UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Grenoble

Spécialité : « Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie »

Présentée par
Souad BENRHAIEM

Directeur de thèse : **Patricia DONNADIEU**
Co-directeur de thèse : **Jean Jacques BLANDIN**

Préparée au sein du **Laboratoire SIMAP**
Dans l'École Doctorale **IMEP2**

Composites eutectiques et hypo-eutectiques Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$: microstructures et comportement mécanique à l'ambiante et à chaud

Thèse soutenue publiquement le 29 Avril 2014,
devant le jury composé de :

M. Abdelkrim REDJAIMIA
Professeur, INP Lorraine, Rapporteur

M. Guy DIRRAS
Professeur, Université Paris 13, Rapporteur

M. Jean-Marc PELLETIER
Professeur, INSA Lyon, examinateur

M. Marc BLETRY
Maitre de conférences, Université Paris 12, examinateur

Mme. Patricia DONNADIEU
Directeur de recherche, CNRS, examinateur

M. Jean Jacques BLANDIN
Directeur de recherche, CNRS, examinateur

Mme. Catherine TASSIN
Maitre de conférences, INP Grenoble, examinateur

Présentation générale 5

Chapitre 1 : Les phases métalliques complexes et leurs composites 7

1.1 Phases métalliques complexes 7

1.2 Des composites à phases métalliques complexes 19

Chapitre 2 : Composites à base de Magnésium et phases métalliques complexes 29

2.1 Alliages de magnésium et composites 29

2.2 Le système Mg-Al 34

Chapitre 3 : Elaboration d'une série de composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ à fraction volumique variable 39

3.1 Démarche pour une élaboration contrôlée des composites visés 39

3.2 Caractérisation de la série des composites 44

3.3 Caractérisation de quelques propriétés des composites élaborés 55

Chapitre 4 : Comportement mécanique en compression uniaxiale à température ambiante 59

4.1 Résultats 59

4.2 Interprétation et discussion 71

Chapitre 5 : Déformation à haute température: comportement macroscopique, microstructures et mécanismes 77

5.1 Comportement mécanique à haute température 77

5.2 Etude microstructurale des échantillons déformés 82

5.3 Discussion 94

Chapitre 6 : Discussion générale 101

Conclusion et perspectives 107

Annexes 109

Présentation générale

La thèse présentée dans ce manuscrit s'inscrit dans un double contexte : d'une part, l'étude des phases métalliques complexes dont les quasicristaux sont les structures les plus connues ; d'autre part, l'étude des comportements mécaniques et le design des microstructures en vue d'une optimisation des propriétés. Le sujet concerne les composites *in situ* formés d'un alliage simple et d'une phase métallique complexe. Parmi les composites à matrice métallique, ceux contenant des phases métalliques complexes sont assez peu répandus. Parmi ceux-ci, les composites *in situ*, c'est-à-dire ceux où la phase métallique complexe se forme soit au cours de la solidification soit par transformation de phases à l'état solide, sont assez peu nombreux et ne sont apparus comme une voie intéressante qu'au cours des dernières années. La thèse qui s'est déroulée au laboratoire SIMAP repose sur les compétences du laboratoire, notamment celles des groupes PM et GPM2. Grâce aux moyens d'élaboration du laboratoire, nous avons pu disposer d'un ensemble nouveau de composites *in situ* et avoir une série de composites à fraction variable de phase métallique complexe. Sur ces nouveaux composites, nous avons conduit une étude principalement orientée vers le comportement mécanique à l'ambiante et à chaud ainsi que sur la compréhension des mécanismes de déformation associés.

Le choix du système a été défini en fonction de plusieurs aspects : une élaboration possible au laboratoire, un système présentant un mélange eutectique alliage simple/phase métallique complexe enfin un système à base de métaux courants. Dans cette optique, nous avons sélectionné le système Mg–Al et plus particulièrement les alliages eutectiques et hypo-eutectiques Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, étant une phase métallique complexe certes mais à structure atomique relativement simple.

La thèse comporte à la fois un travail d'élaboration contrôlée des alliages Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ afin d'obtenir une série de composites, une étude du comportement mécanique à l'ambiante et à chaud des composites associée à une étude microstructurale visant à comprendre les mécanismes de déformation impliqués. Au cours de cette thèse, compte tenu de la nouveauté du sujet, nous avons mis l'accent sur le point de vue académique en vue de tirer de la compréhension de ce système des informations pertinentes pour des systèmes analogues. Il n'entrait pas dans les objectifs de la thèse de considérer les applications possibles des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

Enfin il est utile de préciser que le manuscrit commence par une présentation relativement longue des phases métalliques complexes afin d'en souligner les différences structurales par rapport aux alliages simples et de faire comprendre le potentiel qu'elles peuvent représenter notamment pour l'élaboration de nouveaux composites. Ceci étant, il est apparu au fil de la thèse que seuls certains aspects des phases métalliques complexes intervenaient dans le comportement des composites, c'est pourquoi beaucoup d'aspects structuraux des phases métalliques complexes présentés en début de manuscrit ne se retrouveront pas au centre des interprétations proposées. Il a cependant paru nécessaire d'en faire la présentation en début de ce manuscrit

Chapitre 1 : Les phases métalliques complexes et leurs composites

1.1 Phases métalliques complexes

1.1.1 Quelques définitions et exemples

Le terme de phases métalliques complexes recouvre plusieurs grandes familles d'alliages dont les structures sont caractérisées par un ordre local tétraédrique. Parmi ces phases, les plus spectaculaires sont les quasicristaux découverts par Shetchman *et al* en 1984 dont la structure ne présente pas de périodicité mais un ordre à longue distance caractérisé par des diagrammes de diffraction à symétrie d'ordre 5 (figure 1.1a).

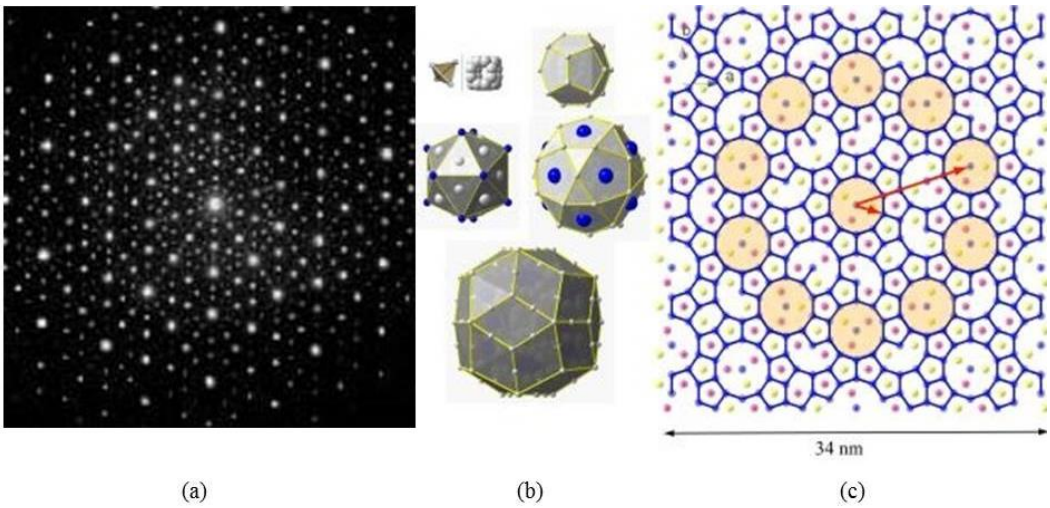


Figure 1.1: a) Diagramme de diffraction d'un quasicristal suivant l'axe de symétrie d'ordre 5. b) arrangements atomiques locaux dans un modèle atomique d'un quasicristal. c) assemblage quasi-périodique des unités structurales [1].

On peut aussi voir les quascristaux comme l'arrangement d'atomes sur la base d'un empilement local tétraédrique qui conduit par addition de couches successives à des amas icosaédriques, dodécaédrique, etc. (figure 1.1b). Dans un quasicristal, ces motifs atomiques de grande taille s'organisent de façon hiérarchique autour d'un amas comme le schématise la figure 1.1c. Il est aussi possible que ces motifs s'organisent selon un réseau périodique. Dans le formalisme des quasicristaux, la structure est alors appelée une phase approximante du quasicristal. Il s'agit de cristaux à grand paramètre de maille (souvent supérieure à 1 nm) donc de structure périodique qui sont proches d'un quasicristal en composition et en ordre local jusqu'à une échelle nanométrique. Cette proximité a dans un premier temps donné lieu à de nombreuses études cherchant à identifier des aspects spécifiques différenciant le comportement du quasicristal de ses approximants. Qu'ils s'agissent des propriétés électroniques,

magnétiques ou mécaniques, lorsque la disponibilité en échantillon a permis la comparaison entre approximants et quasicristaux, les différences de comportement se sont avérées assez faibles et pouvaient aussi bien provenir de l'écart de composition chimique entre quasicristal et approximant. C'est pourquoi les études se sont naturellement élargies des quasicristaux aux phases métalliques complexes (en anglais Complex Metallic Alloys, CMA).

Les phases métalliques complexes désignent les quasicristaux, leurs phases approximantes mais aussi un ensemble de phases intermétalliques connues des métallurgistes bien avant la découverte des quasicristaux et appelées phases de Frank-Kasper [2] ou phases TCP (Topologically Closed Packed) [3] par référence à des articles fondamentaux sur ces systèmes. Comme on le verra par la suite, ces phases étant très fragiles, elles ont rarement été recherchées pour elles-mêmes. Elles ont souvent été identifiées dans le cours de l'étude systématique de diagrammes de phase. Par exemple le diagramme de phase Mg-Al, présente plusieurs phases métalliques complexes[1]: β–Al_3Mg_2 à la structure cubique face centrée de paramètre de maille 28 Å et 1080 atomes/maille, la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ à la structure cubique centrée de paramètre de maille 10 Å et 58 atomes/maille, ε-$Mg_{23}Al_{30}$ à la structure rhomboédrique de paramètre de maille (en hexagonal) a = 12 Å, c = 21 Å, 10 Å et 159 atomes/maille. Ces phases métalliques complexes sont aussi bien connues des métallurgistes parce qu'elles apparaissent comme seconde phase au cours des traitements thermiques d'alliages d'intérêt industriel. Par exemple dans le système Fe-Cr-Mo, il existe une phase σ (structure quadratique a = 8.9 Å, c = 4.7 Å) à 30 atomes par maille ; une phase χ (structure cubique a = 8.9 Å) à 58 atomes par maille qui est d'ailleurs une isostructure[2] de la phase α–Mn comme la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

Dans les alliages intermétalliques, il existe ainsi des milliers de phases métalliques complexes. Les structures types les plus connues sont les phases de Laves (du nom du chimiste qui les a découvertes) qui se répartissent en trois structures types: la structure type C15 $MgCu_2$ (C15) qui est cubique et deux structures hexagonales : C14 $MgZn_2$ et C36 $MgNi_2$. Ces 3 structures peuvent se construire par des alternances d'empilement des couches identiques à la façon des structures simples cfc et hc (figure 1.2). Ces phases de Laves peuvent sembler relativement simples par leur composition AB_2, leurs paramètres de maille (~1nm) et leurs nombres d'atomes par maille (12 pour C14, 24 pour C15). Si elles peuvent se décrire en séquence d'empilement simple (figure 1.2a), elles possèdent néanmoins un ordre local tétraédrique qui conduit à des environnements locaux icosaédriques qui les distinguent des structures simples. Par exemple dans la phase de Laves cubique C15, on trouve bien des

[1] *Les informations cristallographiques citées dans ce document sont issues de la base de données P.Villars, K. Cenzual, Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM), Release 2009/10, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.*

[2] *Pour simplifier la description des structures, les cristallographes utilisent des structures types qui donnent le groupe d'espace, le nombre et la position des atomes dans la maille indépendamment de la composition et du paramètre de maille. Les phases correspondant à une même structure type sont dites isostructures ou isostructurales. Une structure type est désignée par un de ces représentants. Les structures types des phases métalliques complexes ont la particularité de correspondre à un grand nombre de composés. Par exemple, 1400 intermétalliques de composition différente présente une structure type C14-$MgZn_2$.*

environnements locaux décrits par un icosaèdre ou un polyèdre voisin d'un icosaèdre (figure 1.2b). Pour la phase de Laves hexagonale C14, 8 atomes des 12 atomes de la maille sont dans des environnements décrits par un icosaèdre [4]. D'ailleurs, il suffit de regarder la structure C14 selon une direction [11-20] (figure 1.2c) pour reconnaître des pentagones avec un atome au centre (soit la projection d'un icosaèdre).

Si les phases de Laves sont les plus connues car les plus fréquentes en métallurgie et les plus faciles à se représenter, de nombreuses phases complexes ont été identifiées dans les alliages à base d'aluminium ou à base de magnésium : par exemple $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$, Al_5Li_3Cu (162 atomes/maille) mais aussi des phases présentant de très grandes mailles comme la phase $\beta-Al_3Mg_2$ (1080 atomes/ maille) voire des mailles géantes à plusieurs milliers d'atomes dans le système AlCuTa [5]. L'existence de maille géante indique que, dans les phases métalliques complexes, la caractéristique dominante est le motif atomique et son organisation locale plutôt que la périodicité.

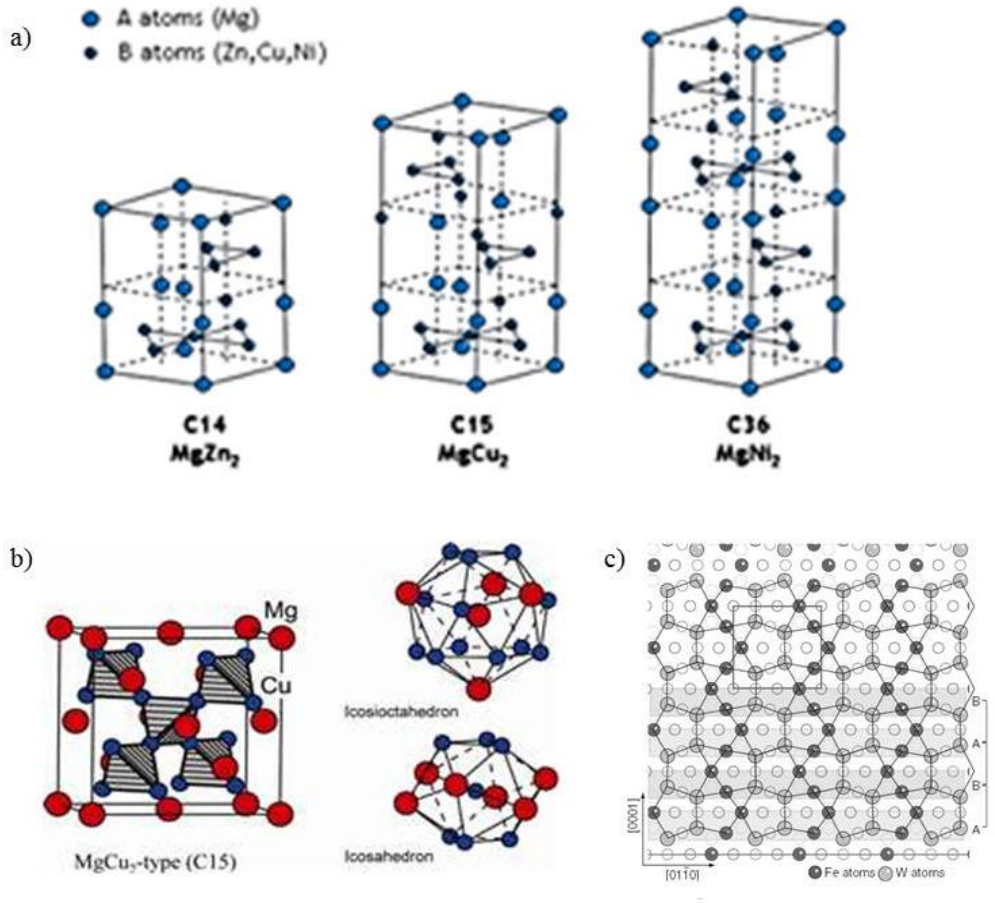


Figure 1. 2 : Phases de Laves et motifs icosaédriques. a) empilement des atomes dans les phases de Laves (C14, C15, C36). b) Phase de Laves C15 et ses différents ordres locaux : un icosaèdre et un polyèdre dérivé de l'icosaèdre. c) Phase de Laves C14 : projection dans la direction [11-20] montrant des motifs pentagonaux [6].

Enfin, dans la famille des phases métalliques complexes, peuvent également entrer les amorphes métalliques. Les premiers amorphes métalliques ont été synthétisés dans les années 1960 par trempe ultrarapide d'alliages métalliques. Ces premiers amorphes étaient obtenus sous forme de rubans ultraminces. Dans les années 1990-2000, une recherche intensive sur la composition des alliages a permis d'élaborer des alliages métalliques amorphes sous forme massive. D'un point de vue structural, l'absence d'une organisation rend ces amorphes plus difficile à étudier finement que les phases ordonnées. Cependant les premières analyses structurales ont montré que l'environnement local de nombreux atomes dans les amorphes métalliques en rubans pouvait être icosaédrique [7]. Des études plus poussées en diffraction de neutrons ont confirmé que les amorphes métalliques massifs pouvaient présenter aussi un ordre local icosaédrique [8] (soit un environnement local tétraédrique comme dans les quasicristaux et autres phases métalliques complexes).

1.1.2 Pourquoi existe-t-il des phases complexes ?

L'existence de milliers de structures complexes correspondant aussi bien à des alliages intermétalliques multiéléments qu'à des corps purs (par exemple le β–W de structure type A15 ou le Manganèse (cubique, a= 8Å, 58 atomes/maille)) conduit à se demander pourquoi de telles phases se forment au lieu de structures cristallines simples de structure hc, bcc, cfc à quelques atomes par maille. La discussion sur les liquides sur-refroidis par F.C. Frank [9] fournit une réponse à cette question. Il faut souligner que cette approche qualitative bien qu'ancienne et concernant des liquides monoatomiques garde toute sa pertinence. Elle a été confirmée en bonne partie par la suite avec des calculs dans un potentiel de Lennard-Jones [10] ou des calculs atomistiques [11], [12] plus réalistes dans des systèmes métalliques binaires.

Frank considère un alliage métallique sur-refroidi comme un solide formé d'un ensemble de sphères exerçant entre elles des forces que l'on peut décrire par un potentiel de Lennard-Jones [10]. La portée des interactions étant essentiellement aux premiers voisins, si on considère un petit agrégat d'atomes son minimum d'énergie correspondra au maximum d'atomes à la plus courte distance possible. Cette compacité maximum locale est obtenue pour un icosaèdre (0.83). Cette compacité est plus élevée que la valeur 0.74 réalisée dans les structures hexagonale compacte ou cubique faces centrées mais elle a un inconvénient majeur. En effet, il est impossible de construire une structure dont tous les atomes ont un environnement icosaédrique. On retrouve ici à 3 dimensions le problème à 2 dimensions du pavage impossible du plan par des pentagones. La symétrie 5 qui caractérise l'icosaèdre comme le pentagone est incompatible avec la symétrie de translation. En conséquence, si l'environnement icosaédrique est la solution la plus compacte localement, elle ne permet pas de construire une structure qui serait plus compacte que l'hexagonale compacte et le cubique à faces centrées. Dans son étude des liquides sur-refroidis, Frank proposait que, dans un état métastable comme celui du liquide sur refroidi, il existerait des amas locaux ayant cette structure icosaédrique ce qui a été confirmé expérimentalement par la suite [13], [14].

A la suite du travail initial de Frank signalant le lien entre ordre icosaédrique et état métastable des liquides sur-refroidis (1952), Frank et Kasper (1958) ont montré que cet ordre icosaédrique explique

aussi l'existence des phases métalliques complexes. Frank et Kasper se sont basés sur les caractéristiques communes qui se dégagent des structures de nombreuses phases intermétalliques complexes qui ont été établies par plusieurs groupes de cristallographes dans les années 1950. Le titre de l'article de Frank et Kasper « Complex alloy structures regarded as sphere packings» indique bien la démarche des auteurs : il s'agit de considérer les phases intermétalliques comme un empilement de sphères pour en déduire des propriétés générales.

Frank et Kasper notent que les phases métalliques complexes sont souvent des alliages binaires ou ternaires dont les atomes ont des rayons proches (écart ~ 20%). Ensuite ils font remarquer que les polyèdres de coordinance déterminés par les cristallographes, sont caractérisés par des coordinances limitées à quelques valeurs : Z=12, 14, 15 ou 16. Ces polyèdres (figure 1.3) ont la caractéristique d'être triangulés, ce qui signifie que l'atome central relié aux 3 atomes d'un triangle sur le polyèdre forme un tétraèdre. Cet ordre local tétraédrique est cohérent avec l'ordre icosaédrique puisqu'un icosaèdre (Z=12) peut se voir comme un ensemble de tétraèdres accolés par leurs arêtes.

A partir de cette remarque sur l'ordre local tétraédrique et en utilisant des notions de base de la topologie des polyèdres, Frank et Kasper ont démontré que les seuls environnements locaux capables de réaliser l'ordre local tétraédrique étaient les polyèdres de coordinance Z=12, 14, 15 ou 16. Comme il s'agit des coordinances observées expérimentalement dans les phases complexes, cela montre que l'ordre local tétraédrique est bien la propriété clé qui gouverne ces structures. Dans ces phases, la coordinance pouvant prendre d'autres valeurs que 12, il n'y a pas d'objection à construire une structure à 3 dimensions. Par ailleurs la présence des polyèdres de différents Z permet de s'adapter à des systèmes intermétalliques présentant des écarts de rayons atomiques. Ainsi il est attendu que les atomes les plus gros occupent des sites Z=16, les plus petits des sites Z=12. Pour insister sur la compacité à la base de la stabilisation locale et à la règle de l'empilement local tétraédrique qui en dérive, le terme de « topologically closed packed phases » est souvent employé pour désigner les phases complexes analysées par Frank et Kasper.

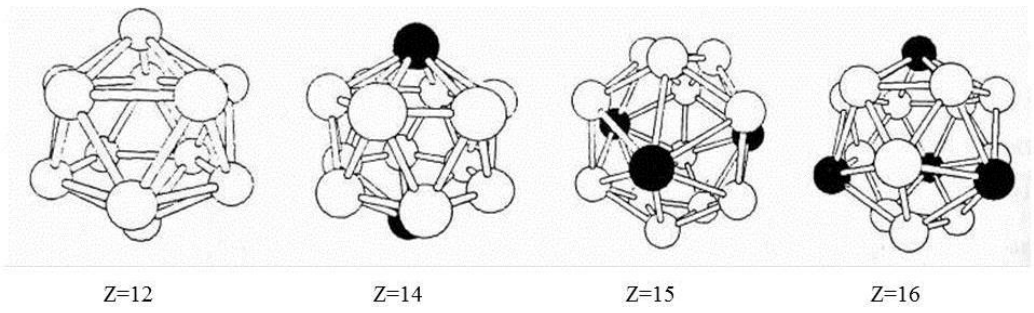


Figure 1.3: Les polyèdres de coordinances caractéristiques des phases métalliques complexes : Z=12 (icosaèdre), polyèdres dérivés : Z=14, Z=15, Z=16.

1.1.3 Différences entre alliages simples et alliages complexes

Les phases complexes se distinguent des alliages simples en particulier sur 2 points : a. l'ordre local et les polyèdres de coordinance, b. l'ordre à longue distance et la structure en couches/ plans denses

a) L'ordre local et les polyèdres de coordinance

Les polyèdres de coordinance des atomes dans les phases métalliques complexes ont deux caractéristiques (qui sont en fait reliées) : ils sont triangulés et ils ne peuvent prendre que certaines valeurs (12, 14, 15, 16). Le fait qu'ils soient triangulés indique que tous les atomes présentent un ordre local tétraédrique donc que tous les interstices dans ces structures sont tétraédriques. Dans les alliages simples, par exemple dans la structure cfc, le polyèdre de coordinance des atomes est un cuboctaèdre dans le cfc (figure 1.4a). Cet environnement correspondent à 12 voisins comme dans un icosaèdre mais les faces ne sont pas toutes triangulées ce qui indique que l'ordre local n'est pas partout tétraédrique. Ceci se traduit, par exemple dans les structures cfc par des sites interstitiels tétraédrique et octaédrique (figure 1.4b) alors que dans une phase métallique complexe tous les sites interstitiels sont tétraédriques.

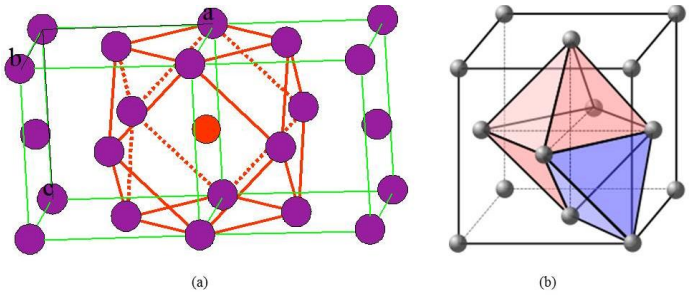


Figure 1.4: a) Polyèdre de coordinance dans une structure cfc simple: cuboctaèdre de 12 atomes, b) sites interstitiels dans une structure cfc simple: octaèdre et tétraèdre.

En conséquence, comparé à un alliage simple, les phases métalliques complexes sont beaucoup plus homogènes à l'échelle atomique. Comme les environnements locaux sont tous tétraédriques, il y a une certaine flexibilité vis-à-vis d'un ordre chimique. Si la tendance est à avoir des gros atomes dans des sites de Z=16 et les petits en Z=12, la largeur des domaines d'existence des phases montre que ce n'est pas une règle stricte. Par ailleurs on observe souvent des occupations mixtes des mêmes sites (par exemple Al et Cu, Al et Zn).

Si on considère la propagation d'une dislocation dans un alliage simple, une dislocation de vecteur de Burgers ½ <110> dans un cfc rencontre en se propageant des environnements identiques. Dès qu'il existe un ordre chimique entre les atomes sur le réseau cfc, la propagation de la dislocation sera plus difficile car elle s'accompagne de la création de défauts comme des parois d'antiphase. En revanche dans une phase métallique complexe, le fait que les sites soient tous tétraédriques et relativement peu spécifiques d'une espèce chimique peut aider à reconstruire l'environnement atomique lors de la propagation. Toutefois il restera toujours plus difficile de propager une dislocation dans un système présentant des environnements locaux différents à chaque pas, comme dans un cristal apériodique ou à très grande maille, que dans les environnements identiques de l'alliage simple.

b) L'ordre à longue distance et la structure en couches/ plans denses

Nous avons évoqué précédemment comment l'ordre local tétraédrique conduisait à des polyèdres de coordinance particuliers. En fait au-delà de l'ordre local, Frank et Kasper ont montré qu'il y avait aussi des conséquences sur l'organisation à longue distance : plus précisément qu'il existait un squelette majeur (major skeletton) reliant les atomes de coordinance de Z>12 et une structure en couches atomiques.

Pour démontrer l'existence du squelette majeur, Frank et Kasper partent de remarques simples : dans un icosaèdre, les 12 sommets sont reliés chacun à un anneau de 5 atomes ; dans un polyèdre Z=14, il y a 12 sommets reliés à 5 atomes comme dans l'icosaèdre et 2 sommets reliés à 6 atomes (atomes en noir sur la figure 1.3), dans un polyèdre Z=15 (resp. Z=16) il y a toujours 12 sommets reliés à 5 atomes mais 3 (resp. 4) sommets reliés à 6 atomes (figure 1.3). Cette remarque permet un raisonnement de proche en proche puisque un atome sur un polyèdre est lui aussi au centre d'un polyèdre de coordination. En conséquence un atome reliés à 6 atomes sur un polyèdre de coordinance aura forcément une coordinance de Z>12. Cette propriété élémentaire a permis à Frank et Kasper de montrer qu'il existe un réseau reliant les atomes de coordinance Z> 12. Ce squelette étant construit de proche en proche sur la seule base de l'ordre local, c'est une propriété indépendante de la symétrie de translation, donc valable pour un cristal, un quasicristal ou bien un amorphe.

La mise en évidence de ce squelette a le double intérêt de simplifier la description des phases en se limitant aux Z>12 et de montrer que l'ordre local tétraédrique induit des propriétés à longue distance indépendamment de la symétrie de translation.

En suivant la même démarche de proche en proche, mais cette fois-ci en s'intéressant à des couches atomiques, Frank et Kasper ont montré qu'il était possible de décrire la structure en couche atomiques [15]. Si on considère une alternance de deux couches atomiques successives, on forme une couche rugueuse dont la densité est comparable à celle des plans denses d'une structure simple, à la différence près que les plans denses sont rigoureusement plans alors que les couches rugueuses ont une certaine épaisseur (typiquement ~ 0.5 Å - 1 Å). Comme les couches atomiques sont construites sur les facettes des polyèdres de coordinance, il est possible d'en construire autant de facettes soit beaucoup plus que de plans denses dans une structure simple (4 pour un cfc, 1 pour un hc).

Lorsqu'on s'intéresse à la relation alliage simple/alliage complexe en particulier dans la perspective d'élaborer des composites, la question des interfaces se pose naturellement. L'existence de nombreuses couches denses rugueuses dans une phase métallique complexe suggère qu'il devrait être possible d'avoir des interfaces à faible énergie entre une couche rugueuse dense et un plan dense d'une structure simple. Si les densités atomiques de part et d'autre de l'interface sont les mêmes, une telle interface ne mettrait en jeu que des déplacements atomiques limités. Du point de vue des propriétés mécaniques, au cours de la propagation de dislocations de l'alliage simple vers la phase complexe, les couches rugueuses denses pourraient contribuer à la transmission de la déformation.

1.1.4 Comportement mécanique des phases métalliques complexes

a) Caractéristiques générales

Du point de vue mécanique, les phases métalliques complexes sont caractérisées à l'ambiante par une haute limite élastique. Comparé aux alliages simples de composition voisine, les duretés dans un alliage complexe ont des valeurs nettement plus élevées. Par exemple dans le système Mg−Al, le magnésium pur a une dureté de ~20HV, les alliages de magnésium considérés comme durs peuvent avoir des duretés de l'ordre de 100 HV, alors que celles de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et β–Al_3Mg_2 sont de l'ordre de 350 HV [16]. Cette limite élastique élevée est considérée comme le résultat direct de la structure complexe. D'une part, les dislocations à vecteurs de Burgers parfait ne sont pas énergétiquement favorisées par la structure. Quand elles existent, leur propagation demande une réorganisation locale des environnements atomiques autour de la position initiale et finale, soit l'implication de la vingtaine d'atomes impliqués dans les 2 polyèdres de coordinance imbriqués. Une telle réorganisation est possible puisque tous les atomes présentent le même ordre local tétraédrique mais elle demande une diffusion atomique au moins à courte distance et sera donc plus difficile à réaliser aux basses températures.

En général, les phases complexes sont dures et ne présentent pas de ductilité [17], elles sont donc le plus souvent très fragiles à l'ambiante. En revanche à haute température, toutes les phases métalliques complexes deviennent très plastiques. La plasticité se manifeste autour de ~ $0.7T_f$, où T_f la température de fusion de la phase complexe [17]. Un parallèle peut là encore être fait avec le comportement des amorphes métalliques. A basse température, les amorphes métalliques présentent eux aussi un comportement fragile [18], alors qu'au-dessus d'une température de 0.8 T_g (T_g température de transition vitreuse), les verres métalliques ont une forte capacité de déformation homogène [19].

Cette déformabilité observée dans le domaine des hautes températures fait qu'il existe essentiellement des informations sur le comportement plastique et les mécanismes élémentaires dans le domaine haute température ou au moins lorsqu'une ductilité suffisante a permis des observations.

La suite de cette section mettra l'accent sur 2 aspects : d'une part, les mécanismes élémentaires proposés pour expliquer la déformation dans les phases complexes, - d'autre part, une approche du comportement macroscopique modélisé par des lois constitutives génériques.

b) Déformation et mécanismes élémentaires

Le mécanisme dit de «synchro-shear» [20] est le premier modèle de déformation dans des phases métalliques complexes (figure 1.5). Il visait à rendre compte des transformations structurales entre phases de Laves mais suggérait aussi un mécanisme de déformation par analogie avec celui de maclage mécanique des structures cfc. Hazeldine et Pirouz ont examiné en détail la séquence des couches dans les phases de Laves et montré que des glissements synchronisés permettaient de passer d'une couche à une autre (figure 1.6) donc d'une séquence caractéristique de la phase C15 (cubique) par exemple à C14 (hexagonale). Ces transformations locales suffisent à générer des changements de

l'alternance des couches qui expliquent le polytypisme fréquemment observé dans les phases de Laves [21].

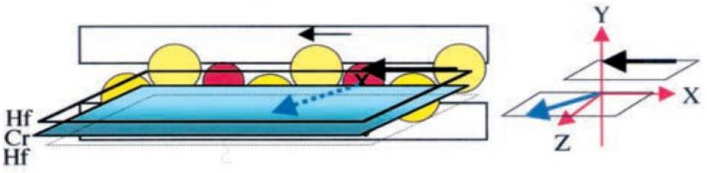


Figure 1.5: schéma du mécanisme de « Synchro-shear» [20].

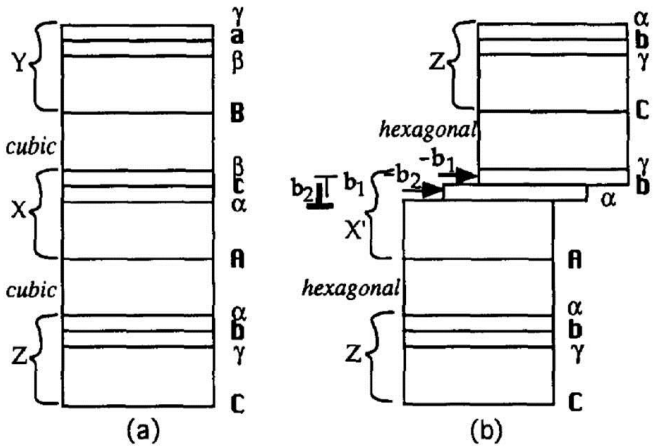
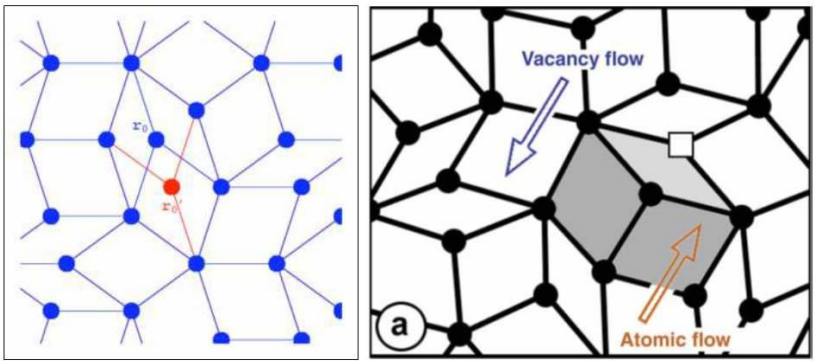


Figure 1.6: Schéma des empilements et transformation des phases par « Synchro-shear » [21].

Ce mécanisme de synchro-shear est souvent invoqué pour rendre compte de la déformation de phases complexes car il est cohérent avec l'observation de nombreux défauts plans et de macles dans les phases de Laves [22]. La microstructure de phases de Laves des systèmes V-Hf-Nb et V-Hf-Nb-Ti pour lesquels il existe une ductilité notable à l'ambiante est en accord avec ce mécanisme [23].

Des résultats récents [24] d'imagerie en microscopie électronique haute résolution en contraste chimique (HAADF STEM) sur une phase de Laves C15 Cr_2Nb ont montré que les dislocations décrites dans le mécanisme de synchro-shear existaient bien. Mais une analyse fine des interactions entre dislocations et des champs de déformations combinés à des calculs atomistiques indique que ces dislocations sont dans ce système associées à une fragilité à basse température.
Les premières observations de dislocations dans les quasicristaux ont été réalisées par Wollgarten *et al* [25] dans un quasicristal AlPdMn à 750°C. Ils ont observé que la déformation impliquait des défauts analogues aux dislocations des cristaux. Ces défauts ont pu être identifiés par des extinctions de contraste, comme le sont les dislocations des cristaux, à la différence près que le vecteur de Burgers possède en plus de sa composante de translation une composante dite de « phason » qui mesure le champ de défauts locaux autour de la ligne de dislocation. En représentant pour simplifier le quasicristal par un pavage, la figure 1.7a donne un exemple de ces défauts de phasons. Il s'agit d'une réorganisation locale qui met en jeu un déplacement atomique plus petit que les distances interatomiques. Ainsi l'existence d'une composante « phason » pour le vecteur de Burgers indique que la propagation se produit avec des réorganisations locales le long de la ligne de dislocation.

L'observation des dislocations dans des échantillons déformés puis au cours d'expériences de déformation *in situ* ont été à la base de plusieurs modèles de déformation impliquant le glissement et/ou la montée de dislocations (pour une revue détaillée, voir Bonneville *et al* [26]). Dans ces modèles et selon les systèmes, les réorganisations se produisent à travers des défauts de type phason impliquant éventuellement une lacune (figure 1.7b) ou grâce à une diffusion à longue distance associée à la montée des dislocations.



a b

Figure 1.7: a) Défaut de Phason et réorganisation locale possible. b) Diffusion des lacunes assistées par des phasons [27] , [28].

Les études des mécanismes élémentaires de déformation dans les phases approximantes comme la phase ε–AlPdMn ont aussi révélé des défauts analogues à des dislocations (figure 1.8). Ces dislocations appelées métadislocations apparaissent comme des dislocations à grand vecteur de Burgers dissociées en partielles très éloignées et possédant une zone de cœur réorganisée grâce à un repavage dans lequel on retrouve les motifs de base de la structure.

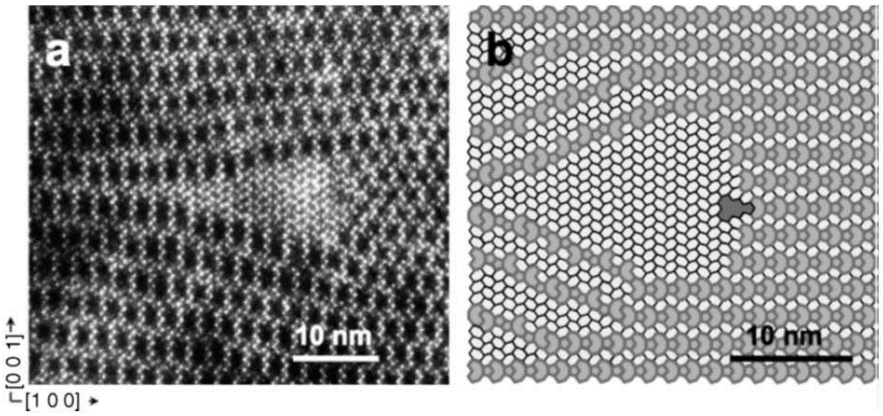


Figure 1.8: Méta-dislocation de la phase ε–AlPdMn ; a) image HRTEM de la méta-dislocation ; b) schéma de la réorganisation au cœur du défaut [17].

En fait la réorganisation locale apparaît comme le caractère commun des observations comme des mécanismes proposées pour comprendre la plasticité des phases complexes. Cette réorganisation

locale était d'ailleurs déjà au centre des premiers modèles de déformation proposé pour les amorphes métalliques. Par exemple, le modèle proposé par F. Spaepen [18] met en jeu des déplacements atomiques se produisant sous contrainte dans des zones présentant un certain volume libre local.

c) Comportement mécanique à haute température et lois constitutives

Dans un premier temps, le comportement à haute température des phases complexes a été abordé sous l'angle des mécanismes locaux, ensuite l'intérêt s'est porté sur la déformation macroscopique. En effet, toutes les phases complexes présentent un comportement caractéristique à haute température. Les expériences de déformation à chaud des quasicristaux, des phases complexes comme les phases de Laves ou des verres métalliques ([29], [30], [31]) (Figure 1.9a, b et c) ont montré qu'à haute température la déformation est caractérisée par un régime transitoire présentant un pic de contrainte suivi d'un adoucissement puis d'un régime permanent se traduisant par un plateau de contrainte. La valeur de la contrainte pic dépend de la température mais aussi des conditions expérimentales comme la vitesse de déformation. Ainsi, à haute température ou faible vitesse, le pic n'est pas observé.

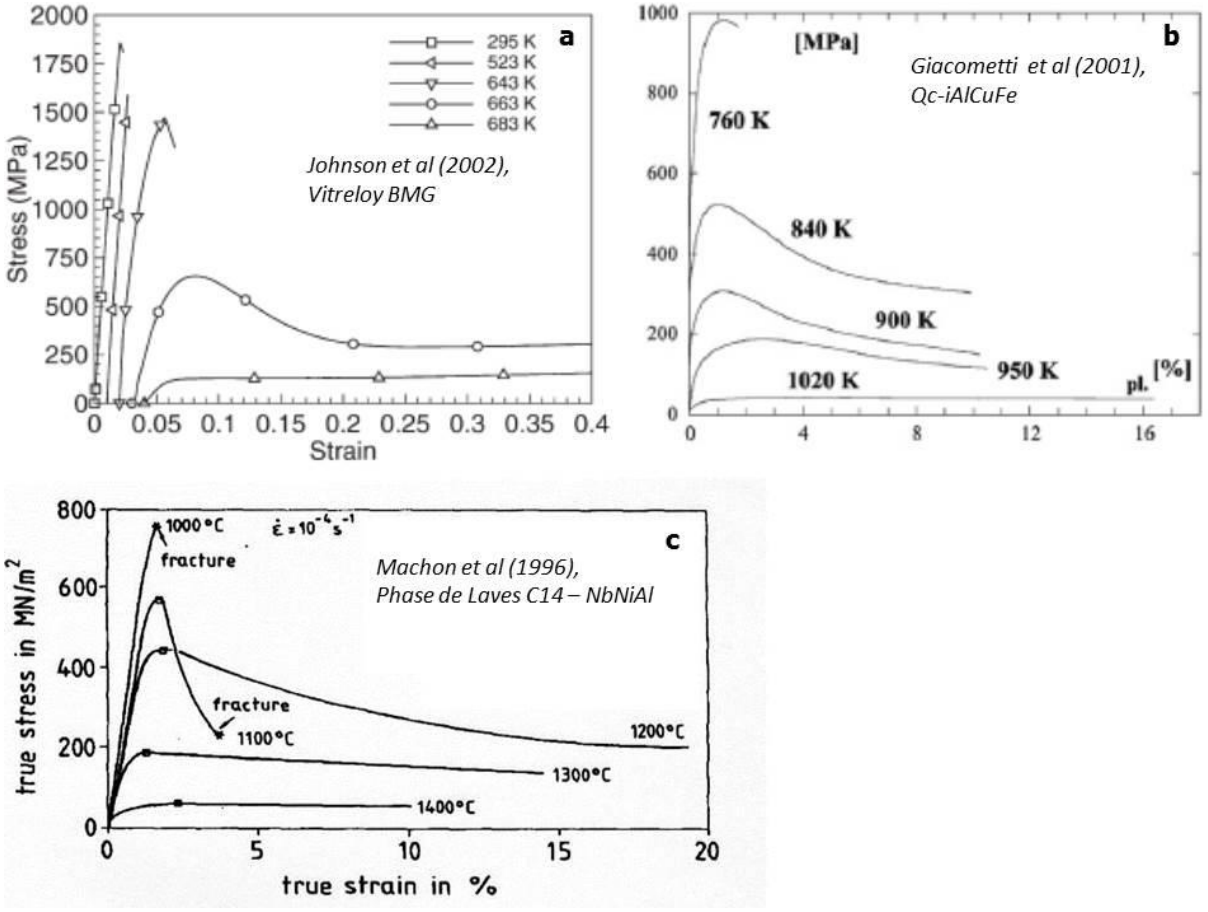


Figure 1.9: Comportement mécanique en fonction de la température. a) Verre métallique massif [29]; b) quasicristal icosaédrique AlCuFe [30]; c) phase de Laves C14 NbNiAl [31].

Une modélisation basée sur des lois constitutives a été proposé par Guyot et Canova [32] puis Feuerbach *et al* [33] pour décrire ce comportement. Il est intéressant de noter que ces modèles sont proche du modèle initialement proposé par F. Spaepen [18] pour les amorphes métalliques [34].

Selon le modèle de Guyot et Canova, la loi de déformation fait intervenir plusieurs termes décrivant les phénomènes impliqués dans la déformation : soit la création de dislocations et leur devenir (stockage, annihilation et propagation). Cette propagation demande une réorganisation locale de la structure. Des simulations [35] ont montré que la structure parfaite n'est jamais parfaitement restaurée dans un système non périodique et qu'il en résulte une diminution de la friction de réseau sur la dislocation. Dans les lois constitutives, une diminution de la friction de réseau est donc prise en compte dans la propagation. On explique ainsi l'existence d'un pic correspondant à la multiplication des dislocations et un adoucissement à plus forte déformation et contrainte où la réorganisation imparfaite permet aux dislocations de se propager rapidement. Une augmentation de la température permet à la réorganisation de s'effectuer plus rapidement alors qu'une diminution de la vitesse de déformation donne à la structure le temps de se réorganiser. Ce modèle a été appliqué aux verres métalliques massifs, en particulier sur un système à base de Zirconium, il a été montré que ce modèle décrit bien le comportement global de déformation à chaud ainsi que le régime transitoire [36], [37].

Cette approche par des lois constitutives a le grand intérêt de rendre compte du comportement d'un ensemble de systèmes selon une modélisation moins sensible aux détails que ne le sont les modèles basés sur les mécanismes élémentaires identifiés en microscopie électronique. Le succès de ces lois constitutives à rendre compte du comportement indique que la réorganisation locale (ou le désordre local) et sa cinétique est le phénomène dominant. Selon les systèmes, cette réorganisation se traduit par des microstructures dont les détails sont fortement liés à la structure (champ de phason autour d'une dislocation, métadislocation, volume libre) mais le comportement macroscopique garde les mêmes caractéristiques.

d) Effet d'échelle sur la plasticité à l'ambiante

Des travaux récents sur le comportement des phases complexes ont fait apparaître un aspect nouveau : un effet d'échelle. Par des expériences de nanoindentation à l'ambiante sur des micropiliers, S. Korte *et al* [38] ont étudié la plasticité d'une phase de Laves C15 $NbCo_2$ et d'une phase Nb_2Co_7. Ces deux phases sont des phases métalliques complexes qui sont fragiles à l'ambiante. La phase Nb_2Co_7 est un peu moins dure que la phase de Laves mais présente cependant une transition fragile-ductile à assez haute température (825°C). Les expériences sur micropiliers (diamètre ~ 2 microns) ont montré que les deux phases avaient à cette échelle un comportement plastique. Des observations par microscopie électronique à balayage et en transmission ont montré que la déformation se produit avec une forte localisation et une grande densité de défauts plans cohérents avec un mécanisme de synchro-shear pour la phase de Laves. Un comportement analogue est observé sur la phase Nb_2Co_7 (figure 1.10).

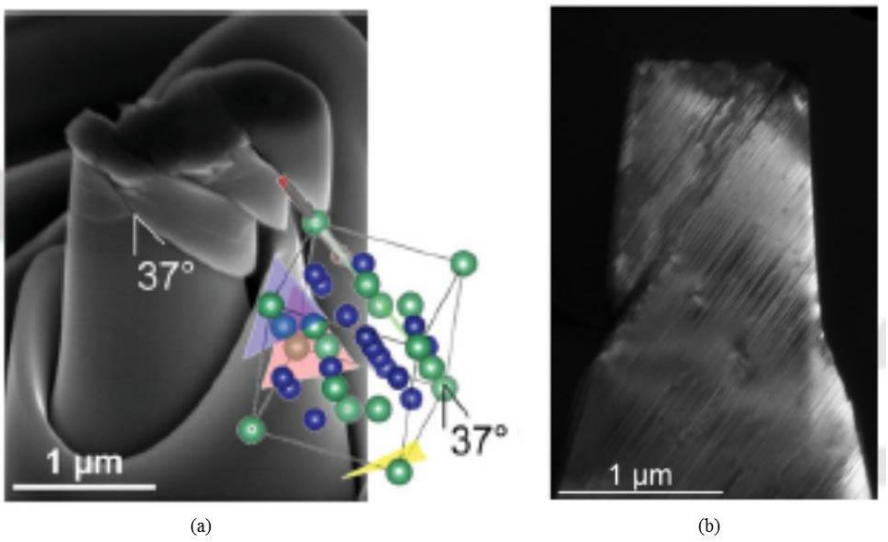


Figure 1.10 : Micropillier de phase de Laves NbCo2 après déformation: image SEM (a) et image TEM (b) mettant en évidence la localisation de la déformation dans des plans de glissement [38].

Ces résultats sont particulièrement intéressants pour plusieurs raisons. En premier lieu d'un point de vue expérimental, ils révèlent pour des phases fragiles à l'ambiante des comportements plastiques qui se manifestent à des échelles micrométriques. Ce résultat est en accord avec la plasticité à petite échelle observée sur des nombreux systèmes métalliques [39]. Ainsi ces premières expériences sur micro piliers suggèrent que les phases métalliques complexes de façon génale pourraient présenter un comportement moins fragile à l'ambiante en jouant sur l'échelle de la microstructure. En fait, dans le cas de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ qui nous intéressera dans la thèse, il se trouve qu'un comportement plastique à fine échelle a été déjà mis en évidence par la comparaison d'expériences de micro et nano indentation [16]. L'observation par AFM de l'empreinte de nanoindentation dans la phase révèle une plasticité pour des indents de l'ordre de 1 µm.

1.2 **Des composites à phases métalliques complexes**

De façon générale, les phases complexes sont donc dures et très fragiles, et avec une plasticité importante à haute température. Il est clair que leur grande fragilité empêche d'envisager des applications à l'état massif. En revanche, si on évite l'état massif en réalisant des dépôts minces ou des composites, on peut espérer s'affranchir de ce problème de fragilité. Dès les années 1990, la réalisation de dépôts a été largement illustrée par les revêtements quasicristallins, amorphes ou de phases métalliques complexes pour des revêtements à faible friction destinés à diverses applications [17]. La voie des composites s'est ensuite dégagée dans la recherche de matériaux à propriétés mécaniques élevées. Compte tenu de la grande dureté et fragilité des phases complexes, il se dégage en fait deux tendances : l'une consiste à utiliser les phases complexes en tant que renforts d'une matrice, l'autre plus récente cherche à donner un peu de ductilité aux phases métalliques complexes par la présence d'une phase ductile minoritaire.

Cette section donnera quelques rappels généraux sur les matériaux composites, cependant nous nous limiterons aux composites à matrice métallique (MMC) et aux aspects ayant un rapport direct avec les composites à phases métalliques complexes au centre de cette thèse.

1.2.1 Matériaux composites : une brève présentation

Les matériaux composites sont en général développés pour améliorer une propriété trop faible dans des matériaux potentiellement intéressants. Par exemple le magnésium ou l'aluminium sont intéressants par leur faible densité pour l'allègement des structures mais leur résistance mécanique est assez faible. En introduisant dans la matrice des particules de phases dures (SiC, Al_2O_3…) il est ainsi possible d'augmenter significativement le module de Young, la limite élastique à l'ambiante ou la résistance en fluage. Par exemple, l'addition d'une fraction de 25% de particules d'alumine dans l'aluminium peut augmenter son module de 50% [40]. Ces améliorations sont obtenues au prix d'une augmentation modérée de la densité et d'une moindre ductilité.

Aujourd'hui, les composites sont de plus en plus souvent développés pour obtenir des matériaux multifonctionnels. Un bon exemple en est les composites multi-filamentaires Cu-Nb destinés aux bobines supra-conductrices pour la génération des champs magnétiques intenses. Le matériau doit avoir une bonne résistance mécanique pour ne pas se déformer sous l'effet des forces magnétiques, avoir une bonne conductivité thermique et électrique et être aussi supraconducteur. Dans ce cas, le compromis de propriétés est obtenu en réalisant par co-extrusion un composite multi-filamentaires de fils de Niobium dans une matrice de Cuivre [41].

Ces composites illustrent bien que, si le gain en propriétés mécaniques est souvent mis en avant, cet aspect est rarement suffisant. Il est donc intéressant qu'un composite possède une combinaison de propriétés. Fréquemment, il s'agit de deux propriétés mécaniques : la résistance mécanique et la ductilité mais des propriétés électriques, tribologiques ou thermiques sont appréciables.

Si on se limite aux composites à matrices métalliques, on peut distinguer deux grandes classes de composites selon leur mode d'élaboration : les composites *ex situ* et les composites *in situ*.

Les composites *ex situ* résultent du mélange d'un renfort sous forme divisée (particules, fibres longues ou courtes..) à une matrice. De nombreux composites sont élaborés à partir d'un mélange de poudres transformé en matériau massif selon différentes méthodes : extrusion à chaud ou filage, frittage, compaction à froid ou à chaud sous pression hydrostatique. Ces méthodes classiques conduisent à des solides de forme simple à transformer dans la limite du possible par usinage.

Récemment une méthode originale a été employée pour obtenir des composites polymères-Aluminium et polymères-quasicristaux. Il s'agit d'une méthode dite additive : dans ce cas, un faisceau laser, transforme la poudre par fusion localisée en un solide qui peut prendre des formes très complexes. La forme est alors déterminée par le pilotage qui définit le chemin suivi par le faisceau. La fusion localisée et continue de la poudre permet un faible taux de porosités. Les composites élaborés par méthode additive les plus courants sont à base de polymères et obtenus par SLS (Selective Laser

Sintering) [42]. Ils sont souvent renforcés par du graphite ou des fibres de verre. Cependant il est possible d'étendre ces méthodes à des composites polymères-métal. Kenzari *et al* ont élaborés par SLS des composites polymère/Al et polymère/quasicristaux [43]. La figure 1.11 montre une préforme destinée à des applications automobiles réalisé en composite nylon-quasicristaux. Le composite à particules quasicristallines comparé à un composite à particules d'aluminium a l'avantage de posséder de faibles coefficients de friction et de mouillage.

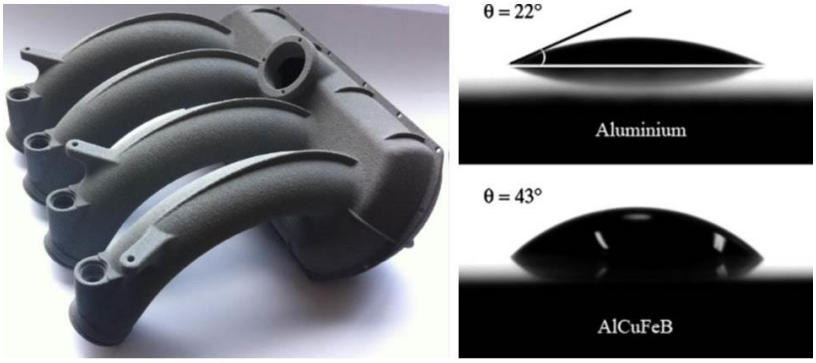


Figure 1.11 : a) Préforme en composite nylon-quasi-cristaux, b) mouillage plus faible du quasicristal AlCuFeB comparé à l'Al [43].

Dans tous les cas, il est indispensable d'avoir des poudres de départ bien contrôlées en composition et en taille, sans oxydation de surface. Les poudres sont couramment préparées par broyage mécanique. Le broyage mécanique a l'avantage de pouvoir être réalisé sur tous les systèmes. Il a ainsi été possible de broyer des amorphes, des quasicristaux ou des phases complexes pour élaborer des composites. La préparation de poudre par des voies chimiques existe mais reste limitée à quelques métaux.

Dans le cas des MMC à base de phases métalliques complexes, les méthodes de consolidation classiques sont celles qui sont le plus largement employées. La figure 1.12 correspond à un composite d'aluminium et de phase métallique complexe (phase ω $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$) qui a été obtenu par pression isostatique à chaud d'un mélange de poudre d'aluminium et de 30 vol% de poudre de phase quasicristalline AlCuFe [44]. Cet exemple illustre bien les difficultés de la compaction des poudres. D'une part, il se produit une transformation de la phase quasicristalline ($Al_{63.5}Cu_{24}Fe_{12.5}$) en une phase cristalline voisine (ω $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$). D'autre part, alors que les poudres initiales étaient de taille proche (~ 60μm), la microstructure finale présente une certaine hétérogénéité associée à une croissance de grains accompagnant la transformation de phase. La compaction à froid serait bien sûr possible pour éviter ces effets mais elle est moins efficace pour réduire les porosités.

