



SYMME

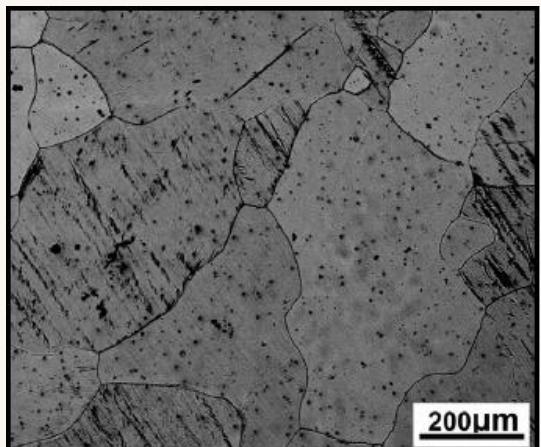


Optimisation thermodynamique du système Al-C-Mg

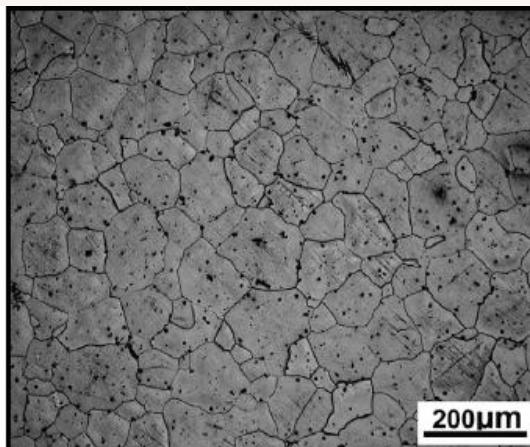
G. Deffrennes, B. Gardiola, P. Benigni, M. Lomello, E. Jeanneau, C. Chatillon, A. Pisch, J. Andrieux, O. Dezellus



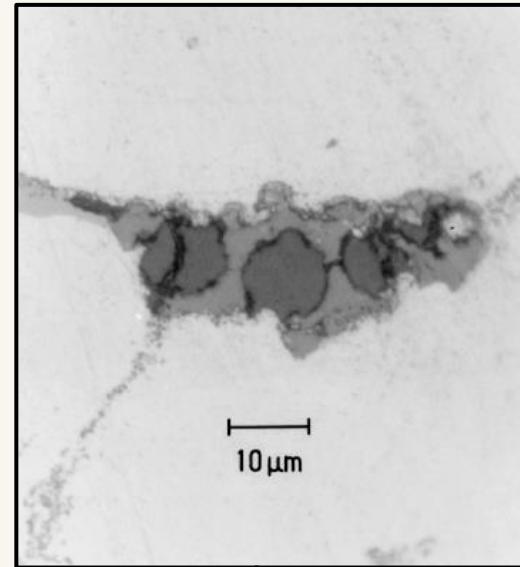
Contexte de l'étude – Al_2MgC_2



Mg – 3% Al^[1]

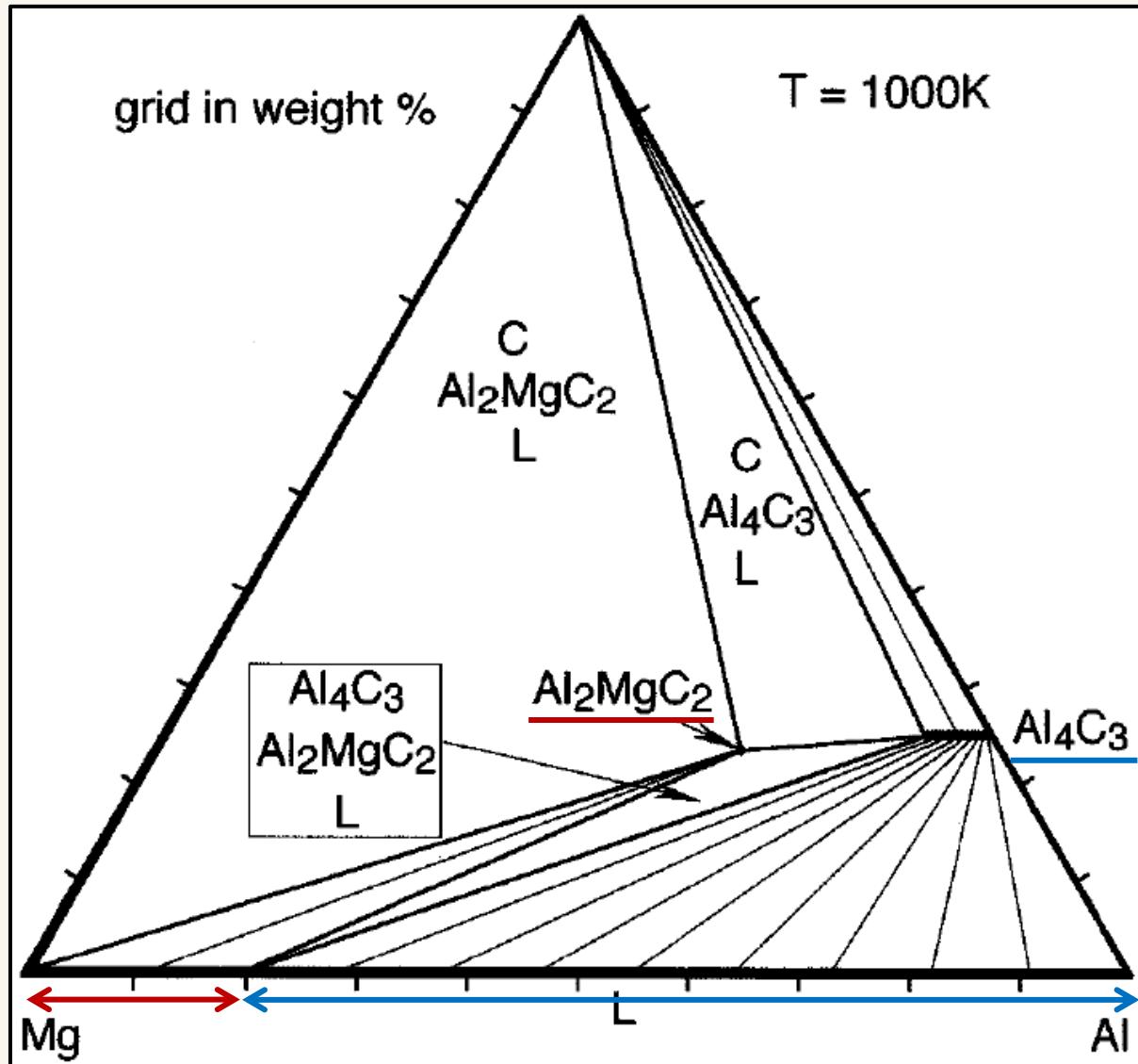


Mg – 3% Al – 0,2 % C
Inoc. 10 min à 760°C^[1]



P55/Mg-Al 15wt.%
60 heures 1000°K^[2]

- ▶ Al_2MgC_2 n'existe pas dans les bases de données thermo Mg^[3]
- ▶ Obj: Caractériser Al_2MgC_2 & optimiser le système Mg-Al-C



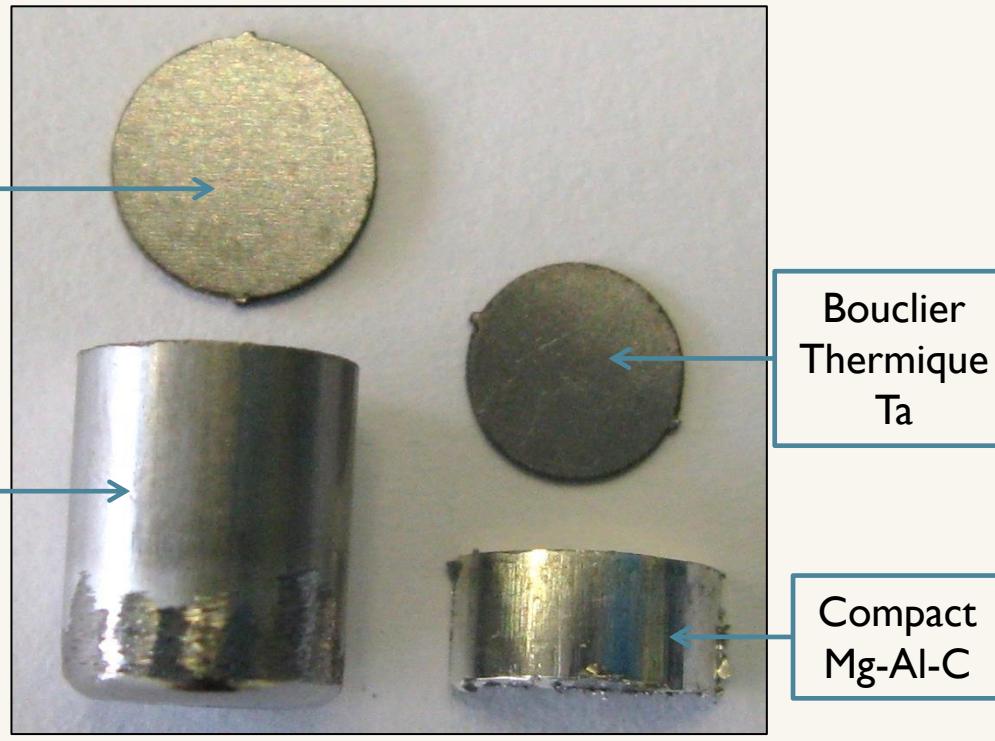
Le système Mg-Al-C

Mg-Al-C : Section isotherme à 723°C [1]



