

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :

Série :

**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

**Spécialité : Sciences des Matériaux**

**Option : Métallurgie**

**THEME**

*Etude et caractérisation de certains  
alliages de magnésium*

Par

**Salah Khelil**

Soutenu le 16/12/2015

Devant le jury :

Président : Hamamda Smail                      prof. Univ. Frères Mentouri

Rapporteur : Boubertakh Abdelhamid        prof. Univ. Frères Mentouri

Examineur : Bensaha Rabah                    prof. Univ. Frères Mentouri

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au laboratoire thermodynamique et traitement des surfaces des matériaux du département de physique- Faculté des Sciences Exactes de l'université Frères Mentouri Constantine.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur Boubertakh Abdelhamid professeur au département de physique Université Frères Mentouri Constantine, pour m'avoir accueilli, conseillé et encadré tout au long de ce travail de recherche.*

*Je tiens à remercier monsieur Hamamda Smail professeur au département de physique Université Frères Mentouri Constantine, pour accepter de présider le jury d'examen.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur Bensaha Rabah professeur au département de physique Université Frères Mentouri Constantine, d'avoir accepté d'être membre de jury d'examen.*

*J'exprime ma reconnaissance à monsieur le directeur du laboratoire de mécanique de l'Université Frères Mentouri Constantine, pour l'utilisation du microduromètre.*

*En fin je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de recherche et l'élaboration de ce mémoire.*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	5
<b>I. Magnésium et ses alliages</b> .....	6
I.1. Introduction .....	6
I.2. Caractéristiques physiques .....	7
I.3. Caractéristiques thermiques .....	8
I.4. Caractéristiques mécaniques .....	8
I.5. Caractéristiques chimiques .....	8
I.5.1. Action de l'air .....	9
I.5.2. Action de l'eau .....	9
I.5.3. Action du gaz carbonique .....	9
I.5.4. Action des halogènes .....	9
I.5.5. Action des métalloïdes .....	9
I.5.6. Action de l'hématite .....	10
I.5.7. Action des acides .....	10
I.5.8. Action des bases .....	10
I.5.9. Action des sels .....	10
I.5.10. Action du chlore .....	10
I.6. Gisements et production du métal .....	11
I.7. Les alliages de Magnésium .....	11
I.8. Domaines d'application .....	15
<b>II. Phénomène de précipitation dans les alliages de Magnésium</b> ....	17
II.1. Précipitation dans les alliages de Magnésium .....	17
II.1.1 Germination .....	17
II.1.2 Croissance .....	22
II.1.3 Coalescence des précipités .....	22
II.2. Précipitation continue et discontinue .....	22
II.3. Diagrammes de phases de certains alliages de magnésium et leurs séquences de précipitation .....	23
II.4. Diagrammes de phase binaire Mg-Al .....	24
II.5. Diagrammes de phases des deux systèmes binaires Mg-Ca et Mg-Zn .....	25
II.6. Précipitation dans les systèmes binaires Mg-TR .....	30
II.6.1 Précipitation dans le système binaire Mg-Nd .....	31
II.6.2 Précipitation dans le système binaire Mg-Y .....	33
<b>III. Matériaux étudiés et techniques expérimentales</b> .....	39
III.1. Matériaux étudiés .....	39
III.2. Méthodes expérimentales .....	40
III.2.1 Microscope optique .....	40
III.2.2 Micro dureté .....	40
III.2.3 Diffraction des rayons X .....	42

III.2.3.a. Description de l'appareil .....	42
III.2.3.b. Principe de la méthode .....	42
III.2.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage .....	43
<b>IV. Résultats et discussions .....</b>	<b>45</b>
IV.1. Etude Métallographique .....	45
IV.1.1 Alliage de magnésium « AZ31 » .....	45
IV.1.2 Alliage de magnésium « Elektron 675 » .....	45
IV.1.3 Alliage de magnésium « WE 43 » .....	46
IV.2. Caractérisation par diffraction des rayons X .....	47
IV.2.1 Alliage de magnésium « AZ31 » .....	47
IV.2.2 Alliage de magnésium « Elektron 675 » .....	48
IV.2.3 Alliage de magnésium « WE 43 » .....	49
IV.3. Etude par colorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	50
IV.3.1 Alliage de magnésium « AZ31 » .....	50
IV.3.2 Alliage de magnésium « Elektron 675 » .....	51
IV.3.3 Alliage de magnésium « WE 43 » .....	52
IV.4. Microdureté (Hv) .....	53
IV.4.1 Effet de l'homogénéisation sur la microdureté des alliages étudiés .....	53
IV.4.2 Microdureté des alliages étudiés .....	54
IV.4.2.1 Alliage de magnésium « AZ31 » traité à différentes température .....	53
IV.4.3 Alliage de magnésium « Elektron 675 » .....	54
IV.4.3.1 Alliage de magnésium « Elektron » traité à différentes température .....	54
IV.4.3.2 Alliage de magnésium « Elektron » vieilli artificiellement à 175°C .....	55
IV.4.3.3 Alliage de magnésium « Elektron » vieilli artificiellement à 200°C .....	56
IV.4.4 Alliage de magnésium « WE 43 » .....	57
IV.4.4.1 Alliage de magnésium « WE43 » traité à différentes température .....	57
IV.4.4.2 Alliage de magnésium « WE43 » vieilli artificiellement à 175°C .....	58
IV.4.4.3 Alliage de magnésium « WE43 » vieilli artificiellement à 200°C .....	59
IV.4.5 Comparaison des résultats de microdureté pour les trois alliages .....	60
IV.4.5.1 Comparaison des résultats de microdureté pour le vieillissement artificiel à 175°C ....	60
IV.4.5.2 Comparaison des résultats de microdureté pour le vieillissement artificiel à 200°C ....	61
IV.4.5.3 Comparaison de l'évolution de la microdureté des trois alliages étudiés en .....	62
fonction de la température	
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>63</b>
<b>Référence .....</b>	<b>65</b>

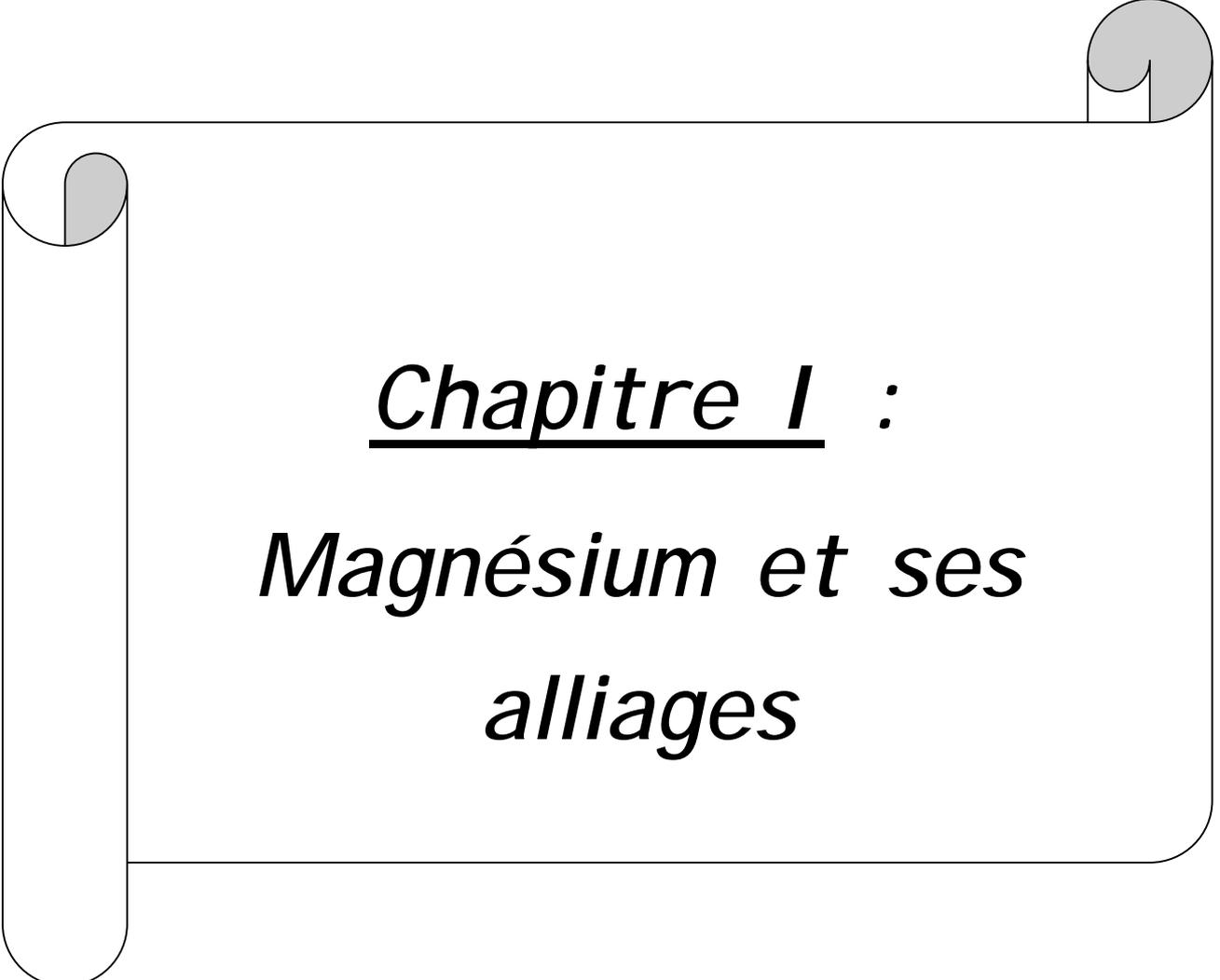
## Introduction générale

Le magnésium est l'élément le plus léger des métaux utilisés comme alliage de structure. Ces alliages sont caractérisés par une faible densité et des propriétés mécaniques améliorées. Principalement pour ces raisons, les alliages de magnésium sont utilisés dans les industries automobile et aéronautique. Les alliages de magnésium commerciaux les plus couramment utilisés pour des applications dans l'industrie sont les alliages Mg-Al-Zn et Mg-Al-Mn en raison de leur haute résistance d'élongation, grande ténacité, et d'excellentes possibilités de fabrication, y compris coulabilité et usinabilité. En outre, les alliages Mg-Al sont également utilisés pour leur capacité d'offrir une meilleure résistance au fluage. Les inconvénients de ces alliages, ils présentent de pauvres propriétés dans le domaine de hautes températures avec une forte réactivité. Pour les applications à hautes températures, les alliages Mg-Zr avec addition d'yttrium sont beaucoup utilisés. Cependant, les alliages contenant l'yttrium sont coûteux en raison des difficultés rencontrées lors de la coulée, Le besoin de remplacement de cet alliage qui présentent des propriétés similaire à ceux des alliages Mg-Y par un autre alliage moins coûteux reste toujours un objectif. Les alliages Mg-Nd-Gd-Zr, qui sont caractérisés par une résistance élevée et bonne résistance au fluage, sont utilisés surtout dans les industries automobile et aéronautique. Les éléments de terre rares ont un effet bénéfique sur les propriétés de fluage, la stabilité thermique de structure et les propriétés mécaniques des alliages de magnésium.

Notre travail s'occupe de l'étude et la caractérisation de trois alliages de magnésium en vue d'obtenir des résultats encourageants concernant les propriétés mécaniques de ces derniers.

Le présent travail comporte une Introduction générale et quatre chapitres suivi d'une conclusion.

- Le premier chapitre s'intéresse à des notions générales sur les alliages de magnésium et leurs domaines d'applications.
- Le second chapitre présente des rappels sur le mécanisme de précipitation à partir d'une solution solide sursaturée, suivi d'une étude sur la précipitation dans des alliages de magnésium tels que les alliages binaires Mg-Al, Mg-Zn, Mg-Ca, Mg-Zr, Mg-Nd et Mg-y.
- Le troisième chapitre est consacré aux alliages étudiés et les techniques expérimentales utilisées pour la réalisation du présent travail de recherche.
- Le dernier chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques de caractérisations avec leurs interprétations.

A decorative border resembling a scroll, with a grey shaded area on the left side and a grey shaded area at the top right corner.

**Chapitre I :**  
***Magnésium et ses***  
***alliages***

## I. Magnésium et ses alliages

### I.1. Introduction

Le magnésium (Mg) est un élément chimique métal alcalino-terreux [1, 2] de numéro atomique égale à 12. Il est classé après l'aluminium, le fer, le calcium et le sodium. Il occupe la huitième place du point de vue abondance de la croûte terrestre [3]. Il existe dans la nature sous forme de sels dans la mer ou sous forme de saumure et de minéraux sur terre et roches. Sa structure cristalline est hexagonale de paramètres de mille  $a=3,21 \text{ \AA}$  et  $c=5,21 \text{ \AA}$ .

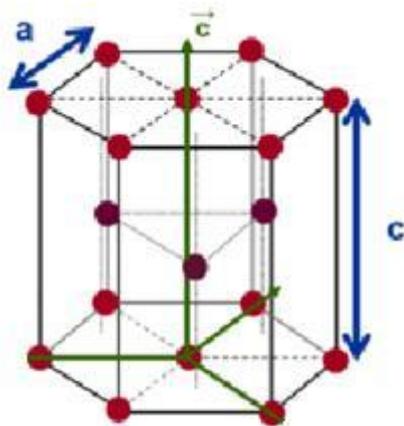


Figure I.1 : Maille hexagonale de magnésium

Le nom *magnésium* provient du nom grec d'un district de Thessalie appelé Magnesia [4]. En 1755, Joseph Black reconnut le magnésium comme un élément chimique. Au début du 19<sup>e</sup> siècle, le chimiste Sil' Humphry Davy le premier soupçonna dans la magnésie blanche nouveau métal, qu'il appela magnium après l'avoir obtenu en 1808 par électrolyse à partir du chlorure [5]. A partir de 1829, Bussy (1794-1882), donna le nom de magnésium. C'est en 1857 que des chimistes parvinrent à produire d'assez fortes quantités de Magnésium par décomposition chimique de son chlorure. Jusqu'en 1915, la production mondiale était assurée par deux usines Allemandes (Al und Mg-Fabrik à Hemelingen et Griesheim-Elektron à Bitterfeld) procédant par électrolyse du chlorure de Mg anhydre [6]. En France, une première usine a été installée en 1915 et une autre en 1922. Les deux usines fusionnèrent en 1930 et formèrent la Société Générale du Magnésium. Aux U. S. A., la première usine était montée dans l'Etat de Michigan en 1916, et ce n'est qu'en 1940 que la véritable production commence en masse dans une nouvelle usine située au bord du Golfe du Mexique dans le Sud-Ouest de l'Etat de Texas: la Dow Chemical Co. Tandis qu'en 1939, la production aux Etats-Unis était de 3350 T, elle passa à 6200 T en 1940, 15000 T en 1941, 3800,0 t en 1942, 167 ,000 T en 1943, 290000 T en 1944. Elle se stabilisa à environ 10000 T par an les premières années d'après la guerre mondiale. Puis, elle augmenta de nouveau de sorte à atteindre 80000 T en

1950. Depuis la fin des années 1990, il y a eu un regain d'intérêt d'utiliser des alliages de magnésium dans les industries automobile et aéronautique; en 2000 la production de magnésium a atteint près de 400 k T [7].

Les applications de magnésium industriel actuel sont présentées par la figure I-2

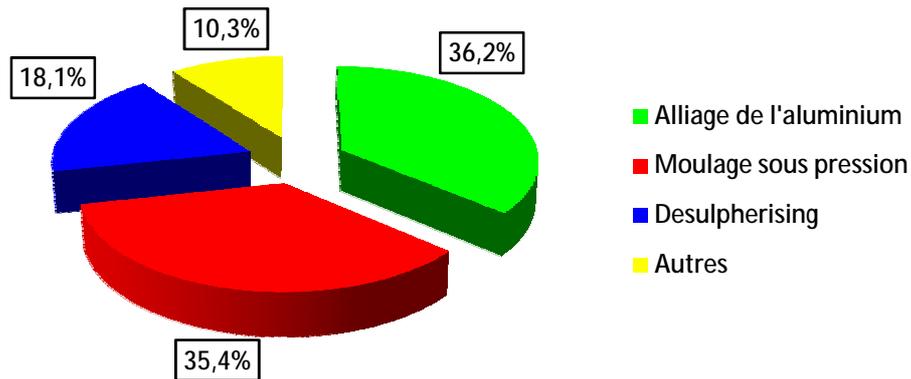


Figure I.2 Applications industrielles de magnésium en 2003 [7].

## I.2. Caractéristiques physiques

- § Masse volumique à température ambiante est de  $1.74 \text{ g.cm}^{-3}$
- § Température de fusion est égale à  $651^{\circ}\text{C}$
- § Température d'ébullition est de l'ordre  $1107^{\circ}\text{C}$

De tous les métaux industriels utilisés pour des applications structurales, le magnésium d'aspect blanc et brillant possède la plus faible densité. Il représente les deux tiers de l'aluminium (ou le quart de l'acier) tout en ayant des caractéristiques mécaniques satisfaisantes :

- Ø Le rapport résistance à la traction/densité est compris entre 8 et 15 pour les alliages de magnésium alors qu'il est de 5 à 13 pour ceux de l'aluminium,
- Ø Le rapport rigidité/densité montre qu'une poutre d'égale résistance à la déformation par flexion de 10 kg en acier pèserait 5 kg en aluminium et 3.8 kg en magnésium.

## I.3. Caractéristiques thermiques

La conductivité thermique est relativement élevée, elle vient après l'argent, le cuivre et l'aluminium. Notons que les alliages conservent cette valeur, ce qui permet leurs utilisations à chaud :

- ü Conductivité thermique à température ambiante est de l'ordre de  $155 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$
- ü Capacité thermique à température ambiante est égale à  $1020 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
- ü Chaleur latente de fusion est de l'ordre de  $355 \text{ J.g}^{-1}$
- ü Chaleur latente de vaporisation est égale à  $5440 \text{ J.g}^{-1}$
- ü Coefficient de dilatation linéique (à température ambiante est égale à  $28 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )

#### I.4 . Caractéristiques mécaniques

Le magnésium est très malléable, ductile, mais peu tenace. Il présente une faible valeur du module d'élasticité à la traction ( $172 \text{ GPa}$  pour l'aluminium), quelque soit son degré de pureté. Par contre, la résistance à la traction peut atteindre  $200 \text{ MPa}$ , sa résistance au fluage reste bonne avec une tension de fluage d'environ  $80 \text{ MPa}$ , jusqu'à  $130\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sa résistance à la déformation par choc étant supérieure à celle d'autres métaux. Le magnésium et certains de ses alliages présentent une capacité d'amortissement élevée, par exemple pour le Mg pur et les deux alliages Mg-0.6Zr, Mg-0.1Si une capacité supérieure à  $50 \%$ . Sa cristallisation en système hexagonal compact limite fortement sa mise en œuvre à température ambiante. L'anisotropie du monocristal étant importante et les plans de glissement peu nombreux, les variations de section seront faibles. Elles sont ainsi limitées. Le domaine des grandes déformations plastiques se situe à des températures supérieures à  $200^\circ\text{C}$ . Sa coulabilité est bonne, son grain plutôt fin et relativement libre de toute impureté. On constate de manière générale une bonne santé métallurgique (Absence de microporosité) avec des pièces moulées présentant un bon aspect de surface et des caractéristiques mécaniques relativement homogènes [8]. Le magnésium présente des propriétés mécaniques acceptables :

- Module d'élasticité est de l'ordre de  $45.5 \text{ GPa}$
- Module de rigidité est égale à  $16.7 \text{ GPa}$
- Allongement à la rupture est de l'ordre de  $15\%$
- Coefficient de Poisson est égal à  $0.35$
- Dureté Vickers est de l'ordre de  $45 \text{ Hv}$

#### I.5. Caractéristiques chimiques

Il y a des inconvénients (corrosion) et avantages (anode sacrificielle) selon leur utilisation, le magnésium possède un caractère chimique très marqué :

- ✓ Pouvoir réducteur très puissant : potentiel électrochimique de l'ordre de -2.34 V,
- ✓ Réactivité importante vis à vis des acides et de leurs sels.

### I.5.1. Action de l'air

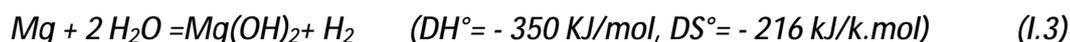
Le magnésium réagit au contact de l'atmosphère en donnant de l'oxyde de magnésium et des nitrures [8]:



La vitesse d'oxydation dépend de la température et du taux d'humidité. A l'air sec et à température ambiante, le métal reste brillant sous un film mince et transparent de magnésie. A 500°C en air sec, la vitesse d'oxydation est de 0.03 mg/cm<sup>2</sup>/h.

### I.5.2. Action de l'eau

Le magnésium avec la vapeur d'eau dès la température ordinaire, il se forme une pellicule grise de Mg(OH)<sub>2</sub>.



Mais cette réaction est lente et cesse complètement à 50°C. Elle reprend vers 180°C et s'accélère progressivement par augmentation de la température [8].



Si à froid le magnésium ne réagit que faiblement avec de l'eau pure, il la décompose au delà de 70°C d'autant plus vite que la température est élevée.

### I.5.3. Action du gaz carbonique

Cette réaction intervient aux environs de 500°C et elle dépend du taux d'humidité. Il y a alors formation de magnésie, de carbure de magnésium et de carbone libre [8].

### I.5.4. Action des halogènes

Par une suite de réactions du type catalyse, on obtient l'hydrate Mg(OH)<sub>2</sub>. Il suffit donc d'une faible teneur de chlore en milieu aqueux pour transformer totalement le métal en son hydrate.



### I.5.5. Action des métalloïdes

Le magnésium réagit pratiquement avec tous les métalloïdes en formant les composés suivants Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub> et Mg<sub>2</sub>Si. Ces derniers s'hydrolysent plus ou moins à froid avec dégagement d'hydrures. Par exemple, à la température ambiante, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> se décompose en présence d'eau ou l'air humide, comme suit :

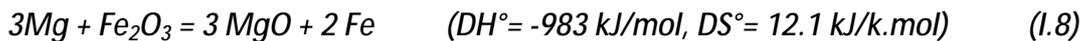


Dans le cas particulier de la silice, on évitera certains matériaux (sable, céramiques) :



Le soufre ne réagit pas avec Mg à température ambiante, mais à chaud et en présence d'air, il se forme un film de MgSO<sub>2</sub> (protège le métal).

#### I.5.6. Action de l'hématite



#### I.5.7. Action des acides

Mis à part les acides chromiques, qui sont de bons agents de décapage de la couche de magnésie et fluorhydrique (pellicule de MgF<sub>2</sub> pour protection), tous les acides minéraux et organiques attaquent le magnésium.

#### I.5.8. Action des bases

En revanche, la plupart des bases ne réagissent pas avec le magnésium.

#### I.5.9. Action des sels

La plupart des solutions salines sels halogénés, nitrates, nitrites, Sulfates et chlorures sont corrosives. Quelques unes ont une action inhibitrice par rapport à la corrosion telle que les chromates et bichromates, les fluorures, les borates et certains cyanates.

Il est important de noter que la magnésie (MgO) s'obtient par oxydation du magnésium avec une chaleur de formation très importante. Contrairement à l'alumine, la couche d'oxyde obtenue poreuse et elle n'est pas protectrice.

#### I.5.10. Action du chlore et du fluor

Le chlore pour son attaque est modéré mais continue. Le fluor est plus exothermique, mais il forme un film protecteur très efficace et qui est insoluble dans de nombreux milieux.



La température de fusion de MgO est de l'ordre de 2800 °C. Il ne conduit pratiquement pas de courant électrique à température ambiante [9].

### I.6. Gisements et production du métal

On trouve du magnésium partout sur la planète, sous différentes formes (magnésite, dolomite, carnallite, brucite). On peut par exemple extraire le magnésium de la dolomite (comme on le faisait dans les Pyrénées, où se trouvait une usine Pechiney de production de magnésium par

électrometallurgie, procédé *Magnétherm*). On peut également extraire le magnésium de l'eau de mer (teneur :  $1,3 \text{ kg/m}^3$ ), voir dans certains lacs qui peuvent en contenir jusqu'à  $35 \text{ kg/m}^3$ . Environ 51 % du sel de la mer morte est constitué de  $\text{MgCl}_2$  (proportion massique en sel anhydre).

Les principaux producteurs de magnésium sont la Russie, la Chine et la Corée du Nord (chacun fournissant environ 20 % de la production mondiale).

À partir des différents minerais ou saumures contenant du magnésium, sous forme de chlorure, de carbonate et d'oxyde, le magnésium est extrait par différents procédés. La figure I.3 montre des pièces fabriquées à partir de l'alliage de magnésium WE43 et utilisées dans la boîte à vitesse de l'hélicoptère.