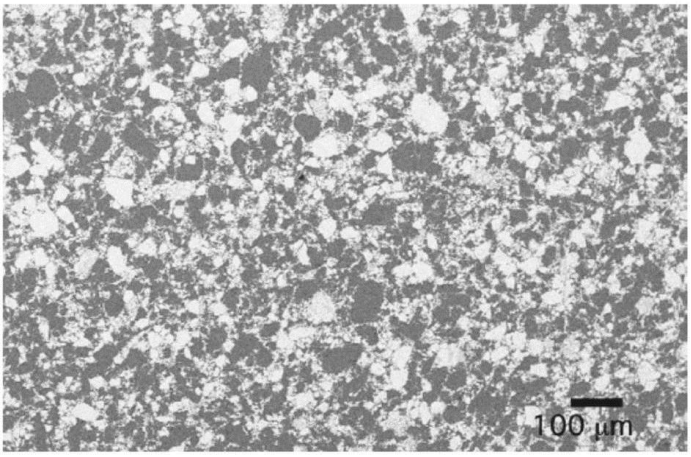


Figure 1.12 : Composite Al/ phase complexe AlCuFe élaboré par métallurgie des poudres [44].

Le co-laminage et la co-extrusion sont aussi des méthodes de préparation envisageables pour des composites *ex situ* contenant des phases métalliques complexes. Comme ces méthodes permettent l'élaboration de composites multi-lamellaires ou multi-filamentaires, il est ainsi possible d'avoir une possibilité de design de nouveaux multi matériaux. Des composites d'alliages simples et des verres métalliques massifs ont ainsi été obtenus sous forme des composites filamentaires ou lamellaires alternant verre métallique à base de Zr et alliage cristallin conventionnel [45].

Les méthodes *ex situ* ont l'avantage de proposer une grande variété de mélanges et de géométries possibles. Cependant elles rencontrent toutes des difficultés plus ou moins grandes sur les points suivants :

- la porosité dont la réduction se paie souvent par une augmentation de la taille des particules.
- une dispersion en taille peut provenir des poudres de départ et de leur évolution lors de traitement ultérieurs.
- une hétérogénéité qui peut résulter de la difficulté à disperser une poudre lorsque les particules sont à des échelles ultrafines.
- une faible cohésion des interfaces car celles-ci ne présentent le plus souvent aucune cohérence structurale et peuvent être le lieu de réaction interfaciale avec formation de phases non souhaitées d'oxydes ou de carbures.

Une bonne partie de ces difficultés sont liées au fait que la consolidation des poudres présente un risque d'évolution de la microstructure au cours de l'élaboration et des étapes ultérieures. C'est pourquoi les méthodes *in situ* telles que la solidification eutectique, les transformations eutectoïdes, la précipitation présentent un grand intérêt puisque le procédé conduit à des états d'équilibre ou proches de l'équilibre thermodynamique. De plus, elles ont l'avantage de conduire à de faibles taux de porosité et de pouvoir donner des interfaces non réactionnelles entre matrices et particules. Elles sont moins flexibles que les méthodes *ex situ* puisque les mélanges doivent être compatibles avec le diagramme de phases. Les morphologies sont bien définies et donc ne sont pas variables à souhait mais correspondent à des critères d'équilibre. Les particules (fibres, lamelles, …) ont en général une faible dispersion en taille, la taille des particules peut être modifiée dans certaines limites en jouant sur la

vitesse de solidification lors d'une solidification ou de trempe au cours de la précipitation. La figure 1.13a illustre le cas d'une microstructure eutectique très régulière. Toutefois les morphologies peuvent ne pas être aussi régulières qu'attendues. Par exemple selon les conditions de solidification on peut observer une morphologie intermédiaire entre lamellaire et fibreuse (figure 1.13b).

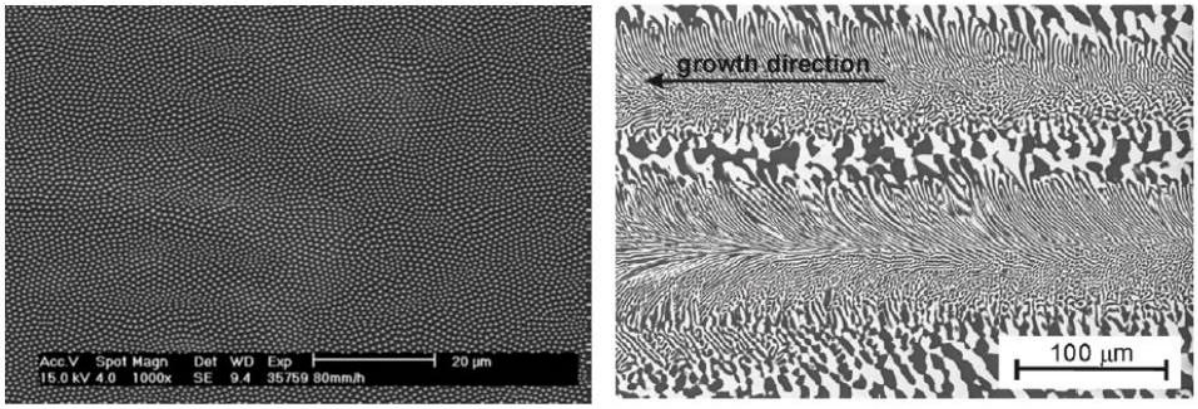


Figure 1.13 : a) Eutectique fibreux NiAl-Mo obtenu par solidification directionnelle [46] ; b) Changement de morphologie d'une microstructure eutectique à l'intérieur des cellules dû aux différences de condition de solidification [47].

La fraction volumique de phases dans le mélange eutectique est définie par le diagramme de phase. Pour faire varier la fraction volumique de phases, la seule possibilité est d'élaborer un mélange hypo ou hyper eutectique qui sera alors formé de zones eutectiques et de dendrites de la phase excédentaire. En général, la précipitation conduit à une fraction volumique de seconde phase assez peu élevée, en revanche la solidification d'alliage eutectique ou hyper/hypo eutectiques permet d'obtenir des composites avec des fractions volumiques plus importantes. Par ailleurs, la revue des diagrammes de phases binaires montre que de nombreux composites *in situ* à phase métalliques complexes peuvent être élaborés par une solidification impliquant une transformation eutectique [48].

1.2.2 Caractéristiques des renforts et des phases métalliques complexes

Les caractéristiques des renforts qui conduisent à une amélioration de la résistance mécanique d'une matrice sont essentiellement leur taille, leur morphologie, leurs propriétés mécaniques et la fraction volumique en renfort du composite. Plusieurs mécanismes peuvent être invoqués pour rendre compte de l'effet d'un renfort [49], [50].

Les renforts les plus fréquemment employés et à effet important sont des fibres. Dans l'hypothèse d'un transfert de charge entre matrice et renfort de grand facteur d'aspect (fibres longues), la limite élastique et le module élastique dépendent de la fraction volumique de renforts selon une loi de mélange.

$$E_c = E_F \cdot f + (1-f) \cdot E_M \qquad U_c = U_F \cdot f + (1-f) \cdot \sigma_M$$

E_c, E_F et E_M sont les modules élastiques du composite, respectivement des fibres et de la matrice, U_c et U_F les contraintes à rupture du composite et des fibres respectivement, f la fraction volumique des fibres, σ_M est la contrainte appliquée à la matrice. Dans le cas des fibres courtes, la loi de mélange concernant la contrainte maximale est modifiée en :

$$Uc= U_F. f (1- (1-\alpha/\beta)) + (1- f).\sigma_M$$

avec α et β des paramètres tenant compte de la géométrie des fibres [51].

En fait, les lois de mélange peuvent ne pas suffire à décrire l'effet de renfort. La déformation plastique dans la matrice qui entoure les renforts, qu'il s'agisse de fibres ou de particules, peut aussi conduire à des effets de renforcements par les dislocations. Plusieurs mécanismes sont possibles.

- En premier lieu, le mécanisme le plus classique de renforcement par les dislocations est celui d'Orowan qui se produit lorsque les obstacles sont non cisaillables. Il y a alors création de boucles de dislocations autour de l'obstacle qui conduisent à un durcissement de la matrice.

- Un deuxième mécanisme consiste à voir le composite avec renforts comme un système polycristallin qui donne lieu à une dépendance de la limite élastique avec la taille de grain. Cet effet Hall-Petch est souvent expliqué par l'empilement de dislocations aux interfaces qui se produit à l'interface matrice/renfort.

- Enfin il existe aussi des mécanismes de durcissement de la matrice dus aux interactions entre dislocations. Compte tenu des deux premiers mécanismes cités, il apparaît qu'un obstacle difficile ou impossible à cisailler pour les dislocations de la matrice contribuera à l'augmentation de la limite élastique en supplément des effets mentionnés précédemment qui sont liés à la fraction volumique et la morphologie des renforts.

Différentes adaptations ont été proposées pour modifier les lois de mélange afin de prendre en compte de l'effet de la matrice [52].

En raison de leur module élastique et dureté élevés ainsi que leurs différences structurales avec les alliages simples, les oxydes et carbures sont de bons candidats pour renforcer un composite métallique. Mais les phases métalliques complexes remplissent elles aussi les conditions pour être de bons renforts. Comparé à des carbures ou oxydes, de tels renforts auront l'avantage de présenter beaucoup moins de possibilités de réaction aux interfaces et une meilleure cohérence structurale à l'interface.

1.2.3 Exemples de composites à phases métalliques complexes

La proposition d'employer des phases métalliques complexes a été particulièrement avancée pour le développement de matériaux résistants à haute température. Ceci pour les propriétés de renforts de ces phases mais aussi parce que les phases métalliques complexes à base d'éléments réfractaires sont nombreuses. En effet, des phases de Laves contenant des éléments à haut point de fusion (ex : Cr_2Nb, Cr_2Ta, Co_2Ta, $HfCo_2$) ainsi que d'autres structure-type : A15 (ex : Nb_3Al), α-Mn phase (ex : Re_3Nb)

se forment souvent au cours des traitements thermiques des superalliages pour les applications haute température.

Dans les années 1990s, une recherche active à l'échelle internationale a été conduite autour des superalliages Ni-Al [53], [54] et dans les alliages à base de Chrome contenant des phases de Laves : systèmes Cr-Nb [22] et $Nb(Cr, V)_2$ C15 [55], $Nb(Cr, Mo)_2$ [56] Cr-Cr_2Ta [57], [58]. L'intérêt a souvent porté sur les phases de Laves, leur microstructure et l'influence de la température et de la composition sur les propriétés mécaniques de la phase de Laves. Plusieurs travaux ont rapporté la forte déformabilité des phases complexes à haute température [31], [56]. Des études s'intéressant plus aux propriétés du composite, il ressort que les phases métalliques complexes ont un effet notable de renforcement avec une meilleure résistance en compression et au fluage à haute température comparée à un superalliage [59], [60], [61].

Les travaux sur ces alliages n'ont cependant pas conduit à une nouvelle gamme de composites à phases complexes intéressante pour les applications à haute température. Les phases métalliques complexes restent des phases inévitables dans les superalliages pour l'aéronautique dont il faut toujours chercher à contrôler la précipitation pour en limiter l'effet fragilisant [62], [63].

Cependant, régulièrement des travaux soulignent les performances possibles de tels composites [46] [48] [64]. Par exemple les eutectiques lamellaires ferrite/phase de Laves présentent des combinaisons de propriétés intéressantes : dans le système Fe-Zr-Cr, une haute limite élastique (~ 1-2GPa) pour une ductilité élevée (~10-20 %) [65]; dans le système Fe-Ti, une limite élastique élevée à l'ambiante (1.2 GPa) qui le reste jusqu'à plus haute température (780 MPa à 600°C) [66].

Des résultats très intéressants ont également été obtenus sur des systèmes renforcés par la précipitation de phases complexes. Le plus remarquable concerne un acier renforcé par une forte densité de précipités de phase quasicristalline [67] et d'autres phases métalliques complexes (phase R et phase de Laves) [68] (figure 1.14a). Ces aciers présentent des limites élastiques élevées : plus de 1GPa voire jusqu'à 3GPa pour des fils à usage chirurgicaux [67]. Ce durcissement est attribué aux particularités des phases complexes : obstacle difficile à cisailler et forte différence de module élastique entre la matrice et le précipité de phase quasicristalline.

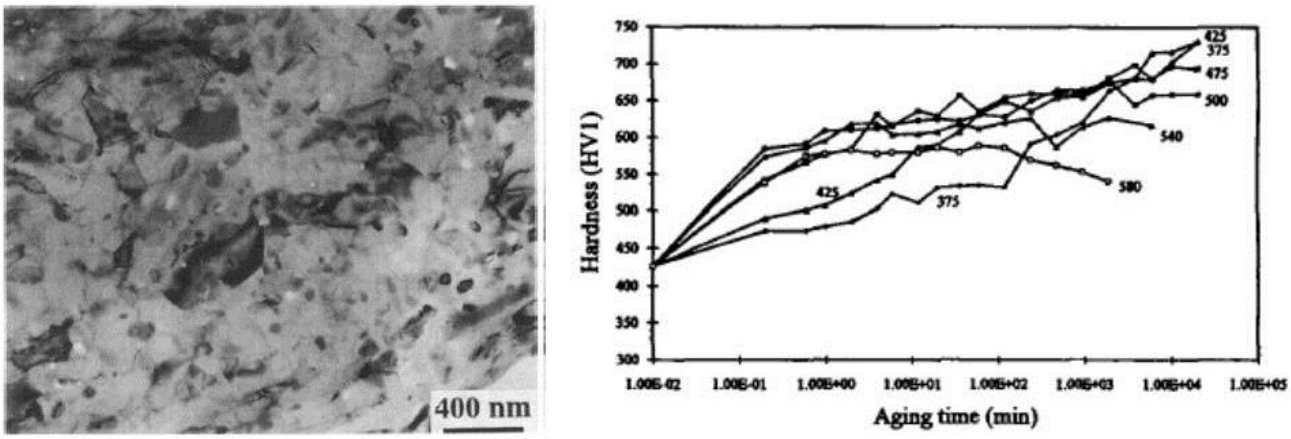


Figure 1.14: Aciers renforcés par la précipitation des particules quasicristallines, a) image TEM de la microstructure, b) dureté en fonction de la durée de revenu à différentes températures : la dureté augmente pour des revenus prolongés (jusqu'à 336h) [67].

Le suivi de la dureté au cours de traitements thermiques prolongés (figure 1.14b) met en évidence une grande résistance au vieillissement, nettement supérieure à celle rencontrée dans les aciers de référence [67]. Cette résistance qui s'accompagne à 425 °C d'une augmentation continue de la dureté est attribuée à la très faible évolution de la taille des précipités de phases métalliques complexes pour des longs traitements thermiques (~ 2 mois).

Dans les alliages légers, l'étude d'alliages Mg-Y-Zn indique aussi la possibilité d'un durcissement important par précipitation de phase quasicristalline. Pour une fraction volumique de précipités allant de ~1% à ~7%, la limite élastique passe de 122 MPa à 189 MPa, la contrainte à rupture de 226 à 286 MPa pour une élongation à rupture de ~ 30 % à ~20% [69]. A. Singh *et al* [70] ont obtenu, dans un système analogue ayant subi une extrusion avant le traitement de précipitation, une limite élastique qui passe de 170 MPa à 240 MPa après précipitation de la phase quasicristalline.

Il existe aussi une forte activité sur les composites à renforts de phases complexes élaborés par mécano-synthèse et métallurgie des poudres, notamment au laboratoire PPrime à Poitiers [71] [72] et à l'IFW Dresden. Au cours des dernières années, ont été obtenus des composites à base d'aluminium renforcés par des particules de verres métalliques [73] ou par des particules de phases β−Al3Mg2 [74] en très forte fraction volumique (~ 50 %). Les renforcements obtenus sont assez spectaculaires : - avec les renforts de verres métalliques la contrainte maximum passe de 155 MPa pour Al pur à 255 et 295 MPa pour des fractions respectives de 30 et 50 % de phase amorphe (figure 1.15a), - avec les particules de phase complexe $\beta-Al_3Mg_2$, des fractions volumiques de 20 % et 40 % conduisent à une augmentation d'un facteur 2 à 3 de la limite élastique tout en préservant une bonne ductilité du composite : respectivement 45 % et 15 % (figure 1.15b).

En conclusion, ces études montrent que les phases métalliques complexes sont effectivement des renforts extrêmement efficaces. A température ambiante, l'augmentation de la limite élastique est particulièrement importante pour les alliages légers. Mais elle peut aussi l'être dans le cas d'un acier.

A haute température, si une amélioration de la tenue au fluage est constatée, une très forte plasticité est aussi observée qui semble héritée du fort adoucissement présenté par les phases métalliques complexes.

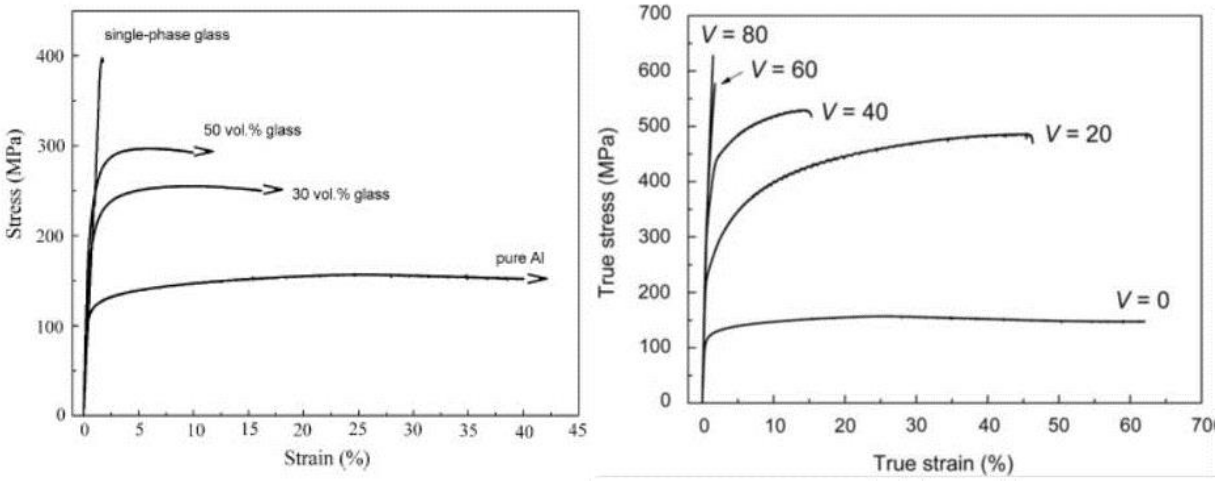


Figure 1.15 :a) Comportement mécanique à température ambiante d'une série de composites Al/ verre métallique AlYNiCo [73] ; b) comportement mécanique à température ambiante d'une série de composites Al/β–Al_3Mg_2 [74].

1.2.4 Des composites pour rendre plus ductiles les phases métalliques complexes

Les phases métalliques complexes en tant que renforts sont un moyen pour tirer parti de la grande dureté de ces phases sans être gêné par leur fragilité. Cependant une autre approche est apparue ces dernières années qui consiste à essayer de rendre plus ductiles les phases complexes.

Comme mentionné précédemment, il est possible que certaines phases de Laves présentent une ductilité à l'ambiante [23] ou bien qu'on puisse l'obtenir en jouant sur la stœchiométrie de la phase de Laves [75]. Mais ceci reste exceptionnel. Aussi pour rendre ductile les phases métalliques complexes, une solution est de faire des composites. A la différence des composites évoqués jusqu'ici, il s'agit non pas de renforcer mais d'obtenir un peu de ductilité grâce à la présence d'une phase minoritaire plus plastique. Le premier exemple d'un tel système a été rapporté par Hays *et al* [76].

Par solidification d'un alliage Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Be, Hays *et al* ont obtenu un composite formé d'une fraction majoritaire de verre métallique massif coexistant avec une phase β−Ti, la phase β−Ti pouvant représenter 25% de la fraction volumique. Cette phase forme des dendrites dans la matrice de verre métallique massif (figure 1.16a). Ce composite a une limite élastique élevée (1.3 GPa soit proche de celle du verre métallique massif 1.4 GPa) et surtout une ductilité de 8% remarquable pour un système contenant 75% d'une phase extrêmement fragile (figure 1.16b). La déformation plastique dans ce système est associée à la formation de bandes de cisaillement qui traversent les deux phases (figure 1.16c).

Depuis, de nombreux systèmes à base de verre métallique présentant une microstructure analogue ont été obtenus avec des verres métalliques de différentes compositions et des dendrites de Zr, Ti ou Ta

selon les systèmes (pour une revue, Eckert *et al* [77]). Dans ces composites *in situ*, la phase ductile minoritaire forme des dendrites incluses dans la phase amorphe fragile. Sur ces bases, une stratégie pour le design de nouveaux composites a pu être proposée [78].

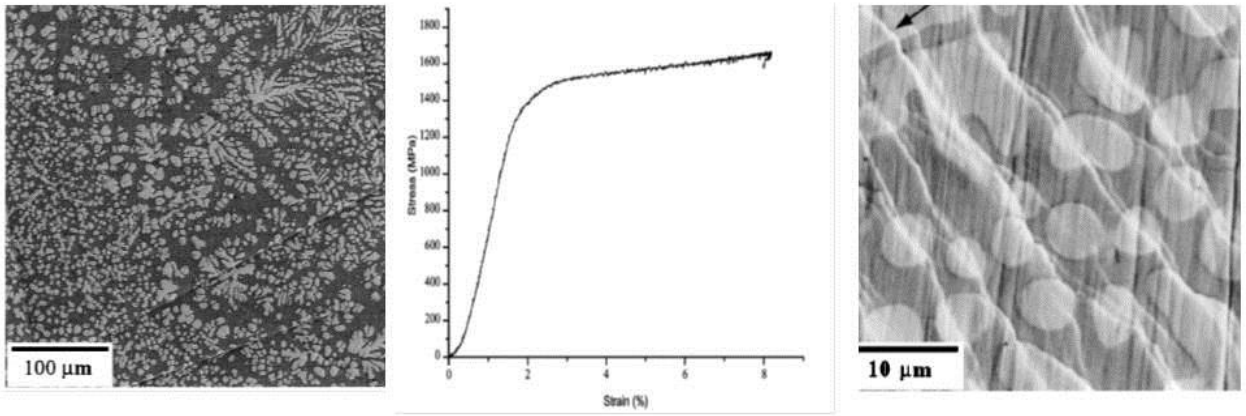


Figure 1.16 : Composite verre métallique massif base Zr /dendrites βTi obtenu par solidification, a) image SEM de la microstructure, b) comportement mécanique à l'ambiante, c) bandes de cisaillement dans les échantillons déformés [76].

Le même effet de « ductilisation » a été aussi observé pour des composites *ex situ*. Par exemple, par métallurgie des poudres a été élaboré un composite de verre métallique à base de Magnésium et de particules de Niobium [79] : pour une fraction volumique de 8 % en particules de niobium, la ductilité est nettement augmentée (12%).

§§§§§§§§§§§§§§§§§§§

Ce premier chapitre a apporté des connaissances de base sur la structure des phases métalliques complexes et de quelques propriétés mécaniques de ces phases et de leurs composites. Dans le chapitre 2, nous ferons un rappel sur les composites classiques à base de magnésium puis les travaux existant sur des composites à base de magnésium contenant des phases métalliques complexes enfin une présentation du système Mg-Al et du sujet de la thèse.

Chapitre 2 : Composites à base de Magnésium et phases métalliques complexes

2.1 Alliages de magnésium et composites

2.1.1 Le magnésium, ses points faibles et les solutions « alliages » courantes

Le magnésium et ses alliages sont remarquables par leur faible densité (d~1.7-1.8), une densité très faible lorsqu'elle est comparée à celle des matériaux métalliques considérés comme légers (d Al~ 2.7, d Ti ~ 4.1) et encore relativement faible comparée à celle d'un polymère courant comme le polyéthylène (d~1) [80]. De ce fait, le magnésium devrait donc occuper une place de choix parmi les matériaux de structure. Aujourd'hui, il y a effectivement une tendance à développer l'utilisation du magnésium dans les applications automobiles [81], [82] et aéronautiques [83]. Mais l'utilisation du magnésium reste relativement marginale pour plusieurs raisons. D'une part, le magnésium et ses alliages présentent une faible résistance à la corrosion et une tendance à l'oxydation, - d'autre part, les propriétés mécaniques sont souvent assez limitées. Cela concerne principalement le module élastique, la limite d'élasticité à l'ambiante et à haute température, la résistance au fluage. De plus, sa capacité de mise en forme à l'ambiante est souvent réduite [84].

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques, les principales voies envisagées sont [84] : - de développer des alliages dont la composition en solutés et des traitements adaptés permettent d'obtenir une meilleure résistance mécanique, - d'appliquer des traitements thermomécaniques comme le laminage et l'extrusion qui en jouant sur la microstructure (taille de grains et texture) contribuent à améliorer la résistance mécanique et la ductilité, - de développer des composites à base de magnésium. La figure 2.1 résume les voies principales d'amélioration des propriétés mécaniques par un choix de compositions ou de procédés adaptés selon les performances recherchées.

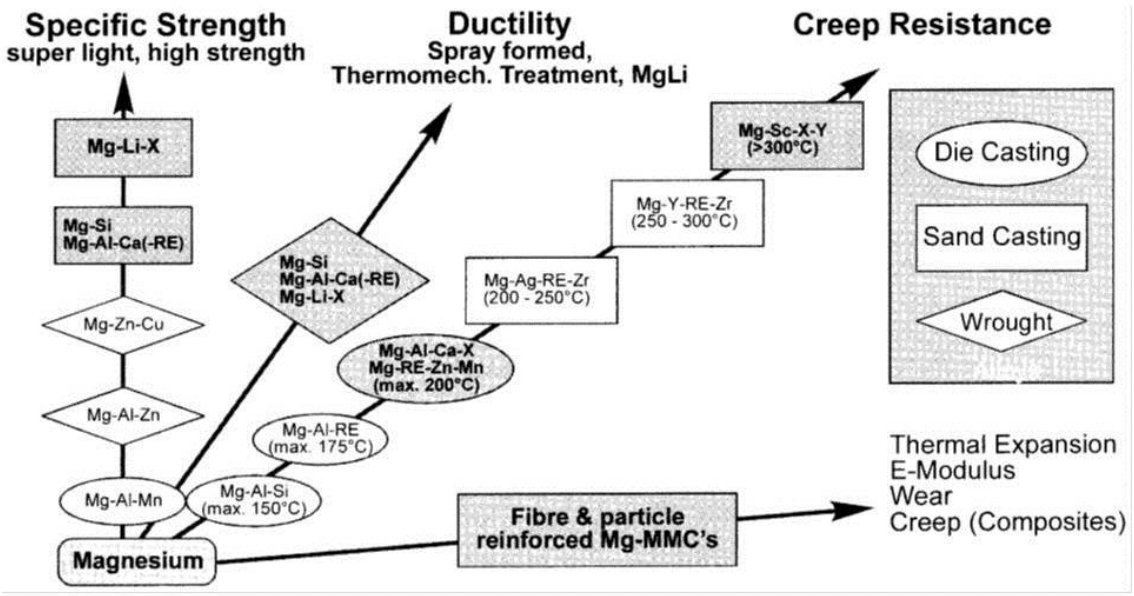


Figure 2.1: Possibles directions de développement des alliages et composites de Mg pour améliorer leurs performances [84]. Les principaux alliages commerciaux de magnésium sont des alliages Mg-Al-Zn (séries AZ), Mg-Al-Mn (série AM), Mg-Al-RE (série AE), Mg-RE-Zn (série EZ), Mg-Zn-Zr (série ZK), et Mg-RE-Zr (série WE).

Le magnésium pur a une dureté Vickers de l'ordre de 20 HV, une limite d'élasticité à 0.2% de l'ordre de 40 MPa et une ductilité de l'ordre de 8%, ces valeurs étant seulement indicatives car variant avec le procédé d'élaboration. Cependant elles indiquent clairement le besoin d'un renforcement. Sans faire ici une revue exhaustive des performances résultant du développement de nouveaux alliages ou de procédés, on présentera dans ce texte quelques exemples accompagnés à titre indicatif de valeurs donnant une idée des améliorations couramment obtenues.

Selon les alliages considérés, plusieurs mécanismes peuvent être responsables du durcissement : effet de solution solide, précipitation fine intragranulaire, précipitation aux joints de grains. Dans les alliages Mg–Al, le durcissement par effet de solution solide correspond à une augmentation de la dureté de 3 HV pour 1 wt.% d'aluminium pour des teneurs entre 1 et 3 % wt.% Al [85]. Dans les alliages Mg-Zn et Mg-Zn-RE [86] et Mg-RE (série WE) dans lesquels il est possible d'obtenir une précipitation durcissante par des traitements de revenu à température modérée, la dureté Vickers est alors augmentée à ~ 50-70 HV, voire 90 HV dans la nuance industrielle WE54 [87].
Les traitements qui contribuent à durcir les alliages s'accompagnent en général d'une perte significative de ductilité (voir par exemple la figure 2.2 présentant un alliage WE 43 avant et après traitement thermique). Les traitements thermomécaniques classiques comme le laminage et l'extrusion en modifiant la taille de grains et la texture de l'alliage coulé permettent fréquemment d'améliorer la ductilité mais dans des proportions assez limitées (~5%). Pour atteindre des ductilités élevées, il faut considérer des procédés plus extrêmes comme l'extrusion coudée à aire égale (ECAE) ou des extrusions à forts rapports de réduction qui conduisent, sur des alliages de la série AZ, à des ductilités de plusieurs dizaines de % et des limites d'élasticités de l'ordre de 250 MPa [88].

Au final, un bon compromis entre la résistance mécanique et la ductilité est souvent obtenu en combinant les effets de précipitation durcissante et des traitements thermomécaniques. Comme l'illustre la figure 2.2 dans le cas d'un alliage WE43 dans différentes conditions : après traitement de mise en solution, après traitement de revenu, après extrusion à chaud suivi d'un revenu, le traitement thermomécanique (ici l'extrusion à chaud) permet de retrouver et même de dépasser le niveau de ductilité de l'alliage avant traitement de durcissement.

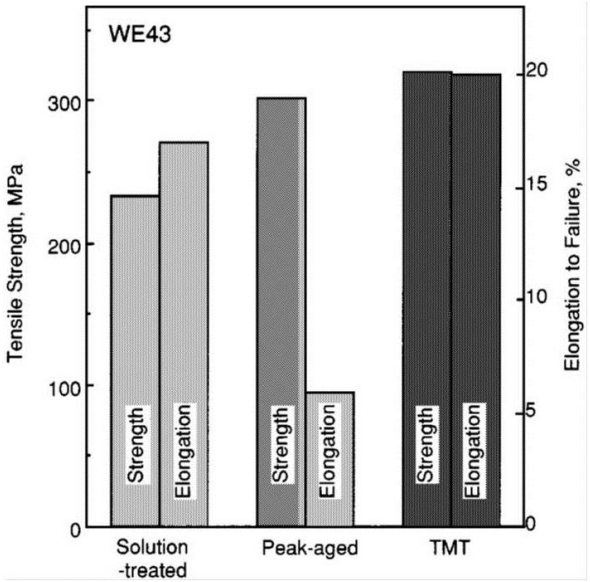


Figure 2.2: effet des traitements thermiques et thermo-mécanique sur les propriétés mécaniques de l'alliage WE43 (Mg-RE) [89].

Concernant le comportement à chaud, l'amélioration de la résistance au fluage est obtenue à travers une optimisation de la composition [90]. Par exemple, la résistance au fluage est plus élevée dans les alliages ternaires Mg-Al-Si comparés aux alliages binaires Mg-Al grâce notamment à une plus grande stabilité thermique des phases intermétalliques présentes au sein de l'alliage. Les alliages contenant des Terres Rares comme les alliages industriels de la série WE sont considérés comme très résistants au fluage. Une augmentation de l'ordre d'un facteur 2 est obtenue dans les nuances plus récentes contenant du scandium [91]. Dans les alliages Mg-Terres Rares, la résistance au fluage est attribuée à la formation de phases intermétalliques Mg-RE en aiguilles aux joints de grains [92]. En revanche dans les alliages AZ où les performances mécaniques baissent à partir de 130 °C [81], la présence de particules grossières de phases $Mg_{17}Al_{12}$ et de phases Mg_2Si semblent responsables de la diminution de la résistance au fluage [92].

Cet aperçu des améliorations obtenues par la formulation de nouveaux alliages, les traitements thermiques et thermomécaniques montrent que la marge d'amélioration est assez limitée : la dureté peut être augmentée d'un facteur ~ 2 mais au prix d'une perte de ductilité, la résistance au fluage peut être augmentée d'un facteur 2 mais le module élastique étant toujours de l'ordre de 40 GPa, les alliages de magnésium restent intrinsèquement « mous ». Aussi le développement de composites à base de Magnésium apparaît comme une voie particulièrement intéressante.

2.1.2 Composites à base de Magnésium

Le développement de composites à base de magnésium comme d'aluminium a conduit à tester de nombreux types de renforts [93]. Les composites à base de Magnésium les plus courants contiennent des particules de Al_2O_3 ou des particules de SiC, fréquemment en fibres courtes pour les particules Al_2O_3, en fibres longues pour le SiC. La densité de ces composites est plus élevée que celle des alliages de Mg. Toutefois si le module élastique peut être augmenté significativement par des fractions de renforts dans l'Aluminium [93], dans le magnésium l'effet existe mais est moins fort. Par exemple, dans un alliage industriel AZ91 contenant une fraction volumique de 10 % en renforts SiC, l'augmentation du module élastique est d'environ 5% [94].

Le renforcement de l'alliage se traduit par des limites élastiques plus élevées. La comparaison entre un alliage Mg-Al-Zn (alliage industriel AZ91) avec et sans renforts [94] présentée figure 2.3 illustre le gain en limite élastique (~ 50 %) dû aux particules SiC. En revanche, la ductilité devient très faible. Des effets très voisins en termes de renforcement et de ductilité sont obtenus pour de nombreux renforts (SiC, TiB_2, Ti(C,N), AlNi, Al_2O_3) dans une matrice d'alliage AZ91 [94] et [95].

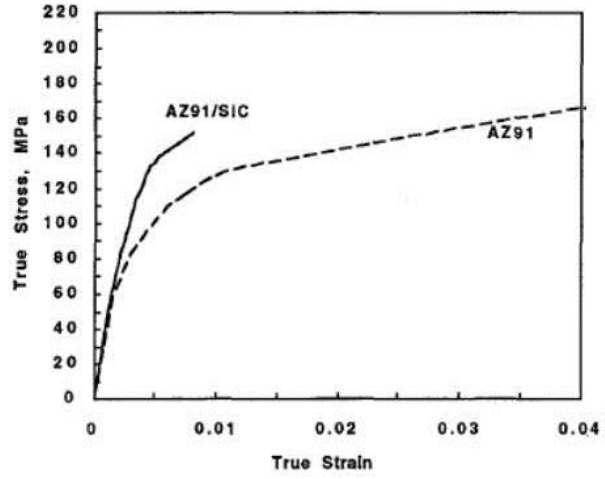


Table III. Tensile Properties of As-Cast AZ91 Alloy and AZ91/SiC Composite

Material	Elastic Modulus (EM, GPa)	0.2 Pct Yield Strength (YS, MPa)	Ultimate Tensile Strength (UTS, MPa)	Elongation (E_f, Pct)
AZ91	42.6	86.7	203	7.1
AZ91/SiC	44.7	135	152	0.8

Figure 2.3 : Comparaison des propriétés mécaniques d'un alliage AZ91 avec et sans renfort SiC [94].

A haute température, l'augmentation du module élastique par les renforts contribue à une amélioration globale. Pour des composites de magnésium contenant des nanoparticules SiC, l'amélioration de la résistance au fluage à 200°C est spectaculaire [96]. Cependant les propriétés des composites à base de Mg contenant des oxydes ou des carbures sont souvent dégradées par la mauvaise cohésion des interfaces [94]. Des études microstructurales de l'interface entre fibres et matrice de magnésium ont mis en évidence la formation de MgO [97], [98]. Cette réactivité aux interfaces est une des motivations pour s'intéresser à des composites *in situ*.

2.1.3 Composites à base Mg renforcés par des phases métalliques complexes

Depuis les années 2000, dans le cadre de la recherche de nouveaux alliages à base de magnésium, deux équipes (A. Singh *et al*, Japon) et (D.H. Kim *et al*, Corée) ont développé des alliages renforcés

par des phases métalliques complexes. Les systèmes concernés sont Mg-Zn-Y principalement et plus marginalement Mg-Zn-Ho [99]. Les phases complexes considérées sont des phases quasicristallines qui se forment au cours de la solidification dans les zones interdendritiques. Fréquemment, la coulée est suivie d'une extrusion qui disperse les phases quasicristallines dans la matrice.

Les premiers résultats sur le système Mg-Zn-Y (Bae *et al.* [100]) ont mis en évidence un fort renforcement : pour une fraction volumique de 9 % en quasicristaux, la contrainte à 0.2% est de 220 MPa (à comparer à une contrainte de 157 MPa pour une fraction volumique de 3%) tout en maintenant une ductilité élevée (allongement à rupture ≈ 17 %). Cet effet est interprété par la bonne cohésion de l'interface Mg/phase quasicristalline. La déformation à chaud ne présente pas de renforcement particulier. De plus, les particules quasicristallines ayant une grande résistance à la coalescence, l'évolution de la microstructure jusqu'à ~300°C reste très limitée. La résistance à la coalescence des particules quasicristallines ainsi que la cohésion de l'interface avec le magnésium sont aussi rapportées pour des systèmes voisins [101] (teneur en Zn et Y un peu plus élevée que dans [100]).

Une comparaison plus fine prenant en compte la taille de grains a été conduite sur le même système [102]. Il en ressort que les alliages contenant les renforts en phase quasicristalline présentent, après extrusion, une taille de grains inférieure à celle d'alliages industriels (série AZ). Ainsi l'amélioration des propriétés mécaniques pourraient résulter de deux effets dont il est difficile de séparer les contributions : la présence d'une dispersion de phases quasicristallines et la réduction de taille de grains.

Dans des alliages à plus forte teneur en Y et Zn dans lesquels il a été possible de faire varier la fraction volumique de phase quasicristalline (de 1 à 7 %) pour des tailles de grains (de ~ 4 à 10 μm), la limite élastique augmente mais la ductilité décroît pour des fractions de phase quasicristalline croissantes [69]. En réduisant par extrusion la taille de grains à ~ 1 μm, des propriétés remarquables ont été obtenues [103]: limite élastique et ductilité élevée (respectivement 315 MPa, 17%) avec une valeur élevée de la ténacité (32 $MPa.m^{1/2}$ soit une ténacité proche de celles des alliages d'aluminium). Cet effet est considéré comme une résultante de la petite taille de grains et de la très bonne cohésion des interfaces entre magnésium et quasicristaux.

Ces travaux sur le renforcement par des particules quasicristallines dans le système Mg-Y-Zn montrent des points intéressants. En premier lieu, une augmentation de la limite élastique peut être obtenue tout en maintenant une ductilité élevée. Des extrusions ayant été pratiquées dans tous les cas, il est difficile de séparer l'effet du renfort de celui lié à l'évolution de la taille de grain, voire de la texture consécutive à l'extrusion. Toutefois les résultats obtenus soulignent l'intérêt de combiner un traitement thermomécanique au renforcement par une phase complexe. Les propriétés à chaud ne montrent pas un renforcement particulier. Mais les différentes observations s'accordent sur une grande résistance à la coalescence de la phase quasicristalline ce qui donne une grande stabilité à la microstructure lors des déformations à chaud (~ 300 °C).

Comparé aux composites standards et aux alliages, il est remarquable qu'avec les renforts de phase quasicristalline, il est possible de durcir fortement le magnésium en gardant une bonne ductilité. Mais

comme l'illustre le système Mg-Zn-Y ([100], [102]), les composites *in situ* à phases métalliques complexes obtenus à partir de la précipitation ne permettent pas d'atteindre des fractions volumiques élevées. C'est pourquoi il semble intéressant de considérer des alliages eutectiques qui peuvent présenter des fractions volumiques de seconde phase de quelques dizaines de %.

Dans un article de revue sur les composites datant de 1977 [104], Stoloff avait déjà recensé parmi les composites *in situ* plusieurs systèmes à base de magnésium, notamment le système Mg–Al qui contient un eutectique entre le Magnésium et la phase métallique complexe γ–$Mg_{17}Al_{12}$. C'est sur ce système présenté dans la section suivante que portera le travail de thèse.

2.2 Le système Mg-Al

2.2.1 Diagramme de phases et structures cristallographiques

Le diagramme de phases du système Mg-Al présenté sur la figure 2.4 a été calculé en utilisant le logiciel Pandat et la base de données PanMg8 [105]. Le diagramme de phase Mg-Al a fait l'objet de plusieurs études, et jusqu'à très récemment, pour préciser certaines limites des phases dans la partie centrale et la position du domaine de la phase appelée R (ou ε) [106], [107]. Dans le domaine qui va de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ au magnésium en passant par l'eutectique Mg/ γ–$Mg_{17}Al_{12}$, les limites de phases semblent en revanche établies de façon solide.

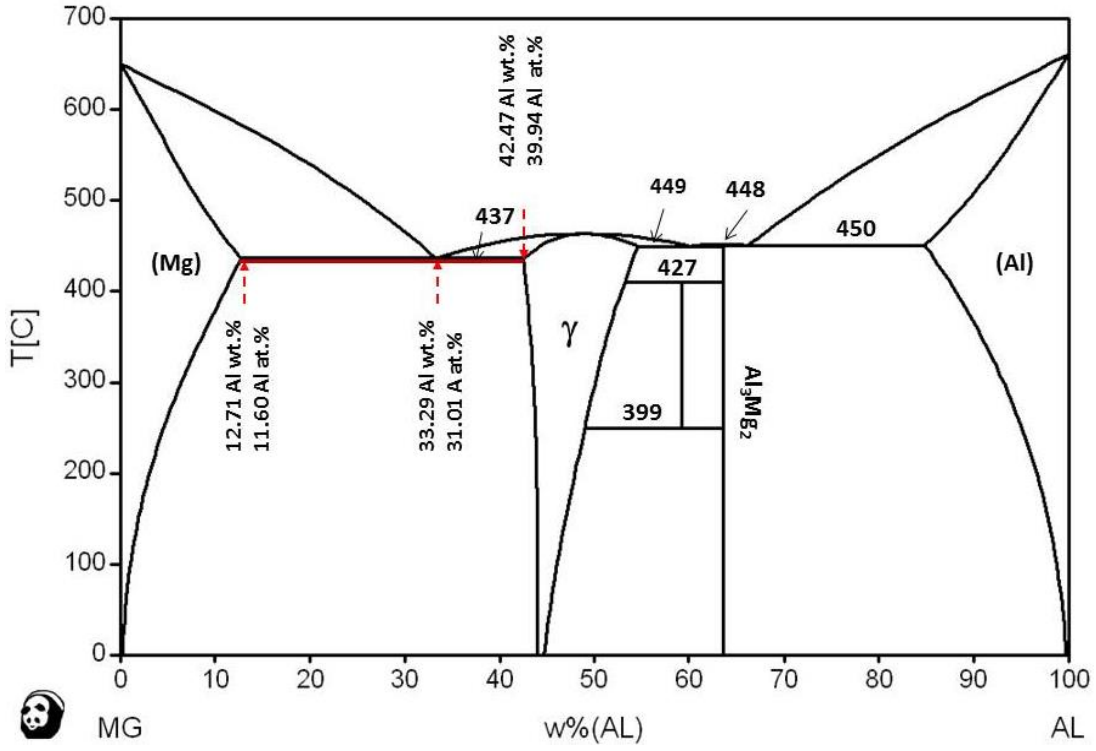


Figure 2.4 : Diagramme des phases Mg–Al calculé avec le logiciel Pandat à partir de la base des données thermodynamique PanMg8.

Le diagramme Mg–Al présente aux deux extrémités les phases (Mg) (solution solide de structure hexagonale compacte) et (Al) (solution solide de structure cfc), ainsi que trois phases intermétalliques (β, R (ou ε), γ). Le domaine d'existence de la phase β est extrêmement étroit, de largeur de ~ 1 wt.% autour de 63.6 wt.%, alors que la phase $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$ occupe un domaine dont la largeur varie entre ~ 1 wt.% à la température ambiante et ~ 11.2 wt.% à 436°C. La limite du domaine de phase $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$ du coté riche en Mg présente une légère courbure (~ 1 wt.%). A la composition 33.3 wt.% Al, le liquide cristallise sous forme d'un mélange eutectique (Mg + $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$). Selon le diagramme de phase calculé, la fraction volumique de la phase $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$ dans le mélange eutectique est de 64.5 %.

Dans l'approche la plus simple qui ne prend en compte que la surface des interfaces, la fraction limite de phase minoritaire correspondant à la morphologie fibreuse ou lamellaire est 0.28, pour des fractions inférieures à 0.28 la morphologie en fibres est favorisée. Selon des approches plus complètes, la limite entre morphologie fibreuse et lamellaire varie entre 0.28 et 0.35 [108]. C'est pourquoi il est difficile de prédire la morphologie du mélange eutectique (Mg + $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$), car la fraction volumique de phase minoritaire est proche de la limite entre une morphologie en lamelle ou en fibre.

D'après des travaux anciens [104], la microstructure de l'eutectique est lamellaire. Des élaborations en solidification dirigée [108] montrent que la morphologie en fibre est aussi possible (figure 2.5). L'eutectique se présente alors comme une matrice de phase $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$ contenant des fibres de magnésium. Mais, d'après [108], selon que la composition du mélange est légèrement hypo ou hyper eutectique, la morphologie serait lamellaire ou fibreuse. Les relations d'orientation entre les phases ont été identifiées dans le cas de l'eutectique lamellaire [109] : [110] Mg // [111] γ et (002) Mg // (10-1)γ.

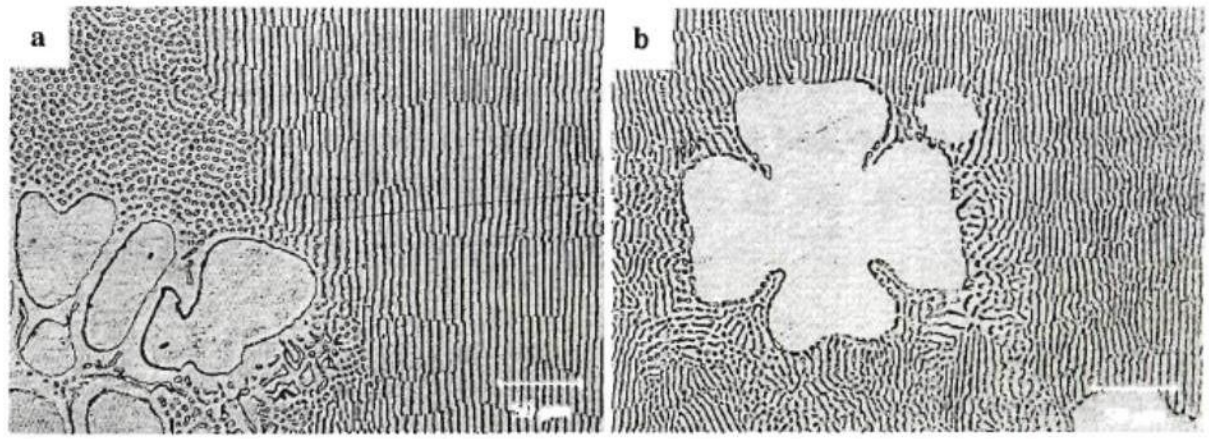


Figure 2.5 : Eutectique Mg/$\gamma–Mg_{17}Al_{12}$ obtenu par solidification dirigée ; a) microstructure fibreuse dans l'alliage légèrement hypoeutectique ; b) microstructure lamellaire dans un alliage légèrement hypereutectique [108].

Le système Mg–Al présente trois phases intermétalliques (β, R (ou ε), γ) qui sont toutes des phases métalliques complexes au sens où l'empilement atomique obéit aux règles de Frank et Kasper rappelées au début du manuscrit.

La phase β–Al_3Mg_2 est une phase de structure cubique cfc de paramètres de maille a = 2.8 nm ; elle contient ~ 1200 atomes par maille. Sa structure a été initialement déterminée par Samson [110]. Une étude collective récente [111] a confirmé pour l'essentiel la structure proposée par Samson (1965), ce qui confirme la validité de l'approche basée sur les règles d'empilement local pour les phases complexes. La phase R (ou ε) $Al_{30}Mg_{23}$ a une structure rhomboédrique à 159 atomes par maille et de paramètres a = 1.28 nm, c = 2.17 nm (en maille hexagonale) [112].

La phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ a une structure cubique (cc) à 58 atomes par maille, de paramètre de maille 1.04 nm [4].

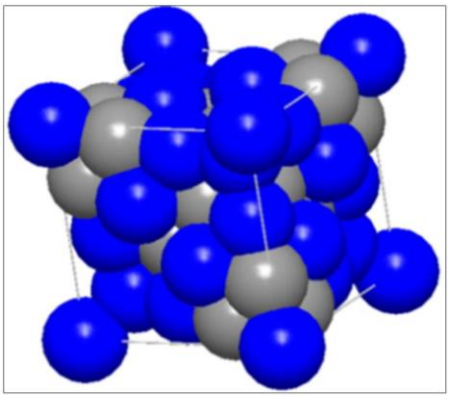


Figure 2.6 : Structure atomique de la phase γ-$Mg_{17}Al_{12}$, en bleu les atomes de Mg, en gris les atomes d'Al [4].

Comme l'illustre la figure 2.6, l'arrangement atomique de la structure est très compact. L'analyse détaillée des sites montrent que sur les 58 atomes de la maille, 24 atomes d'aluminium ont un environnement icosaédrique (Z = 12), 10 atomes de Magnésium un environnement Z=16 et 24 atomes de magnésium un environnement Z = 13. Ce dernier type d'environnement est une anomalie par rapport aux règles de Frank et Kasper qui peut être décrite par un environnement ayant un volume libre local plus grand. Ceci peut expliquer la capacité à avoir des sites à occupation Mg ou Al qui se traduit par un large domaine d'existence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ à haute température.

2.2.2 Intérêt de l'eutectique Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et sujet de la thèse

Dans le contexte de composites à base de phases métalliques complexes, l'intérêt de l'eutectique Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est assez clair. Tout d'abord, il présente un mélange eutectique à forte fraction volumique de phase complexe. En solidifiant des alliages dont la composition explore la partie du diagramme de phase à gauche du point eutectique, il sera possible d'avoir des systèmes présentant un mélange des zones eutectiques et des dendrites de magnésium en fraction variable. Au point eutectique, la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est de 64.5 % ce qui donne une grande marge de variation pour la fraction volumique des composites hypo- eutectiques.

Il existe déjà un certain nombre de travaux sur la solidification eutectique dans Mg-Al [108], sur les microstructures eutectiques [109] et la précipitation continue et discontinue dans les alliages Mg–Al

[113]. Par ailleurs, à l'extrémité du palier eutectique, la composition est environ 13 wt.% Al et 87 wt.% Mg, soit assez proche de la composition d'alliage d'intérêt industriel comme l'alliage AZ91[3].

Par solidification, on obtiendra des alliages avec une microstructure particulière composés d'un mélange eutectique et de dendrites de magnésium. En appliquant des traitements thermiques et thermomécaniques, il sera alors possible de faire varier la microstructure à fraction volumique constante. A partir de la série initiale, les recuits et l'extrusion à chaud pourront produire de nouvelles microstructures.

Les propriétés mécaniques du mélange eutectique Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ n'ont à notre connaissance pas été étudiées. En revanche il existe quelques informations sur le comportement mécanique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. A l'ambiante, la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est dure et fragile avec une possibilité de comportement plastique à fine échelle selon des résultats de nanoindentation [16]. A chaud, elle est très plastique comme l'ont montré des expériences de compression à chaud [114], ainsi que des indentations à chaud [115] (figure 2.7).

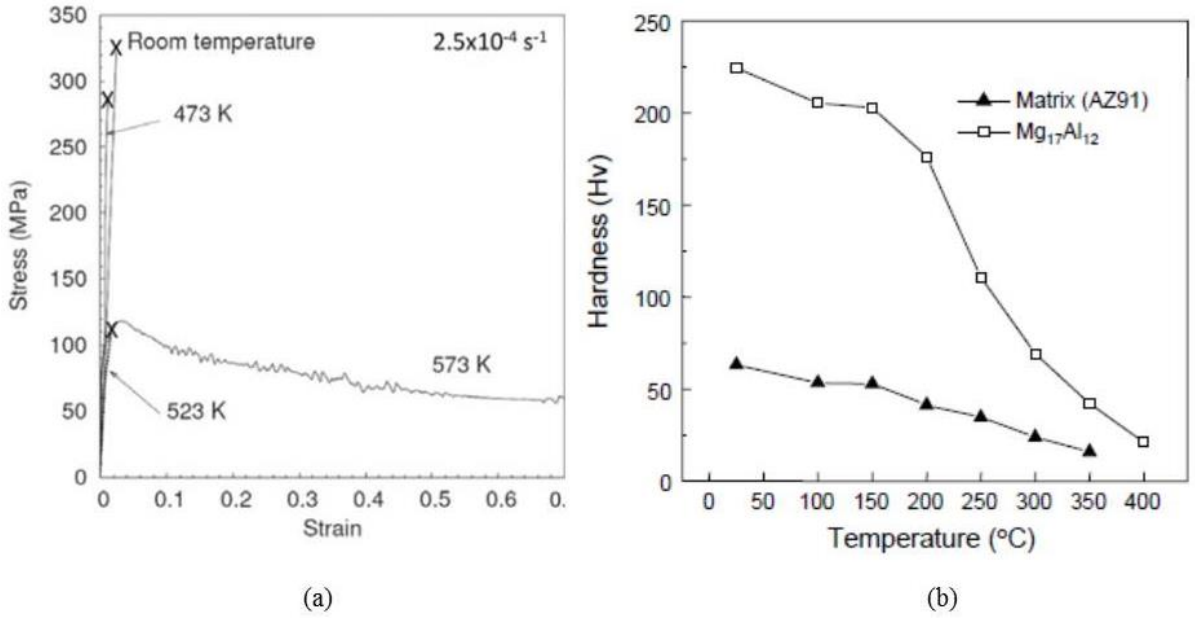


Figure 2.7 : Comportement mécanique à chaud de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$; a) test de compression [114] ; b) test de microdureté [115].

L'étude du comportement à chaud indique que la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, dure et fragile à l'ambiante, devient plastique et présente à 300°C le comportement pic-adoucissement et plateau déjà observé sur d'autres phases métalliques complexes [114]. L'évolution de la dureté en fonction de la température [115] indique que celle-ci diminue très fortement lorsque la température augmente et qu'elle devient proche de celle du magnésium au voisinage de 350°C.

[3] *Composition d'un alliage industriel AZ91 : 8.3-9.7% Al, 0.13% Mn min., 0.35-1.0% Zn, 0.50% Si max., 0.10% Cu max., 0.03% Ni max., 0.30% autres max. , balance Mg.*

Dans cette thèse, on étudiera le comportement mécanique à froid et à chaud des composites élaborés par solidification ainsi que celui des états obtenus par traitements thermiques ou thermomécaniques. On cherchera à travers le comportement plastique et une étude microstructurale fine à identifier les mécanismes impliqués dans la déformation. En effet, il existe des mécanismes de déformation pour les phases complexes, il reste à savoir si de tels mécanismes jouent un rôle dans un composite ou si les composites donnent lieu à des mécanismes originaux. Ces questions se posent pour la déformation à l'ambiante comme à chaud. La résistance à la coalescence est fréquemment rapportée et semble un aspect particulièrement original des phases métalliques complexes, il sera ici intéressant d'en évaluer l'effet sur la microstructure et sur les comportements en déformation.

Ce programme implique une étape importante d'élaboration d'une série d'échantillons hypoeutectiques à fraction volumique contrôlée sur laquelle sera basée toute la suite du travail, ensuite un ensemble d'expériences de déformation à l'ambiante et à chaud, combinés à des recuits et à des traitements thermomécaniques. En parallèle sera effectuée une étude des microstructures afin d'en comprendre l'évolution pour parvenir à la proposition de mécanismes. L'ensemble des résultats sera discuté à l'aide des connaissances sur les phases métalliques complexes, des composites et des alliages de magnésium.

Les chapitres 1 et 2 précédents ayant présenté les phases complexes, les composites à phases métalliques complexes et le système Mg–Al, la suite du manuscrit est structurée de la façon suivante :

Le chapitre 3 présente la méthode pour une élaboration de la série d'alliages à fraction volumique contrôlée et les résultats de cette élaboration avec un ensemble de caractérisation de la microstructure et de quelques propriétés physiques.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude du comportement mécanique à l'ambiante de la série d'alliages ainsi que des alliages modifiés par des traitements thermiques. L'étude des microstructures et l'interprétation du comportement observé seront intégrées à ce chapitre.

