°C). Il est alors important de s'assurer que bien que la forme du pic soit caractéristique d'une décomposition invariante, celle-ci en est bien une. Pour ce faire, l'obtention de résultats identiques pour deux compositions différentes est un signe fort. Dans ce but, un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m traité thermiquement 240 heures à 1273 K (1000°C) (cf. [Section V.2.1.1.1](#)) dont la matrice a été évaporée (cf. [Section V.2.1.1.2](#)) a été scellé de nouveau dans un creuset en Ta et a été passé en analyse thermique. Les résultats de l'analyse sont présentés [Figure V.25](#). Un signal endothermique est de nouveau observé à une température équivalente de 1532 K (1259°C), confirmant la nature invariante de la réaction observée lors des premiers essais. L'accident thermique exothermique suivant cette décomposition à 1591 K (1318°C) pourrait être lié à la formation de TaC lors du mouillage du creuset par le liquide résultant de la décomposition (cf. [Section III.4.5](#)).

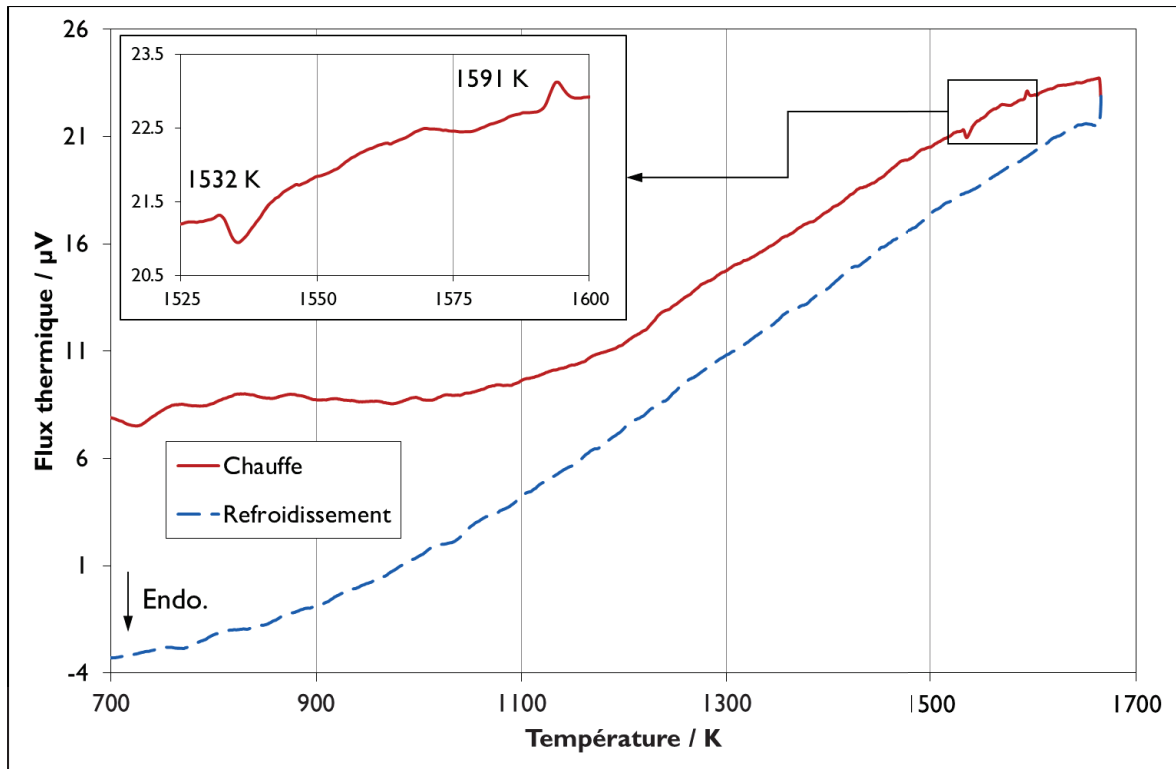


Figure V.25 – Résultats de l'analyse thermique différentielle d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m précédemment traité thermiquement 240 heures à 1273 K (1000°C) puis dont la matrice a été évaporée

La température de décomposition de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  a été déterminée statistiquement à  $1550 \pm 30$  K ( $1277 \pm 30^\circ\text{C}$ ) sur la base de 5 mesures sur 4 échantillons indépendants dont 1 évaporat et 3 échantillons directement issus des synthèses présentées Section V.2.1.1.1. L'incertitude proposée correspond à un intervalle de confiance à 95%, soit compte tenu de la taille de la population statistique à 2.776 fois l'écart-type. Il convient de noter qu'à cette température la pression au sein du creuset dans le cas des échantillons dont la matrice Mg-Al n'a pas été évaporée atteint 3.4 bar (0.34 MPa) (cf. Section III.2.1). L'influence de cette pression sur la température de décomposition des phases condensées par rapport à une pression standard de 1 bar étant jugée très largement négligeable.



### V.2.1.4.2 Données diagrammatiques

Dans le but de déterminer la composition du liquide en équilibre triphasé avec T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> à 1273 K (1000°C) des échantillons de diverses compositions ont été préparés et traités thermiquement 240 heures avant d'être observés au MEB. Une faible teneur en carbone a été sélectionnée dans l'idée de longer l'axe Mg-Al du diagramme et de déterminer la composition à partir de laquelle l'équilibre thermodynamique bascule de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> à Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> par itération. Une autre possibilité aurait été d'essayer de se positionner directement au sein de l'équilibre triphasé entre les deux carbures et de déterminer la composition du liquide par EDS. Cependant la méthode itérative retenue présente l'avantage de ne pas altérer de façon significative la composition initiale du liquide Mg-Al lors de la formation des carbures. Ceci permet de déduire la composition du liquide impliqué dans les équilibres à partir de la composition initiale de l'échantillon, les incertitudes inhérentes à cette méthode étant jugées moins importantes que celles liées à une mesure en EDS par plage.

Cependant dès les premières compositions testées avec un liquide initial à 7.1 %m en Al le liquide a mouillé le creuset en Ta et le carbone a réagi avec celui-ci pour former la phase TaC comme décrit [Section III.4.5](#). Le fait que le liquide mouille le creuset a clairement été corrélé avec la composition en Al dans le liquide, cet élément étant réactif avec le Ta et son activité dans le liquide augmentant avec sa concentration (cf. [Section III.2.2.2](#)). Afin de pallier à cette difficulté, un poteyage des échantillons dans une poudre de MgO a été effectué comme décrit [Section III.4.5](#). Cette solution a cependant manqué de répétabilité, la probabilité du mouillage avec le creuset malgré le poteyage augmentant avec la teneur en aluminium dans l'échantillon.

La composition des échantillons et le résultat des observations sont présentés [Table V.15](#). Il est rappelé que le détitrage des échantillons par évaporation à 1273 K (1000°C) est négligeable grâce au faible volume des creusets (cf. [Section III.4.1](#)) et une détermination de la composition des échantillons à partir de leur composition initiale a donc été jugée plus fiable qu'une détermination par EDS. Au-delà d'une composition initiale de 14 %m en Al les résultats obtenus n'ont pas été jugés fiables, les échantillons se fractionnant dans le poteyage MgO, et les fractions réagissant par endroit avec le creuset et n'étant pas de composition homogène.

Table V.15 – Composition des échantillons et nature des phases formées lors d'un traitement thermique de 240 heures à 1273 K (1000°C)

Nom de l'échantillon	%m <sub>ini</sub> Mg	%m <sub>ini</sub> Al	%m <sub>ini</sub> C	Phase observée
8 Al	91.6	8	0.4	Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub>
10 Al	89.6	10	0.4	Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub>
12 Al	87.6	12	0.4	Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub>
14 Al	85.6	14	0.4	Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub>
16 Al	83.6	16	0.4	Éch. non-homogène
18 Al	81.6	18	0.4	Éch. non-homogène

Bien qu'un encadrement de la composition du liquide en équilibre triphasé avec les carbures à 1273 K (1000°C) n'ait pas été obtenu, une limite basse de la teneur en Al a pu être déterminée. En considérant dans l'échantillon noté 14Al que l'intégralité du graphite a réagi afin de former la phase Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>, ce qui est en adéquation avec les observations MEB, un liquide de composition finale de 13.3%m (12.1 %at) en Al est obtenu, celui-ci étant encore en équilibre avec la phase Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>.

## V.2.2 Modélisation thermodynamique

### V.2.2.1 Choix des modèles thermodynamiques et des sous-systèmes

La description de l'énergie de Gibbs des éléments purs a été prise de la base de données SGTE (Dinsdale, 1991). La description des phases du système Mg-C a été prise de l'évaluation conduite par Chen et al. (H.-L. Chen *et al.*, 2012) (cf. Section II.3.1). La description du système Al-Mg a été prise de la base de donnée du COST 507 (Ansara *et al.*, 1998). Enfin, la description du système binaire Al-C provient de la réévaluation menée dans le cadre de cette étude (cf. Section Section V.1.2.3.4).

La phase  $Al_2MgC_2$  a été modélisée comme un composé stœchiométrique et la description de son énergie de Gibbs exprimée par rapport à l'enthalpie de ses constituants dans leurs états standards de référence (cf. Section IV.1.1.2) est présentée Équation V.9. Une modélisation des formes T1 et T2 de  $Al_2MgC_2$  n'a pas été effectuée faute de données concernant la forme T1. Il est cependant rappelé que la différence d'énergie entre ces deux polymorphes est supposée être faible étant donné le caractère métastable de la transition d'une forme à l'autre (cf. Section II.5.2). La modélisation de la phase a donc été réalisée en se basant exclusivement sur les résultats concernant le polymorphe T2.

$$G_m^{Al_2MgC_2} - 2H_{Al}^{SER} - H_{Mg}^{SER} - 2H_C^{SER} = A + BT + CT \ln(T) + DT^2 + ET^{-1} + FT^3$$

Équation V.9

La phase liquide a été modélisée comme une solution de substitution, le magnésium, l'aluminium et le carbone occupant le même et unique sous-réseau (Al, C, Mg) (cf. Section IV.1.1.3.2). Les termes d'interaction binaires ont été extrapolés suivant la méthode de Kohler-Toop avec les interactions entre Mg et Al extrapolées suivant la méthode de Kohler (cf. Section IV.1.1.3.2). Aucun paramètre d'interaction ternaire n'a été introduit pour la phase liquide. Le choix contraire n'aurait pas beaucoup de sens puisque le liquide est très pauvre en carbone jusqu'à des températures supérieures à 1800 K (1527°C), or puisqu'un tel paramètre est multiplié par la concentration respective des trois éléments (cf. Section IV.1.1.3.2) celui-ci aurait alors dû être considérablement grand pour avoir la moindre influence sur les équilibres entre phases dont les informations ne sont disponibles qu'entre 1000 et 1550 K (727 - 1277°C).

La solubilité du magnésium dans la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  a été prise en compte en utilisant un modèle à trois sous-réseaux  $(\text{Al})_2(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{C})_3$  sélectionné pour rendre compte du fait que la substitution du Mg se fasse préférentiellement sur un des deux sites cristallographique de Al (cf. Section V.2.1.3.1).

L'énergie de Gibbs du end-member  $\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{C}_3$  a été modélisée en fonction de l'énergie de Gibbs de ses constituants dans leurs états standards de référence comme présenté Équation V.10, où  $G_m^{\text{A-Structure}}$  représente l'énergie de Gibbs à la température considérée de l'élément A dans sa structure stable à 298 K et 1 bar de pression. Ce modèle est dans ce cas adapté puisqu'aucune autre information que l'enthalpie standard de formation n'est disponible pour le composé, la capacité thermique et l'entropie de la phase étant alors définies selon une loi de Kopp-Neumann (cf. Section IV.2.1.2).

$$G_m^{\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{C}_3} = 2G_m^{\text{Al-fcc}} + 2G_m^{\text{Mg-hcp}} + 3G_m^{\text{C-graphite}} + A \quad \text{Équation V.10}$$

L'énergie de Gibbs de la phase  $(\text{Al})_2(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{C})_3$  a été modélisée suivant le "Compound Energy Formalism" (cf. Section IV.1.1.3.1) et la dépendance en composition du terme d'excès a été modélisé par une série de polynômes de Redlich-Kister (Redlich *et al.*, 1948) (cf. Section IV.1.1.3.2). Le terme de référence de l'énergie de Gibbs est explicité Équation V.11, où  $y_{\text{A}}^{(i)}$  représente le taux d'occupation de l'élément A dans le sous-réseau i comme décrit (cf. Section IV.1.1.3.3). Le terme d'excès et les paramètres d'interactions de la série de Redlich-Kister sont explicités Équation V.12 et Équation V.13.

$$\text{ref } G_m^{(\text{Al})_2(\text{Al},\text{Mg})_2\text{C}_3} = y_{\text{Al}}^{(1)} y_{\text{Al}}^{(2)} y_{\text{C}}^{(3)} G^{\text{Al}_4\text{C}_3} + y_{\text{Al}}^{(1)} y_{\text{Mg}}^{(2)} y_{\text{C}}^{(3)} G^{\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{C}_3} \quad \text{Équation V.11}$$

$$\text{ex } G_m^{(\text{Al})_2(\text{Al},\text{Mg})_2\text{C}_3} = y_{\text{Al}}^{(1)} y_{\text{Al}}^{(2)} y_{\text{Mg}}^{(2)} y_{\text{C}}^{(3)} {}^0L_{\text{Al}:\text{Al},\text{Mg}:\text{C}}^{(\text{Al})_2(\text{Al},\text{Mg})_2\text{C}_3} \quad \text{Équation V.12}$$

$${}^0L_{\text{Al}:\text{Al},\text{Mg}:\text{C}}^{(\text{Al})_2(\text{Al},\text{Mg})_2\text{C}_3} = {}^0a_{\text{Al}:\text{Al},\text{Mg}:\text{C}} + {}^0b_{\text{Al}:\text{Al},\text{Mg}:\text{C}} T \quad \text{Équation V.13}$$

### V.2.2.2 Évaluation des paramètres et sélection des données, des incertitudes et des poids

En premier lieu, les paramètres C, D, E et F de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  ont été optimisés en se basant sur les résultats des calculs de phonon sur le polymorphe T2 dans l'approximation quasi-harmonique (cf. Section V.2.1.1.5). Afin de décrire de façon satisfaisante la capacité thermique de la phase celle-ci a été décrite sur trois plages de températures. La première plage de 50 à 298 K (-223 – 25°C) permet de prendre en compte la capacité thermique calculée à basse température. La seconde plage de 298 à 500 K (25 – 227°C) permet de prendre en compte le domaine où la capacité thermique varie de façon non linéaire avec la température. La dernière plage de 500 K à 3000 K (227 – 2727°C) correspond au domaine où la capacité thermique évolue de façon quasi-linéaire avec la température, l'influence des termes E et F induisant une dépendance en  $T^{-2}$  et  $T^2$  de la capacité thermique (cf. Section IV.1.1.2, Équation IV.7) étant alors limités ce qui permet d'éviter que la capacité thermique ne diverge dans la gamme des hautes températures où aucune mesure n'est disponible.

Dans un second temps, le paramètre B de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  a été optimisé en utilisant l'entropie standard de formation du polymorphe T2 déterminée par les calculs de phonon (cf. Section V.2.1.1.5). Cette valeur issue des calculs DFT est jugée fiable étant donné la qualité des résultats obtenus pour la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (cf. Section V.1.1.1.3). La continuité de l'entropie aux jonctions a été assurée en utilisant les fonctions alors définies sur une des plages de température, le paramètre A n'influant pas sur l'entropie.

Ensuite, le paramètre A de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  et du end-member  $\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{C}_3$  ont été optimisés en se basant sur leurs enthalpies de formation respectives déterminées par les calculs DFT dans le cadre de ce travail (cf. Section V.2.1.1.6 et Section V.2.1.3.1). Dans le cas de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  la continuité de l'enthalpie aux jonctions a été assurée de la même manière que pour l'entropie.

Dans la même logique que dans la modélisation du système Al-C, une optimisation conjointe de certains paramètres a été effectuée dans une dernière étape afin de permettre aux données les moins robustes une certaine variation dictée par la cohérence de l'ensemble (cf. [Section V.1.2.2](#) et [Section IV.1.2](#)). Dans cette étape les paramètres d'interactions de la phase  $(Al)_2(Al,Mg)_2(C)_3$  ont été optimisés de concert avec le paramètre A du end-member  $Al_2Mg_2C_3$  et les paramètres A, B, C et D de la deuxième plage de température de la phase  $Al_2MgC_2$ , le paramètre F étant nul et le paramètre E entraînant des variations aberrantes de la capacité thermique aux hautes températures lorsqu'optimisé. Tout comme pour la modélisation du système Al-C, il est important de noter qu'un poids important a été fixé à l'entropie de formation de  $Al_2MgC_2$  afin de ne pas permettre à cette valeur jugée robuste de varier, le paramètre B étant optimisé afin de s'en assurer. De plus, les paramètres A et B de la première plage de température de la phase  $Al_2MgC_2$  ont été ré-optimisés dans un second temps afin de garder une continuité des fonctions S et H de la phase à la jonction des deux plages de température.

Les données réellement remises en question lors de cette étape sont donc l'enthalpie de formation de  $Al_2MgC_2$  et du end-member  $Al_2Mg_2C_3$ , la capacité thermique au-dessus de 400 K (127°C) de  $Al_2MgC_2$ , la température de décomposition de  $Al_2MgC_2$  et les données diagrammatiques déterminées à Viala et al. ([Viala et al., 2000](#)) à 1000K (727°C). Tout d'abord, il semble raisonnable de permettre aux enthalpies de formation issues des calculs DFT de varier, d'autant plus que celle du end-member  $Al_2Mg_2C_3$  obtenue 0 K n'a pas pu être extrapolée à 298 K. Ensuite, la capacité thermique de T2- $Al_2MgC_2$  déterminée par le calcul de phonon ne prend pas en compte les contributions anharmoniques, celles-ci engendrant une sous-estimation du  $C_p$  de l'ordre du pourcent à partir de 500 K dans le cas de  $Al_4C_3$ . Par conséquent il convient de permettre une certaine variation à cette donnée aux hautes températures. Enfin, toutes les données diagrammatiques disponibles dont le poids et les incertitudes sont détaillées ci-dessous sont utilisées dans cette dernière étape.

Les incertitudes sélectionnées lors de l'optimisation du ternaire Al-C-Mg sont présentés sur la [Table V.16](#).

Table V.16 – Incertitudes utilisées pour chacune des données lors de l'optimisation du ternaire Al-C-Mg

Réf	Donnée	Incertitude
Def19	$\Delta_f H_{298}(\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2)$ – Calculs DFT	$\pm 1$ kJ/mole d'atomes
Def19	$\Delta_f H_{298}(\text{T2-Al}_2\text{Mg}_2\text{C}_3)$ – Calculs DFT	$\pm 2$ kJ/mole d'atomes
Def19	$\Delta_f S_{298}(\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2)$ – Calculs DFT	$\pm 1$ %
Def19	Capacité thermique – Calculs DFT	$\pm 3$ %
DefTBPC	Temp. de décomposition de T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub> – ATD	T $\pm$ 30 K
Via00	%m Al dans le liquide en équilibre triphasé avec T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub> et Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> à 1000 K (727°C)	w <sub>Al</sub> $\pm$ 2 %m
Via00	%m Mg dans Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> en équilibre triphasé avec T2-Al <sub>2</sub> MgC <sub>2</sub> et le liquide à 1000 K (727°C)	w <sub>Mg</sub> $\pm$ 1.8 %m

Une incertitude sur les enthalpies standards de formation déterminées par le calcul DFT jugée raisonnable a été assignée dans l'idée de ne pas s'écarter outre mesure de ces valeurs afin de garder une cohérence d'ensemble pour tous les carbures du système. L'incertitude est plus importante dans le cas du end-member Al<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> puisque l'enthalpie de formation calculée à 0 K ne peut être prise en compte dans le processus d'optimisation qu'à 298 K (cf. Section IV.2.1.2). Les incertitudes sur la capacité thermique de T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> issue du calcul DFT ont été déterminées afin qu'elles soit égales à l'écart le plus important entre les valeurs mesurées par DSC et calculées par DFT dans le cas de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. L'incertitude sur la composition du liquide en équilibre triphasé avec T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> à 1000 K (727°C) a été estimée par Viala et al. (Viala et al., 2000). Enfin, il est important de noter que la teneur en Mg dans Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> lorsque la phase est en équilibre triphasé avec T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> et le liquide à 1000 K (727°C) n'a pas été mesuré directement par Viala et al. (Viala et al., 2000). Les auteurs ont en fait déterminés plusieurs conodes entre des liquides riches en aluminium et la phase en question. Il est intéressant de noter que les teneurs en Mg dans le carbure binaire Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> sont respectivement de 5.6 %m, 6.1 %m, et 5.1 %m pour des liquides comportant 23, 22 et 21 %m en Al. La diminution de la teneur en Mg en substitution dans le carbure d'aluminium n'est donc pas cohérente avec l'évolution de la teneur en Al dans le liquide. Ceci peut être expliqué par le fait que les cristaux de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> cristallisent sous forme de plaquettes, et que les mesures ont donc de fortes chances d'être influencées

par la matrice lors de la détermination en WDS. La même logique s'applique bien sûr pour les mesures réalisées sur des liquides plus riches en aluminium. Par conséquent, ces conodes n'ont pas été utilisées étant donnée l'incertitude sur ces mesures. À la place, la teneur en Mg présente dans la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  en équilibre triphasé avec T2- $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  et le liquide à 1000 K (727°C) a été estimée à partir d'une moyenne des trois conodes mesurées par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) les plus proches de cet équilibre. Le résultat a été extrapolé à l'équilibre triphasé dans un intervalle de confiance à 95% calculé en prenant compte de la taille de la population statistique et utilisé dans l'optimisation. Les poids pour les données expérimentales ont été assignés à 1.