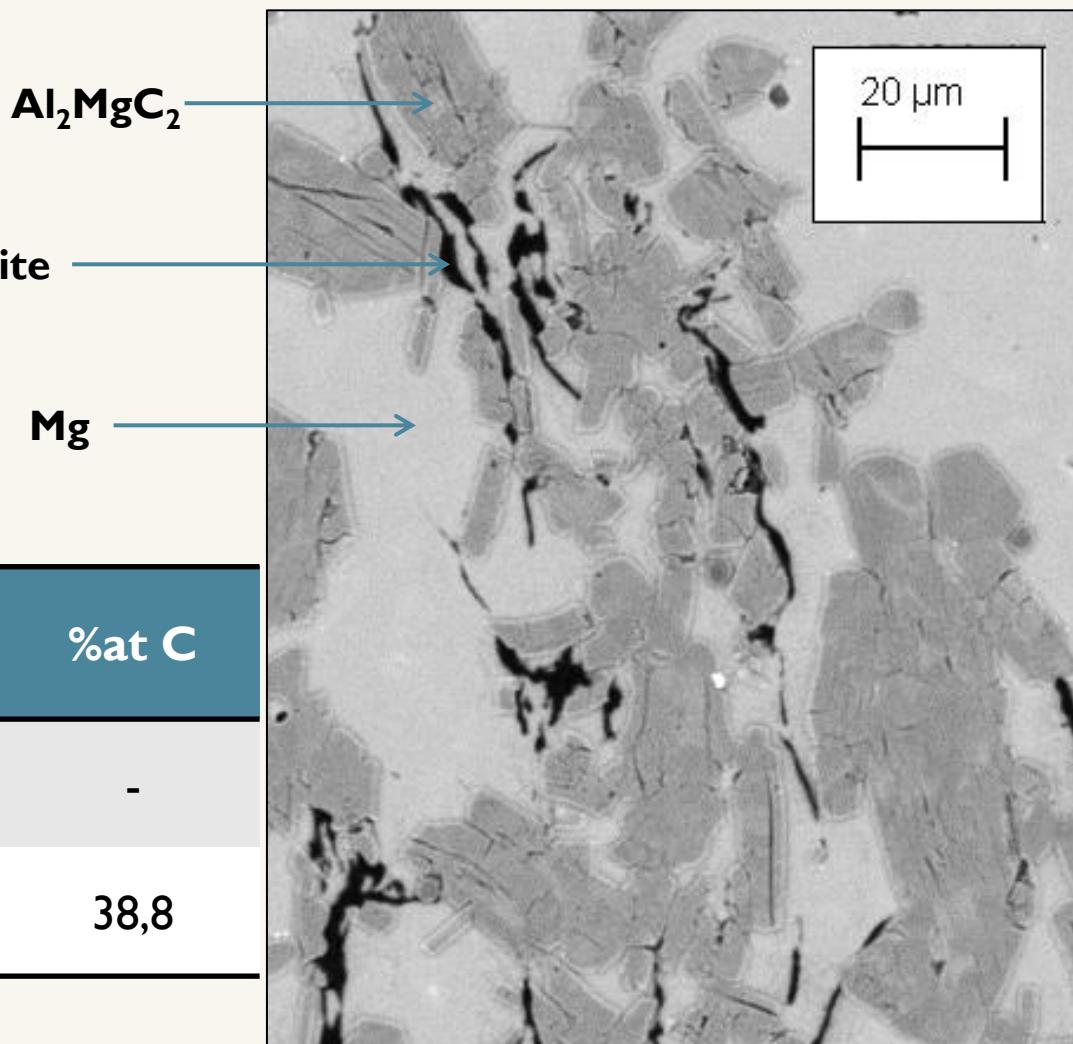
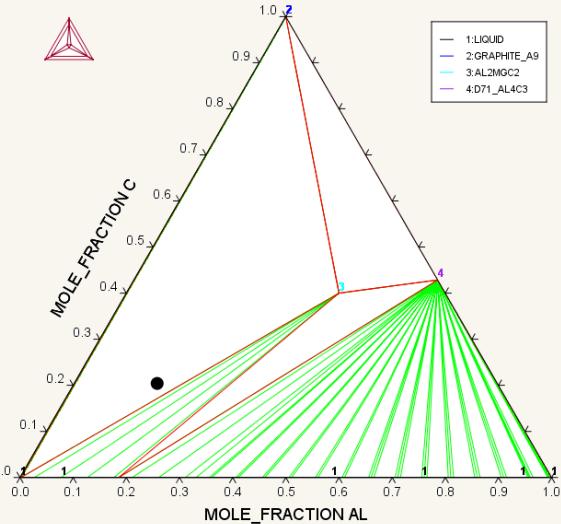
Résultats expérimentaux

Synthèse d' Al_2MgC_2



1. Broyage des poudres Mg, Al et C en BAG
2. Compactage sous 100MPa en BAG
3. Scellement compact dans creuset en Tantale
4. Scellement creusets dans ampoule Quartz
5. Synthèse à 1000°C pdt 200h

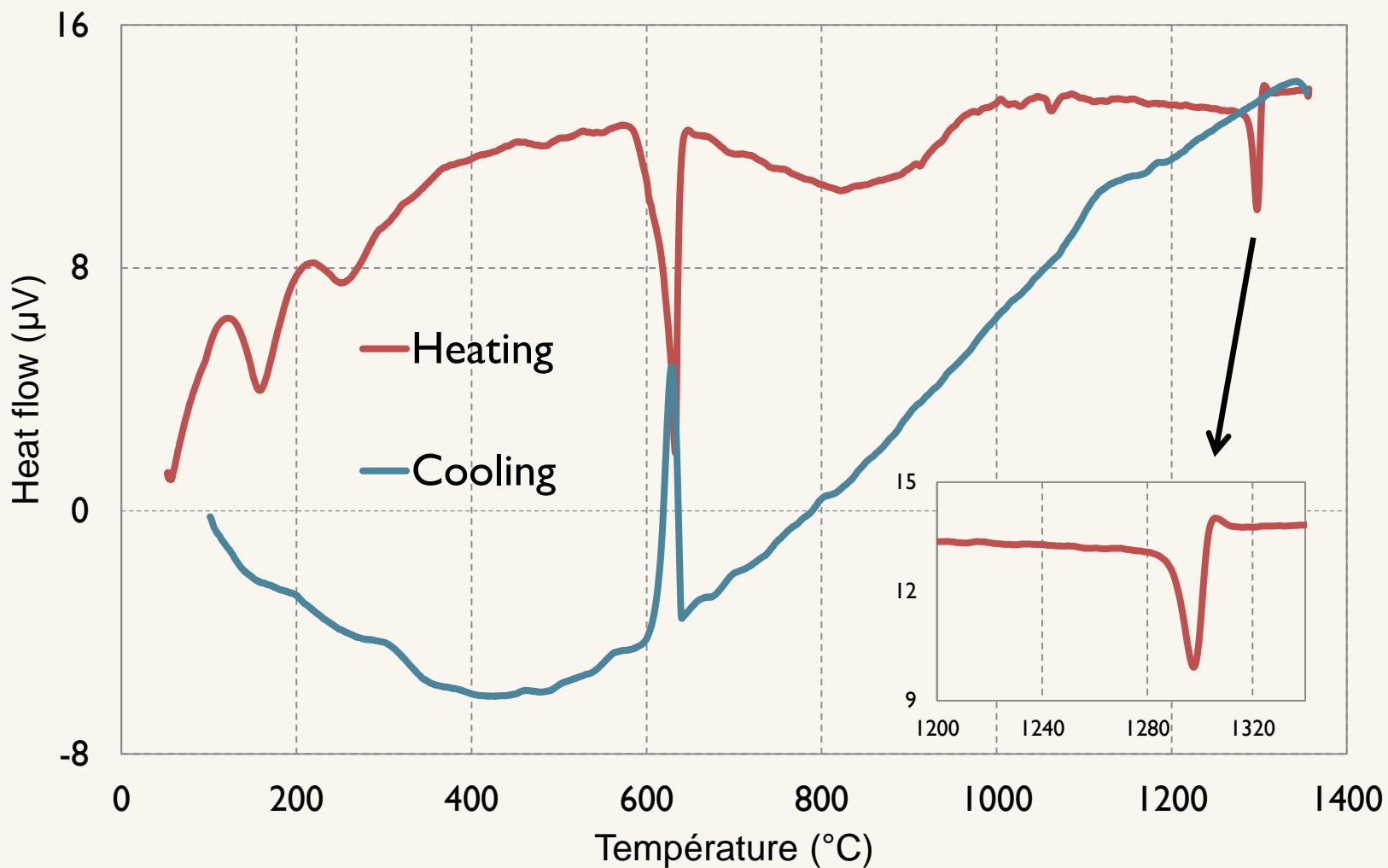
Caractérisation d' Al_2MgC_2 – MEB & EDS