La gamme de température considérée à chaud est 250°C - 400°C. Nous nous sommes concentrés sur la température de 300°C afin de conduire une étude plus détaillée. Le Chapitre 5 présente cette étude du comportement mécanique à chaud, les microstructures associées et une interprétation du comportement observé.

Le chapitre 6 fera la synthèse des résultats et des interprétations sous forme d'une discussion générale. Enfin, le manuscrit se terminera sur une conclusion et les perspectives qui se dégagent de ce travail.

Chapitre 3 : Elaboration d'une série de composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ à fraction volumique variable

3.1 Démarche pour une élaboration contrôlée des composites visés

3.1.1 Choix des compositions à élaborer

La série des composites visés est constituée de cinq composites à différentes fractions volumiques de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$: Mg–γ60%, Mg–γ50%, Mg–γ40%, Mg–γ30%, Mg–γ20%. Ces composites devant être préparés par fusion et coulée en lingotière, la détermination des teneurs en aluminium nécessaires à leur obtention doit d'abord être effectuée. Compte tenu des effets cinétiques, la solidification d'un alliage conduit généralement à des fractions de phases qui ne sont pas celles prédites par la règle du levier appliquée au diagramme de phases, et de plus les phases solides formées ne sont pas homogènes en composition. C'est pourquoi la détermination des teneurs en aluminium correspondant aux composites visés nécessite une modélisation thermo-cinétique de la solidification.

Le modèle de Scheil-Gulliver [116], développé par Gulliver (1913) puis Scheil (1942), est bien adapté pour décrire nos conditions d'élaboration par coulée en lingotière métallique. Il est basé sur les hypothèses suivantes : la solidification est caractérisée par une diffusion négligeable dans le solide et infiniment rapide dans le liquide, et l'interface solide-liquide est à l'équilibre thermodynamique. Les compositions du solide et du liquide à l'interface sont alors données à chaque température par la conode d'équilibre (C_S, C_L). La solidification peut ainsi se décrire selon le chemin "en escalier" dans le diagramme de phases (figure 3.1).

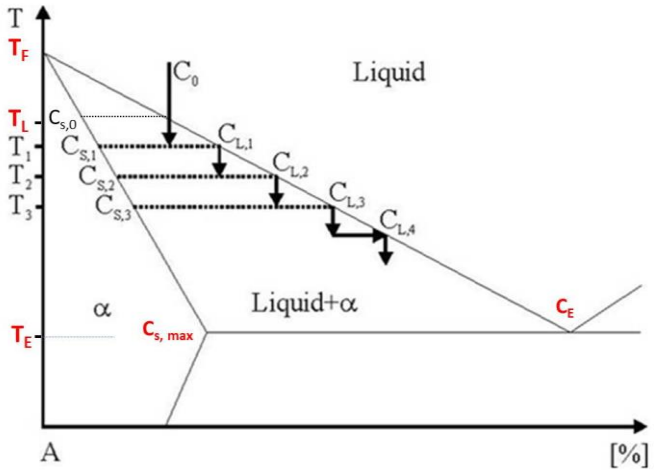


Figure 3.1: Schéma descriptif de la solidification selon le modèle Scheil-Gulliver

Dans le cas des composites Mg–Al de composition hypo-eutectique (Al < 33,3 % massique), les résultats importants de ce modèle sont :

- Un phénomène de micro-ségrégation dans le solide conduisant à un gradient de composition en soluté (Al) dans la phase primaire (Mg).
- Une fraction d'eutectique (Mg) + γ–$Mg_{17}Al_{12}$ supérieure à celle calculée par la règle du levier.

Ce modèle, intégré dans un logiciel de calcul associé à une base de données thermodynamiques, permet de déterminer, pour une composition choisie, les fractions et compositions respectives des phases formées à partir du liquide en cours de solidification, leurs températures d'apparition, et les profils de ségrégation des différents solutés dans la phase primaire, étape par étape en partant de la température du liquidus jusqu'à la température de fin de solidification (disparition du liquide).

Les outils thermodynamiques utilisés sont le logiciel Pandat et la base de données PanMg8 [105]. Le diagramme Mg-Al calculé est présenté sur la figure 3.2. D'après ce diagramme, la fraction molaire de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans le mélange eutectique est égale à 0,685. En tenant compte des volumes molaires des deux constituants : 13,984 $cm^3\,mol^{-1}$ pour la phase (Mg) et 11,67 $cm^3\,mol^{-1}$ pour la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (voir Annexe A), la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans le mélange eutectique est de 0,645. Cette valeur est un peu inférieure à celle reporté par [108] qui est de 0.67.

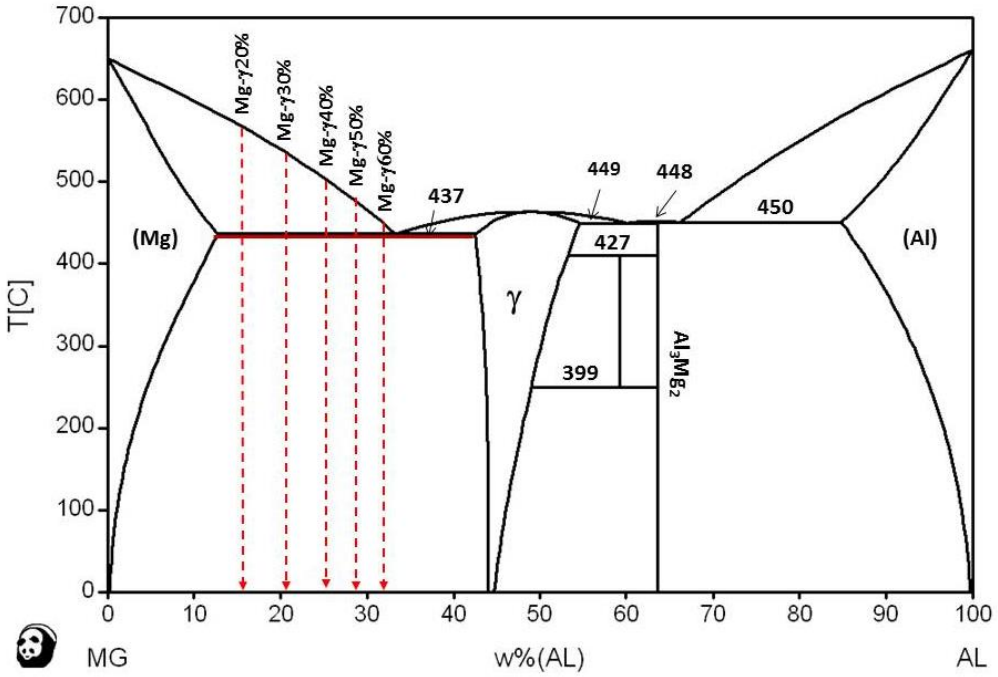


Figure 3.2 : Diagramme de phases du système Mg-Al, calculé à l'aide du logiciel Pandat et de la base de données PanMg8 [105], les flèches en pointillé indiquent la composition initiale en Al des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ visés.

Un exemple de chemin de solidification calculé dans les conditions de Scheil-Gulliver est présenté sur la figure 3.3 (Annexe A) il correspond à la composition Mg–25.5 wt% Al (Mg–γ40%).

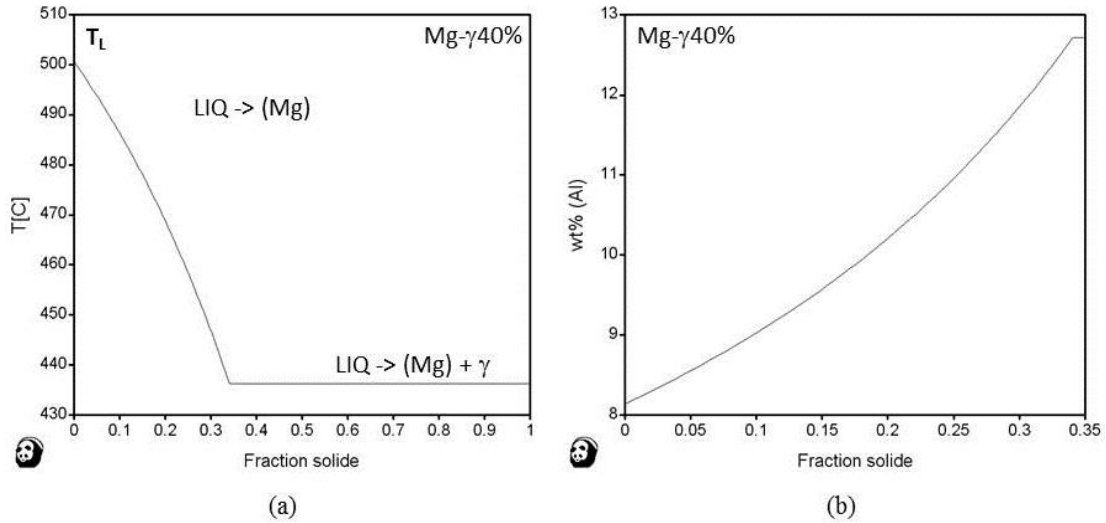


Figure 3.3 : Chemin de solidification selon Scheil–Gulliver, pour la composition Mg–25.5 wt.% Al, calculé à l'aide du logiciel Pandat et de la base de données PanMg8. a) Les fractions solides de la phase primaire (Mg) et d'eutectique sont respectivement égales à 0.34 et 0.66. b) La teneur en Al dans la phase primaire varie entre 8.14wt.% et 12.71wt.%.

Pour cette composition, la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ prévue à l'issue de la solidification, calculée à l'aide des volumes molaires des deux constituants (Mg) et eutectique (Mg) + γ–$Mg_{17}Al_{12}$, est de 0.406 (voir Annexe A).

La méthodologie, résumée sur la figure 3.4, permet d'obtenir, pour une composition donnée, les fractions molaires ou massiques des différentes phases. Par une série de calculs essai/erreur, nous avons modifié les compositions initiales jusqu'à obtenir les fractions volumiques recherchées.

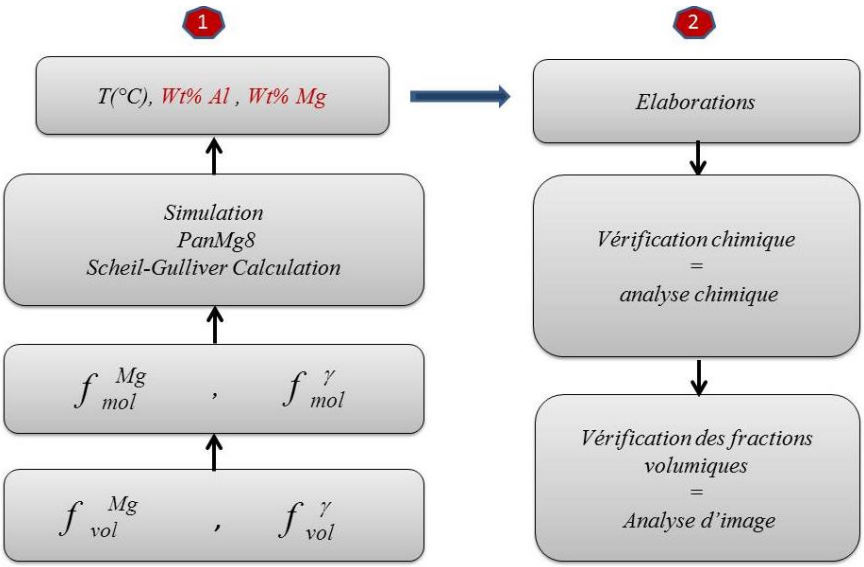


Figure 3.4 : Démarche d'élaboration des composites en utilisant le calcul Scheil-Gulliver.

L'étape suivante consiste à élaborer les alliages et à caractériser leur composition et leurs microstructures. Des caractérisations par analyse d'image sont aussi conduites sur les composites obtenus afin de mesurer l'écart aux fractions de phase visée.

3.1.2 Dispositif d'élaboration

Pour élaborer les alliages Mg–Al, nous avons réalisé des fusions en creuset froid inductif sous vide sur le dispositif du laboratoire SIMAP. Il s'agit d'un dispositif EREMA de diamètre intérieur de 50 mm, alimenté par un générateur de type CELES de fréquence 10-30 KHz et d'une puissance de 25 kW. Ce creuset (Figure 3.5 a) permet la fusion de quantités d'alliages entre 50 et 100 g. Il est constitué de secteurs en cuivre refroidis par une circulation d'eau et est muni d'un dispositif de coulée dans sa partie inférieure. Un doigt de coulée vient boucher le creuset durant la fusion du matériau, la coulée a lieu dans une lingotière en acier inoxydable ferritique de hauteur 100 mm et de diamètre 9 mm ou 15 mm. Pour les alliages Mg–Al, nous avons utilisé une lingotière de diamètre 15 mm (Figure 3.5 b).

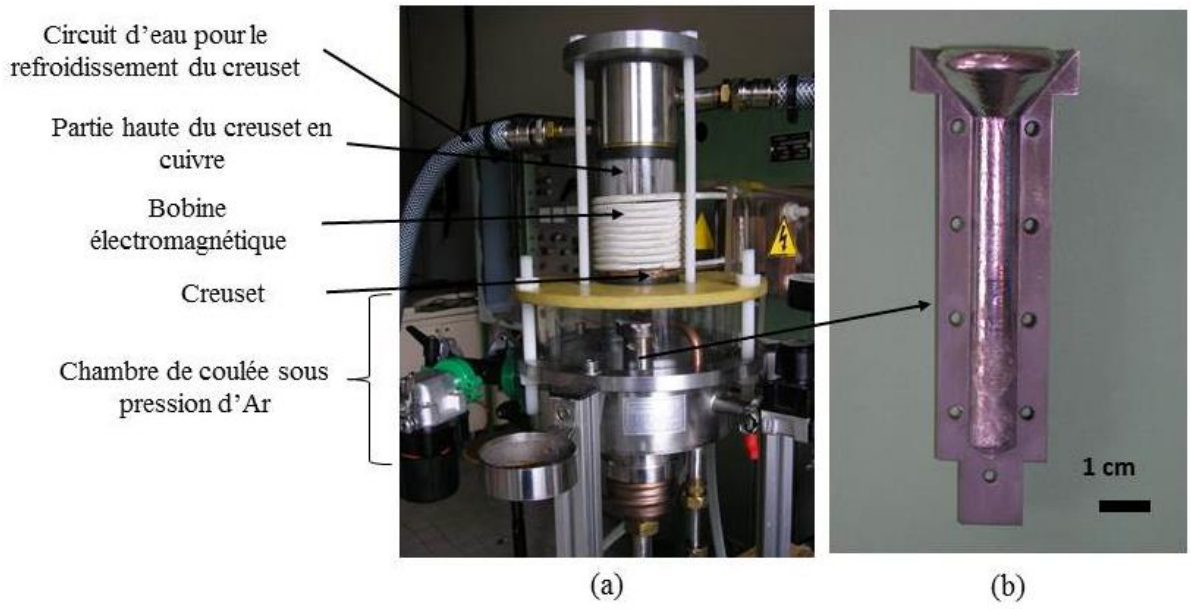


Figure 3.5 : a) Dispositif du creuset froid inductif, SIMAP; b) Lingotière en acier inoxydable ferritique contenant le lingot d'un composite Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

Le principe de l'élaboration en creuset froid inductif est résumé sur la figure 3.6. Les matériaux à fondre sont placés dans le creuset sectorisé, qui est, lui-même, placé à l'intérieur d'une bobine électromagnétique parcourue par des courants alternatifs à haute fréquence. Selon la loi de Lenz, des courants sont induits dans chaque secteur du creuset, ainsi que dans la zone de peau des matériaux à fondre.

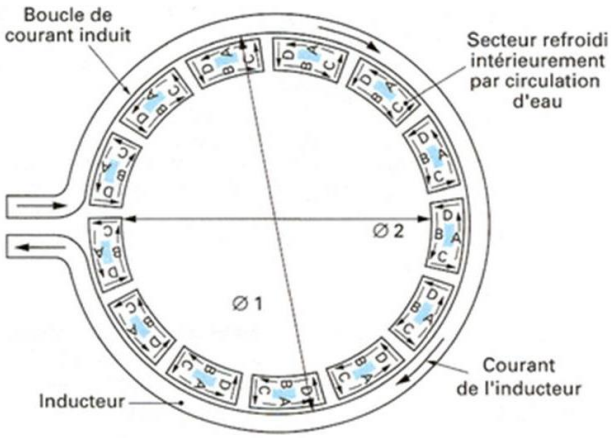


Figure 3.6 : Vue de dessus d'un creuset froid sectorisé et de son inducteur.

Ce phénomène engendre deux effets dans la charge :

- ✓ La production de chaleur résulte de la dissipation par effet Joule de ces courants induits. L'augmentation du courant inducteur entraîne l'augmentation de la température de la charge et par conséquent la fusion des matériaux. La température de la charge dépend du champ électromagnétique et du couplage entre les matériaux et le champ électromagnétique. La température de fusion est atteinte par une augmentation progressive du courant inducteur, le contrôle de la fusion est visuel.

- ✓ Grace au design particulier du creuset, les forces de Laplace résultant du champ magnétique et des courants induits dans les secteurs sont perpendiculaires à la surface des secteurs et dirigées vers l'intérieur. Ces forces provoquent un décollement de la charge des parois et du fond du creuset et ainsi sa lévitation. Elles donnent lieu également à un brassage électromagnétique intense du liquide qui aide à sa rapide homogénéisation.

Les premières expériences réalisées ont permis d'estimer à 10 min le temps d'homogénéisation du liquide. Ce temps est estimé à partir des observations directes du comportement de la matière dans le creuset lors du chauffage. On procède ensuite à la coulée de l'alliage en retirant le doigt de coulée simultanément à l'arrêt du générateur. La coulée est instantanée. Par la suite, le lingot est laissé à refroidir dans la lingotière au-dessous du creuset.

- ***Précaution à prendre pour la fusion d'alliages de magnésium***

Afin d'obtenir des alliages Mg–Al de la meilleure pureté possible, nous avons veillé aux points suivants :

- ✓ Pour l'élaboration nous avons utilisé les métaux purs à notre disposition. Les matériaux de départ se présentent sous forme massive, afin de les nettoyer des couches d'oxydation, ils sont polis avant pesée et jusqu'à l'élaboration stockés dans de l'alcool.
- ✓ Le dispositif d'élaboration est sous une atmosphère protectrice d'argon. Ceci limite la formation de couche d'oxyde à la surface du liquide ainsi que les risques d'inflammabilité du

magnésium. Nous avons utilisé de l'argon 2 et un dispositif de purification Perkin-Elmer équipés de cartouches destinées à piéger les traces d'oxygène et de vapeur d'eau.

- ✓ Avant chaque élaboration, le creuset et la lingotière sont nettoyés des dépôts d'oxyde résultant de la réaction du magnésium vaporisé pendant la fusion avec des traces de vapeur d'eau présentes dans l'enceinte. Le fond du creuset et l'intérieur de la lingotière sont revêtus par une couche de nitrure de bore afin d'éviter le collage du mélange aux bords de secteurs ou à la lingotière pendant la coulée et le refroidissement.

- ✓ Les températures de fusion de Mg et Al sont très proches (respectivement 650°C, 660°C) mais leur couplage avec un champ électromagnétique sont différents. C'est pourquoi lors de la fusion en creuset inductif, l'aluminium peut être à l'état liquide alors que le magnésium est encore solide. Pour aider à une fusion simultanée des deux métaux, nous avons empilé dans le creuset des morceaux de Magnésium séparés par les morceaux d'Aluminium. Au cours de l'étape de fusion, l'Aluminium, qui fond le premier, entoure les morceaux de Mg et leur transmet la chaleur par conduction. En pratiquant ainsi nous avons pu éviter des zones de magnésium infondues dans les lingots.

3.2 Caractérisation de la série des composites

3.2.1 Analyses chimiques

a) Composition des lingots

Des analyses de la composition chimique des alliages ont été réalisées par spectrométrie d'émission ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) au Service Central d'analyses du CNRS, Vernaison. Sur un des lingots, les principaux éléments Mg et Al ont été analysés ainsi que les éléments suivants Fe, Cu, N, B, O. Ces éléments sont mesurés en faible quantité : Fe 261 ppm, Cu 70 ppm de cuivre, N 23 ppm, B 20 ppm, O moins de 5 ppm. La plupart de ces impuretés proviennent des métaux d'origine (Mg et Al), le cuivre et l'oxygène résultent du dispositif d'élaboration.

L'analyse globale obtenue par ICP-AES (normalisée à 100%) des éléments Mg et Al dans les lingots élaborés est donnée dans le tableau 3.1 avec la composition déterminée par la méthode Scheil-Gulliver et utilisée pour l'élaboration.

Tableau 3.1 : Analyse chimique des lingots et comparaison avec les compositions visées

Composites	Mg–γ60%	Mg–γ50%	Mg–γ40%	Mg–γ30%	Mg–γ20%
Composition visée (wt.%) déterminée par calcul thermo-cinétique	Mg: 68.2 Al: 31.8	Mg: 71.1 Al: 28.9	Mg: 74.5 Al: 25.5	Mg: 79.1 Al: 20.9	Mg: 84.0 Al: 16.0
Composition mesurée par ICP (wt.%)	Mg: 68.1 Al: 31.9	Mg: 71.0 Al: 29.0	Mg: 74.5 Al: 25.5	Mg: 78.9 Al: 21.1	Mg: 83.7 Al: 16.3

Les différences entre les compositions visées lors de l'élaboration et celles mesurées sur les lingots sont très faibles : < 0.25wt.%, ce qui montre le faible taux d'évaporation du magnésium lors de l'élaboration.

b) Micro-ségrégation dans les dendrites de phase primaire (Mg)

Des analyses WDS ont été effectuées sur chaque lingot, afin de confronter l'ampleur de la micro-ségrégation mesurée dans les dendrites de phase primaire (Mg) avec celle prévue par le modèle de Scheil-Gulliver utilisé pour prédire la solidification des différents composites élaborés.

La méthode généralement utilisée consiste à effectuer un nombre suffisant de pointés d'analyse WDS (une grille de 400 points), puis à les organiser suivant les valeurs croissantes (ou décroissantes) selon que le coefficient de partage du soluté est inférieur (ou supérieur) à 1 (annexe A). On obtient ainsi des profils cumulés qui peuvent être comparés avec les prédictions thermo-cinétiques après avoir transformé le rang d'analyse en fraction solide [117].

Nous avons réalisé des analyses WDS sous une tension d'accélération des électrons de 15kV. Un exemple de résultat obtenu pour le composite Mg–γ40% est présenté sur la figure 3.7a, ainsi que la partie du profil correspondant aux seules dendrites de (Mg) (figure 3.7b). Les analyses WDS réalisées pour le reste de la série de composite sont présentées dans l'annexe A.

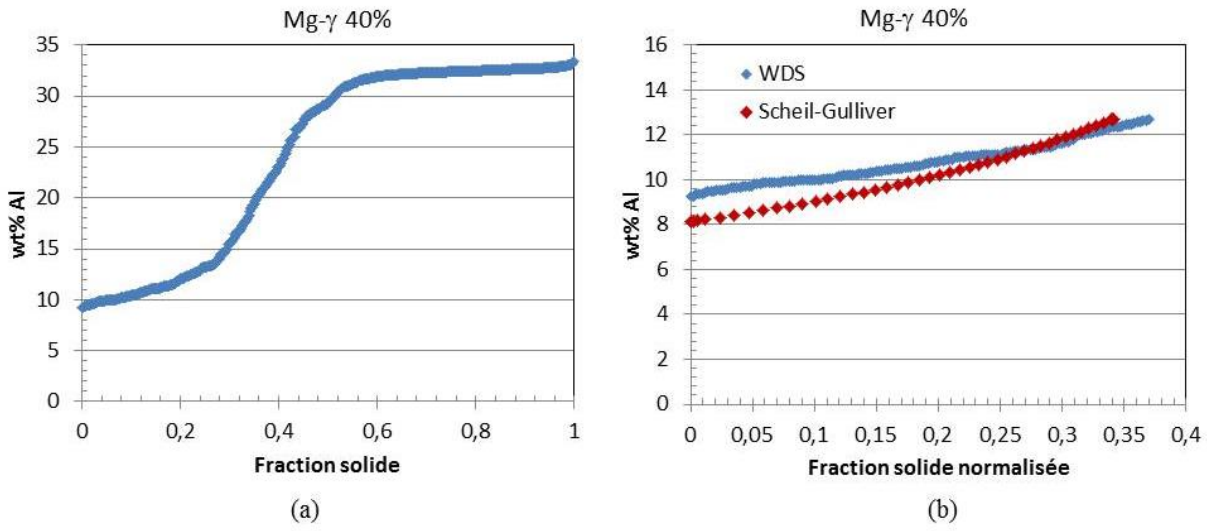


Figure 3.7 : a) Profil expérimental de la composition en fonction de la fraction solide obtenue par analyse WDS d'une grille de 400 points d'analyses avec un pas entre les points de 20µm. b) Micro-ségrégation dans les dendrites de (Mg) comparée avec les prédictions issues du modèle de Scheil-Gulliver– (échantillon Mg–γ40%).

La comparaison entre les profils mesurés (wt.% Al) et ceux prévus par le modèle de Scheil-Gulliver montre que l'hypothèse de diffusion négligeable dans les dendrites de (Mg) lors de la solidification est pertinente pour notre procédé de coulée en lingotière métallique. La microstructure obtenue est ainsi très proche de celle prévue par les calculs thermo-cinétiques.

3.2.2 Caractérisation structurale

a) Macrostructure : radiographie des lingots par RX

La qualité des lingots en termes de porosité et micro-retassures a été observée par radiographie au laboratoire 3S-R (voir annexe A). Les résultats obtenus ont montré que les lingots contiennent des porosités essentiellement aux bords des lingots (zone d'épaisseur < 1mm) et très rarement au centre. Ces porosités sont de taille variable, la plupart sont de 0.2–0.5 mm, quelques-unes ont une longueur qui peut atteindre 5 mm (Figure 3.8). Aussi, pour les prélèvements d'échantillons, nous avons évité le premier millimètre en périphérie des lingots. De plus, les éprouvettes destinées aux caractérisations mécaniques ont été radiographiées individuellement, afin de sélectionner les plus saines pour les expériences de déformation.

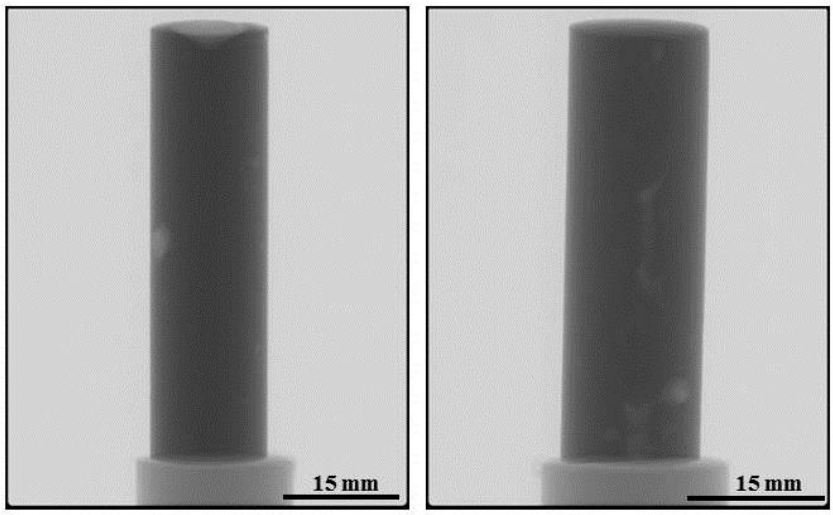


Figure 3.8 : Radiographies des lingots: les porosités qui apparaissent en contraste clair sont localisées en périphérie a) Mg–γ60%, b) Mg–γ30%.

b) Microstructure des composites

L'homogénéité de répartition des phases a été examinée au MEB sur des sections prélevées en haut et en bas de lingot. Nous n'avons pas noté de variation significative entre sections hautes et basses pour chaque composition.

La figure 3.9 présente des images MEB de la microstructure des différents composites classées par fraction volumique décroissante de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (de 60% à 20%). Sur ces images MEB obtenues à partir du signal des électrons rétrodiffusés, le contraste sombre correspond aux dendrites de solution solide (Mg), alors que le mélange eutectique, de numéro atomique moyen plus élevé que le magnésium, apparaît en contraste plus clair. A ce grandissement, on ne distingue pas le détail de la microstructure dans le mélange eutectique.

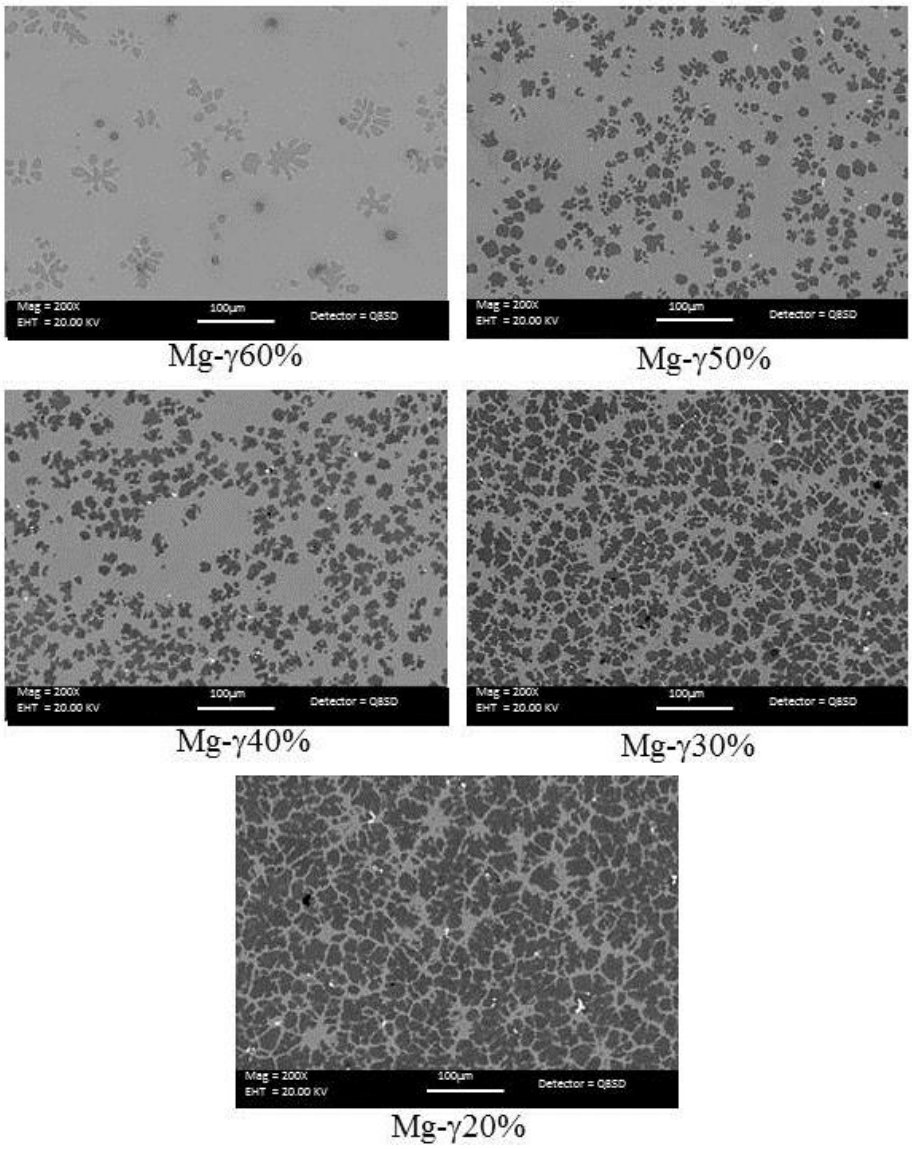


Figure 3.9 : Images MEB (électrons rétrodiffusés) de la microstructure de la série de composites élaborés, les dendrites (Mg) ont un contraste sombre, le contraste clair correspond au mélange eutectique ((Mg)+γ–$Mg_{17}Al_{12}$).

Pour une fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de 60 %, la microstructure est composée essentiellement de mélange eutectique et de quelques dendrites de magnésium. Lorsque la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ diminue, les dendrites de (Mg) sont plus nombreuses et plus grandes. Typiquement les distances inter-dendritiques sont de l'ordre de 10 – 20 µm pour les faibles fractions volumiques jusqu'à ~ 100 µm pour la fraction maximale de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (60%).

Afin de déterminer la fraction volumique de dendrites de (Mg), des analyses d'images ont été effectuées sur ces micrographies MEB de zones en haut, au milieu et en bas de lingot (voir Annexe A). La principale cause de dispersion sur cette mesure est liée aux hétérogénéités de composition le long du lingot. On déduit ensuite de cette mesure la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ en supposant que le mélange eutectique est constitué de 64.5 % en volume de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Les résultats sont

rassemblés dans le tableau 3.2. Les écarts entre les fractions visées et fractions mesurées sont de l'ordre de la barre d'erreur sur la mesure par analyse d'image.

Tableau 3.2: Comparaison des fractions volumiques visées et mesurées par analyse d'images de la série des composites.

Fraction volumique visée de γ–$Mg_{17}Al_{12}$	60%	50%	40%	30%	20%
Fraction d'eutectique/dendrites (Mg) calculé par Scheil–Gulliver	92/8%	78/22%	63/37%	46/54%	31/69%
Fraction volumique de γ–$Mg_{17}Al_{12}$ déduite de l'analyse d'image	60% ± 3%	51% ± 5%	39%± 6%	28%± 7%	18 %± 8%

c) Microstructure fine des composites

Une étude MEB et MET a été conduite pour examiner plus en détails la microstructure des composites. La figure 3.10 montre la microstructure typique des composites obtenus. Sur cette figure, les dendrites de phase primaire (Mg) apparaissent entourées d'un liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ puis de cellules eutectiques. La présence de ce liseré, couramment observé dans le cas d'alliages Mg–Al hypo-eutectiques, est la conséquence de sous-refroidissement nécessaire à la germination de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ eutectique. La croissance des dendrites de (Mg) aux températures inférieures à la température eutectique conduit alors à un enrichissement du liquide en Al en dehors de la zone couplée, favorisant la croissance d'un liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ autour des dendrites. Le liquide s'appauvrit alors en Al et sa composition revient alors dans la zone couplée où l'eutectique peut croître [109].

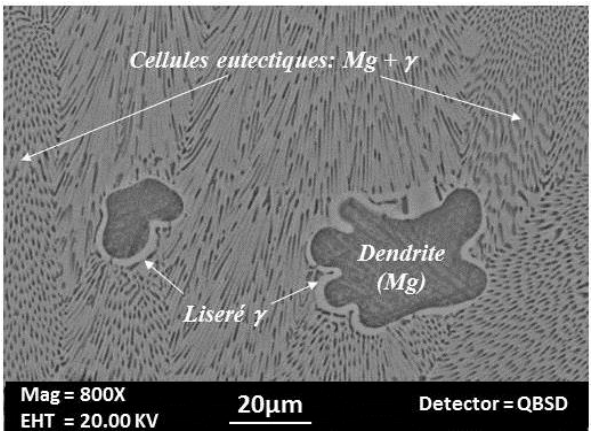


Figure 3.10 : Microstructure typique des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$: cellules eutectiques γ–$Mg_{17}Al_{12}$+ fibres Mg, dendrites (Mg) entourées par un liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

La microstructure observée dans les cellules eutectiques (figure 3.10) semble correspondre à une morphologie fibreuse. D'après la littérature sur la solidification eutectique dans le système Mg–Al, la morphologie observée peut être soit fibreuse, soit lamellaire [108]. La transition entre ces deux

morphologies, se produit à une fraction volumique de phase mineure dans l'eutectique inférieure ou égale à 0,28 ou 0,35 suivant les modèles. Cette dernière valeur étant très proche de la fraction volumique de (Mg) dans l'eutectique Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, les deux morphologies peuvent être observées. D'après Nave [108], une vitesse de solidification élevée, et la présence d'impuretés dans l'alliage liquide favorisent la morphologie fibreuse.

L'observation en microscopie en transmission nous a permis d'observer des cellules eutectiques selon deux orientations simples. Sur la figure 3.11a, on observe un système de fibres de Magnésium selon une direction perpendiculaire à l'axe des fibres. La figure 3.11b donne une vue selon une direction parallèle à l'axe des fibres. Les fibres sont de diamètre 0.2 µm et forment un réseau quasi hexagonal. Les distances inter–fibres sont d'environ de 0.4 µm. La phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est la matrice continue de l'ensemble des fibres d'une cellule. Ces observations ont été réalisées dans le composite Mg–γ60%. On retrouve les mêmes caractéristiques de morphologie et taille pour les zones eutectiques de tous les composites de la série.

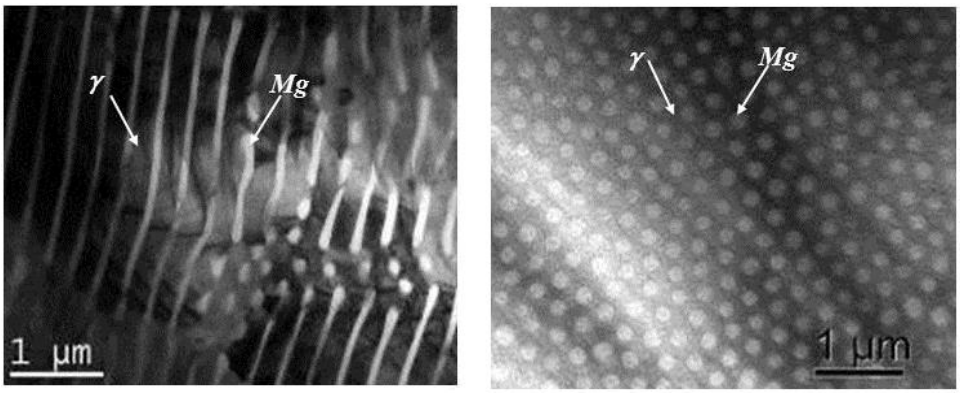


Figure 3.11 : Microstructure des cellules eutectiques (image MET champ clair): a) Vue selon un axe de zone perpendiculaire à l'axe des fibres (Mg). b) Vue selon un axe de zone parallèle à l'axe des fibres (Mg) : la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (contraste sombre) est la matrice, les fibres Mg (contraste clair); les fibres (Mg) sont de diamètre 0.2µm, la distance inter–fibre est de 0.4 µm

Afin de déterminer les relations d'orientation, nous avons réalisé des clichés de diffraction et une cartographie d'orientation et de phase par la méthode ACOM (Automated Crystallographic Orientation Mapping) [118]. La figure 3.12a montre un cliché de diffraction pris dans une zone eutectique et son indexation en figure 3.12b. L'indexation confirme une relation d'orientation proche de [1,1,0] Mg // [1,1,1]γ, (002) Mg // (10-1)γ rapportée par Gulberg et Ryum [109].

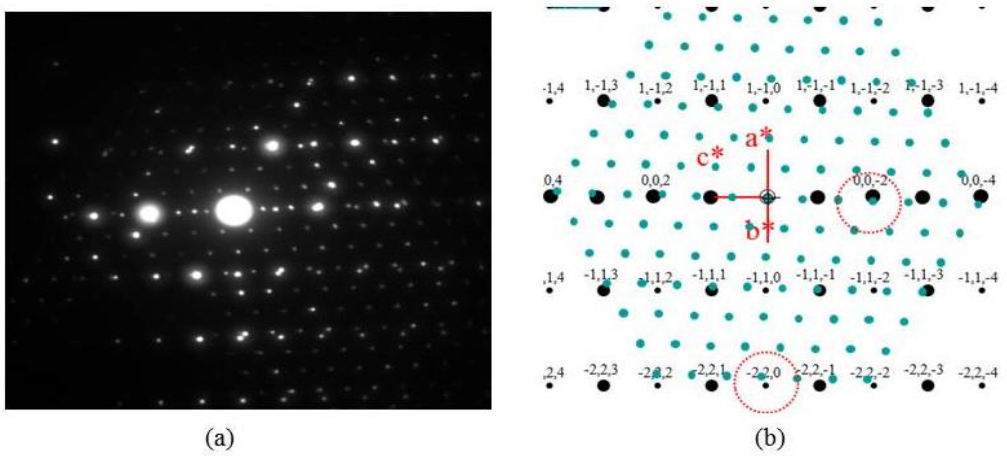


Figure 3.12 : a) Diagramme de diffraction enregistré dans une cellule eutectique, b) indexation du diagramme : axe de zone Mg [110], axe de zone γ–$Mg_{17}Al_{12}$ [111] avec $(330)_{\gamma}$ très proche de $(002)_{Mg}$.

La cartographie d'orientation et de phase ACOM permet d'identifier des phases et leurs orientations à partir de clichés de diffraction. Elle fournit des cartes analogues à celle de l'EBSD et donne une information plus globale sur les relations d'orientation que les clichés de diffraction. Dans un système monophasé, le code de couleur correspond à l'orientation cristallographique. Dans un système biphasé, le code de couleur correspond soit à l'orientation, soit à la nature de la phase.

La figure 3.13 donne les cartographies de phase et d'orientation réalisées sur une zone eutectique. La comparaison entre les 2 cartes phase/orientation montre que dans une zone eutectique la relation d'orientation est conservée sur un ensemble de fibres.

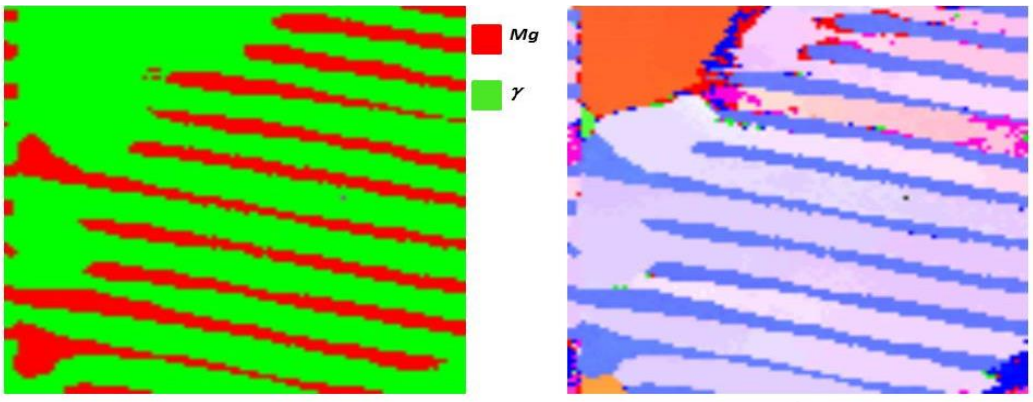


Figure 3.13 : Zone eutectique imagée en microscopie en transmission à l'aide de l'outil ACOM. a) Cartographie de phase : en rouge phase (Mg), en vert phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. b) Cartographie orientation montrant l'existence d'une même relation d'orientation sur toute la zone.

Sur la micrographie de la figure 3.10, les dendrites de magnésium apparaissaient entourées d'un liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Ceci est confirmé par l'observation MET (figure 3.14). On observe systématiquement sur tous les composites de la série ce liseré de largeur 0.5 µm qui entoure continument les dendrites de magnésium.

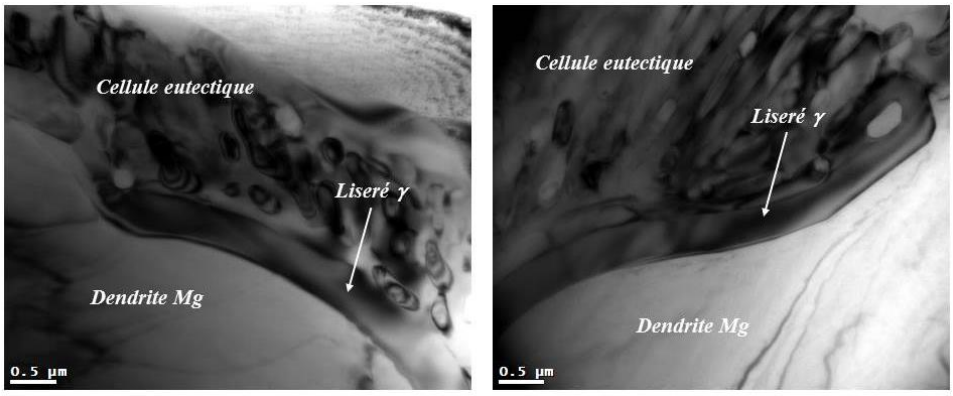


Figure 3.14: Dendrite de (Mg) entourée d'un liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ mis en évidence par imagerie MET en champ clair : épaisseur de liseré : 0.5µm, (échantillon : Mg–γ50%).

d) Texture des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$

Comme le suggère la micrographie MEB (figure 3.10), les cellules eutectiques semblent montrer une certaine désorientation entre elles ce qui est très possible compte tenu du procédé d'élaboration. Comme, pour un composite fibreux, l'anisotropie peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés, nous avons entrepris des mesures de texture par diffraction des rayons X afin de mieux caractériser l'orientation des fibres dans les composites.

Les expériences ont été réalisées sur des échantillons prélevés selon des sections transverses des lingots élaborés (voir annexe A). Les échantillons sont de diamètre 15 mm, la surface de la zone étudiée est de ~ 1 mm x 12 mm. Par diffraction des rayons X, nous avons cherché à obtenir les figures de pôles correspondant aux directions simples de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et du magnésium. Compte tenu des intensités et des angles de Bragg, les raies intéressantes sont : pour le Mg (101), (002), (100) ; pour la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (400). En fait les diagrammes de diffraction X montrent que les raies du magnésium sont larges et dédoublées. Ceci peut s'expliquer par le fait que le magnésium dans les dendrites et celui dans le mélange eutectique n'ont pas la même composition. D'après les analyses sur les dendrites, celles-ci ont une teneur en Aluminium variant entre 5 à 13 wt.%Al selon la fraction de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ alors que le (Mg) dans le mélange eutectique à une teneur de 13 wt.% en aluminium pour tous les composites. Il n'a donc pas été possible d'extraire des figures de pôles concernant la phase de magnésium dans les composites. La phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ présente seulement dans le mélange eutectique ne causera pas de telles difficultés.

La figure 3.15 rassemble les figures de pôles pour la raie (400) de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans les 5 échantillons de composites.

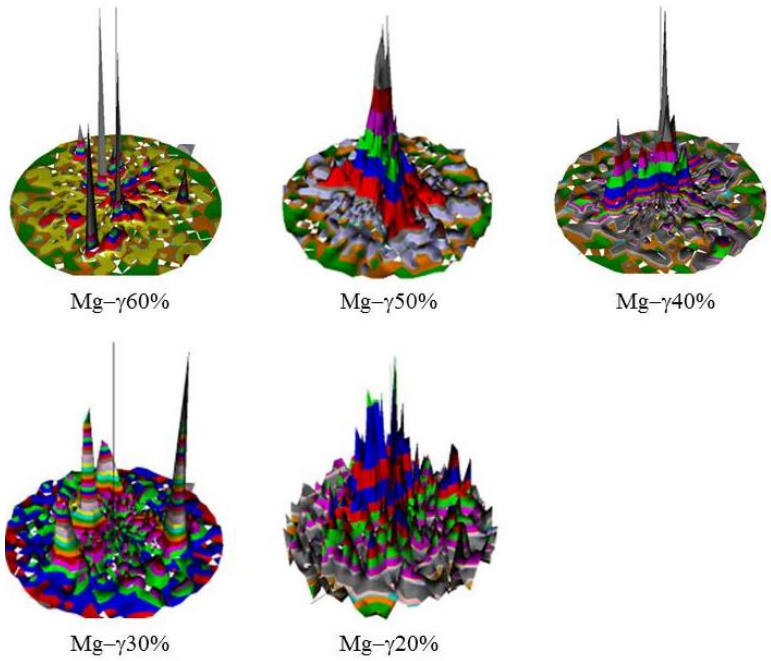


Figure 3.15: Figures de pôles des plans {400} de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (représentation 3D). Pour Mg–γ60% et Mg–γ30% il existe une texture d'orientation. Pour les autres compositions, il n'y a pas de texture particulière.

La comparaison des figures de pôles montre que dans 2 cas sur 5 on observe une texture bien marquée alors que les orientations des plans (400) sont beaucoup plus aléatoires dans les autres cas. Il est remarquable que, dans les 2 cas présentant une texture, la superposition avec une projection stéréographique (figure 3.16) montre que ces directions sont cohérentes avec une direction <111> proche de la normale à l'échantillon.

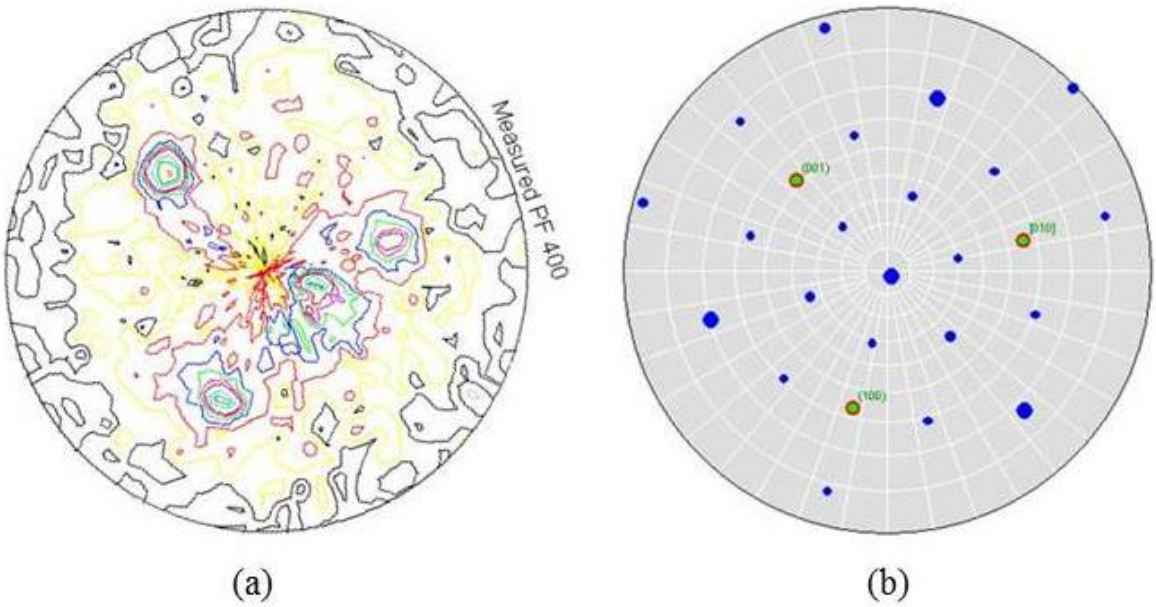


Figure 3.16 : a) Figure de pôle des plans {400} de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (représentations 2D). b) Projection stéréographique d'une structure cubique. En comparant avec la projection stéréographique, les trois pics de la figure de pôles correspondent aux trois directions orthogonales du cube. La direction perpendiculaire à l'échantillon est donc proche d'une direction <111> (échantillon Mg–γ60%).

Compte tenu de la découpe transverse des lingots, la normale à l'échantillon est la direction de coulée et correspondrait donc à la direction <111> de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Toutefois cette orientation préférentielle n'est pas systématiquement observée sur tous les composites.

e) Evolution de la microstructure avec les traitements thermiques

Pour les expériences de déformation à chaud présentées au chapitre 5, nous avons choisi d'étudier le comportement à 300 °C. Cette température a été déterminée en fonction de résultats antérieurs sur le comportement mécanique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ [114] et l'évolution de la microstructure à cette température.

Nous avons étudié la microstructure d'une série d'échantillons recuits sous air à 300 °C pour des durées variables de 1h30 (durée d'une expérience de compression ε~1, 2.5 $10^{-4}s^{-1}$), 10 jours, 1 mois, 3 et 5 mois. L'observation des microstructures après recuit a été conduite pour tous les composites de la série, les comportements étant les mêmes, nous ne rapporterons ici qu'une sélection des résultats.

La figure 3.17 ci-dessous présente les images MEB (contraste électrons rétrodiffusés) des microstructures observées après les différents recuits à 300°C pour un composite Mg–γ50%.

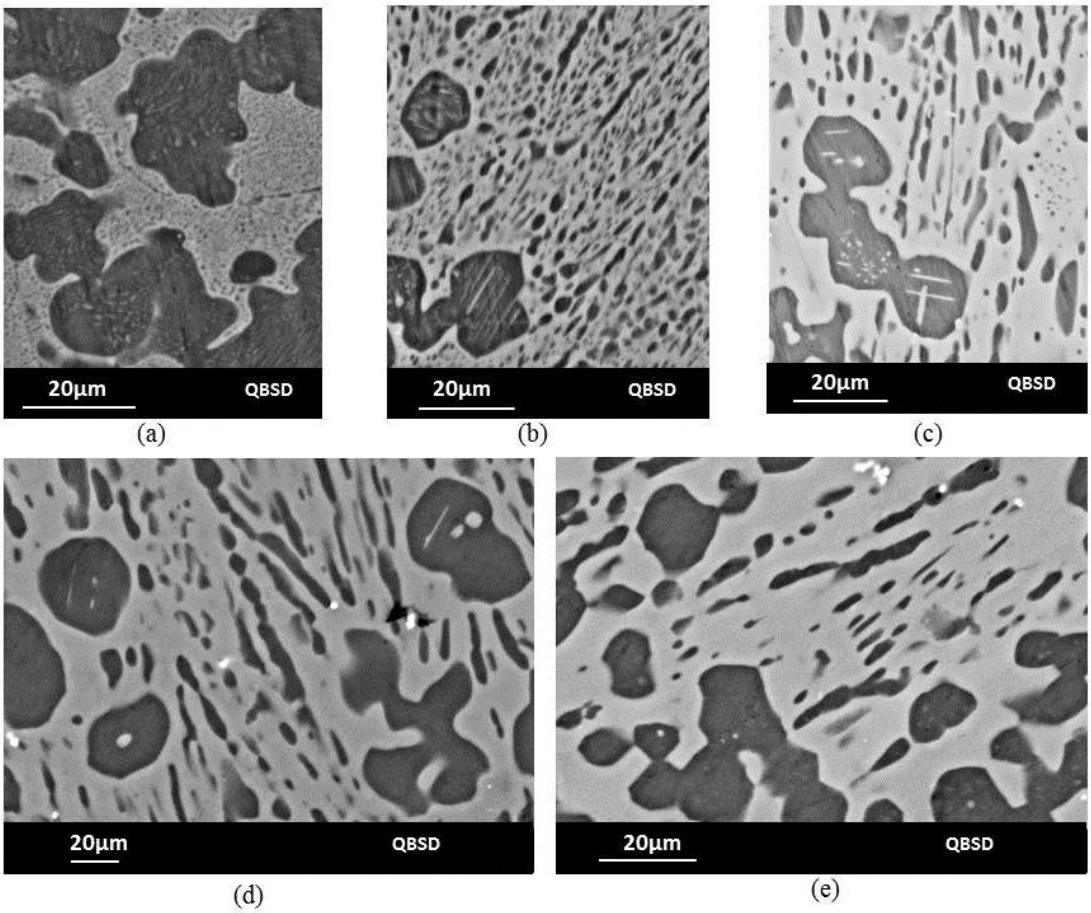


Figure 3.17: Microstructure d'échantillons Mg–γ50% traités à 300°C; a) recuit 1h30 ; b) recuit 10 jours ;c) recuit 1 mois ; d) recuit 3 mois ; e) recuit 5 mois.

Après le recuit 1h30 (figure 3.17a), on note la coalescence des fibres de magnésium dans les zones eutectiques et une précipitation fine dans les dendrites. Après un recuit de 10 jours (figure 3. 17b), les zones eutectiques présentent toujours après coalescence une microstructure fine, le diamètre des fibres coalescées est de l'ordre de 0.5 – 1 micron, des précipités fins se sont développés dans les dendrites de magnésium. Ces précipités, d'après les vérifications faites sur certains échantillons par MET, sont formés de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, ce qui est cohérent avec le diagramme de phase. Ces précipités ont une morphologie en plaquette en accord avec les observations concernant la précipitation discontinue de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ [113]. Pour les recuits plus longs (figure 3.17c, d, e), les microstructures observées sont assez semblables entre elles : dans les zones eutectiques, la coalescence des fibres conduit à des particules de magnésium de quelques microns, dans les dendrites de magnésium les précipités de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ sont de l'ordre de quelques microns. Pour les recuits les plus longs, les précipités ont plutôt des morphologies globulaires qu'en plaquettes.

Après recuit, on a donc toujours un système biphasé dans lequel les particules de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et celles de magnésium ont chacun deux origines : - les particules de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ peuvent provenir de la matrice du mélange eutectique ou des précipités dans les dendrites, - celles de magnésium peuvent provenir soit des fibres du mélange eutectique, soit des dendrites.