Figure I.3. Pièces utilisées dans la boîte à vitesse de l'hélicoptère obtenues à partir de l'alliage de magnésium WE43 [11].

### I.7. Les alliages de Magnésium

Il existe plusieurs éléments d'alliage utilisés dans le magnésium. Selon ces éléments d'addition, les alliages sont nommés de différentes manières (familles d'alliages). Les alliages sont désignés par des lettres correspondant à leurs principaux éléments d'addition suivis respectivement du pourcentage de chaque élément. Les éléments d'alliage utilisés sont rassemblés dans le tableau I.1 avec aussi la lettre utilisée pour la désignation de chaque élément d'addition. La société Américaine qui teste les matériaux a développé une méthode pour désigner les alliages de magnésium. Les deux premières lettres indiquent les principaux éléments d'alliage, selon le code ci-dans le tableau I.1. Une ou deux lettres sont suivies par des chiffres qui représentent le pourcentage en poids (Pd %) des éléments arrondi au nombre entier le plus proche [10]. Par exemple l'aluminium est désigné par la lettre A, le zinc par la lettre Z, le manganèse par la lettre M, le silicium par la lettre S, l'yttrium par la lettre W, le zirconium par la lettre K, l'argent par la lettre Q, le thorium par la lettre H. Les familles les plus courantes sont : les AZ (exemple AZ31), les AM (exemple AM60), les AS (exemple AS41), les WE (exemple WE43) et les AE (exemple AE42). Il est important de montrer aux

lecteurs comment ils peuvent connaître l'alliage à partir de leur désignation, prenons comme exemple l'alliage AZ91 qui est équivalent à Mg-9Al-1Zn.

Les propriétés des alliages de magnésium sont fonction des éléments d'addition et leurs teneurs. Par exemple, l'ajout de l'aluminium améliorera la tenue mécanique de l'alliage, et le zirconium permettra un meilleur allongement à la rupture (en traction), le manganèse apportera une bonne résistance à la corrosion et le lithium allègera l'alliage d'une manière appréciable par comparaison à l'ajout de l'aluminium.

Lettre de désignation	Élément d'addition
A	Aluminium
B	Bismuth
C	Cuivre
D	Cadmium
E	Terres rares
F	Fer
G	Magnésium
H	Thorium
K	Zirconium
L	Lithium
M	Manganèse
N	Nickel
P	Plomb
Q	Argent
R	Chrome
S	Silicium
T	Tin
W	Yttrium
Y	Antimoine
Z	Zinc

Tableau I.1 Code de désignation des alliages de magnésium utilisé par la société Américaine de test des matériaux.

Le magnésium peut également être allié avec des éléments de terres rares, qui augmentent sa tenue mécanique même à des températures élevées. Les propriétés clés des alliages de magnésium sont légers (densité du Mg est de deux tiers de celle de l'aluminium), et présentent des propriétés mécaniques améliorées.

L'utilisation du magnésium pur est extrêmement sensible à la corrosion. Lorsqu'il est allié la résistance à la corrosion est améliorée. Le magnésium est susceptible de la corrosion galvanique. Il y a deux façons de le protéger contre ce type de corrosion :

- Ø Afin de minimiser la différence de potentiel chimique entre les alliages de magnésium et matériaux dissemblables

- Ø De maximiser la résistance du circuit. Cette corrosion à la sensibilité a été considérablement réduite avec l'ajout de 2Pd% de manganèse. Il y a des facteurs métallurgiques qu'affectent également la résistance à la corrosion d'une pièce de magnésium qui en sont la composition et microstructure correspondant et le traitement thermique de l'alliage de Mg. Chacun des différents alliages possède des caractéristiques spécifiques qui sont bénéfiques pour les différents usages. Certains alliages tels l'AZ91E, WE43B et Elektron 21 sont résistants à la corrosion. L'intégration de ces derniers alliages dans la conception est bénéfique d'avoir une partie avec une durée de vie plus longue [11]. Une sélection des alliages de magnésium et leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau I.2.

Alliage	Caractéristiques
AZ63	Bonne résistance à la température ambiante et la ductilité.
AZ81	Difficiles, les pièces moulées étanchent avec 0,0015 être utilisés pour effectuer la pression emporte-pièce coulage.
AZ91	Alliage usage général utilisé pour sable et pièces coulées.
AM50	Pièces coulées à haute pression.
AM20	Une bonne ductilité et une résistance aux chocs.
AS41	De bonnes propriétés de fluage à 150 °C.
AS21	
AE42	
ZK51	Moulages de sable, la bonne vigueur à température ambiante et la ductilité.
ZK61	
ZE41	Moulages de sable, bonne résistance à la température et coulabilité améliorée.
ZC63	Moulages d'étanche à la pression, Une bonne résistance à la température élevée et soudable.
EZ33	Bonne coulabilité, étanche à la pression, soudable et résistant au fluage à 121 °C.
HK31	Moulages de sable, une bonne coulabilité, soudable et résistant au fluage à 350 °C.
HZ32	
QE22	Étanche à la pression, soudable et bonne élasticité jusqu' à 250 °C.
QH21	Étanche à la pression, soudable, bonne résistance au fluage et le stress preuve à 300 °C.
WE54	Haute résistance à des températures ambiantes élevées et bonne résistance à la corrosion et soudable.
WE43	Bonne résistance à la corrosion, soudable.
M1	Faible à moyen alliage de force, soudable et résistant à la corrosion.
AZ31	Alliage de force moyenne, soudable avec bonne formabilité.
AZ61	Alliage à haute résistance et soudable.
ZM21	Alliage de force moyenne, bonne formabilité et bon amortissement.
ZMC711	Alliage à haute résistance.
ZK30	
ZK60	Une bonne formabilité.
HM21	Haute résistance au fluage à 350 ° C, durée d'exposition à 425°C et soudable.
WE43	Résistance au fluage à haute température.
WE54	
LA141	Poids ultra-léger.

Tableau I.2. Certains alliages de Mg avec leurs caractéristiques [12].

## I.8. Domaines d'application

Le magnésium est utilisé dans l'industrie métallurgique du fer et des aciers pour éliminer le soufre. Sa présence permet la fabrication de fonte à graphite sphéroïdal (nodules). Il est aussi utilisé dans les alliages à base d'aluminium, surtout ceux destinés à la déformation plastique, servant à la fabrication de profilés ou des canettes de boissons, qui en consomment des quantités importantes.

La faible densité du magnésium et ses caractéristiques mécaniques le rendent précieux pour des usages particuliers comme la réalisation de petites mallettes résistantes, de boîtiers d'ordinateurs portables ou d'appareils photo de haute de gamme. Les alliages de magnésium sont utilisés principalement dans l'aéronautique, et ils commencent à s'étendre dans d'autres secteurs d'activités, notamment dans l'industrie automobile (volants et colonnes, armatures de sièges, étuis de transmission, carter, l'arbre à cames pignon, boîtiers de boîte de vitesses). La politique des secteurs industriels a comme objectif de minimiser le poids des véhicules afin de réduire la consommation en carburant ce qui minimise la pollution de l'environnement. Cependant, l'élaboration des alliages à base de magnésium peut provoquer un risque, car le magnésium finement divisé (gouttelettes, poudre,...) peut s'enflammer ou exploser au contact avec l'atmosphère ou de l'eau. En effet, les randonneurs utilisent aussi de petites barres de magnésium pour faire du feu à l'aide d'un couteau, de petits copeaux sont retirés de la barre, puis allumés à l'aide d'une barre de ferrocérium frottée contre le couteau. La barre de magnésium est insensible à l'humidité de la même manière que le ferrocérium ce qui permet d'assurer un allumage en conditions difficiles, comme sous la pluie. Les propriétés explosives du magnésium en font l'une des huit matières premières stratégiques considérées comme indispensables en temps de guerre comme en temps de paix [13].

Les premières lampes flash photographiques (initialement à culot Edison puis, par la suite, équipées de douilles à baïonnettes, voire classique sans ergot) étaient composées de fin fil de magnésium que l'on enflammait à l'aide d'une étincelle électrique provenant de tensions aussi variées que le 220 volts du réseau ou les 3 à 4,5 volts de piles de lampes de poche. Auparavant, les éclairs des flashes étaient fournis par de la poudre de magnésium, laquelle était mise à feu à l'aide d'une pierre à briquet avec pour avantage, comme le faisait savoir la publicité d'époque, d'être sans bruit, sans odeur et sans fumée. Cette poudre était fournie en vrac par les revendeurs de matériel photo sous la marque As de trèfle, ou en sachet avec mèche de mise à feu incorporée sous les marques Perchlora ou de Lumière. Par la suite, la poudre fut remplacée par du fil de magnésium ou

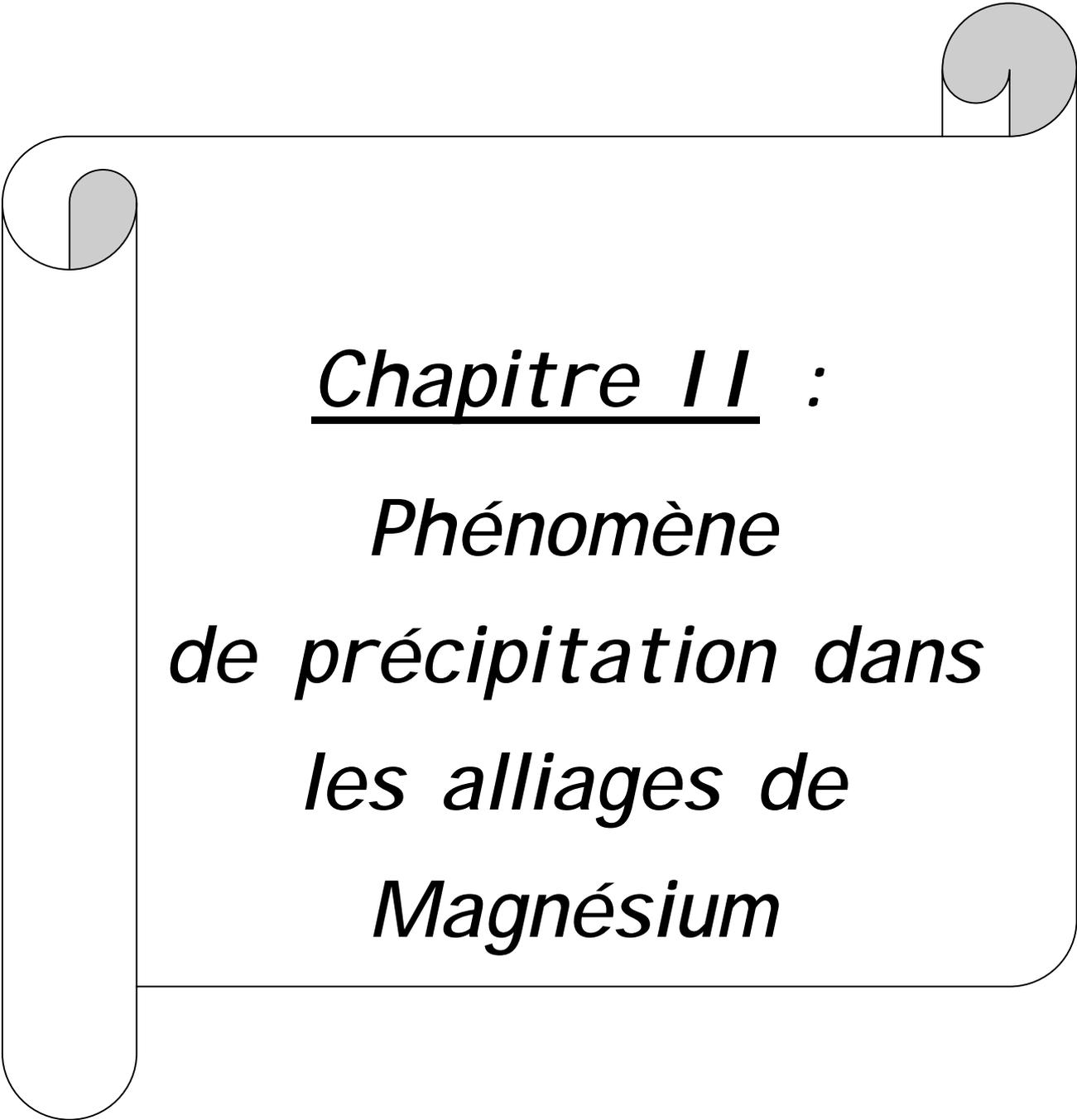
du ruban de magnésium auxquels le photographe devait mettre le feu par un système d'allumage par pierre à briquet interposée.

Le magnésium est également utilisé comme réactif dans les industries chimiques et pharmaceutiques.

La réaction d'oxydation du magnésium (fortement exothermique) peut fournir de l'énergie afin de réchauffer un plat. Le principe de cette utilisation comme chauffe-plat est brevetée aux États-Unis depuis 1981. Certains composés du magnésium, principalement la magnésie  $MgO$ , sont employés comme matériau réfractaire pour le garnissage de fours (verre, ciment), dans la métallurgie du fer, de l'acier ou d'autres métaux non ferreux. La magnésie et d'autres composés sont employés dans les industries chimiques et bâtiment. Dans l'agriculture, le caractère basique de la magnésie est utilisé pour l'amendement des sols.

Des alliages magnésium-calcium sont utilisés dans la métallurgie du plomb (pour le débismuthage).

Le carbonate de magnésium est très employé dans certains sports, comme la gymnastique et l'escalade, car il permet d'augmenter l'adhérence des mains.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the top and left edges, framing the text.

**Chapitre II :**  
***Phénomène  
de précipitation dans  
les alliages de  
Magnésium***

## II.1. Précipitation dans les alliages de Magnésium

La modélisation de la précipitation distingue de manière générale trois phases successives : germination, croissance et coalescence. Au premier stade, le nombre de précipités augmente (la nucléation). Au cours de la croissance, il n'y a plus de nouveaux précipités créés et leur nombre reste constant, seul leur rayon augmente. Enfin, les plus gros précipités grossissent au détriment des plus petits et ainsi le nombre de précipités diminue (stade de coalescence). Ce découpage est surtout conceptuel, et dans la réalité ces étapes se déroulent simultanément, la transition d'un régime à l'autre étant continue.

### II.1.1. Germination

Thermodynamiquement parlons, la germination n'est possible qu'après mise en solution et trempe que si elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre globale du système constitué initialement par la solution solide sursaturée. Cette grandeur comprend tout d'abord un terme d'ordre chimique  $\Delta G_c$  puis des barrières thermodynamiques s'opposant à la transformation, la transformation d'une phase à une autre exige, lors de l'amorçage, l'apparition de germes de la nouvelle phase, c'est-à-dire de petits éléments de volume qui sont séparés de la phase mère par une interface d'énergie superficielle  $\Delta G_s$  et qui sont déformés élastiquement avec une énergie  $\Delta G_e$  à cause du désaccord entre le réseau du précipité et celui de la matrice. La germination d'un germe s'accompagne donc d'une variation d'enthalpie libre  $\Delta G_g$  (figure II.1):

$$\Delta G_g = \Delta G_c + \Delta G_e + \Delta G_s \quad (\text{II.1})$$

Dans le cas d'un germe sphérique de rayon  $r$  et d'une énergie spécifique d'interface isotrope  $\gamma$ , la variation d'enthalpie libre de formation d'un germe est donné par l'expression :

$$\Delta G_g = \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta g_c + \Delta g_e) + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{II.2})$$

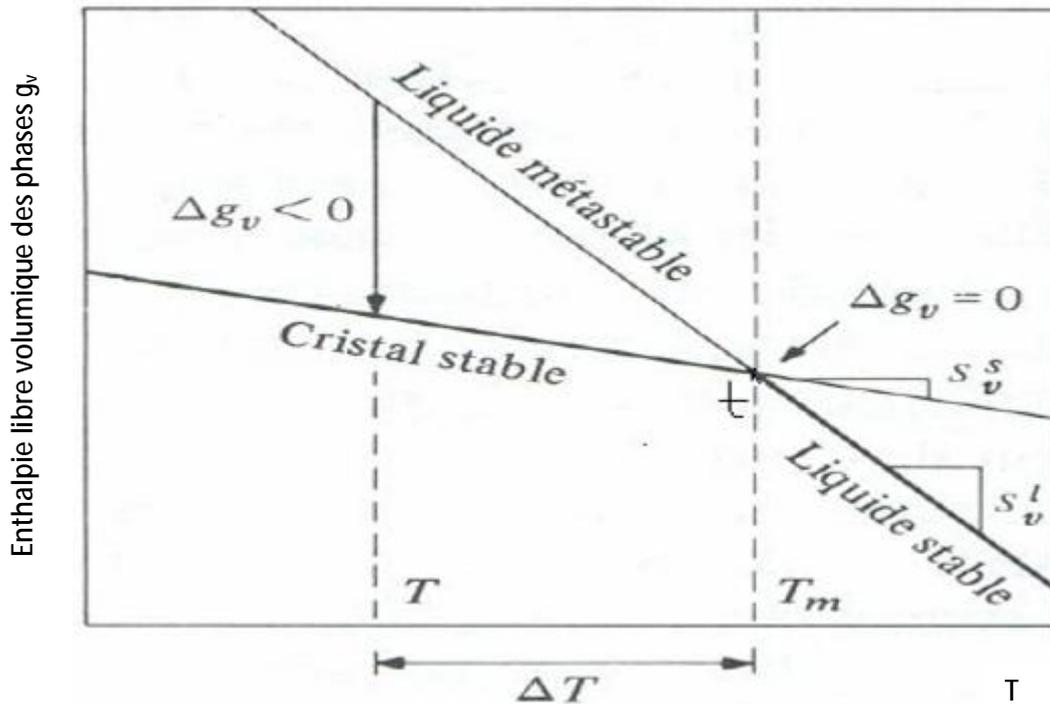


Figure II.1 Variation de l'enthalpie libre volumique en fonction de la température [14].

La variation volumique d'enthalpie libre peut se mettre sous la forme :

$$\Delta g_v = \Delta h_v - T\Delta s_v \dots\dots\dots (II.3)$$

Les deux termes  $\Delta h_v$  et  $\Delta s_v$  représentent respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie résultant de la formation d'un volume unitaire de la nouvelle phase. Dans la cristallisation, ces deux grandeurs sont négatives. Si  $T=T_m$ , le terme  $\Delta g_v$  devient nul d'où :

$$\Delta s_v = \frac{\Delta h_v}{T_m} \dots\dots\dots (II.4)$$

Au voisinage de  $T_m$ , on peut admettre que l'enthalpie libre,  $g_v$ , varie linéairement en fonction de la température, c'est à dire  $\Delta h_v$  et  $\Delta s_v$  restent constants dans l'intervalle de température considéré :

$$\Delta g_v = \Delta h_v \frac{T_m - T}{T_m} = \Delta h_v \frac{\Delta T}{T_m} = \Delta s_v \Delta T \dots\dots\dots (II.5)$$

A partir des deux équations (II.4) et (II.5), on obtient :

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta h_v \frac{\Delta T}{T_m} + 4\pi r^2 \gamma \dots\dots\dots (II.6)$$

$$\Delta G_g^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta h_v (\Delta T)^2} = \frac{const}{(\Delta T)^2} \quad (II.7)$$

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{\Delta h_v \Delta T} = \frac{const'}{(\Delta T)} \quad (II.8)$$

La figure II.2 représente la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G_g$  de formation d'un germe de forme sphérique en fonction de rayon ( $r$ ) à un degré de surfusion  $\Delta T$ .

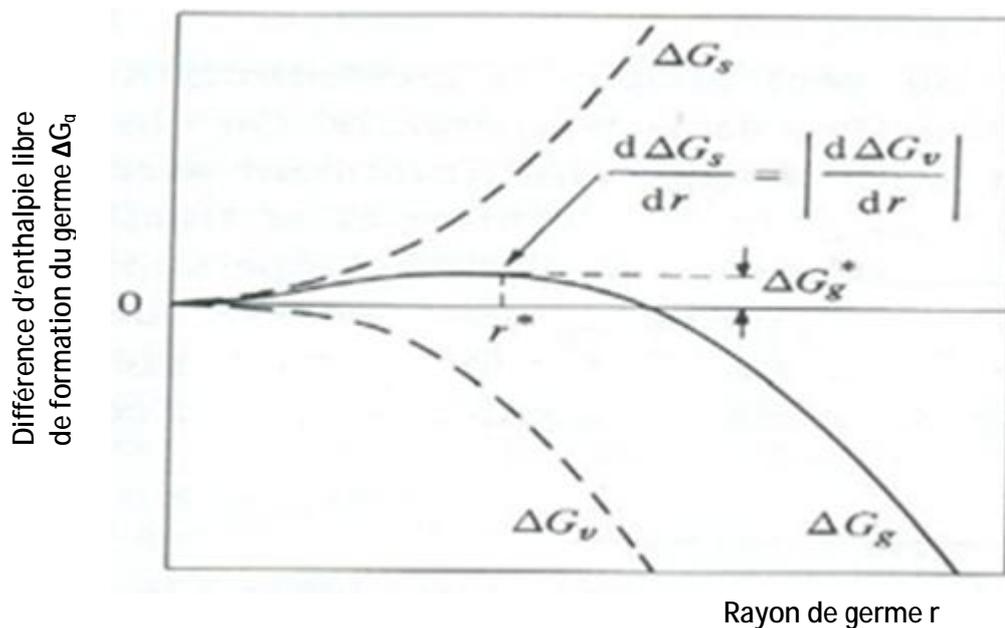


Figure II.2 Variation de l'enthalpie libre  $\Delta G_g$  de formation d'un germe de forme sphérique en fonction de rayon ( $r$ ) à un degré de surfusion  $\Delta T$  [14].

On peut conclure, à partir des deux expressions II.5 et II.6 que lorsque  $T=T_m$ , la barrière de potentiel  $\Delta G_g^*$  et le rayon critique  $r^*$  du germe deviennent infinis. Par conséquent, la transformation ne peut se produire à cette température. Une transformation de phase comme la cristallisation ne peut pas s'amorcer à la température de fusion  $T_m$ . Pour que l'amorçage de la transformation de phase puisse se produire, il faut que le système se trouve à une température  $T < T_m$ . L'amorçage de la transformation de phase se produira d'autant plus facilement que le degré de surfusion  $\Delta T = T_m - T$  est élevé, car à mesure que  $\Delta T$  augmente, le rayon critique  $r^*$  diminue et la barrière thermodynamique est abaissée. Il faut cependant que, d'après l'expression II.8, l'enthalpie libre de formation du germe est toujours initialement positive et qu'elle ne commence à décroître que lorsque le rayon  $r$  dépasse le

rayon critique  $r^*$ . Les germes ne se forment pas de manière isolée dans le système. Lorsqu'il y a  $n_r$  germes de rayon  $r$  qui se forment, il faut non seulement tenir compte dans le calcul de la variation d'enthalpie libre, de l'énergie de formation de chacun des germes, mais également d'une variation d'enthalpie libre ( $-T\Delta S_n$ ) à associer à la dispersion aléatoire de  $n_r$  germes de rayon  $r$  dans le système. Cette variation d'enthalpie libre négative ( $\Delta S_n$ ) est la variation d'entropie configurationnelle (entropie de mélange) qui résulte de la dispersion des germes dans le système. En tenant compte du désordre configurationnel introduit par la formation des germes, on peut montrer que pour toute température  $T < T_m$ , la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  du système résultant de la formation des germes passe par un minimum pour une valeur déterminée du nombre des germes  $n_r$ . On peut donc dire qu'à chaque température il existe à l'équilibre un nombre déterminé  $n_r$  de germes de rayon  $r$  par unité de volume :

$$n_r = \text{const.} \exp\left(-\frac{\Delta G_g}{RT}\right) \quad (\text{II.9})$$

A l'aide de l'expression (II.11), on peut calculer la concentration d'équilibre en germes de rayon critique  $r^*$  en fonction de la température. On trouve que le nombre de germes atteignant la taille critique augmente fortement avec le degré de surfusion. Une fraction constante de ces germes va croître et se transforme en grains de la nouvelle phase, et de nouveaux germes de taille critique apparaîtront dans la phase mère. Ceci nous amène à introduire le concept de vitesse de germination ( $I$ ) qui représente le nombre de germes stables formés par unité de volume et par unité de temps [ $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ]. Cette vitesse de germination augmente considérablement avec le degré de surfusion  $\Delta T$  (figure II.3).