### V.2.2.3 Résultats de la modélisation

#### V.2.2.3.1 Capacité thermique et entropie standard de formation de $\text{Al}_2\text{MgC}_2$

La capacité thermique calculée suite à la modélisation du système Al-C-Mg est présentée en regard des résultats des calculs de phonon dans l'approximation quasi-harmonique et des résultats DSC corrigés sur la Figure V.26. Seule une mesure expérimentale sur trois est représentée par souci de clarté. Le fit est excellent de 50 à 400 K, puis la modélisation s'écarte volontairement des valeurs DFT lorsque la température augmente afin de prendre compte des contributions anharmoniques. Compte tenu des incertitudes expérimentales importantes, il a été jugé plus fiable de se baser sur la tendance observée sur la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  afin d'estimer ces contributions. Si les deux carbures présentent des similarités, la présence de magnésium dans la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  et le fait que sa température de décomposition soit sensiblement plus basse que celle de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  laisse supposer des contributions anharmoniques au mieux égales sinon plus importantes que pour la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

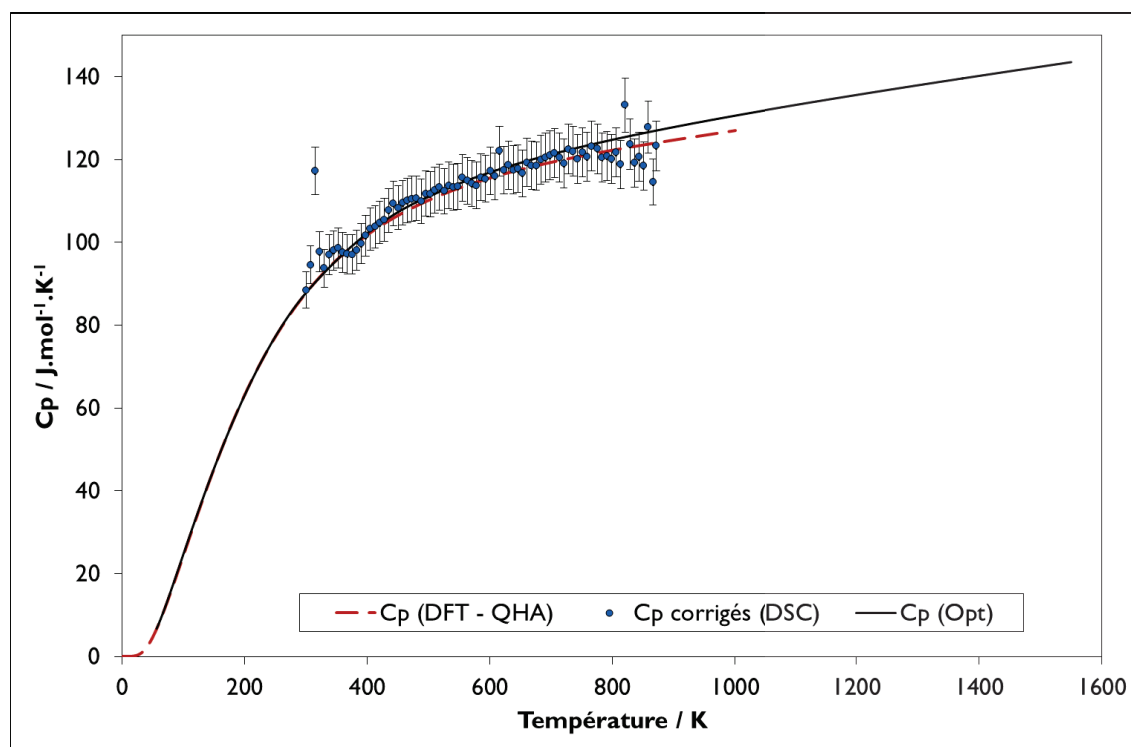


Figure V.26 – Capacité thermique de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  calculée suite à la modélisation du système Al-C-Mg comparée aux résultats des calculs DFT

L'entropie standard de formation de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  est en parfait accord après la modélisation du ternaire avec la valeur issue des calculs DFT de  $70.0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

### V.2.2.3.2 Enthalpie standard de formation de $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ et du end-member $\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{C}_3$

Une enthalpie standard de formation de -25.1 kJ/mole d'atomes est obtenue pour la phase suite à la modélisation, soit une valeur 1.5 kJ/mole d'atomes plus négative que la valeur issue des calculs DFT de -23.6 kJ/mole d'atomes. Cet écart est cohérent avec celui de 1.4 kJ/mole d'atomes obtenu pour la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  suite à la modélisation du binaire Al-C (cf. Section V.1.2.3.2). Il est important de noter que compte tenu du nombre important de paramètres à optimiser et du fait que la plupart des données soient relatives à des équilibres faisant intervenir au moins trois phases (cf. Section V.2.2.2), la modélisation du ternaire est contrainte. Contrairement à la modélisation du binaire, où une diminution pas à pas de l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  conduirait graduellement à une température de décomposition de la phase de plus en plus élevée tout en respectant les données relatives au liquidus, il n'est pas possible de dévier significativement de l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  optimisée sans changer drastiquement les données relatives aux équilibres entre phases. En d'autres termes, si cette valeur venait à changer il faudrait changer drastiquement une donnée parmi la température de décomposition de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , la solubilité du Mg dans la phase  $(\text{Al,Mg})_4\text{C}_3$  avec laquelle le carbure ternaire est en compétition, ou bien la teneur en Al présente dans le liquide en équilibre triphasé avec les deux carbures à 1000 K (727°C). Le fait que cette optimisation soit si contrainte témoigne de sa cohérence et de sa validité d'ensemble. Par exemple, si le système binaire Al-C n'avait pas été ré-optimisé et si les paramètres issus de la modélisation de Gröbner et al. (Gröbner *et al.*, 1995) avaient été pris en compte, l'enthalpie de formation de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  aurait alors dû être 5 kJ/mole d'atomes plus exothermique que la valeur issue des calculs DFT pour obtenir un accord d'ensemble équivalent.

Pour ce qui est du end-member  $\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{C}_3$ , une enthalpie standard de formation de -1.9 kJ/mole d'atomes a été obtenue, soit une valeur en très bon accord avec les -1.7 kJ/mole d'atomes calculés à 0 K par DFT. Un écart plus important pourrait être anticipé par analogie avec les carbures stables et en prenant en compte l'extrapolation de l'enthalpie de 0 à 298.15 K. Cependant, cette grandeur a en pratique très peu d'influence sur la modélisation.

### V.2.2.3.3 Données relatives aux équilibres entre phases

La section isotherme calculée suite à la modélisation du ternaire à 1000 K (727°C) est comparée à celle déterminée expérimentalement par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) Figure V.27. La teneur en aluminium du liquide en équilibre triphasé avec les deux phases carbures à 1000 K (727°C) obtenue suite à la modélisation de 18.5 %m est en très bon accord avec la valeur expérimentale de  $19 \pm 2\%$ m. (Viala *et al.*, 2000). Celle du liquide en équilibre avec le graphite et  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  à 1000 K (727°C) calculée à 0.5%Al reproduit bien la valeur expérimentale de  $0.6 \pm 2\%$ mAl (Viala *et al.*, 2000). Un accord très satisfaisant est obtenu entre la teneur en Mg contenue dans la phase binaire  $\text{Al}_4\text{C}_3$  calculée de 5.2% $\text{m}$  et la valeur expérimentale extrapolée des mesures de Viala et al. (Viala *et al.*, 2000) de  $5.6 \pm 1\%$ m. (cf. Section V.2.2.2). La température de décomposition de  $1550 \pm 30$  K ( $1277 \pm 30^\circ\text{C}$ ) est parfaitement reproduite. Une section isotherme calculée à 1500 K (1277°C) du ternaire, soit 50 K en dessous de la décomposition de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , est présentée Figure V.28. La teneur en aluminium du liquide en équilibre triphasé avec le graphite et la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  augmente avec la température alors que celle du liquide en équilibre triphasé avec les deux carbures du système diminue. Lors de l'analyse thermique différentielle, les variations par rapport à la ligne de base liées à l'évolution des équilibres entre phases sont directement corrélées aux variations d'enthalpie au sein de l'échantillon. L'évolution de l'enthalpie d'un échantillon présentant la même composition que ceux passés en ATD relative à l'enthalpie des éléments dans leurs états standards de référence est tracée en fonction de la température Figure V.29. Les résultats de l'analyse thermique présentés Section V.2.1.4.1 sont également présentés sur la figure à titre comparatif. A partir de 1000 K (727°C), la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  se décompose suivant un équilibre monovariant et la matrice s'enrichit en aluminium. La qualité de la ligne de base n'est cependant pas suffisante pour observer la déviation engendrée par cette évolution de l'équilibre. La phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  est encore présente en quantité avant sa décomposition invariante à 1550 K (1277°C), et un accident thermique important est observé expérimentalement. Lors de la décomposition, le liquide intervenant dans la transformation invariante a une composition calculée à 11.2 % $\text{m}$  en Al et 0.1 % $\text{m}$  en C. Le calcul prédit que la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  se décompose ensuite petit à petit suivant un équilibre monovariant et que le liquide s'enrichit en aluminium et commence à dissoudre le graphite de façon significative. Ce domaine n'a pas été exploré expérimentalement.

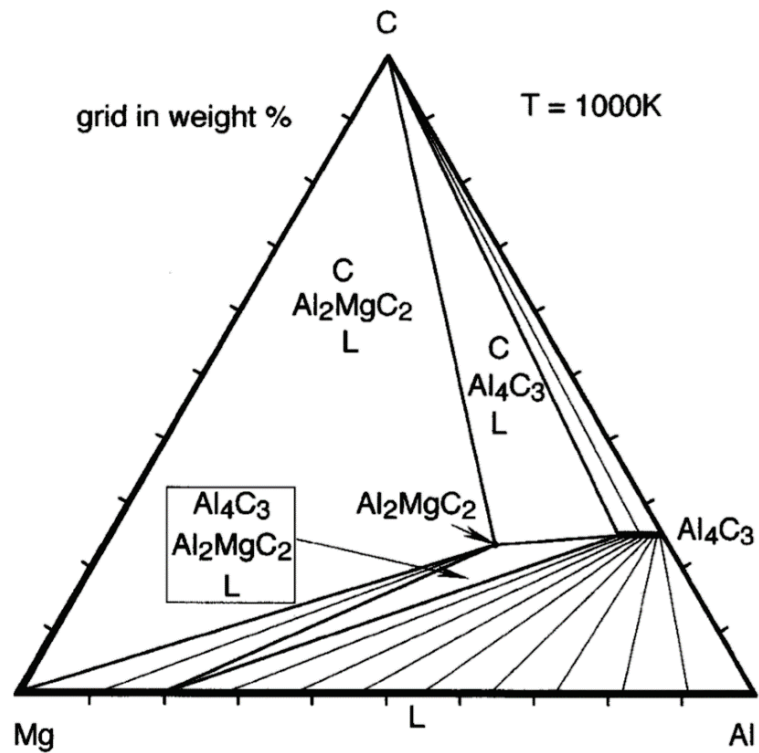
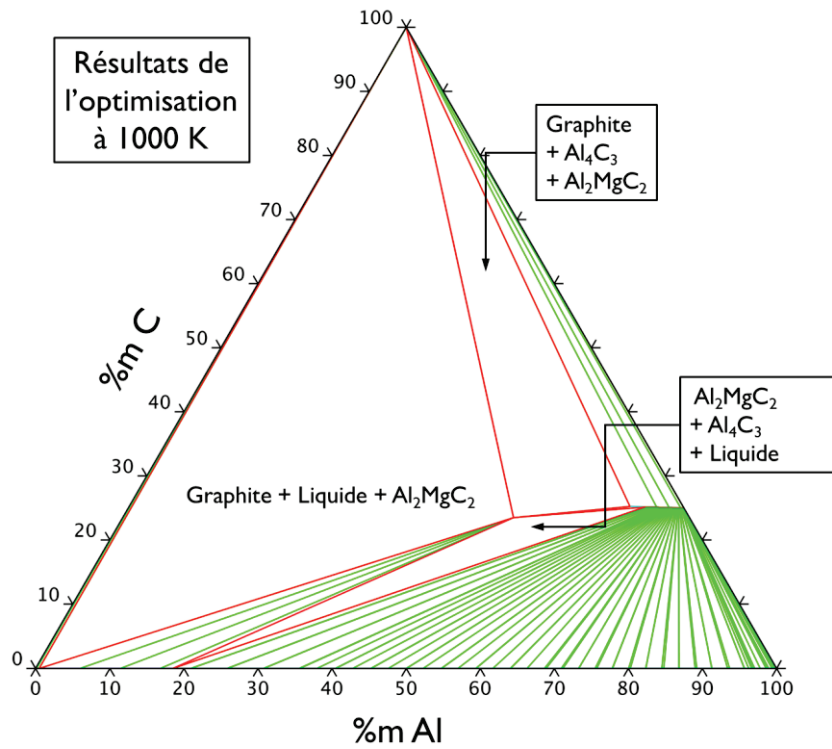


Figure V.27 – Comparaison entre les coupe isothermes à 1000 K (727°C) du diagramme Al-C-Mg obtenues suite à la modélisation du ternaire et déterminée expérimentalement par Viala et al. (Viala *et al.*, 2000)

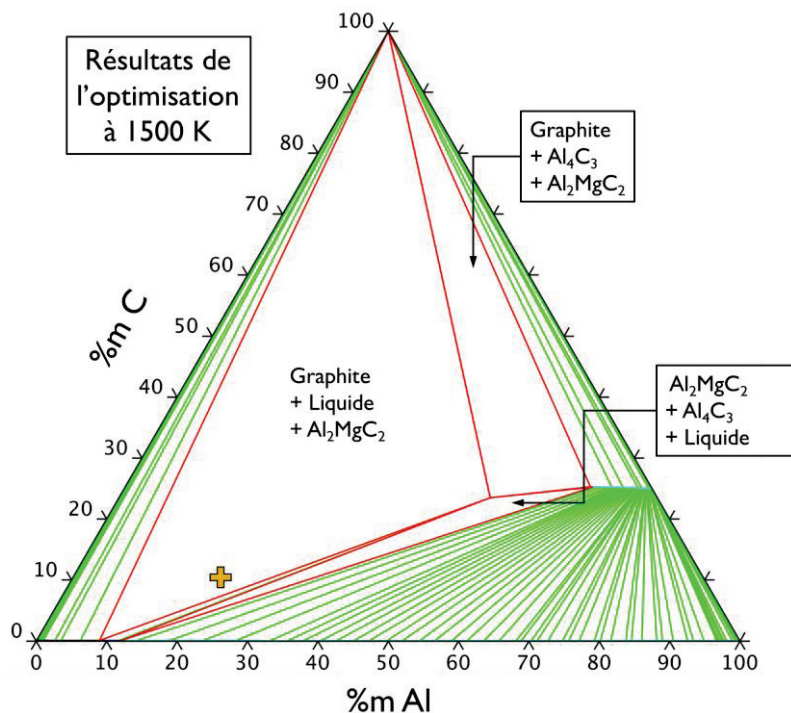


Figure V.28 – Section isotherme du système Al-C-Mg calculée à 1550 K (1277°C). Le point de composition 70Mg – 19Al – 11C %m passé en analyse thermique est indiqué par une croix jaune sur le diagramme.

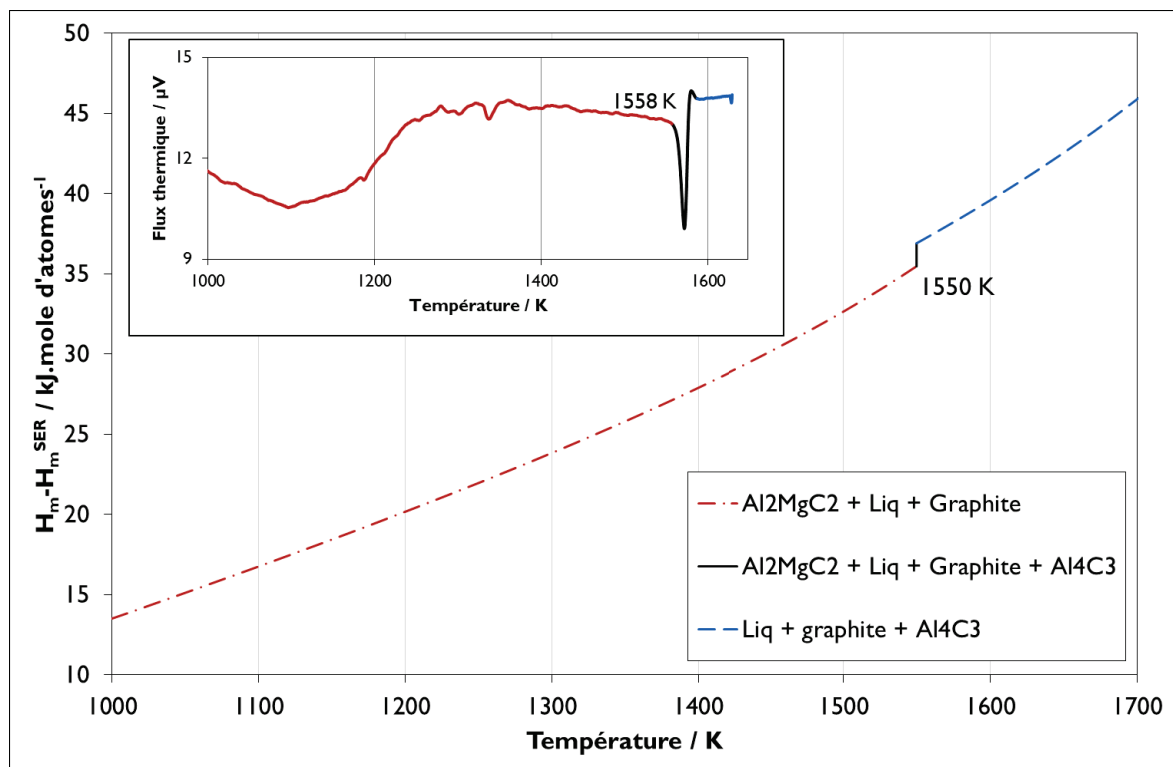


Figure V.29 – Variations enthalpiques au sein d'un échantillon 70Mg – 19Al – 11C %m en regard des résultats d'analyse thermique sur un échantillon de même composition

Le calcul de l'évolution avec la température de la teneur en Mg présent en solution solide dans la phase  $Al_4C_3$  est présenté Figure V.30. La proportion de magnésium calculée augmente lentement jusqu'à la température de décomposition de 1550 K (1277°C) de la phase  $Al_2MgC_2$  après laquelle elle diminue rapidement avec la température. La teneur en Mg dans le carbure d'aluminium est nulle à sa température de décomposition calculée à 2411 K (2138°C).

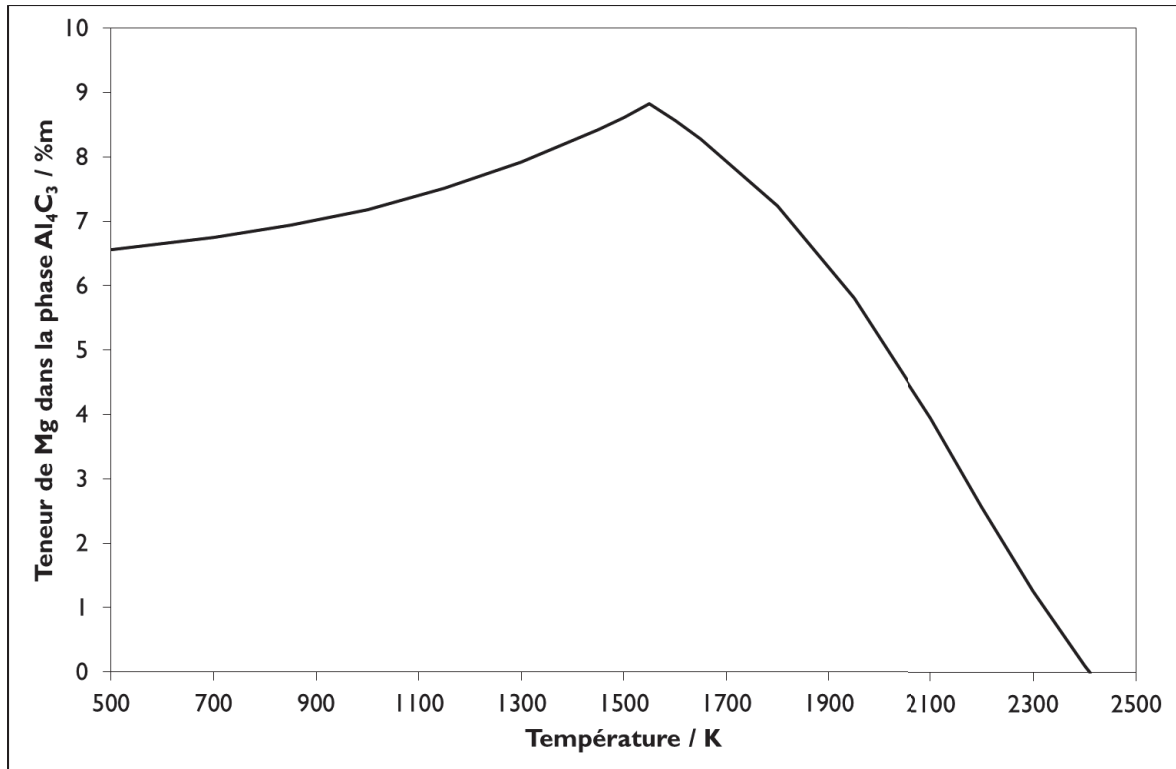


Figure V.30 – Évolution avec la température de la teneur en Mg dans la phase  $Al_4C_3$  selon la modélisation thermodynamique du système Al-C-Mg menée dans cette étude

Enfin, des sections isothermes calculées à 500 K (227°C) et 2200 K (1927°C) sont présentés Figure V.31 et Figure V.32.