La figure 3.17 illustrait l'évolution de la microstructure pour un composite à forte fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (Mg–γ50%). Pour les autres composites, notamment ceux à plus faible fraction volumique de γ–$Mg_{17}Al_{12}$, des microstructures sont similaires à celles observées pour le composite Mg–γ20% (figure 3.18).

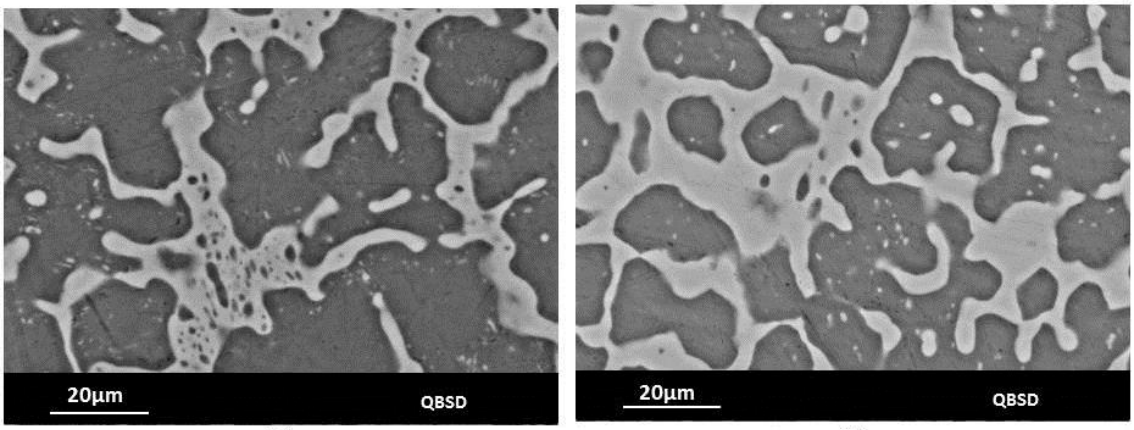


Figure 3.18: Microstructure d'échantillons recuit à 300°C; a) recuit 10 jours ; b) recuit 1 mois (échantillon Mg–γ20%).

Les recuits prolongés des composites mettent en évidence une grande stabilité de la microstructure. Cette microstructure présente deux types de régions : les anciennes zones eutectiques où la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est la matrice pour des fibres de magnésium coalescées, des zones correspondant aux anciennes dendrites de magnésium dans lesquelles se sont formés des précipités de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Selon le temps de recuit, les distances caractéristiques les plus courtes dans les anciennes zones eutectiques sont de l'ordre du micron (1–3 µm) à quelques microns (5–10 µm). Concernant le liseré de

phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ qui entoure les dendrites, on note qu'il est toujours présent. Son épaisseur évolue au cours du recuit : de 0.5–1 micron pour les recuits 1h30–10 jours, à quelques microns ou plus dans les recuits de 1 à 5 mois. Il est remarquable que la microstructure des composites après recuit se compose finalement de deux régions inverses : des zones à matrice de γ–$Mg_{17}Al_{12}$ contenant des particules de magnésium et des zones à matrice magnésium contenant des particules de γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

3.3 Caractérisation de quelques propriétés des composites élaborés

Avant d'aborder le comportement mécanique de la série de composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, nous avons entrepris des caractérisations de propriétés courantes comme la dureté, le module élastique et la résistivité électrique. Ceci permet de donner un aperçu des propriétés de ces composites et de leur comportement en fonction de la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

3.3.1 Dureté

Des tests de macro-dureté ont été faits en utilisant un macroduromètre WOLPERT, avec une charge 15.625 N (voir annexe A). La taille de l'empreinte est de l'ordre de 200 µm ce qui permet d'avoir une valeur moyenne de la dureté du composite. La dureté Vickers des composites est présentée dans la figure 3.19.

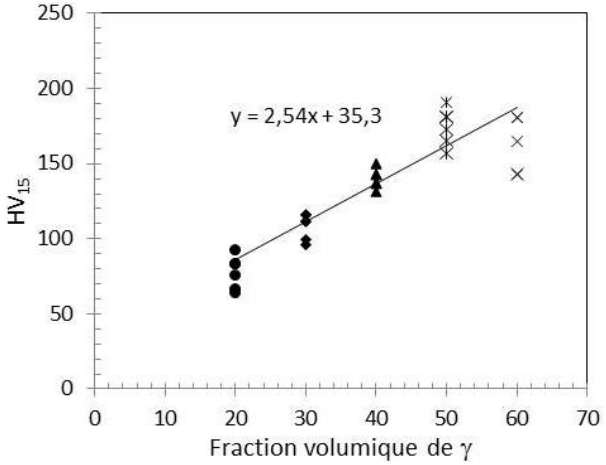


Figure 3.19: Evolution de la macro-dureté Vickers (HV_{15}) des composites en fonction de la fraction volumique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Les points expérimentaux correspondent aux différents points de mesure sur un même échantillon

L'évolution de la dureté avec la fraction de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ montre l'effet durcissant de cette phase. On note cependant une légère anomalie pour Mg–γ60 % où la dureté est plus faible que pour Mg–γ50%. Le composite Mg–γ30% présente une dureté comparable à celle des alliages de Mg industriels considérés comme durs (par exemple MgZn–RE [86] ou de la série WE [87]). Sur la figure 3.19, on a reporté la droite obtenue par régression linéaire à partir des points expérimentaux, L'ordonnée à l'origine (35HV) est approximativement en accord avec la valeur de dureté du Mg pur (20 HV). Pour Fv = 100, la dureté serait de 290 HV. D'après Zhang *et al* [16], la dureté de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ seule est HV~ 360. On peut considérer que ces valeurs sont relativement en bon accord car le domaine d'existence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est très étendu. Il est donc possible d'avoir

des échantillons de composition assez différente selon les méthodes de préparation. La relation entre dureté des composites et fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est donc cohérente avec une loi de mélange.

3.3.2 Module de Young

Le module élastique et le coefficient de Poisson de chaque composite ont été mesurés par une méthode d'ultrasons qui est brièvement présenté dans l'annexe A. A partir des vitesses de propagation des ondes, on peut déterminer les modules de Young et aussi les coefficients de Poisson. La figure 3.20 donne les mesures du module de Young en fonction de la fraction de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans les composites.

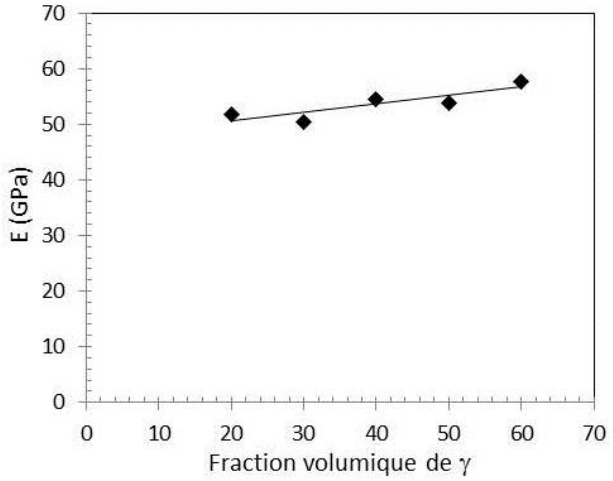


Figure 3.20: Modules de Young des composites mesurés par une méthode d'ultrasons en fonction de la fraction volumique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

La variation du module avec la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est très faible, on reste proche des valeurs mesurées dans le magnésium. Dans ce, cas une loi de mélange n'a pas beaucoup de sens. Si on compare avec d'autres composites à base de magnésium: par exemple pour Luo *et al* [94] rapporte une augmentation de 5% (soit un module de 44.7 GPa) pour 10% de renforts SiC, soit aussi une assez faible variation du module.

3.3.3 Résistivité électrique

La résistivité électrique de différents composites a été mesurée par la méthode des quatre pointes au laboratoire SIMAP. La méthode est généralement utilisée pour mesurer la résistivité des couches minces. Elle consiste à injecter un courant I entre deux pointes et mesurer la chute de tension entre les deux autres pointes (voir annexe A). Les échantillons testés sont des cylindres minces de diamètre 15 mm et d'épaisseur e ~ 300 ±10 µm. Afin d'identifier l'effet de la fraction volumique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ sur la résistivité des composites, on a testé différentes fractions allant de Mg pur (0% γ) à la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ pure (100% γ). La figure (figure 3.21) donne les valeurs de résistivité mesurées.

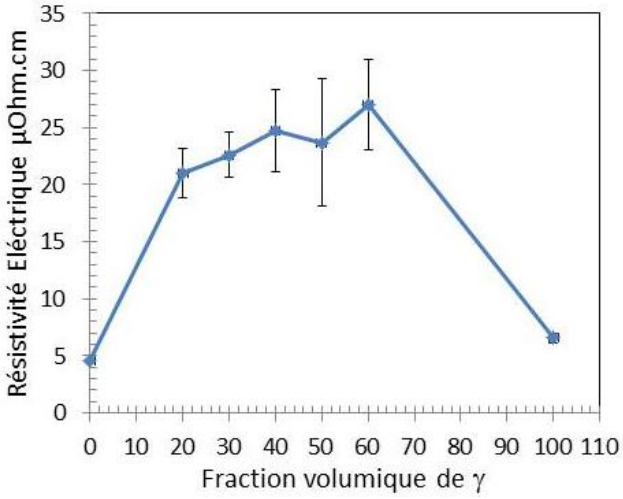


Figure 3.21: Valeurs de la résistivité électrique des composites en fonction de la fraction volumique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. La résistivité de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ a été mesurée dans les mêmes conditions que les composites sur un échantillon élaboré au laboratoire.

D'après la littérature, la résistivité électrique du magnésium pur est de l'ordre de 5–10 µOhm.cm selon les éléments d'alliages [119], [120]. La résistivité électrique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ n'est pas rapportée dans la littérature. C'est pourquoi, malgré la mauvaise qualité de nos échantillons, nous avons réalisé une mesure avec le dispositif 4 pointes. Afin de faire une mesure la plus correcte possible, nous avons essayé de travailler dans une zone sans fracture. Mais comme la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est très fragile, cette zone était de petite taille (environ 5 mm) d'où une erreur importante, mais difficile à estimer. Toutefois la mauvaise qualité de l'échantillon de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ devrait contribuer à augmenter sa résistivité. Le fait d'avoir une résistivité de 6.5 µOhm.cm soit proche de celle d'un alliage de magnésium indique que la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ n'a pas une résistivité élevée comme souvent rapporté pour les phases métalliques complexes. Par exemple dans les phases approximantes AlCrFe, les résistances sont de 500 µOhm.cm et dans les quasi-cristaux AlCuFeB 3000 µOhm.cm [17].

La résistivité des composites s'avère plus élevée que celle du magnésium pur et celle de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Pour 20 % de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, la résistivité est augmentée d'un facteur 4 ensuite la dépendance avec la fraction volumique de γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est relativement faible. Cependant, dans leur ensemble les, composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ semblent d'assez bons conducteurs, en particulier quand on les compare aux phases métalliques complexes [17]. Comme la résistivité des composites ne varie pas selon une loi de mélange et semble même assez peu sensible à la fraction volumique, une interprétation possible à son augmentation est la présence de nombreuses interfaces Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ sur des échelles assez fines (0.2 µm). Le fait que ces interfaces soient présentes dans tous les composites expliquerait alors des valeurs voisines de résistivité.

Chapitre 4 : Comportement mécanique en compression uniaxiale à température ambiante

Le but de ce chapitre est d'étudier le comportement mécanique à l'ambiante de la série de composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Nous avons choisi de conduire les caractérisations mécaniques par des essais de compression car les radiographies ont montré que les échantillons présentaient des porosités comme cela se produit fréquemment pour des alliages de magnésium coulés sans être ensuite extrudés. Compte tenu de la quantité limitée de matière, afin de disposer d'une quantité suffisante d'éprouvettes provenant d'un même lingot, nous travaillons sur des éprouvettes de petite taille (cylindre h=5mm, ϕ=3mm) découpées par électroérosion. Ces éprouvettes sont prélevées parallèlement à l'axe de coulée et testées par radiographie pour s'assurer d'un minimum de porosités.

4.1 Résultats

4.1.1 Comportement mécanique des composites à l'ambiante

Les courbes contrainte-déformation obtenues par les tests de compression à l'ambiante, pour tous les composites sont présentées par la figure suivante pour une vue d'ensemble du comportement (figure 4.1a) et une vue de détail en début de déformation (figure 4.1b).

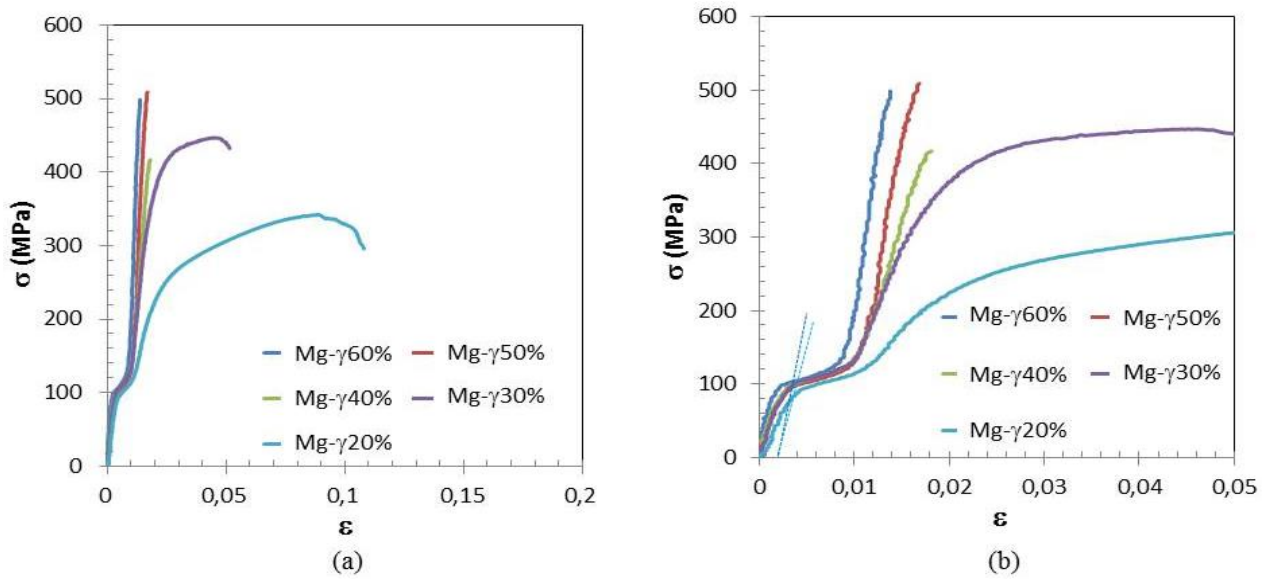


Figure 4.1: a) Courbes contrainte-déformation des composites à température ambiante- vitesse de déformation: 2.5 10^{-4} s^{-1}; b) Zoom sur la partie élastique et le crochet à 100 MPa des courbes de compression. Les droites en pointillé correspondent à la détermination des contraintes $\sigma_{0.2\%}$ pour les composites Mg–γ60% et Mg–γ20% (modules élastiques mesurés par méthode ultrasons chapitre 3).

La figure 4.1 montre que les composites à fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ inférieure à 30% présentent une déformation plastique à l'ambiante. La déformation à rupture est de l'ordre de 10 % pour le composite Mg–γ20% et une déformation de 4% mesurée pour le composite Mg–γ30%. Les

contraintes maximales observées sont de 341 MPa pour le composite Mg–γ20%, et 446 MPa composite Mg–γ30%. Les composites à fraction supérieure à 40 % ne présentent pas un comportement ductile analogue à celui des composites Mg–γ20% et Mg–γ30%. Leur rupture a lieu pour des contraintes appliquées de l'ordre de 500 MPa.

La figure 4.2 résume les valeurs de contrainte maximale obtenues pour les différents composites.

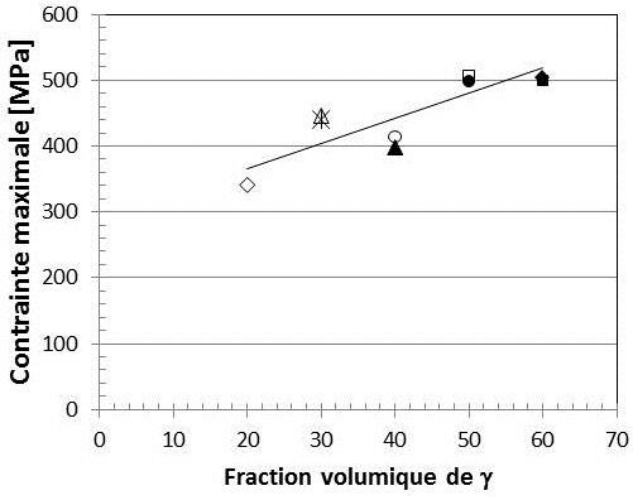


Figure 4.2: Evolution de la contrainte maximale ou de la contrainte à rupture (pour les échantillons fragiles) en fonction de la fraction volumique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (les points correspondent à différents essais de compression).

Sur la figure 4.2 sont reportées les contraintes maximales atteintes lors de plusieurs essais de compression pour chaque composite. En fonction de la fraction volumique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, les valeurs de contrainte maximum varient entre 350 MPa et environ 500 MPa. Le tableau 4.1 rassemble les valeurs de contraintes maximales et la déformation à rupture mesurées pour la série de composites.

Tableau 4.1 : Propriétés mécaniques à température ambiante de composites à l'état brut d'élaboration - vitesse de déformation: 2.5 10^{-4} s^{-1}.

Composites	Mg–γ60%	Mg–γ50%	Mg–γ40%	Mg–γ30%	Mg–γ20%
σ_{max} (MPa)	503	506	414	446	341
Déformation	-	-	0.4%	4%	10%

Avec l'augmentation de la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, on observe une augmentation de la contrainte à rupture et une diminution de la déformation à rupture. La tendance est moins claire sur la contrainte à 0.2% de déformation. En fait, comme le montre la figure 4.1b toutes les courbes de compression obtenues présentent une allure commune vers 100 MPa caractérisée par un « crochet ». Ce crochet correspond à une déformation plastique assez prononcée pour une faible augmentation de la contrainte au voisinage de 100 MPa .

Un tel crochet est couramment observé à faible contrainte dans les alliages de magnésium. Pour comparaison, la figure 4.3 présente le comportement des composites à 20 % et 30 % de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et celui d'un alliage Mg5w.t%Al2w.t%. Pour l'alliage Mg5Al2Ca, le crochet se produit vers 50 MPa et correspond à une déformation de l'ordre de 1%.

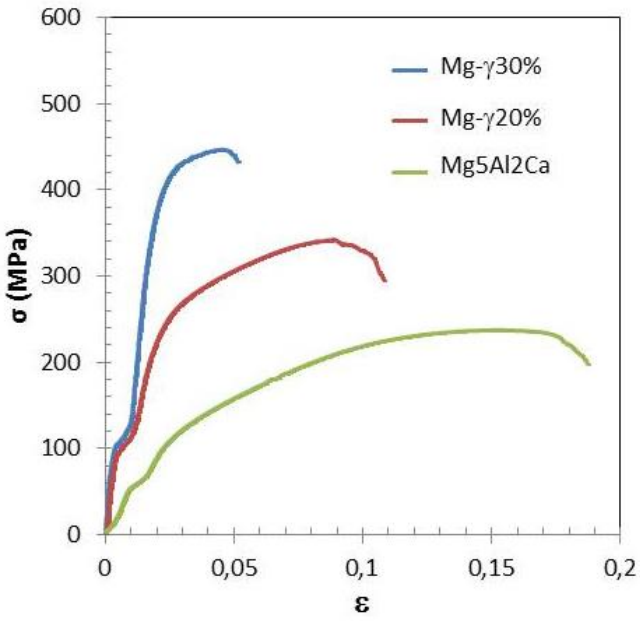


Figure 4.3: Courbes de compression à température ambiante des composites Mg–γ30% et Mg–γ20% et d'un alliage Mg5Al2Ca (Mg5wt%Al2wt%)- vitesse déformation 2.5 10^{-4} s^{-1}.

Dans le cas de composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, le crochet débute à une déformation de 0.1– 0.2 % (figure 4.1b) et s'étend sur une déformation de ~ 0.7 % pour tous les composites. Ceci explique le peu de sensiblité de la contrainte à 0.2% en fonction de la fraction volumique et rend donc cette valeur peu utile pour suivre les différences de comportement entre composites.

Les mesures de macro-dureté rapportées au chapitre 3 avaient déjà permis de mettre en évidence l'effet de durcissement dû à la fraction de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Les tests de compression donnent des valeurs de contraintes maximales qui confirment un effet durcissant prononcé. Si on compare avec un alliage industriel dit « high strength » comme un alliage de la série WE, lors d'un test de compression, la contrainte maximale de l'alliage WE54 est de 410 MPa [87]. Dans notre cas, mis à part le composite à plus faible fraction volumique en phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, pour tous les composites, la contrainte à rupture est supérieure à 410 MPa.

Dans des alliages de Magnésium, le durcissement peut être lié à divers aspects microstructuraux : la précipitation durcissante, la taille de grains et la texture qui souvent résultent de traitements thermo-mécaniques. Dans la série de composite Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, le durcissement est observé dans les matériaux à l'état brut d'élaboration présentant une microstructure eutectique et hypo-eutectique. Nous nous intéresserons par la suite à comprendre les mécanismes mis en jeu à travers une étude microstructurale des échantillons déformés et à examiner l'évolution des propriétés après traitements thermiques des composites.

4.1.2 Microstructure des échantillons déformés à l'ambiante

a) Caractérisation à l'échelle du MEB

Les échantillons présentant la déformation plastique la plus élevée, en l'occurrence les composites de fraction volumique 20 % et 30 % de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ ont été examinés après déformation à rupture par microscopie à balayage afin d'identifier d'éventuelles hétérogénéités de la déformation caractérisées par des bandes de cisaillement par exemple.

La figure 4.4 montre des images typiques de la microstructure après déformation à rupture dans le composite à fraction volumique 20 %.

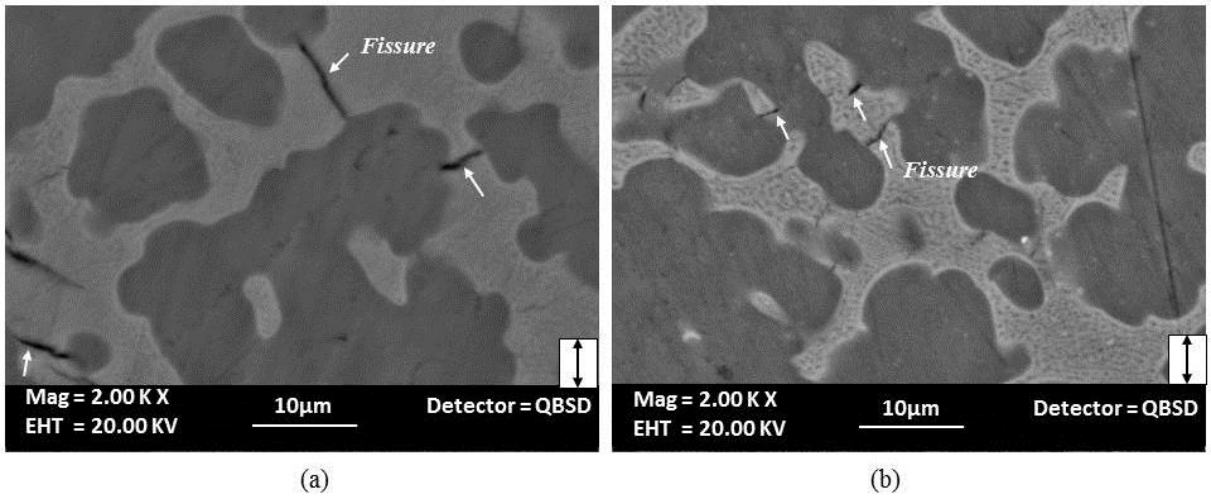


Figure 4.4: Microstructure d'un échantillon Mg–γ20% déformé à température ambiante : image MEB (électron rétrodiffusés) – section perpendiculaire à la direction de déformation: des fissures normales aux dendrites Mg sont observées dans les zones eutectiques.

A la différence de ce qui a été rapporté pour le composite verre métallique massif–dendrites [76], nous n'avons pas noté sur les images MEB des traces de déformations localisées formant des bandes traversant l'échantillon. En revanche, on observe de nombreuses fissures joignant les dendrites de Magnésium en traversant les zones eutectiques. Ces fissures sont présentes dans le mélange eutectique avec une localisation particulière : elles traversent la zone eutectique entre deux dendrites et sont orientées normalement à la surface des dendrites de magnésium. On observe toujours qu'elles relient les dendrites entre elles selon les trajets les plus courts. L'examen du composite Mg–γ30% n'a pas donné lieu à des observations aussi nettes. En fait, l'examen en MEB ne met en évidence que les zones dans lesquelles s'est formée une fissure, une zone présentant une localisation limitée de la déformation pourrait donc ne pas être visible sur une image MEB standard. C'est pourquoi l'étude microstructurale des échantillons déformés est poursuivie en microscopie électronique en transmission.

b) Caractérisation à l'échelle du MET

Les échantillons déformés observés en MET ont été prélevés dans le plan normal à la direction de compression.

- *Observations dans les dendrites*

Les images MET présentées dans la figure 4.5 illustrent les microstructures typiques observées dans les dendrites de magnésium des échantillons déformés. En jouant sur les conditions d'imagerie, il est possible de révéler dans ces dendrites des dislocations ainsi que des macles.

On observe dans les dendrites des dislocations dans différents plans : basal, prismatique et pyramidal (figure 4.5a). Les densités de dislocations sont assez variables d'une dendrite à une autre. De même, on observe des macles dans les plans pyramidaux (figure 4.5b) en plus ou moins forte densité selon les dendrites.

Ces dislocations et macles sont en accord avec les microstructures observées dans les alliages de Magnésium. Ce point sera examiné plus en détails dans la discussion.

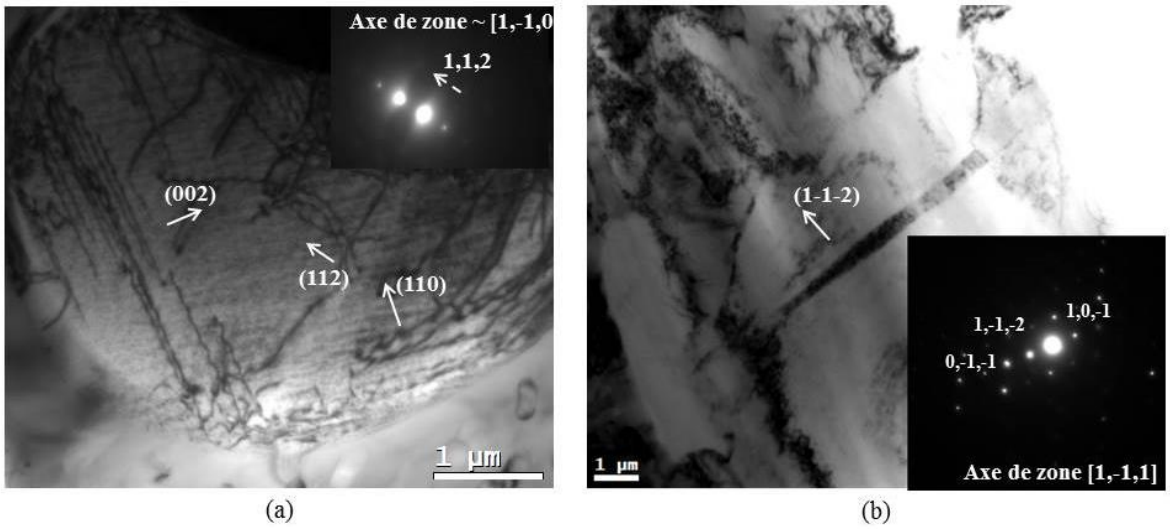


Figure 4.5: Microstructures dans les dendrites de Mg d'un échantillon déformé à l'ambiante (Images MET en champ clair). a) Dislocations dans le plan de base et les plans pyramidaux et prismatiques (échantillon: Mg–γ60%) ; b) Macle fine (épaisseur : 0.1 à 0.5 µm) dans un plan pyramidal (échantillon: Mg–γ40%).

- *Observations dans les zones eutectiques*

L'observation MET des zones eutectiques des échantillons déformés (figure 4.6) a révélé des détails microstructuraux qui n'avaient pas été observés dans les échantillons prélevés dans l'état brut d'élaboration. Comme l'illustre la série d'images (figures 4.6 et 4.7), on observe des traces de dislocations traversant les zones eutectiques.

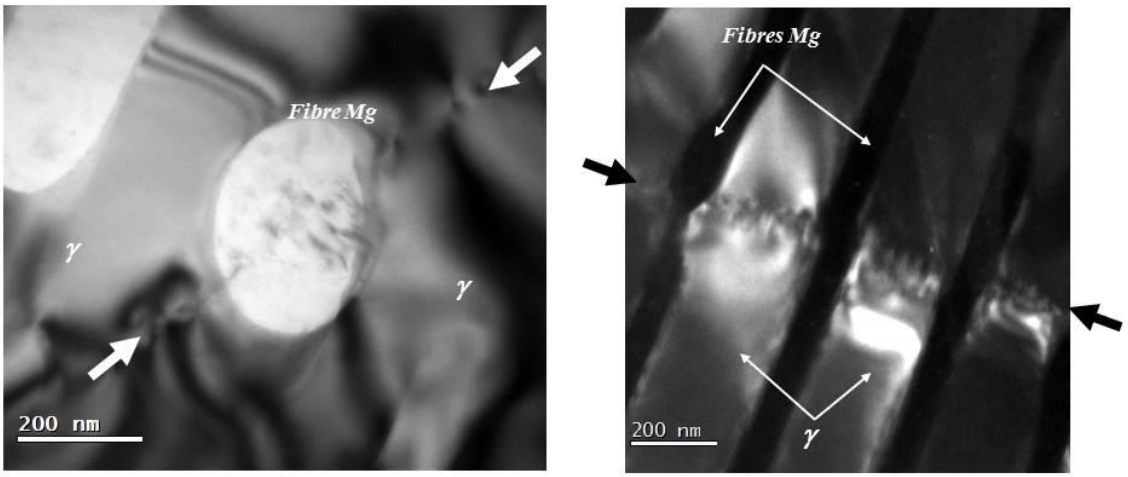


Figure 4.6: Microstructures observées dans les zones eutectiques d'un échantillon déformé à l'ambiante. a) Zone eutectique vue selon un axe de zone parallèle aux fibres Mg: trace d'une dislocation traversant la matrice de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et une fibre Mg (Image MET en champ clair)(échantillon: Mg–γ40%). b) Zone eutectique vue selon un axe de zone perpendiculaire aux fibres Mg: trace d'une dislocation traversant la matrice de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et les fibres Mg selon une direction perpendiculaire aux fibres (image MET en champ sombre)(échantillon: Mg–γ60%).

Sur l'image en champ clair (figure 4.6a), la zone sombre correspond à la matrice de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et la zone claire correspond à une fibre de magnésium en vue presque debout. On observe une dislocation qui traverse la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et la fibre de magnésium. La ligne de dislocation ne présente pas de déviation visible au passage des interfaces.

La figure 4.6b est une image champ sombre de la matrice γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et d'un ensemble de fibre vues selon une direction perpendiculaire à l'axe des fibres. Sur cette image (figure 4.6b), les fibres de magnésium ont un contraste sombre et la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ un contraste clair qui résultent des conditions d'imagerie en champ sombre pour cette image. On observe la trace d'une dislocation traversant la matrice et l'ensemble des fibres. Selon cette observation, il semble y avoir une marche à l'interface fibre/phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Dans les deux cas (figure 4.6a et 4.6b), la trace de la dislocation est normale à l'interface fibre/phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

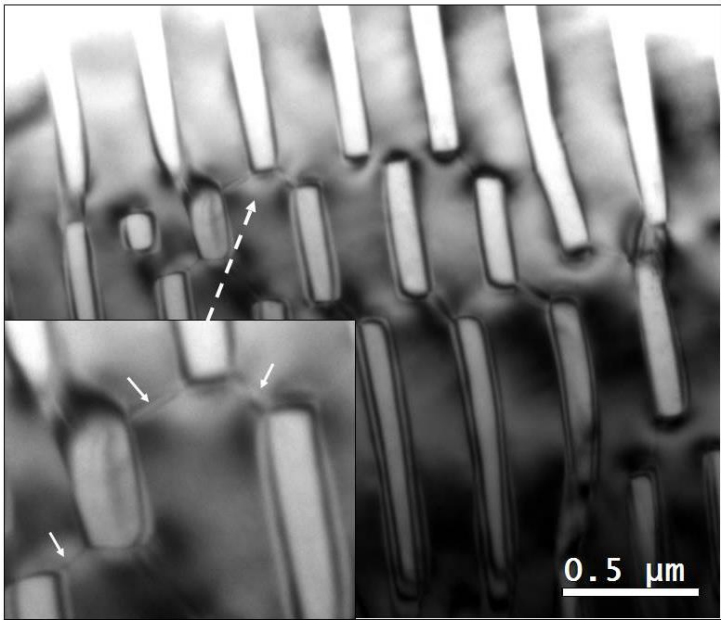


Figure 4.7: Microstructure observée dans les zones eutectiques d'un échantillon déformé à l'ambiante (Image MET en champ clair). Zone eutectique en vue selon un axe de zone perpendiculaire aux fibres Mg dans une zone présentant un défaut d'arrangement : des traces de dislocations sont observées dans les segments joignant les fibres Mg (échantillon: Mg–γ60%).

La figure 4.7 donne une vue de la zone eutectique en projection selon un axe de zone perpendiculaire aux fibres de magnésium. Dans cette zone, il existe un défaut dans l'organisation des fibres qui se traduit par un décalage local de quelques fibres créant ainsi des zones où les fibres de magnésium sont reliées par des canaux étroits de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Comme indiqués par les flèches dans l'insert de la figure 4.7, on observe des dislocations localisées dans ces canaux étroits. Il est remarquable que le reste de la matrice γ–$Mg_{17}Al_{12}$ ne présente aucune dislocation.

- *Observations dans les zones eutectiques / dendrites*

Nous nous sommes ensuite intéressés à la zone interfaciale entre les dendrites et le mélange eutectique dans un échantillon déformé. Il s'agit de la zone qui est caractérisée par un liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ présenté par des micrographies MEB et MET lors de la description de la microstructure à l'état brut d'élaboration (chapitre 3, figure 3.10 et 3.14).

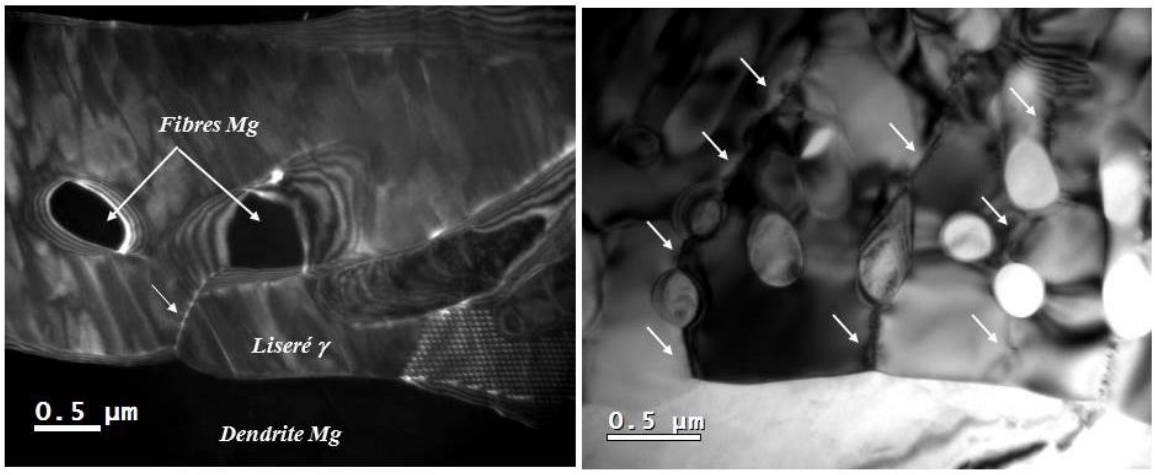


Figure 4.8: Microstructures observées dans les zones interfaciales dendrites (Mg)/zones eutectiques d'un échantillon déformé à l'ambiante. a) Dislocation traversant le liseré γ–$Mg_{17}Al_{12}$ selon la plus courte distance entre la dendrite (Mg) et une fibre Mg de la zone eutectique (image MET en champ sombre) (échantillon: Mg–γ20%). b) Ensemble de dislocations joignant une dendrite et une suite de fibres en formant des chemins traversant la zone eutectique (image MET en champ clair) (échantillon: Mg–γ40%).

La figure 4.8a présente une micrographie MET en champ sombre du voisinage de l'interface dendrite (Mg)/zone eutectique. Sur cette image, on reconnait la dendrite de magnésium en contraste sombre et une zone eutectique contenant des fibres de magnésium. Comme rapporté au chapitre 3, un liseré d'épaisseur 0.5 µm entoure la dendrite. Cependant dans le cas des échantillons déformés, on observe (figure 4.8a) une dislocation qui relie la dendrite de (Mg) et une fibre de Mg à travers le liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Sur la micrographie en champ clair de la figure 4.8b, on observe cette fois plusieurs dislocations qui relient la dendrite de magnésium aux fibres les plus proches puis les fibres entre elles. Sur la figure 4.8b, les dislocations entre dendrite et fibre puis entre fibres sont indiquées par des flèches. Les dislocations sont toujours normales à l'interface γ–$Mg_{17}Al_{12}$/Mg au niveau du liseré ou à l'interface fibre/matrice γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans le mélange eutectique.

Il est remarquable que les dislocations comme celles indiquées par des flèches sur la figure 4.8b dessinent des chemins à longue distance dans des directions presque normales à la dendrite de Mg. Cette caractéristique est cohérente avec les fissures observées en MEB. Ceci suggère que les fissures résultent de la localisation de la déformation dans ces chemins. L'observation MET apporte une information supplémentaire : la propagation de la déformation dans le mélange eutectique et de la dendrite aux fibres implique la traversée d'une succession de fibres de Mg et de zones de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de faible épaisseur : typiquement des distances de 0.2 à 1 µm qui correspondent à l'épaisseur du liseré ou à des distances inter-fibres Mg dans le mélange eutectique.

Afin de compléter ces premiers résultats sur la relation entre microstructure et comportement mécanique à l'ambiante, nous avons réalisé une nouvelle série d'expérience de déformation sur des composites ayant subis des recuits destinés à en modifier la microstructure (voir chapitre 3).

4.1.3 Comportement mécanique à l'ambiante des composites recuits et microstructures associées

a) Comportement mécanique à l'ambiante

Les composites ont été recuits à 300 °C pour des durées variables : 10 jours, 1mois, 3 mois puis déformés en compression à température ambiante. La figure 4.9 donne les courbes de déformation obtenues pour des composites Mg–γ60% après recuit de 10 jours puis 1 mois comparé au comportement dans l'état brut d'élaboration.

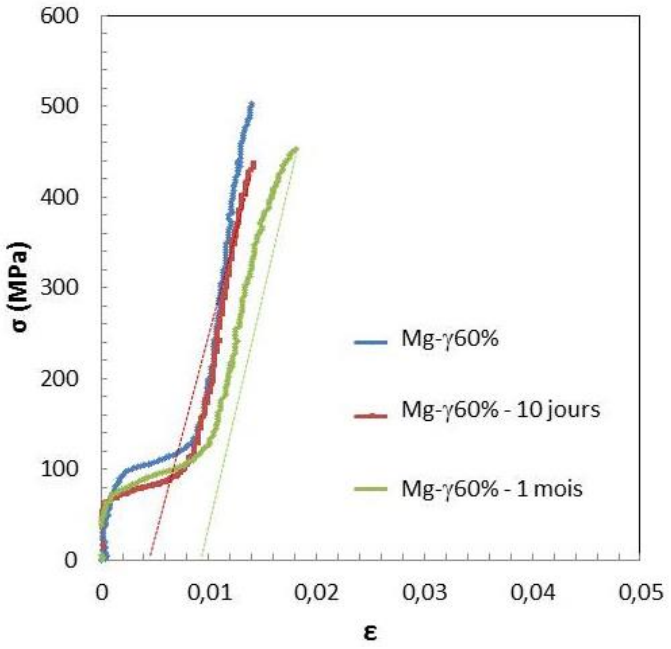


Figure 4.9: Courbes contrainte– déformation à température ambiante de composites Mg–γ60% à l'état brut d'élaboration et après recuits à 300°C (10 jours, 1mois)-vitesse de déformation: 2.5 10^{-4} s^{-1}.

Après un recuit de 1 mois, le composite semble un peu plus ductile. La déformation est augmentée de 1 %. On note aussi un changement de pente après le crochet à 100 MPa qui indique un comportement plus plastique que dans l'état brut d'élaboration.

La figure 4.10 compare sur des courbes à même échelle le comportement mécanique des composites Mg–γ50%, Mg–γ40%, Mg–γ30% et Mg–γ20% à différents temps de recuit.

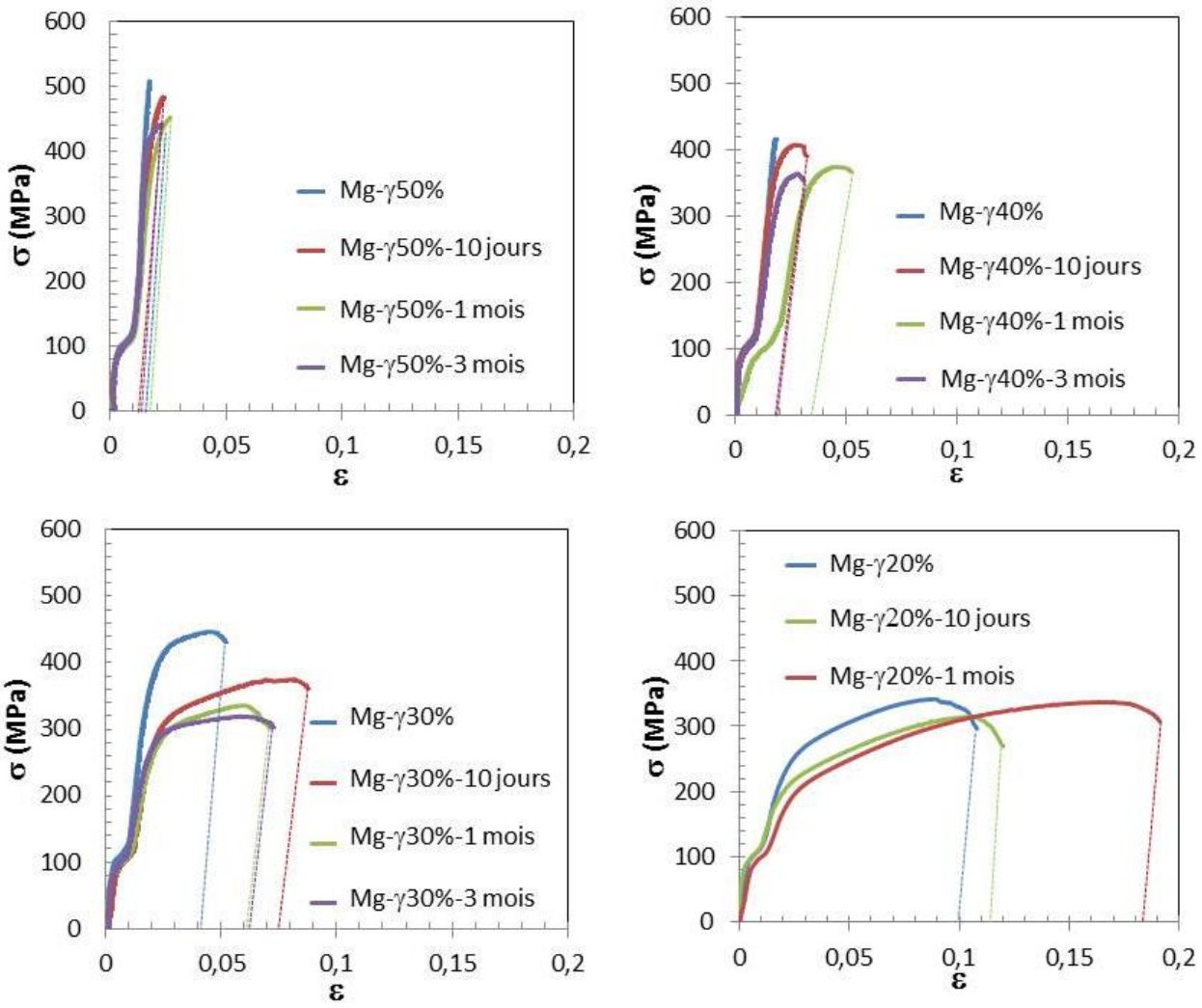


Figure 4.10: Courbes contrainte–déformation à température ambiante de composites Mg–γ50%, Mg–γ40%, Mg–γ30%, Mg–γ20% à l'état brut d'élaboration et après recuits à 300°C (10 jours, 1mois, 3 mois)- vitesse de déformation: 2.5 10^{-4} s^{-1}.

Pour tous les composites, nous observons la tendance précédente d'un abaissement de la contrainte maximale et une augmentation de la ductilité avec le temps de recuit. Le tableau 4.2 regroupe pour tous les composites la déformation à rupture et la contrainte maximale mesurées pour les échantillons déformés après un recuit de 10 jours, 1 mois, 3 mois et dans l'état brut d'élaboration.

Tableau 4.2: Propriétés mécaniques à température ambiante de composites: à l'état brut d'élaboration et après recuits prolongés à 300°C (10 jours, 1mois, 3 mois)- vitesse de déformation: 2.5 10^{-4} s^{-1}.

Composites		Mg–γ60%	Mg–γ50%	Mg–γ40%	Mg–γ30%	Mg–γ20%
σ_{max} (Mpa)	Sans recuit	503	506	414	446	341
	Recuit 10 jours	438	484	407	375	313
	Recuit 1 mois	452	451	373	335	336
	Recuit 3 mois	-	441	364	319	-
Déformation	Sans recuit	-	-	0.4%	4%	10%
	Recuit 10 jours	0.4%	1.2%	1.7%	7.4%	11.5%
	Recuit 1 mois	0.9%	1.7%	* 3.4% * [4]	6.9%	18%
	Recuit 3 mois	-	1.3%	1.9%	6.2%	-

Les courbes de la figure 4.10 comme le tableau ci-dessus permettent de dégager une tendance du comportement après recuit. Les courbes de déformation ont la même allure générale que pour les échantillons dans l'état brut d'élaboration. Par exemple, on retrouve toujours le crochet vers 100 MPa. Pour tous les composites, la contrainte maximale diminue avec l'augmentation du temps de recuit, la déformation est plus élevée après un recuit de l'ordre de 10 jours à 1 mois mais n'augmente pas si on prolonge le recuit à 3 mois.

Dans le chapitre 3, l'évolution de la microstructure avec des traitements thermiques a été rapportée pour des recuits allant jusqu'à 5 mois. Il en ressortait une grande stabilité de la microstructure qui présentait toujours les mêmes caractéristiques : les anciennes zones eutectiques où la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est la matrice pour des fibres de magnésium plus ou moins coalescées, des zones correspondant aux anciennes dendrites de magnésium dans lesquelles se sont formés des précipités de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Selon le temps de recuit, les distances dans la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ les plus courtes dans les anciennes zones eutectiques sont de l'ordre du micron (1–3 μm) à quelques microns (5–10 μm). Afin d'obtenir des informations sur les mécanismes de déformation nous avons alors conduit une étude microstructurale en MET des échantillons déformés après recuit.

[4] ** le comportement du composite Mg–γ40% recuit 1 mois présente une plasticité beaucoup plus forte que les autres états, nous n'avons pu en identifier la raison, ni conduire des expériences de vérification. Le résultat est rapporté mais la déformation mesurée ne peut être considérée comme significative*.*

b) Microstructure des échantillons recuits puis déformés

La figure 4.11 donne des images MET en champ sombre réalisées sur des échantillons déformés du composite Mg–γ40% recuit 10 jours (figure 4.11a), du composite Mg–γ40% recuit 1 mois (figure 4.11b), du composite Mg–γ50% recuit 1 mois (figure 4.11c et d).

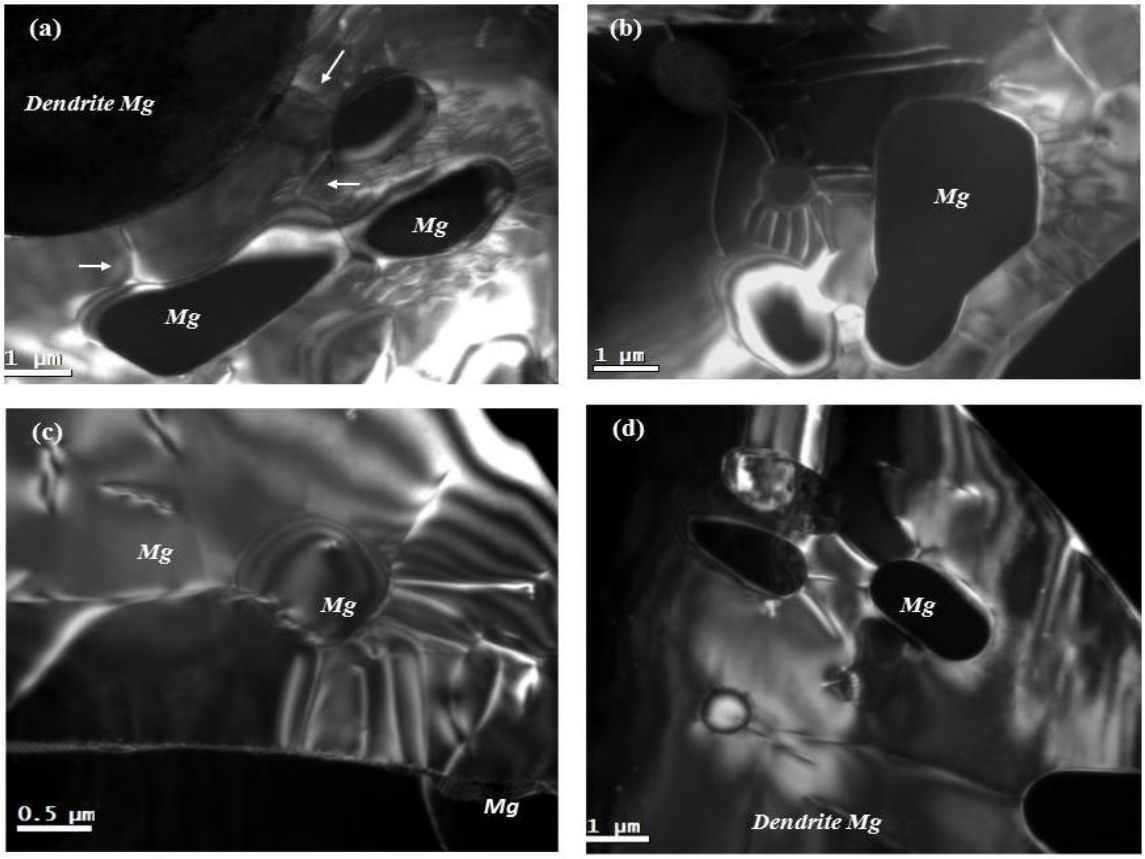


Figure 4.11: Microstructures dans les zones eutectiques d'échantillons recuits et déformés. a) échantillon: Mg–γ40% recuit 10 jours. b) échantillon: Mg–γ40% recuit 1 mois. c) et d) échantillon: Mg–γ50% recuit 1 mois. Dans les différents états on observe des dislocations traversant le liseré γ–$Mg_{17}Al_{12}$ selon les plus courtes distances entre dendrite (Mg) et fibres Mg ou reliant entre elles des fibres Mg coalescées (Images MET en champ sombre).

On observe dans tous les échantillons déformés des traces de dislocations dans la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Comme dans les échantillons à l'état brut d'élaboration déformés (figures 4.6 et 4.8), ces dislocations sont observées, soit au niveau du liseré où elles vont de l'interface dendrite/mélange eutectique aux fibres les plus proches, soit reliant les fibres coalescées de magnésium. En raison de la coalescence au cours des recuits, les distances entre fibres sont désormais de l'ordre de 1 à quelques µm alors qu'elles étaient de l'ordre de 0.2 à 0.5 µm dans l'état brut d'élaboration. Quelques dislocations isolées sont aussi présentes dans la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Les dislocations joignant les fibres coalescées à d'autres fibres ou aux dendrites sont le plus souvent normales à l'interface γ–$Mg_{17}Al_{12}$/Mg. Ces observations sont en accord avec celles des composites à l'état brut d'élaboration, les différences principales sont :

– l'échelle de la microstructure dans le mélange eutectique : à l'état brut d'élaboration (0.2 – 0.5 micron), après recuit quelques microns ; – la présence de dislocations isolées dans la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ en dehors de celles reliant les fibres ; – des dislocations plus nombreuses dans la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ après recuit.

4.2 **Interprétation et discussion**

En premier lieu, on pourrait chercher à comparer nos composites avec les alliages de magnésium renforcés par des phases quasicristallines [100], [101]. Dans ces deux types de systèmes, on observe un durcissement avec une plus ou moins forte augmentation de la ductilité après traitement thermique ou thermomécanique. Mais il est difficile de pousser la comparaison car les fractions volumiques concernées sont très différentes : des fractions volumiques généralement inférieures à 10 % dans les alliages renforcés par les quasicristaux alors que nos composites ont une fraction volumique de phase dure supérieure à 20%.

Mise à part la valeur des fractions volumiques, une difficulté majeure pour une comparaison pertinente est la différence de microstructures des systèmes. Dans les alliages de magnésium durcis par des particules quasicristallines, les quasicristaux sont à l'état de particules isolées formant obstacle à la propagation des dislocations au sein de la matrice magnésium. Cette situation s'apparente au durcissement structural par précipitation dans les alliages, à la différence près de la nature cristallographique de l'obstacle. Les composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ présentent une microstructure bien différente qui empêche d'établir un lien avec les cas classiques de durcissement.

4.2.1 **Particularités microstructurales des composites Mg/γ-$Mg_{17}Al_{12}$**

Comme cela a été présenté en détail dans le chapitre 3, tous les composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ sont des systèmes biphasés contenant à température ambiante, une phase qui peut être considérée comme « molle » (le magnésium) et une phase qui peut être considérée comme « dure » (la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$) avec la particularité d'avoir toujours la phase dure qui enveloppe la phase molle. En effet, dans les cellules eutectiques, les fibres de magnésium sont incluses dans la matrice de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Quant aux dendrites de magnésium, elles sont entourées d'un liseré continu de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ qui les sépare du mélange eutectique.

Cet enveloppement par la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est lié au fait que ces composites sont issus d'un mélange eutectique dans lequel la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est majoritaire. L'augmentation de la teneur en magnésium conduit à des dendrites de magnésium plus nombreuses et/ou de plus grande taille sans modifier cet enveloppement caractéristique. Après recuit, on retrouve toujours cette particularité microstructurale (Chapitre 3). La coalescence des fibres Mg conduit à des microstructures plus grossières mais les fibres coalescées demeurent isolées et ne rentrent pas en contact avec les dendrites qui sont toujours entourées d'un liséré continu de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Ainsi pour toute la série d'alliages, le magnésium, phase molle du composite, est toujours isolé à l'intérieur de la phase dure.

La compréhension de la déformation des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ pose donc forcément des problèmes différents de la situation classique de renforcement des composites où les particules dures sont généralement isolées dans une matrice molle. Pour les composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, le point important est d'abord de comprendre comment parvenir à une déformation macroscopique avec une telle microstructure.

4.2.2 Plasticité à l'ambiante des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$

Les courbes de déformation présentées dans ce chapitre montrent qu'une déformation macroscopique est possible pour tous les composites. Ceci est évident pour les composites à faible fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (20 %, 30 %). Pour les composites à fraction volumique plus élevée (40 %, 50 %, 60 %), même si leur ductilité est faible, au moins dans les états recuits, une déformation est possible. En particulier, nous avons observé pour tous les composites dans l'état brut d'élaboration ou après traitement thermique, un crochet vers 100 MPa qui correspond à une déformation plastique de l'ordre de ~ 0.7 %.

La déformation par mouvement de dislocations le long de systèmes de glissement dans le magnésium résulte le plus souvent de l'activation du glissement dans le plan basal <a> {0001} <11-20> dont la contrainte de scission résolue est nettement plus faible que pour les autres systèmes à température ambiante, à savoir les glissements dans les plans prismatiques <a> {10-10} <11-20> et pyramidaux <c + a> {11-2-2} <-1-123>. Ces derniers peuvent être actifs à température ambiante lorsque l'orientation du grain n'est pas favorable à l'activation du plan basal. Il faut souligner que les éléments d'alliage en solution solide peuvent également quelque peu modifier les contraintes d'activation des différents systèmes.