EDS	%at Mg	%at Al	%at C
Matrice	98,9	1,01	-
Al_2MgC_2	20,9	40,3	38,8

Standards usine, HV = 10 kV

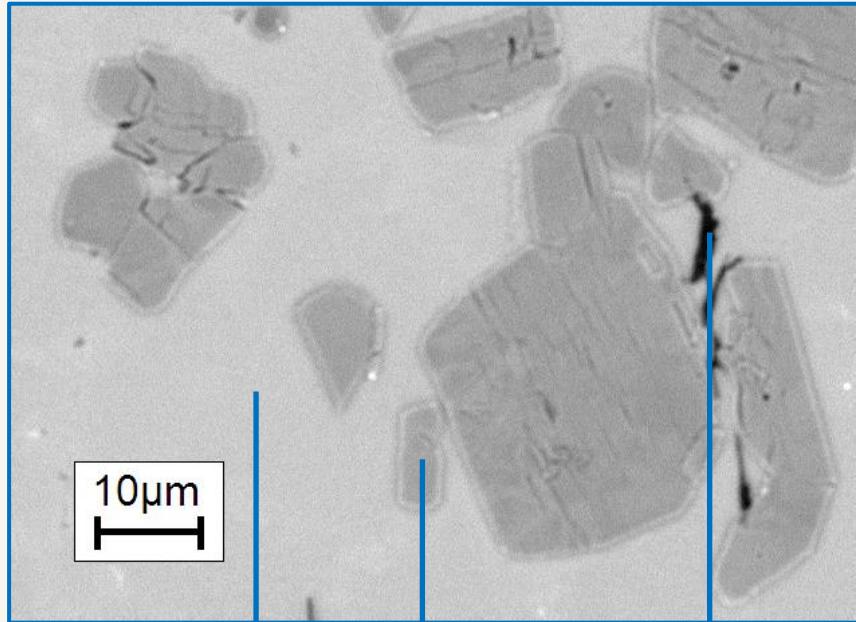
Caractérisation d' Al_2MgC_2 - DTA



En collaboration avec M. Lomello

Caractérisation d' Al_2MgC_2 DTA

Avant analyse thermique



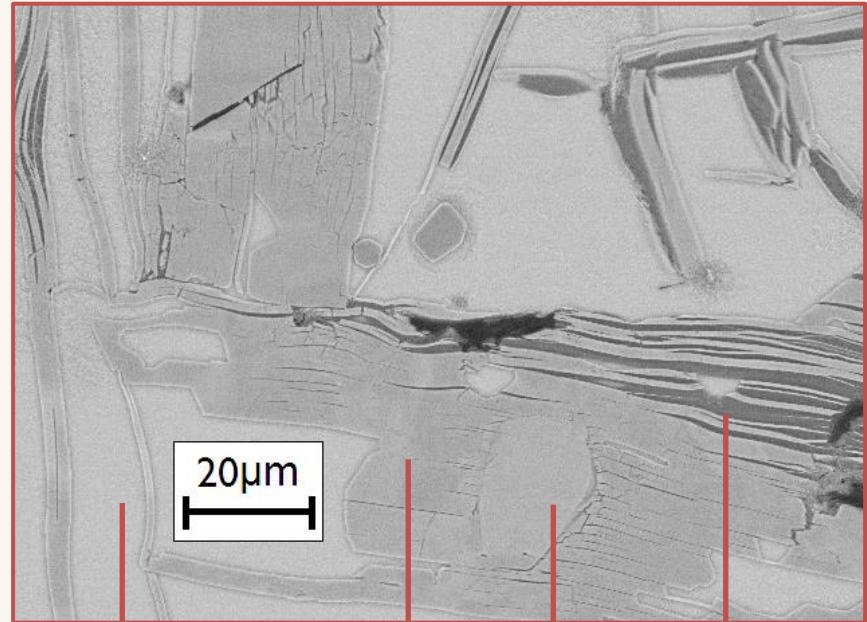
$10\mu\text{m}$

99Mg-1Al

Al_2MgC_2

Graphite

Après analyse thermique



$20\mu\text{m}$

98Mg-2Al

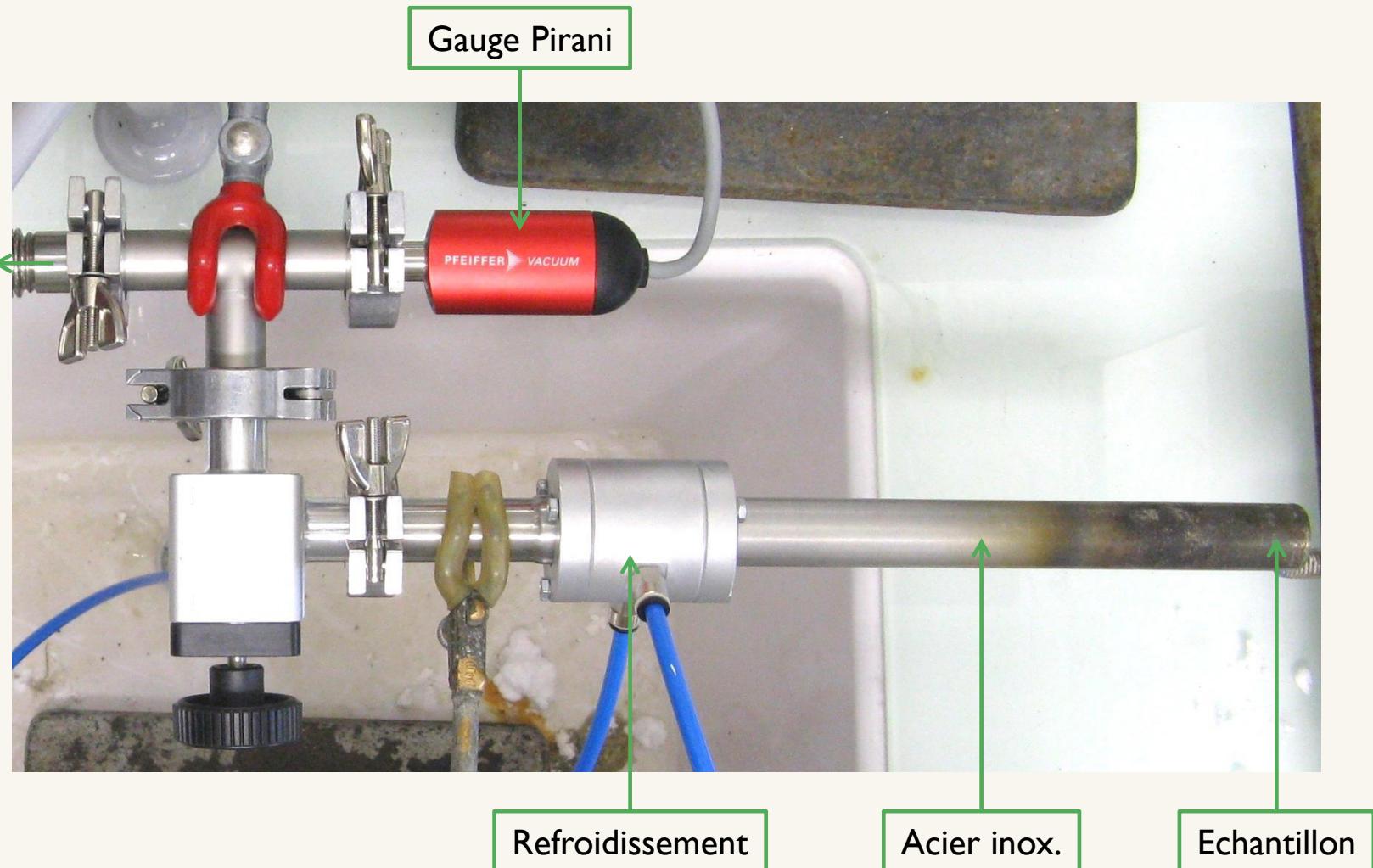
Al_4C_3

O-Al-Mg-C

Graphite

Al_2MgC_2

Caractérisation d' Al_2MgC_2 – Extraction cristaux



Caractérisation d' Al_2MgC_2 – Extraction cristaux

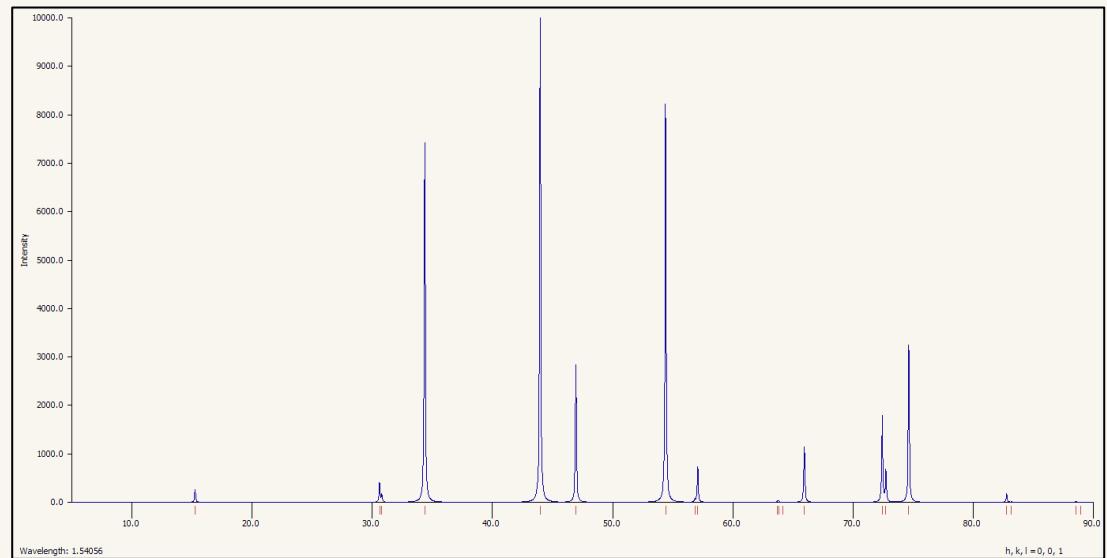


-
- ▶ 10 **Evaporation de la matrice pendant 30 min à 800°C**

Caractérisation d' Al_2MgC_2 – DRX monocristal



Groupe d'espace (Hexa) P-3m1	
a (Å)	3,370
b (Å)	3,370
c (Å)	5,802



grid in weight %

T = 1000K

C
Al₂MgC₂
L

C
Al₄C₃
L

Al₄C₃
Al₂MgC₂
L

Al₂MgC₂

Al₄C₃

Mg

L

Al

Mg-Al-C : Section isotherme à 723°C [1]