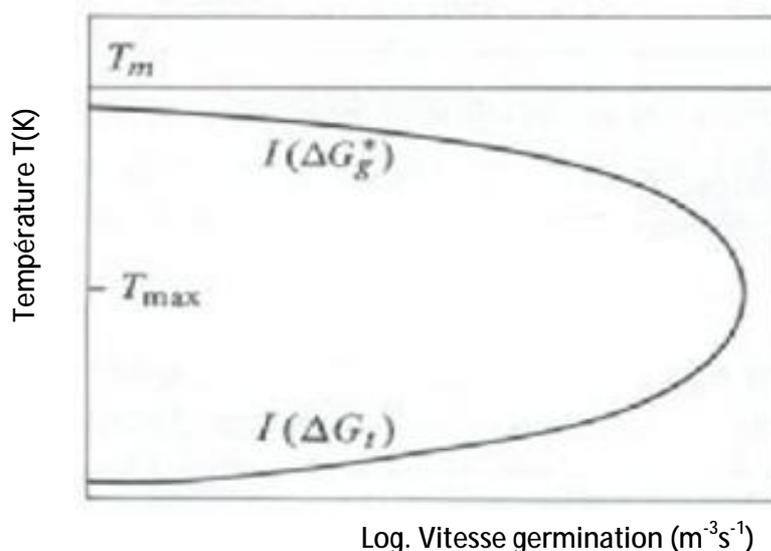


Figure II.3 Vitesse de germination ( $I$ ) en fonction de la température [14].

La surfusion n'est pas le seul facteur qui contrôle la vitesse de germination. Lorsqu'un atome, une petite molécule, ou un segment de macromolécule se fixe sur le germe en croissance, il doit franchir une barrière de potentiel  $G_t$ . D'une manière générale, la vitesse de germination est donnée par l'expression suivante:

$$I = \text{const.} \exp\left(-\frac{\Delta G_g^* + \Delta G_t}{RT}\right) \dots\dots\dots \text{(II.10)}$$

La vitesse de germination est donc fonction de deux facteurs: un terme thermodynamique dont la valeur dépend de l'enthalpie libre critique de formation du germe  $G_g^*$  (expressions II. 9 et II. 10). Le terme thermodynamique est nul à  $T = 0$  et facteur qui influence la vitesse de germination est le terme de transport qui diminue exponentiellement lorsque la température diminue. Ces deux facteurs ont un effet antagoniste sur la vitesse de germination. Celle-ci passe donc par un maximum pour une température  $T_{\text{max}}$  (figure II. 3). Dans le domaine de température compris entre  $T_m$  et  $T_{\text{max}}$ , la vitesse de germination augmente si la température diminue, et c'est le terme thermodynamique qui est dominant dans ce domaine de température. Si  $T_m < T_{\text{max}}$ , c'est l'inverse qui se produit, la vitesse de germination diminue lorsque la température décroît. C'est le terme de transport qui l'emporte. En pratique, le phénomène de germination homogène est relativement rare, car les phases liquides comme les phases solides contiennent toujours un certain nombre de micro hétérogénéités (substances réfractaires, microcristaux, résidus catalytiques, etc...), qui servent de support au germe et abaissent son énergie de formation. Mais, la germination hétérogène qui s'effectue à un taux de surfusion plus faible est de loin la plus fréquente. Des phénomènes de germination hétérogène interviennent également dans la transformation à l'état solide comme les transformations eutectoïdes. Dans un certain nombre de cas, la germination hétérogène est instantanée, c'est-à-dire que tous les germes potentiels (hétérogénéités présentes dans le système) sont actifs dès le début de la transformation. Si on reproduit la transformation en effectuant des cycles de température, on constate, dans ce cas, que la nouvelle phase démarre toujours en même endroit et que tous les grains sont de même taille. La germination hétérogène instantanée est la règle quasi générale pour la cristallisation des polymères organiques. La densité de germination primaire détermine la taille des phases transformées. Celle-ci est une caractéristique importante de la microstructure. Dans un certain nombre de cas, on ajoute au matériau fondu des agents de germination (ou agents inoculant). Ceux-ci sont des substances finement divisées qui induisent une très grande densité de germination hétérogène, ce qui permet de contrôler la taille des grains. Le mécanisme d'action de ces agents de germination n'est pas connu avec précision. Dans

certains cas (germination chimique), il se produit une réaction chimique entre l'agent inoculant et le matériau fondu avec formation in situ de germes hétérogènes.

### II.1.2. Croissance

Après la formation d'un germe stable, la croissance de ce dernier se fait par adjonction d'atomes ou de molécules à l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produit un flux d'atomes ou de molécules de la phase mère vers la phase en développement, cette dernière phase à une composition différente de celle de la phase mère. Au début, la quantité d'atomes qui traversent l'interface par unité de temps est faible car l'aire de l'interface est limitée et parce que la distance sur laquelle la diffusion doit se produire est voisine de zéro, c'est donc la traversée de l'interface qui est la plus lente. Mais lorsque les cristaux sont plus gros, c'est l'inverse qui est vrai, le flux de diffusion diminue progressivement parce que la disparition continue du soluté de la solution solide réduit le gradient de concentration qui est la force motrice de la diffusion tandis que le flux total à travers l'interface augmente avec l'aire de ce dernier. La vitesse de croissance dépend alors de la vitesse avec laquelle les atomes sont apportés vers ou éloignés de l'interface par diffusion (croissance commandée par diffusion en volume), et de la vitesse avec laquelle ils traversent l'interface (croissance commandée par la traversée de l'interface).

### II.1.3. Coalescence

Pendant le processus de croissance, le rayon de particules formées lors de la germination augmente, alors que le nombre de précipités reste constant. Enfin, lorsque la sursaturation s'approche de zéro, la seule force motrice qui permet au système d'évoluer est la diminution de la surface totale des précipités. Ce mécanisme se traduit par le grossissement des plus gros précipités aux dépens des plus petits qui se dissolvent (mûrissement d'Ostwald), c'est la coalescence. Elle se traduit par une diminution du nombre de précipités et conduit à une minimisation de l'énergie totale du système. En réalité, ces trois étapes peuvent intervenir simultanément et doivent être traitées ensemble pour modéliser les cinétiques de précipitation.

## II.2. Précipitation continue et discontinue

Précipitation d'une phase  $\beta$  à partir de la matrice sursaturée  $\alpha$ , les clusters de la phase  $\beta$  qui croissent par la suite. La précipitation se produit principalement intragranulaire [18] (figure II.4).

Précipitation continue implique deux processus successifs, la nucléation et la croissance.

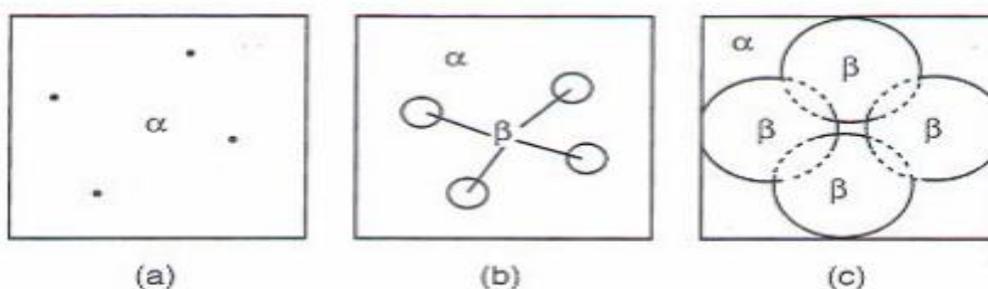


Figure II.4 Utilisation schématique de la séquence de précipitation continue.

Concernant la précipitation discontinue, la nouvelle phase précipite principalement au cours des déplacements des joints de grains [19]. Ce type de précipitation s'effectue aux joints de grains.

Citons certains exemples de précipitation continue, tels que la phase  $Al_2Ca$  dans les alliages Mg-Al-Ca [20], la phase  $Mg_2Sn$  dans les alliages Mg-Sn [21], la phase  $Mg_{17}Al_{12}$  dans un alliage Mg-Al-Zn [22] et la phase  $MgZn_2$  et dans les alliages Mg-Zn [13]. L'exemple de précipitation discontinue est la précipitation de la phase  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  aux joints de grains dans les alliages Mg-Al. On note que la précipitation continue et discontinue de la phase  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  est observée dans le cas des alliages Mg-Al.

Précipitation continue en générale conduit aux précipités finement distribués qui sont associés à de bonnes propriétés mécaniques, tandis que les résultats de la précipitation discontinue dans la formation des phases d'équilibre grossières aux joints de grains.

### II.3. Diagrammes de phases de certains alliages de magnésium et leurs séquences de précipitation

Les diagrammes de phases de la plupart des systèmes d'alliages de magnésium présentent le profil requis pour durcissement par précipitation, soit une diminution de solubilité solide avec la température [15].

La réponse au durcissement dans les alliages commerciaux de magnésium, cependant, est nettement moins que la réponse observée dans certains alliages d'aluminium. Un résumé des processus de précipitation concernant certains alliages de magnésium est rassemblé dans le tableau II.1.

Système	Séquence de précipitation
Mg-Al	SSS → Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> [16]
Mg-Zn(-Cu)	SSS → GP zones → MgZn <sub>2</sub> (Bâtonnets, cohérent) → MgZn <sub>2</sub> (disques, semi-cohérent) → Mg <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> (Trigonal, incohérent) [16]
Mg- Nd(TR)	SSS → GP zones → Mg <sub>3</sub> Nd (HCP, NA) → Mg <sub>3</sub> Nd (FCC, semi-cohérent) → Mg <sub>12</sub> Nd (incohérent) [16]
Mg-Sn	SSS → Mg <sub>2</sub> Sn [17]
Mg-Ca-Zn	SSS → Ca <sub>2</sub> Mg <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> (Trigonal) [18] SSS → GP zones → Mg <sub>2</sub> Ca(-Zn) [19]

Tableau II.1 Séquences de précipitation possible dans certains alliages de magnésium.

#### II.4. Diagramme de phase binaire Mg-Al

Le système binaire Mg-Al est à l'origine de certains des plus anciens et les plus couramment alliages de fonderie. Alliages tels que AZ91, AM50, AM60 représentent toujours une toute grande partie de coulée en alliage de magnésium [23].

Figure II.5 montre le diagramme de phases Mg-Al [24]. La solubilité solide maximale de l'aluminium dans le magnésium est de l'ordre de 2.1 Pd% à température ambiante et de 12.6 Pd% à la température d'eutectique 437 °C. La composition eutectique est 32.3 Pd% et l'eutectique est compris entre un et le Mg-β-phase qui est Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [25].

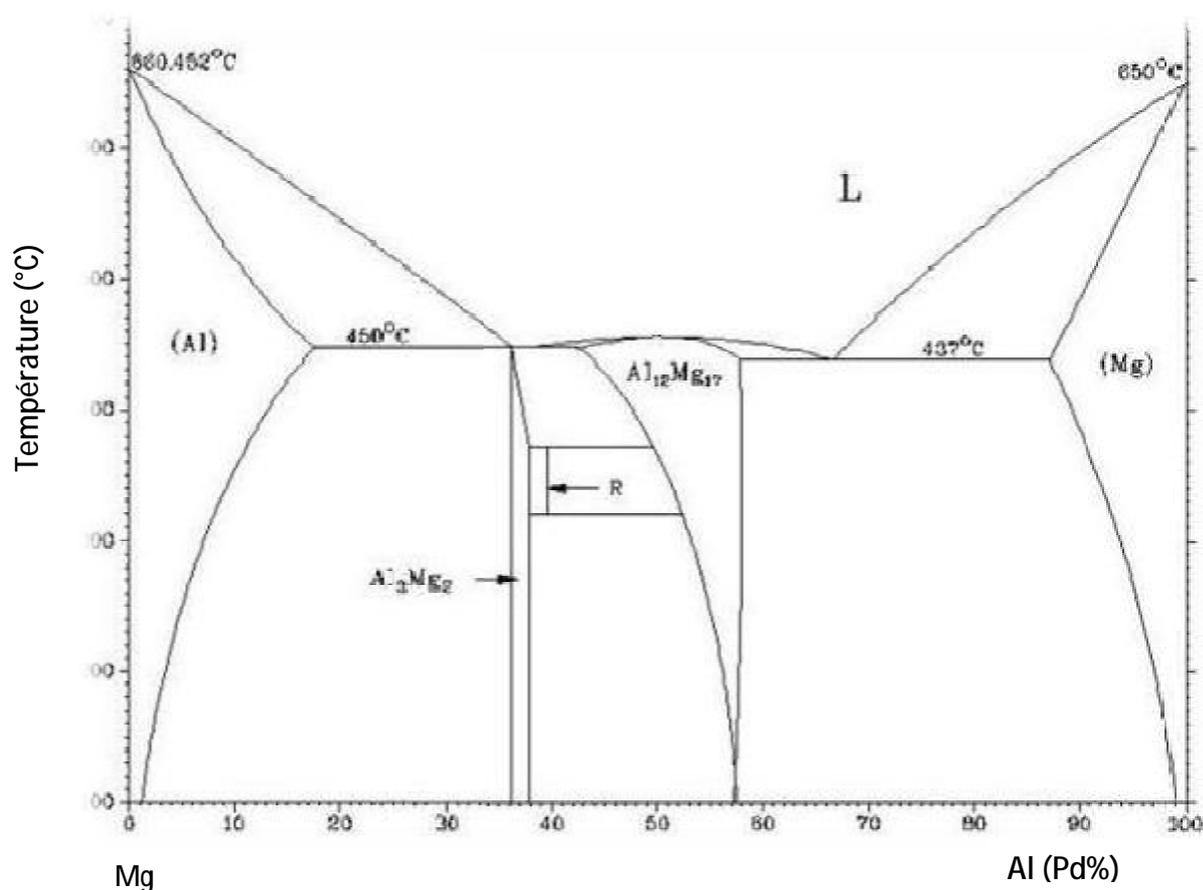


Figure II.5 Diagramme d'équilibre du système binaire Mg-Al [24].

Comme on s'y attendait d'après le diagramme de phase, les alliages binaires Mg-Al sont thermiquement traitables, bien mise en solution et leur vieillissement n'a pas l'efficacité rencontrée dans le cas de nombreux alliages Al-Si que la  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  se forme d'une manière incohérente [25, 26]. Ces alliages peuvent présenter de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, des alliages commerciaux sont rarement binaires; ils sont principalement des alliages ternaires et quaternaires avec des additions de métaux tels que le zinc, le manganèse, les terres rares et le silicium. L'addition de ces éléments améliorent les propriétés spécifiques et rendre ces derniers approprié pour la coulée. Cependant, ils compliquent également le comportement de solidification de l'alliage [23, 27].

### II.5. Diagrammes de phase des deux systèmes binaires Mg-Ca et Mg-Zn

Les deux diagrammes de phases de Mg-Ca et Mg-Zn sont présentés dans les deux figures II.6 et II.7. Ils sont brièvement examinés et leurs caractéristiques sont également discutées. Le diagramme de phase binaire Mg-Ca (figure II.6) montre que la solubilité du Ca dans la matrice de magnésium est de l'ordre de 1,34 Pd% à 515,5 °C. Celle-ci devient presque nulle aux environs de 200 °C.

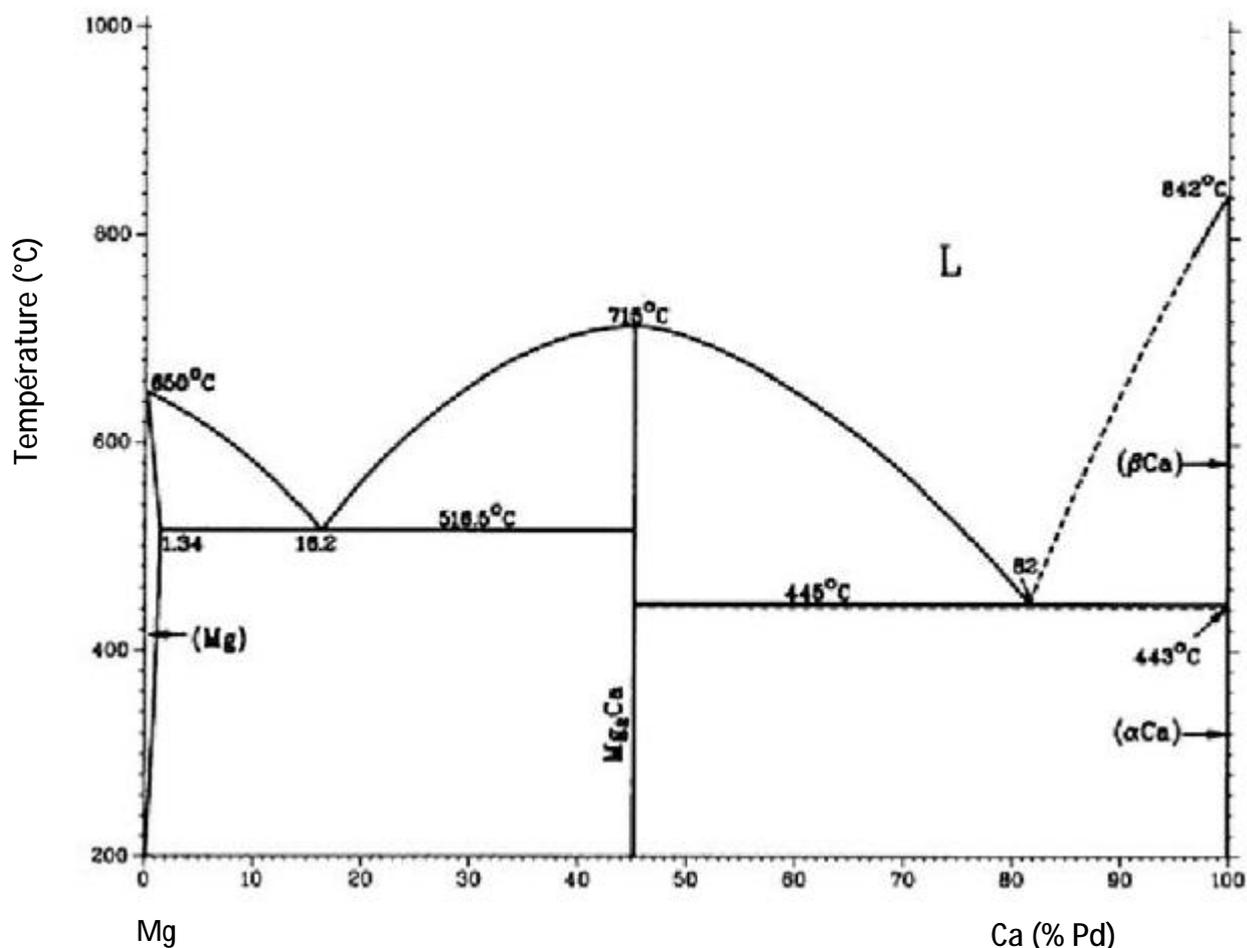


Figure II.6 Diagramme de phase du système binaire Mg-Ca [28].

Le diagramme de phase du système Mg-Zn est représenté dans la figure II.7. Il est clair à partir de ce diagramme de phase que le Zinc a une solubilité solide élevée jusqu'à 6,2 (% Pd) à 340 °C. Plusieurs composés intermétalliques sont présents dans ce diagramme de phase. La précipitation de tiges de la phase  $MgZn_2$  cohérente est connue pour rendre la dureté maximale dans ce type d'alliages [13].

Une autre caractéristique importante du système Mg-Ca est la présence de  $Mg_2Ca$ , qui a un point de fusion élevé qui de l'ordre de 715 °C. Les phases de Laves présentent des caractéristiques spécifiques au plus près composés intermétalliques emballés avec un comportement métallique. Les phases de Laves sont formées si les deux conditions suivantes sont remplies [29]:

- \* Nature électrochimique des composants doit être similaire.
- \* Le rapport entre les rayons atomique des composants doit être compris entre 1 et 1,2.

Tableau II.2 résume la structure cristalline et la configuration électronique des éléments Mg, Ca et Zn. Ces trois éléments ont la même configuration électronique, à savoir  $S^2$  la configuration et les rapports

de taille atomiques  $\frac{Ca}{Mg}$  et  $\frac{Mg}{Zn}$  sont respectivement 1,23 et 1,15. Ce tableau donne aussi la structure cristalline et les propriétés électroniques de Mg, Ca et Zn [30].

Elément	Crystal Structure	r(M) (Å)	a <sub>0</sub> (Å)	c <sub>0</sub> (Å)	c <sub>0</sub> /a <sub>0</sub>	électronique Configuration
Mg	HCP	1.77	3.20927	5.21033	1.623	[Ne] 3s <sup>2</sup>
Ca	FCC	2.184	5.576	NA	NA	[Ar] 4s <sup>2</sup>
Zn	HCP	1.537	2.6648	4.9467	1.856	[Ar] 3d <sup>10</sup> , 4s <sup>2</sup>

Tableau II.2 Structure cristalline et propriétés électroniques de Mg, Ca et Zn [30].

La phase Mg<sub>2</sub>Ca a une structure hexagonale [29], c'est à dire la même structure que la matrice de magnésium. Cette phase peut se former dans les alliages Mg-Ca à cause de la forte diminution de la solubilité de Ca dans la matrice α-magnésium, qui est aussi une nécessité de l'alliage de se soumettre au durcissement structurale [31].

Figure II.7 montre diagramme de phase du système binaire Mg-Zn. Le rôle du Zirconium (en série ZK) est l'affinement des grains des alliages de Magnésium. On l'utilise à cause de sa solubilité solide maximale qui est comprise entre 0.7 et 0.9 (% Pd). Il augmente aussi le rendement à la traction des alliages forgés, c'est à dire ZK60 (Mg-Zn-Zr), offrent de superbes propriétés de traction à leurs homologues de coulée, même s'il existe une asymétrie de point de rendement résultant d'une forte texture formée.

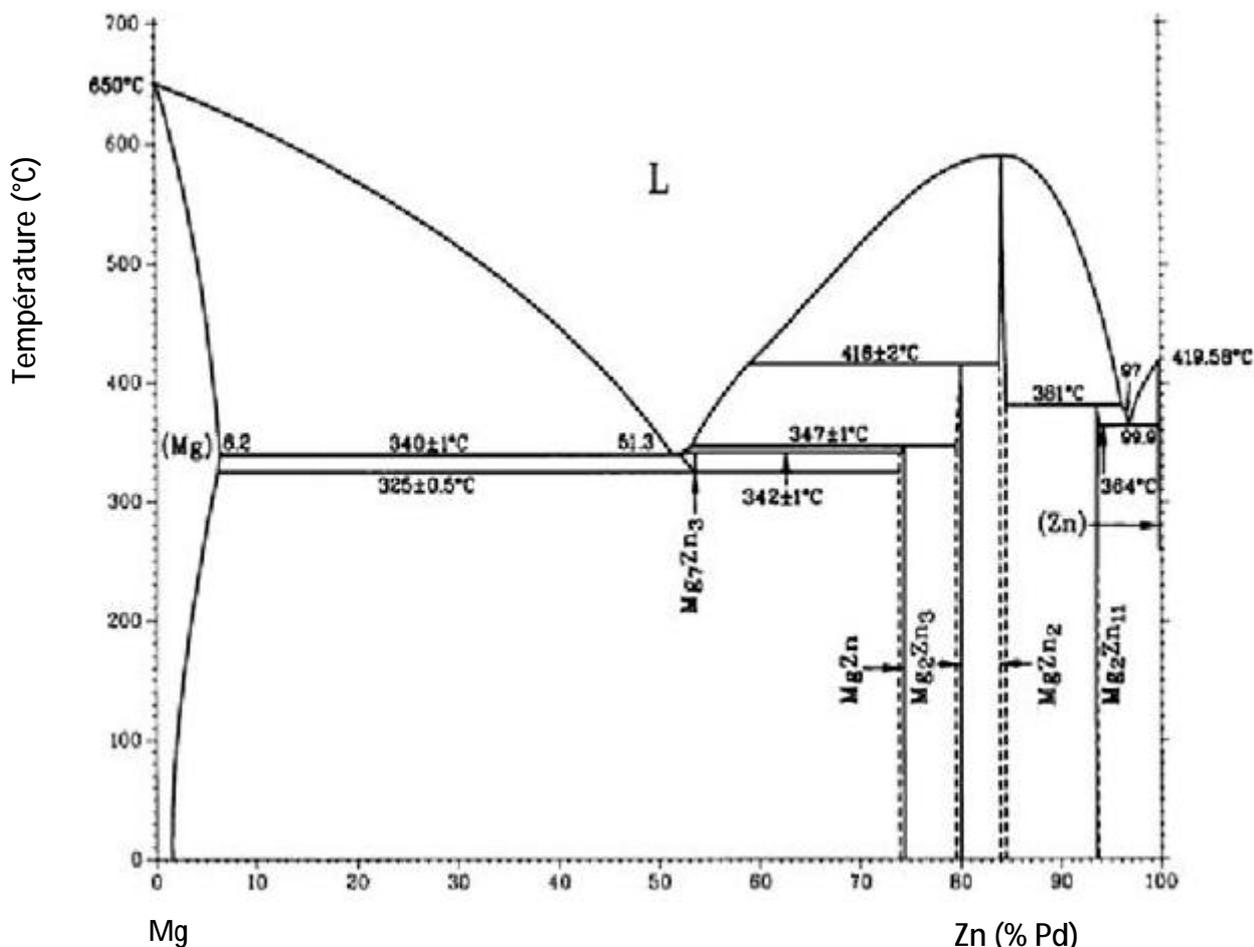


Figure II.7 Diagramme de phase du système binaire Mg-Zn [32].