En fait, une telle inflexion de la courbe contrainte déformation est couramment observée dans les alliages de magnésium et est généralement reliée à l'activation d'un mécanisme de maclage. La déformation plastique en compression des alliages de magnésium à température ambiante conduit en effet souvent à l'activation de macles de traction {10-12} <10-11>. Ce maclage est activé lorsqu'une composante de traction le long de l'axe c ou de compression perpendiculaire à l'axe c est présente [121]. Dans un alliage Mg–7at.%Al, une contrainte d'activation du maclage de traction entre 65 et 75 MPa a été rapportée [122], alors que pour des alliages AZ91 ayant subi différents traitements thermiques (revenu et sur-revenu), on observe des contraintes plutôt de l'ordre de 100 MPa [123], en bon accord avec les valeurs de contraintes observées dans le cas des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

En accord avec ces résultats sur la plasticité du magnésium, dans les dendrites de magnésium au sein des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ étudiés ici, dont la teneur en aluminium est assez élevée (5 à 13 wt.% Al), nous avons effectivement pu observer des macles et trois types de dislocations (figure 4.5).

Dans notre cas, l'existence de ce crochet de la courbe contrainte déformation conduit à deux remarques :

- ✓ Ce crochet se produit pour des valeurs de contraintes assez proches de celles mesurées dans des alliages Mg-Zn-Al (AZ91). Les microstructures de macles observées dans les dendrites sont en accord avec les mécanismes associés à de tels crochets dans les alliages de magnésium traditionnels. On peut ainsi attribuer ce crochet à un premier stade qui concernerait la déformation des dendrites.

- ✓ Le crochet conduisant à une déformation macroscopique, on ne peut invoquer seulement la déformation des dendrites. Pour observer un effet macroscopique, il a été nécessaire de propager la déformation des dendrites de magnésium à travers des microstructures où la phase $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$, dure et fragile enveloppe les dendrites et les fibres de magnésium. Cet aspect est un point central de la plasticité des composites étudiés ici.

4.2.3 Propagation de la déformation dans les composites Mg/$\gamma–Mg_{17}Al_{12}$

Les observations réalisées en MEB et en MET ont apporté des informations microstructurales qui suggèrent une propagation de la déformation entre les dendrites et les fibres et ce à travers le mélange eutectique. Il s'agit des chemins formés par des dislocations reliant les fibres entre elles à travers la phase $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$. Au voisinage des dendrites, des dislocations franchissent le liseré de phase $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$ en suivant les segments les plus courts joignant la dendrite à une fibre voisine selon une direction proche de la normale à l'interface dendrite-phase $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$. De tels chemins traversant l'ensemble de l'échantillon pourraient alors expliquer la déformation macroscopique.

Par ailleurs, le fait que les déformations associées aux crochets soient pratiquement les mêmes pour tous les composites suggère qu'il n'y a pas de fortes différences de déformabilité entre les dendrites (Mg) et les chemins plastiques dans l'eutectique, sinon on observerait une déformation au crochet qui dépendrait de la fraction de dendrites (Mg). Si on examine séparément les propriétés des constituants du système, il est clair que pour les dendrites de magnésium, leur teneur élevée en Al (~ 8 wt.%) doit contribuer à les durcir [85]. De même, les fibres de magnésium semblent sans défaut et doivent être plus dures qu'un alliage de magnésium de même composition. De plus, les fibres comme les dendrites sont enveloppées dans la phase $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$. Comme les chemins observés au niveau du liseré ou entre les fibres dans l'eutectique sont de l'ordre de 0.5 – 1 micron, on peut alors envisager qu'un effet de taille soit responsable de la plasticité des chemins entre fibres dans l'eutectique.

Pour certaines phases métalliques complexes, une plasticité à petite échelle a été suggérée par les expériences de déformations sur micro-piliers [38], cet effet se produit pour des tailles de l'ordre du micron. Concernant la phase $\gamma–Mg_{17}Al_{12}$, aucune étude sur micropilier n'a été conduite jusqu'à présent à notre connaissance mais des expériences de nano-indentation [16] vont dans le sens d'une possible plasticité à petite échelle. En effet, pour des indentations de l'ordre de 2 microns, les observations AFM de l'empreinte ne présentent pas de fracture comme c'est le cas pour des indentations de taille supérieure. Dans le cas des composites Mg/$\gamma–Mg_{17}Al_{12}$, la microstructure étant caractérisée par une microstructure d'échelle fine (inférieure ou de l'ordre du micron), un effet de taille sur la plasticité de

la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ pourrait expliquer la plasticité des composites. Mais si l'effet de taille est une contribution à envisager, il faut aussi prendre en compte une autre caractéristique importante du système : le mélange « phase dure-phase molle ».

Une caractéristique remarquable de la série de composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est en effet d'être formée, d'une part, de fibres de magnésium (matériau ductile) réparti de façon homogène dans une matrice de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (phase dure et fragile) et, d'autre part, de dendrites Mg entourées de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Cette situation qui est à l'opposé de la microstructure des alliages de magnésium renforcés par des particules dures rappelle certains composites à base de verres métalliques massifs (BMG, Bulk Metallic Glasses). En effet, depuis les travaux de Hays *et al* [76], des composites *in situ* formés de verres métalliques massifs et de dendrites d'un matériau ductile ont été élaborés dans divers systèmes de verres métalliques massifs à base de Zr [124], de Ti [125], de Ni [126], de Pd [127] ou de Mg [128]. La composition et les conditions de solidification ont été déterminées de façon à avoir dans ces systèmes la coexistence de zones de verres métalliques avec des dendrites de phase ductile. Ces nouveaux composites se caractérisent par une forte augmentation de leur ductilité [129], [130] par rapport au verre métallique seul. Cette amélioration est attribuée à la présence des zones de phase ductile qui ont la capacité d'arrêter ou de ralentir la propagation des bandes de déformation, d'en provoquer la bifurcation ou la multiplication, ce qui conduit à une augmentation de la ductilité globale.

Les microstructures de ces nouveaux composites de verres métalliques sont finalement assez proches de celles des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, le mélange eutectique y étant remplacé par le verre métallique. Les verres métalliques massifs étant comme la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ durs et fragiles, le comportement plastique que nous avons observé pourrait donc aussi s'interpréter comme un résultat d'une microstructure associant des phases à fort contraste de comportements plastiques.

Au final, l'interprétation de la déformation des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ que nous proposons repose sur deux effets : d'une part, une plasticité de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ possible grâce à un effet d'échelle sur les propriétés plastiques ; d'autre part, une microstructure qui mélange à fine échelle phases « dure » et « molle ».

Nous avons essayé de tester cette interprétation en examinant le comportement mécanique des échantillons recuits. A la suite des recuits, on a observé un abaissement de la contrainte maximale et une certaine augmentation de la ductilité pour les composites. Or, après recuit, la microstructure est toujours celle d'un système biphasé avec la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ enveloppant le magnésium mais avec une échelle de la microstructure plus grossière (1 à 10 microns). Dans le cas d'un effet d'échelle sur la plasticité de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, il devrait y avoir une moindre plasticité après recuit. Cependant la précipitation de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ conduit à réduire les dendrites à leur zone centrale plus pauvre en soluté. Etant moins riche en Al, cette zone centrale est aussi moins dure que dans l'état brut d'élaboration. A priori, les deux évolutions se produisant au cours des recuits devraient avoir des effets contraires. Comme on constate une amélioration de la ductilité, cela peut signifier que, sur des échelles de 1 à 10 microns, il n'y aurait pas de changement important de comportement pour la phase

γ–$Mg_{17}Al_{12}$ comparé à la baisse de dureté au niveau des dendrites. Mais il existe une autre possibilité pour cette amélioration de la ductilité : une modification du comportement plastique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ lié au recuit. Ceci est d'ailleurs suggéré par l'observation d'un nombre plus élevé de dislocations après déformation dans les échantillons recuits que dans les échantillons déformés à l'état brut d'élaboration.

En fait, à ce stade, nous manquons d'information sur la plasticité de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ seule, à l'état massif comme à une échelle réduite pour pouvoir répondre aux questions soulevées. L'étude de la déformation à l'ambiante des composites ne nous permet d'aboutir qu'à un premier scenario. L'interprétation proposée est compatible avec les observations sur les échantillons déformés mais il n'est pas possible dans le cadre de la thèse de prolonger par une étude de deux points importants suivants : la plasticité de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ seule et le transfert de la déformation entre la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et le magnésium dans le composite. Une telle étude est envisagée dans le cadre d'une collaboration avec le prof. S.Korte à l'Université de Aachen (Allemagne). Plusieurs types d'expériences sont ainsi prévues: des indentations sur micro-piliers de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ afin d'examiner les effets d'échelle, des expériences de nanoindentation *in situ* en MET qui devraient permettre notamment d'examiner la propagation des dislocations entre la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et le magnésium. Il apparaît également nécessaire de conduire en parallèle une étude plus conventionnelle des dislocations de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans les états bruts d'élaboration et après recuit afin de mieux connaitre leur structure à l'échelle atomique.

Ces études plus détaillées des dislocations par des observations *post mortem* et en nano-indentation *in situ* pourraient permettre de faire le lien avec le comportement des phases métalliques complexes. En effet jusqu'à présent, et notamment dans notre travail, les dislocations dans la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ n'ont pas été suffisamment étudiées pour permettre une comparaison avec les travaux existants sur d'autres phases métalliques complexes. Ce point est d'autant plus important que nous avons mis en évidence un comportement qui, à notre connaissance, n'avait pas été rapporté auparavant : la transmission de la déformation de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ au magnésium avec des dislocations traversant les fibres de magnésium et la matrice de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Les observations MET (figure 4.6) semble indiquer que cette propagation n'est pas accompagnée de dissociation. Un tel comportement pourrait dériver du caractère spécifique de la structure des phases métalliques complexes et de leurs défauts.

Le travail sur le comportement mécanique à température ambiante nous a conduit à l'observation de comportements originaux et à la proposition d'un mécanisme pouvant expliquer la plasticité des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Il s'agit bien sûr d'une première étape qui demande à être complétée par les expériences mentionnées précédemment. Mais cette étude donne déjà quelques indications pour des comportements génériques possibles sur lesquels nous reviendrons dans la discussion générale.

Chapitre 5 : Déformation à haute température: comportement macroscopique, microstructures et mécanismes

Dans ce chapitre nous présentons le comportement mécanique à haute température des alliages composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Comme dans le chapitre précédent, une étude microstructurale sera associée afin de dégager les mécanismes de déformations impliqués.

5.1 Comportement mécanique à haute température

5.1.1 Déformation plastique et influence de la température

Dans un premier temps, nous avons réalisé des essais de compression à différentes températures sur le composite Mg–γ60%, soit l'alliage le plus proche de la composition eutectique. Le dispositif expérimental utilisé pour la déformation à chaud est décrit dans l'annexe A. La température maximale étudiée est 400°C ce qui représente une température élevée pour ce système puisque le palier eutectique du mélange Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est à 437°C. La température minimale étudiée est de 200°C car une étude antérieure a montré que la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est encore fragile à cette température [114]. La figure 5.1 présente les courbes contrainte-déformation obtenues sur cet alliage dans l'intervalle de temperature 200 – 400°C. La vitesse de déformation est 2.5 10^{-4} s^{-1}, soit, pour une déformation de ε = 1, une durée d'expérience de 4000 s.

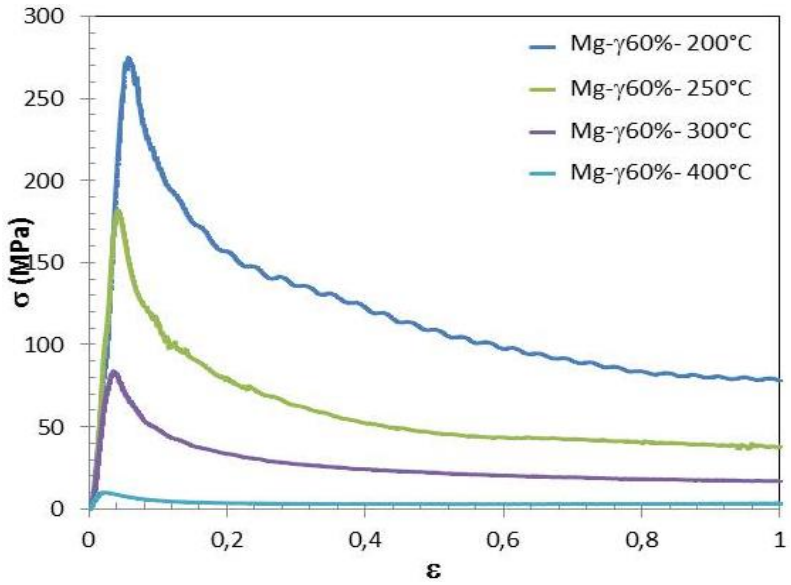


Figure 5.1: Courbes contrainte- déformation d'un composite Mg–γ60% à différentes températures (200°C à 400°C) - vitesse de déformation : 2.5 10^{-4} s^{-1}.

Sur la figure 5.1, on peut constater que les courbes contrainte-deformation présentent dans cet intervalle de température des allures voisines : un pic de contrainte dans les premières étapes de la déformation, suivi d'un adoucissement et d'un plateau. Le pic et le plateau sont caractérisés par des

contraintes qui diminuent lorsque la temperature augmente. La figure 5.2 résume la variation du pic de contrainte et du plateau en fonction de la température.

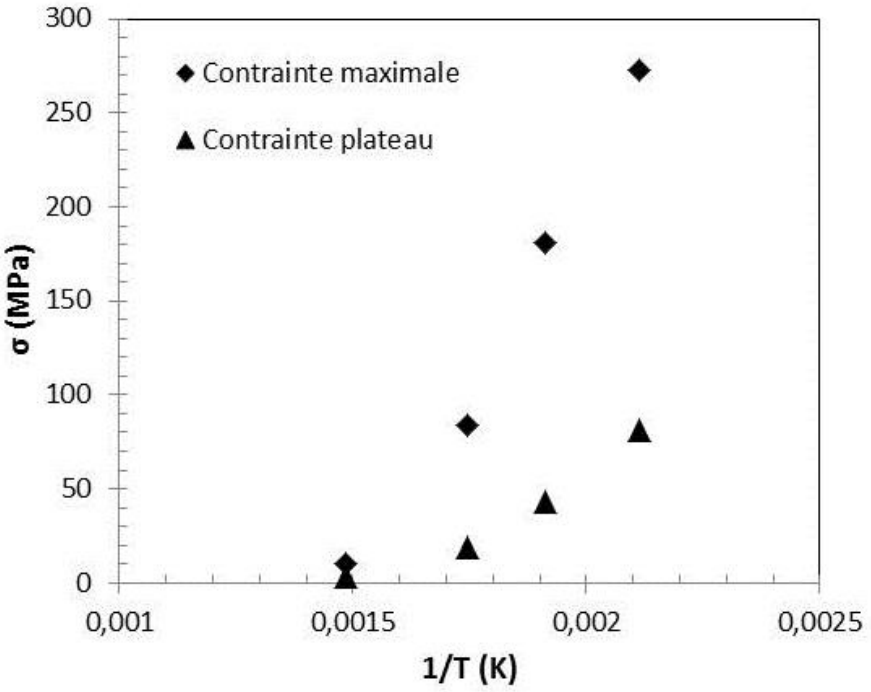


Figure 5.2: Valeurs des contraintes maximales et contraintes de plateau en fonction de la température de déformation pour un composite Mg–γ60%.

En dessous de 300°C, les échantillons sont déformables mais peuvent parfois présenter une rupture pour des déformations supérieures à ε= 0.2. En revanche, au dessus de 300 °C, des déformations importantes sont obtenues sans rupture. A 400 °C, les échantillons sont très plastiques, les contraintes appliquées sont très faibles : 10 MPa au pic, quelques MPa au plateau. Le comportement étant similaire à toutes les températures, nous avons choisi d'étudier le comportement de la série de composites à 300 °C, soit une température assez élevée pour avoir des déformations importantes sans rupture, et assez faible pour éviter des évolutions microstructurales d'origine thermique au cours de la déformation.

5.1.2 Comportement mécanique de la série de composites à 300°C

La figure 5.3 présente les courbes de déformation en compression à 300 °C obtenues pour la série de composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Pour toutes les compositions, les éprouvettes de déformation ont été prélevées de la même façon selon la méthode décrite dans l'annexe A. En particulier, pour tous les essais, l'axe de compression est parallèle à l'axe du lingot élaboré en solidification.

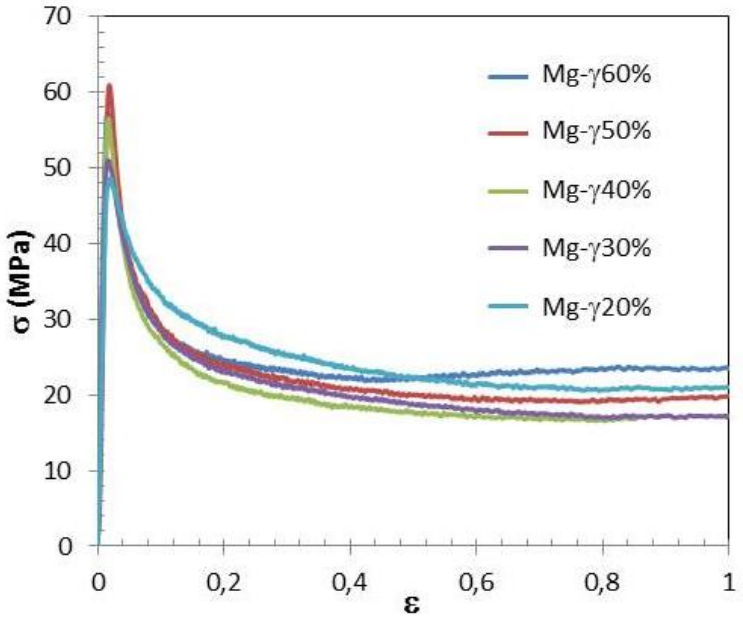


Figure 5.3: Courbes contrainte–déformation à 300°C de la série de composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ - vitesse de déformation: 2.5 10^{-4} s^{-1}.

Sur la figure 5.3, on reconnait pour tous les alliages de la série le comportement identifié sur le composite Mg–γ60% , soit le pic de contrainte suivi d'un adoucissement et d'un plateau de déformation à partir d'une déformation ε ~ 0.5. Il est remarquable que l'adoucissement est très rapide pour tous les composites, il consiste en une diminution de la contrainte voisine d'un facteur au moins égal à 2 entre ε= 0.1 et 0.4.

La figure 5.4 rassemble les valeurs de contraintes pic et plateau mesurées aux différentes compositions. En réalisant plusieurs essais sur un même composite, on a observé que les contraintes pic et plateau fluctuaient de ± 5 MPa d'une éprouvette à une autre. Quant à la contrainte correspondant au plateau, elle montre des fluctuations de l'ordre de ± 5 MPa sur le plateau entre ε= 0.5 et 1. Compte tenu de cette barre d'erreur, les contraintes au pic et au plateau ne varient pas de façon significative lorsque la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ varie de 20 % à 60 %.

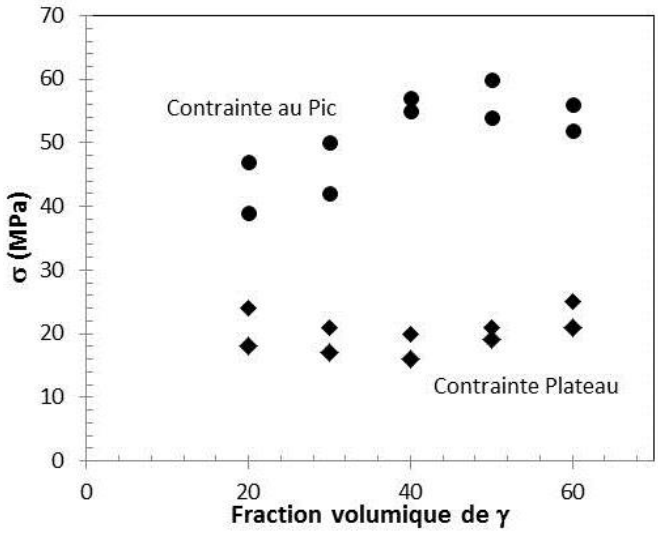


Figure 5.4: Contraintes au pic et contraintes plateau en fonction de la fraction volumique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Pour chaque composition, deux essais de compression (à 300°C) ont été réalisés – vitesse de déformation: 2.5 10^{-4} s^{-1}

A titre de comparaison, la figure 5.5 donne les résultats d'essais de compression à 300°C obtenus avec le même dispositif sur un alliage de magnésium AM50 et sur la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ à différentes températures.

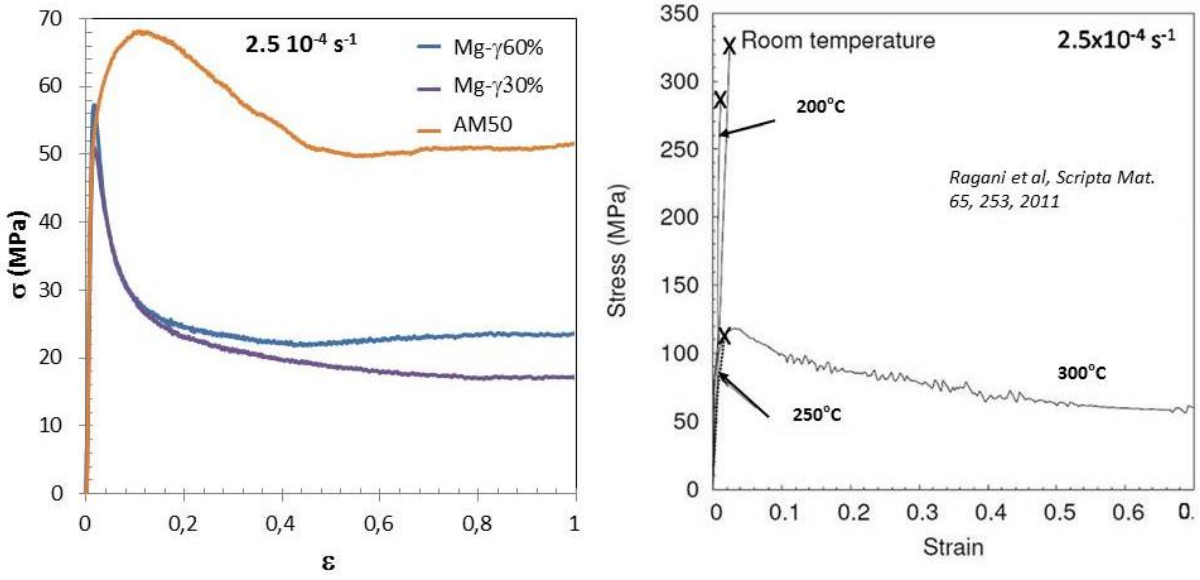


Figure 5.5: Comparaison du comportement mécanique à 300°C des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ avec des systèmes proches ; a) alliage AM50 (Mg5wt.%Al0.5wt.%Mn) comparé aux composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$; b) comportement de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ à différentes températures.

L'alliage de magnésium représenté sur la figure 5.5a est un alliage industriel AM50 (Mg5wt.%Al0.5wt.Mn), à l'état brut de coulée, sa microstructure est constituée de grains de Magnésium contenant des zones eutectiques Mg + γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et des precipités de phase Mn_5Al_8 [131]. Ces deux phases sont en proportion très faible comparée à la fraction de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans

nos composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Cet alliage ne permet qu'une comparaison approximative car le comportement mécanique à chaud des alliages de magnésium dépend fortement de la microstructure (voir par exemple l'influence de l'orientation cristallographique [132]). Cependant lors de tests de compression à chaud, l'alliage AZ91 [133] présente une courbe contrainte-déformation d'allure voisine de celle observée pour l'AM50. Les courbes contrainte-déformation pour les alliages AM50 et AZ91 lors de tests en compression à 300°C ont un pic très large vers ~70–80 MPa suivi d'un plateau ~50–60 MPa

Il est remarquable que tous les composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de la série ont un comportement plus plastique que le magnésium : le pic de contrainte est toujours inférieur au maximum de contrainte pour les alliages AM50 ou AZ91 ; de même la contrainte au plateau de déformation est inférieure d'un facteur 2 pour tous les composites de la série.

Si on considère la déformation à 300°C de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ seule (figure 5.5b), il existe bien aussi un pic de contrainte suivi d'un adoucissement. Mais l'adoucissement n'a pas le caractère prononcé observé sur la série de composites. Par ailleurs, le comportement des phases complexes et amorphes métalliques (voir chapitre 1) ne présente pas systématiquement un pic de contrainte : sa présence dépend de la vitesse de déformation et de la température. Dans le cas des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, le pic de contrainte est toujours présent dans l'intervalle étudié (200 – 400°C) : la courbe contrainte-déformation présente dans ce domaine de température la même allure pic et plateau avec des niveaux de contraintes pic et plateau qui diminuent lorsque la temperature augmente. Enfin, aussi bien sur le pic qu'au plateau, le niveau de contrainte pour tous les composites est inférieur d'un facteur 2 aux valeurs de contraintes mesurées pour la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ seule.

Ainsi la comparaison des comportements entre composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et magnésium ne fait pas apparaître de fortes similitudes. L'évolution avec la fraction volumique ne suggère aucune loi de mélange, au contraire le comportement plastique semble peu sensible à la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. La série de composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ présente un comportement original qui demande à être approfondi par des expériences complémentaires.

Nous avons d'abord effectué une caractérisation globale de la texture avant et après déformation puis des études plus fines par microscopie à balayage ou en transmission. Une étude microstructurale adaptée consiste ici à examiner l'évolution de la microstructure au cours de la déformation en des points clés : avant le pic, au pic (ou juste après), après le pic avant le début du plateau et enfin sur le plateau. Ces états correspondent à des déformations ε=0, ε=0.1, ε=0.3 et ε=1 et à des temps de maintien à 300°C qui sont respectivement évalués à 21 min[5], 25 min, 35 min et 1 h. Afin de dégager les évolutions liées à la déformation de celles dues aux effets thermiques, la microstructure d'échantillons recuits à ces temps de maintien sera aussi étudiée.

[5] *La durée de 21 min pour le début de la déformation est la durée que nous avons estimée en prenant en compte le temps de montée et de stabilisation.*

Afin de compléter cette approche microstructurale, des essais de compression sur des échantillons recuits ont également été menés. Enfin, concernant le plateau de contrainte, des essais de sauts de vitesse ont été mis en œuvre afin de déterminer le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation, valeur qui peut renseigner sur les mécanismes mis en jeu.

5.2 Etude microstructurale des échantillons déformés

5.2.1 Evolution de la microstructure lors de maintiens à 300°C

La figure 5.6 présente, sur une courbe de compression, les points correspondants aux états de déformation interrompus avec les temps de maintien à 300°C en chacun de ces points. Les états recuits aux différents temps ont d'abord été observés par microscopie à balayage pour toute la série de composites. Comme les évolutions observées étaient analogues d'un composite à un autre, seule une sélection de micrographies MET et MEB de différents composites recuits de la série sera présentée.

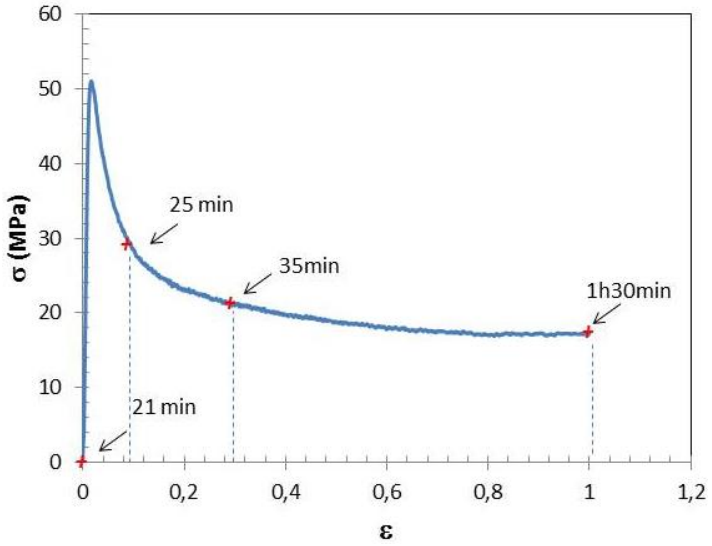


Figure 5.6: Courbe de déformation caractéristique de la série de composites donnant les temps de maintien à 300°C correspondant aux déformations ε =0, ε =0.1, ε =0.3, ε =1, vitesse de déformation : 2.5 10^{-4} s^{-1}.

a) Recuit de 21 minutes – 300°C

La figure 5.7 montre qu'après 21 minutes de recuit, la microstructure est toujours constituée de dendrites entourées d'un liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Dans le mélange eutectique, seules des évolutions fines ont eu lieu : les fibres de magnésium que l'on voit à plat dans la cellule eutectique (voir zoom en insert figure 5.7a) présentent un aspect morcelé dû à un début de coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ qui s'étend alors en plaques irrégulières perpendiculairement aux fibres. La coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans ces bandes provoque ainsi le morcellement du mélange eutectique en paquets de fibres. Le liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ semble toujours présent autour des dendrites, ceci est confirmé par des observations à plus fine échelle en MET (figure 5.7b).

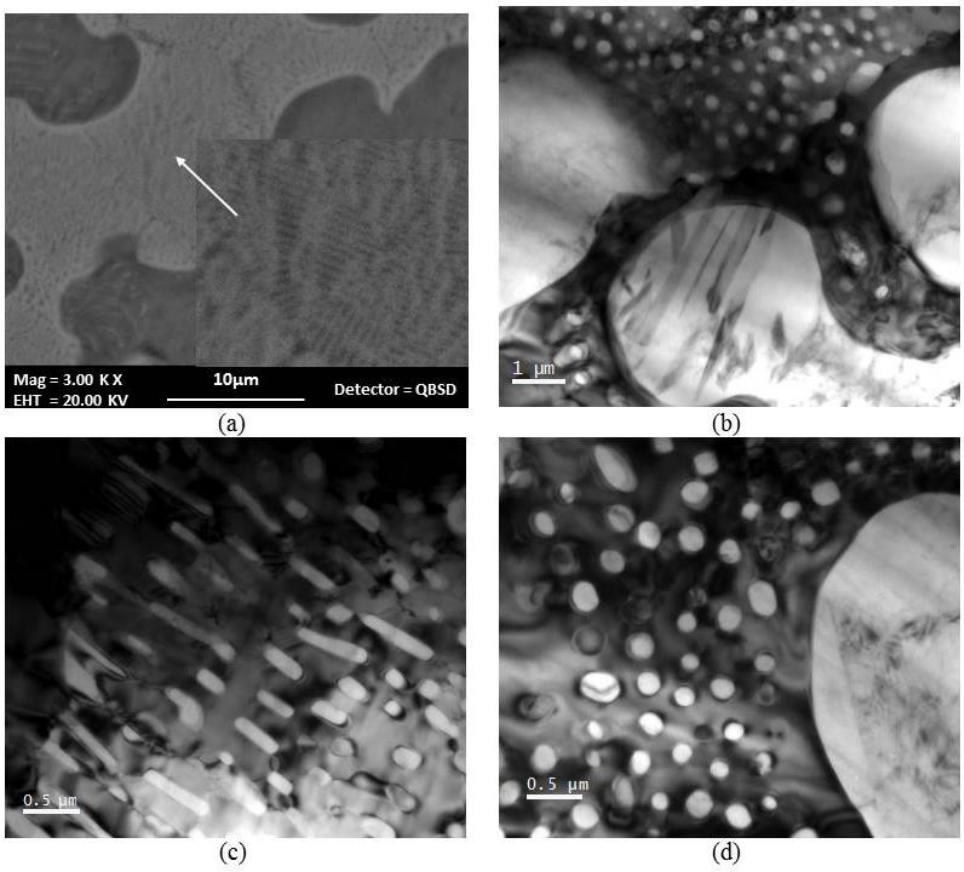


Figure 5.7: Microstructures d'un composite Mg-γ40% recuit 21 min à 300°C. a) Dans les zones eutectiques, apparaît un contraste zébré (voir insert figure 5.7a) dû à la coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ en bandes perpendiculaires aux fibres (images MEB en électrons rétrodiffusés), les dendrites présentent des précipités. b) Dendrites entourées de liseré continu de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ comme l'état brut d'élaboration (image MET champ clair). c) Zone eutectique présentant un début de coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans des bandes perpendiculaires aux fibres Mg (image MET champ clair). d) Dans la zone eutectique après 21 min de recuit les fibres ont des diamètres variant entre 0.1 et 0.3 µm, dans l'état brut d'élaboration le diamètre est de 0.2 µm.

Les micrographies MET donnent des vues plus détaillées de la coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. En vue normale à l'axe des fibres (figure 5.7c), on observe la coalescence de γ–$Mg_{17}Al_{12}$ en bandes perpendiculaires aux fibres. Vue selon un axe de zone parallèle à l'axe des fibres (figure 5.7d), celles-ci présentent une organisation analogue à l'état brut d'élaboration mais moins régulière en raison de la coalescence (diamètres des fibres : 0.1 – 0.3 µm au lieu de 0.2 µm dans l'état brut d'élaboration). Dans les dendrites, on observe quelques précipités en plaquette en densité assez variable d'une dendrite à une autre.

b) Recuit de 25 minutes – 300°C

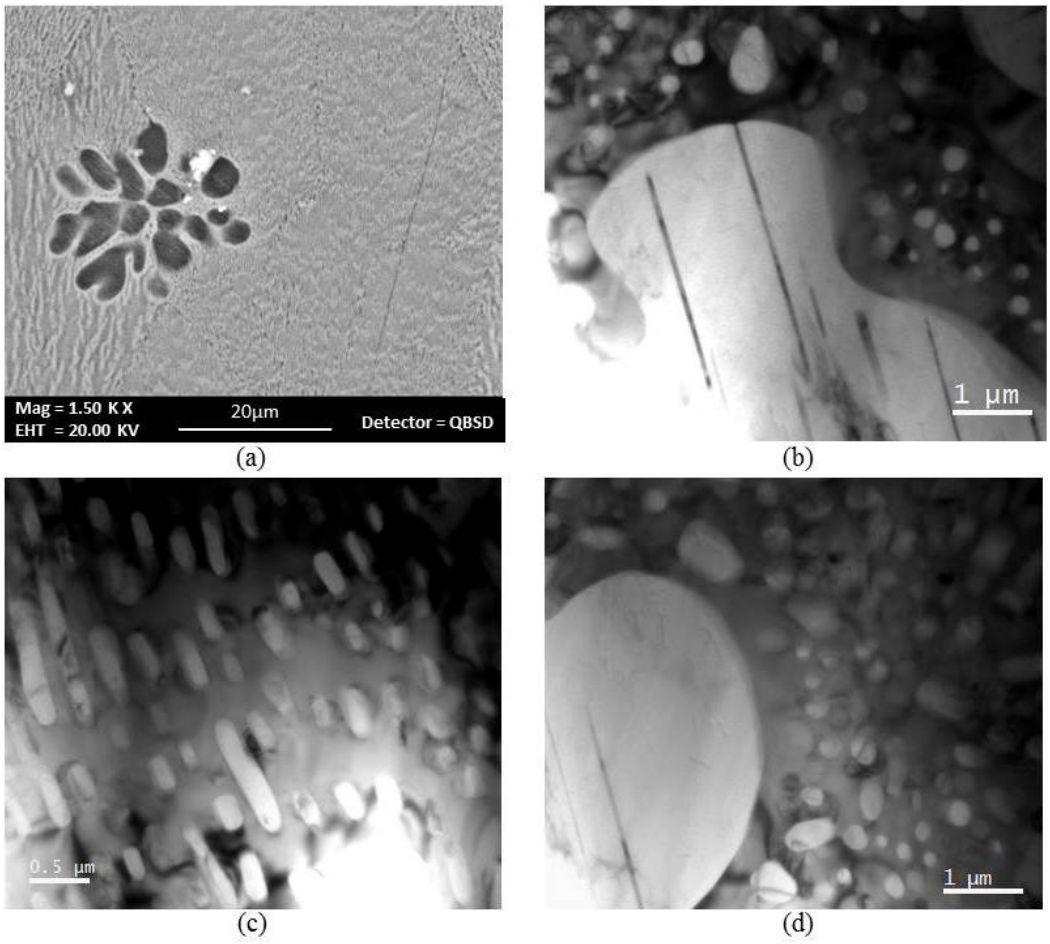


Figure 5.8: Microstructures d'un composite Mg–γ40% recuit 25 min à 300°C. a) Dendrites et zones eutectiques avec formation de bandes en contraste clair donnant un aspect zébré aux zones eutectiques (images MEB en électrons rétrodiffusés). b) Dendrites entourées de liseré continu de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, précipités en plaquette dans la dendrite (Mg) (image MET champ clair). c) Fibres Mg de la zone eutectique: la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ forme des bandes perpendiculaires aux fibres. Cette coalescence provoque le morcellement des fibres (image MET champ clair). d) Dans la zone eutectique après 25 min de recuit, la coalescence des fibres Mg progresse (diamètres: 0.1 – 0.8 µm).

Après 25 minutes de recuit (figure 5.8), les cellules eutectiques présentent de façon plus marquée un contraste zébré que l'on interprète, d'après les observations sur le recuit 21 minutes, comme une coalescence plus avancée de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Les dendrites sont toujours entourées du liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Il semble que les joints de cellules eutectiques sont plus visibles en raison d'un grossissement des particules de magnésium. D'après les micrographies MET de l'état recuit 25 minutes, la microstructure à fine échelle est très proche de celle observée dans l'état recuit 21 minutes : le liseré continu autour des dendrites, la coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et celle des fibres Mg dans les zones eutectiques.

c) Recuit de 35 minutes – 300°C

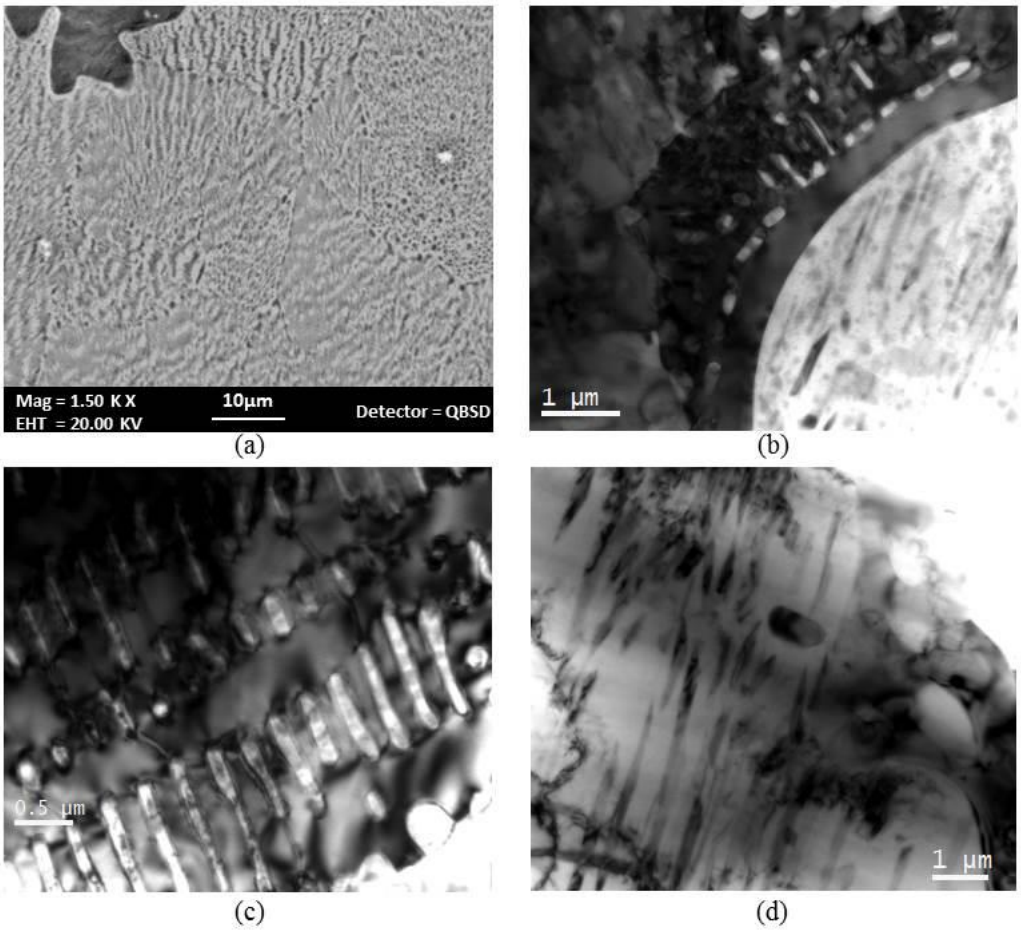


Figure 5.9: Microstructures d'un composite Mg–γ40% recuit 35 min à 300°C. a) Contraste zébré plus prononcé dans les zones eutectiques (images MEB en électrons rétrodiffusés). b) Dendrites entourées de liseré continu comme dans l'état brut d'élaboration (image MET champ clair). c) Dans la zone eutectique, la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ forme des bandes perpendiculaires aux fibres qui morcellent les fibres en particules de 0.5 à quelques microns. d) Précipités dans les dendrites (Mg) majoritairement en forme de plaquette (image MET champ clair).

Après un recuit de 35 min. (figure 5.9), la microstructure présente des caractéristiques très voisines de celles observées dans les états précédents : en particulier, la coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ en bandes perpendiculaires aux fibres se poursuit (figure 5.9c). On observe dans les dendrites les précipités en plaquettes ainsi que quelques particules de l'ordre du micron.

d) Recuit de 1h30 – 300°C

La figure 5.10 illustre la microstructure dans l'état recuit 1h30, il est remarquable que cette microstructure soit encore très proche des états recuits sur des temps plus courts. En particulier, le liseré est toujours continu autour des dendrites, la coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ constatée dès le recuit 21 minutes n'est pas achevée, de même la coalescence des fibres se poursuit. En revanche, la précipitation dans les dendrites semble plus marquée.

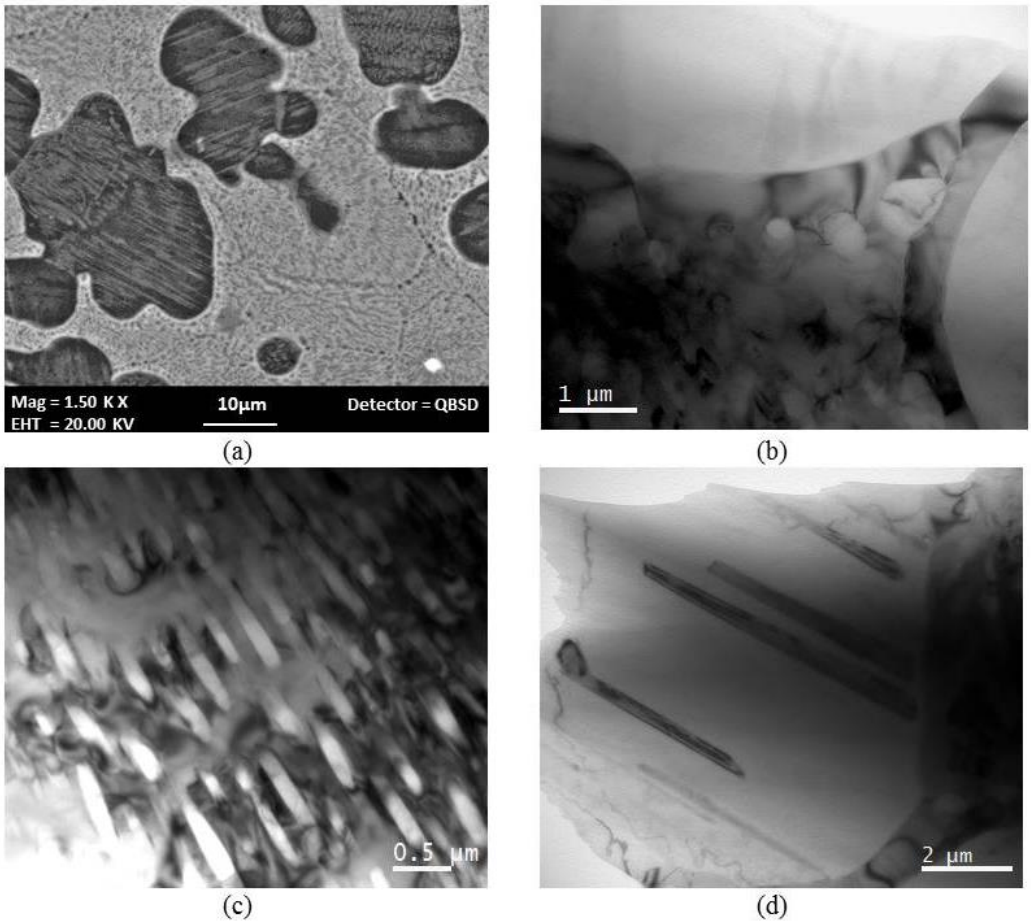


Figure 5. 10: Microstructures d'un composite Mg–γ40% recuit 1h 30 min à 300°C. a) Précipitation en plaquette plus marquée dans les dendrites (Mg) (images MEB en électrons rétrodiffusés). b) Dendrites entourées de liseré continu comme l'état brut d'élaboration (image MET champ clair). c) Morcellement des fibres Mg et coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ toujours en cours dans les zones eutectiques (image MET champ clair). d) Précipités en plaquettes dans la dendrite (Mg), d'après la diffraction électronique ces précipités sont de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (en accord avec le diagramme des phases).

e) Bilan sur les évolutions microstructurales durant les recuits

En résumé, la séquence de recuit qui simule l'histoire thermique des échantillons déformés montre trois évolutions principales : une coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ avec morcellement des fibres en paquets, une coalescence des fibres de magnésium et une précipitation dans les dendrites. En revanche, le liseré continu de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ autour des dendrites est maintenu lors des traitements thermiques.

5.2.2 Microstructures à différents stades de déformation à 300°C

Des tests de compression menés à une vitesse de déformation constante de 2.5 10^{-4} s^{-1}, ont été interrompus aux points indiqués sur la figure 5.6. Dans cette section nous présentons les caractérisations microstructurales (MEB et MET) à ces trois stades de déformation.

- Juste après le pic de contrainte à ε = 0.1 (t = 25 min)
- Au début du plateau à ε = 0.3 (t = 35 min)
- Après une déformation ε = 1 (t = 1h30).

Quelle que soit la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, de même que pour les états recuits, nous avons constaté une grande similitude dans les évolutions microstructurales des composites déformés. L'étude microstructurale des états déformés rapportées ci-après a donc été établie à partir de l'ensemble d'observations menées sur les différents composites.

a) Déformation ε = 0.1 (t = 25min)

A l'échelle du MEB, la microstructure ne présente pas de différence notable comparée à un échantillon recuit. Nous avons alors examiné les échantillons déformés en MET. La figure 5.11 présente les microstructures observées. Sur la figure 5.11a, on observe un ensemble de fibres de magnésium identiques en taille et distance inter-fibres à l'état brut d'élaboration. Les fibres présentent un contraste de déformation qui peut être dû à des dislocations mais il n'a pas été possible de les mettre clairement en évidence. La figure 5.11b montre une zone qui rappelle les zones eutectiques coalescées observées dans l'échantillon recuit 25 min à 300°C (figure 5.8). On reconnaît des particules de taille ≈ 0.5 µm issues de la coalescence du magnésium et de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ formant la matrice du mélange eutectique. Dans les fibres coalescées de magnésium, on n'observe pas de dislocations et la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ présente un contraste de déformation sans évidence de dislocation.

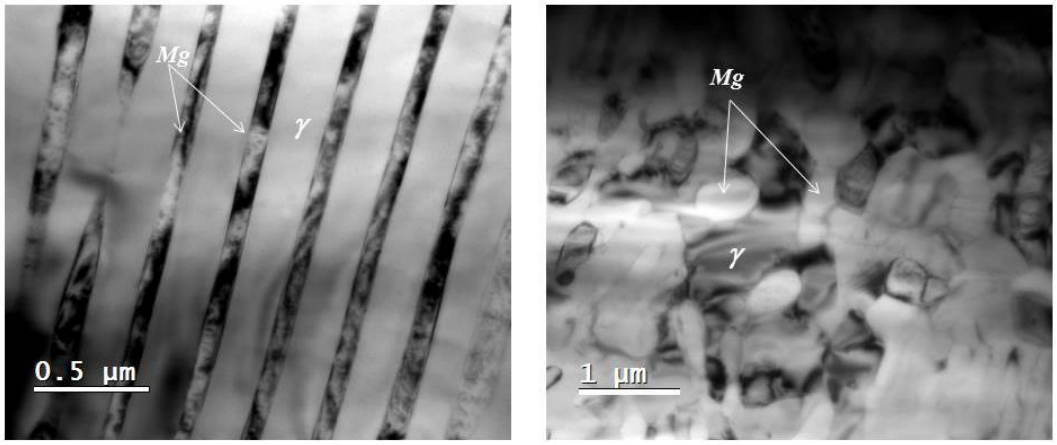


Figure 5.11: Microstructures observées dans les zones eutectiques des échantillons déformés à 300°C (ε = 0.1 ; t= 25 min) (Images MET en champ clair). a) Dans une zone eutectique présentant peu de coalescence de fibres Mg : contraste sombre dû à la déformation dans les fibres Mg mais pas de dislocations visibles (échantillon: Mg–γ50%). b) Zone eutectique présentant une coalescence plus avancée des fibres Mg: la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ qui formait une matrice continue dans l'état brut d'élaboration et l'état recuit 25 min se morcelle en grains irréguliers et facettés (échantillon: Mg–γ30%).

La figure 5.12 présente une image d'un liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ séparant deux dendrites de magnésium dans lesquelles on observe des traces de dislocations et de défauts plans. Les défauts plans n'ont pas fait ici

l'objet d'une étude particulière. Il semble s'agir de fautes d'empilement. Le liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ entourant les dendrites est apparemment encore continu mais il présente des contrastes de déformations assez prononcés.

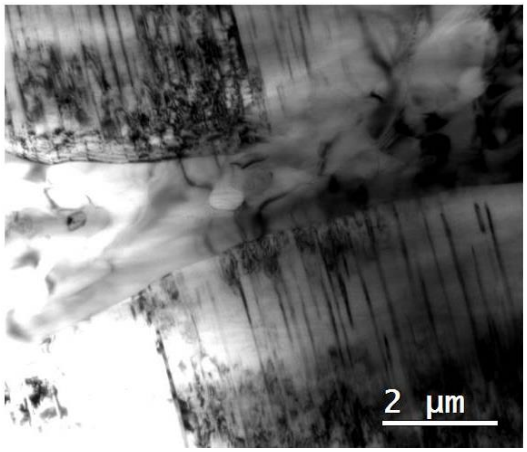


Figure 5.12: Microstructures dans les dendrites de (Mg) d'un échantillon (Mg–γ50%) déformé à 300°C (ε = 0.1 ; t= 25 min) (Images MET en champ clair). Dendrites de (Mg) séparées par un liseré γ–$Mg_{17}Al_{12}$, les dendrites présentent des traces de dislocations, de précipités en plaquettes et de défauts plans. Des contrastes de déformation sont visibles dans le liseré γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

Nous avons ensuite étudié plus en détail le liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ en réalisant des images MET en champ sombre. La figure 5.13 présente une image MET-champ sombre d'un liseré: la dendrite de magnésium est en contraste sombre, la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est en contraste plus clair. On met aussi en évidence un défaut qui traverse le liseré. Les diagrammes de diffraction enregistrés de part et d'autre de ce défaut montrent qu'il existe une faible désorientation entre les deux zones (~1°) : ce défaut est donc un sous-joint. Dans le liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ ou dans la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ coalescée, nous avons observé très peu de dislocations isolées.

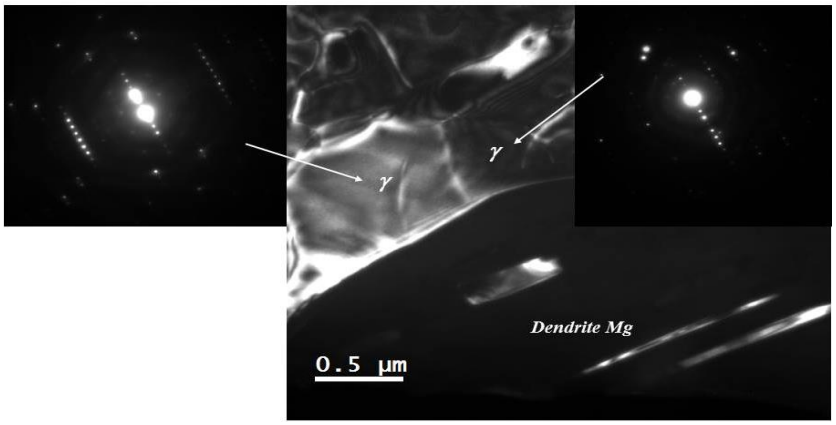


Figure 5.13: Microstructures observées dans les zones interfaciales dendrites (Mg)/ zones eutectiques d'un échantillon Mg–γ30% déformé à 300°C (ε = 0.1 ; t= 25 min) (Image MET en champ sombre): traces d'un défaut traversant le liseré γ–$Mg_{17}Al_{12}$, les diagrammes de diffraction enregistrés de part et d'autre du défaut montrent une faible désorientation.

b) Déformation ε = 0.3 (t = 35min)

La micrographie MEB de la figure 5.14 représente la microstructure d'un composite déformé de ε=0.3. Cette section contient la direction de déformation. A ce stade de déformation, on observe la formation de bandes formées de particules de Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de quelques microns, soit de taille supérieure à celle observée au cœur des cellules et dans l'état recuit 35 min (~ 0.5 µm). Ces bandes sont orientées selon deux directions perpendiculaires entre elles et sont à 45° de la direction de déformation indiquée dans l'insert figure 5.14. Ces bandes semblent se former préférentiellement au niveau de joints de cellules du mélange eutectique.

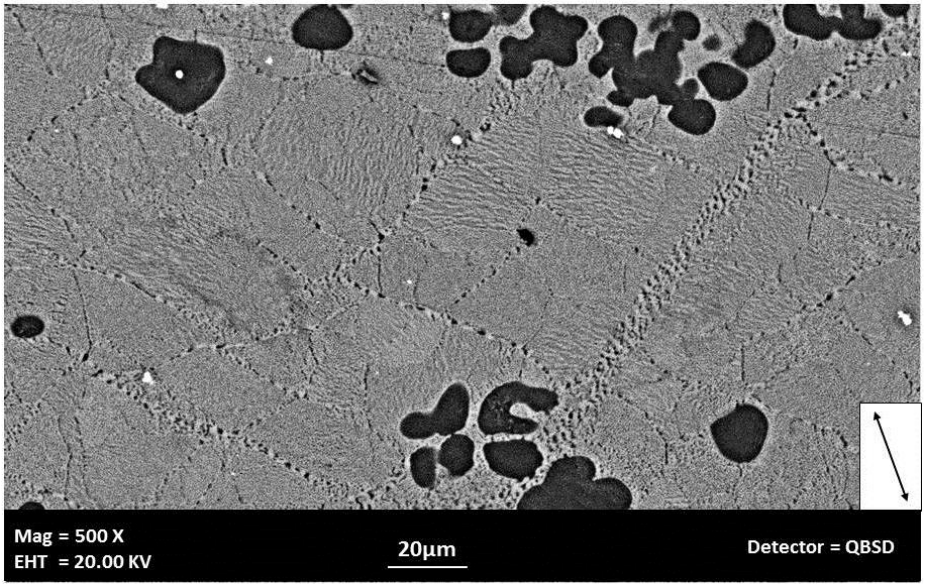


Figure 5.14: Microstructure d'un échantillon Mg–γ50% déformé à 300°C (ε = 0.3 ; t= 35 min) (image MEB en électrons rétrodiffusés) – direction de déformation (indiquée en insert) dans le plan de la section: observation de bandes des particules Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ selon deux directions perpendiculaires et à ~ 45° de la direction de déformation.

Ces bandes de particules de l'ordre de quelques microns sont orientées dans les directions de cisaillement maximum ce qui suggère qu'elles sont caractéristiques du mécanisme de déformation opérant à ce stade de déformation. A l'échelle des micrographies MEB comme la figure 5.14 ci-dessus, les dendrites de magnésium semblent avoir gardé leur morphologie initiale. Le liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ semble moins visible comparé aux images MEB réalisées sur les échantillons recuits à 35 min et 1h30. Mais ce liseré étant d'épaisseur 0.5 micron, il est plus adapté de l'étudier en MET.