Le système Mg-Al-C

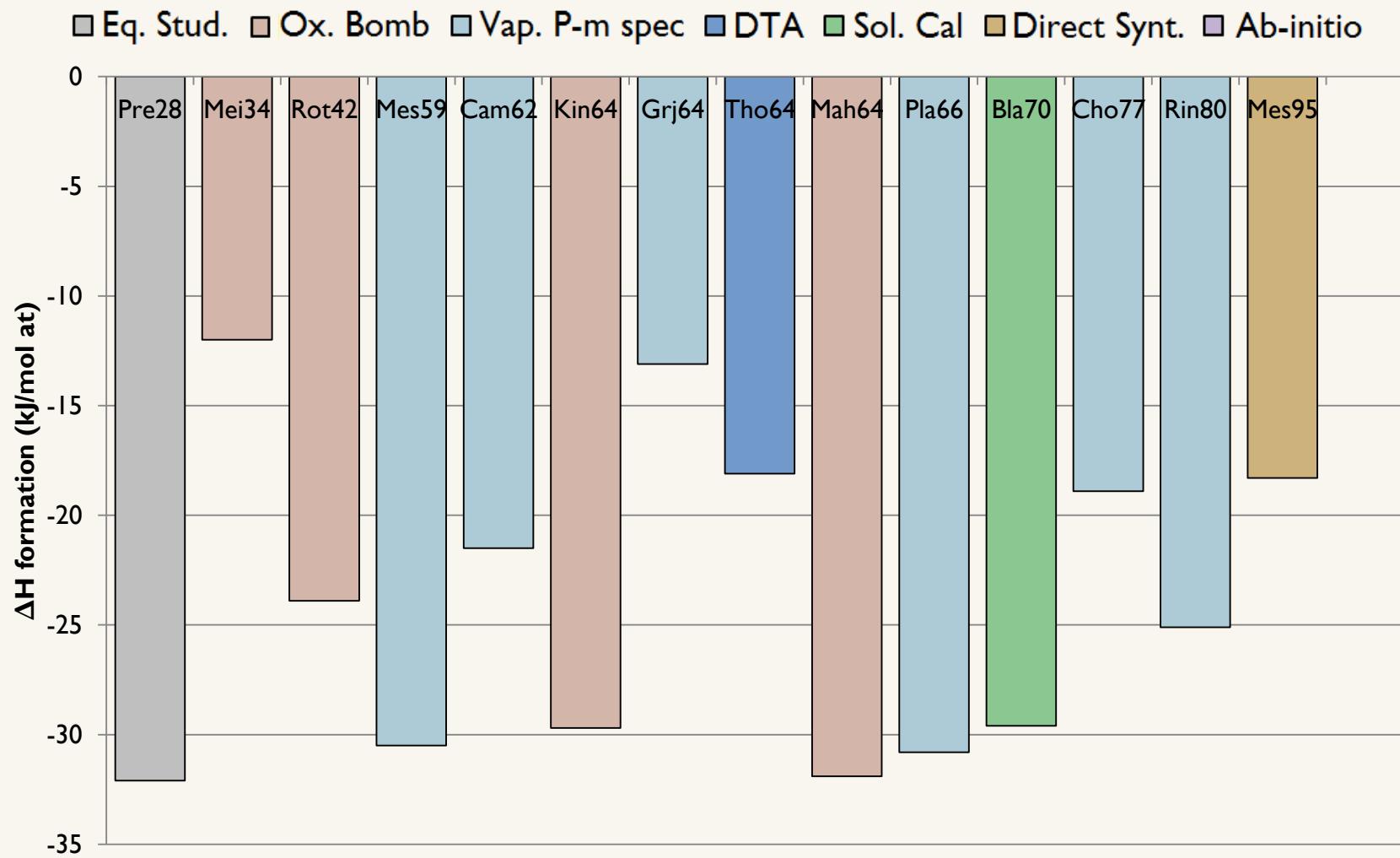
Optimiser Al-C-Mg

- Al₂MgC₂ en a + bT
 - a : Calculs ab initio [2]
 $\Delta H_{f(0K)}^o(\text{Al}_2\text{MgC}_2) = -19,05 \text{ kJ/mol d'at}$
 - b : Température de décomposition
- (Al, Mg)₄C₃
 - End Member Mg₄C₃: Calculs ab initio [2]
 $\Delta H_{f(0K)}^o(\text{Mg}_4\text{C}_3) = +90,55 \text{ kJ/mol d'at}$

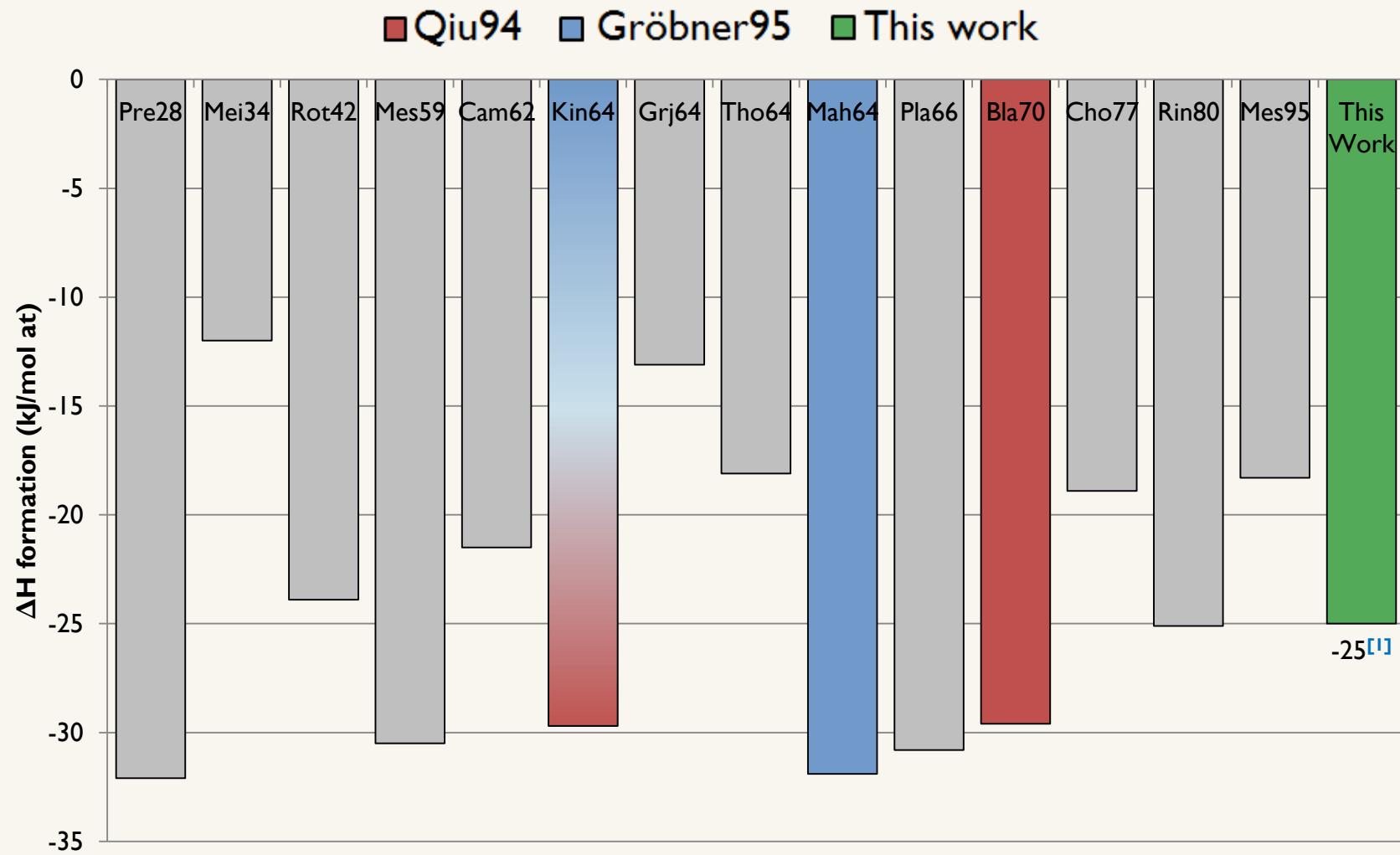
Optimisation de la phase Al₄C₃

$$\Delta G_{Al_4C_3} = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T) + d \cdot T^2 + \frac{e}{T}$$