Figure II.8 représente le diagramme de phase binaire Mg-Zr. Le zirconium est ajouté aux alliages de magnésium dans le but d'affiner la taille des grains.

Une addition des éléments des terres rares aux alliages de magnésium, permet, en homogénéisant la solution et en diminuant le taux de porosité, d'améliorer la soudabilité et les propriétés de fonderie. Mais, il provoque une détérioration générale des propriétés mécaniques, à l'exception de la résistance au fluage. Ainsi, selon les besoins, on souhaite privilégier les propriétés de fonderie ou les propriétés mécaniques, la solution est chargée plutôt en terres rares ou plutôt en zinc. En générale, de tels systèmes permettent la réalisation de pièces compliquées et qui doivent présenter une bonne tenue mécanique avec de bonnes propriétés d'étanchéité.

Les terres rares sont constituées de la série des lanthanides (éléments 57 à 71 du tableau périodique), d'yttrium et le scandium. Ces éléments sont répartis en deux principaux sous-groupes. Le premier sous-groupe du cérium est constitué d'éléments de lanthane jusqu'à l'euporium et le second sous-groupe de l'yttrium qui consiste en yttrium et les éléments gadolinium jusqu'à lutétium [36].

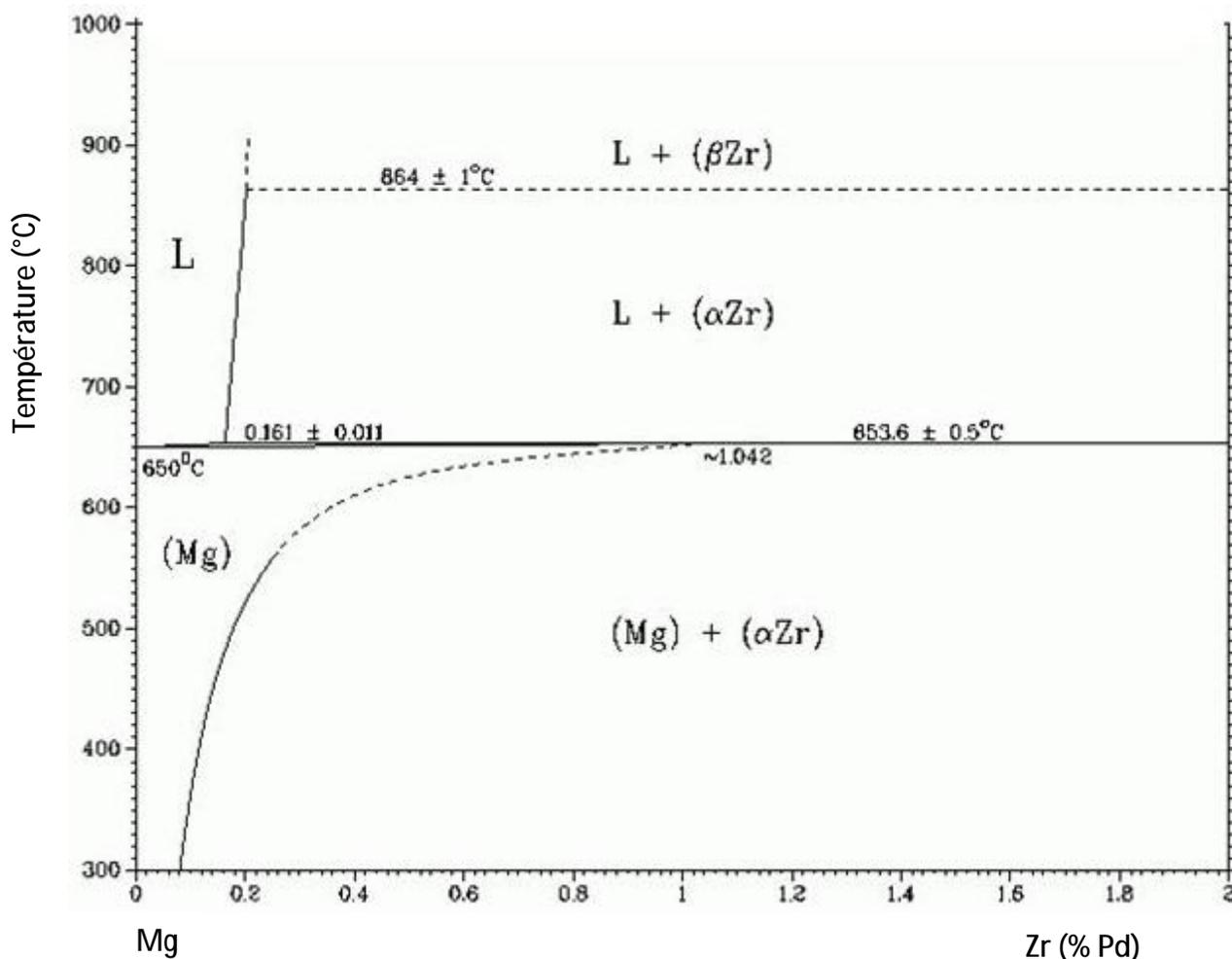


Figure II.8 Diagramme de phase du système binaire Mg-Zr [33].

Les éléments du groupe de cérium se décomposent rapidement de la solution solide sursaturée pour former les zones GP (Guinier-Preston) qui provoque un rapide durcissement en solution solide [36]. Les éléments du groupe d'yttrium montrent généralement une bonne réponse au durcissement lorsqu'ils sont ajoutés aux alliages de magnésium. Les précipités formés après durcissement structurale sont stables à des températures élevées, ceci rend le groupe de l'yttrium (éléments terres rares) utile dans les alliages conçus pour un fonctionnement à haute température [9]. dans les alliages de magnésium tels que WE43 (Mg-4,0% Pd Y-3.3Pd% RE-Zr 0,5%Pd) et WE54 (Mg-5.1Pd% Y-3.3Pd% RE-0,5%Pd Zr). Ces alliages sont renforcés lors du vieillissement par des précipités allongés sur plans prismatiques qui entravent la dislocation en mouvement [37].

Au départ, les métaux des terres rares ont été généralement utilisés dans leur

naturellement survenant sous forme de mischmetal. Le mischmétal contient un mélange de terres rares avec cérium est majoritaire (~ 50% Pd) [38]. Bien que le mischmetal a été principalement utilisé dans des certaines applications plus légères. Il a trouvé quelques faveurs lorsqu'il est allié avec du magnésium, fournissant renforcement et amélioration de la performance à haute température. Certains chercheurs [15-18] plus tard, ont étudié les propriétés des terres rares d'une manière individuelle et ont ouvert la voie à l'élaboration d'alliages de magnésium à base de néodyme, ces alliages ont présenté une plus grande résistance que celle du mischmétal. Dans les années 1960, les alliages de magnésium à base d'yttrium ont été élaborés pour améliorer la résistance mécanique [36]. Cette suscite de nombreuses recherches sur le magnésium allié avec d'autres métaux de terres rares [36].

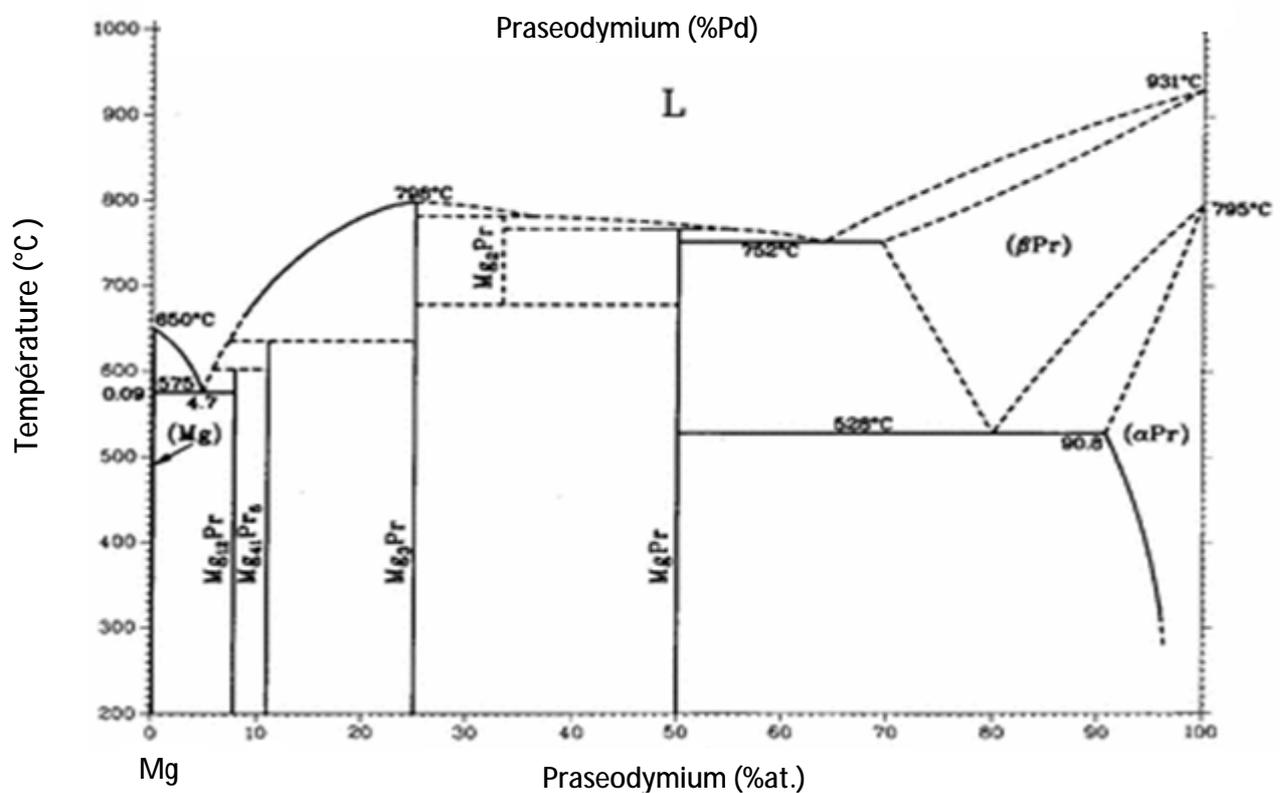


Figure II.9 Diagramme de phase du système binaire Mg-Pr [36].

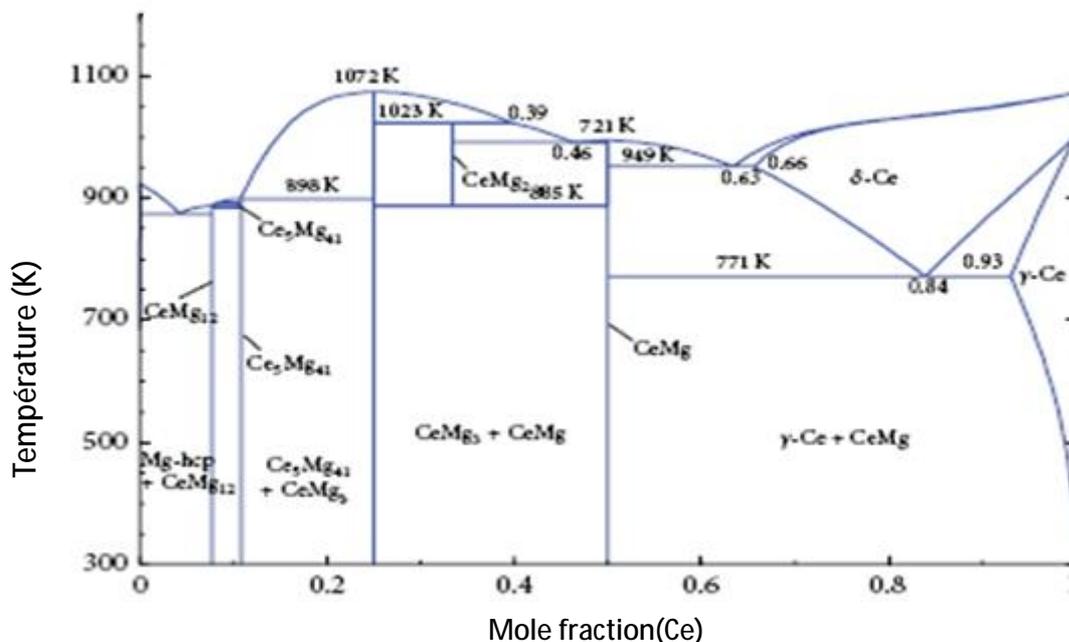
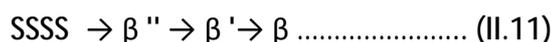


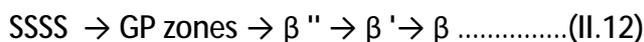
Figure II.10 Diagramme de phase du système binaire Mg-Ce [36].

## II.6. Précipitation dans les systèmes binaires Mg-TR

Les alliages de magnésium des systèmes Mg-TR sont facilement durcis par la formation au cours du vieillissement artificiel des précipités stables. La séquence de précipitation peut être divisée en deux groupes; le sous-groupe de l'yttrium et le sous-groupe cérium des terres rares [36]. Le groupe d'yttrium ont tendance à suivre la séquence de précipitation suivante:

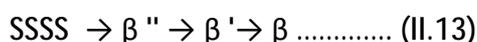


Le sous-groupe de cérium suit une séquence similaire, mais avec l'inclusion de zones de Guinier-Preston (zones GP) [36]:



Avoir deux terres rares dans un même alliage du même sous-groupe donnera des propriétés des deux éléments. En combinant les terres rares à partir de deux sous-groupes, l'alliage final présente des propriétés qui peuvent être considérablement améliorées [36]. Deux alliages de terres rares populaires actuellement utilisés sont WE43 (Mg-4,0% Pd Y-3.3Pd% TR-0,5% Pd Zr) et WE54 (Mg- 5.1Pd% Y-3.3Pd% TR-Zr 0,5% Pd). Ces alliages sont renforcés lors du vieillissement par des précipités allongés sur plans prismatiques qui entravent la dislocation en mouvement [38].

La séquence de précipitations lors du vieillissement a été rapporté par plusieurs auteurs [39] :



La phase métastable  $\beta''$  a une structure cristalline de D019 avec des paramètres de réseau hexagonal

de  $a = 0,642 \text{ nm}$  et  $c = 0,521 \text{ nm}$  et un plan d'habitat  $\{1120\}_{\text{Mg}}$  [40]. La phase intermédiaire  $\beta''$  a une structure orthorhombique centrée (BCO) avec des paramètres de maille de  $a = 0,640 \text{ nm}$ ,  $b = 2,223 \text{ nm}$  et  $c = 0,521 \text{ nm}$ . Enfin la phase d'équilibre  $\beta$  ( $\text{Mg}_{14}\text{Nd}_2\text{Y}$ ) est cubique à faces centrées (FCC) avec un paramètre de maille  $a = 2,223 \text{ nm}$  [41]. Nie et Muddle [41] ont également observé un précurseur de la phase d'équilibre  $\beta$ . Cette phase est appelée  $\beta_1$ . Après vieillissement davantage la phase  $\beta''$  se décompose tandis que la phase  $\beta_1$  était observée comme étant une transformation "in-situ" de la phase d'équilibre  $\beta$ . Un certain désaccord existe sur la morphologie de la phase intermédiaire  $\beta''$ . Plusieurs auteurs [42] affirment que la phase  $\beta'$  se forme sous forme de plaques sur  $\{1100\}$  de la matrice  $\alpha$ -Mg tandis que d'autres ont observé la phase  $\beta''$  de facettes irrégulières et particules globulaires [41].

### II.6.1. Précipitation dans le système binaire Mg-Nd

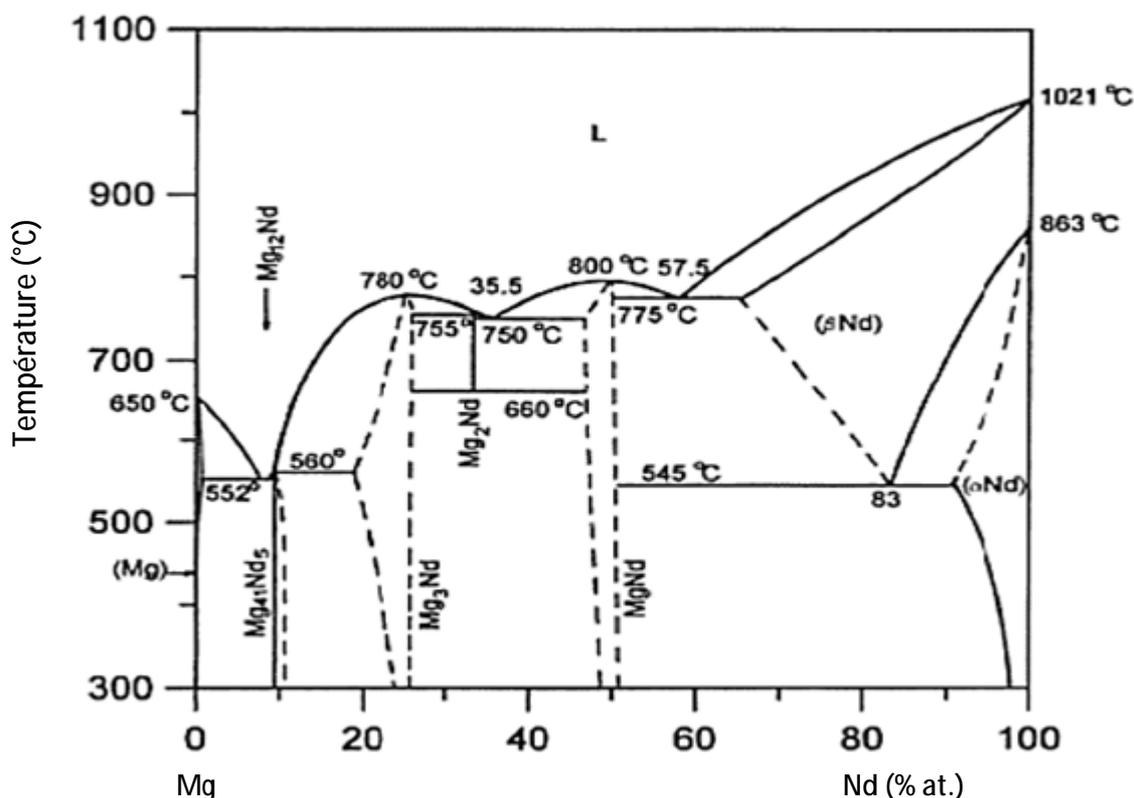
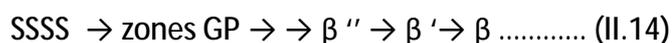


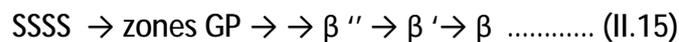
Figure II.11 Diagramme de phase du système binaire Mg-Nd [36].

Avec les ajouts de néodyme au magnésium, la séquence de précipitation a été signalé comme étant :



La séquence a été observée pour un alliage Mg-2.9Pd% Nd qui a été vieilli à 320 °C [43]. Les GP zones ont été signalés comme aiguilles allongées le long des [0001] de la matrice  $\alpha$ -Mg existant à des températures allant jusqu'à 180 °C. La phase  $\beta$  se forme à des températures de 180 à 260 °C et possédant une structure de super-réseau DO19 [43]. A des températures plus élevées de 200-320 °C, le précipité  $\beta$  formé possédant une morphologie en forme de plaque, avec  $\{1010\}_{Mg}$  comme plan d'habitat. Sa structure est hexagonale avec des paramètres de maille  $a = 0,52$  nm et  $c = 1,3$  nm [43]. A 330 °C, la phase  $\beta(Mg_{12}Nd)$  incohérente s'est formée avec une structure trigonal centrée (BCT) avec les paramètres de maille  $a = 1,031$  nm et  $c = 0.593$  nm [39]. Tant les précipités  $\beta'$  et  $\beta''$  sont considérés comme étant responsables du durcissement observé lors du vieillissement du système Mg-Nd [40].

Avec les ajouts de néodyme au magnésium, la séquence de précipitation a été signalé comme étant :



La séquence a été observée pour un alliage Mg-2.9Pd% Nd qui a été vieilli à 320 °C [43]. La première fois que les zones GP ont été signalés sous forme d'aiguille allongées long [0001]<sub>Mg</sub> existant à des températures allant jusqu'à 180 °C. La phase  $\beta'$  a été rencontrée à des températures de 180 à 260 °C, possédant une structure de super-réseau DO19 [43]. A des températures plus élevées entre 200 et 320 °C, la phase  $\beta'$  se forme et possédant une morphologie de plaque, avec  $\{1010\}_{Mg}$  comme plan d'habitat. Ce précipité est hexagonale avec des paramètres de maille  $a = 0,52$  nm et  $c = 1,3$  nm [43]. Au cours des traitements thermiques à 330 °C, la phase  $\beta(Mg_{12}Nd)$  incohérente s'est formée avec une structure cristalline de trigonal centrée (BCT) avec les paramètres réticulaires  $a = 1,031$  nm et  $c = 0.593$  nm [39]. Tant les précipités  $\beta'$  et  $\beta''$  sont considérés comme étant responsables du durcissement observé lors du vieillissement dans ce système [44].

II.6.2. Précipitation dans le système binaire Mg-Y

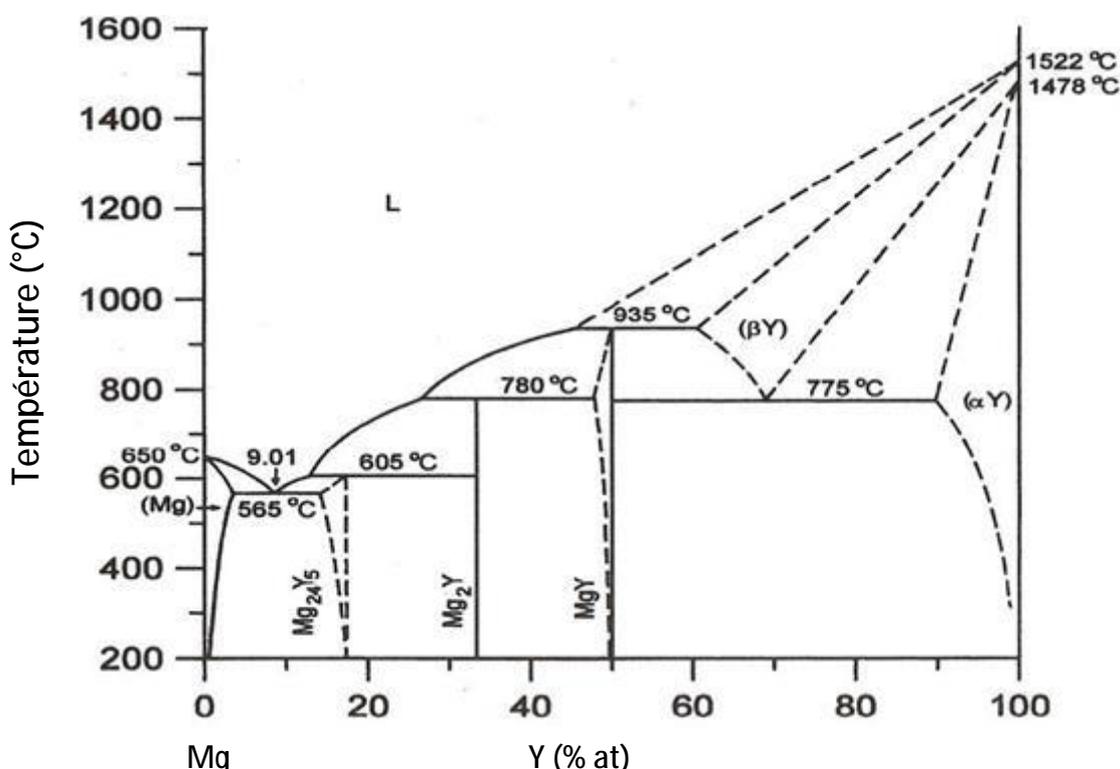


Figure II.12 Diagramme de phase du système binaire Mg-Y [36].

Dans l'alliage Mg-10% Pd Y, la séquence de précipitation a été observée pour être [45]:

$$SSSS \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta \dots\dots\dots (II.16)$$

Tant les précipités  $\beta'$  et  $\beta''$  ont été observés et qui ont une structure cristalline orthorhombique centrée (BCO), tandis que la phase  $\beta$  ( $Mg_{24}Y_5$ ) a une structure cubique centrée (BCC) [41]. Mizer et Peters [42] n'estiment qu'une structure monoclinique primitive développée avant la formation des phases intermédiaires dans l'alliage Mg-8.7% Pd Y. Ce précipité était cohérent avec les paramètres de maille  $a = 0,64 \text{ nm}$ ,  $b = 0,52 \text{ nm}$ ,  $c = 1.155 \text{ nm}$  et  $\beta = 73.9^\circ$  [46]. Cette phase dissoute à des températures supérieures à  $260^\circ \text{ C}$  suivie de la formation de la phase intermédiaire et ensuite de la phase d'équilibre.

