

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **18 décembre 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Monsieur Mathias DESSEAUX**

Titre de la thèse : Thermodynamique haute température et haute pression des systèmes Mg - métaux de transition. Acquisition de données et modélisation Calphad.

Résumé



L'étude expérimentale des systèmes présentant des interactions fortement répulsives, ce qui est le cas pour beaucoup de systèmes Mg-X ($X = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zr} \dots$), représente un défi majeur, car elle nécessite soit de travailler à basse température dans des domaines où les solubilités sont très faibles et les analyses quantitatives difficiles, soit de monter en température et d'être alors confronté à la vaporisation et la réactivité du magnésium. Pour le cas particulier du système Mg-Fe, des données disponibles dans la littérature montrent qu'à très haute pression, il serait possible d'augmenter significativement la solubilité de Mg dans le Fe. L'objectif principal de cette étude est de réexplorer ce système Mg-Fe pour acquérir de nouvelles données sur une gamme étendue de température et pression, afin de pouvoir réaliser une modélisation thermodynamique du système par la méthode Calphad. Dans un premier temps, les principes fondamentaux de la méthode Calphad et les bases thermodynamiques sur lesquelles cette méthode s'appuie sont rappelées, avec une attention particulière sur les formalismes permettant d'intégrer la variable pression à l'enthalpie libre. Sur la base de différents critères décrits dans le manuscrit, le formalisme initialement proposé par Eli Brosh est retenu. Dans un second temps, une revue approfondie de la littérature est menée, en mettant l'accent sur les données volumétriques, diagrammatiques et thermodynamiques des systèmes unaires magnésium et fer, ainsi que sur le système binaire en fonction de la température et de la pression. Cette analyse critique permet de sélectionner les données pertinentes pour alimenter le modèle Calphad, mais également d'identifier les lacunes dans les données expérimentales concernant le système binaire, dans le but de les combler par des expérimentations appropriées. Pour l'étude expérimentale à pression ambiante, une méthodologie innovante est développée pour étudier les équilibres de phases dans les systèmes magnésium-métaux à haute température (entre 1000 °C et 1500°C). Cette approche est détaillée afin de démontrer ses avantages et ses performances par rapport aux méthodes et données existantes, notamment pour la solubilité du fer dans le magnésium liquide. Le système Mg-Fe est ensuite étudié sous diverses conditions de température et de pression croissante, en utilisant un large éventail d'équipements expérimentaux (presse Paris-Edinburgh, presse multi-enclume, cellule à enclume de diamant). L'objectif étant de combler les lacunes constatées dans les données expérimentales. Plusieurs d'outils d'analyses sont utilisés pour exploiter au mieux les échantillons, allant de l'analyse EDS post-mortem d'échantillons traités dans des conditions isothermes et isobares, à l'étude in-situ sous rayonnement synchrotron. Cette dernière étude de diffraction des rayons-X sous rayonnement synchrotron en cellule à enclume de diamants et chauffage laser a permis de confirmer la stabilisation en pression d'une phase intermétallique $\text{A13-Fe}_2\text{Mg}_3$ (structure type β -

Mn), prévue par le calcul DFT, ainsi que de l'existence d'une extension de la solution de Fe dans le Mg en structure Bcc. Ces nouvelles données sont finalement compilées et utilisées pour la réalisation d'une modélisation thermodynamique du système Fe-Mg, en fonction de la pression et de la température, afin de reproduire le plus fidèlement possible les observations expérimentales et de permettre une extrapolation fiable à des conditions encore inexplorées. Les équations d'états P-V-T et les modélisations Calphad de la phase Bcc du magnésium pur ainsi que de la nouvelle phase intermétallique A13-Fe₂Mg₃ sont obtenues. Les limites du modèle obtenu et les données expérimentales manquantes pour améliorer la description sont finalement discutées.

Mots-clés : Thermodynamique, Matériaux, Modélisation, Haute pression, expérimental,