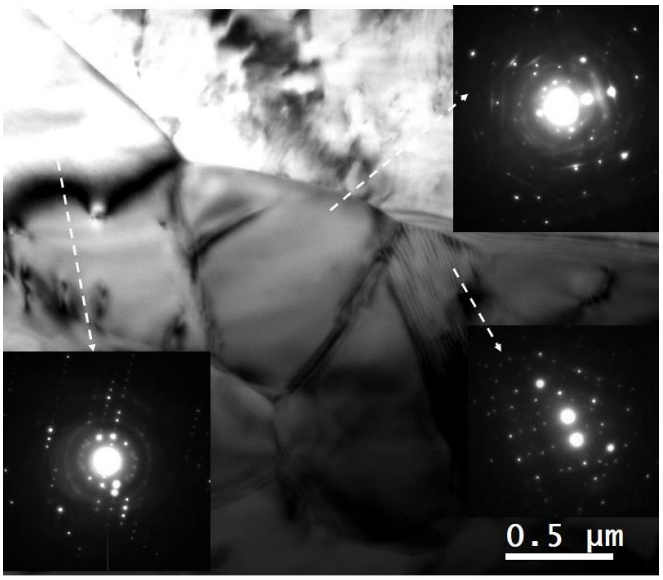


Figure 5.15: Microstructure d'un échantillon Mg–γ50% après déformation ε = 0.3 à 300°C (t= 35 min) (image MET en champ clair) : le liseré γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est formé des particules séparées par des joints de grains de forte désorientation d'après les diagrammes de diffraction.

La figure 5.15 donne une image MET en champ clair d'une zone interfaciale dendrite-mélange eutectique. On observe que le liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ entourant la dendrite n'est plus continu mais formé de grains dont les diagrammes de diffraction montrent qu'ils présentent de fortes désorientations entre eux. Ces grains issus de la transformation du liséré ont une taille de 0.5-1 µm. Cette observation est cohérente avec celle de sous-joints dans le liseré pour le stade de déformation ε = 0.1 (t = 25min). Par ailleurs, la comparaison avec les états recuits montre que cette évolution du liseré avec formation de sous-joints puis de joints de grains est bien caractéristique du mécanisme de déformation puisque lors des recuits il n'y avait pas d'évolution structurale du liseré.

Comme l'illustre la figure 5.16, les grains de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans les anciennes zones eutectiques ne forment plus une matrice continue. On observe des grains de quelques microns qui peuvent former des chapelets continus mais dont les diagrammes de diffraction (figure 5.16) montrent qu'ils présentent de fortes désorientations entre eux.

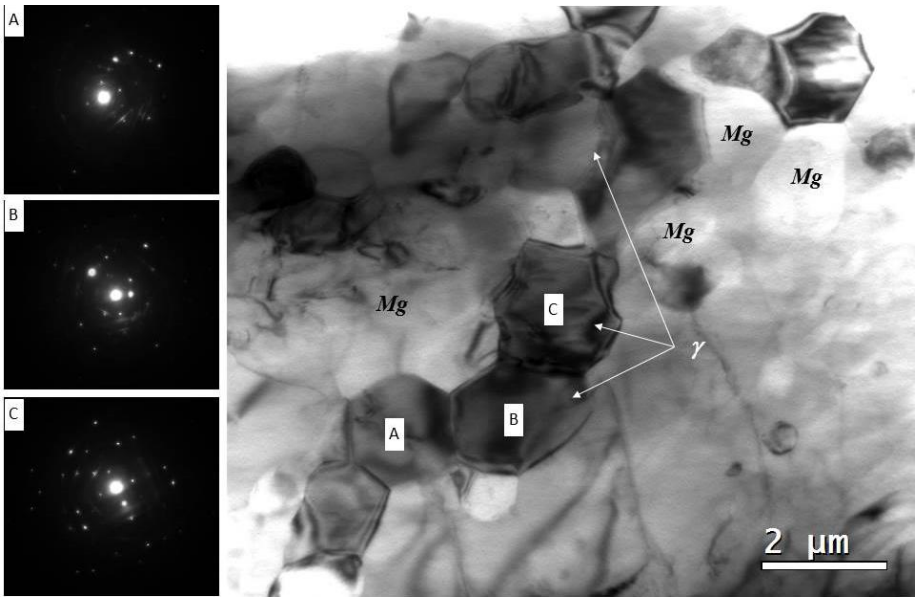


Figure 5.16: Microstructure d'un échantillon Mg–γ50% après déformation ε = 0.3 à 300°C (t= 35 min) (image MET en champ clair) : dans les anciennes zones eutectiques la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ ne forme plus une matrice continue mais un ensemble de grains facettés et séparés par des joints de grains de forte désorientation d'après les diagrammes de diffraction.

Dans les états recuits 35 min, on observait une phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ formant, pour les fibres de magnésium coalescées, une matrice à l'échelle des cellules eutectiques. Dans l'état déformé à ε = 0.3, la formation de grains Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de quelques microns dans les anciennes zones eutectiques est donc elle aussi liée au mécanisme de déformation.

c) Déformation ε = 1.0 (t = 1h30)

Les deux images MEB suivantes (figure 5.17) montrent la microstructure après une déformation de ε = 1 à 300°C d'un échantillon de composite Mg–γ50% vue selon deux sections différentes : une section contenant la direction de déformation et une section perpendiculaire à la direction de déformation.

Sur la figure 5.17a, on remarque que les dendrites de magnésium ont une morphologie différente de celle d'un état recuit 1h30 (figure 5.10). Les dendrites n'ont plus une morphologie arrondie mais sont irrégulières et allongées perpendiculairement à la direction de déformation. La figure 5.17b met en évidence l'affinement des dendrites : les dendrites ont désormais un aspect morcelé dû à la précipitation de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Les précipités à l'intérieur des dendrites ont une taille de l'ordre du micron. Autour des dendrites, on observe un mélange de grains de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et de magnésium de taille 3–5 µm qui peuvent provenir des zones eutectiques. On reconnait quelques zones à microstructure très fine (inférieure au micron) analogue aux zones eutectiques coalescées de l'état recuit 1h30 (figure 5.10).

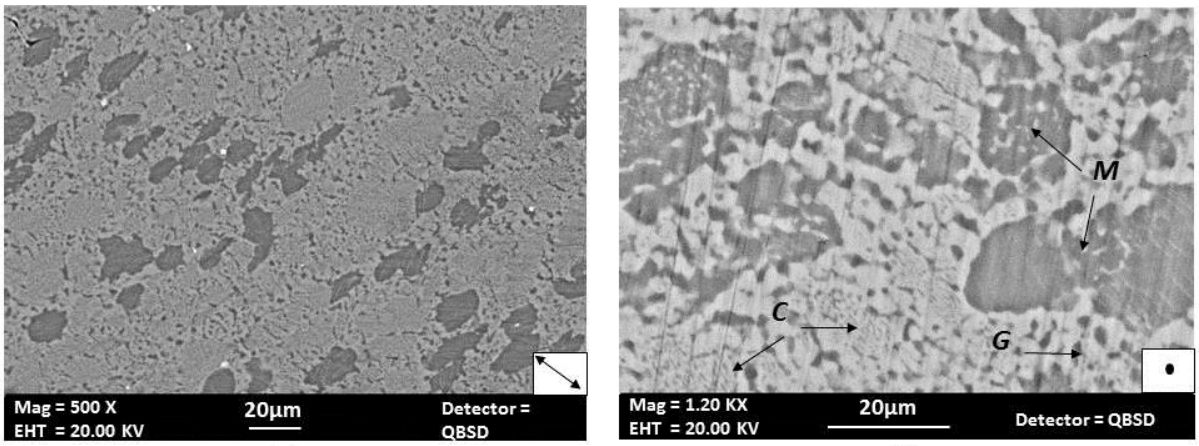


Figure 5.17: Microstructure d'un échantillon Mg–γ50% déformé à 300°C (ε = 1 ; t=1h 30 min) (image MEB en électrons rétrodiffusés). a) Sur une section contenant la direction de déformation (voir insert) : les dendrites sont allongées dans le sens perpendiculaire à la direction de déformation. b) Sur une section perpendiculaire à la direction de déformation, la microstructure est isotrope : la précipitation dans les dendrites entraine leur morcellement (flèches M), il coexiste des zones à grains de Mg et de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ ~ 3 µm (flèches G) et des zones eutectiques présentant peu de coalescence (particules ~ 0.5 µm) (flèches C) et

La figure 5.18 présente les images MET-champ clair et diagramme de diffraction enregistrés dans une dendrite d'un échantillon déformé (ε = 1, 300°C). Les diagrammes de diffraction montrent que la dendrite se décompose en grains fortement désorientés les uns par rapports aux autres. Ces grains font de l'ordre de quelques microns. Dans une ancienne zone eutectique (figure 5.18b), les grains de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et de magnésium sont aussi de l'ordre de quelques microns. Ces grains de magnésium et de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ ne présentent pas de dislocations.

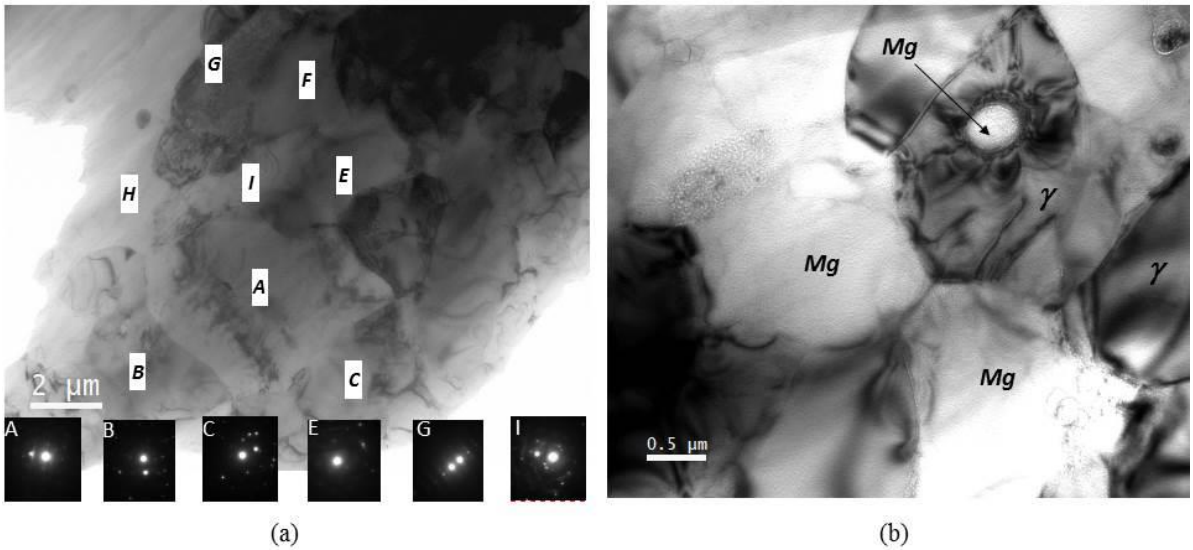


Figure 5.18: Microstructure après déformation ε = 1 à 300°C d'un échantillon Mg–γ30% (t= 1h 30 min) (image MET en champ clair : a) dans les dendrites Mg, grains Mg désorientés les uns par rapport aux autres d'après les diagrammes de diffraction ce qui indique la recristallisation des dendrites. b) dans les anciennes zones eutectiques, grains de Mg approximativement facettés et sans dislocation, grains de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ facettés sans dislocation sauf le grain contenant encore une fibre Mg non coalescée.

d) Bilan des observations

La série d'états de déformation interrompue aux étapes clés : pic de contrainte, début du plateau et plateau nous a apporté un ensemble d'observations microstructurales que l'on peut interpréter en termes de mécanisme de déformation de la façon suivante.

- ✓ *Pic de contrainte :* Sous l'effet de la contrainte appliquée, des dislocations se forment dans le liseré et s'organisent en formant des sous-joints. A ce stade le liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est continu, monocristallin et il entoure toujours les dendrites de magnésium.

- ✓ *Début du plateau :* Des joints de grains se forment dans le liseré qui devient alors un ensemble de grains d'orientations différentes. Cette étape peut se décrire comme une recristallisation dynamique du liseré γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Un effet analogue se produit dans les zones eutectiques où la matrice de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est devenue un ensemble de grains de tailles voisines de ceux issues de la recristallisation du liseré (quelques microns).

- ✓ *Plateau :* les dendrites de magnésium ne sont plus entourées d'un liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, elles sont fortement déformées et morcelées par la précipitation. Les dendrites se transforment en un ensemble de grains de 5–10 μm par recristallisation sous l'effet de la déformation. Les zones correspondant initialement au mélange eutectique ont par recristallisation donnés des grains de magnésium et de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ qui ne présentent pas de dislocations dans l'état déformé $\varepsilon = 1$.

Les mécanismes de recristallisation dynamique qui se produisent dans le mélange eutectique et dans les dendrites sont à l'origine de la microstructure bimodale observée après déformation.

Ces étapes de l'évolution microstructurale au cours de la déformation sont résumées dans le schéma ci-dessous. Par souci de clarté, nous avons insisté sur les évolutions liées à la déformation. Bien entendu, en parallèle, se produisent aussi les évolutions liées au maintien à 300°C. L'étude des échantillons recuits à 300 °C a montré que l'effet thermique seul conduit essentiellement à une coalescence limitée des fibres de magnésium et de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans les zones eutectiques et à la précipitation dans les dendrites.

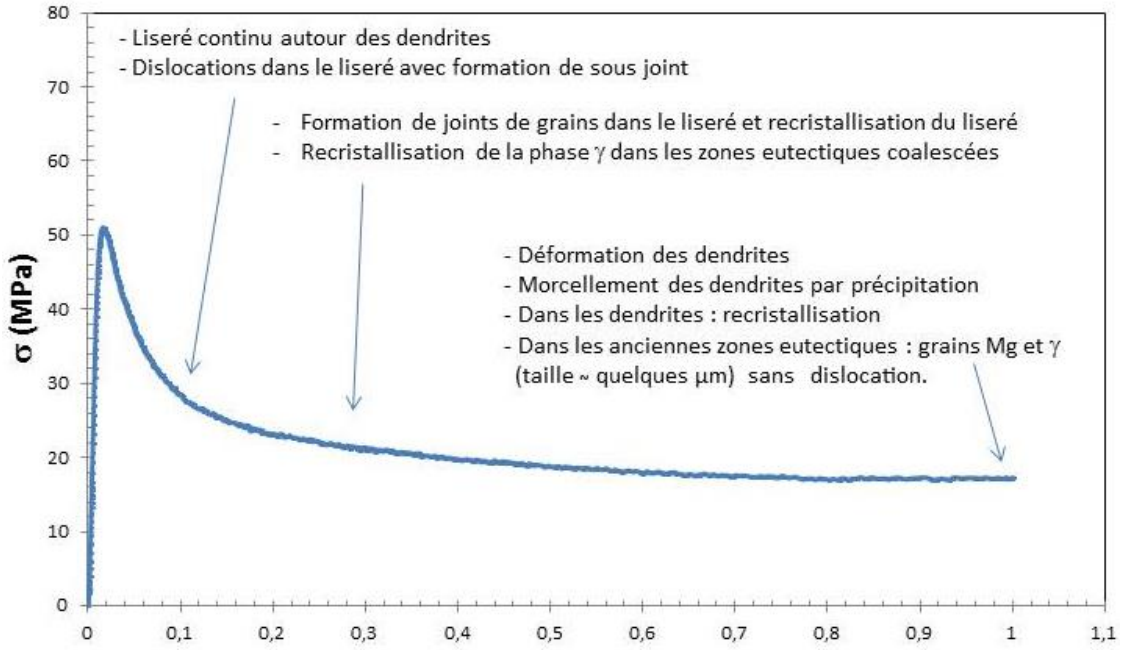


Figure 5.19: Schéma résumant des évolutions microstructurales aux déformations caractéristiques (ε =0.1, ε =0.3, ε =1).

Dans l'interprétation suggérée par les observations microstructurales, le liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ autour des dendrites joue un rôle clé dans la présence du pic de contrainte. Or quelle que soit la fraction volumique, les dendrites de magnésium sont toujours entourées d'un liseré. Considérer le liseré comme responsable du pic de contrainte rend alors bien compte du fait que ce pic est indépendant de la fraction volumique. Concernant le plateau de contrainte, une interprétation ne peut être proposée sur la seule base des observations microstructurales et nécessite des observations complémentaires qui seront présentées au cours de la discussion.

5.3 **Discussion**

Les observations microstructurales montrent clairement le développement de phénomènes de recristallisation dynamique au sein des composites, qui est probablement à l'origine de l'adoucissement constaté systématiquement sur les courbes (σ–ε). En effet, un lien entre recristallisation dynamique et adoucissement a été souvent reporté, en particulier dans le cas de structures biphasées lamellaires, que ce soit dans le cas d'alliages de titane [134], [135] α/β ou de nuances intermétalliques [136]. Dans le cas des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, les phénomènes de recristallisation sont néanmoins complexes car ils concernent différentes zones du matériau plus ou moins simultanément : dans la zone eutectique au sein de laquelle vont recristalliser des petits grains de magnésium et de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, au sein du liseré qui entoure initialement les dendrites qui va conduire au développement de petits grains de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et enfin au sein des dendrites, notamment dans les zones où une précipitation hétérogène va pouvoir se développer.

Afin de confirmer que l'adoucissement constaté résultait bien de la déformation (via les processus de recristallisation dynamique) et non d'une évolution thermique de la microstructure, des essais de déformation ont été menés après des recuits prolongés (3 heures et 10 jours à 300°C). Durant ces maintiens, les processus de coalescence au sein des zones eutectiques et de précipitation au sein des dendrites sont supposés pouvoir se développer de manière importante. L'étude microstructurale en MEB et en MET a montré que les caractéristiques générales n'étaient pas modifiées par de tels recuits: le liseré de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est par exemple toujours présent et continu autour des dendrites.

Les courbes contrainte–déformation correspondant à ces deux échantillons recuits sont présentées sur la figure 5.20 et sont comparés aux comportements obtenus pour les alliages dans l'état brut d'élaboration. La figure 5.20 montre ainsi qu'après les recuits de 3 heures et de 10 jours, le même type de comportement est observé, à savoir un pic de contrainte suivie d'un fort adoucissement[6].

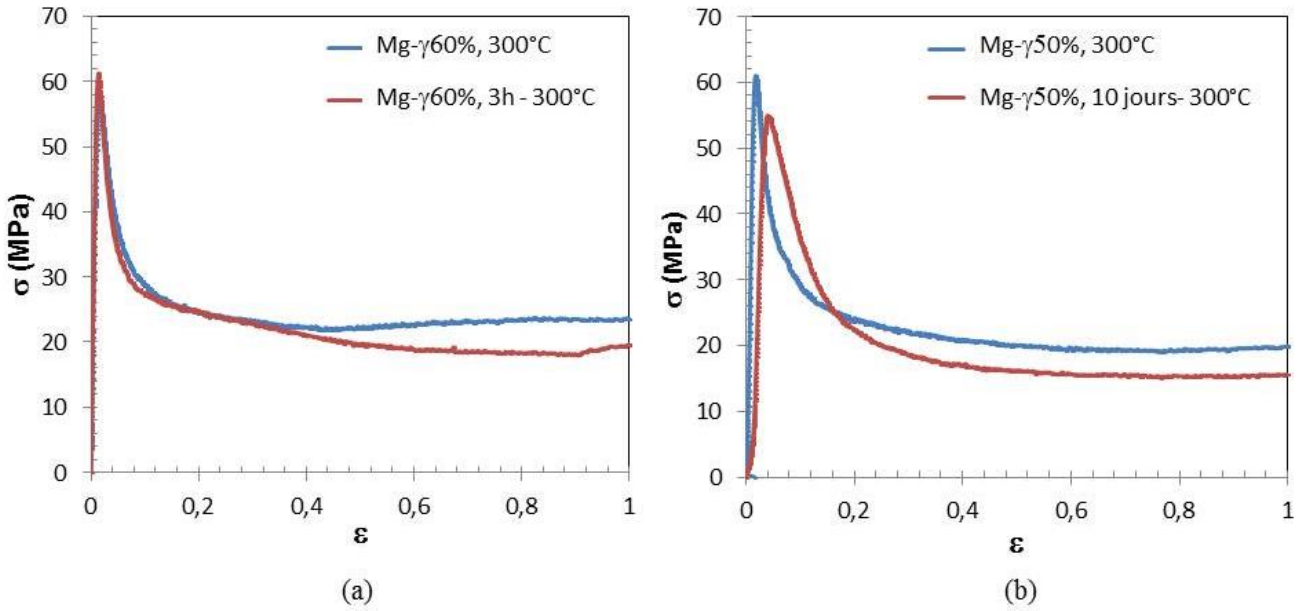


Figure 5.20: Comparaison des courbes contrainte – déformation à 300°C - 2.5 10^{-4} s^{-1} de composites à l'état brut d'élaboration et recuits à 300°C. a) Mg–γ60%: recuit 3h. b) Mg–γ50% : recuit 10 jours.

A l'issue des processus de recristallisation dynamique, on a produit une microstructure bimodale (petits grains recristallisés issus des zones eutectiques et du liseré + zones dendritiques de cœur). Un premier élément intéressant à souligner est qu'après une déformation de ε=1 , les grains de magnésium ou de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de quelques microns, issus soit des zones eutectiques, soit des zones dendrites + liseré, apparaissent relativement équiaxes et exempts de dislocations. Le fait que les grains soient exempts de dislocations peut laisser penser à une contribution importante du glissement aux joints de

[6] *Quelques légères différences peuvent être observées quant aux niveaux de la contrainte pic ou de la contrainte plateau mais ces différences ne remettent pas en cause la conclusion portant sur la forme des courbes.*

grains (GJG) à la déformation totale dans la mesure où une déformation par mouvement de dislocations aurait dû conduire à des grains avec une densité de dislocations significative.

Un autre élément qui va dans le sens d'une contribution du GJG peut être trouvé dans le suivi des textures cristallographiques. Des mesures de texture par diffraction des rayons X ont en effet été réalisés sur les échantillons déformés et non déformés[7]. Pour les raisons données dans le chapitre 3, on ne s'intéresse qu'aux figures de pôle correspondant aux plans {004} de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

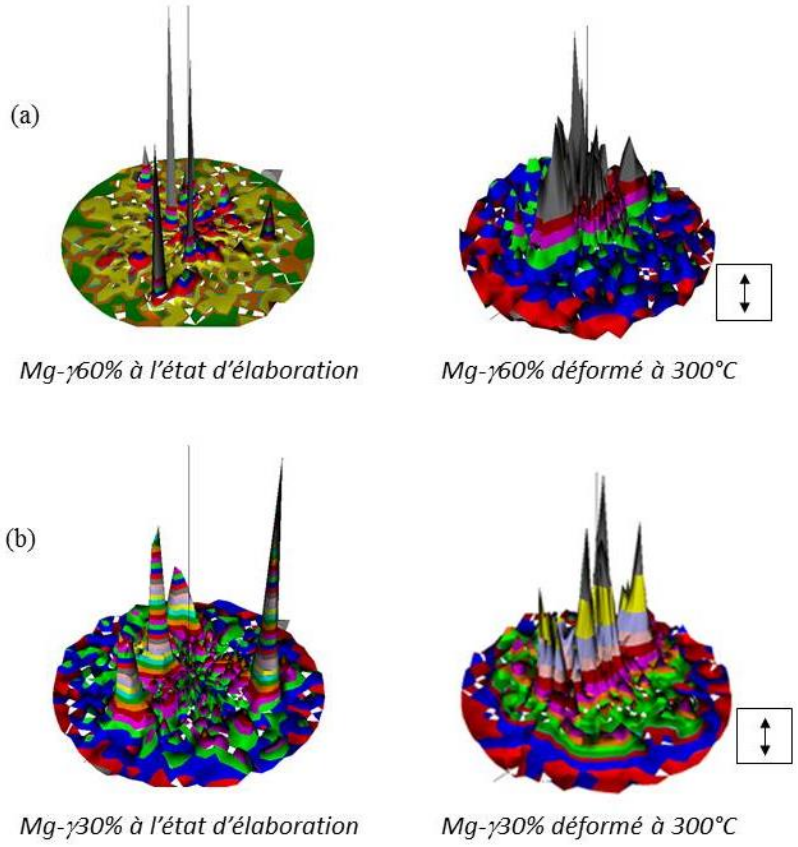


Figure 5.21: Effet de la déformation à 300°C – (ε =1.0) sur la texture: figures de pôles des plans {400}$_\gamma$ pour les composites ayant une texture avant déformation; a) Mg–γ60% ; b) Mg–γ30%.

Après déformation, les figures de pôle indiquent que de nombreux grains présentent des plans {400} γ dont la normale est parallèle ou proche de la direction de déformation. Cependant les désorientations entre les grains sont fortes (≈ 10 à 20° entre les pics principaux) dans les échantillons déformés. Il ne se dégage donc pas de texture particulière après déformation alors que les échantillons avant déformation présentaient une texture marquée. Cela suggère donc que ces composites ont perdu après

[7] *Comme les alliages dans l'état brut d'élaboration ne présentaient pas systématiquement une texture marquée, il est difficile de faire une étude systématique de l'influence de la déformation sur la texture. Nous nous sommes ainsi limités à la comparaison entre les états « brut d'élaboration » et déformés pour les composites Mg–γ60% et Mg–γ30% car ces deux composites présentaient dans l'état brut d'élaboration une texture assez marquée (voir Chapitre 3).*

déformation leur texture initiale. Une telle évolution conforte à nouveau l'hypothèse d'une contribution significative du glissement aux joints de grains.

On peut aussi considérer cette question du lien entre texture et déformation d'un autre point de vue. En effet, dans l'état brut d'élaboration, les différents composites présentent des différences significatives en termes de texture, certaines compositions présentant une texture marquée et d'autres non (voir Chapitre 3). Or si on compare les courbes de déformation (figure 5.3), les composites initialement texturés (à savoir Mg–γ30% et Mg–γ60%) n'ont pas un comportement qui se distingue des composites initialement non texturés. Cela signifie que la texture initiale semble peu affecter le comportement à chaud des composites.

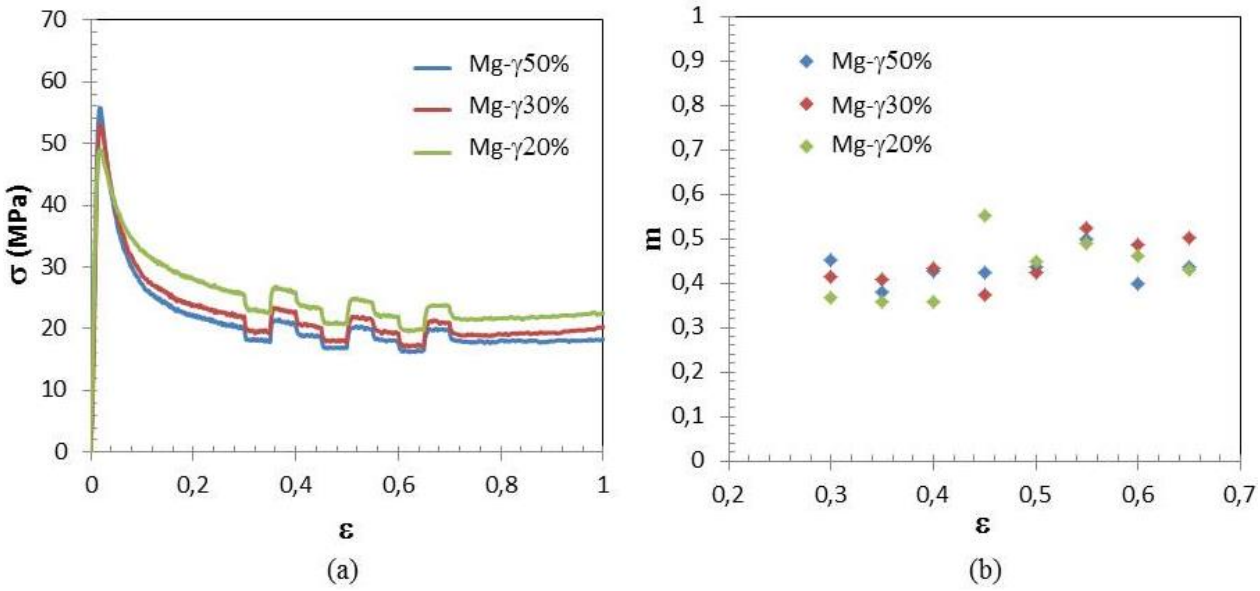


Figure 5.22: a) Courbe contrainte - déformation avec saut de vitesse (2 10^{-4} s^{-1} à 3 10^{-4} s^{-1}) sur le plateau de déformation entre ε = 0.3 et ε = 0.7. b) Exposants de contrainte en fonction de la déformation mesurés pour les composites : Mg–γ50%, Mg–γ30%, Mg–γ20%.

On sait qu'à haute température, la mesure du coefficient de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation *m* fournit des informations intéressantes sur le mécanisme de déformation prédominant. Le coefficient *m* est donné par la relation suivante :

$$m = \frac{\ln(\sigma 1 / \sigma 2)}{\ln(\dot{\varepsilon} 1 / \dot{\varepsilon} 2)}$$

A cet effet, des essais de sauts de vitesse ont été effectués. Afin d'être dans une situation où ces essais puissent être exploitables, les sauts n'ont été effectués que dans le domaine de la « contrainte plateau ». Le but de ces essais était d'obtenir des valeurs de *m* correspondant à la vitesse de déformation retenue lors des essais à vitesse de déformation constante, à savoir 2.5 10^{-4} s^{-1}. Des essais de sauts de vitesses autour de 2.5 10^{-4} s^{-1} ont ainsi été menés. La figure 5.22 présente les essais menés ainsi que les valeurs de *m* associées. Des valeurs comprises entre 0.3 et 0.5 sont ainsi mesurées. Là

encore, ces valeurs suggèrent une contribution importante du GJG puisque qu'en cas de déformation contrôlée par le mouvement des dislocations, des valeurs de $m \leq 0.3$ sont attendues.

Tableau 5.1: Tableau résumant les contraintes et les coefficients de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation des alliages AZ31, AZ61 et AZ91 d'après la littérature dans les conditions T=350°C, V=2.5 $10^{-4}s^{-1}$.

	AZ31	AZ61	AZ91
SOMEKAWA 2003 [137]	σ = 38 MPa* [8] ; m = 0.2	-	-
SOMEKAWA 2005 [138]	σ = 36 MPa ; m = 0.2	σ = 43 MPa ; m = 0.2	σ = 50 MPa ; m = 0.2
BOISSIERE 2008 [139]	σ = 40 MPa ; m = 0.2	-	-

Le tableau 5.1 regroupe les valeurs de contrainte et de coefficient de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation rapportées dans le cas d'alliages AZ31, AZ61 et AZ91. Il semble que l'on ait dans notre cas des contraintes « plateau » particulièrement faibles (de l'ordre de 20 MPa) si l'on se compare aux valeurs associées à une déformation contrôlée par mouvements de dislocations. Si l'on considère par ailleurs des données récemment rapportées [140] pour le comportement à haute température d'alliages Mg–Al, une contrainte de 20 MPa à 300°C correspondrait à une vitesse de déformation pour un mécanisme de déformation par mouvement de dislocations proche de 10^{-5} s^{-1} donc très inférieure à celle appliquée ($2.5\ 10^{-4}$ s^{-1}) alors que si l'on considère du GJG, on a une vitesse de déformation proche de 10^{-3} s^{-1} pour des tailles de grains de l'ordre de 3-5 microns. De même, dans le cas d'un alliage AZ31 avec des tailles de grains de 8 microns[9], on a pour $2.5\ 10^{-4}$ s^{-1} à 300°C, prédominance du glissement aux joints de grains et une contrainte de l'ordre de 15 MPa. Ces valeurs sont nettement plus proches de celles constatées expérimentalement, sachant que dans les composites étudiés, la présence des grains de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ peut modifier quelque peu la capacité de glissement au niveau des interfaces.

[8] *Valeur obtenue en prolongeant la courbe correspondant à une déformation contrôlée par la montée des dislocations.*

[9] *La taille de grains étant supposée égale à 1.74* $L_{intercept}$

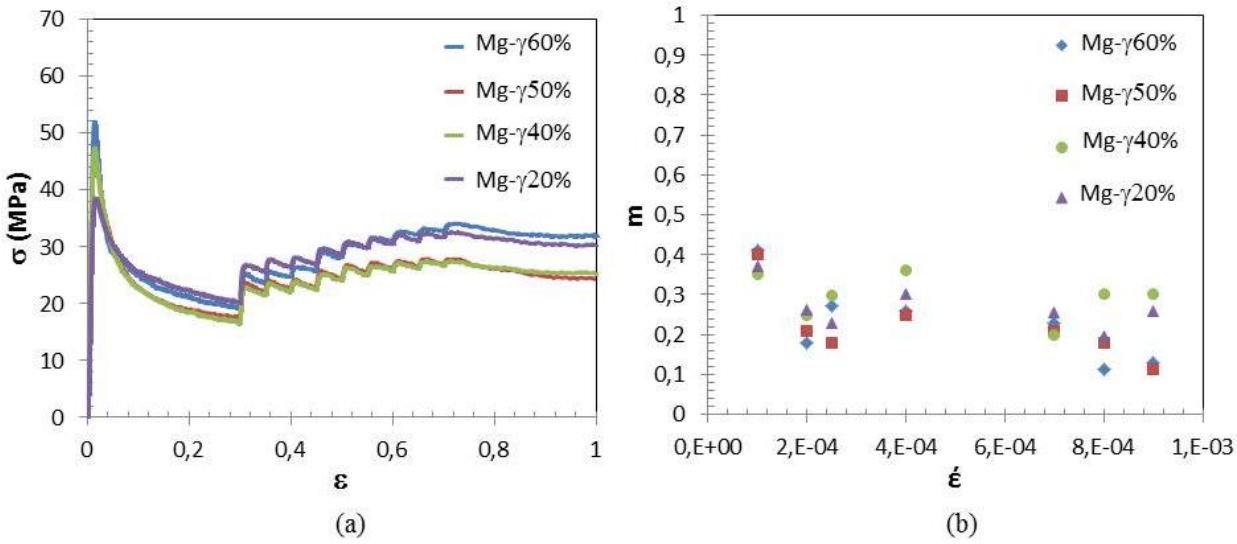


Figure 5.23: a) Courbe contrainte-déformation avec sauts de vitesse (1 10^{-4} s^{-1} à 9 10^{-4} s^{-1}) sur le plateau de déformation entre $\varepsilon = 0.3$ et $\varepsilon = 0.7$. b) Exposants de contrainte en fonction de la vitesse de déformation mesurés pour les composites : Mg–γ60%, Mg–γ50%, Mg–γ40%, Mg–γ20%.

Des essais de sauts de vitesse « croissants » ont également été menés afin de voir l'effet de la vitesse de déformation sur la rhéologie des composites au travers de la valeur de *m*. Dans ce cas, on augmente progressivement la vitesse de déformation et on obtient la dépendance de *m* en fonction de la vitesse. La figure 5.23 montre les sauts effectués et présente les valeurs de *m* mesurées en fonction de la vitesse.

On observe pour tous les alliages testés, une diminution significative de la valeur de *m* lorsque la vitesse de déformation excède 5 10^{-4} s^{-1}. Aux fortes vitesses de déformation, les valeurs de *m* sont sensiblement réduites, jusqu'à des valeurs proches de 0.1. De telles valeurs sont généralement attribuées au fait que les lois en puissance ne peuvent plus rendre compte du comportement observé. La vitesse critique, pour une température donnée, au-delà de laquelle on sort du domaine de loi en puissance, est généralement donnée par le critère établi par Sherby et Burke [141], à savoir $\dot{\varepsilon}/D > 10^{13}$. Si l'on considère que le coefficient d'autodiffusion du magnésium (D = 10^{-4} exp(-135000/RT), m^2/s), cela conduit effectivement à une vitesse de déformation critique de 5 10^{-4} s^{-1}, en accord avec le comportement observé.

Au final, sur la base de la connaissance de la microstructure et de son évolution au cours de la déformation, nous avons pu proposer une interprétation de la présence d'un pic de contrainte en début de déformation en lien avec des processus de recristallisation au sein des différentes phases Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Concernant le plateau de contrainte, on a proposé une interprétation basée sur une forte contribution à la déformation d'un mécanisme de glissement aux joints de grains.

Une des caractéristiques du comportement de la série de composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est l'absence apparente de sensibilité du pic de contrainte et de la contrainte plateau à la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Pour le pic de contrainte, la microstructure du mélange eutectique avec son liseré

caractéristique permet de rendre compte d'une telle absence de sensibilité. Pour le comportement au plateau, dans le cadre d'un mécanisme de glissement aux joints de grains (ou de phases), l'insensibilité à la fraction volumique suggère que les capacités de glissement entre grains de même phase ou de phases différentes seraient voisines. Il serait par conséquent intéressant d'examiner si une telle propriété pourrait avoir un lien avec les particularités des phases métalliques complexes, mais cette question difficile n'a pu être abordée dans le cadre de la présente étude.

Chapitre 6 : Discussion générale

L'étude du comportement mécanique à l'ambiante et à chaud des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ a été conduite d'un point de vue expérimental afin de dégager, d'une part, les propriétés les plus remarquables et, d'autre part, des propositions de mécanismes de déformation. Ces propositions basées sur les observations microstructurales ont été présentées dans le manuscrit à la suite des observations. Cette présentation a amené à développer dans les chapitres précédents une discussion en fonction des comportements mécaniques, soit à l'ambiante, soit à chaud, qui finalement a peu fait ressortir de liens avec les thématiques plus générales auxquelles se rattache le sujet : les phases métalliques complexes et les composites *in situ*. C'est pourquoi, afin d'équilibrer les points de vue, nous présentons maintenant une courte discussion des résultats et interprétations qui a pour but de replacer l'étude dans le contexte des phases métalliques complexes et des composites *in situ*.

En effet, nous avons constaté des comportements mécaniques à l'ambiante et à chaud dont on peut se demander s'ils peuvent aussi se rencontrer dans des systèmes analogues. Dans cette optique, les mécanismes suggérés par les microstructures observées dans les composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ pourraient être un guide d'autant plus utile dans l'étude de nouveaux systèmes que l'on a au préalable identifié les caractéristiques de la structure ou la microstructure responsable des comportements. Cette question est d'autant plus pertinente que, en parallèle avec les efforts mentionnés dans le chapitre 4 sur l'élaboration de composites *in situ* formés de verres métalliques massifs-dendrites d'un matériau ductile, des travaux sont aussi en cours sur des eutectiques formés de quasicristaux et d'un alliage simple. Actuellement dans le laboratoire de A.P. Tsai (Sendai, Japon), il existe une activité de design et d'élaboration de composites *in situ* formés de quasicristaux et de magnésium. Ces travaux constituent le prolongement des recherches menées à l'Université de Sendai sur les quasicristaux à base de magnésium [142] et sur les alliages de Magnésium durcis par des particules de phase icosaédrique [70].

Les travaux récents du groupe de A.P. Tsai portent sur le système Mg–Cd–Yb. Les conditions pour obtenir un mélange eutectique Mg–MgCdYb ont été déterminées grâce à une étude approfondie des diagrammes de phases. Les alliages obtenus sont formés de fibres de magnésium dans une matrice quasicristalline. La figure ci-dessous illustre la microstructure obtenue, elle rappelle fortement celle du mélange eutectique Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

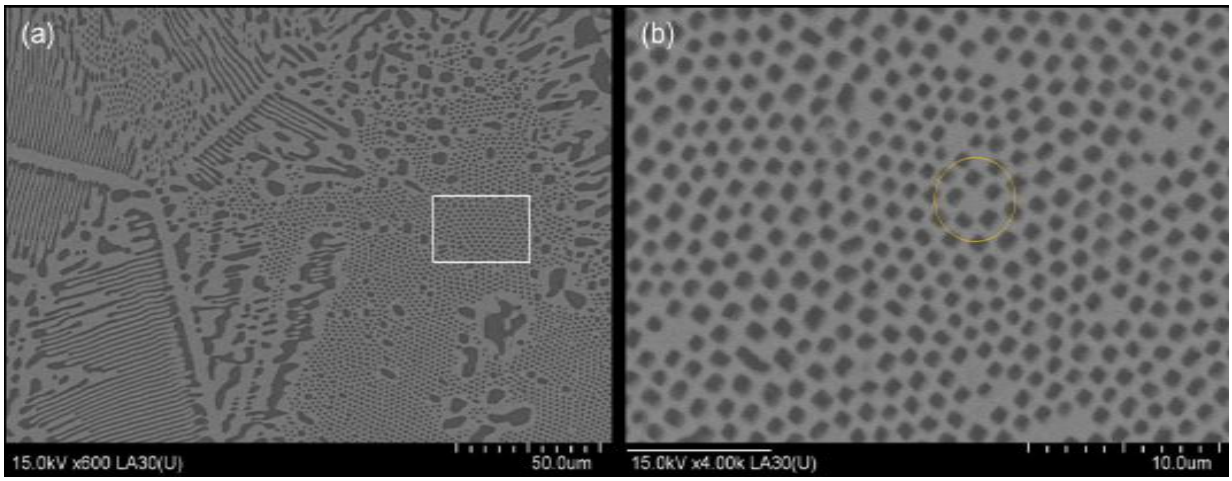


Figure 6.1: Microstructure des alliages eutectiques Mg-QC MgCdYd élaboré par le groupe de A.P. Tsai *[143]*.

Des relations d'orientation ont été identifiées entre la matrice quasicristalline Mg Cd Yb et les fibres Mg : l'axe des fibres est orienté selon une direction [1,1,-2,0] du magnésium comme nous l'avons observé dans le système Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (voir chapitre 3). Dans les conditions d'élaboration utilisées (trempe à l'eau), le diamètre des fibres Mg dans le mélange eutectique Mg–QC MgCdYb est de l'ordre de 1μm. Une vitesse de refroidissement plus rapide devrait pouvoir donner des fibres plus fines, rapprochant encore plus ces matériaux du système Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ que nous avons étudié.

La similarité des microstructures et des phases impliquées (dans les deux cas du magnésium et des phases métalliques complexes) indique donc clairement la pertinence, pour une analyse de nos résultats, d'essayer de dégager ce qui pourrait être spécifique de la phase métallique complexe ou de la microstructure du composite eutectique.

a) Aspects liés aux propriétés spécifiques des phases métalliques complexes

Dans le comportement mécanique à l'ambiante des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, les comportements qui semblent spécifiques de la nature des phases métalliques complexes sont notamment l'observation de dislocations qui se propagent dans la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et les fibres de magnésium en traversant plusieurs interfaces et le fait qu'il n'y ait pas de décohésion aux interfaces alors que l'interface Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ n'est pas plane. Un tel comportement doit provenir d'un excellent accord structural entre la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et le magnésium. En général, des phases cristallines simples ne présentent un bon accord structural que selon certaines directions. Or comme cela a été évoqué dans le chapitre 1, les phases métalliques complexes peuvent présenter une grande proximité structurale avec les phases métalliques simples. Une façon simple de mettre en évidence cet accord entre structures dans un cas donné est de comparer les distances entre plans réticulaires données par les diagrammes de diffraction X. En faisant ce type d'analyse dans le cas du magnésium et de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, la comparaison des diagrammes de diffraction dans le cas du système montre un accord possible sur plus de 8 distances inter-réticulaires correspondant à des directions cristallographiques différentes. Cette cohérence que l'on peut anticiper à partir des distances inter-réticulaires est confirmée par

l'observation de multiples relations d'orientation et plans d'habitat pour les précipités de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans le magnésium [144].

Cette coïncidence des distances inter-réticulaires est possible parce que la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ a un grand paramètre de maille ce qui permet, pour des indices hkl élevés, d'avoir un bon accord avec celles du magnésium. Mais cette propriété bien entendu n'est pas suffisante pour considérer qu'il y a un bon accord structural puisque par exemple des céramiques peuvent aussi avoir des paramètres de maille élevés. Pour les phases métalliques complexes, il s'ajoute le fait qu'elles sont formées d'amas d'atomes présentant un ordre local compact donc proche, à de faibles distorsions près, de la structure de l'alliage simple. Aussi sur la base des particularités structurales des phases métalliques complexes, on peut s'attendre dans d'autres composites à phases métalliques complexes à des comportements aux interfaces analogues.

Lors de recuits des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, on a noté une faible évolution de la microstructure. Cette stabilité thermique qui se manifeste par une résistance à la coalescence a déjà été rapportée pour des phases métalliques complexes notamment des précipités de phase icosaédrique (Chapitre 2). Elle n'a pas donné lieu à des études approfondies jusqu'à présent. En particulier, la structure et la stabilité des interfaces n'a jamais été examinée (à notre connaissance) par des calculs atomistiques. Toutefois en restant sur un plan qualitatif, une telle stabilité indique une faible énergie d'interface que l'on peut rapprocher du bon accord structural évoqué précédemment. La stabilité de la microstructure en tant que propriété spécifique des phases métalliques complexes devrait alors être attendue pour de nouveaux composites à phases métalliques complexes.

Concernant le comportement à chaud (ici, à 300°C), nous avons relié la grande plasticité des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et l'absence de sensibilité à la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ au ramollissement important de cette phase avec la température, plus précisément au fait que, grâce à ce ramollissement, la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et le magnésium pouvaient avoir des comportements mécaniques proches. Ainsi la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, dure et fragile à température ambiante, est capable à chaud d'un comportement rhéologique proche de celui du magnésium. Comme dureté et fragilité à l'ambiante avec fort ramollissement à chaud sont des propriétés communément observées dans les phases métalliques complexes, de nouveaux composites *in situ* à phase métallique complexe devraient également pouvoir présenter une plasticité à chaud importante.

b) Aspects liés à la microstructure du composite in situ

Nous avons interprété la déformation à température ambiante des composites par la possibilité de construire à travers le composite, des chemins qui alternent des zones « molles » et des zones « dures », ceci ayant pour résultat de permettre une déformation macroscopique malgré la présence d'une forte fraction volumique de phase fragile et le fait qu'elle enveloppe la phase ductile. Un tel effet est directement relié à la microstructure du mélange eutectique qui associe alliage ductile et phase métallique complexe que l'on devrait retrouver sur des systèmes analogues. Toutefois nos

observations sur les composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ concernent des microstructures très fines (entre 0.5 et quelques microns). Il est donc possible que, dans ce système, un effet d'échelle sur la plasticité de la phase complexe ait pu contribuer à promouvoir ces chemins plastiques. Si l'échelle de la phase métallique complexe joue un rôle critique, il n'est donc pas évident que l'on retrouve un tel comportement dans tous les systèmes car l'échelle de la microstructure des mélanges eutectiques dépend fortement des conditions d'élaboration.

Un caractère remarquable de la déformation à chaud des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est le pic de contrainte systématiquement observé dans l'état brut d'élaboration ainsi que l'insensibilité de ce pic à la fraction volumique en phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Nous avons montré que ce pic était lié à la présence du liseré continu de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ autour des dendrites de magnésium. Or la formation de ce liseré résulte des caractères de la solidification dans le système concerné (sous-refroidissement et enrichissement du liquide favorisant la germination de la phase complexe – Chapitre3). Pour les systèmes présentant ces caractéristiques, il existera donc un liseré de phase métallique complexe séparant le mélange eutectique des dendrites et ceci indépendamment de la fraction volumique de phase complexe. En suivant notre interprétation du lien entre pic de contrainte et liseré, il en découle que de tels composites *in situ* devraient également présenter un pic de contrainte.

Une deuxième particularité de la déformation à chaud des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est l'obtention après le pic de contrainte, d'un plateau de contrainte dont la valeur est elle aussi relativement insensible à la fraction volumique en phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Nous avons été amenés à associer ce plateau à une prédominance du glissement inter-granulaire au sein des composites. En pratique, trois types de glissement aux interfaces peuvent coexister au sein de ces composites : glissement le long des joints de grains Mg/Mg, des joints de grains γ–$Mg_{17}Al_{12}$/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et le long des joints de phases Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$. La proportion de chaque type d'interface va bien entendu dépendre notamment de la composition du composite testé. L'insensibilité de la valeur de la contrainte plateau vis-à-vis de la fraction volumique des phases suggère une similitude des capacités de glissement au niveau de ces trois types d'interface. Il est difficile de savoir si une telle situation pourra se retrouver dans le cas d'autres composites *in situ* Mg–phase métallique complexe. En effet, ainsi que cela a été montré, les microstructures obtenues sur le plateau en contrainte sont le résultat de processus de recristallisation complexes impliquant la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ au niveau du liseré, le mélange eutectique et une précipitation dans les dendrites de magnésium. Il est par conséquent difficile d'en dégager un aspect général. Toutefois, il n'est pas exclu que pour d'autres composites *in situ* Mg–phase métallique complexe, on puisse obtenir des microstructures semblables et partant une plasticité importante associée également à un plateau de contrainte.

Comme on l'a observé pour les composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, lors du recuit à 300°C, l'évolution du mélange eutectique Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ produit par coalescence une microstructure analogue à celle de l'eutectique mais plus grossière. Pour le mélange hypo-eutectique, au cours du recuit, des précipités de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ se forment dans les dendrites Mg. Ainsi l'évolution au cours du recuit conduit à des microstructures formées de zones biphasées de particules A dans une matrice B et des zones biphasées

de particules B dans une matrice A. Ces deux effets sont attendus compte tenu du diagramme de phases au voisinage du point eutectique et par conséquent une telle microstructure devrait donc se rencontrer dans d'autres composites eutectiques. Par ailleurs, l'évolution de la microstructure conduit à un changement en termes d'échelle de la microstructure. Selon la taille caractéristique du mélange eutectique et celle des dendrites après précipitation, une grande variété est donc possible. Dans le cas des composites hypo-eutectiques Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, compte tenu de la microstructure fine du mélange eutectique et de la taille initiale des dendrites, la microstructure après recuit a un caractère bimodal probablement plus marqué que pour d'autres systèmes mettant en jeu des échelles moins fines dans le mélange eutectique (par exemple comme le système Mg–CdYb, figure 6.1). Comme l'échelle de la microstructure du mélange eutectique peut être modifiée en jouant sur les conditions de solidification et qu'on attend des phases métalliques complexes une forte résistance à la coalescence, on pourrait donc obtenir des systèmes présentant des distributions de particules bimodales ou homogènes selon les conditions d'élaboration initiales et possédant une grande stabilité microstructurale.

Nous avons cherché au travers de cette discussion à pousser autant que possible la capacité d'extrapolation des résultats obtenus dans cette étude au cas d'autres composites Mg–phase métallique complexe. Les différentes hypothèses formulées dans cette discussion restent bien entendu à confirmer en menant des études sur de nouveaux systèmes de composites *in situ*. Dans ce contexte, une étude en collaboration avec le groupe de A.P. Tsai sur les composites Mg–QCMgCdYb doit démarrer prochainement et devrait permettre une confrontation intéressante avec les résultats obtenus sur les composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

Conclusion et perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit se rattache à une thématique nouvelle de composites *in situ* à phases métalliques complexes. Dans ce domaine, notre contribution visait à travers un système assez simple à conduire une première étude qui identifierait des comportements mécaniques caractéristiques et proposerait des interprétations.

L'avantage de ce cadre est une certaine simplicité dans le choix du système. Nous nous intéressons à une série de composites nouveaux qui appartiennent au système binaire Mg–Al, un système impliquant une phase métallique complexe relativement simple γ–$Mg_{17}Al_{12}$. L'inconvénient d'une telle étude est de conduire certes à des résultats originaux mais à de nombreuses questions pour lesquelles les mécanismes proposés ne sont certainement que des réponses partielles. C'est pourquoi il se dégage de l'étude du comportement mécanique à l'ambiante comme à chaud un ensemble de propositions d'investigations complémentaires.

L'examen des échantillons déformés à température ambiante a mis en évidence un comportement des dislocations, à notre connaissance, jamais rapporté précédemment. Il s'agit de la propagation de la déformation entre phase simple (ici le magnésium) et phase métallique complexe, une étape particulièrement intéressante pour la déformation d'un composite et qui pourrait être approfondie par différentes approches. D'une part, l'indentation *in situ* pourrait permettre d'examiner directement la transmission de la déformation aux interfaces, d'autre part une étude structurale des interfaces mériterait des investigations expérimentales par imagerie haute résolution ainsi que par des modélisations atomistiques.

Notre interprétation du comportement mécanique à l'ambiante a soulevé la question des effets d'échelle sur les propriétés mécaniques de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Cette possibilité qui a déjà été suggérée par des travaux récents sur quelques phases complexes (voir chapitre 1) pourrait être examinée par une étude d'indentation sur micropilier de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ mais aussi sur d'autres phases métalliques complexes. En effet, les phases métalliques complexes sont considérées comme fragiles à l'état massif mais ce point de vue pourrait évoluer si un effet d'échelle sur la déformation à l'ambiante était mis en évidence de façon générale.

Concernant le comportement mécanique à chaud des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$, il présente des caractéristiques (pic de contrainte et adoucissement) qui semblent relativement indépendantes de la fraction volumique de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. D'une part, ce comportement qui a été mis en évidence à 300°C devrait être approfondi par une étude sur un plus large domaine de température. D'autre part, l'interprétation que nous proposons pour le pic de contrainte est basée sur les caractéristiques microstructurales du composite Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Sur la base de cette interprétation, un comportement

identique peut donc être attendu au sein de composites présentant un mélange eutectique avec les mêmes caractéristiques microstructurales. Une suite naturelle de ce travail pourrait être de s'intéresser à de nouveaux composites. Une étude est ainsi envisagée en collaboration avec un laboratoire japonais qui élabore actuellement des composites Mg–quasicristaux.

Enfin, nous avons mis en évidence que la microstructure des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ était particulièrement stable à 300 °C et que la déformation à chaud conduisait à des microstructures formées de grains de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et de magnésium de taille micrométrique. Ceci suggère que l'on pourrait obtenir de nouveaux composites à microstructure fine par des traitements thermomécaniques appropriés des composites *in situ* Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Cet aspect abordé brièvement au cours de la thèse à travers des essais d'extrusion à chaud constitue également une perspective de développement possible à ce travail.

Annexes

Annexe A : les techniques expérimentales

A.1. Préparation des échantillons

A.1.1. Préparation pour Optique/ Texture/ MEB

En générale, le polissage du magnésium pur et ses alliages n'est pas facile par ce qu'ils sont des métaux très malléables. Les difficultés majeures sont l'apparition facile des rayures et l'oxydation rapide de la surface polis à chaque rinçage ou contact avec l'eau ou une solution aqueuse, au fur et à mesure du polissage. Nos composites à base de Mg font une exception. Les échantillons sont d'abord polis manuellement sur des papiers SiC à 1200 (taille des grains environ 15 µm) en utilisant l'eau. Puis, le polissage manuel continue sur des draps de tissus avec des particules de diamant en suspension dans des solutions aqueuses. Les tailles des particules de diamants utilisées sont successivement 9µm, 3µm, 1µm et en finition 0.25 µm. A chaque fois le polissage ne dure pas plus que 3 à 4 min. Après chaque étape la surface devient de plus en plus brillante jusqu'à l'état d'une mémoire à la finition. La surface à la fin du polissage est frottée doucement avec un papier filtre propre rincé dans une solution STRUERS (DP-Lubricant Blue) et séchée immédiatement avec l'air comprimé.

A.1.2. Préparation pour MET

Les échantillons sont prélevés soit parallèlement soit perpendiculairement à l'axe du lingot initial qui correspond à la direction de déformation mécanique (compression et extrusion) avec une épaisseur d'environ 1 mm. Ensuite, ils sont polis mécaniquement aux papiers SiC 2400 jusqu'à une épaisseur d'environ 70 µm. les zones minces nécessaires pour l'observation microscopique en transmission (zones transparentes permettant la transmission complète des électrons) ne peuvent pas être obtenue par polissage électrochimique pour des raisons d'oxydation. Pour pouvoir être mis sur le support dans le MET, l'échantillon doit être sous la forme d'une lame mince trouée de 3 mm de diamètre et d'environ 70-50 µm d'épaisseur. On a donc utilisé l'amincisseur ionique PIPS Gatan (Precision Ion Polishing System). Les lames minces de diamètre maximal de 3 mm sont amincies sous les conditions de 4 kev et un angle d'attaque de 10°.

A.1.3. Préparation des échantillons pour les essais et les traitements mécaniques / thermomécaniques

Les éprouvettes utilisées dans les tests de compression et d'extrusion sont de forme cylindrique préparées par électroérosion parallèlement à l'axe des lingots (Figure A.1). Les éprouvettes utilisées en compression sont de diamètre 3 mm et de hauteur 5 mm, et celles utilisées en extrusion sont de dimensions suivantes : 7 mm de diamètre et 12 mm de hauteur.