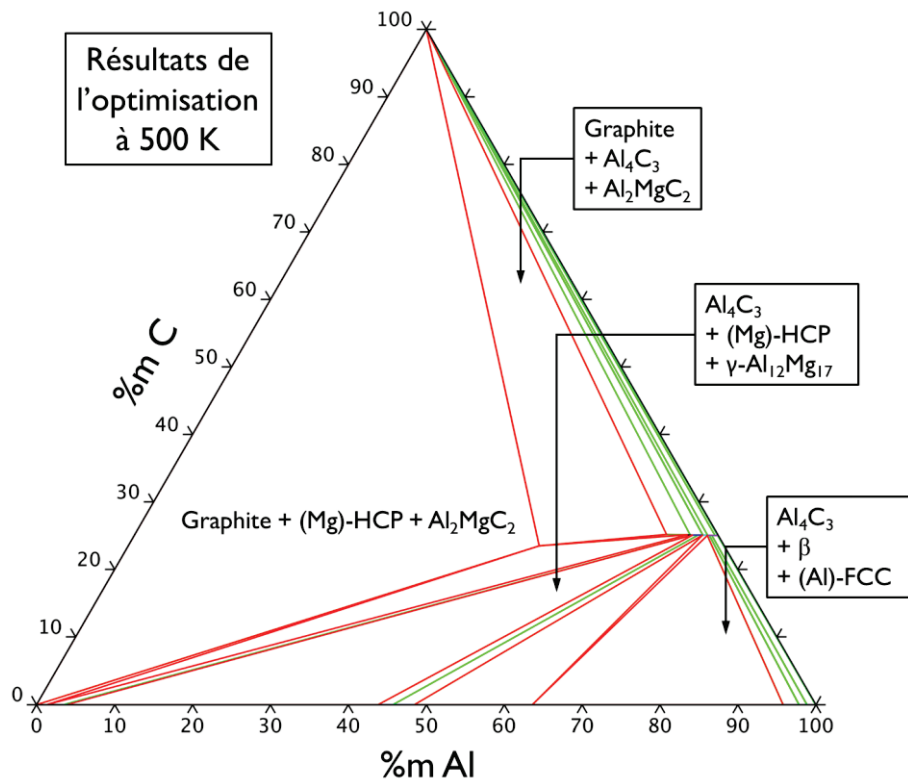


Figure V.31 – Section isotherme du système Al-C-Mg calculée à 500 K (227°C).

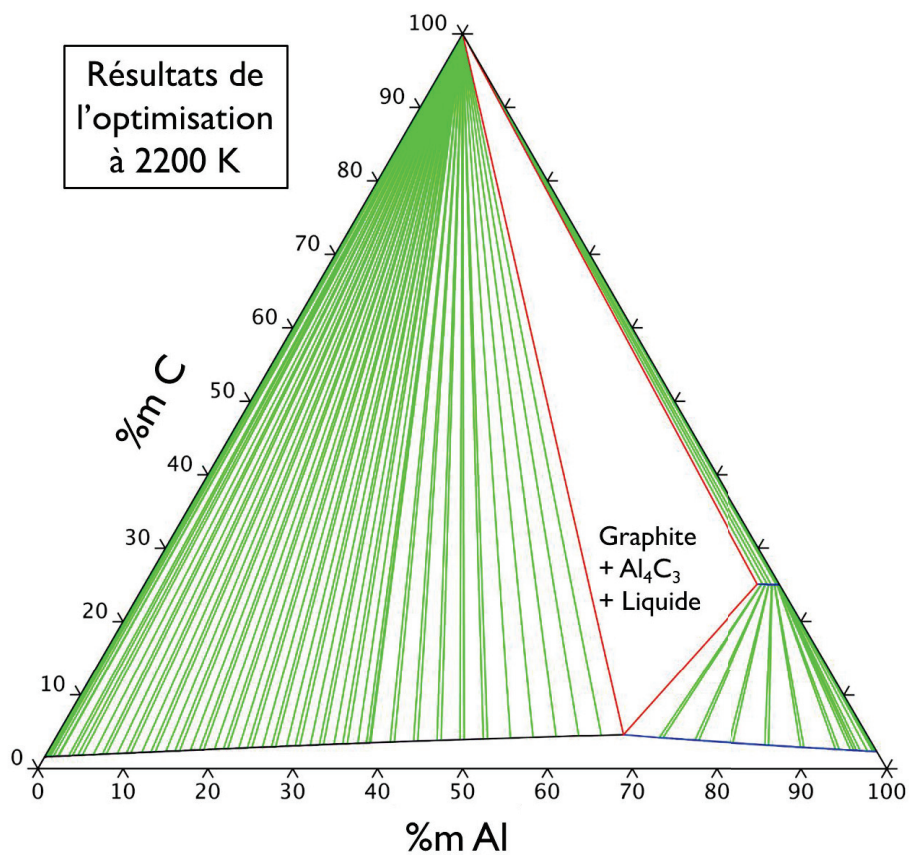


Figure V.32 – Section isotherme du système Al-C-Mg calculée à 2200 K (1927°C)

**V.2.2.3.4 Paramètres thermodynamiques**

Les paramètres optimisés lors de l'évaluation du système ternaire Al-C-Mg (Deffrennes *et al.*, TBPb) sont présentés Table V.17. La jonction entre la seconde et la troisième plage de température de l'énergie de Gibbs de Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> est effectuée à 298.15 K mais est notée à 298 K sur la table par souci d'espace.

Table V.17 – Paramètres thermodynamiques du système Al-C donnés sous la forme A + BT + CTln(T) + DT<sup>2</sup> + ET<sup>-1</sup> + FT<sup>3</sup> en J.mol<sup>-1</sup>

Terme	Plage T.	A	B	C	D.10 <sup>3</sup>	E.10 <sup>-6</sup>	F.10 <sup>6</sup>
$G_{m}^{Al_2MgC_2} - 2H_{SER}^{Al} - H_{SER}^{Mg} - 2H_{SER}^C$	50-298K	-137023.17	-130.2133	+31.64858	-309.8213	-0.009339	+123.3135
	298-500K	-141504.37	+95.31393	-11.48743	-168.8773	-	+46.2193
$G_{m}^{Al_2Mg_2C_3} - 2G_{m}^{Al-fcc} - 2G_{m}^{Mg-hcp} - 3G_{m}^{C-gra}$	400-3000K	-170910.3	+715.88624	-113.83391	-9.9976	+1.599446	-
	298-3000K	-13540					
${}^0L_{Al:Al,Mg:C}^{(Al)_2(Al,Mg)_2(C)_3}$	298-3000K	-204710	+93.252				





## Chapitre VI Conclusions et perspectives

### VI.1 Conclusions

Dans le contexte d'un réchauffement climatique toujours plus pressant, l'allégement des structures est une problématique majeure de l'industrie des transports. Dans cette optique, l'utilisation accrue de matériaux à base de magnésium est une solution technique attrayante. L'alcalino-terreux, en concurrence directe avec l'industrie mature de l'aluminium, a besoin de poursuivre son développement afin de se démocratiser en tant que matériau de structure. L'approche ICME permet une diminution conséquente du temps et des coûts de ces développements, cependant celle-ci repose sur l'utilisation de bases de données thermodynamiques fiables. Or les difficultés expérimentales inhérentes au magnésium rendent l'acquisition des données nécessaire à la création de telles bases délicate. C'est le cas pour le système Al-C-Mg où le carbure  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  ne figure pas encore dans les bases de données commerciales malgré, notamment, son rôle supposé dans l'affinement des grains des alliages Mg-Al par inoculation de carbone. L'objectif poursuivi dans cette étude était de fournir une description thermodynamique cohérente et complète des phases présentes dans le système ternaire Al-C-Mg.

Dans un premier temps, une étude bibliographique critique du système Al-C-Mg et de ses sous-systèmes a été menée. D'une part, cette étude a mis en lumière la présence de désaccords significatifs quant aux données reportées relatives à la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et aux équilibres dans le système Al-C, à savoir l'enthalpie standard de formation et la température de décomposition de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ainsi que la solubilité de C dans Al liquide. D'autre part, le manque de données concernant la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  et les équilibres dans le système ternaire Al-C-Mg a été mis en avant.

Dans un second temps, une démarche expérimentale a été développée afin de synthétiser et d'extraire la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  et d'acquérir les données manquantes. Cette démarche repose sur un dispositif utilisant des creusets scellés en tantale et permettant de travailler avec le magnésium jusqu'à des températures de 2100 K (1827°C) et des pressions de 40 bars. Ces creusets sont adaptés aux appareils d'analyse thermique, et un système d'ampoules scellées en quartz permet de réaliser des traitements thermiques de longues durées. Suite à ces traitements, un dispositif d'évaporation sous vide a été développé pour pouvoir extraire la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  de sa matrice Mg-Al.

Dans un troisième temps, la détermination des propriétés thermodynamiques des carbures du système Al-C-Mg ainsi que des données relatives aux équilibres entre phases a été entreprise. Il convient de souligner l'apport considérable des calculs DFT menés par Alexander Pisch et Alain Pasturel à cette étude qui ont permis de déterminer les propriétés les plus délicates à obtenir expérimentalement. Pour ce qui est de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , l'enthalpie standard et l'entropie standard de formation de la phase ainsi que certaines de ses propriétés électroniques ont été confirmées par les calculs DFT. La capacité thermique du carbure d'aluminium a été mesurée de 300 K à 871 K (27 – 598°C), un domaine de température où seules des mesures d'incrément enthalpiques étaient disponibles. Concernant la température de décomposition de la phase, de fortes indications ont été apportées par analyse thermique pour trancher quant aux données débattues dans la littérature. Dans l'optique de modéliser la solubilité non négligeable de Mg dans la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , des calculs DFT de l'enthalpie de formation à 0 K des compositions métastables  $\text{Mg}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{C}_3$  et  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{C}_3$  ont été conduits. Pour ce qui est de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , seule la forme polymorphique dite T2 a pu être étudiée dans cette étude. Sa structure cristallographique a été confirmée par diffraction des rayons-X sur monocristal pour la première fois. Cette structure a servi de point de départ aux calculs DFT qui ont conduit à la détermination de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de formation de T2- $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  ainsi que de certaines de ses propriétés électroniques. De plus, la capacité thermique du carbure ternaire a été déterminée par calcul de phonon dans l'approximation quasi-harmonique jusqu'à 1000 K (727°C). Enfin, la nature et la température de la décomposition de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  dans le système ternaire ont été confirmées par analyse thermique différentielle.

Dans un dernier temps, les données ainsi obtenues ont été utilisées conjointement des données sélectionnées de la littérature dans la modélisation thermodynamique des systèmes Al-C et Al-C-Mg. En comparaison des précédentes modélisations du binaire Al-C, la réévaluation du système conduit à une valeur moins négative de l'enthalpie standard de formation de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  et à un changement dans la description des interactions entre Al et C dans le liquide. La validité de cette nouvelle description thermodynamique est consolidée par son extrapolation dans le ternaire Al-C-Mg. Enfin, des descriptions thermodynamiques de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  ainsi que de la solubilité de Mg dans la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ont été proposées.

Les descriptions thermodynamiques des phases nouvellement obtenues vont pouvoir alimenter les bases de données relatives au magnésium et ses alliages. Un exemple d'application de ces bases consiste en la prédiction du chemin de solidification des alliages Mg-Al inoculés par du carbone. Ces calculs sont présentés ci-dessous dans le cas de la solidification d'un alliage 91Mg – 9Al %m inoculé à 1000K (727°C) par 0.5 %m de carbone. Un alliage présentant 9 %m de Al a été sélectionné puisque c'est la teneur maximale en aluminium que peut comporter les alliages commerciaux. La surface du liquidus dans le ternaire Al-C-Mg et le chemin d'évolution de la composition du liquide de l'alliage en question sont représentés [Figure VI.1](#). Pour cet alliage,  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  est le seul carbure stable de 809 à 1500 K (536 à 1227°C) et c'est donc la phase qui se forme lors de l'inoculation. A la température de 1000 K (727°C) à laquelle l'inoculation est typiquement effectuée, le liquide doit contenir plus de 18.6 %m de Al afin d'être en équilibre avec  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , ce qui dépasse largement les teneurs les plus élevées en Al des alliages commerciaux. L'évolution de la fraction des phases lors de la solidification de l'alliage en question est présentée dans les conditions de Scheil-Gulliver sur la [Figure VI.2](#).  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  est le seul nucléant présent dans le système lors de la solidification du Mg primaire qui débute à 882 K (609°C). A cette température la fraction massique de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  prédite par les calculs de solidification est très largement sous-estimée puisqu'elle ne prend pas en compte la mise à l'équilibre du système lors de l'inoculation. En effet, à 1000 K 2.5 %m de  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$  se forment à l'équilibre dans les conditions étudiées. A partir de 809 K (536°C) une proportion négligeable de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  se forme pendant la solidification alors que 71.8 %m de magnésium a déjà solidifié. Enfin, la solidification se termine à 709 K (436°C) par la formation de 8.8 %m de la phase  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ .

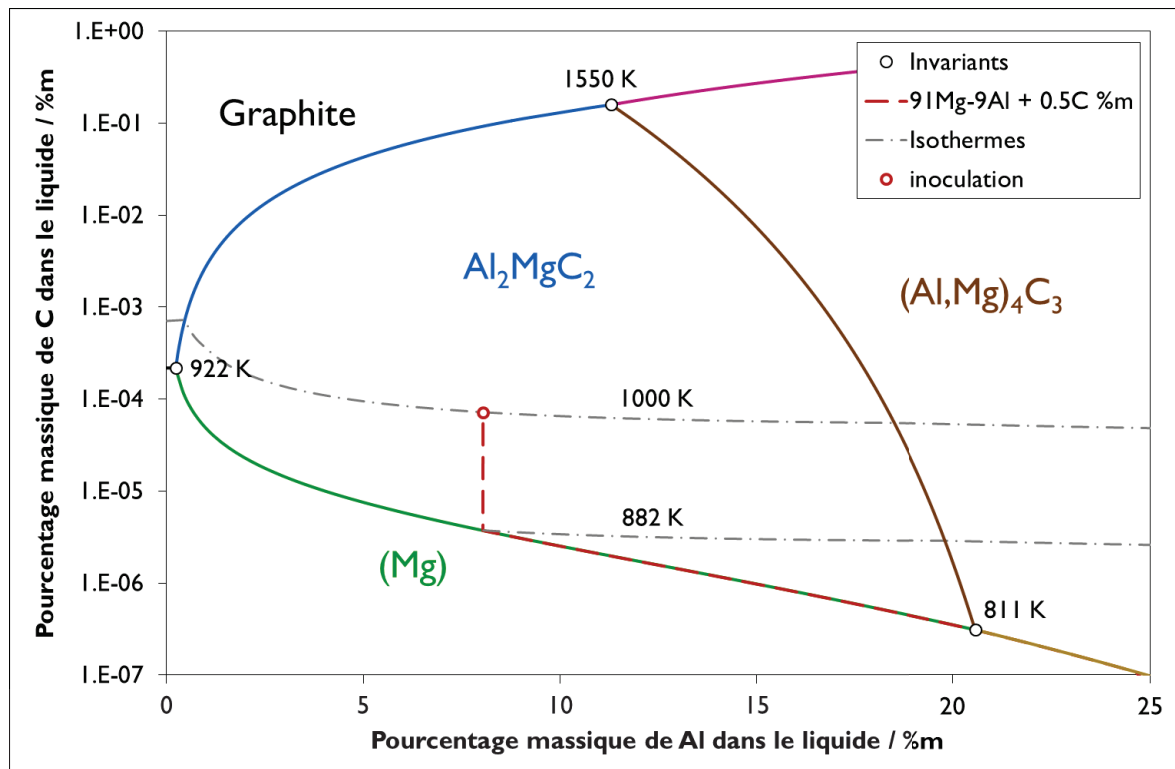


Figure VI.1 – Représentation de la surface du liquidus Al-C-Mg et du chemin d'évolution de la composition du liquide d'un alliage 91Mg-9Al %m inoculé par 0.5 %m de carbone

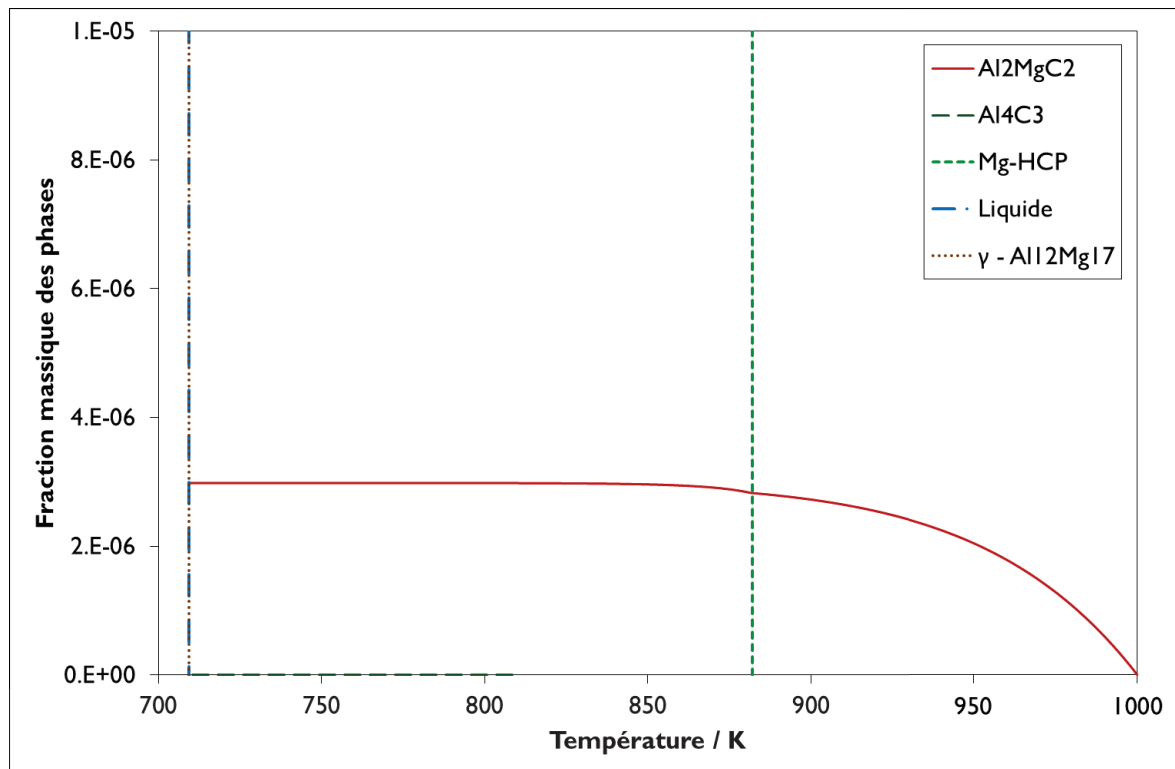


Figure VI.2 – Solidification dans les conditions de Scheil-Gulliver d'un alliage 91Mg – 9Al %m inoculé par 0.5 %m de carbone

En conclusion, le calcul thermodynamique apporte un argument fort supportant le fait que la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , et non pas le carbure  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , soit responsable de la nucléation hétérogène du Mg et de l'affinement des microstructures des alliages Mg-Al par inoculation de carbone.

L'intégration des descriptions thermodynamiques des phases du système Al-C-Mg développées dans cette étude à des bases de données multi-constituées permettrait d'aller plus loin dans la démonstration. Il serait notamment intéressant de prédire l'influence de l'ajout de Mn, dont le rôle dans l'affinement des grains des alliages Mg-Al par l'inoculation de carbone est encore débattu dans la littérature, sur les équilibres entre phase. Des simulations plus poussées par champ de phase permettraient d'aller plus loin dans les prédictions en donnant accès par exemple à une estimation de la surfusion nécessaire à la nucléation hétérogène du Mg primaire.