Une petite addition de Y comme élément d'alliage dans le système binaire Mg-Nd conduit à un effet bénéfique sur les propriétés de magnésium. Il améliore la limite d'élasticité à la traction, résistance à la fatigue et la résistance au fluage de l'alliage Mg-Nd [47]. Celui-ci a entraîné un intérêt porté à l'étude du système Mg-Y-Nd. L'une des premières études sur le système ternaire a été réalisée

par des chercheurs [48] qui ont étudié le recuit isotherme de Mg-6.0% Pd Y-3.0w%Pd Nd entrepris à 200 °C. La réponse au recuit a été étudiée par des tests de dureté, la résistivité électrique et l'étude par microscope électronique à transmission (MET). les résultats obtenus ont été comparés à ceux observés sur les alliages binaires correspondant Mg6.0%Pd Y et Mg-3.0%Pd Nd. Les résultats ont révélé que le néodyme était responsable de l'observation du durcissement par précipitation. Les changements structurels accompagnant la décomposition des solutions solides sursaturées ont été étudiées par MET et a révélé la formation des précipités sous forme d'aiguilles parallèles à la direction  $\langle 1100 \rangle_{Mg}$ . La plupart des travaux ultérieurs ont été consacrées à l'étude de la microstructure des précipités plus complexe dans les alliages Mg-TR tels que WE43 commercial (Mg-4.0%Pd Y-3.0%Pd Nd -0.4%Pd Zr) et WE54 (Mg-5.25%Pd Y-3.5%Pd Nd-0.4%Pd Zr), qui sont basées sur le système ternaire Mg-Y-Nd. La séquence de précipitation que l'on observe dans ces alliages est complexe et dépend sur la composition de l'alliage et la température de vieillissement [49]. Elle peut être écrite sous la forme :



La phase  $\beta''$  a un structure de super-réseau ordonné DO19 hexagonale semblable à celle observée dans le système binaire Mg-Nd [50].

Le précipité  $\beta'$  a une structure cristalline d'orthorhombique centré avec les paramètres de maille

$$AB'' = 0,64 \text{ nm}, BB'' = 2,23 \text{ nm}, Cp'' = 0,52 \text{ nm} [51] \dots\dots\dots(II.18)$$

Ses relations d'orientation avec la matrice sont les suivantes:

$$[001]_{\beta'} \parallel [0001]_{Mg}, (100)_{\beta'} \parallel [2110]_{Mg} [52] \dots\dots\dots (II.19)$$

Le précipité d'équilibre  $\beta$  a une structure cristalline de cubique à faces centrées (FCC) avec le paramètre de maille  $a = 2,23 \text{ nm}$  et le rapport d'orientation :

$$[011]_{\beta} \parallel [0001]_{Mg}, (111)_{\beta} \parallel [1210]_{Mg}$$

Les premières étapes de la précipitation dans un alliage à base de Mg-Y-Nd (Mg-4,0% Pd Y-3.3%Pd Nd-0.53%Pd Zr) vieillis à 150 °C ont été étudiées en détail à l'aide du MET et diffusion des rayons X (SAXS) dans d'autres résultats des travaux de recherche de Antion [52]. Par analyse par SAXS, il a été démontré que la précipitation se produit dans l'alliage après traitement en solution et trempe. La

taille de particules attendue était inférieure à 0,7 nm, de sorte qu'ils n'ont pas été détectés par les examens de MET.

Après les premières étapes de la microstructure, l'alliage se compose de précurseurs de monoplans montrant un ordre chimique DO19 avec deux plans d'habitat possibles: {1100} et {1120}. Avec prolongement de vieillissement à 150 °C, les précipités monoplanaires se développent à la fois à  $\beta''$  et  $\beta'$ . Selon à Antion et al. [52], le précipité monoplan {1100} conduit à la formation de la phase  $\beta'$  (BCO) alors que le précipité monoplan avec le plan d'habitat {1120} se forme la phase cohérente  $\beta''$  [53].

Dans le travail de Nie et Muddle [53], les derniers stades de la décomposition d'un alliage de WE54 ont été étudiés. Dans cet alliage vieilli à 250 °C, la séquence de précipitation implique la formation initiale de particules globulaires de phase métastable  $\beta$ , les zones GP et formation de la phase  $\beta''$ . La phase  $\beta_1$  non identifiée auparavant a été révélée ici une phase de précipité intermédiaire majeur dans ce système. Elle avait une structure FCC sous forme de plaques avec plan d'habitat parallèle à  $\{1100\}_{Mg}$  et l'orientation suivante relations:

$$[110]_{\beta_1} \parallel [0001]_{Mg}, (112)_{\beta_1} \parallel [1100]_{Mg} \dots\dots\dots (II.20)$$

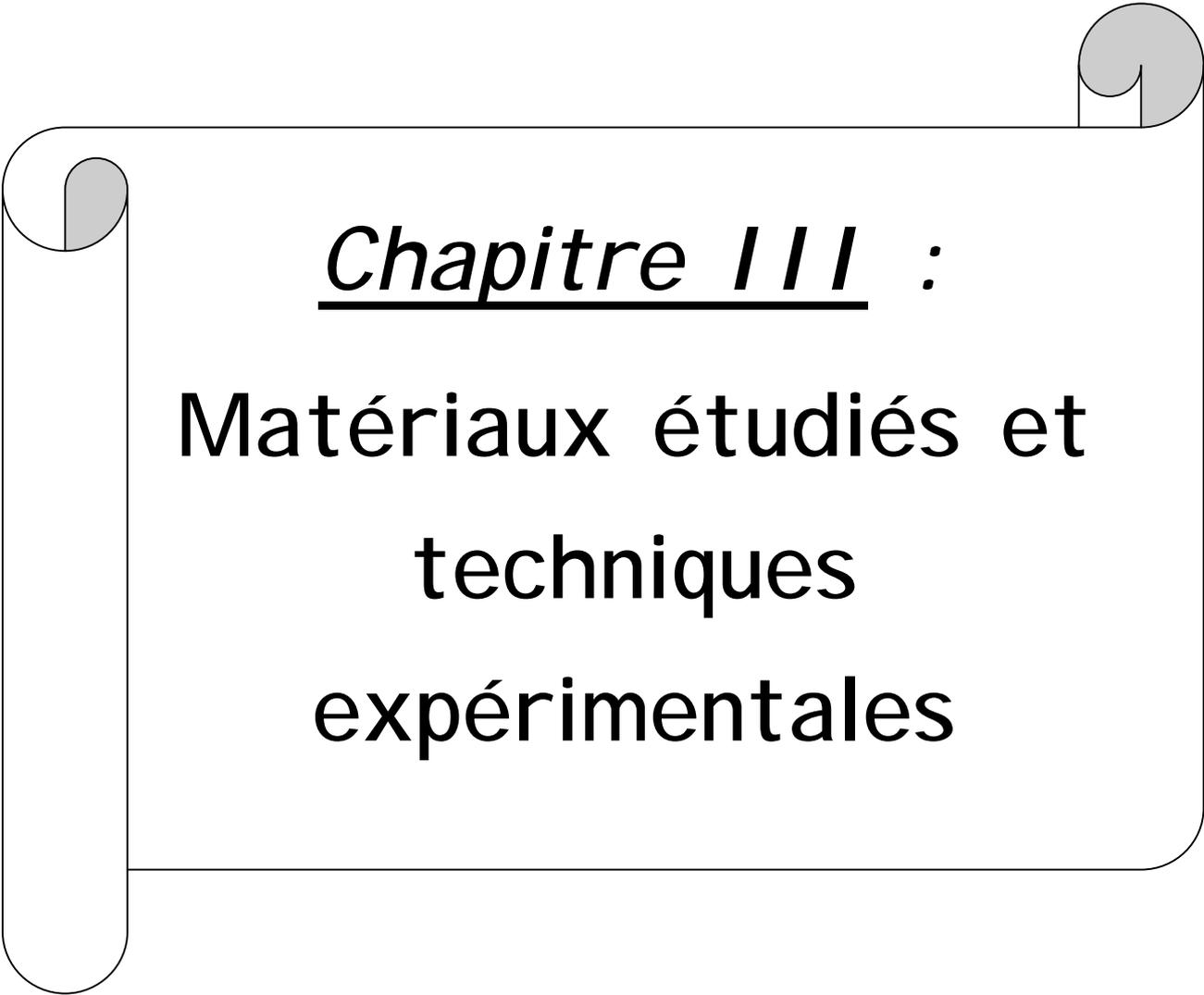
Nucléation préférentielle de la phase  $\beta_1$  en association avec les particules  $\beta'$ , qui sont toujours situés à la fin-facettes de plaques du  $\beta'$ , il est suggéré d'être la conséquence de cisaillement hébergement d'énergie de déformation. Avec le vieillissement prolongé, la phase  $\beta_1$  métastable se transforme in situ en phase d'équilibre  $\beta$ .

Les résultats de Nie et Muddle [54] ont été reproduits par al. [55] sur une version simplifiée de l'alliage WE43 de commerce, il a noté comme ayant le WN42 et de composition Mg-4.0%Pd Y-2.25%Pd Nd-0.6%Pd Zr. L'existence de la phase  $\beta_1$  a été confirmée, ainsi que la formation de  $\beta''$  au cours des stades très précoces de vieillissement (jusqu'à 1 h) même à 250 °C. La formation directe des précipités  $\beta_1$  (sans aucun signe de présence des phases  $\beta''$  et  $\beta'$ ) sous forme de plaques le long de  $\{1010\}_{Mg}$ , suivie d'une transformation in situ au précipité d'équilibre  $\beta$  a été observée seulement lors du vieillissement isotherme à 300 °C. Plus tard, il existe une différence dans le comportement de précipitation de l'alliage par comparaison aux résultats de Nie et Muddle [54], ceci est probablement expliqué par la différence de la composition des alliages. En outre, il a été montré que la nucléation de la phase  $\beta_1$  a été associée à la phase  $\beta''$ . Dans le travail de Lorimer [56], une détermination de la composition des phases de transition formées dans l'alliage WE54 a été faite. Il a été constaté que la

phase cohérente  $\beta$  a la composition  $Mg_3(Y_{0.85}, Nd_{0.15})$ , les précipités  $\beta'$  sont compatibles avec les précipités ayant la composition  $Mg_{12}YNd$ . Cependant, la composition des précipités  $\beta$  est jugée dépendante de la composition de l'alliage étudié et ayant ainsi la stœchiométrie  $Mg_{12}YNd$  dans le cas de l'alliage d'WE54 et  $Mg_{12}(Y_{0.33}, Nd_{0.67})$  dans le cas de l'alliage WE43 [57].

Mg-Al	SSSS	→	$\beta$ ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) bcc ( $143m$ , $a = 1.06$ nm); $(0001)_a$ plate/lath
Mg-Al-Ca	SSSS	→	ordered G.P. zones → C15 ( $Al_2Ca$ ) hcp $a = 0.556$ nm monolayer $(0001)_a$ disc fcc, $Fd\bar{3}m$ $a = 0.802$ nm $(0001)_a$ plate
Mg-Zn	SSSS	→	G.P. zones → $\beta'_1$ ( $Mg_4Zn_7$ ) → $\beta'_2$ ( $MgZn_2$ ) → $\beta$ ( $MgZn$ ) monoclinic, $B/2m$ $a = 2.60$ nm $b = 1.43$ nm $c = 0.52$ nm $\gamma = 102.5^\circ$ $[0001]_a$ rod hcp, $P6_3/mmc$ $a = 0.52$ nm $c = 0.86$ nm $(0001)_a$ plate monoclinic $a = 1.61$ nm $b = 2.58$ nm $c = 0.88$ nm $\beta - 112.4^\circ$
Mg-Zn-Al <sup>§</sup>	SSSS	→	G.P. zones → $i$ → $\Phi$ and/or T icosahedral or approximant diamond shape $\Phi$ : orthorhombic, $Pbcn$ $a = 0.90$ nm $b = 1.70$ nm $c = 1.97$ nm $(0001)_a$ lath T: bcc, $Im\bar{3}$ $a = 1.40$ nm
Mg-Sn(-Zn)	SSSS	→	$\beta$ ( $Mg_2Sn$ ) fcc ( $Fm\bar{3}m$ , $a = 0.68$ nm), $(0001)_a$ and $\{11\bar{2}\}_a$ plate/lath, $[0001]_a$ rod and polygon
Mg-Ca-Zn	SSSS	→	ordered G.P. zones → $\eta'$ ( $MgCaZn$ ) → $\eta$ ( $Mg_2(Ca,Zn)$ ) hcp $a = 0.556$ nm monolayer $(0001)_a$ disc hcp, $P6_3/mmc$ $a = 0.56$ nm $c = 1.04$ nm $(0001)_a$ plate hcp, $P6_3/mmc$ $a = 0.62$ nm $c = 1.01$ nm $(0001)_a$ plate
Mg-Nd	SSSS	→	ordered G.P. zones → $\beta^*$ ( $Mg_3Nd$ ) → $\beta'$ ( $Mg_7Nd$ ) → $\beta_1$ ( $Mg_3Nd$ ) → $\beta$ ( $Mg_{12}Nd$ ) zig-zag shape $d = 0.37$ nm* hcp, $D0_{19}$ $a = 0.64$ nm $c = 0.52$ nm hexagonal prism orthorhombic $a = 0.64$ nm $b = 1.14$ nm $c = 0.52$ nm lenticular shape fcc, $Fm\bar{3}m$ $a = 0.74$ nm $\{10\bar{1}0\}_a$ plate tetragonal, $I4/mmm$ $a = 1.03$ nm $c = 0.59$ nm $[0001]_a$ rod
Mg-Nd-Zn	SSSS	→	ordered G.P. zones → $\gamma^*$ ( $Mg_5(Nd,Zn)$ ) → $\gamma$ (possibly $Mg_5(Nd,Zn)$ ) hcp $a = 0.556$ nm monolayer $(0001)_a$ disc hcp, $P6_2m$ $a = 0.55$ nm $c = 0.52$ nm $(0001)_a$ plate fcc, possibly $Fm\bar{3}m$ $a = 0.70$ nm plate on irrational plane $\beta_c$ ( $Mg_{41}Nd_3$ ) tetragonal, $I4/m$ $a = 1.47$ nm $c = 1.04$ nm
Mg-Gd(-Y)	SSSS	→	ordered G.P. zones → $\beta^*$ ( $Mg_3Gd$ ) → $\beta'$ ( $Mg_7Gd$ ) → $\beta_1$ ( $Mg_3Gd$ ) → $\beta$ ( $Mg_5Gd$ ) zig-zag shape $d = 0.37$ nm* hcp, $D0_{19}$ $a = 0.64$ nm $c = 0.52$ nm hexagonal prism orthorhombic $a = 0.65$ nm $b = 2.27$ nm $c = 0.52$ nm lenticular shape fcc, $Fm\bar{3}m$ $a = 0.73$ nm $\{10\bar{1}0\}_a$ plate fcc, $Fm\bar{3}m$ $a = 2.23$ nm $\{10\bar{1}0\}_a$ plate
Mg-Y	SSSS	→	$\beta'$ ( $Mg_7Y$ ) → $\beta$ ( $Mg_{24}Y_3$ ) orthorhombic $a = 0.65$ nm $b = 2.27$ nm $c = 0.52$ nm globular shape bcc, $I43m$ $a = 1.13$ nm $\{10\bar{1}0\}_a$ or $\{31\bar{4}0\}_a$ plate
Mg-Y-Nd	SSSS	→	ordered G.P. zones → $\beta^*$ ( $Mg_3Nd$ ) → $\beta'$ ( $Mg_{12}YNd$ ) → $\beta_1$ ( $Mg_3(Nd,Y)$ ) → $\beta$ ( $Mg_{14}Nd_2Y$ ) zig-zag shape $d = 0.37$ nm* hcp, $D0_{19}$ $a = 0.64$ nm $c = 0.52$ nm hexagonal prism orthorhombic $a = 0.64$ nm $b = 2.24$ nm $c = 0.52$ nm globular shape fcc, $Fm\bar{3}m$ $a = 0.74$ nm $\{10\bar{1}0\}_a$ plate fcc, $Fm\bar{3}m$ $a = 2.20$ nm $\{10\bar{1}0\}_a$ plate
Mg-Gd-Zn <sup>#</sup>	SSSS	→	$\gamma^*$ ( $Mg_{70}Gd_{15}Zn_{15}$ ) → $\gamma'$ ( $MgGdZn$ ) → $\gamma$ ( $Mg_{12}GdZn$ ) ordered hcp, $P\bar{6}2m$ $a = 0.56$ nm $c = 0.44$ nm $(0001)_a$ plate hcp, $P\bar{3}m1$ $a = 0.32$ nm $b = 0.78$ nm $(0001)_a$ plate ordered hcp, $14H$ $a = 1.11$ nm $c = 3.65$ nm $(0001)_a$ plate
Mg-Y-Zn	SSSS	→	$I_2$ stacking fault → $\gamma'$ ( $MgYZn$ ) → $\gamma$ ( $Mg_{12}YZn$ ) $(0001)_a$ plane hcp, $P\bar{3}m1$ $a = 0.32$ nm $c = 0.78$ nm $(0001)_a$ plate ordered hcp, $14H$ $a = 1.11$ nm $c = 3.65$ nm $(0001)_a$ plate
Mg-Y-Ag-Zn	SSSS	→	G.P. zones → $\gamma^*$ → $\gamma'$ → $\gamma + \delta$ monolayer $(0001)_a$ disc ordered hcp, $P\bar{6}2m$ $a = 0.56$ nm $c = 0.45$ nm $(0001)_a$ plate hcp, $P\bar{3}m1$ $a = 0.32$ nm $c = 0.78$ nm $(0001)_a$ plate $\gamma$ : ordered hcp, $14H$ $a = 1.11$ nm $c = 3.65$ nm $(0001)_a$ plate $\delta$ : fcc, $Fd\bar{3}m$ $a = 1.59$ nm

Tableau II.3 Précipitation dans les alliages de Magnésium [58].

A decorative graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards. The top-left and top-right corners feature grey circular elements representing the scroll's binding or the edge of the paper. The text is centered within the scroll's frame.

**Chapitre III :**

**Matériaux étudiés et  
techniques  
expérimentales**

### III.1. Matériaux étudiés

Les alliages étudiés dans ce travail sont des alliages de magnésium. L'alliage AZ31 est sous forme de tôle, tandis que les deux autres alliages WE43 et Elektron675 sont des tiges cylindriques. La composition chimique de ces alliages est donnée par le tableau III.1

alliage	AL	Zn	Mn	y	Nd	Zr	Gd	Mg
AZ31	3%	1%	0.4%	-	-	-	-	Balance
WE43	-	-	-	4%	3%	0.5%	-	Balance
ELEKTRON675	-	-	-	6%	-	0.5%	7%	balance

Tableau III.1 Composition chimique des alliages étudiés.

Les échantillons des trois alliages de magnésium AZ31, WE43 et Elektron675 ont subi les traitements thermiques suivants :

- Traitement d'homogénéisation à la température 525°C pendant un temps de maintien 8 heures, la vitesse de chauffage utilisée était de 2°C/min.
- Trempe à l'eau afin d'obtenir une solution solide sursaturée.
- Vieillessement artificiel de chaque échantillon à des températures et pour des différents temps de maintien.

- Préparation des échantillons et techniques d'analyses
- Préparation des échantillons

Pour l'étude métallographique par microscopie optique, les échantillons à l'état brut et thermiquement traités ont subi successivement un polissage mécanique par papier abrasifs allant de 400 jusqu'à 1200 et enfin un polissage finitions par l'alumine de durées de 1, 3, 12, 24, 48 heures.

L'attaque chimique des échantillons a été faite à l'aide du réactif suivant :

Eau distillée H <sub>2</sub> O :	20 ml
Acide acétique :	20ml
Acide nitrique (HNO <sub>3</sub> ) :	1 ml
Ethylène glyco :	60ml

- Techniques de caractérisation

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé les techniques expérimentales suivantes :

- Microscope optique (Mo)
- Diffraction des rayons X (DRX).
- Microdureté Vickers (Hv).
- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

### III.2. Méthodes expérimentales

#### III.2.1. Microscope optique (MO)

L'étude métallographique a pour but de suivre les effets des traitements thermiques sur l'évolution de la microstructure. On peut voir pour une matrice déterminée la taille des grains et la répartition des précipités.

Pour faire l'étude métallographique des échantillons, Nous avons utilisé dans ce travail un microscope métallographique à grand champ du type Zeiss relié à un système d'acquisition numérique (Figure III.1).



Figure III.1 : Microscope optique à grand champ du type Zeiss.

#### III.2.2. Microdureté

La dureté est définie comme la résistance qu'un corps oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur. Pour fixer les conditions de cette pénétration, il est possible par des essais préalables, de déterminer la nature et la forme des pénétrations à utiliser. Parmi les méthodes utilisées pour mesurer la microdureté. Nous avons choisi la méthode Vickers.

- Essai de dureté Vickers

Il consiste à imprimer dans le métal testé un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidal à base carrée, d'angle au sommet entre deux faces opposées de  $136^\circ$ , sous l'action d'une

force connue, figure III.2. On mesure la diagonale de l'empreinte carrée laissée comme trace par le pénétrateur. L'avantage d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) est quand on fait varier la charge, on obtient des empreintes géométriquement semblables entre elles, donc des valeurs identiques pour la dureté. En choisissant la force donnant une empreinte telle que la diagonale  $d$  doit être inférieure aux deux tiers de l'épaisseur.

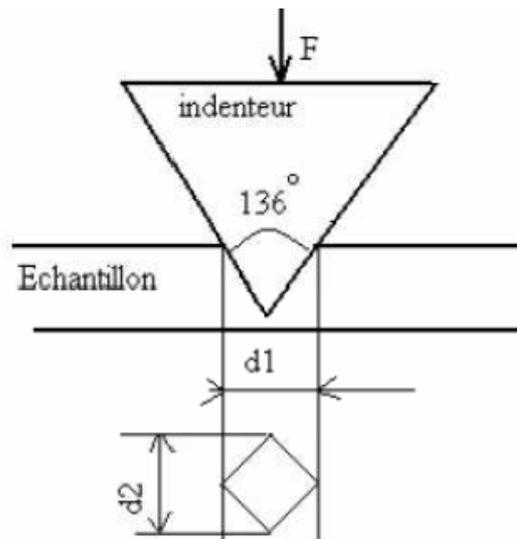


Figure III.2: Principe de dureté Vickers.

Dans l'essai Vickers, une pyramide à base carrée en diamant est utilisée comme pénétrateur. La dureté Vickers  $H_v$  est définie par l'expression:

$$H_v = \frac{\text{la charge appliquée}}{\text{la surface de l'empreinte}}$$

$$H_v = \frac{2F \sin 68}{gd^2} = 1.8544 \frac{p}{d^2} = 0.189 \frac{F}{d^2} \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Avec : } d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

$F$  (N) : La charge appliquée au pénétrateur.

$d$  (mm) : Le diagonale moyen de l'empreinte.



Figure III.3 : Microduromètre utilisé de Vikers Via M. tagliaferro ,I-21056 INDUNO OLONA VARESE

### III.2.3. Diffraction des rayons X

Cette technique permet d'avoir des informations relatives à la structure cristalline et d'étudier les transformations de phases dans les solutions solides.

#### III.2.3.a Description de l'appareil

Il s'agit d'un diffractomètre de poudre automatisé Philips X Pert pro. Nous avons utilisé un courant d'une intensité 40mA et une tension de l'ordre de 45 kV. On a utilisé une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha}$ ) avec un filtre de Ni. Le balayage a été fait pas à pas, entre 10° et 120°.

#### III.2.3.b Principe de la méthode

L'état cristallin est caractérisé par une distribution périodique dans l'espace d'un motif atomique. Elle constitue des plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires identifiés par les indices de millier (hkl). Ils sont les caractéristiques du cristal qui peuvent être obtenus grâce à cette technique de caractérisation.

Un faisceau de rayons X monochromatique qui bombarde un cristal est diffracté dans une direction donnée par chaque famille de plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est satisfaite :

$$2d \sin(\alpha) = n\lambda$$

III.2

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marches des rayons diffractés par ces plans soit égale à un nombre entier  $\times \lambda$



Figure III.4 : diffractomètre de poudre automatisé Philips X Pert pro.