Figure A.1: Eprouvettes cylindrique de compression de diamètre 3 mm et de hauteur 5 mm préparées par électroérosion.

A.2. **Caractérisation microstructurale**

A.2.1. **Radiographie par RX**

La qualité des lingots obtenus par solidification en termes de porosité et micro-retassures a été testée par radiographie par RX au laboratoire 3SR avec une machine de résolution de 5–10 µm et sous une tension de 140 kV et un courant de 50 µA (figure A.2). D'abords, un premier test est réalisé sur l'ensemble des lingots, afin de nous permettre de sélectionner les parties les plus saines, qui contiennent moins de porosités. Puis un deuxième test de radiographie est appliqué sur la série des éprouvettes de compression, obtenues par électroérosion, pour des essais mécaniques plus corrects.

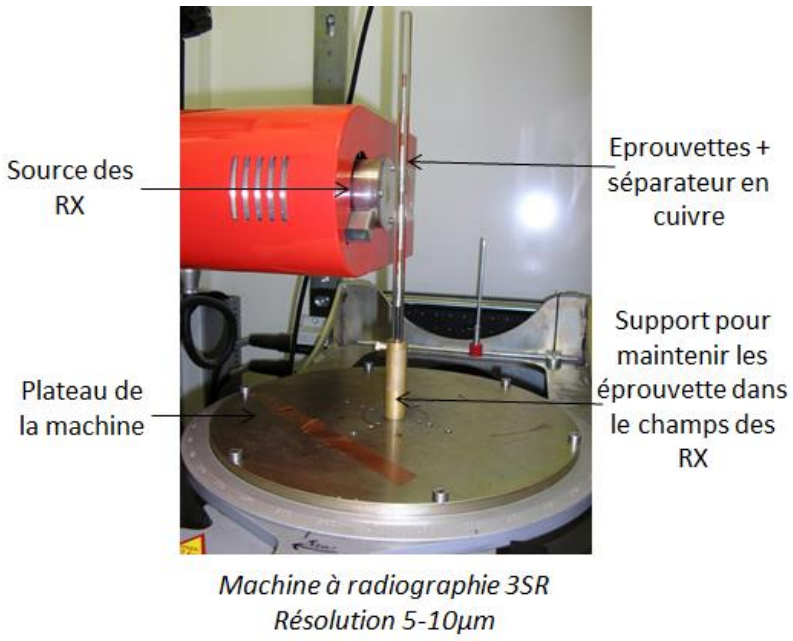


Figure A. 2: Dispositif utilisé pour radiographier les éprouvettes de compression, de résolution entre 5 à 10 µm au laboratoire 3SR.

A.2.2. **Texture macroscopique par DRX**

La texture cristallographique d'un matériau est l'ensemble des orientations des grains de ce polycristal. Le matériau sera considéré comme texturé si ses grains présentent une distribution non uniforme des orientations. A l'opposé, si les grains sont orientés aléatoirement et qu'aucune orientation ne se démarque, le matériau sera considéré comme non texturé.

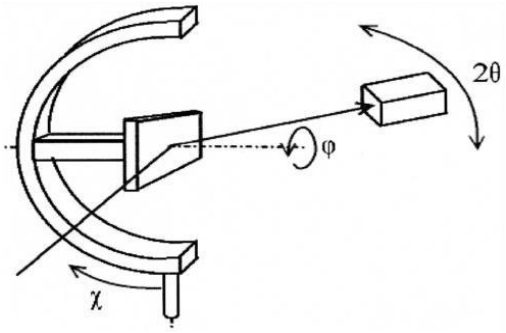


Figure A. 3 : Schéma descriptif d'un goniomètre pour une analyse de texture par DRX

Les mesures de texture sont réalisées par diffraction des rayons X, en respectant la loi de Bragg donné par la relation suivante:

$$n\,\lambda = 2\,d_{hkl}\,\sin(\theta)$$

Où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde des rayons X, dhkl est la distance inter-réticulaire et θ l'angle d'incidence de Bragg. Lorsque l'angle incident des rayons X, θhkl, vérifie la loi de Bragg, le réseau de plans hkl diffracte. La figure de pôles (hkl) est accessible, en tournant l'échantillon progressivement d'un pas d'angle χ et φ , et en faisant une projection stéréographique des intensités diffractées pour chaque couple d'angles (χ , φ). Il est à noter que les figures de pôles sont normalisées par rapport à un matériau équivalent mais isotrope. En d'autres termes, si le matériau n'est pas texturé, la figure de pôles a un contraste uniforme.

Dans cette étude, le diffractomètre à rayons X utilisé est un appareil du CMTC, LMGP, un diffractomètre Siemens D5000 équipé de 4 cercles, permettant de varier 4 angles différents. La source de rayon X est une anode de cuivre dont la raie Kα a une longueur d'onde de 0.154 nm. Durant les analyses, l'angle φ varie entre 0° et 355° avec un pas de 5°, alors que χ varie entre 0 et 85° avec un pas de 5° aussi. Le temps de pause entre chaque position est de 5 secondes. Les angles 2θ sont fixés à 34,539° et 36,731° respectivement pour Mg selon les plans {0002} et {1011} et pour la phase γ selon les plans {0400}.

A.2.3. **MEB**

Les observations microscopiques ont été réalisées avec un Microscope Electronique à Balayage LEO S440 faisant partie des équipements du CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs), Grenoble. La tension appliquée est de 20 kV, le courant est de 150-500 µA. le principe de

fonctionnement d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) est de focaliser un faisceau électronique sur la surface de l'échantillon qu'il balaye de manière à mesurer en chaque point de la zone d'intérêt les signaux pertinents. Le MEB est équipé par divers détecteurs permettant de capter divers signaux selon l'information cherchée : -i- détecteur pour les électrons secondaires pour observer les contrastes topographiques, très utilisé pour les études des surfaces de rupture ; -ii- un deuxième pour les électrons rétrodiffusés pour distinguer les contrastes chimique.

A.2.4. **MET**

Le Microscope Electronique en Transmission (MET), tout comme le MEB, utilise un faisceau d'électrons pour sonder le matériau. Les électrons sont focalisés sur l'échantillon mais, à la différence du MEB, analysés après transmission complète au travers de la lame mince. Les électrons sont ainsi répartis entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés qui permettent à l'aide de diaphragmes et lentilles supplémentaires de produire une image contrastée de l'objet sur l'écran phosphorescent du microscope.

Les observations microscopiques en transmission ont été faites en utilisant le microscope JEOL 3010-LaB6 (300 keV), de résolution 0.25 nm, au laboratoire SIMAP, Grenoble. Ce microscope MET est réglé pour permettre de conduire des études de défauts et microstructures en mode conventionnel et de travailler en mode haute résolution sur des phases complexes et des systèmes simples. Le réglage et le pilotage des faisceaux permettent de faire des acquisitions et des indexations automatiques des diagrammes de diffraction. Ainsi, il est possible de déterminer la texture locale des systèmes nanostructurés. Ce dispositif est désormais augmenté par le pilotage en précession du faisceau ce qui donne des possibilités supplémentaires en diffraction quantitative appliquée à l'identification des phases.

A.2.5. **Analyse d'images**

La détermination des fractions surfaciques de la phase primaire (Mg) ont été traitées par le biais du logiciel d'analyse d'images «ImageJ». Il est possible, à partir de seuillage des photos MEB en électrons rétrodiffusés, d'obtenir une image binaire, en jouant sur les contrastes. Pour chaque composite une dizaine des photos à un grandissement de 300 ont étés traitées. Un exemple de transformation en image binaire est présenté sur la figure A.4.

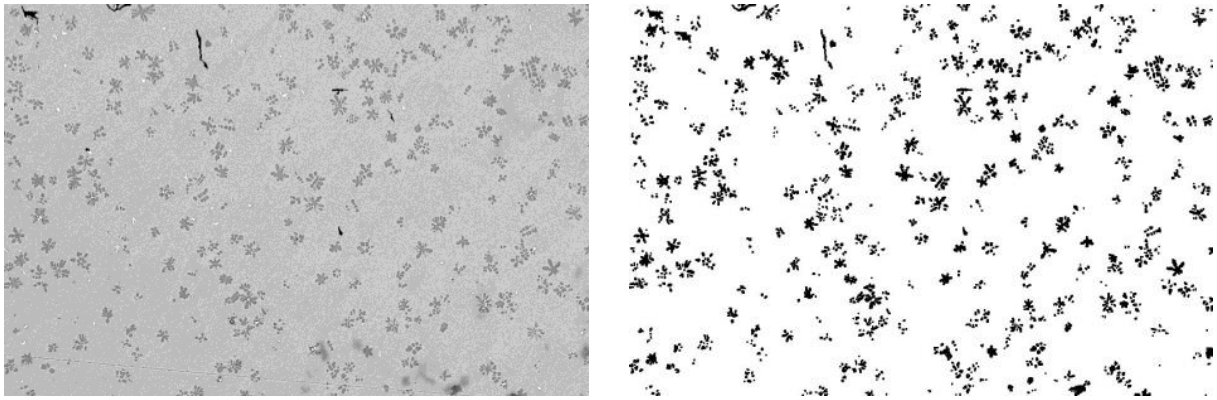


Figure A.4: Passage d'une photo MEB en niveau de gris à une photo en noir et blanc ; la phase primaire Mg est en noir et la phase eutectique (Mg+γ-Mg17Al12) est en blanc (Mg–γ60%).

A.2.6. **Calculs des compositions et chemins de solidification par Scheil-Gulliver en comparaison avec les résultats expérimentaux par des microanalyses WDS**

a. Fractions volumiques des phases Mg et γ–Mg17Al12 dans le mélange eutectique et dans les composites Mg–Al, prédites par les calculs thermocinétiques :

Les données utilisées dans ces calculs thermocinétiques sont présentées respectivement comme suit :

- ✓ <u>*La phase Mg*</u> : est caractérisée par une masse volumique de 1.738 g.cm^{-3} et d'une masse molaire de 24.305 g.cm^{-3}. D'où on peut déduire son volume molaire qui est de 13,984 cm^3 mol^{-1}.
- ✓ <u>*La phase γ–Mg$_{17}$Al$_{12}$*</u> : de structure cubique centrée avec 58 atomes/maille. Elle est caractérisée par un paramètre de maille de l'ordre de 1.04 nm [4]. Son volume molaire est déduit de 11.67 cm^3 mol^{-1}.
- ✓ D'après le diagramme de phase calculé par Scheil-Gulliver, la fraction molaire de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans le mélange eutectique est de 0.685. D'où la fraction volumique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans le mélange eutectique selon l'équation suivante vaut 0.645.

$$f_{vol}^{\gamma} = \frac{f_{mol}^{\gamma} * V_{mol}^{\gamma}}{\left(f_{mol}^{\gamma} * V_{mol}^{\gamma}\right) + \left(f_{mol}^{Mg} * V_{mol}^{Mg}\right)} = 0.645$$

- ✓ Le volume molaire du mélange eutectique Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ calculé par une loi des mélanges donnée par l'équation suivante, vaut 12.491cm^3 mol^{-1}.

$$V_{mol}^{eut} = \left(V_{mol}^{\gamma} * \left(f_{vol}^{\gamma}\right)_{eut}\right) + \left(V_{mol}^{Mg} * \left(f_{vol}^{Mg}\right)_{eut}\right) = 12.491\ cm^3\ mol^{-1}$$

- ✓ La fraction volumique totale de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ déduite pour une composition donnée, par exemple pour le composite Mg–γ40% (25.5 wt.% Al, 74.5 wt.% Mg), est calculée comme suit :
  Si on considère que la fraction molaire d'eutectique pour cette composition dans les conditions de Scheil-Gulliver (figure 3.3) :

$$f_{mol}^{eut} = 0.66$$

Soit une fraction volumique d'eutectique :

$$f_{vol}^{eut} = \frac{f_{mol}^{eut} * V_{mol}^{eut}}{\left(f_{mol}^{eut} * V_{mol}^{eut}\right) + \left(f_{mol}^{Mg} * V_{mol}^{Mg}\right)} = 0.63$$

D'où une fraction totale de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$:

$$\left(f_{vol}^{\gamma}\right)_{total} = \left(f_{vol}^{\gamma}\right)_{eut} * f_{vol}^{eut} = 0.645 * 0.464 = 0.406$$

Les fractions molaires et volumiques de chaque phase (eutectique et Mg) correspondantes à chaque composite sont reportées dans le tableau récapitulatif à la fin de la partie suivante (tableau A.1).

b. Détermination de profils de micro-ségrégation par des microanalyses WDS

Les analyses WDS nécessaires pour la mesure des chemins de solidification ont été réalisées avec la microsonde au CMTC, Grenoble, sur des échantillons à l'état brut d'élaboration. Les analyses ont été effectuées sous une tension d'accélération des électrons de 15 kV. Les résultats attendus sont: -i- le profil complet de la composition du solide (incluant la phase primaire et l'eutectique) ; -ii- les fractions surfaciques des différents constituants de la microstructure : dendrites / eutectique ; -iii- le profil de micro-ségrégation dans les dendrites de la phase primaire, qui est à comparer au profil calculé par le modèle Scheil-Gulliver.

i. <u>Le profil complet de composition du solide (dendrites + eutectique)</u>

La méthode consiste à réaliser des grilles carrées avec un nombre suffisant des points (400 points) avec un pas de 20 µm entre deux points. La surface à analyser est de 400*400 μm^2. Les résultats obtenus sont : wt.% Al, wt.% Mg (at.% Al, at.%Mg). On ordonne les 400 (n) valeurs de wt.% Al dans un ordre croissant. Ensuite, on attribue à chaque analyse (wt.% Al) une fraction solide (f_s) égale à son rang (k) dans la liste, divisée par le nombre total de points analysés [117]:

$$f_s = k/n$$

On peut tracer par la suite le profil de composition solide en wt.% Al, (wt.% Al= f(f_s), prenant comme exemple le profil du composite Mg–γ20%.

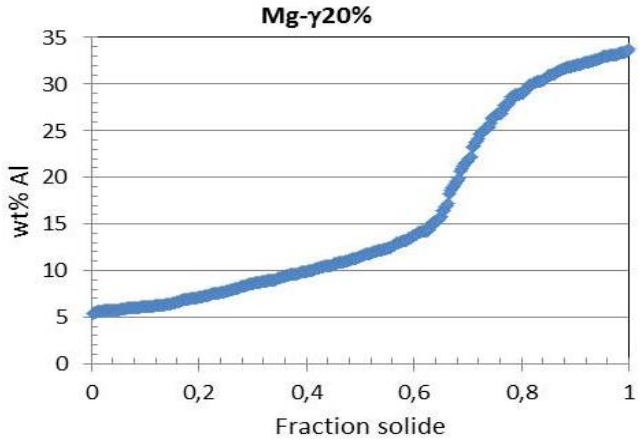


Figure A.5: Analyse WDS réalisée avec une tension de 15kV sur une grille contenant 400 points, avec un pas entre les points de 20µm – (échantillon Mg–γ20%).

ii. *Les fractions surfaciques des différentes phases de la microstructure : dendrite/eutectique*

Les fractions surfaciques, obtenues par le traitement des résultats WDS, pouvant être extrapolées à des fractions volumiques en adoptant l'hypothèse d'une microstructure isotrope. Pour déterminer ces fractions volumiques, il s'agit de déterminer le point d'inflexion sur le profil complet, qui peut être obtenu en dérivant la courbe précédente et en cherchant la fraction correspondante à la pente maximale.

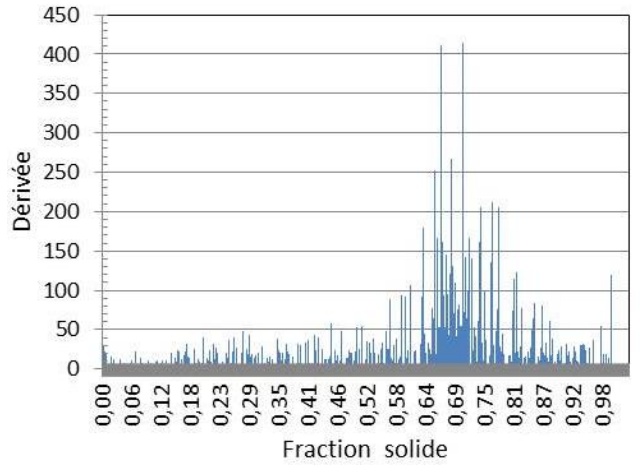


Figure A.6: La fraction de phase primaire Mg obtenue par dérivation des résultats WDS, la fraction déduite est de l'ordre de 0.68 – 0.70

iii. *Le profil de micro-ségrégation dans les dendrites de (Mg) comparé au profil calculé par Scheil-Gulliver*

Afin de déterminer le profil de micro-ségrégation dans les dendrites Mg à partir du profil expérimental, on va utiliser deux résultats des calculs thermocinétiques :

- La teneur maximale en soluté Al dans la phase primaire Mg= 12.71 wt.% donnée par le digramme de phases calculé.

- La fraction de phase primaire Mg calculée dans les conditions de Scheil-Gulliver correspondant à chaque composite. Pour le même exemple Mg–γ20%, la fraction de Mg égale à 0.69.

Le profil analysé dans les dendrites de phase primaire Mg est alors tracé en prenant en compte de profil expérimental tronqué à la valeur maximale de 12.71%, rapporté à une fraction solide normalisée (par exemple : f = 0.69 pour la composition 12.71%) (figure A.7).

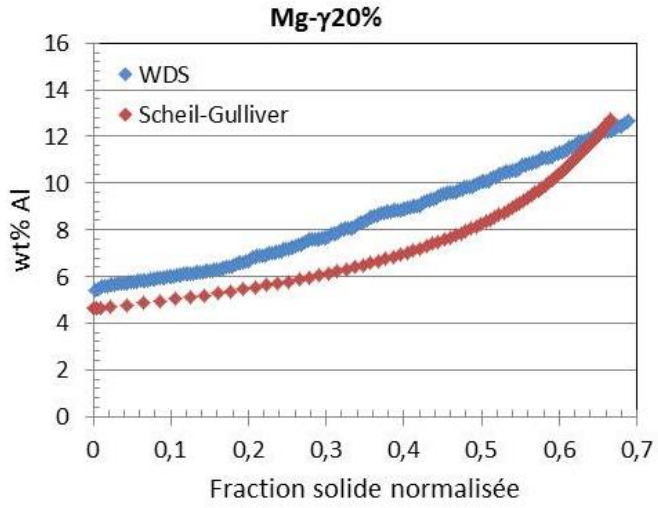
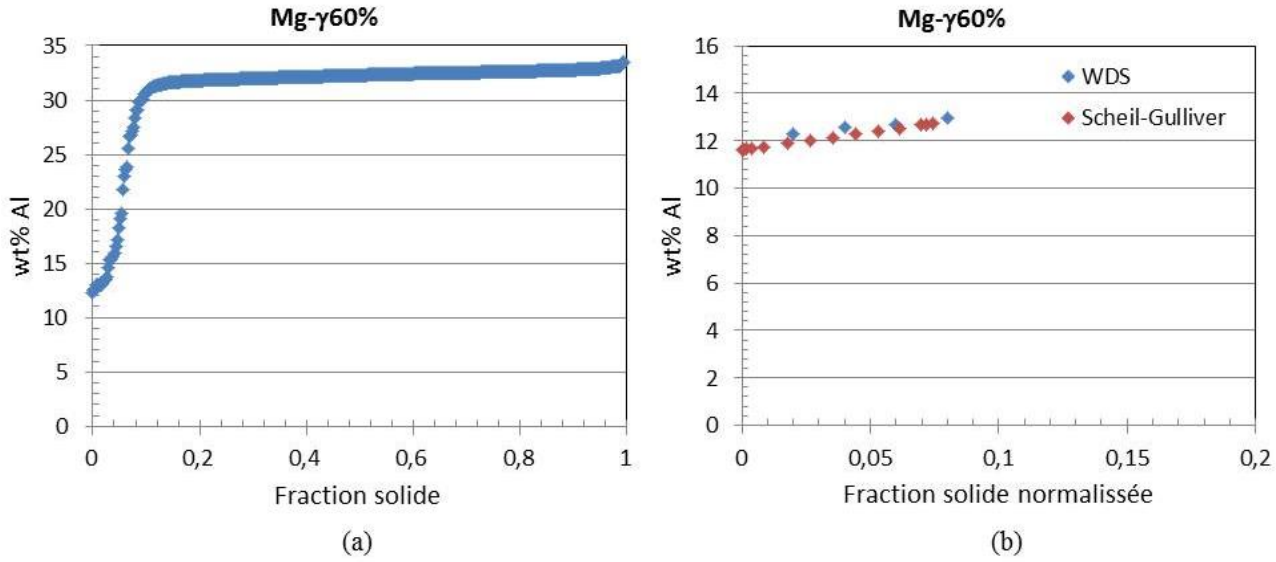


Figure A.7: Micro-ségrégation dans les dendrites de Mg comparée avec les prédictions issues du modèle de Scheil-Gulliver – (échantillon Mg–γ20%).

Les résultats d'analyses WDS et les profils calculés par Scheil-Gulliver des composites Mg–γ60%, Mg–γ50%, Mg–γ30%, sont donnés par les figures suivantes :



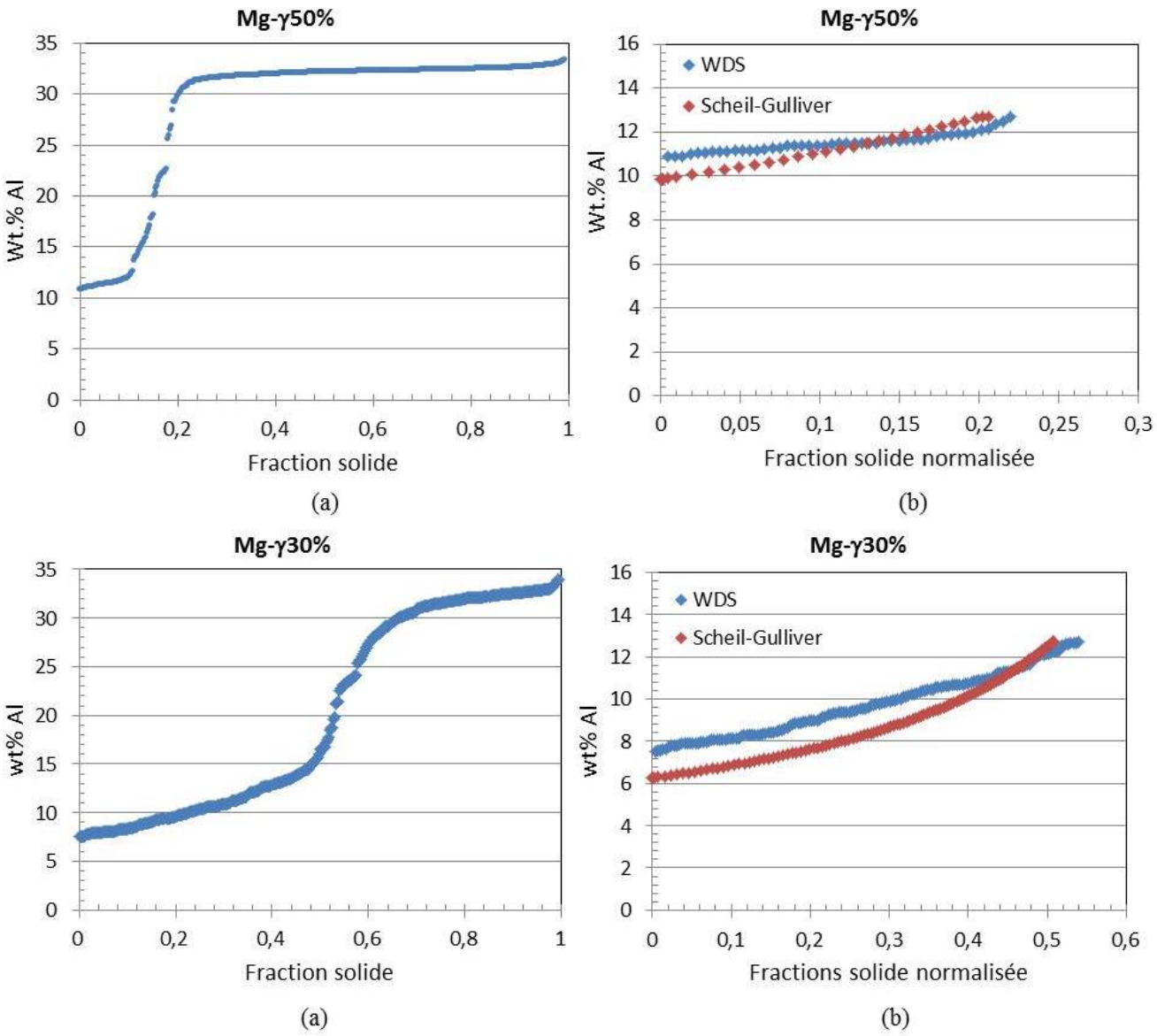


*Figure A.8: a) Analyse WDS réalisée avec une tension de 15kV sur une grille 400*400 points, avec un pas entre les points de 20µm. b) Micro-ségrégation dans les dendrites de (Mg) comparée avec les prédictions issues du modèle de Scheil-Gulliver– (Mg–γ60%, Mg–γ50%, Mg–γ30%, Mg–γ20%).*

La figure A.8 montre une bonne cohérence entre les profils mesurés (wt.% Al) est ceux prévus par le modèle Scheil-Gulliver. Ce qui confirme de plus la pertinence de l'hypothèse de diffusion négligeable dans les dendrites de Mg durant la solidification. Autrement, ces résultats mettent en évidence la démarche utilisée pour la prédiction des compositions initiales basée sur le calcul thermocinétique Scheil-Gulliver (détaillée dans le chapitre 3).

Le tableau suivant résume tous les résultats obtenus soit par calcul Scheil-Gulliver soit par les analyses WDS pour chaque composite élaborés, tout en tenant en compte de l'hypothèse d'isotropie de la

microstructure qui nous amène à considérer la fraction solide surfacique comme étant une fraction volumique, afin de mieux comparer avec les calculs Scheil-Gulliver.

Tableau A.1: Tableau résumant les fractions molaires et volumiques des phases Mg et l'eutectique (Mg+γ–$Mg_{17}Al_{12}$) , et la composition en wt.% Al aux centres des dendrites Mg, déduites par analyses WDS et par calculs Scheil-Gulliver.

Composites			**Scheil-Gulliver**			**WDS**	
		V_{mol}	f_{mol}	f_{vol}	Composition centre dendrite	$f_{surf}=f_{vol}$	Composition centre dendrite
Mg-γ60%	Dendrites	13.984	0.073	0.08	11.64	0.06-0.07	12.36
	Eutectique	12.491	0.927	0.92			
Mg-γ50%	Dendrites	13.984	0.202	0.22	9.86	0.18-0.20	10.89
	Eutectique	12.491	0.798	0.78			
Mg-γ40%	Dendrites	13.984	0.340	0.37	8.14	0.38-0.42	9.35
	Eutectique	12.491	0.660	0.63			
Mg-γ30%	Dendrites	13.984	0.510	0.54	6.26	0.54-0.58	7.39
	Eutectique	12.491	0.490	0.46			
Mg-γ20%	Dendrites	13.984	0.667	0.69	4.62	0.68-0.70	5.49
	Eutectique	12.491	0.333	0.31			

A.3. **Caractérisation mécanique**

A.3.1. **Macro et micro dureté :**

L'une des méthodes de caractérisation mécanique non destructive les plus répandues est la mesure de dureté. A partir de ces mesures on peut déduire la résistance qu'oppose une surface d'un échantillon à la pénétration d'un corps plus dur, prenant par exemple le cas de la bille ou la pointe d'un duromètre. Ils existent trois types de mesure de dureté : Brinell, Rocwell et Vickers. Vue la taille petite des phases constituant les composites, on a utilisé la macro-dureté Vickers avec une charge de 15.625 N pour un temps de maintien de 15 secondes, afin de déterminer une mesure moyenne de la dureté des composites (taille de l'indent est de 200 µm). L'outil de macro-dureté utilisé est une machine WOLPERT. Dans ce manuscrit, on n'a pas présenté les mesures micro-dureté Vickers réalisés sur une machine WILSSON en raison de la variation des valeurs mesurées entre la dureté de Mg pur et celle des composites, qui est dû à la taille inférieur de l'indenteur (60 µm) à la taille des phases.

A.3.2. **Tests de compression (RT + HT)**

Le dispositif utilisé pour les essais mécaniques est la machine de compression MTS de modèle 4M pouvant appliquer une charge allant jusqu'à 20 kN, situé au laboratoire SIMAP-GPM2, Grenoble. La machine est équipée d'un système électronique de mesure et d'enregistrement simultanés de la force

et du déplacement relatif Δh du mors supérieur par rapport au mors inférieur correspondant à la variation de la hauteur de l'éprouvette.

Tous les tests de compression sont réalisés sous une vitesse de déformation constante, de valeur 2.5 10^{-4} s^{-1}. Parallèlement à l'enregistrement des valeurs de la force et du déplacement, ces derniers sont convertis automatiquement en contrainte et déformation réelles respectivement, et tracées au cours de l'essai de compression.

Dans le cas des tests de compression à haute températures (200°C à 400°C), le dispositif de compression est équipé d'un four qui peut monter en température jusqu'à 450°C. Au début de ces tests l'échantillon est préchauffé pendant environ 21 min, le temps nécessaire pour atteindre et stabiliser la température voulue avant l'essai de compression.

Afin de limiter les problèmes de frottement entre les faces d'appui de l'éprouvette et les mors, qui peuvent générer une déformation non homogène et attribuer une forme de tonneau plus ou moins marquée à l'éprouvette, on dépose du carbone sur les deux surfaces des éprouvettes à chaque test.

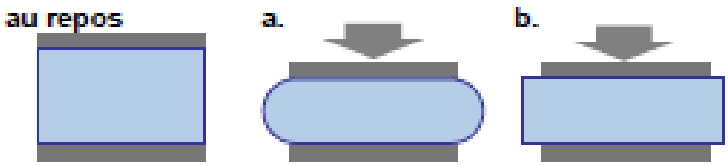


Figure A.9: Différents états de compression, a) sans glissement aux parois: effet tonneau, b) avec glissement parfait.

A.3.3. **Traitement thermomécanique par extrusion**

Le dispositif utilisé dans cette partie d'étude est la machine d'extrusion située au sein du laboratoire de Génie Physique et Mécanique des Matériaux, GPM2. Elle est constituée d'une filière ronde (également possibilité d'autres formes : plate et hexagonale) caractérisée par un diamètre initial de 7 mm avec un chanfrein de 45° et de diamètre final de 3.1 mmm, et un piston pour assurer le changement de section. L'ensemble est placé dans un four pour assurer un préchauffage du matériau à une température prédéfinie. Cette machine d'extrusion est d'une capacité de 5 tonnes et elle permet de chauffer jusqu'à 425°C. Elle permet d'extruder des échantillons jusqu'à 20 mm de hauteur initial maximal avec un rapport d'extrusion de valeur 5 :1. Les clous obtenus par extrusion sont de hauteur entre 45 et 60 mm.

A.3.4. **Mesures du module de Young**

Le module de Young d'un matériau peut être mesuré par la méthode non destructive d'ultrasons, le dispositif est situé au laboratoire SIMAP-GPM2 (Travaux pratiques – George KAPELSKI). Elle consiste à transformer un signal électrique en onde de déformation par transducteur piézoélectrique

(dispositif SOFRANEL). Cette onde se propage dans l'échantillon puis se réfléchit et refait le chemin inverse. On mesure le temps τ entre deux échos successifs sur l'oscilloscope et on en déduit la vitesse des ondes ultrasonores :

$$V=2e/\tau$$

L'utilisation de deux types des ondes longitudinales et transversales, générées par le transducteur, permet de remonter aux caractéristiques d'un matériau élastique linéaire et isotrope par les deux vitesses associées V_L, V_T.

Dans ce travail, le module de Young et le coefficient de poisson ont été déterminés à partir des vitesses de propagation des ondes, en suivant les équations suivantes :

$$V_L= (E/\rho)^{1/2} \ ((1-\nu)/(1+\nu)(1-2\nu))^{1/2}$$

$$V_T = (E/\rho)^{1/2} \ (1/(2(1+\nu)))^{1/2}$$

$$\text{D'où} \quad \nu = (V_L^2-2\ V_T^2)/(2V_L^2 - 2V_T^2)$$

$$E= 2\rho\ V_T^2\ (1+\nu)$$

Avec ρ est la masse volumique des composites. Les valeurs du coefficient de poisson déterminées sont résumées dans le tableau suivant pour chaque fraction volumique de γ-$Mg_{17}Al_{12}$. On note une valeur moyenne de 0.29 qui correspond à celui des métaux généralement.

Tableau A.2 : Coefficient de poisson des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$

Composites	Mg–γ60%	Mg–γ50%	Mg–γ40%	Mg–γ30%	Mg–γ20%
Coefficient de poisson	0.29	0.3	0.3	0.28	0.29

A.4. Caractérisation électrique : mesure de la résistivité

La résistivité électrique des composites en fonction de la fraction volumique de la phase complexe γ–$Mg_{17}Al_{12}$ a été mesurée par la méthode 4 pointes au laboratoire SIMAP (équipement pour la caractérisation électrique des matériaux, Travaux pratiques – Fabien VOLPI). La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée $R_{\blacksquare}$ et/ou la résistivité d'un matériau [145]. Elle consiste en quatre pointes alignées (figure A.10), équidistantes d'une distance *s* petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, et qui appuient sur la surface de la couche. On envoie un courant *I* entre la pointe 1 et la pointe 4 et on mesure la tension *V* entre les pointes 2 et 3, le rapport $\frac{V}{I}$ est lié à la résistivité en fonction des dimensions et la profondeur de l'échantillon.

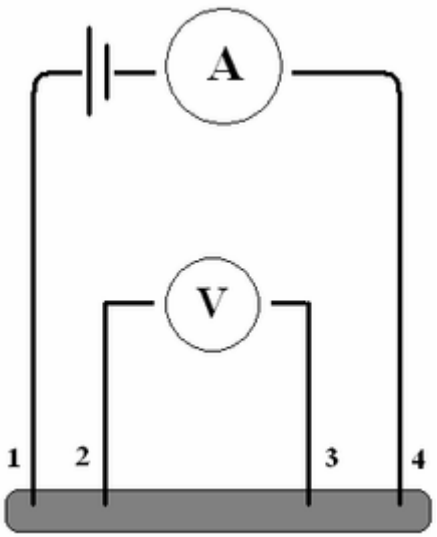


Figure A.10: Schéma explicatif du dispositif de mesure de la résistivité électrique 4 pointes [145]

Dans le cas d'un échantillon mince d'épaisseur d, les équipotentielles sont de forme cylindrique. On calcule la résistance entre la pointe 2 et la pointe 3 en ne considérant que la moitié de la couronne cylindrique située dans le sens du passage du courant, on a :

$$R_{\blacksquare} = \frac{\pi}{ln(2)} \times R$$

Avec $R = \frac{V}{I}$ et $R_{\blacksquare} = \frac{\rho}{d}$, et donc : $R_{\blacksquare} = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} = 4.53 \times \frac{V}{I}$

Le coefficient 4.53 est un coefficient correcteur qui n'est valable que si la distance entre les pointes est très petite par rapport à la longueur et à la largeur de l'échantillon. Lorsque ces dimensions deviennent plus proches de *s* le coefficient correcteur diminue.

Annexe B : Comportement mécanique à l'ambiante et à chaud des composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ extrudés

B.1. Extrusion et microstructures

B.1.1. Préparation des échantillons extrudés

Des échantillons cylindriques (diamètre de 7 mm et hauteur de 12 mm) ont été prélevés par électroérosion le long de l'axe des lingots à l'état brut d'élaboration. Les échantillons ont été placés dans une filière équipée d'un système de chauffage à une température prédéterminée (voir annexe A). D'une part, et tenant en compte des résultats du chapitre 5 les composites peuvent présenter un comportement fragile en dessous de 300°C. D'autre part, à des températures en dessus de 300°C on est limité par deux conditions : la température du palier eutectique (437°C) et la température maximale du travail de la machine (425°C). En se basant sur le comportement très proche de la solution solide de Mg et de la phase γ-$Mg_{17}Al_{12}$ à 350°C, on a choisi de travailler à 350°C comme température maximale. Après le maintien pendant 15 min à 350 ° C, les échantillons ont été extrudés à 350 ° C à un rapport d'extrusion de 5:1 et une vitesse de 0.9 mm/min. La figure B.1 présente un échantillon obtenu par extrusion de diamètre 3 mm et de hauteur 30 mm.



Figure B. 1: *Exemple d'échantillon obtenu par extrusion à 350°C – vitesse=0.9 mm/min*

Les échantillons extrudés ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et en transmission. Par la suite, Les propriétés mécaniques ont été évaluées par des essais de compression uni-axiales à l'ambiante et à chaud.

B.1.2. Microstructures des échantillons extrudés

a. Première investigation des échantillons extrudés

La microstructure des échantillons extrudés à 350°C et une vitesse de 0.9 mm/min de la série de composites a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) le long du clou obtenu. Des observations ont été réalisées en haut et en bas de l'échantillon extrudé. Dans ce qui suit on se limite à présenter les micrographies MEB des composites Mg–γ60%, Mg–γ40% et Mg–γ20% (figure B.2).

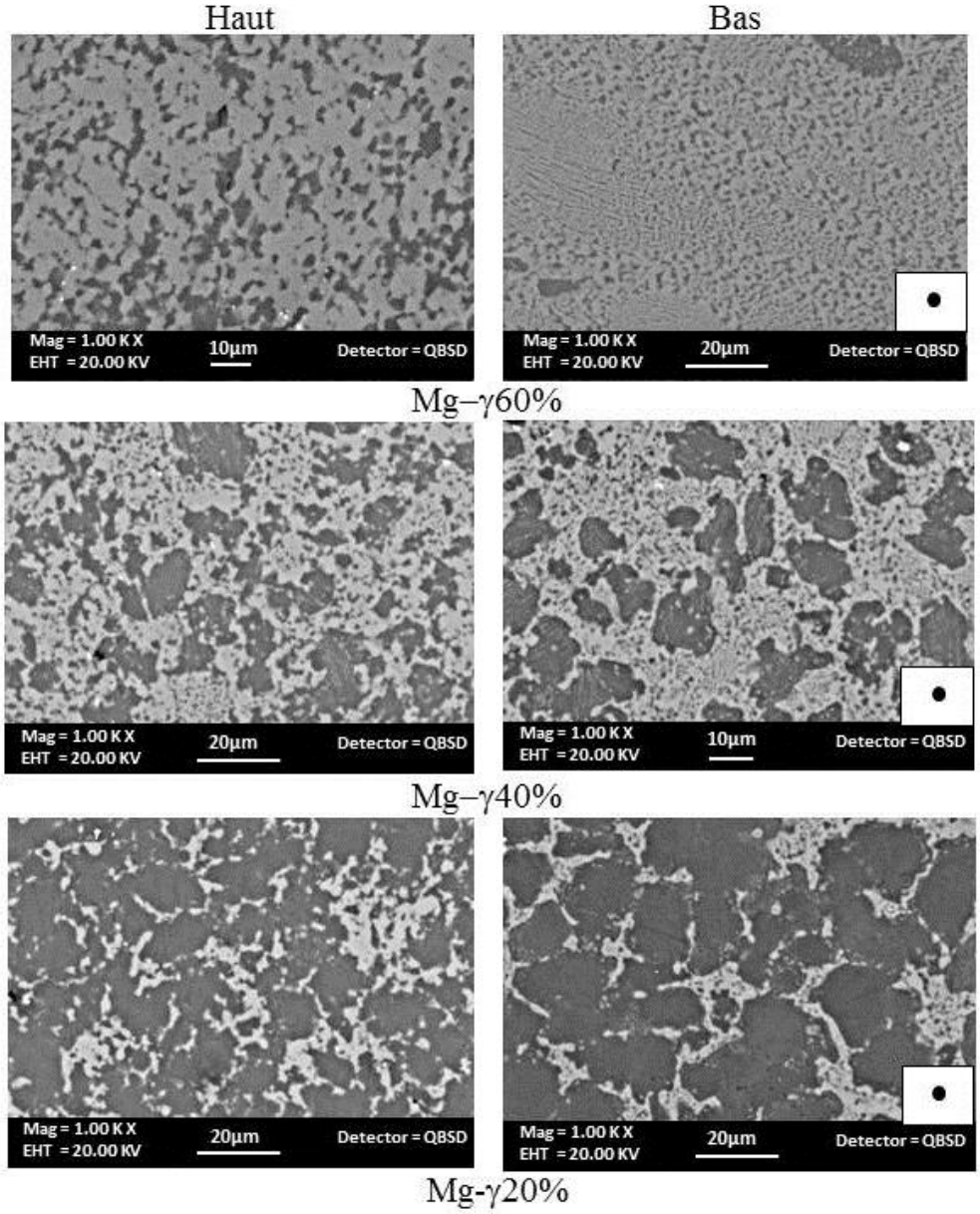


Figure B.2 : Microstructure en haut et en bas des échantillons Mg–γ60%, Mg–γ40%, Mg–γ20% extrudés à 350°C – V=0.9 mm/min (image MEB en électrons rétrodiffusés) – direction d'extrusion (voir insert) dans le plan de la section: observation de trois zones : - dans les dendrites Mg: morcellement des dendrites en grains par précipitation de γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et cristallisation. - dans les anciennes zones eutectiques: fibres Mg peu coalescées. - dans les zones eutectiques complètement coalescées: mélange de grains de taille entre 3 et 5 µm de γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et Mg. La transformation des zones eutectiques en mélange plus ou moins homogène en grains γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et Mg est plus marquante en haut qu'en bas.

La microstructure après extrusion s'agit des dendrites Mg morcelées par précipitation de la phase γ-$Mg_{17}Al_{12}$ et par recristallisation sous l'effet d'un rapport d'extrusion de 5:1 ; et des particules de Mg et γ-$Mg_{17}Al_{12}$ de taille 3 à 5 µ. On reconnaît sur les observations en bas de l'échantillon Mg–γ60% des chemins de recristallisation constitués par des particules Mg et γ-$Mg_{17}Al_{12}$ analogues à ceux observés dans la microstructure déformée à 300°C des échantillons à l'état brut d'élaboration dans le chapitre 5,

avec des anciennes zones eutectiques qui ont peu coalescées. D'après les observations microscopiques, la microstructure présente plus d'homogénéité en haut qu'en bas ce qui est dû au maintien de cette partie de l'échantillon à 350°C le long de l'extrusion.

Dans la figure B.3, on présente une étude microscopique en transmission de l'échantillon Mg-γ60% extrudé à 350°C et une vitesse de 0.9 mm/min avec un rapport 5:1. Dans les cellules eutectiques, on a des zones qui ont complètement coalescées en formant des grains propres de la phase γ-$Mg_{17}Al_{12}$ et des grains déformés de Mg de taille ~ 1à 3 µm (Fig B.3a). D'autres zones très peu évoluées ont été observées (Fig B.3b et c), caractérisées par le début de coalescence de la phase γ-$Mg_{17}Al_{12}$ perpendiculairement aux fibres Mg en formant des radeaux d'épaisseur 1 à 2 µm, et la coalescence des fibres Mg en présentant des contrastes de déformation.

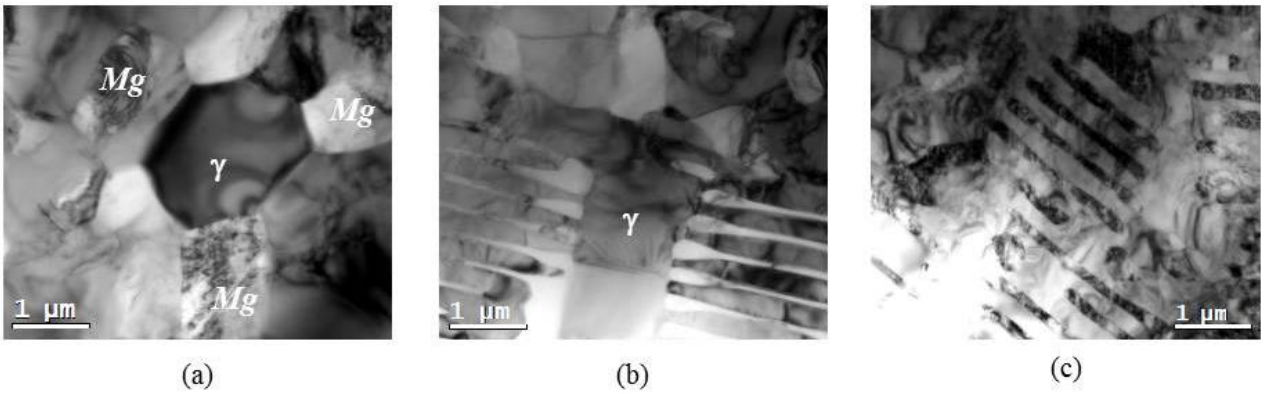


Figure B.3 : Microstructure d'un échantillon Mg–γ60% après extrusion à 350°C – V=0.9 mm/min- rapport d'extrusion 5:1 (image MET en champ clair) : a) dans les zones eutectiques complètement coalescées, grains γ–$Mg_{17}Al_{12}$ facettés et sans dislocation, grains Mg approximativement facettés avec dislocation. b) et c) dans les anciennes zones eutectiques peu coalescées, début de coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (1 µm) perpendiculairement aux fibres Mg; formation des paquets de fibres Mg non coalescées avec contrastes de dislocation.

b. Microstructure après recuit 15min

Le premier test d'extrusion à 350°C a montré une hétérogénéité de la microstructure entre le haut et le bas, cela est dû principalement au maintien à 350°C de la partie haute du clou. Afin, d'avoir une microstructure plus homogène le long du clou d'extrusion, on a procédé à un recuit de l'échantillon Mg–γ60% avant l'extrusion pendant 15 min à 350°C, la durée équivalente au test d'extrusion. Après le recuit 350°C pendant 15 min l'échantillon a été extrudé dans les mêmes conditions initiales (T=350°C, V=0.9 mm/min, rapport d'extrusion= 5:1). La microstructure en haut et en bas de l'échantillon a été étudiée par MEB et MET à l'état recuit et à l'état extrudé après recuit 15 min.

- ✓ *Caractérisation de la microstructure après recuit 15 min à 350°C* :

La figure B.4 résume les changements détectés dans la microstructure d'un échantillon Mg–γ60%, prélevé d'un lingot du brut d'élaboration, après un recuit de 15 min à 350°C.

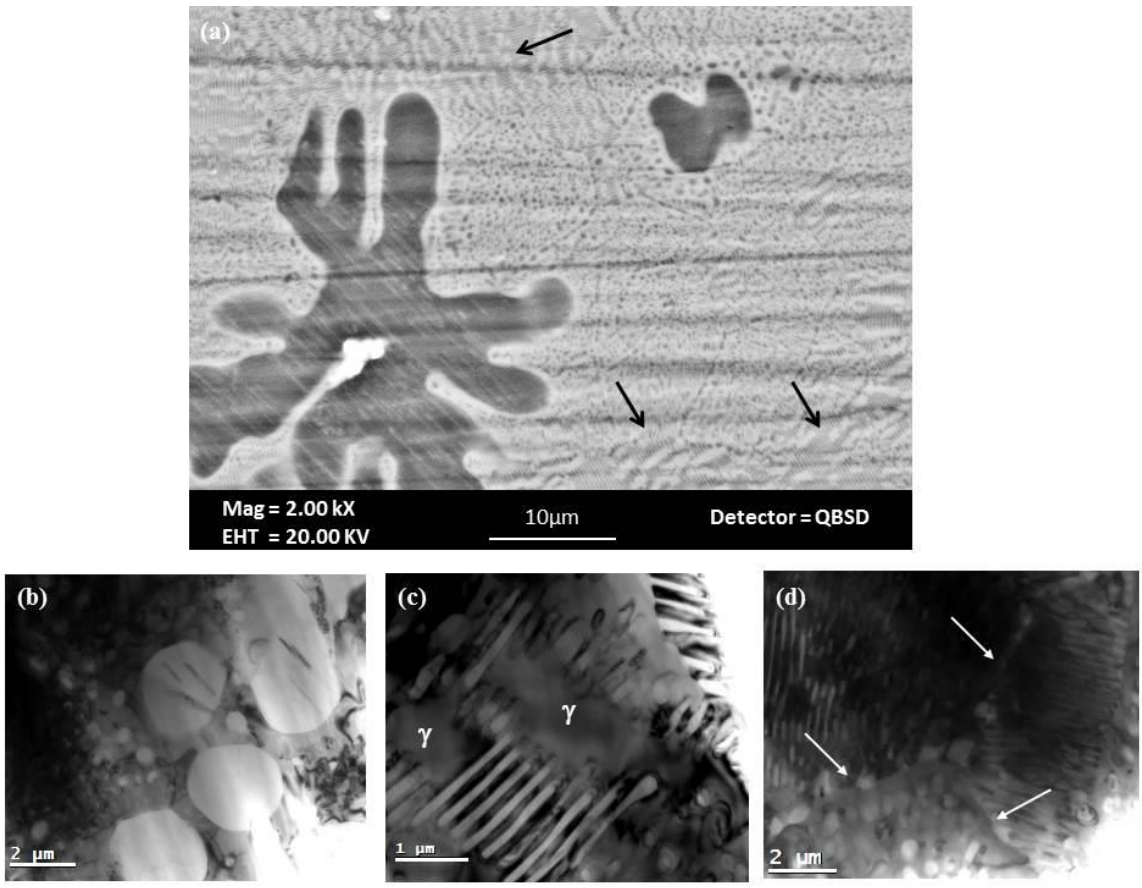


Figure B.4 : Microstructures d'un échantillon Mg–γ60% recuit 15 min à 350°C. a) les dendrites présentent des précipités; dans les zones eutectiques, contraste zébré (voir zones indiquées par flèches) dû à la coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ en bandes perpendiculaires aux fibres (images MEB en électrons rétrodiffusés). b) dendrites entourées de liseré continu comme l'état brut d'élaboration (image MET champ clair). c) zone eutectique présentant un début de coalescence de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans des bandes perpendiculaires aux fibres Mg (image MET champ clair). d) Dans la zone eutectique après 15 min de recuit les joints de cellules (indiqués par les flèches) eutectiques sont marqués par des grains Mg un peu coalescés (0.5-1 µm).

Des vues plus détaillées de la microstructure à plus fine échelle sont données par les micrographies MET. La figure B.4b montre la persistance du liseré γ–$Mg_{17}Al_{12}$ autour des dendrites Mg avec une taille d'environ 0.5 µm, ainsi que la présence de quelques précipités de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ en plaquette dans les dendrites (Mg). Le morcellement des fibres Mg en paquets par la coalescence de γ–$Mg_{17}Al_{12}$ sous forme des radeaux irréguliers (0.5–1 µm) est plus clair sur la figure B.4c. A ce stade de recuit la morphologie des fibres Mg est analogue à celle de l'état brut d'élaboration. Quant aux joints de cellules eutectiques (figure B.4d), on note la présence des particules de Mg grossi de taille environ 0.5µm voire 1 µm parfois, marquant les limites des cellules eutectiques.

- ✓ *Caractérisation de la microstructure après recuit 15 min puis extrudée à 350°C*

Par microscopie électronique à balayage, nous avons investigué la microstructure de l'échantillon Mg–γ60% recuit 15 min puis extrudé à 350°C avec la même vitesse (0.9 mm/min) et même rapport d'extrusion 5:1.

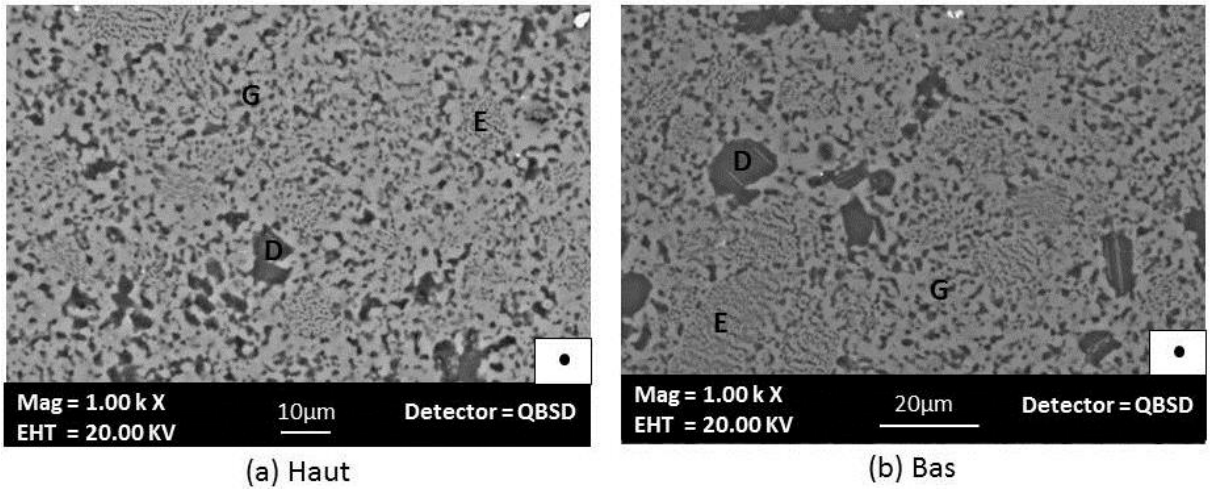


*Figure B.5 : Microstructure en haut et en bas d'un échantillon Mg–γ60% extrudé à 350°C (**V**= 0.9 mm/min) après un recuit de 15 min (image MEB en électrons rétrodiffusés) – direction de déformation (voir insert) dans le plan de la section: observation de trois zones caractéristiques de la microstructure extrudée; la précipitation dans les dendrites Mg entraine leur morcellement (flèches D), coexistence de zones eutectiques présentant peu de coalescence (flèches E), et de zones à grains Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de taille 3 à 5 µm (flèches G). a) microstructure en haut plus homogène ; b) microstructure en bas mois homogène.*

Les images MEB présentées par la figure B.5 montrent respectivement en haut et en bas l'état de la microstructure finale. La microstructure dans les deux cas ressemble beaucoup à celle obtenue par extrusion seulement, où on peut reconnaître les trois zones caractéristiques de la microstructure des composites après déformation à chaud. La microstructure en haut (figure B.5a) présente plus d'homogénéité, où la plupart des dendrites sont cristallisées en grains de 3–5 µm. Ainsi que les anciennes zones eutectiques restantes présentent une taille réduite plus ou moins régulière. Ce n'est pas le cas, pour la microstructure en bas ; il reste encore des grands bouts de dendrites de taille environ 10 µm voire plus dans certains cas (figure B.5b). Ces résultats montrent encore une hétérogénéité dans la microstructure le long de l'échantillon recuit puis extrudé.

c. *Autres tests d'homogénéisation de la microstructure extrudée: v=0.9mm/min à 300°C , v=9 mm/min à 350°C*

Des échantillons Mg–γ60% cylindriques, de diamètre 7 mm et hauteur de 12 mm, ont été extrudés dans deux conditions différentes avec le même rapport d'extrusion. Il s'agit d'une part d'extruder

lentement avec une vitesse faible et température basse (V=0.9 mm/min, T=300°C) pour laisser plus de temps à la microstructure pour s'homogénéiser. D'autre part on extrude rapidement (V=9 mm/min, T=350°C) afin d'éviter la différence de maintien à la température d'extrusion entre le bas et le haut. Des micrographies MEB de la microstructure dans chaque configuration ont été présentées dans les figures suivantes (figure B.6).