Enfin, outre les lumières apportées par le calcul sur la problématique de l'affinement de grain, les descriptions thermodynamiques proposées vont pouvoir être utilisées dans le développement des composites à matrice Mg-Al et renfort en matériaux carbonés, ou encore pour des applications en électronique des phases semi-conductrices  $\text{Al}_4\text{C}_3$  dopée en Mg et  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ .

## VI.2 Perspectives

Dans un premier temps, les limitations rencontrées au cours de cette étude et les perspectives s'inscrivant dans la continuité directe de l'étude seront abordées. Dans un second temps, des perspectives plus éloignées du contexte de l'étude seront proposées.

Tout d'abord, il convient de revenir sur les limitations rencontrées au cours de l'étude et sur les résultats manquant encore de maturité.

Une grande partie de ces limitations sont liées aux difficultés inhérentes à travailler avec le magnésium en température, c'est à dire sa volatilité et sa réactivité. Le dispositif expérimental en creuset en Ta scellé utilisé pour répondre à ces problématiques présente des marges d'amélioration certaines. La réactivité entre les échantillons et les creusets en Ta n'a pas pu être maîtrisée et a fait obstacle à la détermination de données relatives aux équilibres entre phases impliquant un liquide riche en Al. Il était notamment envisagé de déterminer une nouvelle section isotherme expérimentale du système Al-C-Mg à 1273 K (1000°C) ou bien d'étudier plus en détail la solubilité du Mg dans la phase  $Al_4C_3$ . De telles données se seraient avérées précieuses dans l'optique d'apporter de plus amples justifications des résultats de la modélisation du ternaire réalisée dans cette étude. Pour pallier à ce problème, une première possibilité consiste à empêcher le contact entre l'échantillon et le creuset à l'aide d'un matériau inerte faisant office de tampon. Dans cette optique, le dépôt d'une couche protectrice d'oxyde d'yttrium n'a pas fonctionné et le poteyage au MgO s'est avéré être une solution manquant de reproductibilité. Une seconde possibilité est de changer la nature du creuset. Cependant, le nombre de matériaux réfractaires inertes au magnésium jusqu'à des températures de 2000 K (1727°C) et assez résistants pour supporter les pressions correspondantes est assez limité. L'utilisation prometteuse de creusets en W n'a pas pu être explorée à cause de l'absence d'un système de refroidissement actif dans le montage utilisé pour sceller les creusets par soudure à l'arc. Si la réactivité du W avec Al et C laisse entrevoir des problématiques similaires dans le cadre du système Al-C-Mg, ses propriétés mécaniques légèrement supérieures à celle du Ta représentent en soit un avantage. En outre, l'absence de système de refroidissement actif est également responsable d'une difficulté accrue pour réaliser les soudures. Par conséquent, il serait très intéressant d'installer un système de refroidissement à l'eau sur le dispositif expérimental de scellement des creusets. Enfin, il conviendrait de mener des essais afin

de mieux comprendre les sources de la contamination au cuivre parfois observée dans les échantillons. La géométrie du porte échantillon en cuivre pourrait notamment être revue afin de pallier à ce problème.

Ensuite, certaines mesures réalisées manquent de maturité afin de pouvoir être pleinement exploitées. D'une part, c'est le cas de la mesure de la température de décomposition par analyse thermique simple de la phase  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Cette mesure est en attente d'une calibration en température en utilisant des matériaux de références et des caractérisations supplémentaires afin d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes se produisant au cours de l'analyse. D'autre part, c'est le cas de la mesure par DSC de la capacité thermique de la phase  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$ . Cette mesure est complexe à mettre en œuvre étant donné le nombre d'étape conséquente, de la préparation des échantillons en creusets scellés, à l'évaporation de la matrice et jusqu'à la mesure elle-même. Un échantillon après évaporation de la matrice Mg-Al présente un mélange de phase contenant au moins  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$ , du graphite et MgO ainsi que vraisemblablement Al ou  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Si une extraction sélective manuelle de monocristaux de  $\text{T2-Al}_2\text{MgC}_2$  est possible sous binoculaire pour par exemple déterminer sa structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal, les mesures par DSC de la capacité thermique sont dépendantes de la constitution de ce mélange. Par conséquent, en l'absence d'une caractérisation et d'une quantification précise des phases présentes au sein des évaporats préparés, ces résultats sont entachés d'incertitude. Or, de nombreuses méthodes d'analyse sont limitées par le fait que les masses des échantillons préparés soient très faibles en plus du fait que les carbures du système soient hydrolysables. La quantification des phases présentes par affinement Rietveld de diffractogramme de poudre a été envisagée, bien qu'une première tentative ne se soit pas avérée concluante.

Enfin, cette étude n'a pas abouti à une description thermodynamique de la forme polymorphique dite T1 de la phase  $\text{Al}_2\text{MgC}_2$ , qui commence à se former partiellement en dessous de 1000 K (727°C). Il serait pourtant intéressant d'étudier l'influence respective des variétés T1 et T2 sur l'affinement des microstructures des alliages Mg-Al par inoculation de carbone. Une raison derrière ce manque est que la structure de ce polymorphe reste encore à établir avec précision, les tentatives de synthèse et d'extraction de cristaux de la variété T1 ayant échouées. Ce manque est nuancé par le



fait que Bosselet et al. (Bosselet *et al.*, 1998) ont observé qu'une fois formées les variétés T1 et T2 ne se retransformaient pas l'une en l'autre lors de traitements thermiques prolongés. Ceci est un signe fort du fait que la différence énergétique entre les deux phases soit très faible. Par conséquent, il est probable que les données thermodynamiques ainsi que les équilibres entre phases calculés avec la présente base de données dans le domaine d'existence de la forme T1 constituent des prédictions tout à fait raisonnables.

Dans un dernier temps, il convient d'aborder des perspectives se situant hors du contexte du système Al-C-Mg ouvertes par cette étude. Celles-ci sont riches puisque de nombreux systèmes à base de magnésium réactifs au-delà de 1000 K (727°C) restent méconnus, et la démarche expérimentale développée, bien qu'imparfaite à de nombreux égards, peut alors être mise à profit.

Un parallèle direct avec cette étude peut être établi avec le système Mg-B-C pour lequel très peu d'informations expérimentales sont disponibles (Saengdeejing *et al.*, 2010). Tout d'abord, le système Mg-B sur lequel la phase supraconductrice MgB<sub>2</sub> a apporté beaucoup d'attention reste expérimentalement méconnu, et par conséquent les modélisations les plus récentes du binaire (Liu *et al.*, 2001; Balducci *et al.*, 2005; Moiseev *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2009) présentent de nombreuses contradictions. Il convient notamment de noter l'existence débattue d'une phase MgB<sub>20</sub>, et de souligner que les températures de décomposition des composés MgB<sub>4</sub> et MgB<sub>7</sub>, supposées aux alentours de 2273 K (2000°C), n'ont jamais été déterminées expérimentalement. La température de décomposition de la phase MgB<sub>2</sub> déterminée par analyse thermique à 1541 K (1268°C) sous 10 bar de pression (Bohnenstiehl *et al.*, 2014) est 290 K plus basse que la température calculée à la même pression dans la modélisation du binaire la plus récente (Kim *et al.*, 2009). Ensuite, très peu de données sont disponibles quant au ternaire Mg-B-C. La phase MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> découverte par Wörle et al. (Wörle *et al.*, 1994) présente une structure lamellaire similaire à celle du graphite et est suspectée de présenter un caractère supraconducteur (Verma *et al.*, 2003). De plus, cette phase peut se révéler être prometteuse pour des applications d'émission de lumière (Singh *et al.*, 2017). Ensuite, deux nouvelles phases de stœchiométries Mg<sub>2</sub>B<sub>24</sub>C et MgB<sub>12</sub>C<sub>2</sub> ont été récemment caractérisées par Adasch et al. (Adasch *et al.*, 2006, 2007). Enfin, la phase supraconductrice MgC<sub>2</sub> peut contenir une quantité non négligeable de carbone en

solution solide (Wilke *et al.*, 2005). Par conséquent, une étude expérimentale du ternaire Mg-B-C dans l'optique d'une modélisation thermodynamique du système peut s'avérer être un sujet de recherche très riche. Une tentative de synthèse de la phase  $MgB_2C_2$  en creuset scellés en Ta à 1773 K (1500°C) a été entreprise mais a échoué pour des raisons de réactivité avec le creuset, cette problématique étant sans aucun doute majeure pour ce système.

Une autre perspective tout aussi riche consiste à étudier des systèmes binaires Mg-X, l'élément X pouvant être Fe, Mn, Cr, Zr, W, Ta ou Hf. Tous ces systèmes sont caractérisés par une lacune de miscibilité à l'état liquide comme présenté pour le diagramme Mg-Mn sur la Figure VI.3. L'évolution de la solubilité respective des éléments à l'état solide et liquide au-dessus de 1000 K (727°C) n'est pas bien connue. Il en est de même pour les températures des équilibres invariants monotectiques intervenant lors de la fusion de l'élément X, soit l'invariant calculé à 1447 K (1174°C) sur la Figure VI.3 pour le système Mg-Mn. Dans l'optique de déterminer la solubilité respective de l'élément X et du Mg un premier essai encourageant a été réalisé dans le système Mg-Mn. Un échantillon 50 Mg – 50 Mn %at a été traité thermiquement à 1573 K (1300°C) pendant 30 minutes avant d'être trempé, et la microstructure obtenue est présentée Figure VI.4. Si cet échantillon est notamment caractérisé par des problèmes de contamination au cuivre et de réactivité avec le creuset, l'émulsion à l'état liquide a bien été figée suite à la trempe laissant envisager des mesures de solubilité.

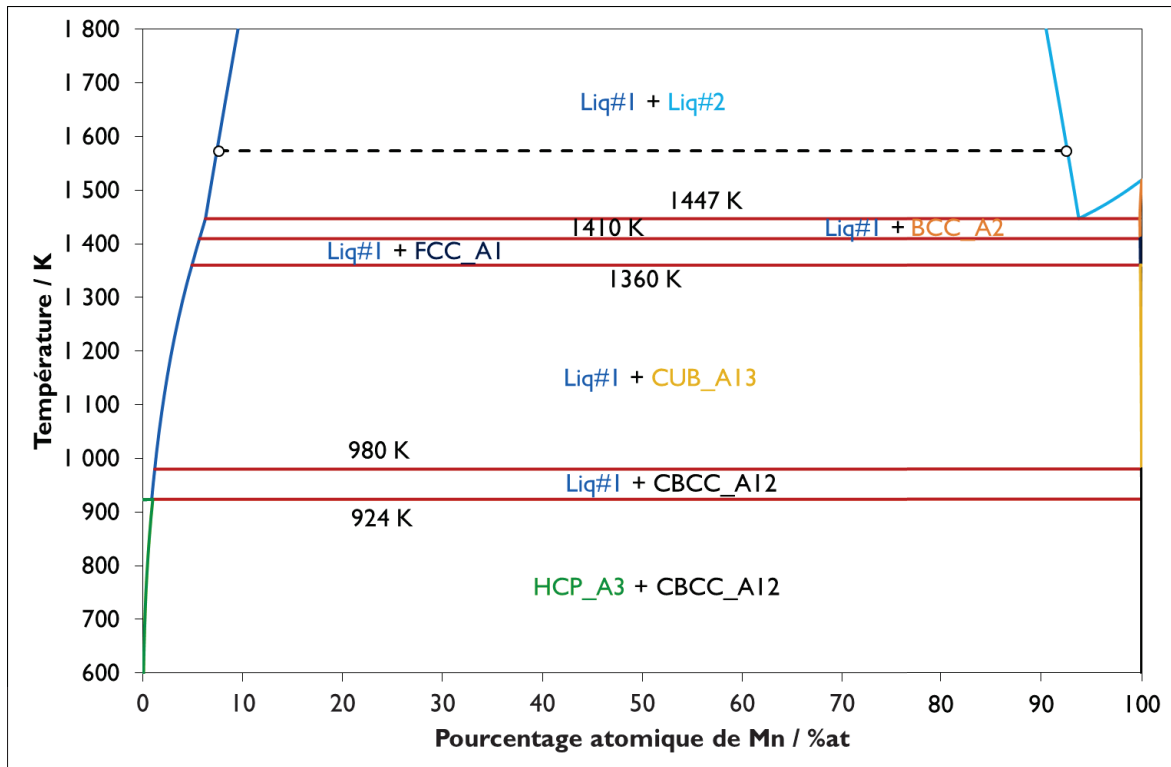


Figure VI.3 - Le diagramme Mg-Mn (Ansara *et al.*, 1998). L'équilibre étudié expérimentalement à 1573 K (1300°C) est représenté en pointillés sur le diagramme.

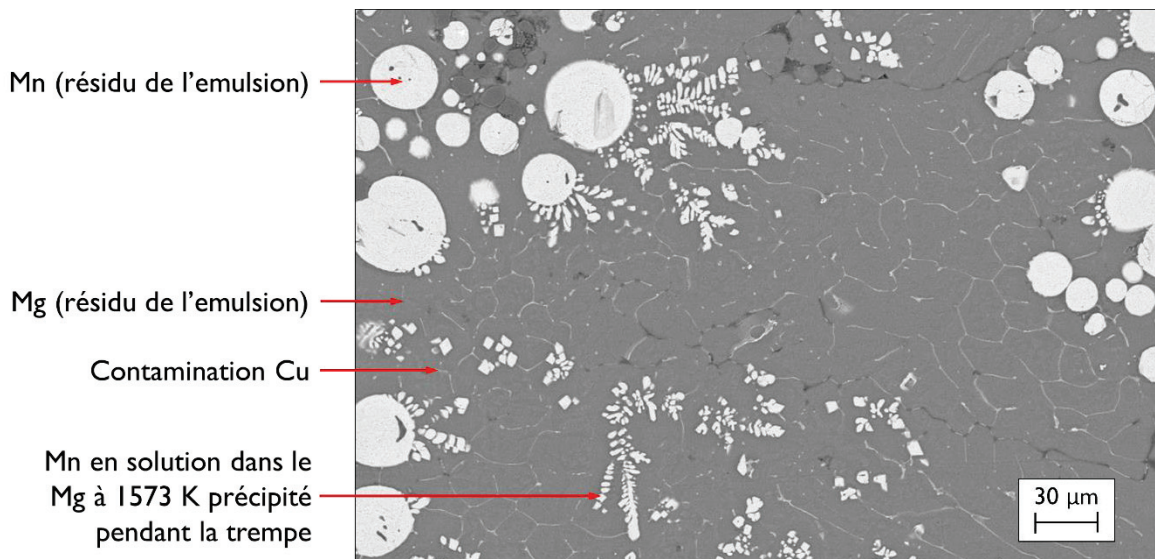


Figure VI.4 - Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon 50Mg - 50Mn %at traité thermiquement à 1573 K (1300°C) 30 min en creuset Ta avant d'être trempé

## Bibliographie

Adasch, V., Hess, K.-U., Ludwig, T., Vojteer, N. and Hillebrecht, H. (2006) 'Synthesis and crystal structure of Mg<sub>2</sub>B<sub>24</sub>C, a new boron-rich boride related to "tetragonal boron I"', *Journal of Solid State Chemistry*, 179(7), pp. 2150–2157. doi: 10.1016/j.jssc.2006.04.021.

Adasch, V., Hess, K.-U., Ludwig, T., Vojteer, N. and Hillebrecht, H. (2007) 'Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Two Modifications of MgB<sub>12</sub>C<sub>2</sub>', *Chemistry - A European Journal*, 13(12), pp. 3450–3458. doi: 10.1002/chem.200601002.

Al Alam, A. F. (2009) *Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques*. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.

Ali, Y., Qiu, D., Jiang, B., Pan, F. and Zhang, M.-X. (2015) 'Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: A review article', *Journal of Alloys and Compounds*, 619, pp. 639–651. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.061.

Aljarrah, M. (2008) *Thermodynamic modeling and experimental investigation of the Mg-Al-Ca-Sr system*. Library and Archives Canada = Bibliothèque et Archives Canada.

Allam, M. and Chaussende, D. (2018) 'Ultra-high temperature thermal analysis, application to metal-carbon systems'. *Matériaux 2018*, Matériaux 2018, Strasbourg.

Allison, J., Backman, D. and Christodoulou, L. (2006) 'Integrated computational materials engineering: A new paradigm for the global materials profession', *JOM*, 58(11), pp. 25–27. doi: 10.1007/s11837-006-0223-5.

Allison, J., Li, M., Wolverson, C. and Su, X. (2006b) 'Virtual aluminum castings: An industrial application of ICME', *JOM*, 58(11), pp. 28–35. doi: 10.1007/s11837-006-0224-4.

Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. and Spagna, R. (1999) 'SIR 97: a new tool for crystal structure determination and refinement', *Journal of Applied Crystallography*, 32(1), pp. 115–119. doi: 10.1107/S0021889898007717.

## Bibliographie

Andersson, J.-O., Helander, T., Höglund, L., Shi, P. and Sundman, B. (2002) 'Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science', *Calphad*, 26(2), pp. 273–312. doi: 10.1016/S0364-5916(02)00037-8.

Ansara, I., Dinsdale, A. T. and Rand, M. H. (eds) (1998) *Definition of thermochemical and thermophysical properties to provide a database for the development of new light alloys: COST 507. Vol. 2: Thermochemical database for light metal alloys*. Luxembourg: Off. for Off. Publ. of the Europ. Communities (EUR, 18499).

Avedesian, M. M., Baker, H. and ASM International (eds) (1999) *Magnesium and magnesium alloys*. Materials Park, OH: ASM International (ASM specialty handbook).

Backman, D. G., Wei, D. Y., Whitis, D. D., Buczek, M. B., Finnigan, P. M. and Gao, D. (2006) 'ICME at GE: Accelerating the insertion of new materials and processes', *JOM*, 58(11), pp. 36–41. doi: 10.1007/s11837-006-0225-3.

Balducci, G., Brutti, S., Ciccioli, A., Gigli, G., Manfrinetti, P., Palenzona, A., Butman, M. F. and Kudin, L. (2005) 'Thermodynamics of the intermediate phases in the Mg–B system', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(2–4), pp. 292–297. doi: 10.1016/j.jpcs.2004.06.063.

Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Deckerov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melançon, J., Pelton, A. D., Petersen, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P. and Van Ende, M.-A. (2016) 'FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016', *Calphad*, 54, pp. 35–53. doi: 10.1016/j.calphad.2016.05.002.

Balomenos, E., Papias, D., Paspaliaris, I., Friedrich, B., Jaroni, B., Steinfeld, A., Guglielmini, E., Halmann, M., Epstein, M. and Vishnevetsky, I. (2011) 'Carbothermic reduction of alumina: A review of developed processes and novel concepts', *European Metallurgical Conference (EMC-2011)*, 3, pp. 729–743.

Barnett, M. R., Beer, A. G., Atwell, D. and Oudin, A. (2004) 'Influence of grain size on hot working stresses and microstructures in Mg–3Al–1Zn', *Scripta Materialia*, 51(1), pp. 19–24. doi: 10.1016/j.scriptamat.2004.03.023.

Barsoum, M. and El-Raghy, T. (2001) 'The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials', *American Scientist*, 89(4), p. 334. doi: 10.1511/2001.28.736.

- von Barth, U. (2004) 'Basic Density-Functional Theory an Overview', *Physica Scripta*, T109, p. 9. doi: 10.1238/Physica.Topical.109a00009.
- Baskin, Y. and Meyer, L. (1955) 'Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures', *Physical Review*, 100(2), pp. 544–544. doi: 10.1103/PhysRev.100.544.
- Baur, E. and Brunner, R. (1934) 'Über die Schmelzfläche im System Aluminium, Aluminiumoxyd, Aluminiumcarbid', *Ztschr. Elektrochem. Bd.*, 40(3), pp. 154–158.
- Becerra, A. and Pekguleryuz, M. (2009) 'Effects of zinc, lithium, and indium on the grain size of magnesium', *Journal of Materials Research*, 24(05), pp. 1722–1729. doi: 10.1557/jmr.2009.0205.
- Becke, A. D. (2014) 'Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics', *The Journal of Chemical Physics*, 140(18), p. 18A301. doi: 10.1063/1.4869598.
- Beldjoudi, T., Fiaud, C. and Robbiola, L. (1993) 'Influence of Homogenization and Artificial Aging Heat Treatments on Corrosion Behavior of Mg-Al Alloys', *Corrosion*, 49(9), pp. 738–745. doi: 10.5006/1.3316126.
- Benigni, P., Mikaelian, G., Pothin, R., Berche, A., Ayrat, R. M., Tedenac, J. C., Jund, P. and Rogez, J. (2016) 'Measurement of the heat capacity of ZnSb by DSC between 300 and 673 K', *Calphad*, 55, pp. 238–242. doi: 10.1016/j.calphad.2016.09.008.
- Benigni, P. and Rogez, J. (2017) 'Méthodes Calorimétriques'. Ecole d'été du GdR ThermatHT - La donnée thermodynamique : de l'acquisition à l'application - 2ème édition.
- Berthelot, M. (1901) 'Sur la génération des hydrocarbures par les carbures métalliques', *Annales de Chimie et de Physique*, 22(7), pp. 464–479.
- Besterci, M. (2006) 'Preparation, microstructure and properties of Al–Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> system produced by mechanical alloying', *Materials & Design*, 27(5), pp. 416–421. doi: 10.1016/j.matdes.2004.11.012.
- Betteridge, P. W., Carruthers, J. R., Cooper, R. I., Prout, K. and Watkin, D. J. (2003) 'CRYSTALS version 12: software for guided crystal structure analysis', *Journal of Applied Crystallography*, 36(6), pp. 1487–1487. doi: 10.1107/S0021889803021800.