Al_4C_3 – Enthalpie de formation à 298K



Al_4C_3 – Enthalpie de formation à 298K

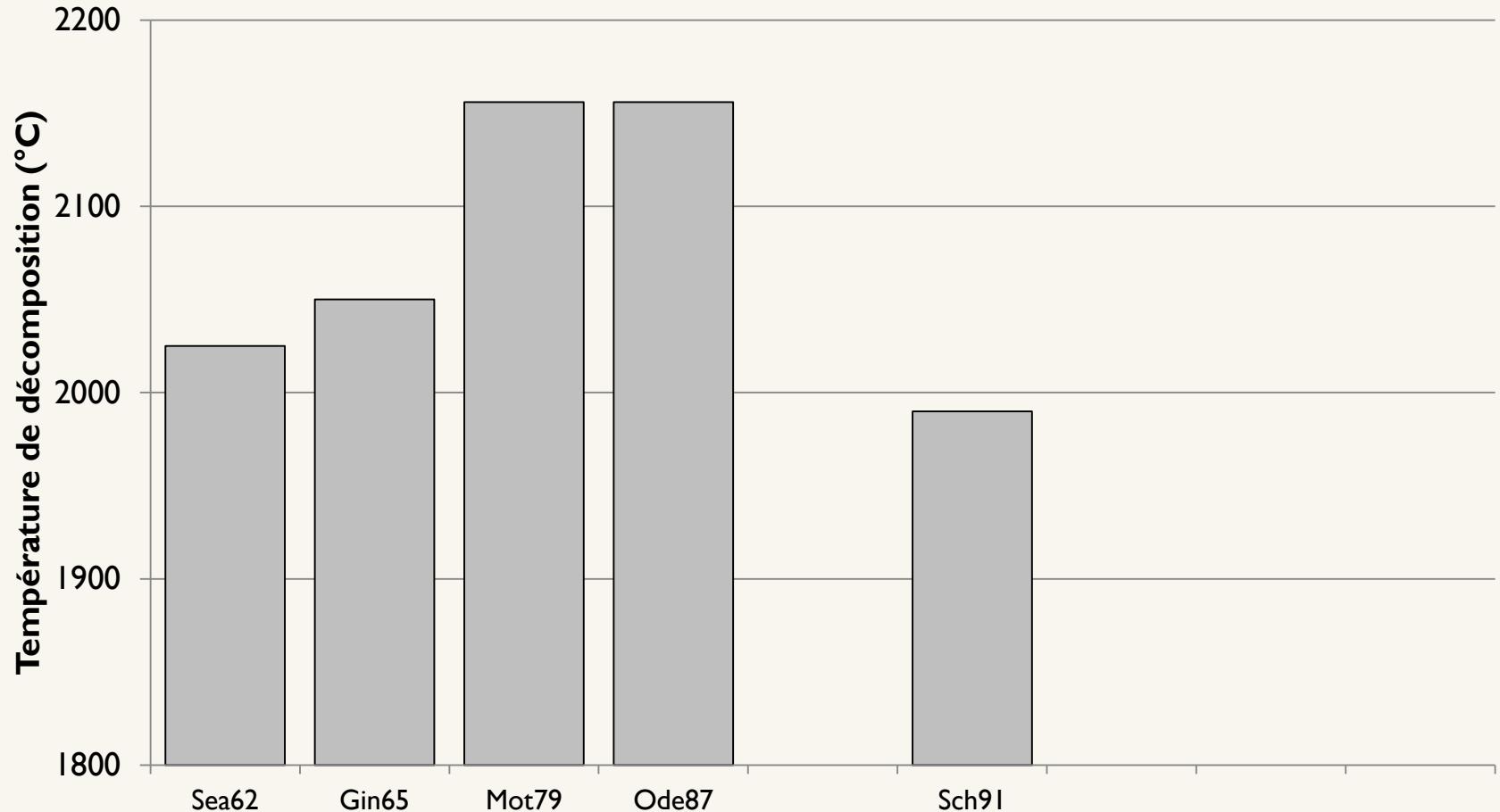


Al_4C_3 – Cp, ΔS et incrément enthalpique

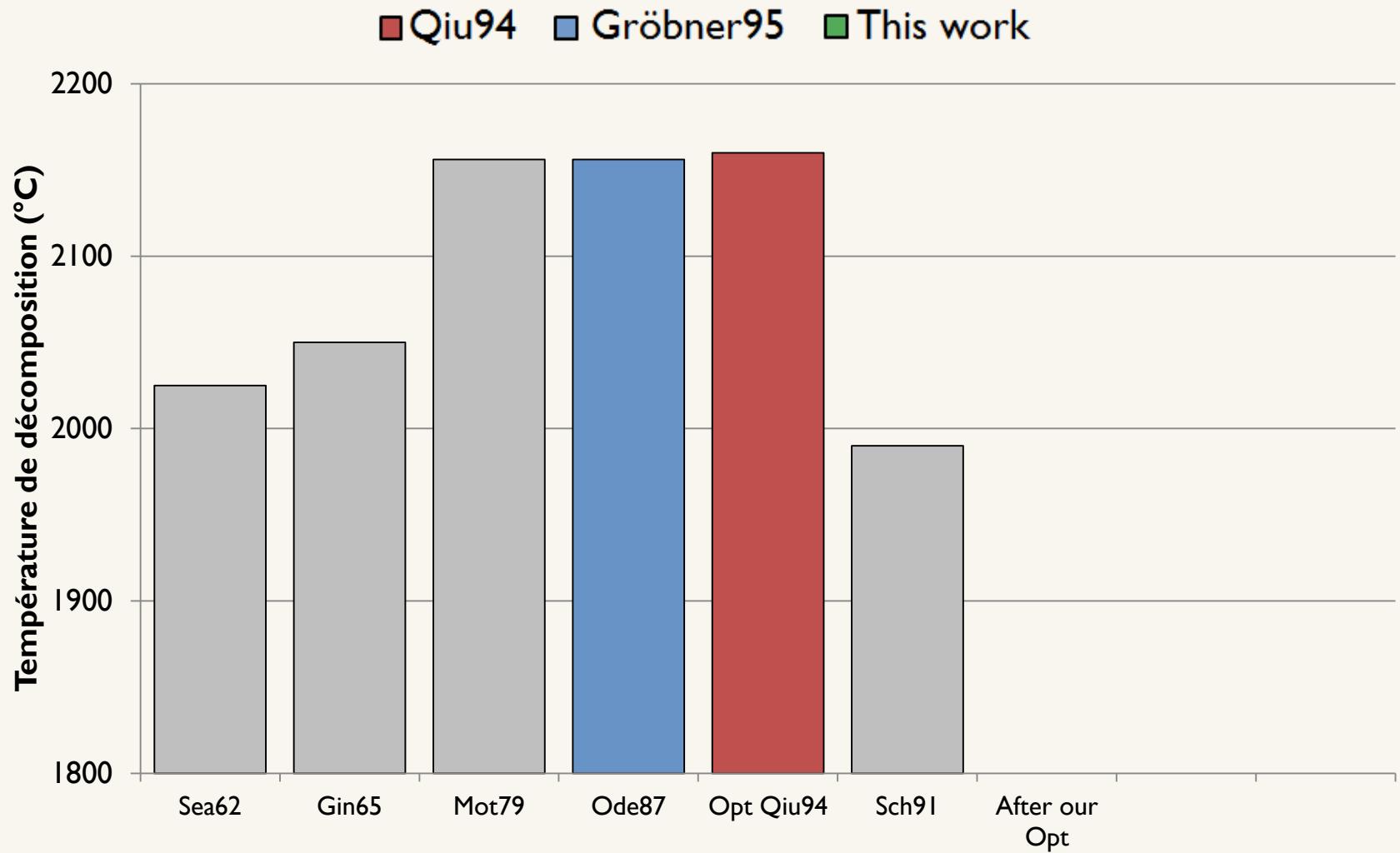
Auteurs	Année	Méthode	Donnée
Furukawa et al.	1965	Adiabatic calorimetry Extrapolation Debye Drop Calorimetry	Cp (18 – 380 K) Cp (0 – 18 K) ΔH (273 – 1173 K)
Binford et al.	1967	Drop calorimetry	ΔH (363 – 1774 K)

$$\Delta S_{f(298)}^{\circ}(\text{Al}_4\text{C}_3) = 89 \text{ J.K}^{-1}/\text{mol at}$$