#### III.2.4. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La Calorimétrie différentielle à balayage est une technique qui permet la détermination de la variation de l'écoulement de chaleur libérée ou absorbée par un échantillon lorsqu'il subit un traitement thermique dans une atmosphère contrôlée. Lorsqu'une transformation a eu lieu dans un matériau lors du cycle chauffage ou celui du refroidissement, il est accompagné par un échange de chaleur. La DSC permet de connaître la température de cette transformation et la chaleur libérée ou absorbée qui peut être quantifiée [50]. La DSC peut être utilisé pour déterminer les températures de transition, point de fusion et d'ébullition, temps et température de cristallisation, pourcentage de cristallinité, chaleur de fusion et de la réaction, la chaleur spécifique, le taux et le degré de traitement

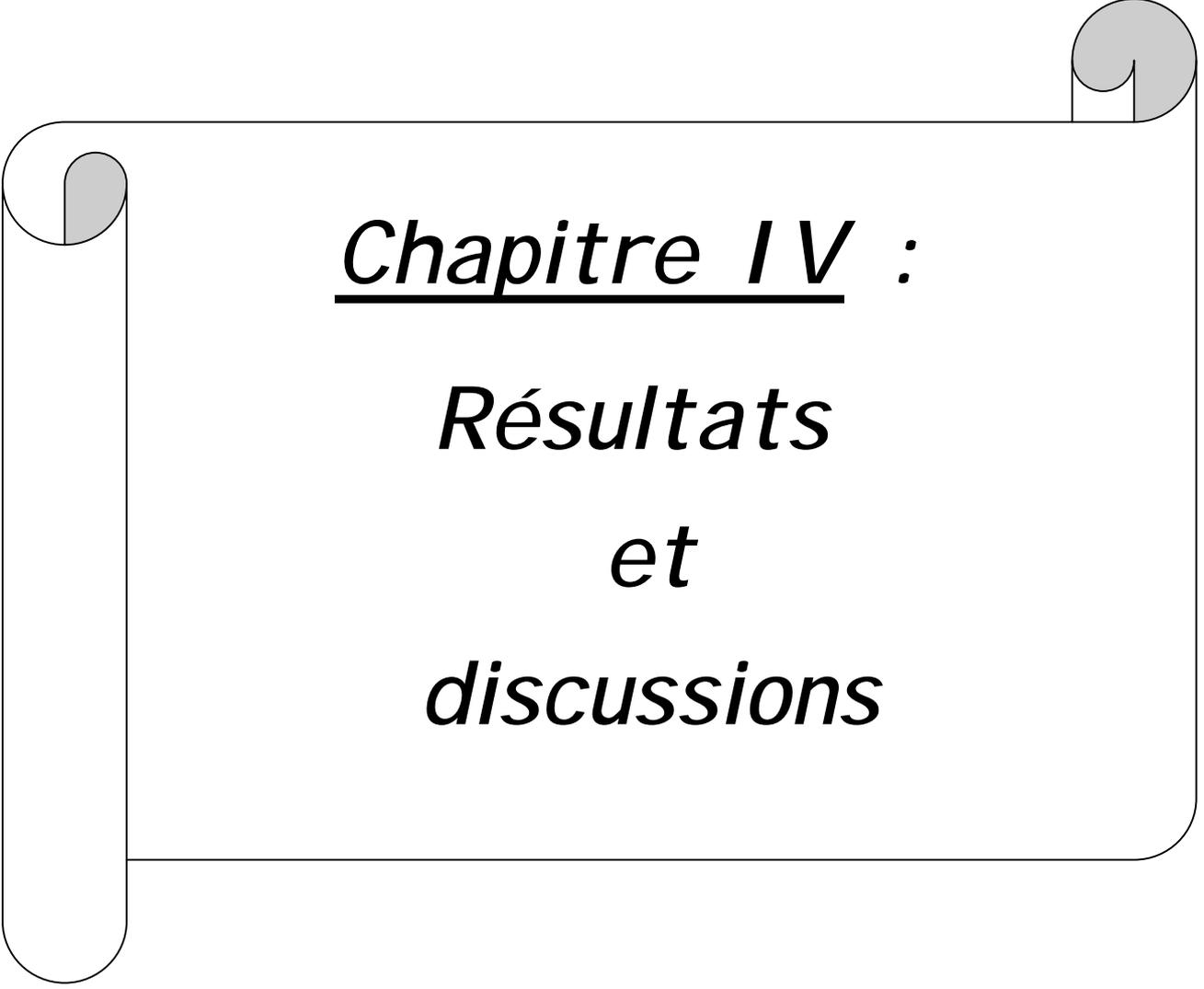
curatif, la réaction cinétique et pureté [51]. Il existe deux types de systèmes de DSC en usage commun : puissance compensée DSC et flux de chaleur DSC.

Le calorimètre différentiel à balayage utilisé est de type Jupiter Netzsch STA449F3 équipé d'une station de pilotage (figure III.5). Les essais de DSC ont été faits à partir de la température ambiante jusqu'à la température de 450°C on utilisant des vitesses de chauffage de 2°C/min et 10°C/min, suivi d'un refroidissement jusqu' à l'ambiante.

Les réactions de précipitation et de dissolution ainsi que les séquences de transformations de phases dans les alliages ont été principalement étudié par cette technique. En effet, cette méthode d'analyse thermique consiste à mesurer la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la substance inerte. Le flux de chaleur ainsi obtenu est en fonction de la température T ou de temps t.



Figure III.5 DSC Jupiter du type NEZSCH STA 499 F3



**Chapitre IV :**  
***Résultats***  
***et***  
***discussions***

## VI. Résultats et discussions

### VI.1. Etude Métallographique

Cette partie concerne plus particulièrement l'étude microstructural des échantillons de chaque alliage par microscopie optique à l'état brut. Cette étude permet d'avoir aussi des informations concernant la taille des grains et la présence des particules.

#### IV.1.1 Alliage de magnésium AZ31

Figure IV.1 présente la microstructure de l'alliage de magnésium AZ31 à l'état réception. On observe des grains fins de la matrice  $\alpha$ -Mg et aussi la phase d'équilibre  $Mg_{17}Al_{12}$ . Cependant, leur réponse aux traitements thermiques dans le domaine de température de l'ambiante jusqu'à 250°C est faible, car la phase d'équilibre  $Mg_{17}Al_{12}$  peut se former d'une manière hétérogène et peu de durcissement en résulte. Bien que dans la plupart des alliages commerciaux de l'eutectique est un eutectique entièrement ou partiellement divorcé. Certains chercheurs parlent de la formation de structure lamellaire, fibreuse et morphologies granulaires [59].

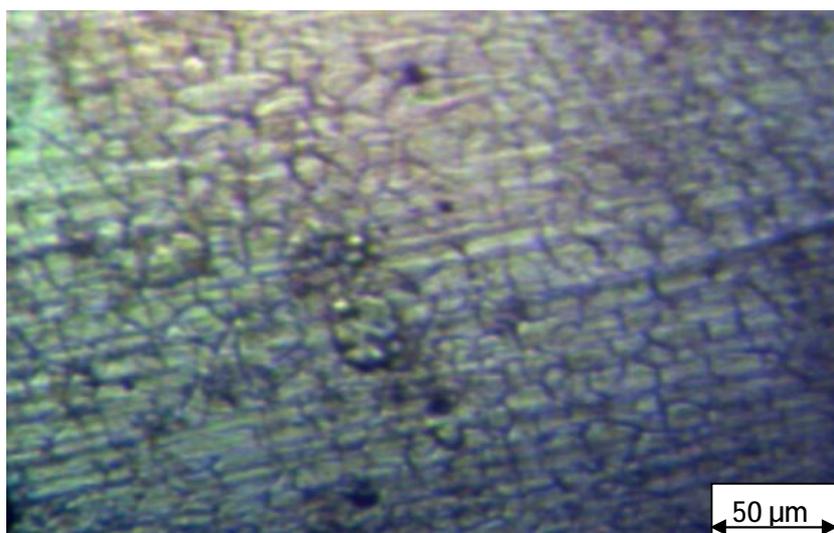


Figure IV.1 Micrographie optique montrant la microstructure d'un échantillon de l'alliage AZ31 à l'état brut.

#### IV.1.2 Alliage de magnésium Elektron 675

Figure IV.2 présente la microstructure de l'alliage de magnésium Elektron 675 à l'état brut. On peut observer la morphologie des grains qui n'est pas uniforme et la taille de grains est aussi fine. Ce qui est un bon signe pour l'amélioration des propriétés mécaniques de ce type d'alliage même à haute température. Le type forgé de cet alliage de magnésium est de haute résistance et qui est utilisé pour

des composants de haute performance, y compris à température élevée. Il présente aussi une excellente résistance à la corrosion et facile à usiner [60].

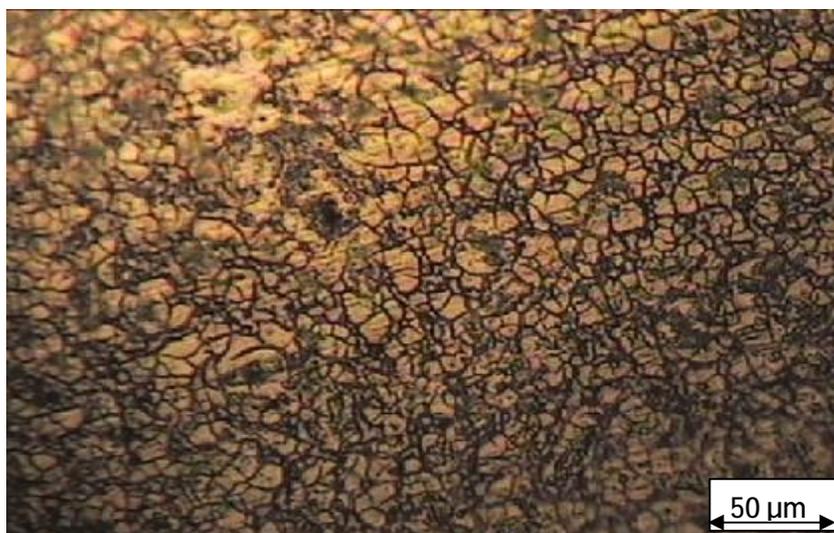


Figure IV.2 Micrographie optique montrant la microstructure d'un échantillon de l'alliage de magnésium Elektron 675 à l'état brut.

#### IV.1.3 Alliage de magnésium WE 43

Figure V.3 présente la microstructure de l'alliage de magnésium WE43 à l'état réception. On observe des particules réparties d'une façon aléatoire à l'intérieure des grains de la matrice  $\alpha$ -Mg de cet échantillon. Elle montre aussi que la morphologie des grains est relativement uniforme et leur taille est relativement grande. Cet alliage présente aussi des propriétés mécaniques acceptables [61].

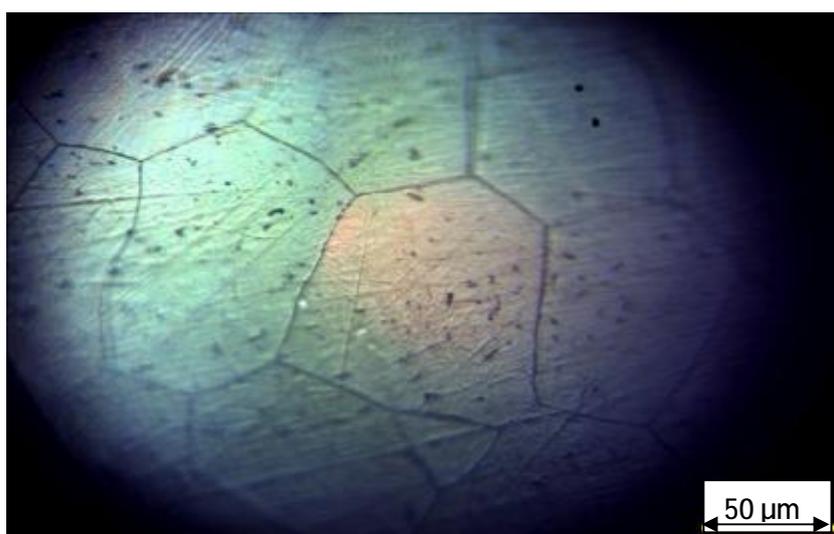


Figure IV.3 Micrographie optique montrant la microstructure de l'échantillon de l'alliage WE43 à l'état brut.

Le microscope optique reste utile dans la détermination dans la taille moyenne des grains qui a un grand effet sur les propriétés mécanique des matériaux. Nous avons exploité des photos des échantillons de ces trois alliages étudiés pour la détermination de leurs taille moyenne des grains. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau VI-1.

Alliage	Taille moyenne ( $\mu\text{m}$ )
WE43	112
AZ31	34.5
Elektron675	22

Tableau VI-1 Taille moyenne des grains des différents alliages à l'état brut.

## IV.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

Nous avons étudié des échantillons des trois alliages par la diffraction des rayons X. Les résultats d'investigation obtenus sont présentés comme suit :

### IV.2.1 Alliage de magnésium AZ31

Figure IV.4 représente un diagramme de diffraction des rayons X obtenu à partir d'un échantillon de l'alliage de magnésium AZ31 à l'état brut. Il est important de noter qu'il y'a un décalage dans la position des raies vers les grandes angles.

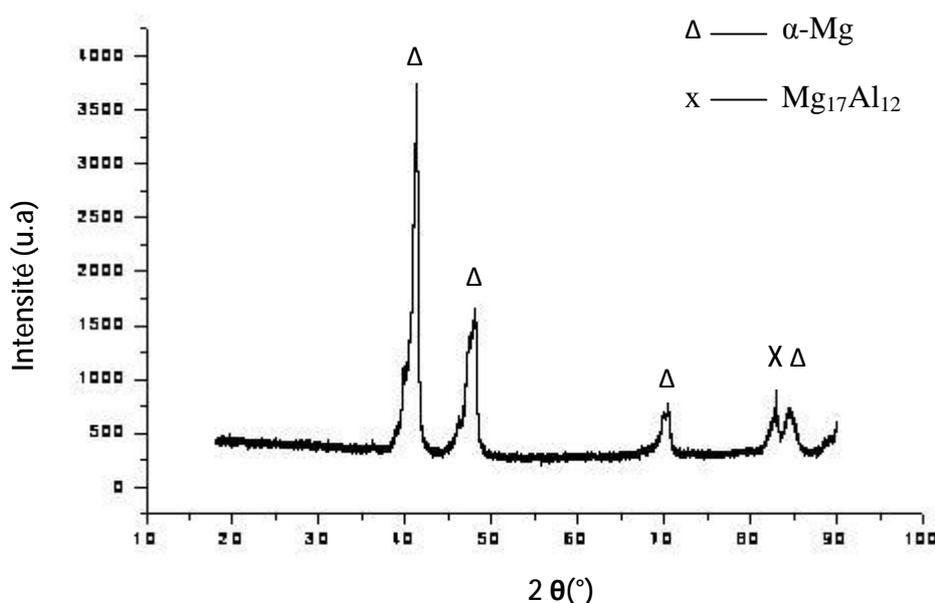
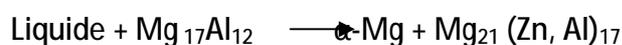


Figure IV.4 Diagramme de diffraction des rayons X obtenu à partir d'un échantillon de l'alliage AZ31 à l'état brut.

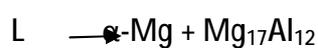
Le dépouillement de ce spectre de diffraction des rayons X, en utilisant les fichiers ASTM, a montré la présence de la matrice  $\alpha$ -magnésium et la phase  $Mg_{17}Al_{12}$ , ce qui confirme les résultats de Xie et al. [62], qui rapportent que les brutes de coulée microstructures d'alliages Mg-Al-Zn sont principalement liée au rapport de masse Zn/ Al :

ü Le brut de coulée microstructure est principalement composé d'un  $Mg_{17}Al_{12}$ -Mg et phases lorsque le rapport de masse Zn / Al est inférieur à 0,35.

ü Le  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$  supplémentaire phase est formé à 364°C par une réaction (Liquide +  $Mg_{17}Al_{12}$   $\alpha$ -Mg +  $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$ ) lorsque le Zn / Al rapport de masse est de 0,68 à 0,99. Par conséquent, il est déduit au préalable que la formation de la  $Mg_{21}(Zn,Al)_{17}$  de phase dans de AZ31 de coulée sans Sr est possiblement lié à la réaction ci dessous:



et la raison possible est en outre expliqué comme suit. Pendant la solidification de l'alliage AZ31 expérimental, le primaire une première phase Mg nucléation et grandit jusqu'à ce que la température tombe à environ 438 °C la réaction eutectique binaire suivante se produit [63] :



De toute évidence, avec la formation progressive de la phase  $Mg_{17}Al_{12}$ , beaucoup d'atomes d'aluminium serait consommée. En conséquence, le rapport massique de Zn / Al au front de l'interface de solidification atteint éventuellement 0,68 à 0,99, et par conséquent la réaction mentionnée ci-dessus se produit :



La non détection d'autres raies appartenant à une autre phase est probablement dû à la fraction volumique des phases intermétalliques présentes d'être détectées par cette technique d'investigation.

#### IV.1.5 Alliage de magnésium Elektron 675

Figures IV.5 représente le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'un échantillon de l'alliage de magnésium Elektron 675 à l'état de réception. Le dépouillement de ce spectre de diffraction des rayons X, en utilisant les fichiers ASTM, a montré la présence d'une autre phase en plus de la matrice  $\alpha$ -magnésium. Cette phase est identifiée sur la base des deux raies de faibles intensités situées respectivement à 44° et 81°. Ces deux raies de diffraction des rayons X sont attribuées à la phase  $Mg_{24}Y_5$ .

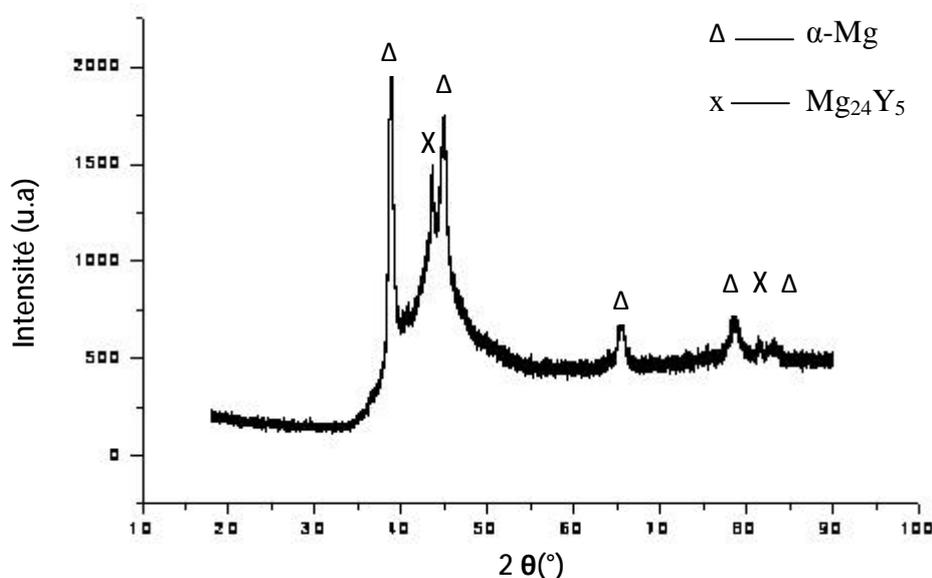


Figure IV.5 Diagramme de diffraction des rayons X obtenu à partir d'un échantillon de l'alliage Elektron 675 à l'état brut.

La non détection d'autres raies appartenant à d'autres phases est probablement due à la faible fraction volumique des phases intermétalliques présentes d'être détectées par la technique de diffraction des rayons X.

#### IV.2.3 Alliage de magnésium WE43

Figure IV.6 représente le diagramme de diffraction des rayons X obtenu à partir d'un échantillon de l'alliage de magnésium WE 43 à l'état brut. Le dépouillement de ce spectre de diffraction des rayons X, en utilisant les fichiers ASTM, a montré la présence d'une autre phase ( $Mg_{24}Y_5$ ) en plus de la matrice  $\alpha$ -magnésium. La phase  $Mg_{24}Y_5$  est identifiée sur la base de deux raies de faibles intensités, situées aux environs de  $44^\circ$  et  $81^\circ$ . La non détection d'autres raies appartenant à d'autres phases est probablement due à la faible fraction volumique des phases intermétalliques présentes d'être détectées par cette méthode de caractérisation.

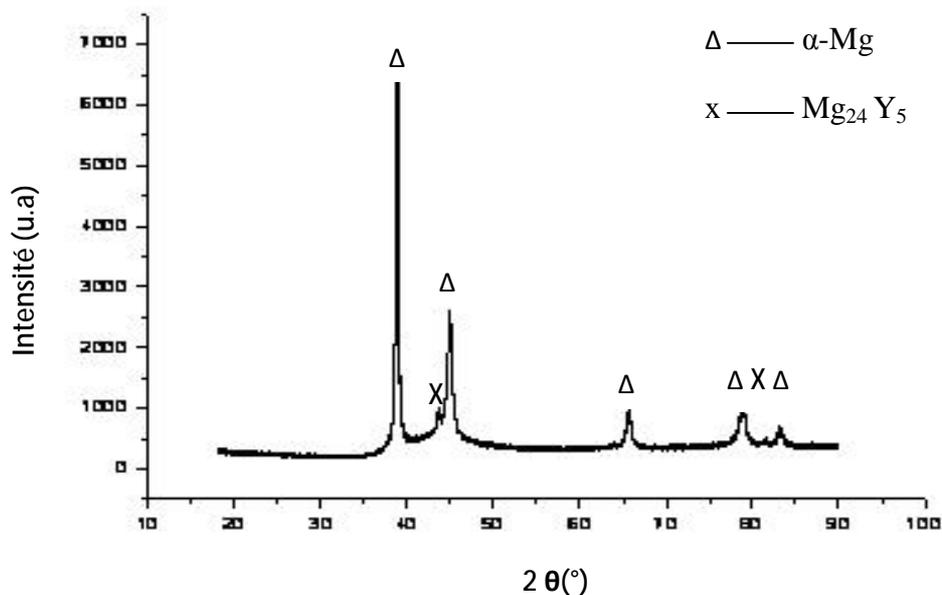


Figure IV.6 Diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon d'alliage WE43 à l'état brut.

### IV.3 Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le calorimètre différentiel à balayage (DSC) est un outil fondamental dans l'analyse thermique. Il peut être utilisé dans de nombreuses industries de polymères et de produits pharmaceutiques à partir de nanomatériaux

à des produits alimentaires. Les informations obtenues par ce genre d'instruments sont utilisées pour comprendre profondément le comportement amorphe et cristallin, polymorphe et transitions eutectiques, le durcissement et le degré de durcissement, et de nombreuses autres propriétés des matériaux utilisés pour concevoir, fabriquer et tester les produits.

#### IV.3.1 Alliage de magnésium AZ31

Figure IV.7 représente une courbe de DSC obtenue à partir d'un échantillon de l'alliage AZ31 à l'état brut, en utilisant une vitesse de chauffage de 10°C/min. Cette courbe de DSC montre un pic endothermique aux environs de 130°C. Ce pic est attribué à la dissolution des phases formées auparavant. Le pic exothermique situé aux environs de 200°C est attribué à la formation d'une phase durcissante.

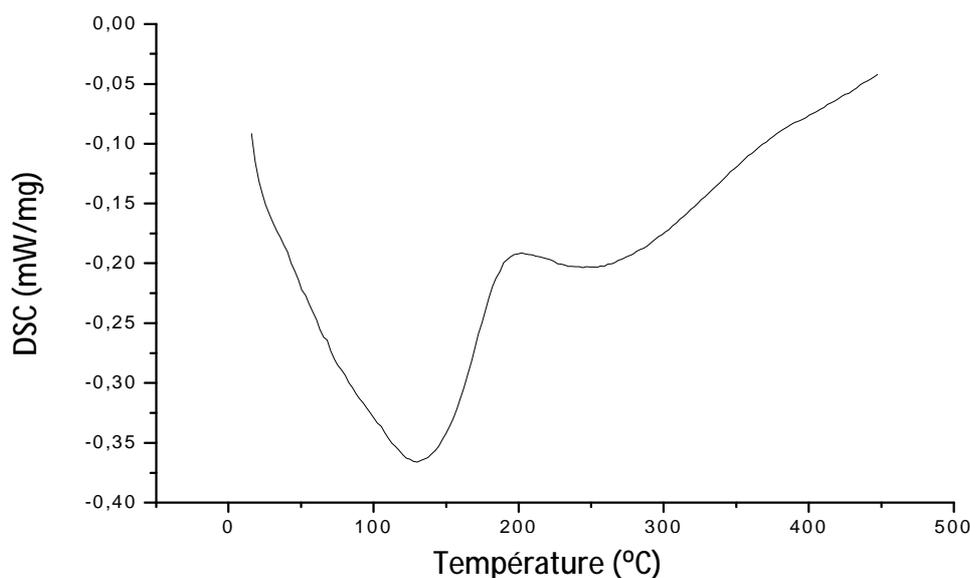


Figure IV.7 Courbe de DSC obtenue à partir d'un échantillon de l'alliage de magnésium AZ31 à l'état brut obtenue avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

#### IV.3.2 Alliage de magnésium Elektron 675

Figure IV.8 représente une courbe de DSC obtenue à partir d'un échantillon de l'alliage Elektron675 à l'état homogénéisé à 525°C pendant 8h et puis trempé à l'eau, en utilisant une vitesse de chauffage de 10°C/min. Cette courbe de DSC montre deux pics exothermiques situés aux basses températures 70 et 110 °C. Plusieurs essais ont été faits pour essayer d'identifier ces deux derniers pics, malheureusement toutes les tentatives n'ont pas donné de résultats acceptables. Le pic endothermique se trouvant juste après ces deux derniers pics est attribué à la dissolution des phases formées auparavant. En suite, un large pic exothermique allant de 175°C jusqu'à 300 est attribué à la formation d'une phase durcissante, ce qui confirme la présence du de microdureté (figure IV.11).