## Bibliographie

Bettles, C. J., Gibson, M. A. and Zhu, S. M. (2009) 'Microstructure and mechanical behaviour of an elevated temperature Mg-rare earth based alloy', *Materials Science and Engineering: A*, 505(1–2), pp. 6–12. doi: 10.1016/j.msea.2008.11.004.

Bigdeli, S. (2017) *Developing the third generation of Calphad databases: what can ab-initio contribute?* KTH Royal Institute of Technology.

Binford, J. S., Strohmenger, J. M. and Hebert, T. H. (1967) 'A modified drop calorimeter. The heat content of aluminum carbide and cobalt(II) fluoride above 25.degree.', *The Journal of Physical Chemistry*, 71(8), pp. 2404–2408. doi: 10.1021/j100867a004.

Birol, Y. (2008) 'Response to thermal exposure of the mechanically alloyed Al/C powder blends', *Journal of Alloys and Compounds*, 460(1–2), pp. L1–L5. doi: 10.1016/j.jallcom.2007.05.071.

Blachnik, R. O. G., Gross, P. and Hayman, C. (1970) 'Enthalpies of formation of the carbides of aluminium and beryllium', *Transactions of the Faraday Society*, 66, p. 1058. doi: 10.1039/tf9706601058.

Blöchl, P. E., Jepsen, O. and Andersen, O. K. (1994) 'Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations', *Physical Review B*, 49(23), pp. 16223–16233. doi: 10.1103/PhysRevB.49.16223.

Bohnenstiehl, S. D., Susner, M. A., Dregia, S. A., Sumption, M. D., Donovan, J. and Collings, E. W. (2014) 'Experimental determination of the peritectic transition temperature of MgB<sub>2</sub> in the Mg–B phase diagram', *Thermochimica Acta*, 576, pp. 27–35. doi: 10.1016/j.tca.2013.11.027.

Bosselet, F., Mentzen, B. F., Viala, J. C., Etoh, M. A. and Bouix, J. (1998) 'Synthesis, and structure of T<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>', *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 35(1), pp. 91–99. doi: 10.1016/S0992-4361(98)80017-9.

Bradley, J. N., Capey, W. D. and Shere, J. F. (1979) 'Kinetics of reaction of magnesium vapour with silica', *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 75(0), p. 2807. doi: 10.1039/f19797502807.

Cabibbo, M., Evangelista, E. and Spigarelli, S. (2004) 'Microstructure studies on a Mg–Al–Si alloy (AS21x)', *Metall. Sci. Tech.*, 22, pp. 9–13.

- Cacciamani, G. (2016) 'AN INTRODUCTION TO THE CALPHAD METHOD AND THE COMPOUND ENERGY FORMALISM (CEF)', *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, 13(1), pp. 16–24. doi: 10.4322/2176-1523.1048.
- Caceres, C. H., Mann, G. E. and Griffiths, J. R. (2011) 'Grain Size Hardening in Mg and Mg-Zn Solid Solutions', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(7), pp. 1950–1959. doi: 10.1007/s11661-010-0599-2.
- Callister, W. D. and Rethwisch, D. G. (2010) *Materials science and engineering: an introduction*. 8th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- Campbell, C.E., Kattner, U. R. and Liu, Z.-K. (2014) 'File and data repositories for Next Generation CALPHAD', *Scripta Materialia*, 70, pp. 7–11. doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.06.013.
- Campbell, Carelyn E, Kattner, U. R. and Liu, Z.-K. (2014) 'The development of phase-based property data using the CALPHAD method and infrastructure needs', *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, 3(1). doi: 10.1186/2193-9772-3-12.
- Capelle, K. (2006) 'A bird's-eye view of density-functional theory', *Brazilian Journal of Physics*, 36(4a), pp. 1318–1343. doi: 10.1590/S0103-97332006000700035.
- Cardonne, S. M., Kumar, P., Michaluk, C. A. and Schwartz, H. D. (1995) 'Tantalum and its alloys', *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 13(4), pp. 187–194. doi: 10.1016/0263-4368(95)94023-R.
- Cayron, C., Buffat, P. A., Hausmann, C. and Beffort, O. (1999) 'About the epitaxial growth of Mg-subgrains on Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> interfacial carbides in a squeeze cast Mg-4Al/T300 metal matrix composite', *Journal of Materials Science Letters*, 18(20), pp. 1671–1674. doi: 10.1023/A:1006669514604.
- Celikin, M., Kaya, A. A. and Pekguleryuz, M. (2012) 'Microstructural investigation and the creep behavior of Mg–Sr–Mn alloys', *Materials Science and Engineering: A*, 550, pp. 39–50. doi: 10.1016/j.msea.2012.03.117.
- Chartrand, P. and Pelton, A. D. (2000) 'On the choice of "Geometric" thermodynamic models', *Journal of Phase Equilibria*, 21(2), pp. 141–147. doi: 10.1361/105497100770340192.



## Bibliographie

Chartrand, P. and Pelton, A. D. (2001) 'The modified quasi-chemical model: Part III. Two sublattices', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(6), pp. 1397–1407. doi: 10.1007/s11661-001-0229-0.

Chase Jr., M. W. (1998) *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Monograph 9 (Pt. I and Pt. II)*. Fourth Edition.

Chase, M. W. and National Institute of Standards and Technology (U.S.) (eds) (1998) *NIST-JANAF thermochemical tables*. 4th ed. Washington, DC: New York: American Chemical Society; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology.

Chen, H.-L., Li, N., Klostermeier, A. and Schmid-Fetzer, R. (2011) 'Measurement of carbon solubility in magnesium alloys using GD-OES', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(11), p. 2189. doi: 10.1039/c1ja10128e.

Chen, H.-L. and Schmid-Fetzer, R. (2012) 'The Mg–C phase equilibria and their thermodynamic basis', *International Journal of Materials Research*, 103(11), pp. 1294–1301. doi: 10.3139/146.110787.

Chen, Q., Wu, K., Sterner, G. and Mason, P. (2014) 'Modeling Precipitation Kinetics During Heat Treatment with Calphad-Based Tools', *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(12), pp. 4193–4196. doi: 10.1007/s11665-014-1255-6.

Chen, T. J., Ma, Y., Lv, W. B., Li, Y. D. and Hao, Y. (2010) 'Grain refinement of AM60B magnesium alloy by SiC particles', *Journal of Materials Science*, 45(24), pp. 6732–6738. doi: 10.1007/s10853-010-4767-y.

Chen, T., Wang, R., Huang, H., Ma, Y. and Hao, Y. (2012) 'Grain refining technique of AM60B magnesium alloy by MgCO<sub>3</sub>', *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(7), pp. 1533–1539. doi: 10.1016/S1003-6326(11)61352-6.

Clark, R. C. and Reid, J. S. (1995) 'The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals', *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 51(6), pp. 887–897. doi: 10.1107/S0108767395007367.

Coleman, S. L., Scott, V. D. and McEnaney, B. (1994) 'Corrosion behaviour of aluminium-based metal matrix composites', *Journal of Materials Science*, 29(11), pp. 2826–2834. doi: 10.1007/BF01117589.

- Colombié, M. (2008) *Matériaux métalliques*. Paris: "L'Usine nouvelle : Dunod.
- CompuTherm PanMg (2017) *CompuTherm LLC Pandat Software PanMg2017 DATABASE (accessed 15 march 2018)*.
- Connetable, D., Lacaze, J., Maugis, P. and Sundman, B. (2008) 'A Calphad assessment of Al-C-Fe system with the carbide modelled as an ordered form of the fcc phase', *Calphad*, 32(2), pp. 361–370. doi: 10.1016/j.calphad.2008.01.002.
- Cox, J. H. and Pidgeon, L. M. (1963) 'THE X-RAY DIFFRACTION PATTERNS OF ALUMINUM CARBIDE  $Al_4C_3$  AND ALUMINUM OXYCARBIDE  $Al_4O_4C$ ', *Canadian Journal of Chemistry*, 41(6), pp. 1414–1416. doi: 10.1139/v63-192.
- Crivello, J.-C. (2017) 'Deriving thermodynamics from ab initio calculations'.
- Curtarolo, S., Hart, G. L. W., Nardelli, M. B., Mingo, N., Sanvito, S. and Levy, O. (2013) 'The high-throughput highway to computational materials design', *Nature Materials*, 12(3), pp. 191–201. doi: 10.1038/nmat3568.
- Czeppe, T., Zakulski, W. and Bielańska, E. (2003) 'Study of the thermal stability of phases in the Mg-Al system', *Journal of Phase Equilibria*, 24(3), pp. 249–254. doi: 10.1361/105497103770330550.
- Czerwinski, F. (2014) 'Controlling the ignition and flammability of magnesium for aerospace applications', *Corrosion Science*, 86, pp. 1–16. doi: 10.1016/j.corsci.2014.04.047.
- Davis, J. R. and ASM International (eds) (1993) *Aluminum and aluminum alloys*. Materials Park, OH: ASM International (ASM specialty handbook).
- Davis, J. R. and ASM International (eds) (1994) *Stainless steels*. Materials Park, Ohio: ASM International (ASM specialty handbook).
- Deffrennes, G., Gardiola, B., Chaussende, D., Pisch, A., Andrieux, J., Schmid-Fetzer, R. and Dezellus, O. (TBP) 'Phase equilibria and thermodynamic assessment of the Al-C system'.

## Bibliographie

Deffrennes, G., Gardiola, B., Jeanneau, E., Pisch, A., Pasturel, A., Mikaelian, G., Benigni, P., Andrieux, J. and Dezellus, O. (2019) 'Synthesis, crystallographic structure and thermodynamic properties of T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub>', *Journal of Solid State Chemistry*. doi: 10.1016/j.jssc.2019.02.039.

Deffrennes, G., Gardiola, B., Lomello, M., Andrieux, J., Dezellus, O. and Schmid-Fetzer, R. (2018) 'Thermodynamics of Phase Formation in Mg–Al–C Alloys Applied to Grain Refinement', in Orlov, D., Joshi, V., Solanki, K. N., and Neelameggham, N. R. (eds) *Magnesium Technology 2018*. Cham: Springer International Publishing, pp. 323–327. doi: 10.1007/978-3-319-72332-7\_49.

Deffrennes, G., Gardiola, B., Schmid-Fetzer, R., Pisch, A., Lomello, M., Andrieux, J. and Dezellus, O. (TBPb) 'Thermal stability of T2-Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> and thermodynamic assessment of the Al-C-Mg system applied to grain refinement of Mg-Al alloys'.

Dey, A. and Pandey, K. M. (2015) 'Magnesium Metal Matrix Composites - A Review', *Reviews on advanced materials science*, 42(1), pp. 58–67.

Dierkes, H., van Leusen, J., Bogdanovski, D. and Dronskowski, R. (2017) 'Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and Stability of the Manganese-Rich "Mn<sub>3</sub>AlC" κ Phase', *Inorganic Chemistry*, 56(3), pp. 1045–1048. doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b02816.

Dinsdale, A. T. (1991) 'SGTE data for pure elements', *Calphad*, 15(4), pp. 317–425. doi: 10.1016/0364-5916(91)90030-N.

Donnadieu, P., Harmelin, M. G., Seifert, H. J. and Aldinger, F. (1998) 'Commensurately modulated stable states related to the γ phase in Mg-Al alloys', *Philosophical Magazine A*, 78(4), pp. 893–905. doi: 10.1080/01418619808239963.

Dorward, R. C. (1973) 'Aluminium carbide formation and removal during electrolytic reduction and hot metal processing operations', *Light Metals, A.V. Clack, The Metallurgical Society of AIME, New York, NY*, 1.

Drowart, J., Chatillon, C., Hastie, J. and Bonnell, D. (2005) 'High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report)', *Pure and Applied Chemistry*, 77(4), pp. 683–737. doi: 10.1351/pac200577040683.

- Du, J., Wang, M., Zhou, M. and Li, W. (2014) 'Evolutions of grain size and nucleating particles in carbon-inoculated Mg-3% Al alloy', *Journal of Alloys and Compounds*, 592, pp. 313-318. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.11.196.
- Du, J., Yang, J., Kuwabara, M., Li, W. and Peng, J. (2008) 'Effects of Carbon and/or Alkaline Earth Elements on Grain Refinement and Tensile Strength of AZ31 Alloy', *MATERIALS TRANSACTIONS*, 49(10), pp. 2303-2309. doi: 10.2320/matertrans.MRA2008146.
- Du, Q., Poole, W. J. and Wells, M. A. (2012) 'A mathematical model coupled to CALPHAD to predict precipitation kinetics for multicomponent aluminum alloys', *Acta Materialia*, 60(9), pp. 3830-3839. doi: 10.1016/j.actamat.2012.02.050.
- Easton, M. A., Schiffl, A., Yao, J.-Y. and Kaufmann, H. (2006) 'Grain refinement of Mg-Al(-Mn) alloys by SiC additions', *Scripta Materialia*, 55(4), pp. 379-382. doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.04.014.
- Eiken, J., Apel, M., Liang, S.-M. and Schmid-Fetzer, R. (2015) 'Impact of P and Sr on solidification sequence and morphology of hypoeutectic Al-Si alloys: Combined thermodynamic computation and phase-field simulation', *Acta Materialia*, 98, pp. 152-163. doi: 10.1016/j.actamat.2015.06.056.
- Etter, T., Schulz, P., Weber, M., Metz, J., Wimmeler, M., Löffler, J. F. and Uggowitzer, P. J. (2007) 'Aluminium carbide formation in interpenetrating graphite/aluminium composites', *Materials Science and Engineering: A*, 448(1-2), pp. 1-6. doi: 10.1016/j.msea.2006.11.088.
- FactSage FTLite (2015) *FactSage Software FTlite database internet version (revised 2015)*.
- FactSage FTLite (2018) *FactSage Software FTlite database version 7.2 (accessed 03 march 2018)*.
- FactSage SGTE2017 (2018) *FactSage Software SGTE2017 database internet version (new 2018)*.

## Bibliographie

Feldhoff, A., Pippel, E. and Woltersdorf, J. (1999a) 'Carbon-fibre reinforced magnesium alloys: nanostructure and chemistry of interlayers and their effect on mechanical properties', *Journal of Microscopy*, 196(2), pp. 185–193. doi: 10.1046/j.1365-2818.1999.00618.x.

Feldhoff, A., Pippel, E. and Woltersdorf, J. (1999b) 'Carbon-fibre reinforced magnesium alloys: nanostructure and chemistry of interlayers and their effect on mechanical properties', *Journal of Microscopy*, 196(2), pp. 185–193. doi: 10.1046/j.1365-2818.1999.00618.x.

Feldhoff, A., Pippel, E. and Woltersdorf, J. (1999c) 'Structure and composition of ternary carbides in carbonfibre reinforced Mg-Al alloys', *Philosophical Magazine A*, 79(6), pp. 1263–1277. doi: 10.1080/01418619908210360.

Feng, Y., Yang, B. and Dai, Y. (2014) 'Thermodynamics on formation of C, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in AlCl disproportionation process in vacuum to produce aluminum', *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(10), pp. 3366–3371. doi: 10.1016/S1003-6326(14)63478-6.

Fjellvaag, H. and Karen, P. (1992) 'Crystal structure of magnesium sesquicarbide', *Inorganic Chemistry*, 31(15), pp. 3260–3263. doi: 10.1021/ic00041a018.

Friedrich, H. E. and Mordike, B. L. (eds) (2006) *Magnesium technology: metallurgy, design data, applications*. Berlin ; New York: Springer.

Furukawa, G. T., Douglas, T. B., Saba, W. G. and Victor, A. C. (1965) 'Heat Capacity and Enthalpy Measurements on Aluminum Carbide (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) From 15 to 1173 OK. Thermodynamic Properties From 0 to 2000 °K', *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 69A(5), pp. 423–438.

Gesing, T. M. and Jeitschko, W. (1995) 'The Crystal Structure and Chemical Properties of U<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>C<sub>4</sub> and Structure Refinement of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>', *Zeitschrift für Naturforschung B*, 50(2), pp. 196–200. doi: 10.1515/znb-1995-0206.

Gheribi, A.E., Audet, C., Le Digabel, S., Bélisle, E., Bale, C. W. and Pelton, A. D. (2012) 'Calculating optimal conditions for alloy and process design using thermodynamic and property databases, the FactSage software and the Mesh Adaptive Direct Search algorithm', *Calphad*, 36, pp. 135–143. doi: 10.1016/j.calphad.2011.06.003.

- Gheribi, Aïmen E. and Chartrand, P. (2012) 'Application of the CALPHAD method to predict the thermal conductivity in dielectric and semiconductor crystals', *Calphad*, 39, pp. 70–79. doi: 10.1016/j.calphad.2012.06.002.
- Ghosh, M., Swain, K. K., Remya Devi, P. S., Chavan, T. A., Singh, A. K., Tiwari, M. K. and Verma, R. (2017) 'Determination of impurities in graphite using synchrotron radiation based X-ray fluorescence spectrometry', *Applied Radiation and Isotopes*, 128, pp. 210–215. doi: 10.1016/j.apradiso.2017.07.025.
- Ginsberg, H. and Sparwald, V. (1965) 'Beiträge zur Aluminiumgewinnung durch carbothermische Reduction Aluminiumoxids unter besondere Berücksichtigung des Systems Aluminium-Kohlenstoff', *Aluminium*, 41, pp. 181–193.
- Girod, M. and Grammaticos, B. (1979) 'The zero-point energy correction and its effect on nuclear dynamics', *Nuclear Physics A*, 330(1), pp. 40–52. doi: 10.1016/0375-9474(79)90535-9.
- Gitlesen, G., Herstad, O. and Motzfeldt, K. (1966) 'Chemical investigations concerning the carbothermic reduction of alumina', *Selected Topics in High Temperature Chemistry*, Ed. T. Forland et al., Universitets Forlaget, pp. 179–196.
- Gitlesen, G., Motzfeldt, K., Hoffman, R. A., Rodmar, S., Selin, K. and Westerdahl, A. (1965) 'The Melting Point of Alumina and Some Related Observations.', *Acta Chemica Scandinavica*, 19, pp. 661–669. doi: 10.3891/acta.chem.scand.19-0661.
- Gjerstad, S. (1968) *Kjemisk-metallurgiske undersøkelser vedrørende karbotermisk reduksjon av aluminiumoksyd og silisiumoksyd*. Trondheim.
- Glicksman, M. E. (2011) *Principles of solidification: an introduction to modern casting and crystal growth concepts*. New York: Springer.
- Grafe, U., Böttger, B., Tiaden, J. and Fries, S. G. (2000) 'Coupling of multicomponent thermodynamic databases to a phase field model: application to solidification and solid state transformations of superalloys', *Scripta Materialia*, 42(12), pp. 1179–1186. doi: 10.1016/S1359-6462(00)00355-9.
- Granta Design Limited (2018) *CES EduPack software Cambridge, UK (www.grantadesign.com)*.

## Bibliographie

Gröbner, J., Lukas, H. L. and Aldinger, F. (1996) 'Thermodynamic calculation of the ternary system Al-Si-C', *Calphad*, 20(2), pp. 247–254. doi: 10.1016/S0364-5916(96)00027-2.

Gröbner, J., Lukas, H.-L. and Aldinger, F. (1995) 'Thermodynamic calculations in the Y-Al-C system', *Journal of Alloys and Compounds*, 220(1–2), pp. 8–14. doi: 10.1016/0925-8388(94)06028-2.

Groves, G. W. and Kelly, A. (1963) 'Independent slip systems in crystals', *Philosophical Magazine*, 8(89), pp. 877–887. doi: 10.1080/14786436308213843.

Gupta, M. and Nai, M. L. S. (2011) *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites*. New York: John Wiley & Sons.

Hähnel, A., Pippel, E., Feldhoff, A., Schneider, R. and Woltersdorf, J. (1997) 'Reaction layers in MMCs and CMCs: structure, composition and mechanical properties', *Materials Science and Engineering: A*, 237(2), pp. 173–179. doi: 10.1016/S0921-5093(97)00127-5.

Hallstedt, B., Dupin, N., Hillert, M., Höglund, L., Lukas, H. L., Schuster, J. C. and Solak, N. (2007) 'Thermodynamic models for crystalline phases. Composition dependent models for volume, bulk modulus and thermal expansion', *Calphad*, 31(1), pp. 28–37. doi: 10.1016/j.calphad.2006.02.008.

Hämäläinen, M. and Zeng, K. (1998) 'Thermodynamic evaluation of the Mg-Zr system', *Calphad*, 22(3), pp. 375–380. doi: 10.1016/S0364-5916(98)00037-6.

Hansen, M. and Anderko, K. (1958) *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw-Hill Book Co.

Hao, X., Jia, P., Cui, Y., Wang, J., Gao, F. and Qiao, Y. (2016) 'Structural, electronic and elastic properties of Y<sub>3</sub>AlC<sub>3</sub>, YAl<sub>3</sub>C<sub>3</sub> and Y<sub>3</sub>AlC via first principles study', *Journal of Alloys and Compounds*, 658, pp. 1025–1030. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.259.