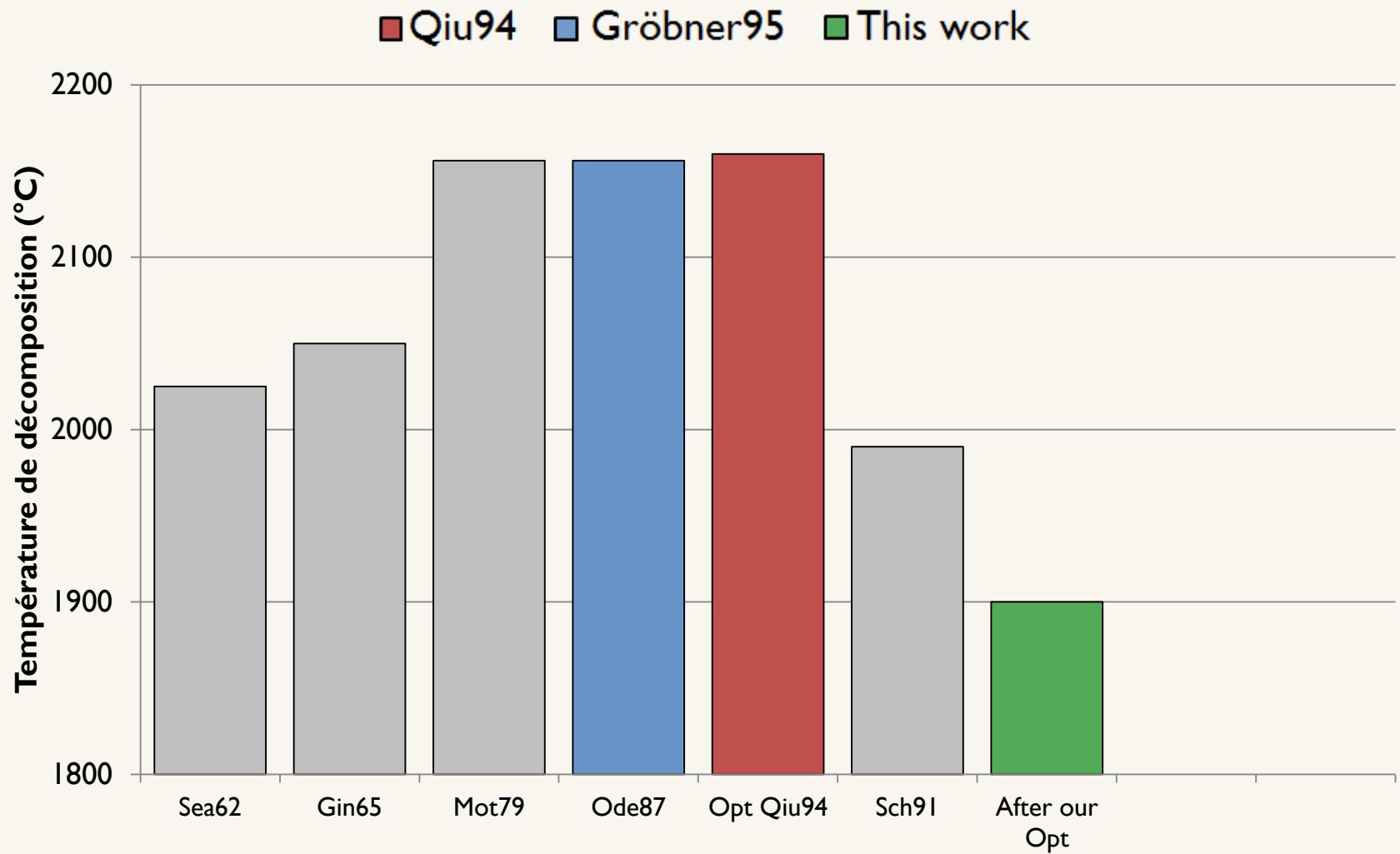
Al_4C_3 – Température de décomposition



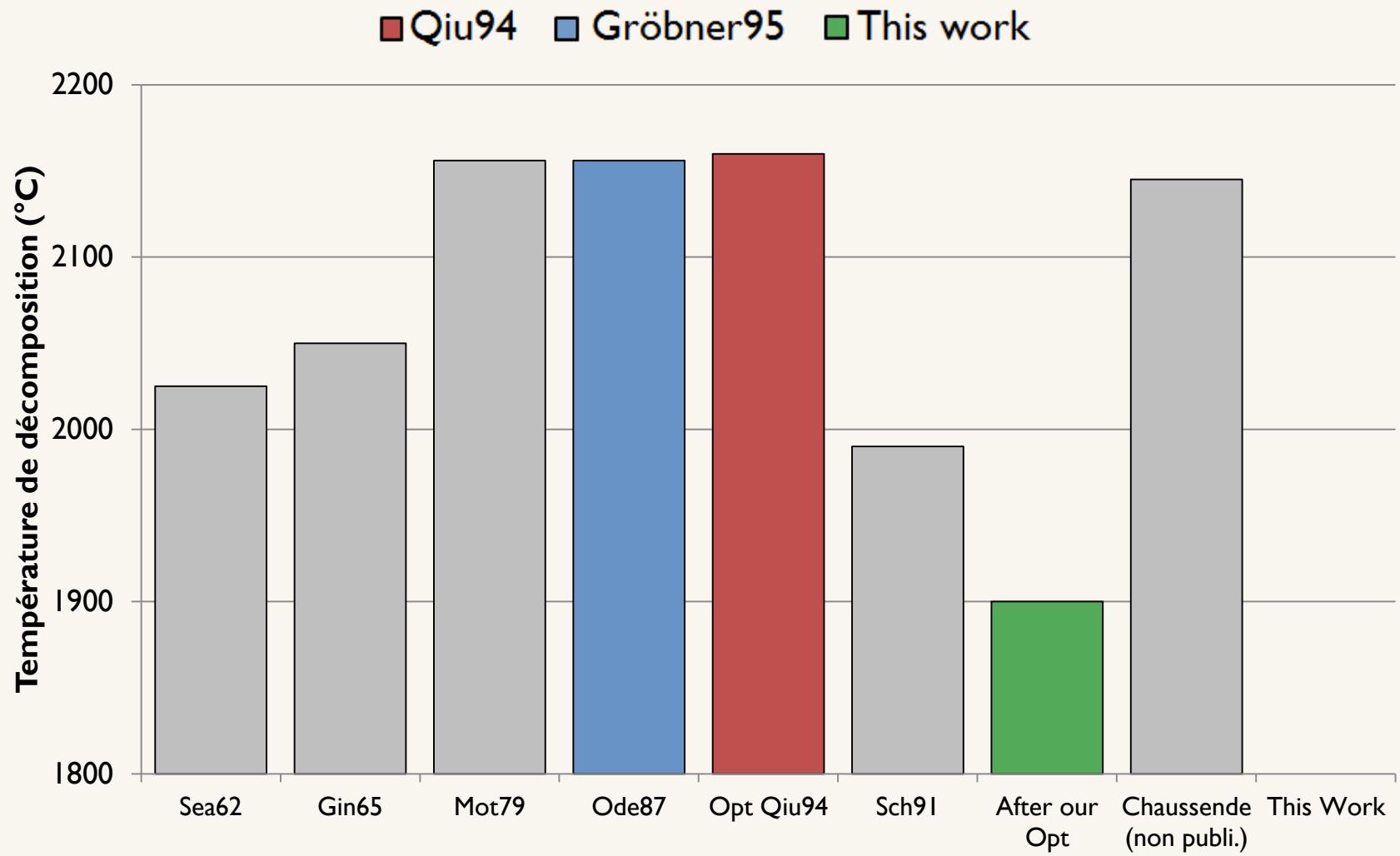
Al_4C_3 – Température de décomposition



Al_4C_3 – Température de décomposition



Al_4C_3 – Température de décomposition



Perspectives

Optimisation de la phase Al_4C_3

- ▶ Confirmation de la température de décomposition
- ▶ Mesures de Cp par DSC de 23 à 600 °C (*Collab. P. Benigni*)
 - ▶ Modification de la pente ? (paramètres b, c, d, e)
- ▶ Revue critique des enthalpies de formation de la littérature (*Collab. C. Chatillon & A. Pisch*)

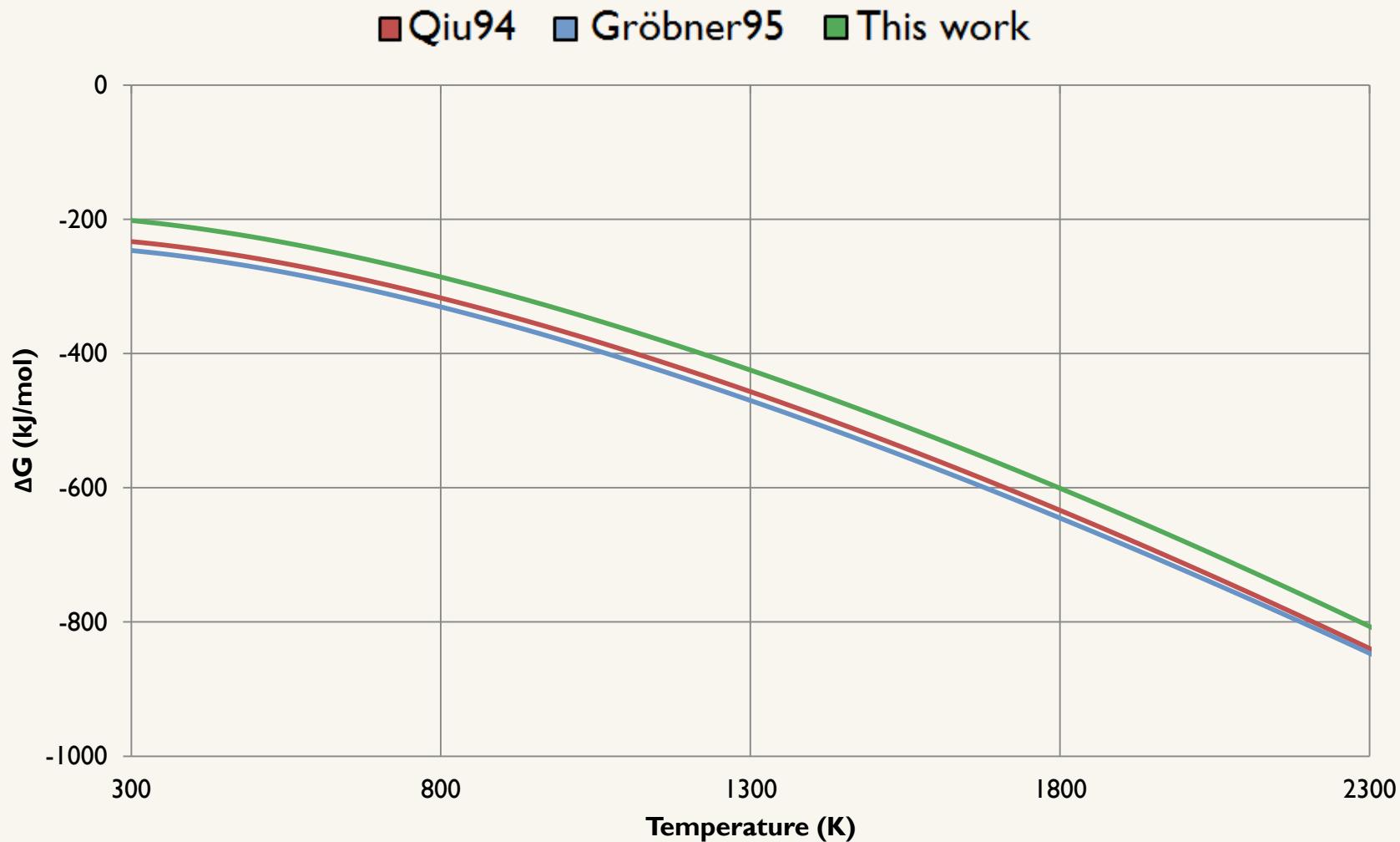
Optimisation de la phase Al_2MgC_2

- ▶ Mesures de Cp

Merci pour votre attention !

Annexes

Al_4C_3 – Résultats de l'optimisation



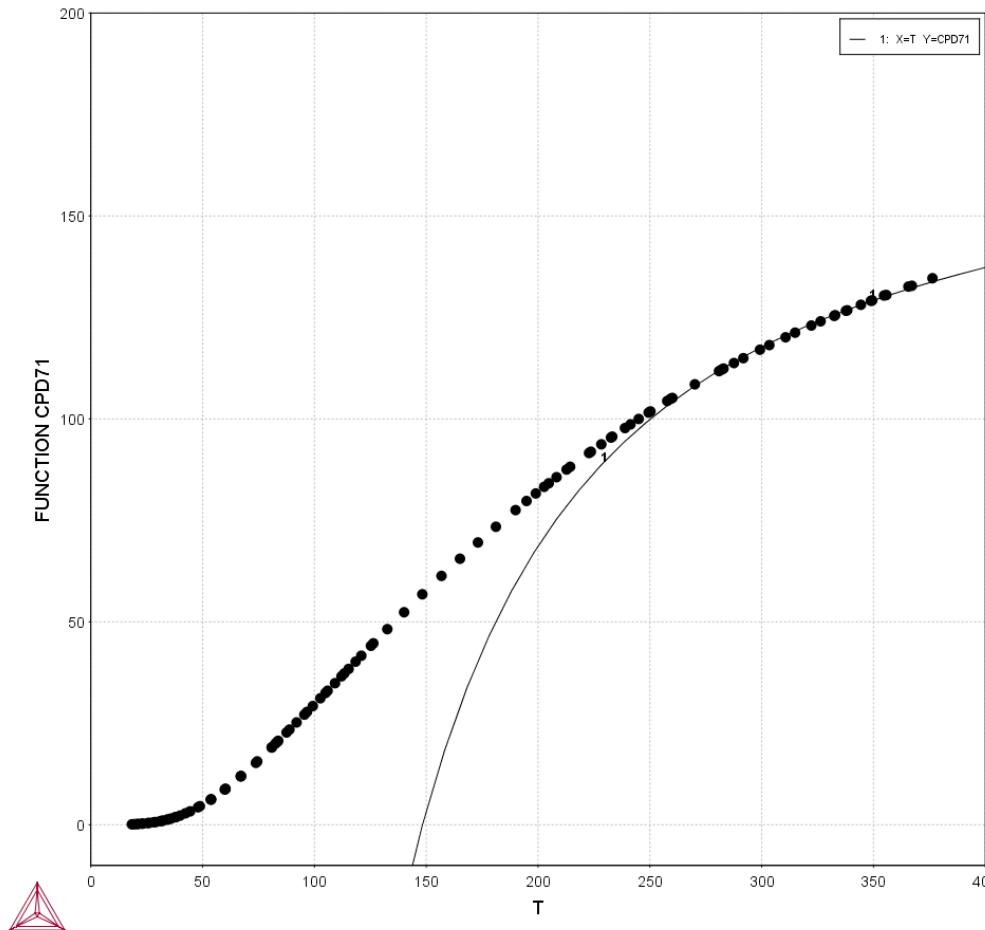
Paramètres

	Qiu	Grobner	Avec DeltaH ab initio S formation 298
a	-265234,0	-286001,5	-227642,9
b	939,7257	1030,2730	857,8000
c	-148,7345	-161,7091	-137,0090
d *10^3	-16,733605	-11,522760	-21,441000
e * 10 ^-6	1,86	2,45	1,47
f * 10 ^6	0,00036	0,70000	0,00000

Parameter = $A + B \cdot T + C \cdot T \cdot \ln(T) + D \cdot T^2 + E/T + F \cdot T^3$