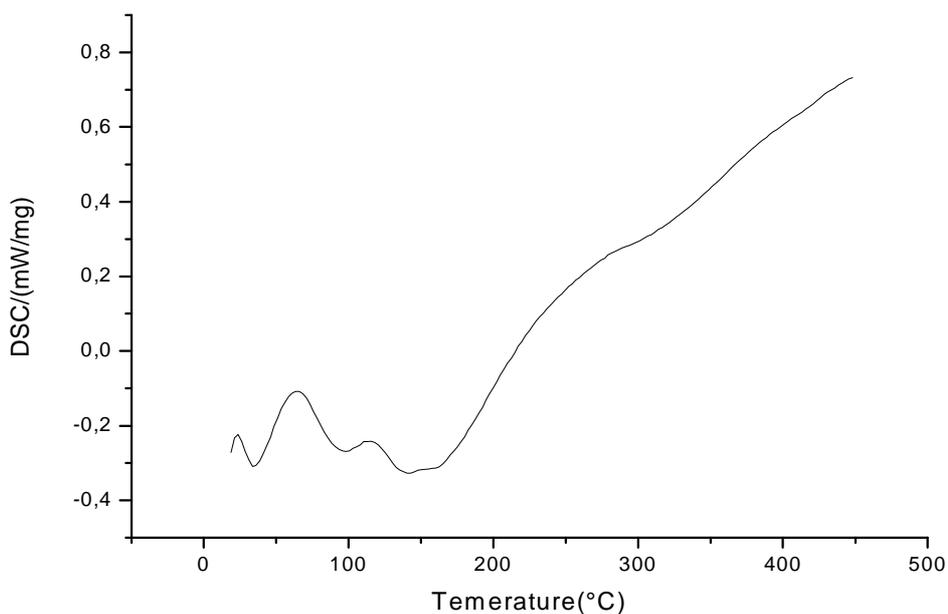


Figure IV.8 Courbe de DSC obtenue à partir d'un échantillon de l'alliage de magnésium Elektron675 à l'état homogénéisé à 525°C pendant 8h et puis trempé à l'eau obtenue avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

### IV.3.3 Alliage de magnésium WE43

Figure IV.9 représente une courbe de DSC obtenue à partir d'un échantillon de l'alliage WE43 à l'état homogénéisé à 525°C pendant 8h et puis trempé à l'eau, en utilisant une vitesse de chauffage de 10°C/min. Cette courbe de DSC montre la présence d'un premier pic exothermique situé aux voisinages de 60°C est qui du à la formation d'une phase peu durcissante. Le pic endothermique qui suit est attribué à la dissolution de cette dernière phase. Le large pic exothermique allant de 150°C jusqu'à 300°C est attribué à la phase durcissante, ce qui confirme la présence du pic de microdureté (Figure IV.14).

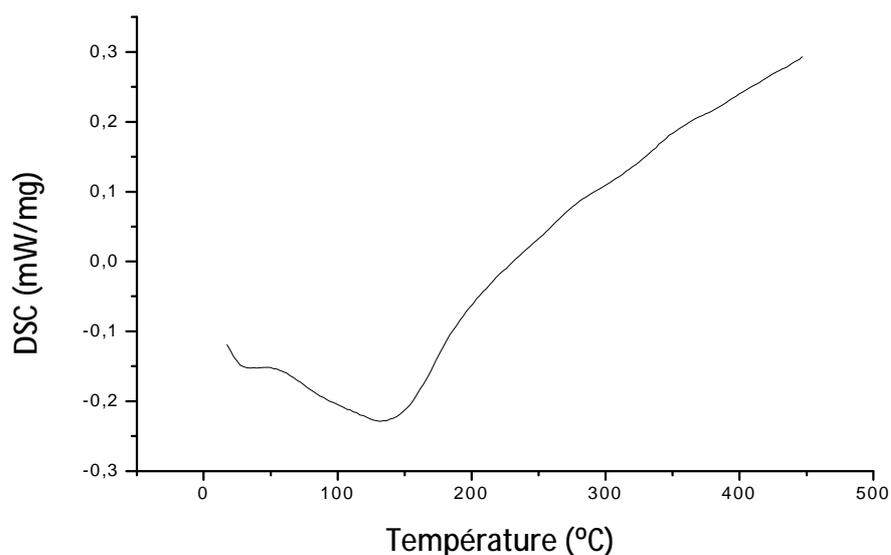


Figure IV.9 Courbe de DSC obtenue à partir d'un échantillon de l'alliage de magnésium WE43 à l'état homogénéisé a 525°C pendant 8h et puis trempé à l'eau obtenue avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

#### IV.4 Microdureté (Hv)

##### IV.4.1 Effet de traitement d'homogénéisation sur la microdureté des alliages étudiés

Les mesures de la microdureté ont été faites sur des échantillons des trois alliages à l'état brut et à l'état homogénéisé à 525°C par une vitesse de échauffement 2°C/min et puis trempé à l'eau (à l'exception de l'alliage AZ31). Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau V.III.

Alliage	Etat brut (kg/mm <sup>2</sup> )	Etat homogénéisé et puis trempé (kg/mm <sup>2</sup> )
AZ31	55.2	/
Elektron 675	101.5	85.2
WE43	76.1	55.4

Tableau IV. 2 Les valeurs de la microdureté des échantillons des trois alliages à l'état brut et à l'état homogénéisé et puis trempé (sauf AZ31).

Nous constatons d'après les valeurs de la microdureté rassemblés dans le tableau IV.1, que les valeurs de microdureté des de trois alliages à l'état brut sont plus grandes que celles mesurées dans le cas des échantillons non homogénéisés. Ceci peut être attribué à l'effet néfaste de la concentration élevée des défauts sur la microdureté et aussi à la présence des agrégats formés à basse température

Prior aux traitements thermiques. Autrement dit que le but du traitement d'homogénéisation est d'annihiler les défauts présents et par conséquent la diminution de la haute concentration de ces derniers (la montée des dislocations, concentration plus élevée des lacunes ....etc.) ainsi que la dissolution des agrégats.

#### IV.4.2. Microdureté des alliages de Magnésium

##### IV.4.2.1 Alliage de magnésium AZ31

Figure IV.10 représente l'évolution de la microdureté dans le cas de l'alliage AZ31. On peut remarquer que la microdureté reste pratiquement constante. Ce résultat est en bon accord avec le résultat trouvé par SHA Ming-hong, SHI Guo-dong, WANG Yu, QIAO Jun [64].

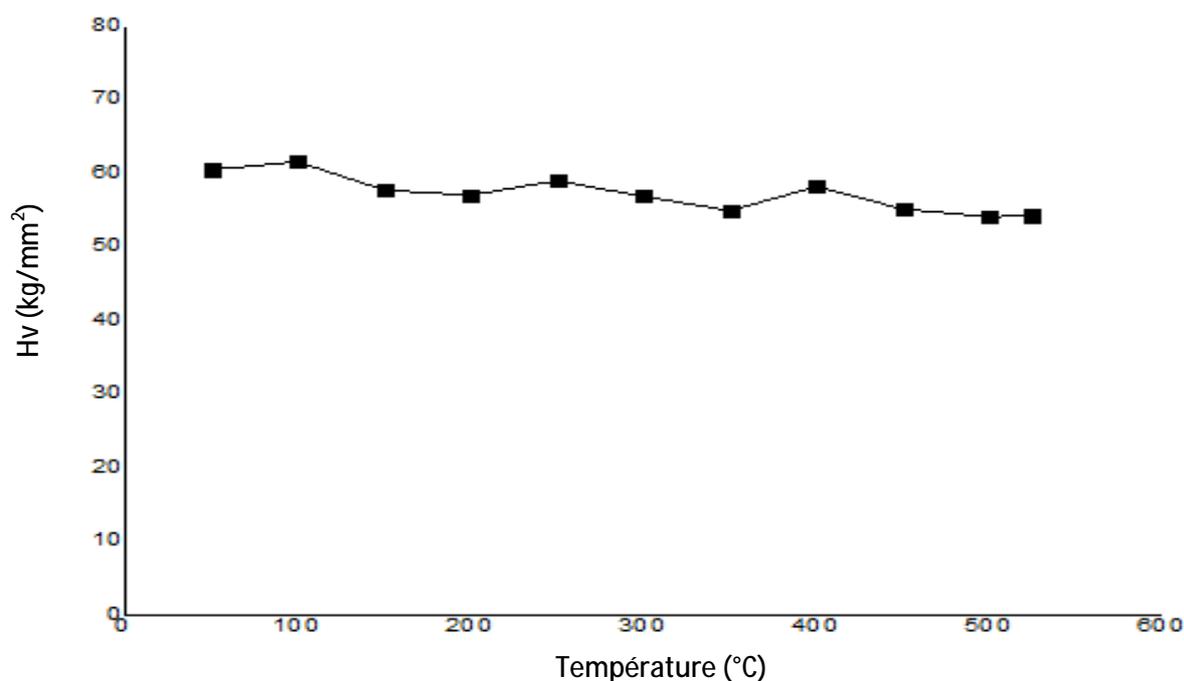


Figure IV. 10 Evolution de la microdureté de l'alliage AZ31 en fonction de la température.

#### IV.4.3 Alliage de magnésium Elektron 675

##### IV.4.3.1 Alliage de magnésium Elektron 675 traité à différentes températures

Figure IV.13 représente la variation de la micro dureté de l'alliage Elektron 675 en fonction de la température. On remarque la présence d'un pic de microdureté aux environs de 200°C. Ce maximum de microdureté peut être attribué à la formation d'une phase durcissant avec une fraction volumique élevée.

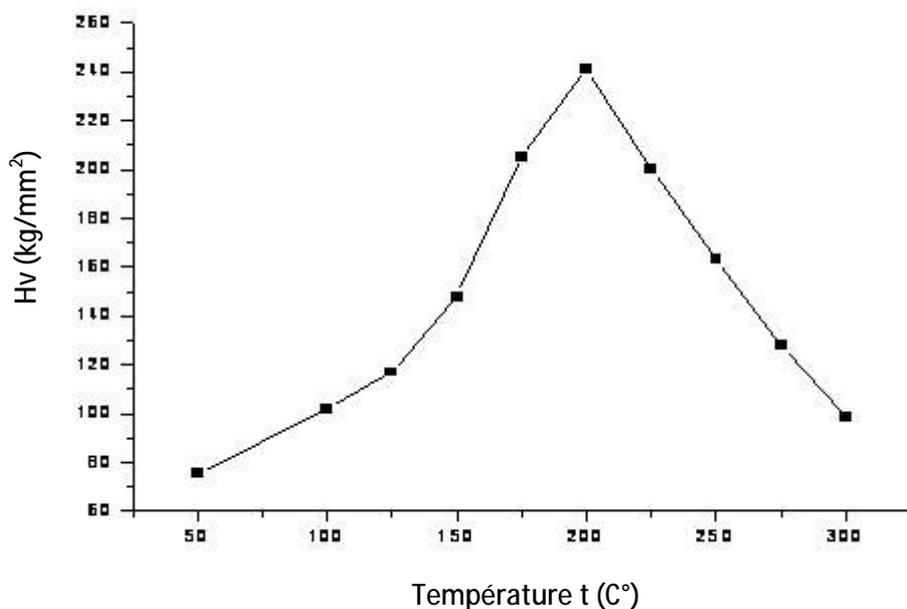


Figure IV. 11 Evolution de la microdureté de l'alliage Elektron 675 en fonction de la température.

#### IV.4.3.2 Alliage de magnésium Elektron 675 vieilli artificiellement à 175°C

Figure IV.14 représente la variation de la microdureté des échantillons de l'alliage Elektron 675, homogénéisés à 525°C pendant 8 heures, trempés et ensuite ils ont subi un vieillissement artificiel à 175 °C, en fonction du temps. Il est important de noter qu'un minimum de microdureté est observé aux environs de 6 heures et qui probablement du à la dissolution de la phase durcissante formée auparavant. Il est aussi clair de la courbe de microdureté qu'un maximum de microdureté est atteint aux environs de 9 heures. Ce pic est attribué à la formation de la phase durcissante. Ce pic est suivi d'une diminution de la microdureté qui attribué à la coalescence des précipités fins déjà formés.

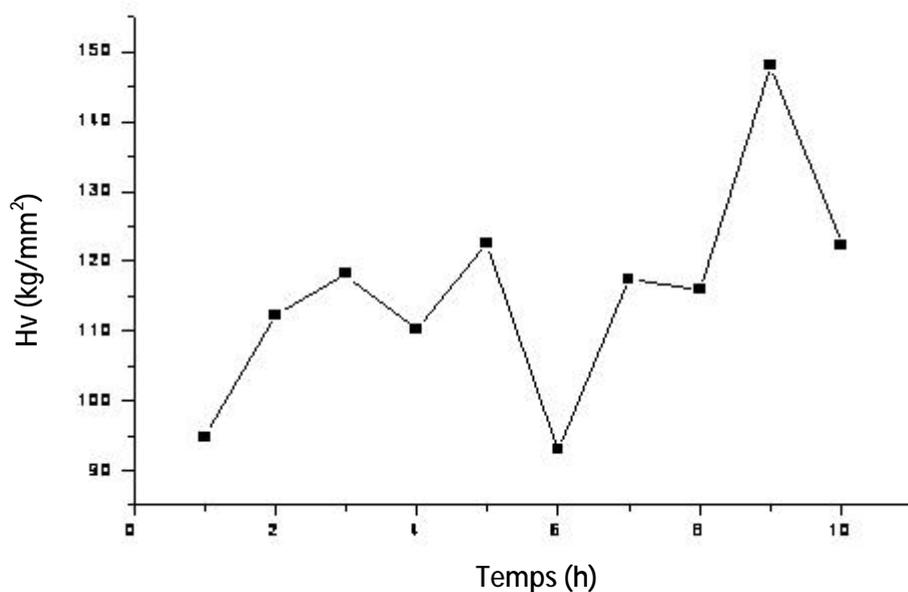


Figure IV.12 Evolution de la microdureté obtenue à partir des échantillons de l'alliage Elektron 675 homogénéisé à 525 °C pendant 8 heures et puis trempé à l'eau suivi d'un vieillissement artificiel à 175°C.

#### IV.4.3.3 Alliage de magnésium Elektron 675 vieilli artificiellement à 200°C

Figure IV.15 représente la variation de la microdureté des échantillons de l'alliage Elektron 675, qui ont subi un traitement d'homogénéisation à 525 °C pendant 8 heures et puis trempés et ensuite ils ont subi un vieillissement artificiel à 200 °C, en fonction du temps. Il est clair que la courbe de microdureté augmente jusqu'à atteindre un pic aux environs de 8 heures. Ce pic est attribué à la formation d'une importante fraction volumique de la phase durcissante. Après cela, on observe une diminution qui attribué a la coalescence des précipités fins déjà formés.

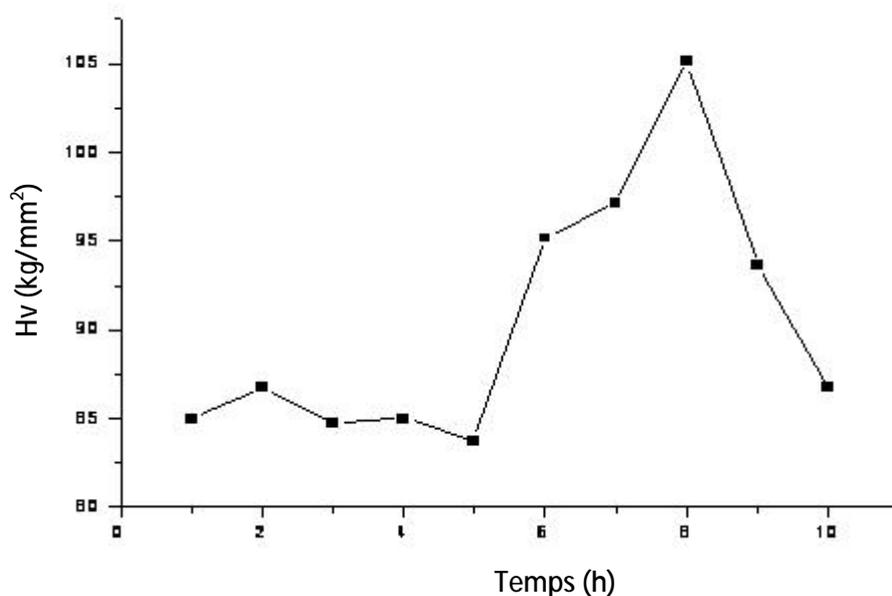


Figure IV.13 Courbe de la microdureté obtenue à partir des échantillons de l'alliage Elektron 675 homogénéisés à 525°C pendant 8 heures, trempés à l'eau et ensuite vieilli artificiellement à 200°C.

#### IV.4.4 Alliage de magnésium WE 43

##### IV.4.4.1 Alliage de magnésium WE43 traité à différentes températures

Figure IV.16 représente la variation de la microdureté de l'alliage WE 43 en fonction de la température. On remarque que la courbe de microdureté reste pratiquement constante jusqu'à atteindre la diminution brusque aux environs de 175 °C. Cette diminution est probablement due à la dissolution des phases présentes. Au-delà de cette température, On remarque une augmentation jusqu'à atteindre un maximum aux environs de 200 °C. Ce pic de microdureté est probablement dû à la formation d'une phase durcissante. Au delà de cette température, la microdureté diminue légèrement et puis elle remonte.

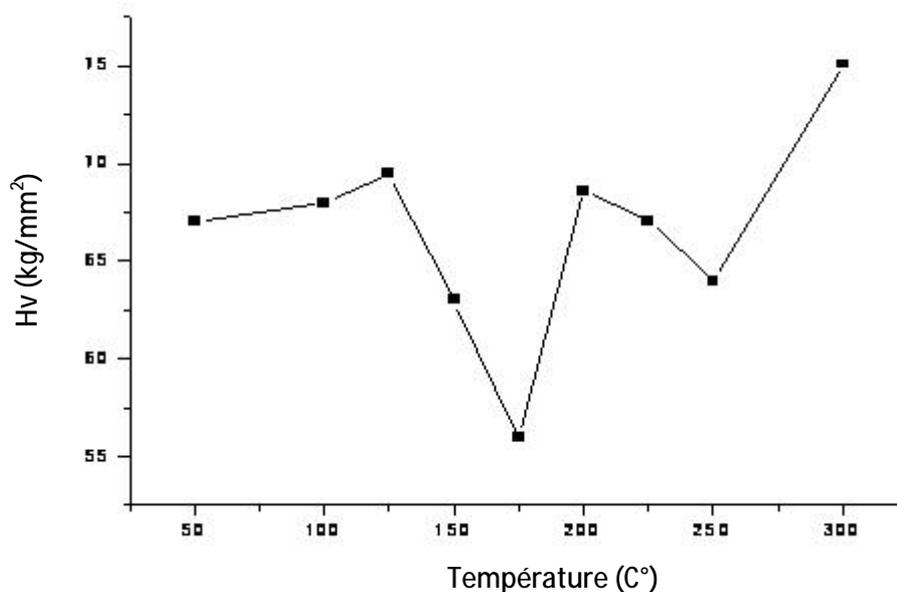


Figure IV. 14 Evolution de la microdureté de l'alliage WE 43 en fonction de la température.

#### IV.4.4.2 Alliage de magnésium WE43 vieilli artificiellement à 175°C

Figure IV.17 représente la variation de la microdureté des échantillons de l'alliage WE43 homogénéisés 540 °C pendant 8 heures, trempés et ensuite ils ont subi un vieillissement artificiel à la température 175 °C. Il est clair que la courbe présente un premier pic de microdureté aux environs de 2 heures. Ce dernier est attribué à la formation d'une phase durcissante. Après cela, la microdureté diminue jusqu'à atteindre un minimum aux voisinages de 4 heures. Ce minimum est probablement dû à la dissolution de la phase durcissante formée auparavant. Ensuite, la microdureté augmente de nouveau jusqu'à atteindre un deuxième pic aux environs de 8 heures. Ce dernier pic de microdureté est attribué à la formation d'une fraction volumique importante d'une phase durcissante. Après cela, on observe une diminution de la microdureté jusqu'à atteindre un minimum aux environs de 9 heures. Ceci est lié à la coalescence des précipités déjà présents.

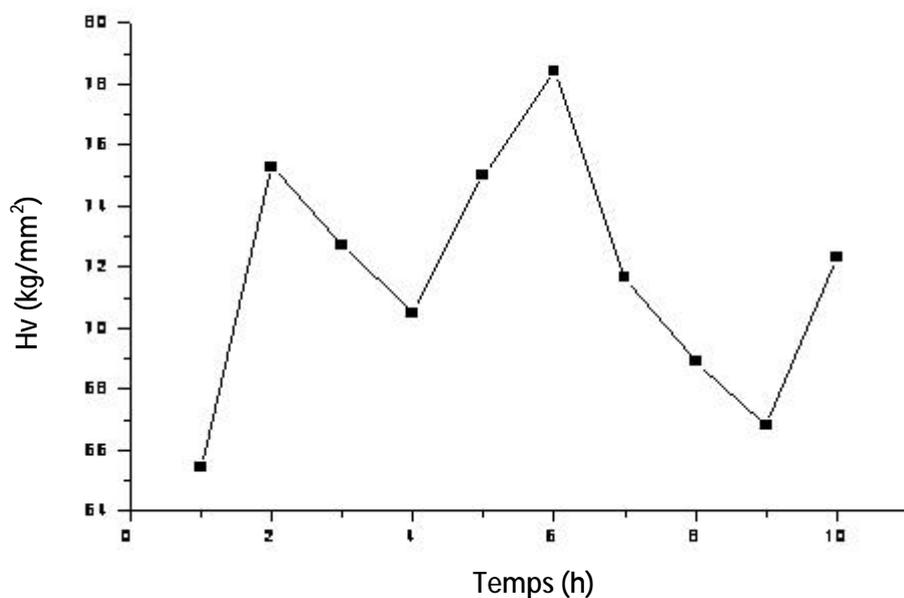


Figure IV.15 Courbe de la microdureté obtenue à partir des échantillons de l'alliage WE43 homogénéisé à 525 °C pendant 8 heures, trempé à l'eau et ensuite suivi d'un vieillissement artificiel à 175°C.

#### IV.4.4.3 Alliage de magnésium WE 43 vieilli artificiellement à 200°C

Figure IV.17 représente la variation de la microdureté des échantillons de l'alliage WE43, homogénéisés 525°C pendant 8 heures, trempés à l'eau et ensuite ils ont subi un vieillissement artificiel à 200 °C, en fonction du temps. Il est clair que la courbe présente un premier pic de microdureté aux environs de 2 heures. Ce qui est probablement due à la formation d'une phase durcissante. Après cela, la courbe atteint un minimum aux voisinages de 6 heures. Ce minimum est attribué à la dissolution de la phase durcissante formée auparavant. Ensuite, la microdureté augmente de nouveau jusqu'à atteindre un deuxième pic aux environs de 8 heures. Ce dernier pic de microdureté est attribué à la formation d'une autre phase durcissante. Ce dernier pic est suivi d'une diminution de la microdureté.