Harris, K. D. M., Tremayne, M. and Kariuki, B. M. (2001) 'Contemporary Advances in the Use of Powder X-Ray Diffraction for Structure Determination', *Angewandte Chemie International Edition*, 40(9), pp. 1626–1651. doi: 10.1002/1521-3773(20010504)40:9<1626::AID-ANIE16260>3.0.CO;2-7.

- Hasnip, P. J. (2009) 'Electronic structure, plane waves and pseudopotentials'. *DFT Spectroscopy Workshop 2009*.
- Hedley, J. A. and Ashworth, D. R. (1961) 'Imperfections in natural graphite', *Journal of Nuclear Materials*, 4(1), pp. 70–78. doi: 10.1016/0022-3115(61)90151-9.
- Herbstein, F. H. and Averbach, B. L. (1956) 'The structure of lithium-magnesium solid solutions—I', *Acta Metallurgica*, 4(4), pp. 407–413. doi: 10.1016/0001-6160(56)90031-1.
- Hickel, T., Kattner, U. R. and Fries, S. G. (2014) 'Computational Thermodynamics: Recent developments and future potential and prospects: Computational Thermodynamics', *physica status solidi (b)*, 251(1), pp. 9–13. doi: 10.1002/pssb.201470107.
- Hillert, M. (1980) 'Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases', *Calphad*, 4(1), pp. 1–12. doi: 10.1016/0364-5916(80)90016-4.
- Hillert, M. (2001) 'The compound energy formalism', *Journal of Alloys and Compounds*, 320(2), pp. 161–176. doi: 10.1016/S0925-8388(00)01481-X.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964) 'Inhomogeneous Electron Gas', *Physical Review*, 136(3B), pp. B864–B871. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- Höhne, G., Hemminger, W. and Flammersheim, H.-J. (2010) *Differential scanning calorimetry*. Heidelberg; New York: Springer.
- Honing, R. . (1957) 'Vapor Pressure Data for the More Common Elements', *RCA Review*, 18(2), pp. 195–204.
- Howe, J. Y., Rawn, C. J., Jones, L. E. and Ow, H. (2003) 'Improved crystallographic data for graphite', *Powder Diffraction*, 18(02), pp. 150–154. doi: 10.1154/1.1536926.
- Huang, Y., Kainer, K. U. and Hort, N. (2011) 'Mechanism of grain refinement of Mg–Al alloys by SiC inoculation', *Scripta Materialia*, 64(8), pp. 793–796. doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.01.005.



## Bibliographie

Huang, Y., Ouyang, Q., Zhang, D., Zhu, J., Li, R. and Yu, H. (2014) 'Carbon Materials Reinforced Aluminum Composites: A Review', *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 27(5), pp. 775–786. doi: 10.1007/s40195-014-0160-1.

Hultgren, R., Desai, P. D., Hawkins, D. T., Gleiser, M., Kelley, K. K. and Wagman, D. D. (1973) *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*. ASM, Metals Park, OH.

Irikura, K. K. (2007) 'Experimental Vibrational Zero-Point Energies: Diatomic Molecules', *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 36(2), pp. 389–397. doi: 10.1063/1.2436891.

Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G. and Persson, K. A. (2013) 'Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation', *APL Materials*, 1(1), p. 011002. doi: 10.1063/1.4812323.

Jeffrey, G. A. and Wu, V. (1966) 'The structure of the aluminum carbonitrides. II', *Acta Crystallographica*, 20(4), pp. 538–547. doi: 10.1107/S0365110X66001208.

Jiang, Q. and Lu, H. M. (2008) 'Size dependent interface energy and its applications', *Surface Science Reports*, 63(10), pp. 427–464. doi: 10.1016/j.surfrep.2008.07.001.

Jiang, Z., Jiang, B., Yang, H., Yang, Q., Dai, J. and Pan, F. (2015) 'Influence of the Al<sub>2</sub>Ca phase on microstructure and mechanical properties of Mg–Al–Ca alloys', *Journal of Alloys and Compounds*, 647, pp. 357–363. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.060.

Jin, Q., Eom, J.-P., Lim, S.-G., Park, W.-W. and You, B.-S. (2003) 'Grain refining mechanism of a carbon addition method in a Mg–Al magnesium alloy', *Scripta Materialia*, 49(11), pp. 1129–1132. doi: 10.1016/j.scriptamat.2003.07.001.

Jin, Q., Eom, J.-P., Lim, S.-G., Park, W.-W. and You, B.-S. (2005) 'Reply to comments on "Grain refining mechanism of a carbon addition method in a Mg–Al magnesium alloy"', *Scripta Materialia*, 52(5), pp. 421–423. doi: 10.1016/j.scriptamat.2004.10.030.

Juers, C. (2008) *Corrosion et traitements de surface d'alliages de magnésium utilisés pour des applications aéronautiques*. Université Henri Poincaré, Nancy I.

- Kainer (ed.) (2003a) *Magnesium – Alloys and Technology*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi: 10.1002/3527602046.
- Kainer (2003b) 'R&D Activities in Europe', *Proceedings / 60th Annual World Magnesium Conference, May 11 - 12, 2003, Hotel Inter-Continental, Stuttgart, Germany*, pp. 52–56.
- Kainer, K. U. (ed.) (2000) *Magnesium Alloys and their Applications*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi: 10.1002/3527607552.
- Karen, P., Kjekshus, A., Huang, Q. and Karen, V. L. (1999) 'The Crystal Structure of Magnesium Dicarbide', *Journal of Alloys and Compounds*, 282, pp. 72–75.
- Kattner, U. R. (2016) 'THE CALPHAD METHOD AND ITS ROLE IN MATERIAL AND PROCESS DEVELOPMENT', *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, 13(1), pp. 3–15. doi: 10.4322/2176-1523.1059.
- Kattner, U. R. and Campbell, C. E. (2009) 'Modelling of thermodynamics and diffusion in multicomponent systems', *Materials Science and Technology*, 25(4), pp. 443–459. doi: 10.1179/174328408X372001.
- Kaufman, L. and Ågren, J. (2014) 'CALPHAD, first and second generation – Birth of the materials genome', *Scripta Materialia*, 70, pp. 3–6. doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.12.003.
- Kim, M.-S. and Kang, Y.-B. (2015) 'Development of thermodynamic database for high Mn-high Al steels: Phase equilibria in the Fe–Mn–Al–C system by experiment and thermodynamic modeling', *Calphad*, 51, pp. 89–103. doi: 10.1016/j.calphad.2015.08.004.
- Kim, S., Stone, D. S., Cho, J.-I., Jeong, C.-Y., Kang, C.-S. and Bae, J.-C. (2009) 'Phase stability determination of the Mg–B binary system using the CALPHAD method and ab initio calculations', *Journal of Alloys and Compounds*, 470(1–2), pp. 85–89. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.02.099.
- Kim, S. W., Kim, D. H., You, B. D., Han, J. W. and Kim, M. S. (2003) 'Evaporation Behavior of Magnesium under Reduced Pressure', *Materials Science Forum*, 439, pp. 238–243. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.439.238.

## Bibliographie

Kim, S.-M. and Koo, S.-M. (2018) 'Electrical properties of Al/Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>/4H-SiC diodes', *Materials Science in Semiconductor Processing*, 74, pp. 170–174. doi: 10.1016/j.mssp.2017.10.012.

Kim, Y. M., Wang, L. and You, B. S. (2010) 'Grain refinement of Mg–Al cast alloy by the addition of manganese carbonate', *Journal of Alloys and Compounds*, 490(1–2), pp. 695–699. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.141.

Kim, Y. M., Yim, C. D. and You, B. S. (2007) 'Grain refining mechanism in Mg–Al base alloys with carbon addition', *Scripta Materialia*, 57(8), pp. 691–694. doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.06.044.

King, J. F. (2005) 'Magnesium roadmap 2004 – priorities for development of magnesium technology and applications in UK', *Report for Light Metals Division of the Institute of Materials, Minerals and Mining, the Institute of Materials, Minerals and Mining, London, UK*.

King, J. F. (ed.) (2006) 'Alloys Containing Zirconium', in *Magnesium technology: metallurgy, design data, applications*. Berlin ; New York: Springer, pp. 128–141.

King, J. F. (2007) 'Magnesium: commodity or exotic?', *Materials Science and Technology*, 23(1), pp. 1–14. doi: 10.1179/174328407X154374.

King, R. C. and Armstrong, G. T. (1964) 'Heat of combustion and heat of formation of aluminum carbide', *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 68A, pp. 661–668.

Kitashima, T. (2008) 'Coupling of the phase-field and CALPHAD methods for predicting multicomponent, solid-state phase transformations', *Philosophical Magazine*, 88(11), pp. 1615–1637. doi: 10.1080/14786430802243857.

Kleppa, O. J. and Hong, K. C. (1978) 'New applications of high-temperature solution calorimetry 1. Enthalpy of the diamond-to-graphite transformation and enthalpy of formation of Mn<sub>5</sub>C<sub>2</sub> at 1320 K', *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 10(3), pp. 243–248. doi: 10.1016/0021-9614(78)90020-4.

Klimeš, J., Bowler, D. R. and Michaelides, A. (2010) 'Chemical accuracy for the van der Waals density functional', *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(2), p. 022201. doi: 10.1088/0953-8984/22/2/022201.

- Klimeš, J., Bowler, D. R. and Michaelides, A. (2011) 'Van der Waals density functionals applied to solids', *Physical Review B*, 83(19). doi: 10.1103/PhysRevB.83.195131.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965) 'Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects', *Physical Review*, 140(4A), pp. A1133–A1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- Kojima, Y. (2000) 'Platform Science and Technology for Advanced Magnesium Alloys', *Materials Science Forum*, 350–351, pp. 3–18. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.350-351.3.
- Kosolapova, T. I. (1995) *Carbides: Properties, Production, and Applications*. Boston, MA: Springer US. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4684-8006-1> (Accessed: 14 August 2018).
- Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) 'Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set', *Physical Review B*, 54(16), pp. 11169–11186. doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- Kresse, G. and Joubert, D. (1999) 'From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method', *Physical Review B*, 59(3), pp. 1758–1775. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- Kroupa, A. (2013) 'Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method – Development of thermodynamic databases', *Computational Materials Science*, 66, pp. 3–13. doi: 10.1016/j.commatsci.2012.02.003.
- Kubus, M. and Meyer, H.-J. (2013) 'Convenient Preparation of Ternary Carbidoaluminates - The Example  $MgAl_2C_2$ ', *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(31), pp. 5450–5453. doi: 10.1002/ejic.201300829.
- Kunst, M., Fischerswöring-Bunk, A., L'Esperance, G., Plamondon, P. and Glatzel, U. (2009) 'Microstructure and dislocation analysis after creep deformation of die-cast Mg–Al–Sr (AJ) alloy', *Materials Science and Engineering: A*, 510–511, pp. 387–392. doi: 10.1016/j.msea.2008.07.078.
- Kurakevych, O. O., Strobel, T. A., Kim, D. Y. and Cody, G. D. (2013) 'Synthesis of  $Mg_2C$ : A Magnesium Methanide', *Angewandte Chemie International Edition*, 52(34), pp. 8930–8933. doi: 10.1002/anie.201303463.

## Bibliographie

Lee, Y. C., Dahle, A. K. and StJohn, D. H. (2000) 'The role of solute in grain refinement of magnesium', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31(11), pp. 2895–2906. doi: 10.1007/BF02830349.

Li, K., Sun, Z. G., Wang, F., Zhou, N. G. and Hu, X. W. (2013) 'First-principles calculations on Mg/Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> interfaces', *Applied Surface Science*, 270, pp. 584–589. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.089.

Lide, D. R. and Chemical Rubber Company (eds) (1996) *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 77. ed., 1996–1997. Boca Raton: CRC Press.

Liu, H., Gao, G., Li, Y., Hao, J. and Tse, J. S. (2015) 'Crystal Structures and Chemical Bonding of Magnesium Carbide at High Pressure', *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(40), pp. 23168–23174. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b07862.

Liu, Y., You, G., Gao, F., Long, S., Liu, Q., Shao, J., Ao, S. and Li, X. (2017) 'Effect of gaseous carbon dioxide on grain refinement in Mg-8Al alloy', *Materials Science and Technology*, 33(18), pp. 2173–2179. doi: 10.1080/02670836.2017.1393204.

Liu, Z. K., Zhang, H., Ganeshan, S., Wang, Y. and Mathaudhu, S. N. (2010) 'Computational modeling of effects of alloying elements on elastic coefficients', *Scripta Materialia*, 63(7), pp. 686–691. doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.03.049.

Liu, Z.-K. (2009) 'First-Principles Calculations and CALPHAD Modeling of Thermodynamics', *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30(5), pp. 517–534. doi: 10.1007/s11669-009-9570-6.

Liu, Z.-K., Zhong, Y., Schlom, D. G., Xi, X. X. and Li, Q. (2001) 'Computational thermodynamic modeling of the Mg-B system', *Calphad*, 25(2), pp. 299–303. doi: 10.1016/S0364-5916(01)00050-5.

Lu, L., Dahle, A. K. and StJohn, D. H. (2005) 'Grain refinement efficiency and mechanism of aluminium carbide in Mg–Al alloys', *Scripta Materialia*, 53(5), pp. 517–522. doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.05.008.

Lu, L., Dahle, A. K. and StJohn, D. H. (2006) 'Heterogeneous nucleation of Mg–Al alloys', *Scripta Materialia*, 54(12), pp. 2197–2201. doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.02.048.

- Lu, Selleby, M. and Sundman, B. (2005) 'Assessments of molar volume and thermal expansion for selected bcc, fcc and hcp metallic elements', *Calphad*, 29(1), pp. 68–89. doi: 10.1016/j.calphad.2005.05.001.
- Lukas, H. L., Fries, S. G. and Sundman, B. (2007) *Computational thermodynamics: the CALPHAD method*. Cambridge ; New York: Cambridge University Press.
- Lunder, O., Aune, T. K. and Nisancioglu, K. (1987) 'Effect of Mn Additions on the Corrosion Behavior of Mould-Cast Magnesium ASTM AZ91', *Corrosion*, 43(5), pp. 291–295. doi: 10.5006/1.3583151.
- Lunder, O., Lein, J. E., Aune, T. K. and Nisancioglu, K. (1989) 'The Role of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> Phase in the Corrosion of Mg Alloy AZ91', *CORROSION*, 45(9), pp. 741–748. doi: 10.5006/1.3585029.
- Luo, A. A. (2015) 'Material design and development: From classical thermodynamics to CALPHAD and ICME approaches', *Calphad*, 50, pp. 6–22. doi: 10.1016/j.calphad.2015.04.002.
- Luong, D. D., Shunmugasamy, V. C., Cox, J., Gupta, N. and Rohatgi, P. K. (2014) 'Heat Treatment of AZ91D Mg-Al-Zn Alloy: Microstructural Evolution and Dynamic Response', *JOM*, 66(2), pp. 312–321. doi: 10.1007/s11837-013-0800-3.
- Lyman, T. (1961) *Metals Handbook, Properties and Selection, Volume 1, 8th Edition*. ASM International. Materials Park, OH.
- Ma, L., Mishra, R. K., Balogh, M. P., Peng, L., Luo, A. A., Sachdev, A. K. and Ding, W. (2012) 'Effect of Zn on the microstructure evolution of extruded Mg–3Nd (–Zn)–Zr (wt.%) alloys', *Materials Science and Engineering: A*, 543, pp. 12–21. doi: 10.1016/j.msea.2012.02.030.
- Ma Qian, StJohn, D. H. and Frost, M. T. (2002) 'Characteristic zirconium-rich coring structures in Mg–Zr alloys', *Scripta Materialia*, 46(9), pp. 649–654. doi: 10.1016/S1359-6462(02)00046-5.
- Mah, A. D. (1964) 'HEAT OF FORMATION OF ALUMINUM CARBIDE', *U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines*.

## Bibliographie

Maimaitiyili, T., Steuwer, A., Blomqvist, J., Bjerken, C., Blackmur, M. S., Zanellato, O., Andrieux, J. and Ribeiro, F. (2016) 'Observation of the  $\delta$  to  $\epsilon$  Zr-hydride transition by in-situ synchrotron X-ray diffraction: Observation of the  $\delta$  to  $\epsilon$  Zr-hydride transition by in-situ synchrotron X-ray diffraction', *Crystal Research and Technology*, 51(11), pp. 663–670. doi: 10.1002/crat.201600234.

Maltais, A., Dubé, D., Fiset, M., Laroche, G. and Turgeon, S. (2004) 'Improvements in the metallography of as-cast AZ91 alloy', *Materials Characterization*, 52(2), pp. 103–119. doi: 10.1016/j.matchar.2004.04.002.

Mardirossian, N. and Head-Gordon, M. (2017) 'Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals', *Molecular Physics*, 115(19), pp. 2315–2372. doi: 10.1080/00268976.2017.1333644.

Masoumi, M. and Pekguleryuz, M. (2011) 'The influence of Sr on the microstructure and texture evolution of rolled Mg–1%Zn alloy', *Materials Science and Engineering: A*, 529, pp. 207–214. doi: 10.1016/j.msea.2011.09.019.

Materials Science International Team MSIT® (2005) 'Al-Fe-Mg (Aluminium - Iron - Magnesium)', in Effenberg, G. and Ilyenko, S. (eds) *Light Metal Systems. Part 2*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 1–7. doi: 10.1007/10915967\_22.

Maxwell, I. and Hellawell, A. (1975) 'A simple model for grain refinement during solidification', *Acta Metallurgica*, 23(2), pp. 229–237. doi: 10.1016/0001-6160(75)90188-1.

Meichsner, A. and Roth, W. A. (1934) 'Beiträge zur Thermochemie des Aluminiums', *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 40, pp. 19–26.

Mendis, C. L., Oh-ishi, K. and Hono, K. (2007) 'Enhanced age hardening in a Mg–2.4at.% Zn alloy by trace additions of Ag and Ca', *Scripta Materialia*, 57(6), pp. 485–488. doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.05.031.

Menou, E., Ramstein, G., Bertrand, E. and Tancret, F. (2016) 'Multi-objective constrained design of nickel-base superalloys using data mining- and thermodynamics-driven genetic algorithms', *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 24(5), p. 055001. doi: 10.1088/0965-0393/24/5/055001.

- Menou, E., Toda-Caraballo, I., Rivera-Díaz-del-Castillo, P. E. J., Pineau, C., Bertrand, E., Ramstein, G. and Tancret, F. (2018) 'Evolutionary design of strong and stable high entropy alloys using multi-objective optimisation based on physical models, statistics and thermodynamics', *Materials & Design*, 143, pp. 185–195. doi: 10.1016/j.matdes.2018.01.045.
- Meschel, S. V. and Kleppa, O. J. (1995) 'Standard enthalpies of formation of AlB<sub>12</sub> and Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> by high temperature direct synthesis calorimetry', *Journal of Alloys and Compounds*, 227(1), pp. 93–96. doi: 10.1016/0925-8388(95)01649-X.
- Meschi, D. J. and Searcy, A. W. (1959) 'The Dissociation Pressure of Aluminum Carbide', *The Journal of Physical Chemistry*, 63(7), pp. 1175–1178. doi: 10.1021/j150577a036.
- Mestrallet, A. (2017) *Thermodynamique de nouvelles solutions d'aciers de 3ème génération à structure duplex*. Université Grenoble Alpes.
- Mezbahul-Islam, M., Mostafa, A. O. and Medraj, M. (2014) 'Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data', *Journal of Materials*, 2014, pp. 1–33. doi: 10.1155/2014/704283.
- Mills, I., International Union of Pure and Applied Chemistry and International Union of Pure and Applied Chemistry (eds) (1993) *Quantities, units, and symbols in physical chemistry*. 2nd ed. Blackwell Scientific Publications ; CRC Press.
- Miserez, A. G. T. (2003) *FRACTURE AND TOUGHENING OF HIGH VOLUME FRACTION CERAMIC PARTICLE REINFORCED METALS*. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE.
- Mises, R. V. (1928) 'Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen', *ZAMM - Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 8(3), pp. 161–185. doi: 10.1002/zamm.19280080302.
- Moiseev, G. K. and Ivanovskii, A. L. (2005) 'Thermodynamic Properties and Thermal Stability of Magnesium Borides', *Inorganic Materials*, 41(10), pp. 1061–1066. doi: 10.1007/s10789-005-0261-3.
- Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. (1976) 'Special points for Brillouin-zone integrations', *Physical Review B*, 13(12), pp. 5188–5192. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.



## Bibliographie

Murray, J. L. (1982) 'The Al–Mg (Aluminum–Magnesium) system', *Journal of Phase Equilibria*, 3(1). doi: 10.1007/BF02873413.

Nagasivamuni, B. and Ravi, K. R. (2015) 'An analytical approach to elucidate the mechanism of grain refinement in calcium added Mg–Al alloys', *Journal of Alloys and Compounds*, 622, pp. 789–795. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.10.185.

Nagendra Naik, M., Dharma Reddy, K., Venkata Ramaiah, P., Venkata Narayana, B. and Bhanodaya Reddy, G. (2017) 'Exploration of Mechanical behaviour and Wear Behaviour of Al 4 C 3 Reinforced Aluminium Metal Matrix Composites', *Materials Today: Proceedings*, 4(2), pp. 2989–2998. doi: 10.1016/j.matpr.2017.02.181.