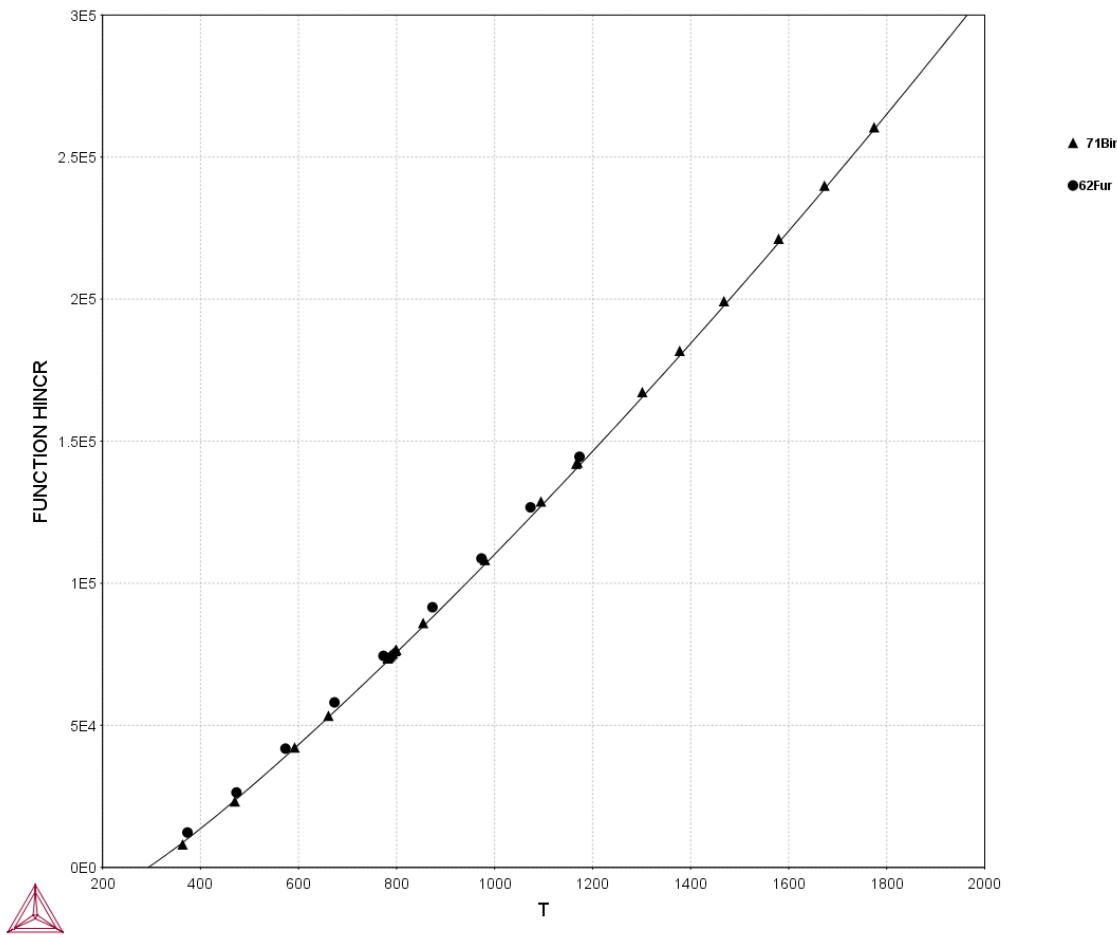
Résultats – Zoom sur Cp exp

2017.11.27.17.59.27
User data 2017.11.27: AL, C
 $P=1E5$, $N(AL)=4$, $N(C)=3$



Résultats – Incréments enthalpiques

2017.11.27.17.59.02
User data 2017.11.27: AL, C
 $P=1E5$, $N(AL)=4$, $N(C)=3$



Al_4C_3 – Enthalpie de formation

Auteurs	Année	Méthode	ΔH_f^0 (kJ/mol at)
Prescott et al.	1928	Equilibrium study	-32.1
Meichsner et al.	1934	Oxygen bomb calorimetry	-12.0
Roth	1942	Oxygen bomb calorimetry	-23.9
Meschi et al.	1959	Vapor pressure-mass spectroscopy	-30.5
Campbell	1962	Vapor pressure-mass spectroscopy	-21.5
King et al.	1964	Oxygen bomb calorimetry	-29.7
Grjotheim et al.	1964	Vapor pressure-mass spectroscopy	-13.1
Thoburn	1964	Differential thermal analysis	-18.1
Mah	1964	Oxygen bomb calorimetry	-31.9
Plante et al.	1966	Vapor pressure-mass spectroscopy	-30.8
Blachnik et al.	1970	Solution calorimetry	-29.6
Choudary et al.	1977	Vapor pressure-mass spectroscopy	-18.9
Rinehart et al.	1980	Vapor pressure-mass spectroscopy	-25.1
Meschel et al.	1995	Direct synthesis calorimetry	-18.3
Pisch	2017	Ab initio	-22.5

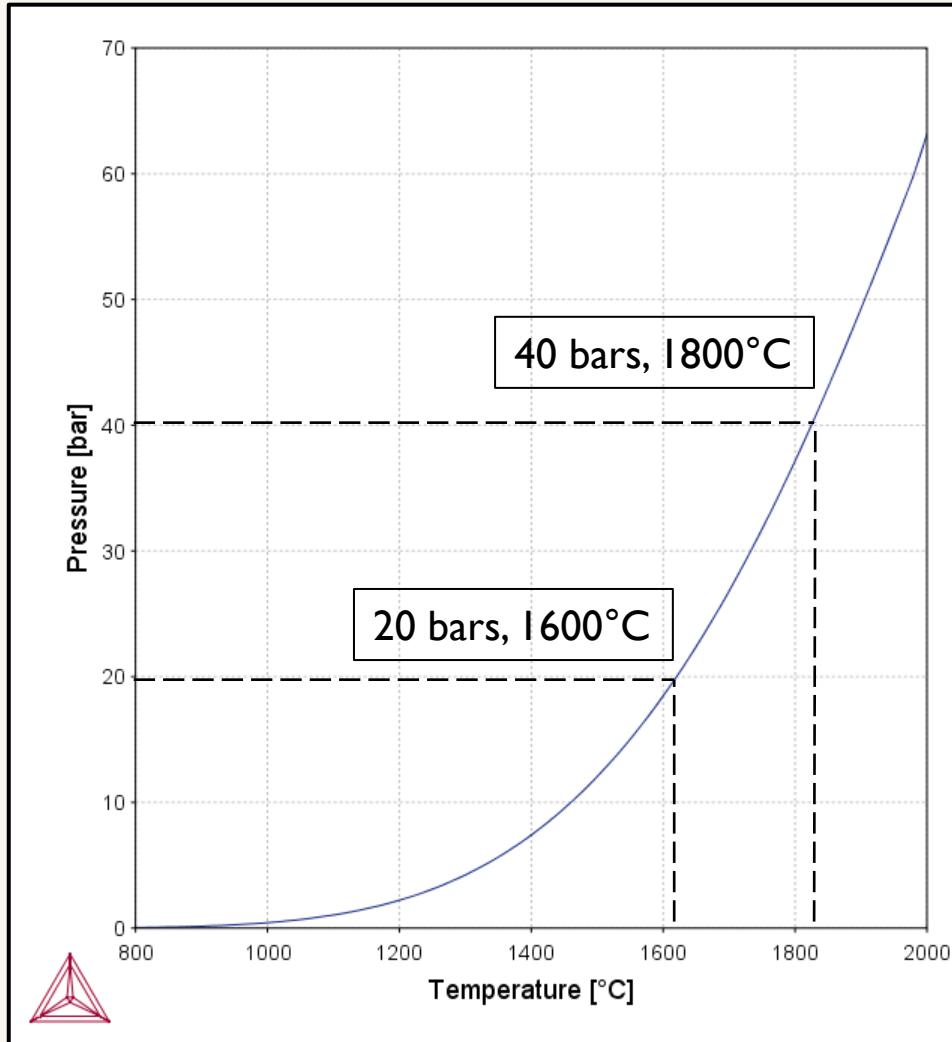
Al_4C_3 – Température de décomposition

Auteurs	Année	Méthode	T (°C)
Searcy	1962	?	2025
Ginsberg et al.	1965	?	2050
Motzfeldt et al.	1979	?	2156
Oden et al.	1987	Thermal analysis	2156
Schuster	1991	Experimental observation	1990
Chaussende	2017	Thermal analysis	2145
This work	2017	Thermal analysis	?

Liquide – Solubilité du carbone dans Al

Auteurs	Année	Méthode	Donnée
Obinata et al.	1964	?	x(liq, C) ($T < 1600$ °C)
Dorward et al.	1973	?	x(liq, C) ($T < 1600$ °C)
Simensen et al.	1989	?	x(liq, C) ($T < 1600$ °C)
Baur et al.	1934	?	x(liq, C) (2100 – 2150 °C)
Stroup et al.	1964	?	x(liq, C) (1600 – 2100 °C)
Gjerstad et al.	1968	?	x(liq, C) (1700 – 2400 °C)
Ginsberg et al.	1979	?	x(liq, C) (1800 – 2200 °C)
Oden et al.	1987	?	x(liq, C) (1700 – 2200 °C)