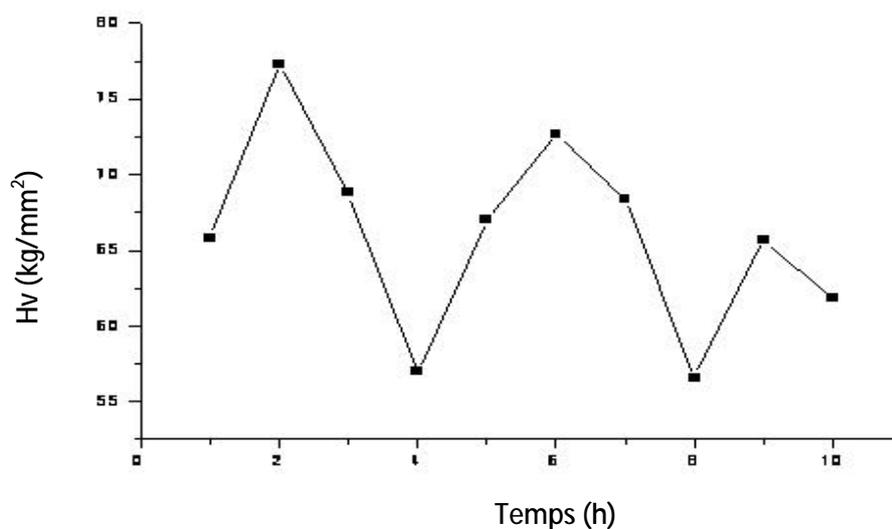


Figure IV.16 Courbe de la microdureté obtenue à partir des échantillons de l'alliage WE 43 homogénéisés à 525°C pendant 8 heures, trempés à l'eau et ensuite suivi d'un vieillissement artificiel à 200°C.

#### IV4-5 Comparaison des résultats de microdureté dans le cas du vieillissement artificiel des alliages

##### IV.4.5.1 Comparaison des résultats de microdureté dans le cas du vieillissement artificiel à 175°C

Figure V.16 montre les courbes de la microdureté des différents échantillons des deux alliages de magnésium Elektron675 et WE43 qui ont été vieillis pendant différents temps de maintien à la température 175°C. La superposition des courbes de microdureté illustre la différence qui existe entre elles. On remarque que les valeurs de la microdureté de l'alliage WE 43 sont légèrement supérieures par comparaison à celles de l'alliage Elektron 675.

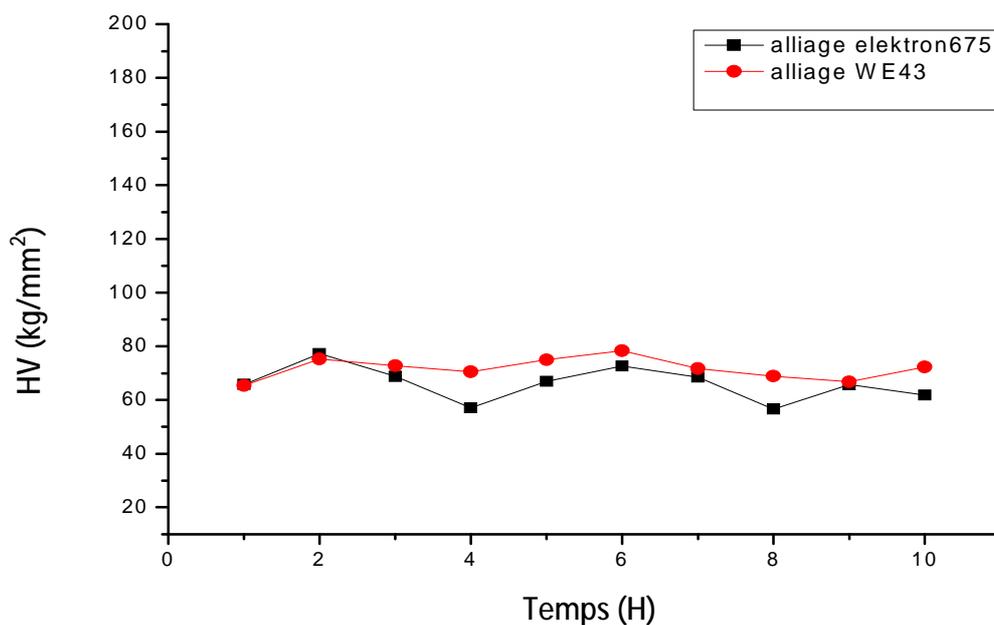


Figure V.17 Superposition des courbes représentant l'évolution de la microdureté des deux alliages Elektron 675 et WE 43 homogénéisés à 525°C pendant 8 h, trempés à l'eau et ensuite vieilli à 200 °C pour différents temps de maintien.

#### IV.4.5.2 Comparaison des résultats de microdureté dans le cas du vieillissement artificiel à 200 °C

Figure V.17 montre les courbes de la microdureté des différents échantillons des deux alliages de magnésium Elektron 675 et WE 43 qui ont été vieilli pendant différents temps de maintien à la température 200°C. La superposition des courbes de microdureté illustre la différence qui existe entre elles. On remarque que les valeurs de la microdureté de l'alliage Elektron 675 sont supérieures par comparaison à celles de l'alliage WE43.

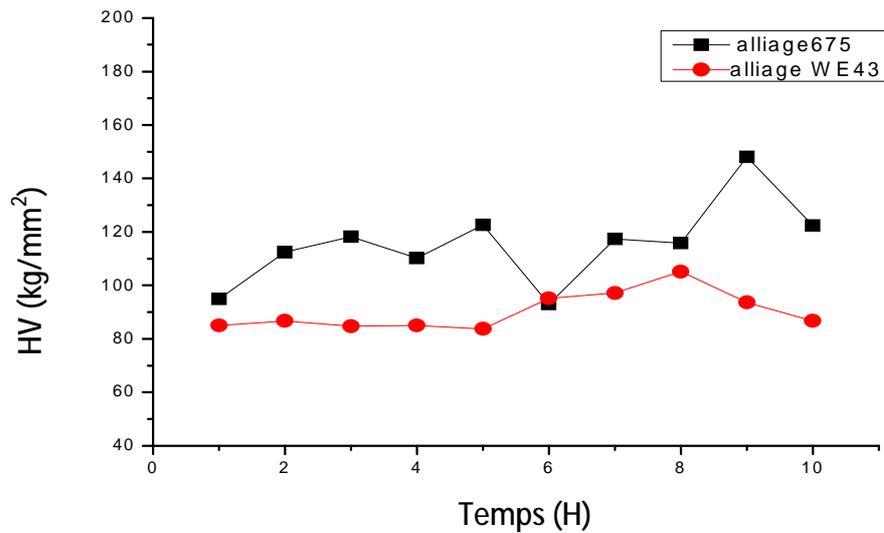


Figure V.18 Superposition des courbes représentant l'évolution de la microdureté des alliages Elektron 675 et WE43 homogénéisés à 525°C pendant 8 h, trempés à l'eau et ensuite vieilli à 200°C pour différents temps de maintien.

#### IV.4.5.3 Comparaison de l'évolution de la microdureté des trois alliages étudiés en fonction de la température

Figure IV.18 représente l'évolution de la microdureté des trois alliages en fonction de la température. On remarque que la microdureté de l'alliage Elektron 675 est supérieure à celles des deux autres alliages.

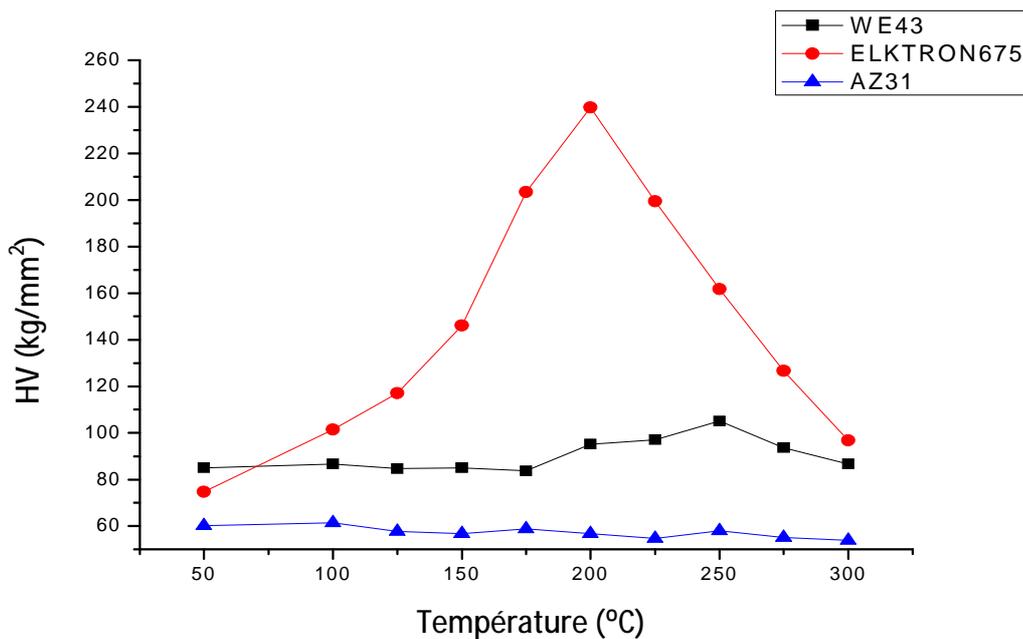


Figure IV.19 Evolution de la microdureté des trois alliages étudiés en fonction de la température.

## Conclusion générale

Notre travail consiste à étudier et caractériser trois alliages de magnésium (AZ31, WE43, ELKTRON 675). Etude de l'effet du vieillissement artificiel sur les propriétés mécaniques de ces alliages. Pour réaliser le présent travail, nous avons utilisé certaines techniques expérimentales telles que la microscopie optique, la diffractions des rayons X, la mesure de la microdureté et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Il est important de noter que notre étude est basée essentiellement sur les analyses thermiques et les mesures de la microdureté des échantillons traités d'une manière isochronique ou isothermique. Les principaux résultats dégagés de cette étude peuvent se récapituler comme suit :

- L'observation au microscope optique concerne plus particulièrement l'étude de l'état structural des échantillons de chaque alliage à l'état de réception. Cette observation permet aussi d'avoir principalement une idée sur la taille des grains et la présence des particules.

- Les résultats de la diffraction des rayons X, montre que la majorité des raies de diffraction des rayons X appartenaient à la matrice  $\alpha$ -magnésium. D'autres raies de faibles intensités ont été attribuées à une autre phase. La technique n'a pas donné de signes de présence d'autres phases, si une phase existe, sa fraction volumique est faible d'être détectée par la présente technique de caractérisation.

- L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) a révélé la présence d'un pic exothermique situé aux environs de 200 °C dans le cas de l'alliage AZ31. Pour l'alliage Elektron 675 on observe deux pics exothermiques situés aux températures 70 et 110 °C. Un autre large exothermique pic allant de 175 jusqu'à 300°C. Concernant l'alliage WE43, les pics exothermiques sont situés aux environs de 60°C et le dernier large pic allant de 150 jusqu'à 300 °C. Il très difficile de les attribués à des réactions de précipitation précises. Concernant les pics endothermiques observés pour tous les échantillons sont attribués à la dissolution des phases formées auparavant.

Les résultats obtenus par la mesure de la microdureté montrent l'évolution des propriétés mécaniques des alliages étudiés en fonction de la température ou du temps.

Les courbes de la microdureté des différents échantillons présentent d'une manière générale une même allure sauf que les valeurs de la microdureté varient d'un échantillon à autre vue l'historique thermique de chacun d'entre eux, et aussi au temps de maturation.

## Références

- [1] Housecroft C. E; Sharpe, A. G. (2008). *Inorganic Chemistry* (3rd ed.). Prentice Hall. pp. 305–306. ISBN 978-0131755536
- [2] Russell Ash, (2005). *The Top 10 of Everything (2006): The Ultimate Book of Lists*. Dk Pub.0-7566-1321-3
- [3] Anthoni J.Floor (2006). " *The chemical composition of seawater*". *seafriends.org.nz*SBN
- [4] *Magnesium. historical information*". *webelements.com*. Retrieved 9 October 2014
- [5] Davy H, " *Electro-chemical researches on the decomposition of the earths; with observations on the metals obtained from the alkaline earths, and on the amalgam procured from ammonia*". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 98: 333–370. Bibcode: 1808RSPT....98 (1808) 333D. doi:10.1098/rstl.1808.0023. JSTOR 107302
- [6] Pascal *Traité de chimie minérale*T.VII P.33 (1932) 134
- [7] King JF89 *Materials science and technology* 23 (2007) 1 :1
- [8] <http://docslide.fr/documents/le-magnesium-et-alliages.html>.
- [9] *Magnesium die casting* ,IMA (1991)
- [10] Made-in-China.com <http://www.made-in-china.com/showroom/yuanlongjason/productdetailIbLESqjdSMRB/China-Magnesium-Alloy-Die-Casting.html>
- [11] Alloys Mg-RE and Their Applications N. Žaludová *WDS'05 Proceedings of Contributed Papers Part III, 643 (2005) 648*,. ISBN 80-86732-59-2 © MATFYZPRESS
- [12] Siobhan Fleming , *An Overview of Magnesium based Alloys for Aerospace and Automotive Applications* (2012)
- [13] *Die cast Magnesium Alloys,Norsk Hydro Magnesium* ,(1995)
- [13] Christine Ockrent et comte de Marenches, *Dans le secret des princes*, Stock, (1986) p. 193
- [14] Kurz W, Mercier J.P and Zambelli G, *Introduction à la Science Des Matériaux*, 2eme édition, Presse Polytechnique et universitaires Romandes. Suisse (Lausanne,1995).191.
- [15] Siobhan Fleming, *An Overview of Magnesium based Alloys for Aerospace and Automotive Applications* (2012).
- [16] Hort N, Huang Y and Kainer K.U, *Advanced Engineering Materials*, 8 (4) (2006) 235.
- [17] Mendis CL, Bettels CJ, Gibson MA, Goresse S and Hutchinson, *Philosophical Magazine*, 86 (7) (2006) 443.
- [18] Levi G, Avraham S, Zilberov A and Bamberger M, *Acta Materialia* 54 (2006) 523.
- [19] Oh J.C, Ohkubo T, Mukai T and Hono K, *Scripta Materialia*, 53 (2005) 675.

- [20] Papon P, Leblond J and Meijer PHE, (2006), *The Physics of Phase Transitions- Concepts and Applications*, 2nd ed., Springer, Netherlands
- [21] Clark J.B. (1968), *Acta Metallurgica*, 16 (1998) 141
- [22] Suzuki A, Saddock ND, TerBush JR, Powell BR, Jones JW and [2.1] Pollock TM. (2007), *Magnesium Technology*, TMS.
- [23] Celotto S. (2000), *Acta Materialia*, 48 (2000) 1775.
- [24] Dahl A.K, Lee Y.C, Nave M.De, Schaffer P.L, and StJohn D.H, " *Development of the As -Cast Microstructure in Magnesium-Aluminum Alloys*", *Journal of Light Metals*, 2001, pp. 61
- [25] Handbook Committee, *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, (1992).
- [26] Raynor G.V, *The Physical Metallurgy of Magnesium and its Alloys*. New York: Pergamon Press,
- [27] Polmear I.J, "Magnesium Alloys and Applications", *Materials Science and Technology*, , 10 (1994) pp. 1 -16
- [28] Avedesian M.M, Baker H, Eds., *Magnesium & Magnesium Alloys*, ASM International, (1999).
- [29] Nayeb-Hashemi A.A and Clark J.B (1988), *Alloy Phase Diagrams*, ASM Metals Handbook, (Vol 3).
- [30] Westbrook J.H. (1967), *Intermetallic Compounds*, Wiley, NewYork, NY, USA.
- [31] Hassen P, *Physical Metallurgy*, 3rd ed (1996), Cambridge University Press, UK.
- [32] Nie J.F and Muddle B.C, *Scripta Materialia*, 37 (10) (1997)1475.
- [33] *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, and *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 6 (3) (1988).
- [33] Doctor : Lining JIN, *Thèse en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor (2012)*  
THERMODYNAMIC MODELING OF ALUMINUM-MAGNESIUM-RARE EARTH SYSTEMS.
- [34] Christine Ockrent et comte de Marenches, *Dans le secret des princes*, Stock, (1986) p. 193
- [36] Rokhlin L.L., *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals : Structure and Properties*. (2003), London: Taylor & Francis.
- [37] Mordike B.L, *Development of Highly Creep Resistant Magnesium Alloys*. (2001) Switzerland: Elsevier.
- [38] Nie J.F, Xiao X.L, Luo C.P and Muddle B.C, *Characterisation of Precipitate Phases in Magnesium Alloys Using Electron Microdiffraction*. *Micron*,. 32 (8) (2001) 857.
- [39] Agnew S.R. and Duygulu O, *Plastic Anisotropy and the Role of Non-Basal Slip in Magnesium Alloy AZ31b*. *International Journal of Plasticity*,. 21 (6) (2005) 1161.
- [40] Li D.H, Dong J, Zeng X.Q, Lu C, and Ding W.J, *Characterization of  $\beta$ ' Precipitate Phase in a Mg-Dy-Gd-Nd Alloy*. *Materials Characterization*,. 58 (2007) 1025.
- [41] Nie J.F. and Muddle B.C, *Precipitation in Magnesium Alloy WE54 During Isothermal Ageing at*

250 °C. *Scripta Materialia*,. 40(10) (1999) 1089.

- [42] Lorimer G, Azari-Khosroshahi R, and Ahmed M, *Precipitation Reactions in Two Magnesium Alloys Containing Rare Earths*. Japan Institute of Metals, Proceedings, (Jimic-3) 12, Pts 1 and 2, (1999) p. 185.
- [43] Pike T.J and Noble B, *Formation and Structure of Precipitates in a Dilute Magnesium-Neodymium Alloy*. *Journal of the Less-Common Metals*,. 30 (1) (1973) 63.
- [44] Hisa M, Barry J.C, and Dunlop G.L., *Precipitation During Age Hardening of Mg Rare Earth Alloys*. *Proceedings of the Third International Magnesium Conference*, ed. Lorimer G.W. (1997).
- [45] Karimzadeh H. *The Microstructure and Mechanical Properties of Some Magnesium Alloys Containing Yttrium and Heavy Rare Earths, [Electronic Resource]*. (1985).
- [46] Mizer D and Peters B.C, *Study of Precipitation at Elevated-Temperatures in a Mg-8.7% Y Alloy*, *Metallurgical Transactions*,. 3 (12) (1972) 3262.
- [47] Agh08. E. Aghion, Y. Gueta, N. Moscovitch, B. Bronfin, *Journal of Materials Science*, 43(14):4870 (2008).
- [48] Vos88. P. Vostry, I. Stulikova, B. Smola, M. Cieslar, B. Mordike, *Zeitschrift fur metallkunde*, 79(5):340 (1988).
- [49] Smo04b. H. Smola, I. Stulikova, *Kovove Materialy-metallic Materials*, 42(5):301 (2004).
- [50] Nishijima M, Yubuta K and Hiraga K *Mater. Trans.*, (2007),vol. 48, pp. 84–87.
- [51] Karimzadeh H, Ph.D. *Dissertation*, The University of Manchester, Manchester, U.K., (1985).
- [52] Antion C, Donnadiou P, Perrard F, Deschamps A, Tassin C and Pisch A: *Acta Mater*, (2003), vol. 51, pp. 5335–48.
- [53] Andrew W, *Developing a Viable Process Window for Alloys Based on the Mg-Zn-Nd-Y System Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy* February (2014)
- [54] Nie J.F and Muddle B.C: *Acta Mater*, (2000), vol. 48, pp. 1691.
- [55] App03a. P. J. Apps, H. Karimzadeh, J. F. King, G. W. Lorimer, *Scripta Materialia*, 48(5):475(2003).
- [56] Lor99. G. Lorimer, R. Azari-Khosroshahi, M. Ahmed, in *Japan Institute Of Metals, Proceedings, (jimic-3), Pts 1 And 2 - Solid - Solid Phase Transformations*, edited by M.Koiwa, K. Otsuka, T. Miyazaki, volume 12, pp. 185–192, Japan Inst Metals, 1999.
- [57] Antion C, Donnadiou P, Tassin C and Pisch A: *Phil. Mag*,(2006), vol. 86, pp. 2797

- 
- [58] Nie J.F *Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys* The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International (2012).
- [59] Nave M.D, Dahle A.K and StJohn D.H, *The Role of Zinc in the Eutectic Solidification of Magnesium-Aluminum-Zinc Alloys*, Magnesium Technology (2000), TMS, pp. 243-250
- [60] Furuya H, Matunaga S and Kogizo N, *Requirements and Feasibility of Magnesium Alloys for Aerospace Applications*, in *Magnesium Alloys 2003, Pts 1 and 2*, Kojima Y, et al, Editors. (2003). p261
- [61] Mordike B.L, *Creep-Resistant Magnesium Alloys*. Materials Science and Engineering A, (2002). 324(1-2): p. 103-12.
- [62] Xie Y, Zhang Y and Chen R.S, Han EH (2009) Acta Metall Sin45(11):1396.
- [63] Guldberg S, Ryum N (2000) Mater Sci Eng A 289:143
- [64] SHA Ming-hong, SHI Guo-dong, WANG Yu, QIAO Jun, Trans. NonferrousMet. Soc. China, 20 (2010) 571.

# Etude et caractérisation de certains alliages de magnésium

## Résumé

Le magnésium est l'élément le plus léger des métaux utilisés pour les alliages de structure. Les alliages de magnésium sont caractérisés par une faible densité et de propriétés mécaniques acceptables. Principalement pour ces raisons, les alliages de magnésium ont une large application dans les industries des automobiles et aéronautique.

Ce mémoire a pour objectif d'étudier et caractériser trois alliages de magnésium en de mieux comprendre leurs comportement vis-à-vis l'effet le vieillissement artificiel sur les propriétés mécaniques de ces alliages.

Pour la caractérisation de ces échantillons nous avons utilisé différentes techniques expérimentales telles que la microscopie optique, la diffraction des rayons X, mesure de la microdureté et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

La caractérisation structurale par la diffraction des rayons X révèle la présence d'une phase en plus de la matrice  $\alpha$ -magnésium. La technique n'a pas donné de signes de présence d'autres phases, si une phase existe, sa fraction volumique est faible d'être détectée.

La microstructure des alliages a été caractérisée par la microscopie optique qui confirme une présence importante de précipité et le raffinement des grains.

Les mesures de la microdureté montrent ont montré l'évolution des propriétés mécaniques des alliages étudiés en fonction de la température ou en fonction du temps.

L'étude calorimétrie différentielle à balayage nous a u montrer les transformations de phases de la séquence de précipitation dans les alliages étudiés.

**Mots clés :** alliages Mg, DSC, précipitation, Alliages légers, industries automobile et aéronautique.

## **Study and characterization of some magnesium alloys**

### **Abstract**

Magnesium is the lightest metal element used for the structural alloys. Magnesium alloys are characterized by low density and acceptable mechanical properties. Primarily for these reasons, the magnesium alloys have a wide application in the automobile and aircraft industries.

This thesis aims to investigate and characterize three magnesium alloys to better understand their behavior concerning the artificial aging effect on the mechanical properties of these alloys.

For the characterization of these samples we used various experimental techniques such as optical microscopy, X-ray diffraction, microhardness measurements and the differential scanning calorimetry (DSC).

Structural characterization by X-ray diffraction revealed the presence of a phase in addition to the  $\alpha$ -magnesium matrix. The technique did not provide proof of the presence of other phases, if one phase exists; its volume fraction is low to be detected.

The microhardness measurements show showed the evolution of the mechanical properties of the alloys studied as a function of temperature or as a function of time.

Differential scanning calorimetric study shows the reactions of phases transformation of the precipitation sequence in the studied alloys.

**Key words:** Mg-alloys, DSC, precipitation, light alloys and automobile and aircraft industries.

# دراسة وتوصيف بعض سبائك المغنيزيوم

## ملخص :

إن المغنيزيوم هو أخف العناصر المعدنية المستخدمة في السبائك الهيكلية. تتميز سبائك المغنيزيوم منخفضة الكثافة والخواص الميكانيكية مقبولة. في المقام الأول لهذه الأسباب، سبائك المغنيزيوم لها تطبيق واسع في مجال صناعة السيارات والطائرات.

وتهدف هذه الأطروحة للدراسة وتوصيف ثلاث سبائك من المغنيزيوم وهذا من أجل فهم أفضل لهم وجها لوجه مع السلوك الاصطناعي تأثير التقادم على الخواص الميكانيكية لهذه السبائك. ولتوصيف هذه العينات استخدمنا تقنيات تجريبية مختلفة مثل المجهر الضوئي، حيود الأشعة السينية، وقياس الصلادة ومقياس الماسح الحراري التفاضلي (DSC).

إن توصيف السبائك بتنمية حيود الأشعة السينية كشفت وجود طور بالإضافة إلى الطور الأم المغنيزيوم  $\alpha$ . وإن معلومات التقنية لم تقدم دليلا على وجود أطوار أخرى، ففي حالة وجود هذه الأطوار؛ فإن هذه التقنية لم تحس بوجودها لضعف تركيزها.

إن قياسات الصلادة تظهر تطور الخواص الميكانيكية للسبائك المدروسة مع تغير درجة الحرارة أو بتغير الزمن.

إن جهاز الماسح الحراري التفاضلي سمح بمعرفة التحولات الطورية التي حدثت داخل السبائك المدروسة.

الكلمات الدالة : سبائك المغنيزيوم، جهاز الماسح الحراري التفاضلي، الترسيب، السبائك الخفيفة و صناعة السيارات والطائرات.