National Research Council (2004) *Accelerating Technology Transition: Bridging the Valley of Death for Materials and Processes in Defense Systems*. Washington, D.C.: National Academies Press. doi: 10.17226/11108.

National Research Council (2008) *Integrated Computational Materials Engineering: A Transformational Discipline for Improved Competitiveness and National Security*. Washington, D.C.: National Academies Press. doi: 10.17226/12199.

Nelson, J. B. and Riley, D. P. (1945) 'The thermal expansion of graphite from 15C to 800C: Part I. Experimental.', *Proceedings of the Physical Society*, 57(6).

Nie, J. F., Gao, X. and Zhu, S. M. (2005) 'Enhanced age hardening response and creep resistance of Mg–Gd alloys containing Zn', *Scripta Materialia*, 53(9), pp. 1049–1053. doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.07.004.

Nie, J. F. and Muddle, B. C. (1997) 'Precipitation hardening of Mg–Ca(–Zn) alloys', *Scripta Materialia*, 37(10), pp. 1475–1481. doi: 10.1016/S1359-6462(97)00294-7.

Nie, J. F., Oh-ishi, K., Gao, X. and Hono, K. (2008) 'Solute segregation and precipitation in a creep-resistant Mg–Gd–Zn alloy', *Acta Materialia*, 56(20), pp. 6061–6076. doi: 10.1016/j.actamat.2008.08.025.

Nifuku, M., Koyanaka, S., Ohya, H., Barre, C., Hatori, M., Fujiwara, S., Horiguchi, S. and Sochet, I. (2007) 'Ignitability characteristics of aluminium and magnesium dusts that are generated during the shredding of post-consumer wastes', *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20(4–6), pp. 322–329. doi: 10.1016/j.jlp.2007.04.034.

- Nimityongskul, S., Jones, M., Choi, H., Lakes, R., Kou, S. and Li, X. (2010) 'Grain refining mechanisms in Mg–Al alloys with Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> microparticles', *Materials Science and Engineering: A*, 527(7–8), pp. 2104–2111. doi: 10.1016/j.msea.2009.12.030.
- Oden, L. L. and McCune, R. A. (1987) 'Phase equilibria in the Al–Si–C system', *Metallurgical Transactions A*, 18(12), pp. 2005–2014. doi: 10.1007/BF02647073.
- Oh-ishi, K., Watanabe, R., Mendis, C. L. and Hono, K. (2009) 'Age-hardening response of Mg–0.3at.%Ca alloys with different Zn contents', *Materials Science and Engineering: A*, 526(1–2), pp. 177–184. doi: 10.1016/j.msea.2009.07.027.
- Ohtani, H., Yamano, M. and Hasebe, M. (2004) 'Thermodynamic Analysis of the Fe–Al–C Ternary System by Incorporating ab initio Energetic Calculations into the CALPHAD Approach', *ISIJ International*, 44(10), pp. 1738–1747. doi: 10.2355/isijinternational.44.1738.
- Okamoto, H. (1992) 'The C–Fe (carbon-iron) system', *Journal of Phase Equilibria*, 13(5), pp. 543–565. doi: 10.1007/BF02665767.
- Olson, G. B. (1997) 'Computational Design of Hierarchically Structured Materials', *Science*, 277(5330), pp. 1237–1242. doi: 10.1126/science.277.5330.1237.
- Olson, G. B. (2014) 'Preface to the viewpoint set on: The Materials Genome', *Scripta Materialia*, 70, pp. 1–2. doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.09.013.
- Olson, G. B. and Kuehmann, C. J. (2014) 'Materials genomics: From CALPHAD to flight', *Scripta Materialia*, 70, pp. 25–30. doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.08.032.
- OSTP (2011) *Materials Genome Initiative for Global Competitiveness*. Washington DC: Office of Science and Technology Policy.
- Palumbo, M., Burton, B., Costa e Silva, A., Fultz, B., Grabowski, B., Grimvall, G., Hallstedt, B., Hellman, O., Lindahl, B., Schneider, A., Turchi, P. E. A. and Xiong, W. (2014) 'Thermodynamic modelling of crystalline unary phases: Thermodynamic modelling of crystalline phases', *physica status solidi (b)*, 251(1), pp. 14–32. doi: 10.1002/pssb.201350133.

## Bibliographie

Park, J. K. and Lucas, J. P. (1997) 'Moisture effect on SiCp/6061 Al MMC: Dissolution of interfacial Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>', *Scripta Materialia*, 37(4), pp. 511–516. doi: 10.1016/S1359-6462(97)00133-4.

Pearce, J. V., Elliott, C. J., Lowe, D. H., Failleau, G., Deuzé, T., Bourson, F., Sadli, M. and Machin, G. (2014) 'Performance of Pt–C, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–C, and Ru–C Fixed Points for Thermocouple Calibrations Above 1600°C', *International Journal of Thermophysics*, 35(3–4), pp. 547–559. doi: 10.1007/s10765-014-1567-7.

Pekgüteryüz, M. Ö., Kainer, K. U. and Kaya, A. A. (eds) (2013) *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy*. Oxford ; Philadelphia: Woodhead Publishing (Woodhead publishing in materials).

Pellissier Tanon, A. (1988) 'Base de calcul des enceintes sous pression', *Techniques de l'ingénieur Stockage et transfert des fluides des machines hydrauliques et thermiques*, base documentaire : TIB174DUO. Available at: <https://www-techniques-ingenieur-fr.docelec.univ-lyon1.fr/base-documentaire/mecanique-th7/stockage-et-transfert-des-fluides-des-machines-hydrauliques-et-thermiques-42174210/base-de-calcul-des-enceintes-sous-pression-a843/>.

Pelton, A. D. and Chartrand, P. (2001) 'The modified quasi-chemical model: Part II. Multicomponent solutions', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(6), pp. 1355–1360. doi: 10.1007/s11661-001-0226-3.

Pelton, A. D., Degterov, S. A., Eriksson, G., Robelin, C. and Dessureault, Y. (2000) 'The modified quasichemical model I—Binary solutions', *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(4), pp. 651–659. doi: 10.1007/s11663-000-0103-2.

Perrut, M. (2015) 'Thermodynamic Modeling by the CALPHAD Method and its Applications to Innovative Materials', *Aerospace Lab*, (9).

Persson, K. (2014a) 'Materials Data on Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (SG:166) by Materials Project'. LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). doi: 10.17188/1191455.

Persson, K. (2014b) 'Materials Data on C (SG:194) by Materials Project'. LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). doi: 10.17188/1208406.

- Persson, K. (2014c) 'Materials Data on C (SG:227) by Materials Project'. LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). doi: 10.17188/1281384.
- Persson, K. (2014d) 'Materials Data on Mg(AlC)<sub>2</sub> (SG:164) by Materials Project'. LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). doi: 10.17188/1313297.
- Phan, A. T., Paek, M.-K. and Kang, Y.-B. (2014) 'Phase equilibria and thermodynamics of the Fe–Al–C system: Critical evaluation, experiment and thermodynamic optimization', *Acta Materialia*, 79, pp. 1–15. doi: 10.1016/j.actamat.2014.07.006.
- Pisch, A. and Pasturel, A. (TBPb) 'Heat of formation of various metal carbides using DFT', *To Be Published (b)*.
- Pisch, A., Pasturel, A., Deffrennes, G., Dezellus, O., Mikaelian, G. and Benigni, P. (TBP) *Submitted to Computational Materials Science*.
- Plante, E. R. and Schreyer, C. H. (1966) 'Dissociation pressure of aluminum carbide using a rotating Knudsen cell', *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 70A, p. 253.
- Potter, N. D., Murad, E., Hildenbrand, D. L., Inani, Y. H. and Hall, W. F. (1966) *Aeronutronic Publ. U-3748*.
- Pouchou, J. and Pichoir, F. (1986) 'Very High Elements x-Ray-Microanalysis - Recent Models of Quantification', *J. Microsc. Spectrosc. Electron*, 11(4), pp. 229–250.
- Prescott, C. H. and Hincke, W. B. (1927) 'THE HIGH-TEMPERATURE EQUILIBRIUM BETWEEN ALUMINUM OXIDE AND CARBON', *Journal of the American Chemical Society*, 49(11), pp. 2753–2759. doi: 10.1021/ja01410a013.
- Prescott, C. H. and Hincke, W. B. (1928) 'Equilibrium between aluminum carbide and nitrogen at high temperatures', *J. Am. Chem. Soc.*, 50, pp. 3228–3237.
- Preston-Thomas, H. (1990) 'The International Temperature Scale of 1990', *Metrologia*, 27, pp. 3–10.

## Bibliographie

Qian, M. and Cao, P. (2005) 'Discussions on grain refinement of magnesium alloys by carbon inoculation', *Scripta Materialia*, 52(5), pp. 415–419. doi: 10.1016/j.scriptamat.2004.10.014.

Qiu, C. and Metselaar, R. (1994) 'Solubility of carbon in liquid Al and stability of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>', *Journal of Alloys and Compounds*, 216(1), pp. 55–60. doi: 10.1016/0925-8388(94)91042-1.

Railsback, L. B. (2017) 'Some Fundamental of Mineralogy and Geochemistry - Abundance and form of the most abundant elements in Earth's continental crust'. Available at: <http://www.gly.uga.edu/railsback/FundamentalsIndex.html>.

Ralston, K. D. and Birbilis, N. (2010) 'Effect of Grain Size on Corrosion: A Review', *CORROSION*, 66(7), pp. 075005-075005–13. doi: 10.5006/1.3462912.

Redlich, O. and Kister, A. T. (1948) 'Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions', *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(2), pp. 345–348. doi: 10.1021/ie50458a036.

Revel, G., Pastol, J.-L., Rouchaud, J.-C. and Fromageau, R. (1978) 'Purification of Magnesium by Vacuum Distillation', *Metallurgical Transactions B*, 9(4), pp. 665–672. doi: 10.1007/BF03257216.

Rigaku Oxford Diffraction (2015) *CrysAlisPro 1.171.38.41*.

Rinehart, G. H. and Behrens, R. G. (1980) 'Vaporization thermodynamics of aluminum carbide', *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 12(3), pp. 205–215. doi: 10.1016/0021-9614(80)90038-5.

Robinson, H. A. and George, P. F. (1954) 'Effect of Alloying and Impurity Elements In Magnesium Alloy Cast Anodes', *Corrosion*, 10(6), pp. 182–188. doi: 10.5006/0010-9312-10.6.182.

Rodríguez-Reyes, M., Pech-Canul, M. I., Rendón-Angeles, J. C. and López-Cuevas, J. (2006) 'Limiting the development of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> to prevent degradation of Al/SiCp composites processed by pressureless infiltration', *Composites Science and Technology*, 66(7–8), pp. 1056–1062. doi: 10.1016/j.compscitech.2005.07.025.

- Roslyakova, I., Sundman, B., Dette, H., Zhang, L. and Steinbach, I. (2016) 'Modeling of Gibbs energies of pure elements down to 0 K using segmented regression', *Calphad*, 55, pp. 165–180. doi: 10.1016/j.calphad.2016.09.001.
- Rossini, F. D. and Jessup, R. S. (1938) 'Heat and free energy of formation of carbon dioxide, and of the transition between graphite and diamond', *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 21, pp. 491–513.
- Roth, W. A. (1942) 'Die Bildungswärmen von Calciumaluminaten', *Z. Elektrochemie*, 48, p. 267.
- Rozpłoch, F., Patyk, J. and Stankowski, J. (2007) 'Graphenes Bonding Forces in Graphite', *Acta Physica Polonica A*, 112(3), pp. 557–562. doi: 10.12693/APhysPolA.112.557.
- Saba, W. G. and Furukawa, G. T. (1962) 'Aluminium carbide. Measurements of the low-temperature heat capacity and correlation of the results with high-temperature enthalpy data', *NBS Report 7587*.
- Saengdeejing, A., Wang, Y. and Liu, Z.-K. (2010) 'Structural and thermodynamic properties of compounds in the Mg–B–C system from first-principles calculations', *Intermetallics*, 18(5), pp. 803–808. doi: 10.1016/j.intermet.2009.12.015.
- Sanaty-Zadeh, A., Luo, A. A. and Stone, D. S. (2015) 'Comprehensive study of phase transformation in age-hardening of Mg–3Nd–0.2Zn by means of scanning transmission electron microscopy', *Acta Materialia*, 94, pp. 294–306. doi: 10.1016/j.actamat.2015.05.001.
- Sasaki, T. T., Oh-ishi, K., Ohkubo, T. and Hono, K. (2006) 'Enhanced age hardening response by the addition of Zn in Mg–Sn alloys', *Scripta Materialia*, 55(3), pp. 251–254. doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.04.005.
- Sasaki, T. T., Oh-ishi, K., Ohkubo, T. and Hono, K. (2011) 'Effect of double aging and microalloying on the age hardening behavior of a Mg–Sn–Zn alloy', *Materials Science and Engineering: A*, 530, pp. 1–8. doi: 10.1016/j.msea.2010.05.010.
- Satoh, S. (1937) 'The Heat of Formation and Specific Heat of Aluminium Carbide', *Sc. Pap. I.P.C.R.*, 34(742), pp. 50–59.

## Bibliographie

Saunders, N. and Miodownik, A. P. (1998) *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): a Comprehensive Guide*. Burlington: Elsevier. Available at: [http://www.123library.org/book\\_details/?id=38889](http://www.123library.org/book_details/?id=38889) (Accessed: 11 August 2018).

Schmid-Fetzer, R., Andersson, D., Chevalier, P. Y., Eleno, L., Fabrichnaya, O., Kattner, U. R., Sundman, B., Wang, C., Watson, A., Zabdyr, L. and Zinkevich, M. (2007) 'Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion', *Calphad*, 31(1), pp. 38–52. doi: 10.1016/j.calphad.2006.02.007.

Schmid-Fetzer, R., Gröbner, J., Zhu, S., Nie, J.-F. and Gibson, M. A. (2017) 'Phase Stability and Formation in Mg–Gd–Zn Alloys—Key Data for ICME of Mg Alloys', in Solanki, K. N., Orlov, D., Singh, A., and Neelameggham, N. R. (eds) *Magnesium Technology 2017*. Cham: Springer International Publishing, pp. 365–371. doi: 10.1007/978-3-319-52392-7\_52.

Schmidt, F. F. and Ogden, H. R. (1963a) 'THE ENGINEERING PROPERTIES OF TANTALUM AND TANTALUM ALLOYS', *DMIC Report 189*.

Schmidt, F. F. and Ogden, H. R. (1963b) 'THE ENGINEERING PROPERTIES OF TUNGSTEN AND TUNGSTEN ALLOYS', *DMIC Report 191*.

Schuster, J. C. (1991) 'A reinvestigation of the thermal decomposition of aluminum carbide and the constitution of the Al-C system', *Journal of Phase Equilibria*, 12(5), pp. 546–549. doi: 10.1007/BF02645066.

Shi, R. and Luo, A. A. (2018) 'Applications of CALPHAD modeling and databases in advanced lightweight metallic materials', *Calphad*, 62, pp. 1–17. doi: 10.1016/j.calphad.2018.04.009.

Simensen, C. J. (1978) 'Gas-chromatographic analysis of carbides in aluminium and magnesium', *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 292(3), pp. 207–212. doi: 10.1007/BF00491809.

Simensen, C. J. (1989) 'Comments on the solubility of carbon in molten aluminum', *Metallurgical Transactions A*, 20(1), pp. 191–191. doi: 10.1007/BF02647508.

Singh, P., Singh, K., Kaur, Manpreet, Kaur, H., Singh, B., Kaur, G., Kaur, Manjot, Kumar, M., Kaur, K., Bala, R. and Kumar, A. (2017) 'Preferentially grown nanostructured MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>: A new material for lightening applications', *Superlattices and Microstructures*, 103, pp. 1–8. doi: 10.1016/j.spmi.2017.01.013.

- Srinivasan, A., Swaminathan, J., Gunjan, M. K., Pillai, U. T. S. and Pai, B. C. (2010) 'Effect of intermetallic phases on the creep behavior of AZ91 magnesium alloy', *Materials Science and Engineering: A*, 527(6), pp. 1395–1403. doi: 10.1016/j.msea.2009.10.008.
- Stackelberg, M. v., Schnorrenberg, E., Paulas, R. and Spiess, K. F. (1935b) 'Untersuchungen am Aluminiumcarbid  $Al_4C_3$  und Aluminiumcarbonitrid  $Al_5C_3N$ ', *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 175(1). doi: 10.1515/zpch-1935-17508.
- Stackelberg, M. v. and Spiess, K. F. (1935a) 'Die Struktur des Aluminiumcarbonitrids  $Al_5C_3N$ ', *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 175(1). doi: 10.1515/zpch-1935-17509.
- Steinbach, I., Böttger, B., Eiken, J., Warnken, N. and Fries, S. G. (2007) 'CALPHAD and Phase-Field Modeling: A Successful Liaison', *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28(1), pp. 101–106. doi: 10.1007/s11669-006-9009-2.
- StJohn, D. H., Easton, M. A., Qian, M. and Taylor, J. A. (2013) 'Grain Refinement of Magnesium Alloys: A Review of Recent Research, Theoretical Developments, and Their Application', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(7), pp. 2935–2949. doi: 10.1007/s11661-012-1513-x.
- StJohn, D. H., Qian, M., Easton, M. A. and Cao, P. (2011) 'The Interdependence Theory: The relationship between grain formation and nucleant selection', *Acta Materialia*, 59(12), pp. 4907–4921. doi: 10.1016/j.actamat.2011.04.035.
- StJohn, D. H., Qian, M., Easton, M. A., Cao, P. and Hildebrand, Z. (2005) 'Grain refinement of magnesium alloys', *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(7), pp. 1669–1679. doi: 10.1007/s11661-005-0030-6.
- Straumanis, M. E. (1949) 'The precision determination of lattice constants by the powder and rotation crystal methods and applications Locality: synthetic Sample at  $T = 25\text{ C}$ ', *Journal of Applied Physics*, 20, pp. 726–734.
- Stroup, P. T. (1964) 'Carbothermic smelting of aluminum: An alternative to the traditional Bayer-Hall processes?', *JOM*, 16(9), pp. 703–708. doi: 10.1007/BF03397219.



## Bibliographie

Su, H. L., Harmelin, M., Donnadieu, P., Baetzner, C., Seifert, H. J., Lukas, H. L., Effenberg, G. and Aldinger, F. (1997) 'Experimental investigation of the Mg-Al phase diagram from 47 to 63 at.% Al', *Journal of Alloys and Compounds*, 247(1-2), pp. 57-65. doi: 10.1016/S0925-8388(96)02595-9.

Sun, J., Remsing, R. C., Zhang, Y., Sun, Z., Ruzsinszky, A., Peng, H., Yang, Z., Paul, A., Waghmare, U., Wu, X., Klein, M. L. and Perdew, J. P. (2015) 'SCAN: An Efficient Density Functional Yielding Accurate Structures and Energies of Diversely-Bonded Materials', *arXiv:1511.01089 [cond-mat]*. Available at: <http://arxiv.org/abs/1511.01089> (Accessed: 25 August 2018).

Sun, J., Ruzsinszky, A. and Perdew, J. P. (2015) 'Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional', *Physical Review Letters*, 115(3). doi: 10.1103/PhysRevLett.115.036402.

Sundman, B. (2017) 'Basic Calphad techniques and models'. SATA, School for Advanced Thermodynamic Assessments.

Sundman, B. and Aldinger, F. (1995) 'The Ringberg workshop 1995 on unary data for elements and other end-members of solutions', *Calphad*, 19(4), pp. 433-436. doi: 10.1016/0364-5916(96)00001-6.

Sundman, B. and Guéneau, C. (2015) 'Thermochemical modelling of multi-component systems', in *State-of-the-Art Report on Multi-scale Modelling of Nuclear Fuels*. Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA).

Suresh, M., Srinivasan, A., Pillai, U. T. S. and Pai, B. C. (2013) 'Mechanism for Grain Refinement and Mechanical Properties of AZ91 Mg Alloy by Carbon Inoculation', *Procedia Engineering*, 55, pp. 93-97. doi: 10.1016/j.proeng.2013.03.225.

Suresh, M., Srinivasan, A., Ravi, K. R., Pillai, U. T. S. and Pai, B. C. (2011) 'Microstructural refinement and tensile properties enhancement of Mg-3Al alloy using charcoal additions', *Materials Science and Engineering: A*, 528(6), pp. 2502-2508. doi: 10.1016/j.msea.2010.12.008.

Taylor, G. I. (1938) 'Plastic strain in metals', *J. Inst. Metals.*, 62, pp. 307-324.

Thermo-Calc TCMG (2018) *Thermo-Calc Software TCMG database version 4 (accessed 15 march 2018)*.