Le magnésium, volatil et réactif

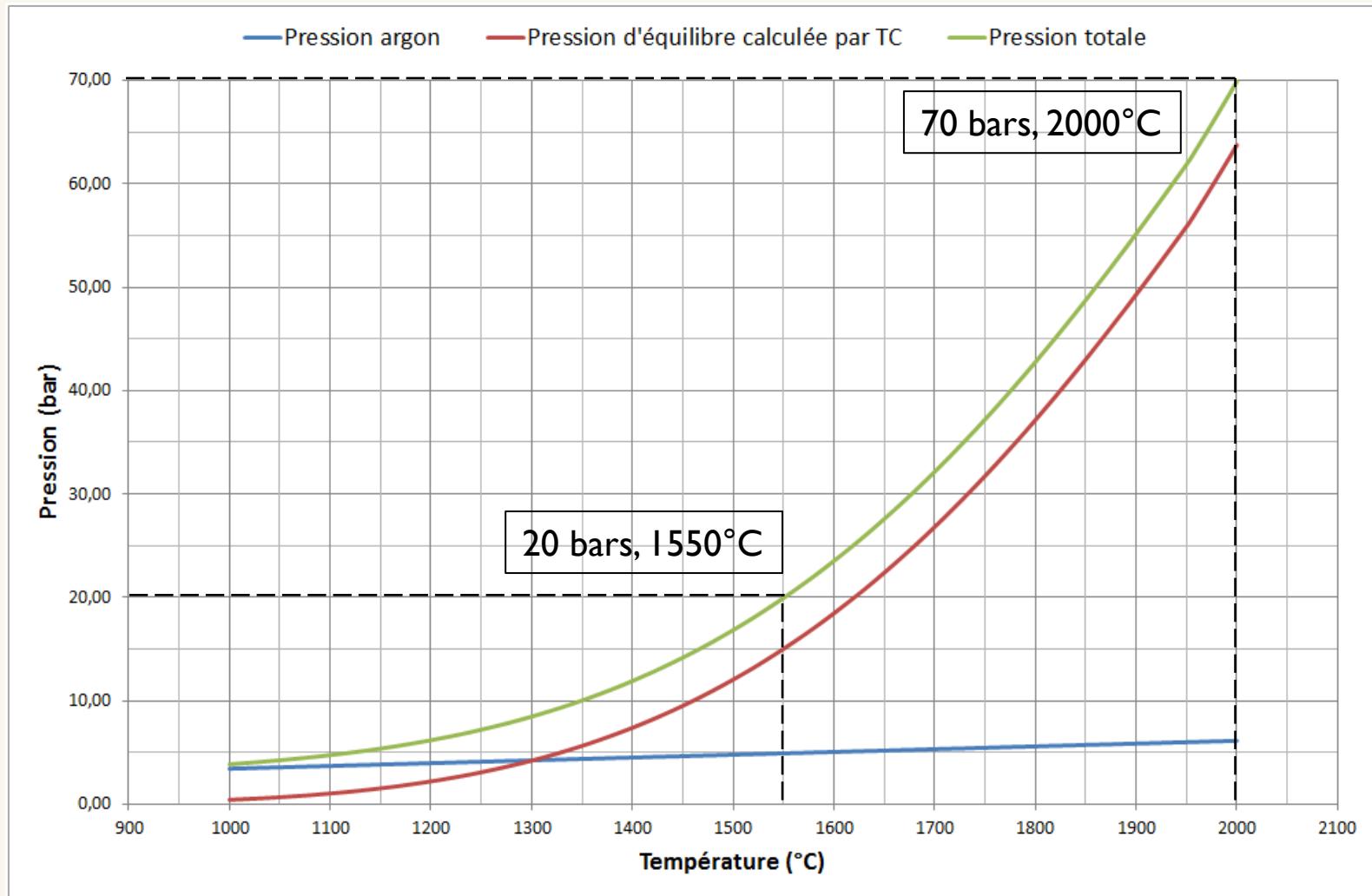


Evolution de la pression dans un creuset scellé contenant 73Mg – 13Al – 14C (%m) [1]

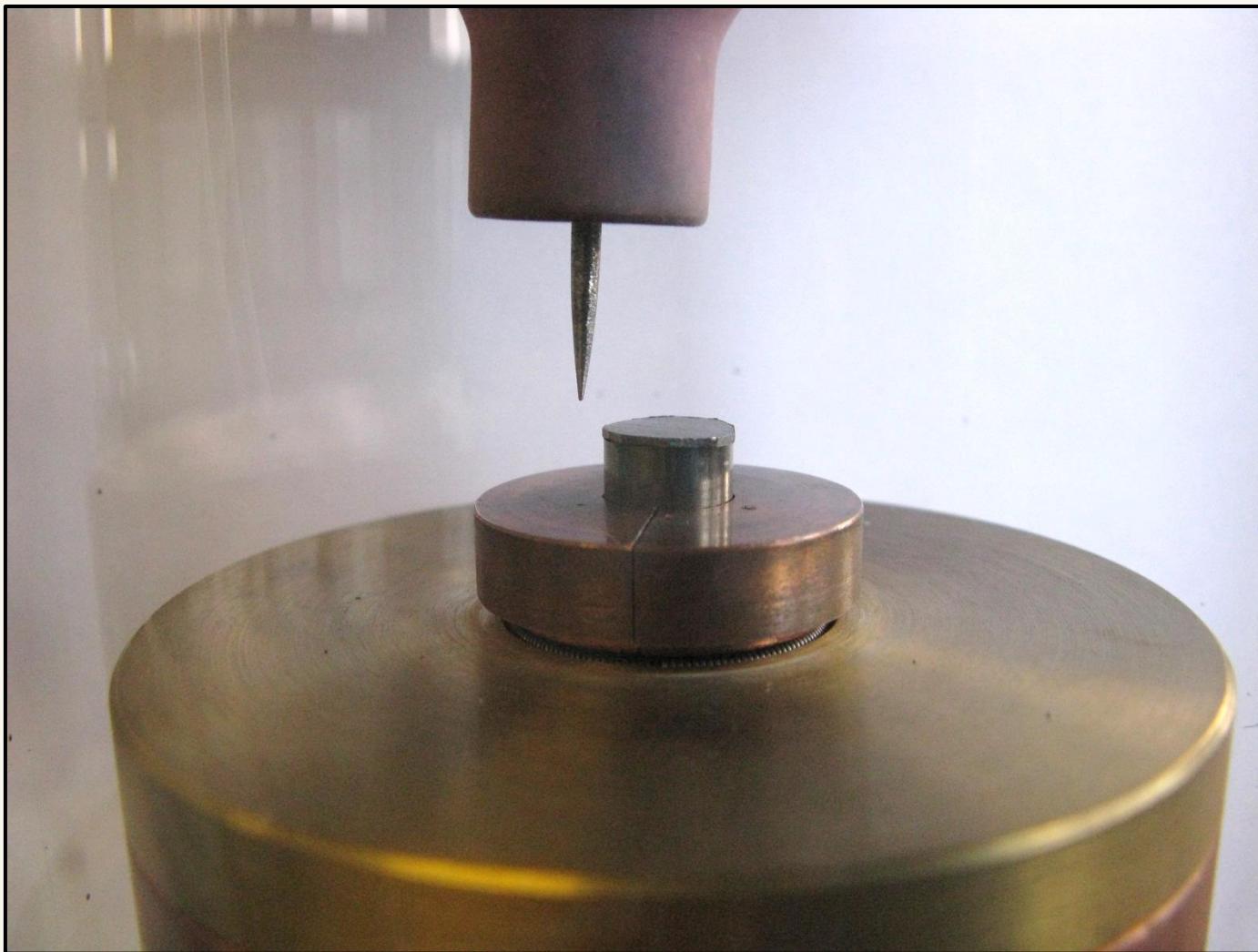
Ampoule en Quartz réduite par les vapeurs de Mg après 15h à 723°C



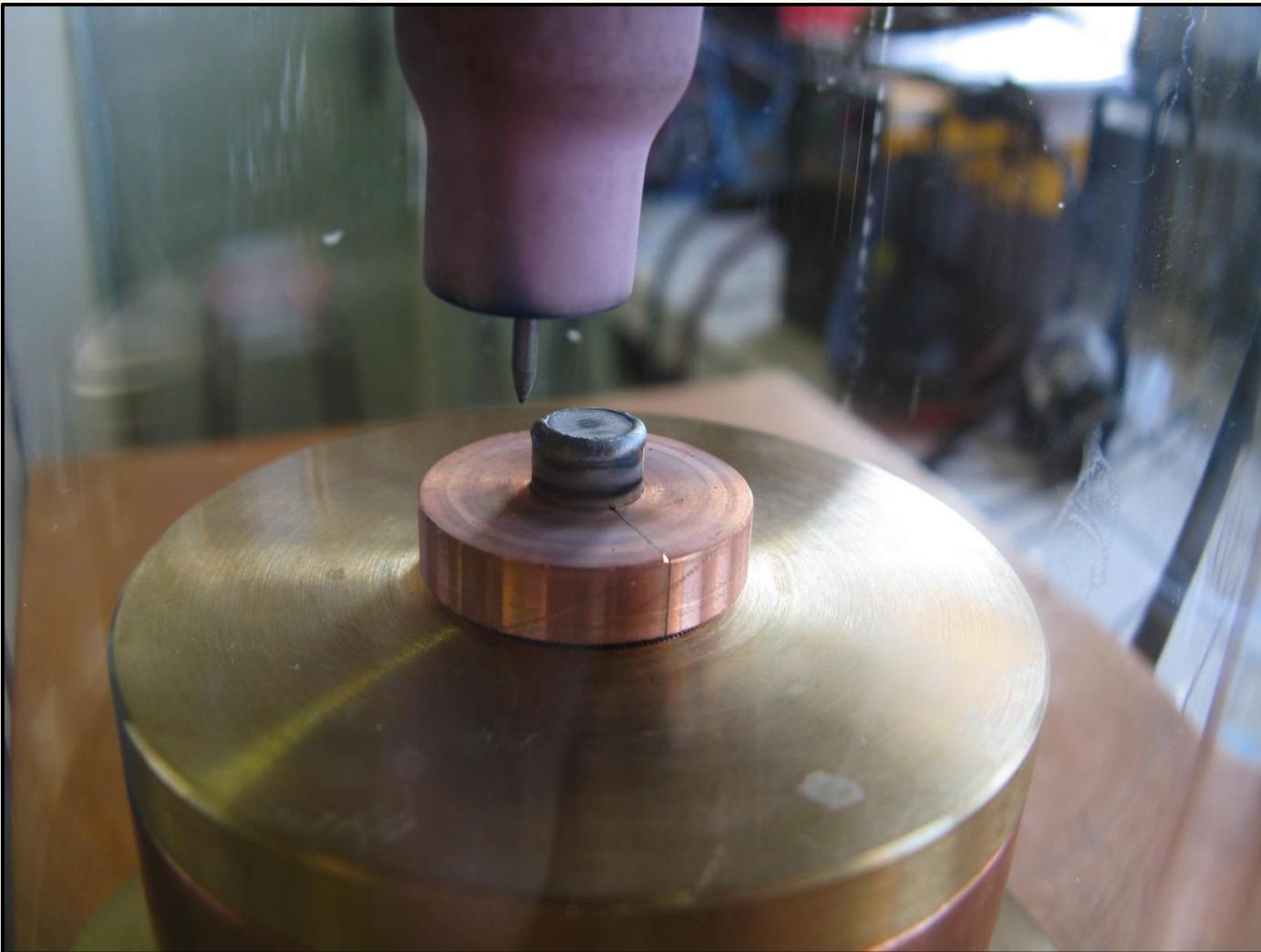
Intégrité mécanique du creuset : P_{totale}



Creuset scellé en tantale



Creuset scellé en tantale



Creusets en Ta oxydés



Ampoule scellée en quartz



Annexe – Mg - Al