- Thoburn, W. J. (1964) *Ph.D. Dissertation*. University of Toronto.
- Togo, A. and Tanaka, I. (2015) 'First principles phonon calculations in materials science', *Scripta Materialia*, 108, pp. 1–5. doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.021.
- Trinite-Quequet, V. (2006) *Etude ab initio et simulation à l'Echelle atomique des transitions de phase du titane*. Ecole Polytechnique X.
- Trucano, P. and Chen, R. (1975) 'Structure of graphite by neutron diffraction', *Nature*, 258(5531), pp. 136–137. doi: 10.1038/258136a0.
- Uriano, G. A. (1982) 'Standard Reference Material 720 Synthetic Sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)', *National Bureau of Standards Certificate*.
- Verma, A. K., Modak, P., Gaitonde, D. M., Rao, R. S., Godwal, B. K. and Gupta, L. C. (2003) 'Possible high-temperature superconductivity in hole-doped MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>', *Europhysics Letters (EPL)*, 63(5), pp. 743–749. doi: 10.1209/epl/i2003-00592-1.
- Viala, J. C., Bosselet, F., Claveyrolas, G., Mentzen, B. F. and Bouix, J. (1991) 'Characterization of two new crystalline phases in the Al-C-Mg system', *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28, pp. 1063–1070.
- Viala, J. C., Claveyrolas, G., Bosselet, F. and Bouix, J. (2000) 'The chemical behaviour of carbon fibres in magnesium base Mg-Al alloys', *Journal of Materials Science*, 35, pp. 1813–1825.
- Viala, J. C., Fortier, P., Claveyrolas, G., Vincent, H. and Bouix, J. (1989) 'Compatibilité chimique entre le magnésium et les fibres de carbone', *Developments in the Science and Technology of Composite Materials: ECCM3 Third European Conference on Composite Materials 20.23 March 1989 Bordeaux-France*. (A.R. Bunsell, P. Lamicq and A. Massiah Ed.), pp. 293–298.
- Wai, C. M. and Hutchison, S. G. (1990) 'A thermodynamic study of the carbothermic reduction of alumina in plasma', *Metallurgical Transactions B*, 21(2), pp. 406–408. doi: 10.1007/BF02664210.
- Wang, D., Yan, Y., Zhou, D. and Liu, Y. (2016) 'Evolution of crystal and electronic structures of magnesium dicarbide at high pressure', *Scientific Reports*, 5(1). doi: 10.1038/srep17815.

## Bibliographie

Wang, H.-L., Tang, J.-J., Zhao, Y.-J. and Du, J. (2015) 'First-principles study of Mg/Al<sub>2</sub>MgC<sub>2</sub> heterogeneous nucleation interfaces', *Applied Surface Science*, 355, pp. 1091–1097. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.046.

Wang, L., Kim, Y. M., Lee, J. and You, B. S. (2010) 'Effect of hafnium carbide on the grain refinement of Mg-3wt.% Al alloy', *Journal of Alloys and Compounds*, 500(1), pp. L12–L15. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.03.214.

Wang, L., Kim, Y. M., Lee, J. and You, B. S. (2011) 'Improvement in rollability of AZ91 magnesium alloy by carbon addition', *Materials Science and Engineering: A*, 528(3), pp. 943–949. doi: 10.1016/j.msea.2010.10.069.

Wang, Y., Xia, M., Fan, Z., Zhou, X. and Thompson, G. E. (2010b) 'The effect of Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub> intermetallic particles on grain size of as-cast Mg–Al–Zn AZ91D alloy', *Intermetallics*, 18(8), pp. 1683–1689. doi: 10.1016/j.intermet.2010.05.004.

Wang, Z., Yuan, Y., Arshad, K., Wang, J., Zhou, Z., Tang, J. and Lu, G.-H. (2017) 'Effects of tantalum concentration on the microstructures and mechanical properties of tungsten-tantalum alloys', *Fusion Engineering and Design*, 125, pp. 496–502. doi: 10.1016/j.fusengdes.2017.04.082.

Warlimont, H. and Martienssen, W. (2018) *Springer handbook of materials data*. Available at: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1857965> (Accessed: 5 September 2018).

Wilke, R. H. T., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., Finnemore, D. K., Suplinskas, R. J. and Hannahs, S. T. (2005) 'Synthesis and optimization of Mg(B<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>)<sub>2</sub> wire segments', *Physica C: Superconductivity*, 424(1–2), pp. 1–16. doi: 10.1016/j.physc.2005.04.016.

Witusiewicz, V. T., Hallstedt, B., Bondar, A. A., Hecht, U., Sleptsov, S. V. and Velikanova, T. Y. (2015) 'Thermodynamic description of the Al–C–Ti system', *Journal of Alloys and Compounds*, 623, pp. 480–496. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.10.119.

Wöhler, L. and Hofer, K. (1933) 'Amorphes Aluminiumcarbid', *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 213, pp. 249–254.

- Wörle, M. and Nesper, R. (1994) 'MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, a new graphite-related refractory compound', *Journal of Alloys and Compounds*, 216(1), pp. 75–83. doi: 10.1016/0925-8388(94)91045-6.
- Worrell, W. L. (1965) 'Carbothermic Reduction of Alumina: A Thermodynamic Analysis', *Canadian Metallurgical Quarterly*, 4(1), pp. 87–95. doi: 10.1179/cm.1965.4.1.87.
- Wu, G., Seebold, S., Zayhenskikh, E., Hack, K. and Müller, M. (2016) 'A Structure-Based Viscosity Model and Database for Multicomponent Oxide Melts', in Reddy, R. G., Chaubal, P., Pistorius, P. C., and Pal, U. (eds) *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016*. Cham: Springer International Publishing, pp. 397–404. doi: 10.1007/978-3-319-48769-4\_41.
- Xu, G., Zhang, L., Liu, L., Du, Y., Zhang, F., Xu, K., Liu, S., Tan, M. and Jin, Z. (2016) 'Thermodynamic database of multi-component Mg alloys and its application to solidification and heat treatment', *Journal of Magnesium and Alloys*, 4(4), pp. 249–264. doi: 10.1016/j.jma.2016.11.004.
- Yang, Z., Li, J. P., Zhang, J. X., Lorimer, G. W. and Robson, J. (2008) 'Review on research and development of magnesium alloys', *ACTA METALLURGICA SINICA*, 21(5), pp. 313–328.
- Yano, E., Tamura, Y., Motegi, T. and Sato, E. (2003) 'Effect of Carbon Powder on Grain Refinement of an AZ91E Magnesium Alloy', *MATERIALS TRANSACTIONS*, 44(1), pp. 107–110. doi: 10.2320/matertrans.44.107.
- Yuan, G. Y., Liu, Z. L., Wang, Q. D. and Ding, W. J. (2002) 'Microstructure refinement of Mg–Al–Zn–Si alloys', *Materials Letters*, 56(1–2), pp. 53–58. doi: 10.1016/S0167-577X(02)00417-2.
- Yuasa, S., Kawashima, M. and Sakurai, T. (2009) 'Spontaneous ignition of ultra-fine magnesium powder without an original oxide coat at room temperature in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture streams', *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2), pp. 1929–1936. doi: 10.1016/j.proci.2008.07.014.

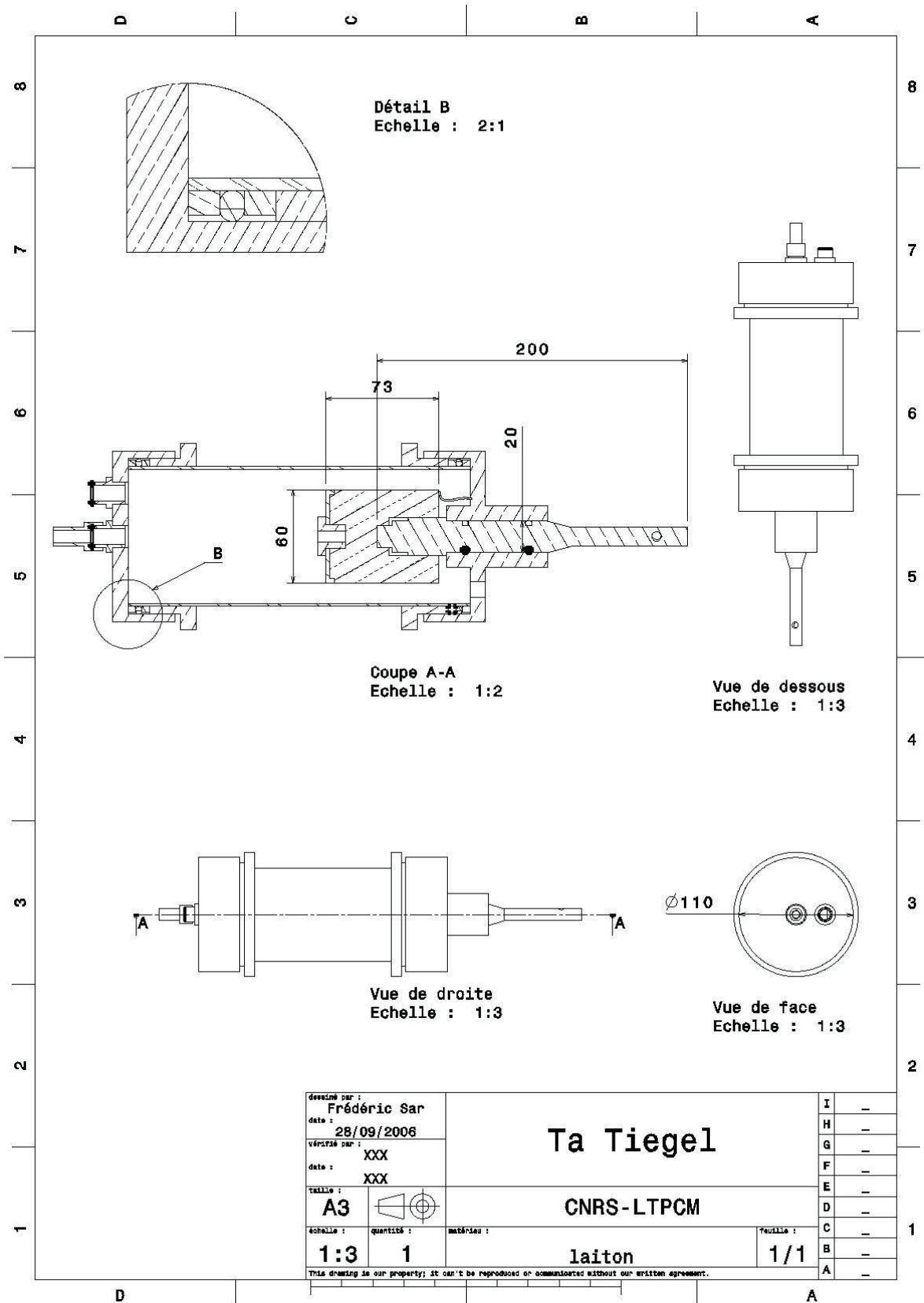
## Bibliographie

Zhang, F., Du, Y., Liu, S. and Jie, W. (2015) 'Modeling of the viscosity in the AL-Cu-Mg-Si system: Database construction', *Calphad*, 49, pp. 79–86. doi: 10.1016/j.calphad.2015.04.001.

Zheng, W., He, S., Selleby, M., He, Y., Li, L., Lu, X.-G. and Ågren, J. (2017) 'Thermodynamic assessment of the Al-C-Fe system', *Calphad*, 58, pp. 34–49. doi: 10.1016/j.calphad.2017.05.003.

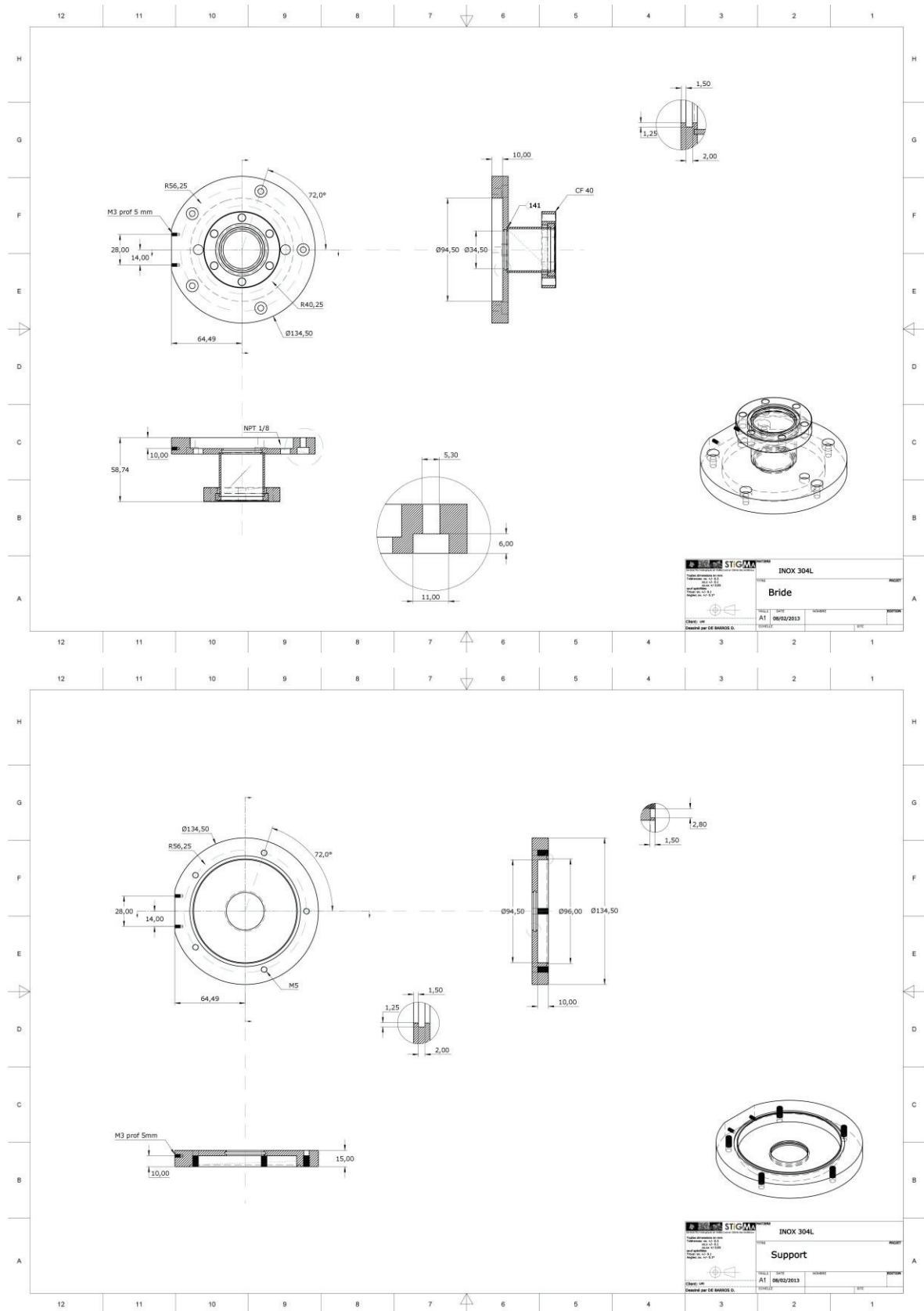
Zheng, Y. (2016) *Magnesium alloys as degradable biomaterials*. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group.

# Annexe A – Plan du dispositif de scellement des creusets

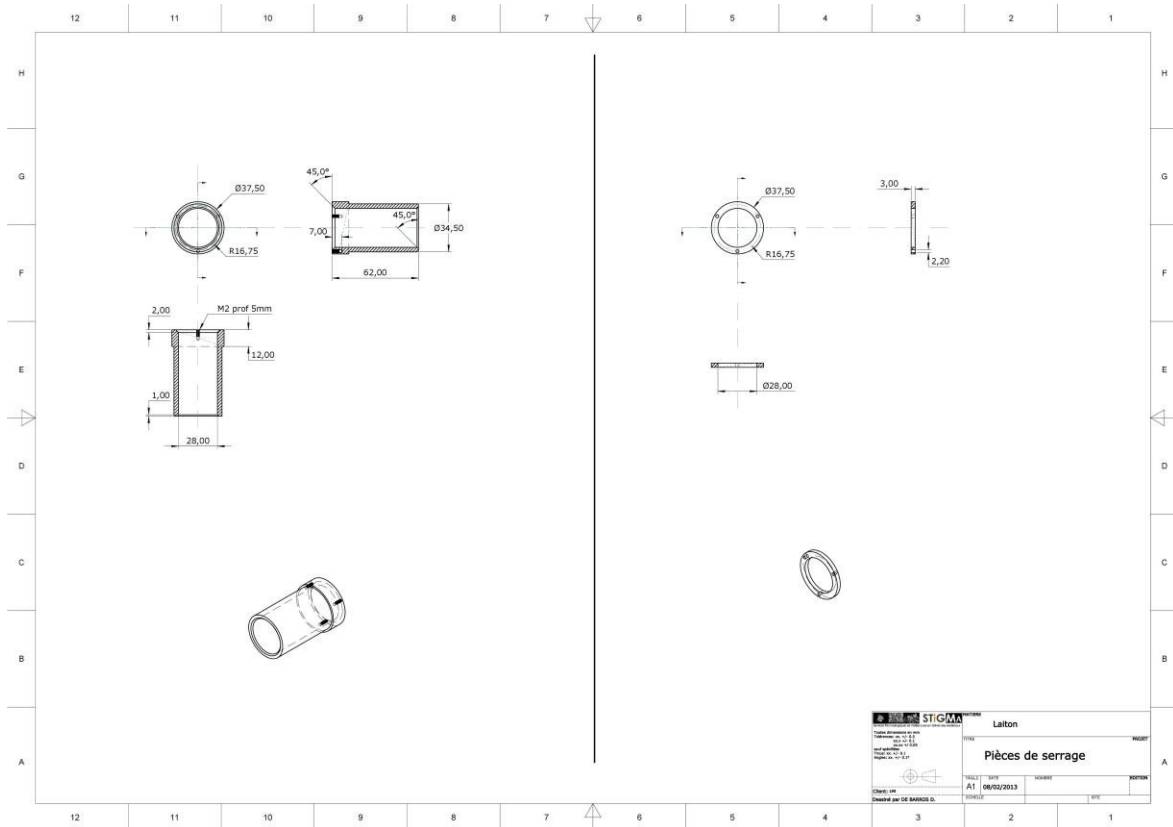
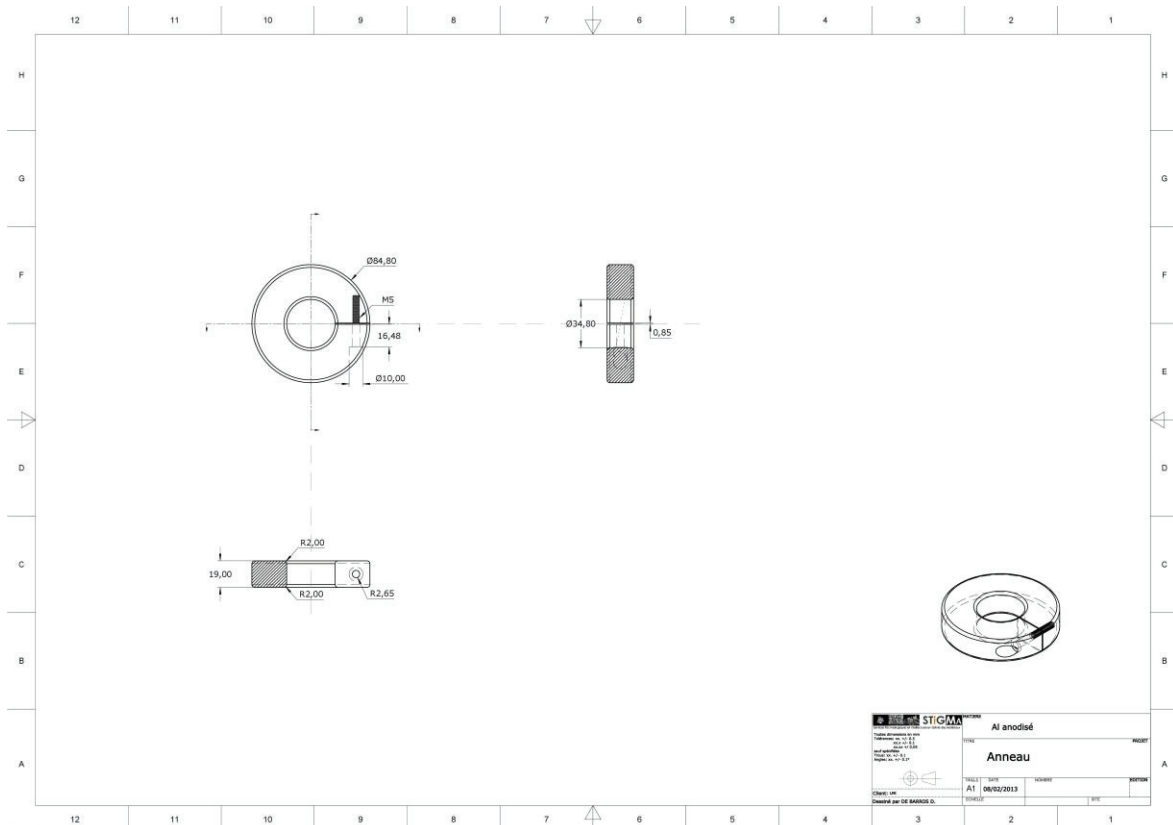




# Annexe B – Plans du dispositif de scellement d'ampoules







# Annexe B – Plans du dispositif de scellement d'ampoules