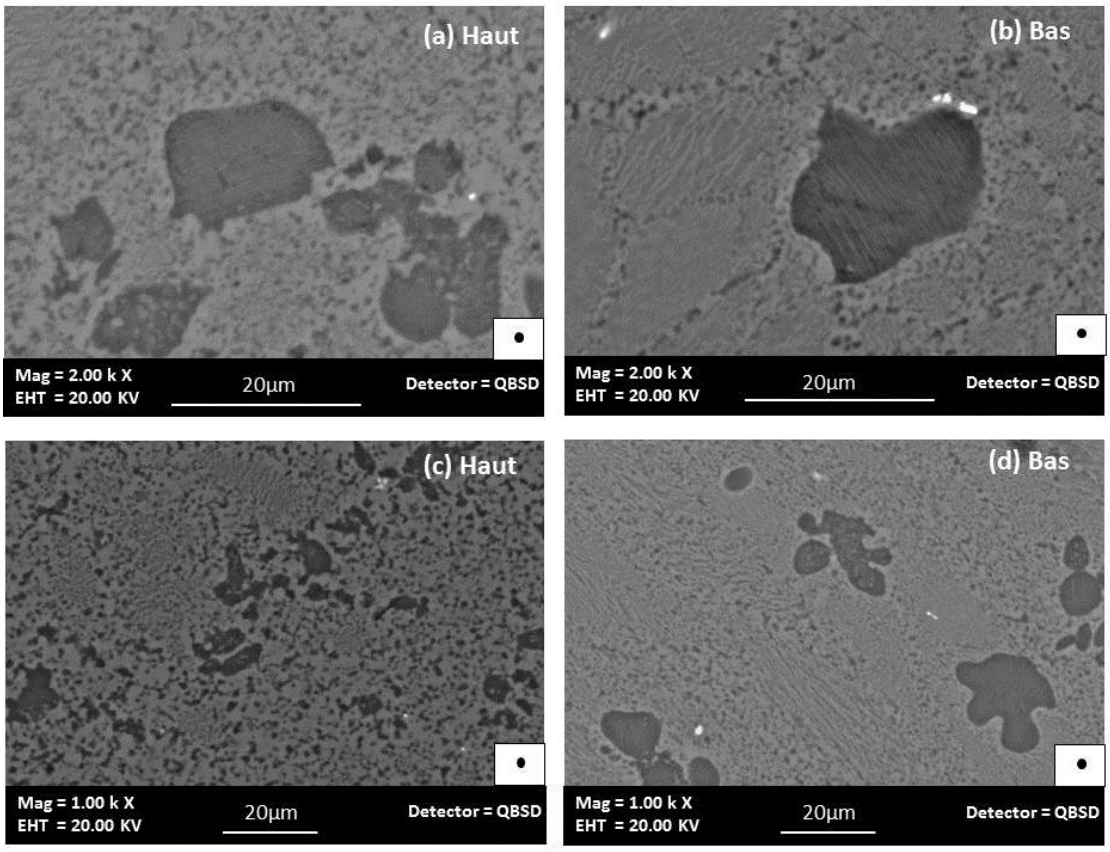


Figure B.6: Microstructure en haut et en bas des échantillons Mg–γ60% extrudés à différents températures et vitesses (image MEB en électrons rétrodiffusés) – direction de déformation (voir insert) dans le plan de la section. a) et b) extrudé lentement à T=300°C et V=0.9 mm/min : dendrites morcelées par précipitation de γ–$Mg_{17}Al_{12}$, coexistence de zones eutectiques peu coalescées, et un mélange très fin de grains γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et Mg (1 à 3 µm). c) et d) extrudé rapidement à T=350°C et V=9 mm/min : dendrites Mg morcelées par précipitation de γ–$Mg_{17}Al_{12}$, coexistence de zones eutectiques peu coalescées, et un mélange de gros grains γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et Mg (3 à 5 µm). Persistance de la différence de microstructure entre le haut et le bas dans les deux cas.

La microstructure sous les deux conditions ressemble beaucoup à celles issues de deux tests d'extrusions précédents. Dans les deux cas on peut noter une grande différence entre le bas et le haut. La partie haute à beaucoup évoluée (dendrites morcelées, présence de très peu des anciennes zones eutectiques), alors que dans la partie basse, la plupart des dendrites gardent leur taille et plus ou moins leur forme issu de l'état brut d'élaboration avec l'apparition des précipités de γ–$Mg_{17}Al_{12}$, et les zones

eutectiques n'ont pas beaucoup évolué. Les observations MEB montrent que la microstructure extrudée lentement est caractérisée par une taille plus fine que celle extrudée rapidement.

Ce qu'on peut retenir de ces essais d'homogénéisation est que la différence de microstructure en haut et en bas des clous issus de l'extrusion persiste et ne peut pas être réglé sous ces conditions. La question qui se pose maintenant ; cette différence de microstructure le long de l'échantillon extrudé a-t-elle des effets sur le comportement mécanique des composites? La réponse à cette question sera donnée par des tests de compression à l'ambiante.

B.2. **Propriétés mécaniques à température ambiante**

B.2.1. **Comportement mécanique à température ambiante des extrudés**

Afin de déterminer l'effet des paramètres d'extrusion (température, vitesse d'extrusion) sur le comportement mécanique à l'ambiante des composites Mg/γ–Mg17Al12, on a choisi de réaliser des tests de compression sur des échantillons extrudés à quatre configurations des paramètres d'extrusion (**-1-** T=350°C et V=0.9mm/min ; **-2-** T=350°C et V=9mm/min ; **-3-**T=300°C et V=0.9 mm/min ; **-4-** T=350°C et V=0.9 mm/min avec un temps de maintien t=15min) d'un composite Mg–γ60%. Les tests de compression ont été réalisés sur des éprouvettes cylindriques (3 mm de diamètre et 5 mm de hauteur) à une vitesse V=2.5 10^{-4} s^{-1}.

Les courbes contrainte-déformation de l'ensemble des échantillons extrudés en comparaison avec le comportement à l'ambiante d'un échantillon à l'état brut d'élaboration, sont présentées par la figure B.7.

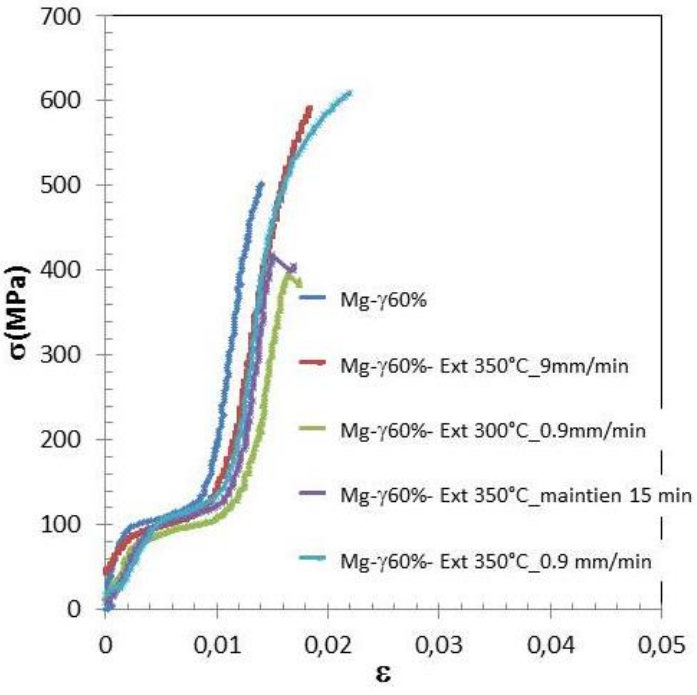


*Figure B.7 : Courbes contrainte-déformation à température ambiante de composites Mg–γ60% à l'état but d'élaboration et après extrusion : (**-1-** T=350°C et V=0.9mm/min ; **-2-** T=350°C et V=9mm/min ; **-3-**T=300°C et*

V=0.9 mm/min ; ***-4-*** *T=350°C et V=0.9 mm/min avec un temps de maintien t=15min) - vitesse de déformation: 2.5 10^{-4} s^{-1} .*

Il est remarquable qu'après extrusion sous la configuration **-1-** et **-2-** le composite semble un peu plus ductile, avec une contrainte maximale à la rupture plus élevée de 100 MPa par apport à l'état brut d'élaboration. On note aussi un changement de pente après le crochet à 100 MPa pour les deux configurations d'extrusion qui indique un comportement plus plastique que dans l'état brut d'élaboration. Cependant pour les deux autres configurations des paramètres d'extrusion (**-3-** et **-4-)** l'échantillon est très fragile et casse à environ 400 MPa.

A partir de ces résultats, on a choisi d'utiliser pour le reste des études à l'ambiante et à chaud les échantillons extrudés sous la configuration **-1- (**T=350°C, V=0.9 mm/min). Avant d'investiguer le comportement mécanique à l'ambiante du reste des composites, il est indispensable de tester l'effet de la différence de microstructure en haut et en bas sur le comportement mécanique à l'ambiante d'un échantillon extrudé. Des tests de compression ont été réalisés sur deux éprouvettes, d'un échantillon Mg–γ30% extrudé à T=350°C et V=0.9 mm/min, prélevée l'une en haut et l'autre en bas de l'échantillon.

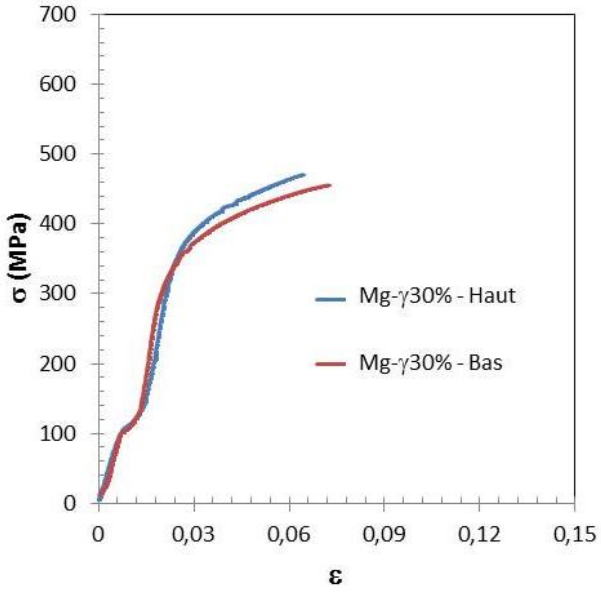


Figure B.8: Courbes contrainte – déformation à température ambiante du composite Mg–γ30% en haut et en bas - vitesse de déformation: 2.5 10^{-4} s^{-1};

Les courbes contrainte-déformation (figure B.8) montrent un comportement similaire entre le haut et le bas à température ambiante. Le comportement en haut présente une contrainte maximale un peu plus élevée d'environ 10 MPa. Ces résultats signifient que la différence de microstructure en haut et en bas n'a pas des effets énormes sur le comportement mécanique des composites. La figure B.9 regroupe sur des courbes à même échelle de déformation le comportement des composites Mg–γ60%, Mg–γ50%, Mg–γ40%, Mg–γ30% et Mg–γ20% comparé au comportement des composites à l'état brut d'élaboration.

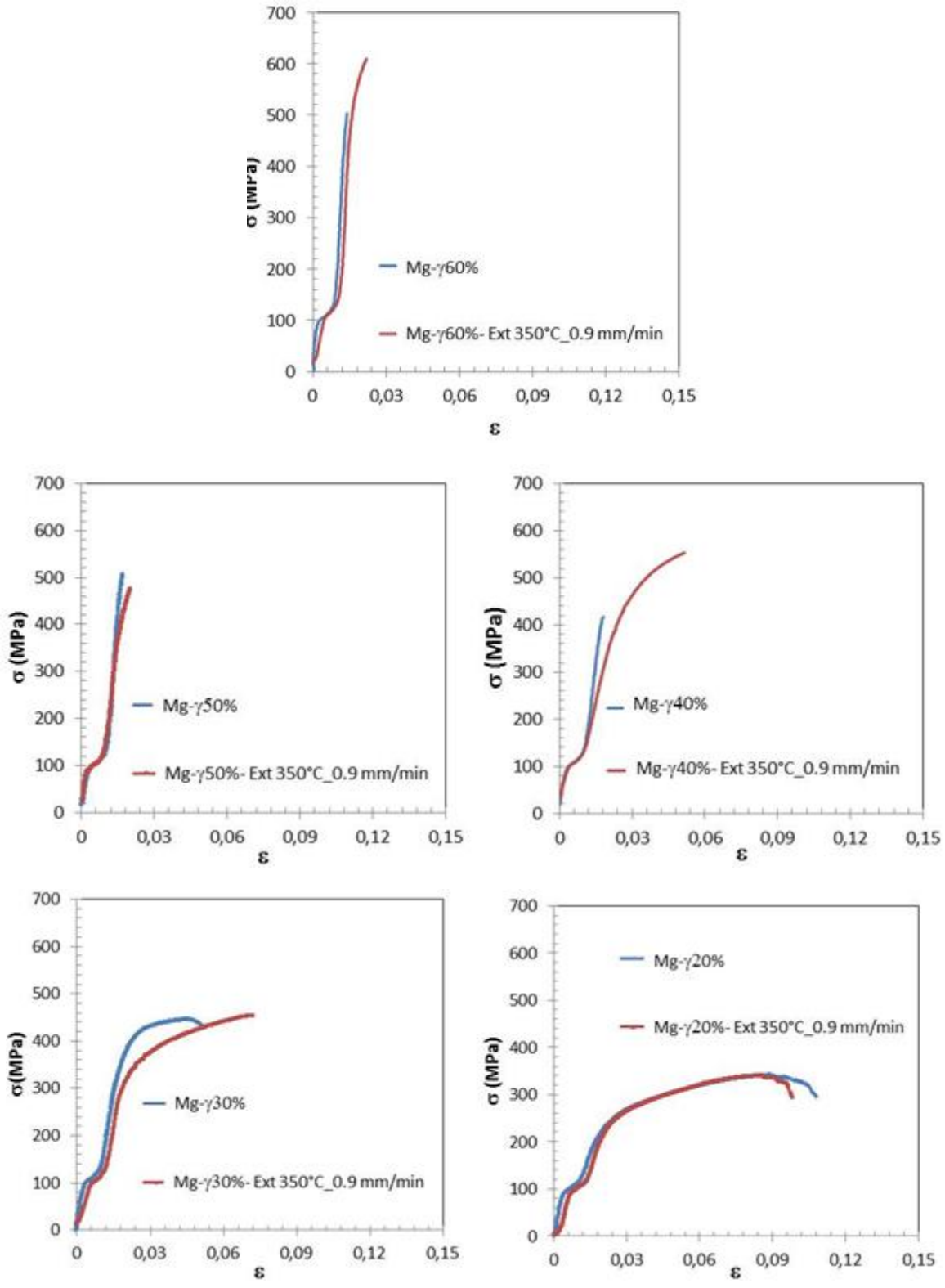


Figure B.9: Courbes contrainte-déformation à température ambiante de composites Mg–γ60%, Mg–γ50%, Mg–γ40%, Mg–γ30% et Mg–γ20% à l'état brut d'élaboration et après extrusion à T=350°C et V= 0.9 mm/min - vitesse de déformation: 2.5 10^{-4} s^{-1} .

D'après les courbes de compression, on observe pour tous les composites extrudés une tendance d'augmentation de la contrainte maximale et une augmentation de la capacité de déformation plastique

à l'ambiante. Seule, le comportement du composite Mg–γ50% extrudé qui casse à une contrainte maximale inférieure à celle de l'échantillon à l'état brut d'élaboration. Cette anomalie enregistrée peut être liée à l'état de l'éprouvette avant compression ou bien liée à une hétérogénéité locale de la microstructure.

La déformation à la rupture est de l'ordre de 10%, 6% et à peu près 5% pour les composites Mg–γ20%, Mg–γ30%, Mg–γ40% respectivement. Ainsi que quelques % de ductilité ont été mesurés pour le composite Mg–γ60% qui contient la fraction volumique la plus élevée de la phase dure γ-$Mg_{17}Al_{12}$. Les contraintes maximales et les valeurs des élongations observées sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau B.1: Propriétés mécaniques à température ambiante de composites: Mg–γ60%, Mg–γ50%, Mg–γ40%, Mg–γ30%, Mg–γ20% à l'état brut d'élaboration et après extrusion (350°C et V=0.9 mm/min)– vitesse de déformation: 2.5 10^{-4} s^{-1}.

		Mg-γ60%	**Mg-γ50%**	**Mg-γ40%**	**Mg-γ30%**	**Mg-γ20%**
$\sigma_{max\ (MPa)}$	Brut d'élaboration	503	506	414	446	341
	Extrudé	610	480	552	460	342
Déformation	Brut d'élaboration	-	-	0.4%	4%	10%
	Extrudé	1%	-	5%	6%	10%

Les composites à fraction volumique supérieure ou égale à 50% sont encore fragiles et leur rupture a eu lieu pour des contraintes maximales 480 MPa et 610 MPa respectivement pour Mg–γ50% et Mg–60%.

B.2.2. **Microstructure après déformation à RT**

La microstructure des échantillons extrudés à 350°C et V=0.9 mm/min puis déformés à température ambiante a été étudiée par microscopie en transmission. Les échantillons observés en MET ont été prélevés dans le plan normal à la direction de compression. Trois zones de la microstructure extrudée puis déformée ont été investiguées : les gros grains de Mg correspondants aux restes de dendrites de magnésium ; les anciennes zones eutectiques ; et le mélange homogène de grains Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (3–5 µm). Des observations microscopiques en transmission ont été réalisées sur toute la série de composites extrudés puis déformés à l'ambiante. Dans ce qui suit, on va se limiter à présenter les observations effectuées sur les composites Mg–γ60%, Mg–γ50% et Mg–γ30%.

- ✓ *Observation dans le reste des dendrites Mg*

La figure B.10 illustre les micrographies MET en champ clair, réalisées dans les dendrites Mg, respectivement sur des échantillons déformés du composite Mg–γ30% (figure B.10a) et du composite Mg–γ60% (figure B.10b). A partir des observations MET, des dislocations et macles peuvent être révélées.

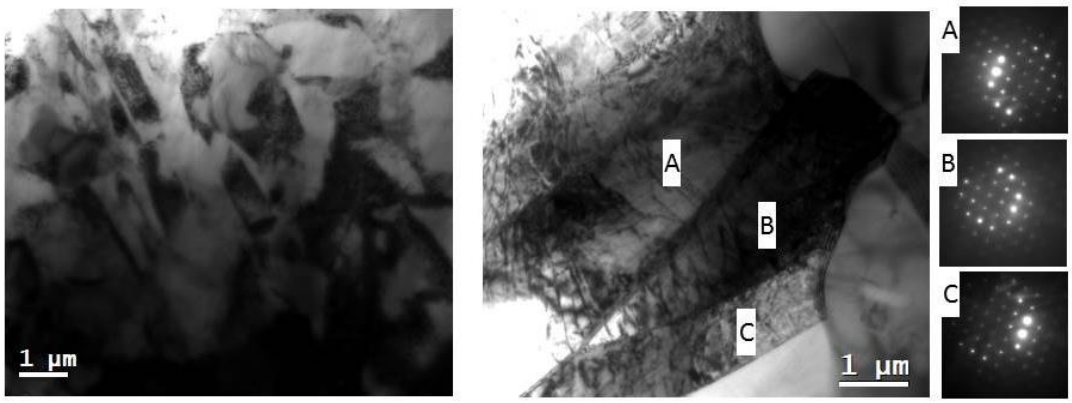


Figure B.10 : Microstructures dans les dendrites de Mg des échantillons extrudés (T=350°C, V=0.9 mm/min), déformés à l'ambiante (Images MET en champ clair). a) dislocations et macles (0.5-1 µm) dans différents plans (échantillon: Mg–γ30%) ; b) grains Mg désorientés les uns par rapport aux autres d'après les diagrammes de diffraction: recristallisation des dendrites (échantillon Mg–γ40%).

On observe dans les dendrites de magnésium des dislocations dans différents plans avec une densité élevée. On peut révéler aussi des macles de taille entre 0.5 à 1 µm dans les dendrites Mg. Sur la figure B.10b, les diagrammes de diffraction enregistrés montrent l'existence d'une faible désorientation entre les trois grains déformés portant les labels (A, B et C), ce qui peut confirmer la recristallisation de dendrites Mg au cours de l'extrusion.

- ✓ *Observation dans les anciennes zones eutectiques*

La microstructure déformée observée dans les anciennes zones eutectiques est donnée par les micrographies MET, respectivement sur des échantillons déformés de composites Mg–γ60% (figure B.11a) et Mg–γ30% (figure B.11b). Comme l'illustre la série d'images de la figure B.11, on peut observer des traces de déformations dans les fibres Mg et des dislocations dans la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ reliant entre les fibres Mg.

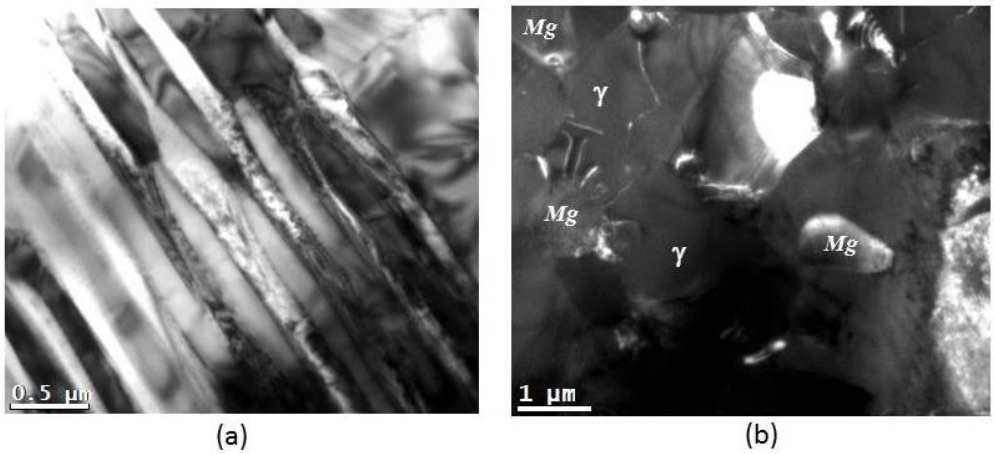


Figure B.11 : Microstructures observées dans les zones eutectiques des échantillons extrudés (T=350°C, V=0/9 mm/min) déformés à l'ambiante. a) fibres Mg peu coalescées : contraste sombre dû à la déformation dans les

fibres Mg mais pas de dislocations visibles (Images MET en champ clair) (échantillon: Mg–γ60%). b) dans une zone eutectique peu coalescées: des dislocations traversant la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ selon la plus courte distance entre fibres Mg coalescées (0.5-1 µm) (Image MET en champ sombre) (échantillon: Mg–γ30%).

Sur l'image en champ clair (figure B.11a), les fibres Mg, dans une vue parallèle à l'axe de fibres, présentent un contraste sombre correspondant à des traces de déformations. Dans cette vue et en champ clair, il est très difficile de savoir si la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ présente une déformation ou pas. Sur la figure B.11b, une image MET en champ sombre en vue perpendiculaire à l'axe de fibres, la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est en sombre et les fibres Mg sont en clair. Dans cette figure les fibres ont un peu coalescé par apport à l'état brut d'élaboration (environ 1 µm au lieu de 0.2 µm). La phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ dans cette figure révèle des dislocations suivant une direction normale lorsqu'elles sont entre deux fibres.

- ✓ *Observation dans le mélange homogène de grains Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$*

Les observations microscopiques en transmission réalisées dans les zones complètement coalescées et recristallisées sont illustrées par la figure B.12. Les échantillons étudiés sont prélevés perpendiculairement à l'axe de compression du composite Mg–γ50%.

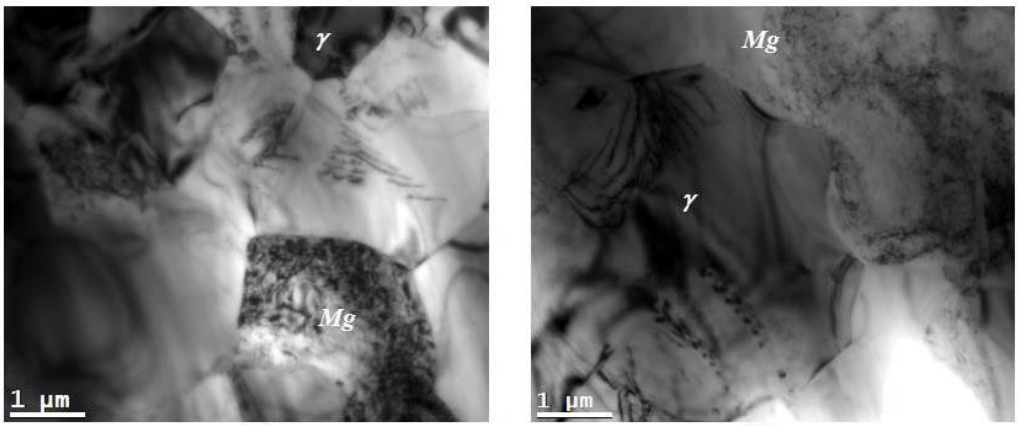


Figure B.12: Microstructures observées dans les zones eutectiques complètement coalescées d'un échantillon Mg–γ50% extrudé (T=350°C, V= 0.9mm/min) puis déformé à l'ambiante (image MET en champ clair). a) Grains Mg approximativement facettés de taille plus ou moins homogène (3-5 µm) avec contraste de dislocation. b) grains γ–$Mg_{17}Al_{12}$ facetté de taille 5 µm contenant deux dislocations isolées.

La figure montre des grains Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de taille homogène entre 3 et 5 µm. Les grains Mg présentent un contraste sombre équivalent à une densité variable de dislocations d'un grain à autre (figure B.12a). Les grains de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ semblent être propres sauf quelques dislocations isolées dans les plus gros grains (figure B.12b).

B.3. **Propriétés mécaniques à haute température (300°C)**

B.3.1. **Comportement mécanique à 300°C**

Des tests de compression à 300°C ont été réalisés sur des éprouvettes prélevées de clous obtenus par extrusion (T=350°C, V=0.9 mm/min) pour chaque composites. Les tests de compression ont été réalisés à une vitesse constante de déformation V=2.5 10^{-4} s^{-1}, pour une déformation de ε=1.

Dans un premier temps on a vérifié l'effet de la différence de microstructure entre haut et bas sur le comportement à chaud sur un échantillon extrudé du composite Mg–γ60%.

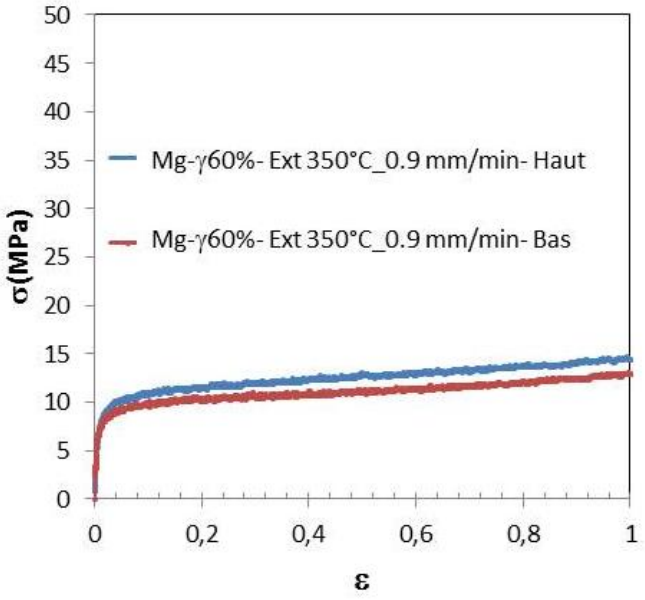


Figure B.13 : Courbes contrainte-déformation de deux éprouvettes prélevées en haut et en bas d'un composite Mg–γ60% extrudé (T=350°C, V=0.9 mm/min) déformé à 300°C –vitesse de déformation 2.5 $10^{-4}s^{-1}$.

La figure B.13 donne les courbes contrainte-déformation obtenues pour le composite Mg–γ60%. A partir de deux courbes on peut constater un comportement similaire dans les deux cas : la disparition du pic de contrainte, observé au début de la déformation dans l'état brut d'élaboration, caractérisé par un plateau de contrainte quasi-constant autour de 10 à 13 MPa. Ces résultats montrent que la différence de microstructure vue entre le haut et le bas n'a pas d'effet significatif sur le comportement mécanique à chaud (300°C) de composites extrudés. Dans le chapitre 5 on a lié l'apparition du pic de contrainte à l'existence du liseré autour des dendrites Mg, cette proposition est bien confirmé dans le cas des composites extrudés vue la disparition du liseré au tour des dendrites.

Le comportement après compression à 300°c de la série de composites (Mg–γ60%, Mg–γ50%, Mg–γ30%, Mg–γ20%) extrudés à 350°C et V= 0.9 mm/min, est illustré par la figure B.14.

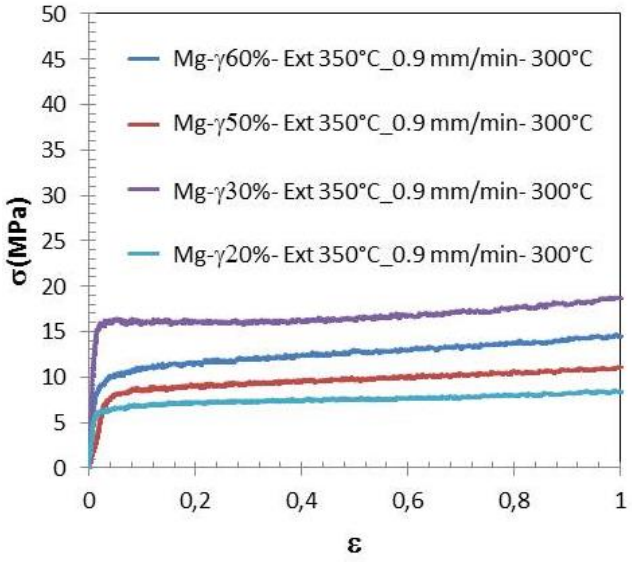


Figure B.14 : Courbes contrainte-déformation de composites Mg–γ60%, Mg–γ50%, Mg–γ30%, Mg–γ20% extrudés (T=350°C, V=0.9 mm/min) déformés à 300°C –vitesse de déformation 2.5 $10^{-4}s^{-1}$.

Les courbes contrainte-déformation montre un comportement très voisin pour l'ensemble des composites : caractérisé par un plateau de contrainte variant dans un intervalle de 6-15 MPa (correspondant respectivement à Mg–γ20% et Mg–γ30%). La variation de contrainte plateau d'un composite à un autre ne vérifie aucune loi de mélange, elle ne montre même pas une sensibilité significative à la fraction volumique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$.

B.3.2. **Microstructures des échantillons déformés**

La microstructure après une déformation de ε = 1 à 300°C des échantillons extrudés (T=350°C, V=0.9 mm/min) a été étudiée par microscopie à balayage et en transmission. Par la suite on va étudier en détails la microstructure déformée d'un composite Mg–γ60%.

Les deux images MEB suivantes (figure B.15) montrent la microstructure après une déformation de ε = 1 à 300°C des échantillons en bas et en haut de composite Mg–γ60% extrudés vue selon une section perpendiculaire à la direction de déformation.

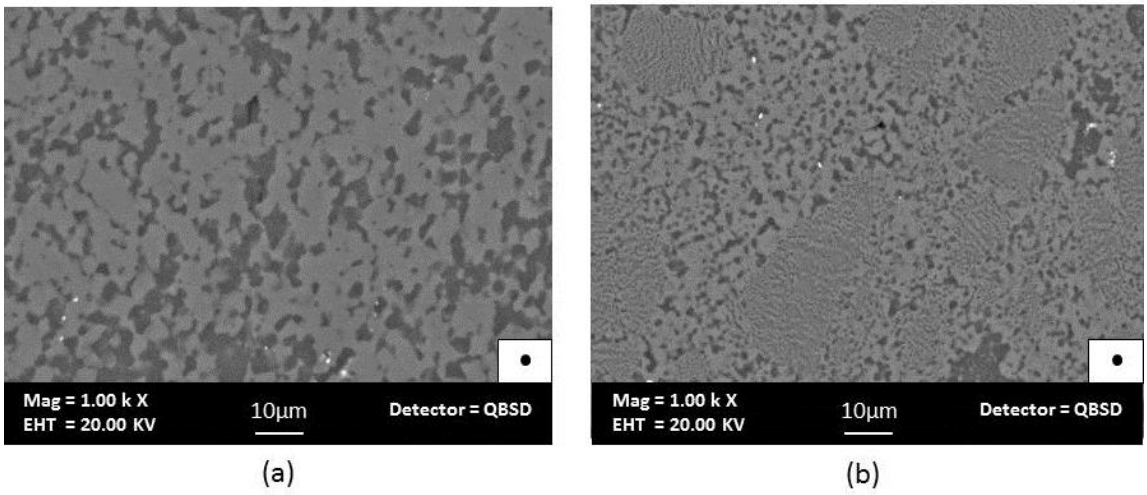


Figure B.15: Microstructures des échantillons déformés (T=300°C, t= 1h 30 min, ε=1, Vitesse de déformation =2.5 $10^{-4}s^{-1}$) du composite extrudé Mg–γ60% (T=350°C, V=0.9 mm/min) vue dans une section perpendiculaire à la direction de déformation. a) Microstructure d'un échantillon prélevé en haut : un mélange des grains Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (3-10 µm). b) Microstructure d'un échantillon prélevé en bas : reste des dendrites morcelées par précipitation de γ–$Mg_{17}Al_{12}$, des bandes de particules γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et Mg (3-5 µm), et des anciennes zones eutectiques peu coalescées.

La micrographie MEB en électron rétrodiffusés sur la figure B.15a, montre que la microstructure après déformation à 300°C a complétement coalescé et cristallisé en grains : les dendrites et les zones eutectiques ont coalescés en donnant naissance à un mélange de grains Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de tailles variant entre 3 et 10 µm. Alors que la microstructure de l'échantillon prélevé en bas (figure B.15b) révèle : des restes de dendrites Mg caractérisées par des précipitations de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de l'ordre de micron, des anciennes zones eutectiques peu évoluées, et l'apparition des bandes de particules cristallisées de Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ résultant de la coalescence et la recristallisation à la fois des zone eutectiques et des dendrites Mg.

Une étude à une échelle plus fine de la microstructure déformée à 300°C (t= 1h 30 min) a été réalisée par microscopie en transmission. La figure B.16 présente les micrographies MET et diagrammes de diffraction enregistrés dans une dendrite d'un échantillon Mg–γ60% extrudé puis déformé (ε = 1, 300°C). Sur la figure B.16a, les diagrammes de diffraction montrent que la dendrite Mg est décomposée en plusieurs grains de quelques microns avec une forte désorientation entre eux. A l'interface dendrite/zone eutectique, le liseré γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est cristallisé en grains de l'ordre de 1 µm autour des dendrites.

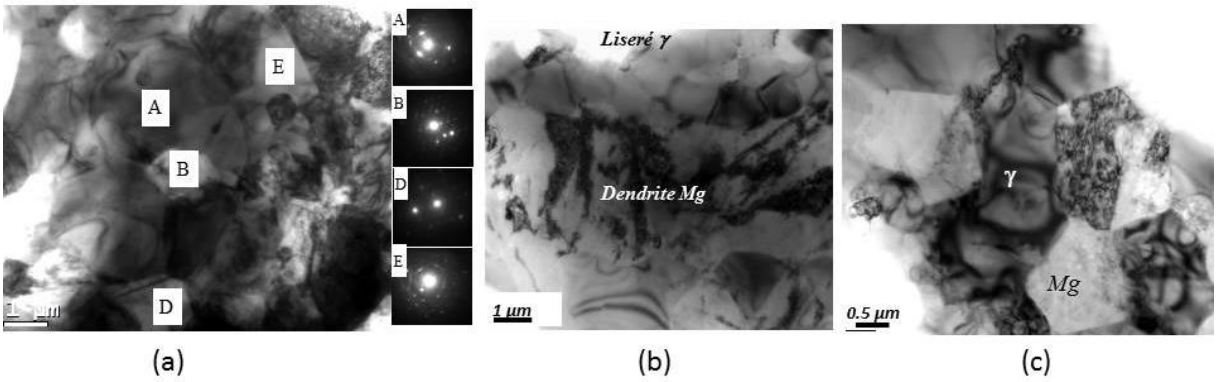


Figure B.16 : Microstructure après déformation $\varepsilon = 1$ *à 300°C (t= 1h 30 min) du composite Mg–γ60% extrudé (T=350°C, V=0.9 mm/min) ; a) formation des grains Mg désorientés les uns par rapport aux autres d'après les diagrammes de diffraction dans les dendrites Mg par recristallisation. b) et c) formation des grains facettés de* γ*–*$Mg_{17}Al_{12}$ *et de Mg dans les zones interfaciales et les anciennes zones eutectiques : les grains Mg présentent des contrastes de dislocation.*

Dans les anciennes zones eutectiques (figure B.16b et c), formation des grains de Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de l'ordre de quelques microns. Les grains de magnésium présentent des contrastes de dislocations, et les grains de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ sont propres.

B.4. **Bilan**

Les observations microstructurales (MEB et MET) de la microstructure des échantillons extrudés à 350°C montrent une évolution importante de la microstructure par recristallisation des zones eutectiques (grains Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$) et la décomposition des dendrites Mg par précipitation. Il en résulte un mélange de grains Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de taille 3 à 10 µm environ. Après un test d'extrusion avec un rapport de 5 :1, on a noté une différence de microstructure entre le haut et le bas du clou d'extrusion. Cette différence est due essentiellement au maintien à chaud (350°C) de la partie haute. L'investigation du comportement mécanique à l'ambiante et à chaud a révélé son insensibilité à cette différence de microstructure.

L'insensibilité du comportement à l'ambiante à la différence de microstructure est liée au taille plus ou moins homogènes des particules (Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$) constituant les composites.

Les courbes contraintes déformations présentées dans cette partie d'étude montrent un effet durcissant sur les composites. Pour les composites à fortes fractions volumique de γ–$Mg_{17}Al_{12}$ une augmentation de la contrainte maximale de 100 MPa est remarquée par rapport à l'état brut d'élaboration. Cependant pour les composites à faible fraction volumique de γ–$Mg_{17}Al_{12}$ on a mesuré des contraintes presque similaires. Parallèlement à cet effet de durcissement, la plus part des composites extrudés présentent un comportement plus plastique par rapport à l'état brut d'élaboration, où on a mesuré une élongation de 1% pour le composite Mg–γ60% qui contient la fraction la plus élevée de γ–$Mg_{17}Al_{12}$. En se basant sur les observations microstructurales, on peut interpréter ce comportement comme suit : – le durcissement atteint par les composites Mg/γ–$Mg_{17}Al_{12}$ est due à la microstructure fine des

échantillons qui consiste en des grains de Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de tailles 3 à 5 µm en général. – Quant aux comportements plastiques de composites, il peut se relier d'une part à la plasticité de la phase γ grâce à un effet d'échelle sur les propriétés plastiques, et d'autre part à la continuation de la déformation des grains Mg. D'après les observations microscopiques, des dislocations sont observées dans la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ soit entre les fibres Mg peu coalescées (distance de 1 à 3 µm) soit dans les grains de tailles entre 3 à 5 µm.

Le comportement mécanique à 300°C des composites extrudés (T=350°C, v=0.9 mm/min) a marqué l'absence du pic de contrainte observé pour les composites à l'état brut d'élaboration. Il est caractérisé par une contrainte constante de l'ordre de 10 MPa pour l'ensemble des composites quelle que soit la fraction volumique de la phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. Cette valeur de contrainte présente presque la moitié de la contrainte plateau à l'état brut d'élaboration. L'insensibilité à la fraction volumique remarquée peut être liée à la microstructure des composites. A l'issue d'une déformation de ε=1 à 300°C, la microstructure obtenue est plus homogène dans tous les composites, caractérisée par un mélange de grains Mg avec déformation et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de taille entre 3 à 10 µm. Les grains de Mg ou de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ sont issus soit du mélange eutectique soit des zones dendritiques.

B.5. **Autres tests**

Un comportement similaire à 300°C pour ε=1 a été observé pour un composite Mg–γ60% préalablement déformé à 300°C pour une déformation de ε=1. L'échantillon de départ résulte de la déformation d'une éprouvette à l'état brut d'élaboration de diamètre 7 mm et de hauteur 12 mm à une vitesse de 2.5 $10^{-4}s^{-1}$. Dans l'échantillon issu du premier test de compression on a prélevé une éprouvette de dimensions 3*5 mm^2, qui est utilisée pour le deuxième teste de compression dans les mêmes conditions. L'allure de comportement de l'échantillon préalablement déformé est présentée sur la figure B.17 en comparaison avec celui des échantillons extrudés.

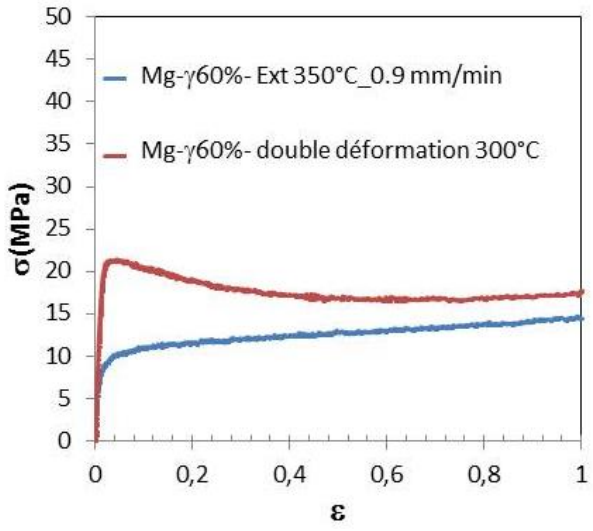


Figure B.17 : Courbes contrainte-déformation à 300°C (ε=1) des échantillons Mg–γ60% préalablement déformé (T=300°C, ε=1) en comparaison avec celui d'un échantillon Mg-γ60% extrudé (T=350°C, V=0.9 mm/min) –vitesse de déformation 2.5 $10^{-4}s^{-1}$.

Les courbes contrainte-déformation reportées sur la figure ci-dessus présente un comportement comparable de deux échantillons au niveau du plateau avec une petite différence aux premiers stades de déformation ($\varepsilon < 0.2$). L'échantillon préalablement déformé présente une petite bosse à $\varepsilon=0.1$ à 20 MPa (la différence entre le pic et le plateau est de 5 MPa), avec un faible adoucissement. Cette différence peut être liée au taux de déformation plastique appliqué aux deux échantillons. Les observations microscopiques à balayage de la microstructure déformée (figure B.18) montrent que ce type de comportement correspond à une microstructure homogène de grains Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ (3-10 µm) analogue à celle de l'extrudé. Ces résultats peuvent être le résultat de l'absence de liseré γ–$Mg_{17}Al_{12}$ qui est l'origine du pic de contrainte à l'état brut d'élaboration (voir chapitre 5) et la recristallisation de la microstructure en grains de tailles proches.

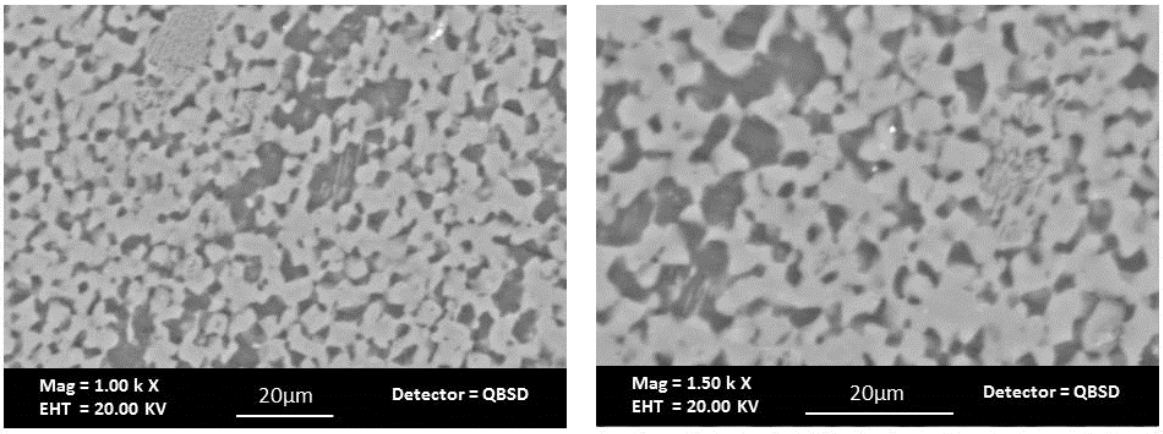


Figure B.18 : Microstructures d'un échantillon déformé (T=300°C, t= 1h 30 min, ε=1, Vitesse de déformation =2.5 $10^{-4}s^{-1}$) du composite préalablement déformé à 300°C Mg–γ60%. Vue dans une section parallèle à la direction de déformation : microstructure homogène consiste d'un mélange de grains Mg et γ–$Mg_{17}Al_{12}$ de taille entre 3 et 10 µm issus soit des zones eutectiques soit des zones dendritiques.

Quant aux mécanismes de déformation qui peuvent être responsables du plateau de déformation à contrainte constante. On s'est limité à ce stade d'étude des échantillons extrudés à réaliser juste des tests de sauts de vitesses autour de la vitesse de déformation (2.5 10^{-4} s^{-1}) à 300°C. Ces tests ont comme but de déterminer la valeur du coefficient de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation *m* qui peut donner une idée approximative du mécanisme prédominant dans le plateau. Les essais de sauts de vitesses ont été réalisés dans la partie la plus stable du plateau (à partir de $\varepsilon=0.3$).

La figure B.19 présente les tests réalisés et les valeurs de *m* pour des échantillons des composites Mg–γ60%, Mg–γ40%, Mg–γ30% et Mg–γ20%.

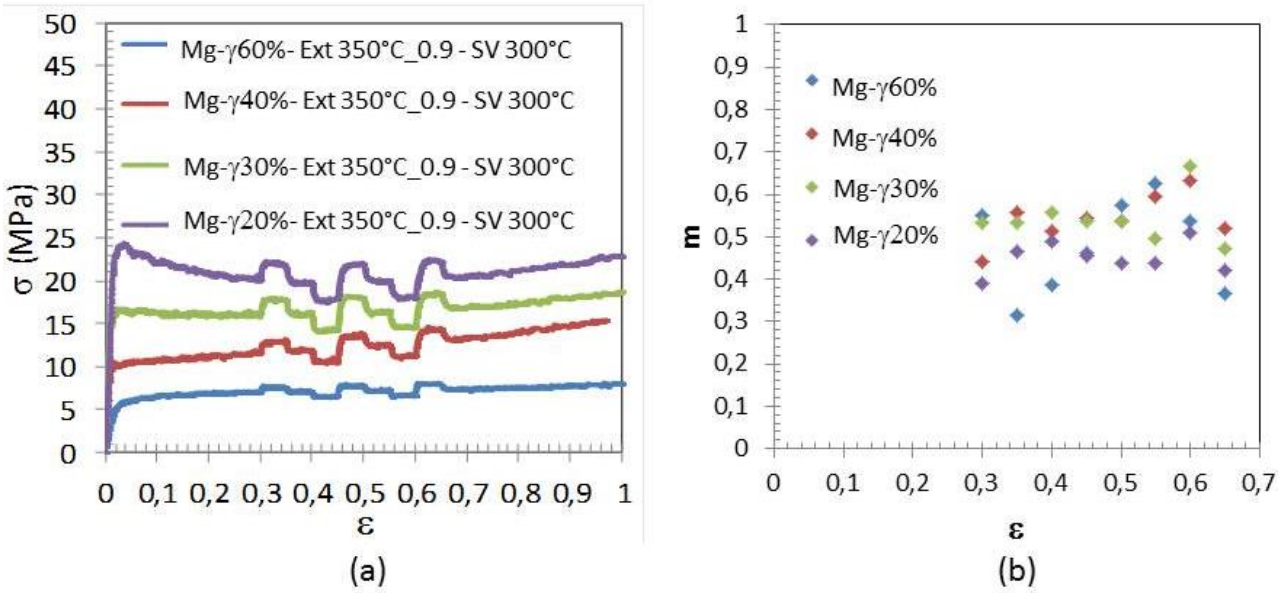


Figure B.19 : a) Courbe contrainte - déformation avec saut de vitesse (2 10^{-4} s^{-1} à 3 10^{-4} s^{-1}) sur le plateau de déformation entre ε = 0.3 et ε = 0.7. b) Exposants de contrainte en fonction de la déformation mesurés pour les composites : Mg–γ60%, Mg–γ40%, Mg–γ30%, Mg–γ20%.

Les valeurs de *m* mesurées sont entre 0.3 et 0.6. Ces valeurs de *m* peuvent laisser penser à une forte contribution du glissement aux joints de grains (GJG), qui ne peut pas être vraie dans ce cas dans la mesure où une déformation par GJG aurait dû conduire à des grains propres exempts de dislocations. Les observations préliminaires réalisées par MET montre que les grains de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$ sont propres, et les grains Mg présentent une densité de dislocations importante. La grande dispersion de la valeur *m* montre qu'il y a un ensemble de mécanismes participant simultanément à la déformation des composites extrudés. Le comportement mécanique et l'identification des mécanismes responsables de la déformation des composites extrudés restent à investiguer.

[1] H. Takakura, C. P. Gomez, A. Yamamoto, M. D. Boissieu et A. P. Tsai, «Atomic structure of the binary icosahedral Yb–Cd quasicrystal» *Nature Materials*, vol. 6, 2007.

[2] F. C. Frank et J. S. Kasper, «Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings: I. Definitions and Basic Principles» *Acta Cryst.*, vol. 11, p. 184, 1958.

[3] A. K. Sinha, «Topologically close-packed structures of transition metal alloys », Progress in Materials Science, vol. 15, n° 2, p. 81–185, 1972.

[4] P.Villars et K. Cenzual, «Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM)» ASM International, Materials Park, Ohio, USA, Release 2009/10.

[5] M. Conrad, B. Harbrecht, T. Weber , D. Y. Jung et W. Steurer, «Large, larger, largest a family of cluster-based tantalum copper aluminides with giant unit cells» *Acta Crystallogr B*, vol. 65, p. 318 - 325, 2009.

[6] G. Kreiner, «The Nature of Laves Phases» Max- Planck-Institut. http://www.cpfs.mpg.de/web/forschung/forschproj/lavph/default.aspx?action=PrintView .

[7] J. Dixmier, «Structure of the amorphous metallic alloys» *Journal de Physique C*, vol. 35, pp. 4-11, 1974.

[8] T. Fukunaga, K. Itoh, T. Otomo, K. Mori, M. Sugiya, M. Hasegawa, A. Hirata, Y. Hirotsu et A.C. Hannon, «Voronoi analysis of the structure of Cu–Zr and Ni–Zr metallic glasses», *Intermetallics*, vol. 14, n°8–9, pp. 893-897, August–September 2006.

[9] F. C. Frank, «Supercooling of Liquids» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 215, n°1120, p. 43-46, 1952.

[10] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, M. Ronchetti, «Bond-orientational order in liquids and glasses» *Physical Review B*, vol. 28, p. 784–805, 1983.

[11] N. Jakse, O. L. Bacq et A. Pasturel, «Ab Initio Molecular-Dynamics Simulations of Short-Range Order in Liquid Al80Mn20 and Al80Ni20 Alloys» *Physical Review. Letter*, vol. 93, n°207801, 2004.

[12] Y. Q. Cheng, E. Ma et H. W. Sheng, «Atomic Level Structure in Multicomponent Bulk Metallic Glass» *Physical Review Letter*, vol. 102, n°245501, 2009.

[13] M. Maret, F. Lançon et L. Billard, «Bond-orientational order in liquid aluminium80 transition metal 20 alloys» *J. Phys. I (France)*, vol. 3, n°1873, 1993.

[14] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent et D.M. Herlach, «Icosahedral Short-Range Order in Deeply Undercooled Metallic Melts» *Physical Review Letter*, vol. 89, n°075507, 2002.

[15] F. C. Frank et J. S. Kasper, «Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. II. Analysis and Classification of Representative Structures» *Acta Cryst.*, vol. 12, n°483, 1959.

[16] M.-X. Zhang, H. Huang, K. Spencer et Y.-N. Shi, «Nanomechanics of Mg–Al intermetallic compounds» *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, p. 2118-2122, 2010.

[17] J. M. Dubois, Esther B. Ferre et M. Feuerbacher, «Introduction to the Science of Complex Metallic Alloy» *Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications, pub. WILEY-VCH, vol.12, n° 69469, 2011.*

[18] F. Spaepen, «A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses» *Acta Metall.*, vol. 25, p. 407, 1977.

[19] J. Schroers et W. L. Johnson, «Ductile Bulk Metallic Glass» Physical Review Letters 93, n°255506, 2004.

[20] P. M. Hazzledine et P. Pirouz, «Synchroshear transformations in Laves phases» *Scripta Metall. Mater.*, vol. 28, n°1277, 1993.

[21] K.S. Kumar, P.M. Hazzledine , «Polytypic transformations in Laves phases» *Intermetallics*, vol. 12, p. 763–770, 2004.

[22] A.V. Kazantzis, M. Aindow, I.P. Jones , G.K. Triantafyllidis et J.Th.M. De Hosson , «The mechanical properties and the deformation microstructures of the C15 Laves phase Cr2Nb at high temperatures» *Acta Materialia*, vol. 55, p. 1873–1884, 2007 .

[23] J. D. Livingston et E. L. Hall , «Room-temperature deformation in a Laves phase» *J. Mater. Res.*, vol. 5, n°1, 1990.

[24] Z.Q. Yang, M.F. Chisholm, B. Yang, X.L. Ma, Y.J. Wang, M.J. Zhuo et S.J. Pennycook, «Role of crystal defects on brittleness of C15 Cr2Nb Laves phase,» *Acta Materialia*, vol. 60, p. 2637–2646, 2012.

[25] M.Wollgarten, M.Beys, K.Urban, H.Lieberz et U.Koster, «Direct Evidence for Plastic Deformation of Quasicrystals by Means of a Dislocation Mechanism» *Physical Review Letters*, vol. 71, n°4, p. 549-552, 1993.

[26] J. Bonneville, D. Caillard et P. Guyot, «Dislocations and Plasticity of Icosahedral Quasicrystals» *Dislocations in Solids, Edited by J. P. Hirth, a tribute to F.R.N Nabarro, Noth-Holland* ,vol. 14, p. 251, 2008.

[27] A. Szallas et A. Jagannathan, «Phason Disorder Effects in the Penrose Tiling Antiferromagnet», *Z. Kristallogr.* vol. 224, p. 45–48, 2009.

[28] M. Texier, A. Joulain, J. Bonneville, L. Thilly et J. Rabier, «Al-Pd-Mn icosahedral quasicrystal: deformation mechanisms in the brittle domain» *Philosophical Magazine,* vol. 87, n°10, p. 1497–1511, 2007.

[29] J. Lu, G. Ravichandran et W.L. Johnson, «Deformation behavior of the Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10Be22.5 bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures» *Acta Materialia,* vol. 51, n°12, p. 3429-3443, 2003.

[30] E. Giacometti , P. Guyot , N. Baluc et J. Bonneville, « Plastic behaviour of icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystals: experiment and modelling», *Mater. Sc. Eng. A,* vol. 429-433, p. 319-321, 2001.

[31] L. Machon et G. Sauthoff, «Deformation behaviour of Al-containing Cl4 Laves phase alloys» *Intermetallics,* vol. 4, p. 469-481, 1996.

[32] P. Guyot et G. Canova , «The plasticity of icosahedral Quasicrystals» *Philos Mag A,* vol. 79, n°2815, 1999.

[33] M. Feuerbacher , P. Schall, Y. Estrin et Y. Brechet, «A constitutive model for quasicrystal plasticity» *Philos Mag Lett,* vol. 81, n°473, 2001.

[34] P. Guyot, «Plasticity of quasicrystals and of bulk metallic glasses: An analogy» *Intermetallics,* vol. 18, n°10, p. 1925-1929, 2010.

[35] R.Mikulla, J. Roth, H.R. Trebin, C. Janot et M. Rosseri, *Proc. of the 5th Int. Conf. on Quasicrystals. World Scientific, Singapore,* p. 298, 1995.

[36] M. Bletry, P. Guyot, J.J. Blandin et J.L. Soubeyroux, «Free volume model: High-temperature deformation of a Zr-based bulk metallic glass» *Acta Materialia,* vol. 54, n°5, pp. 1257-1263, 2006.

[37] M. Bletry, P. Guyot, Y. Bréchet, J.J. Blandin et J.L. Soubeyroux, «Transient regimes during high-temperature deformation of a bulk metallic glass: A free volume approach» *Acta Materialia,* vol. 55, n°18, pp. 6331-6337, 2007.

[38] S. Korte et W. J. Clegg, «Studying Plasticity in Hard and Soft Nb–Co Intermetallics» *Advanced Engineering Materials,* vol. 14, p. 991, 2012.

[39] J. R. Greer et J. Th.M. De Hosson, «Plasticity in small-sized metallic systems: Intrinsic versus extrinsic size effect» *Prog. Mater. Sci.,* vol. 01, n°005, p. 2011.

[40] A. Mortensen et J. Llorca, «Metal Matrix Composites» *Annu. Rev. Mater. Res.,* vol. 40, p. 243–70, 2010.

[41] P. Tixador et Y. Brunet, «Supraconducteurs - Structure et comportement des fils», *Techniques de l'Ingénieur,* 2004.

[42] P. Forderhase, K. McAlea et R. Booth, «The development of a SLS® composite material» *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium, The University of Texas at Austin,* p. 287–297, 1995.

[43] S. Kenzari, D. Bonina, J.M. Dubois et V. Fournée, «Quasicrystal–polymer composites for selective laser sintering technology» *Materials and Design ,* vol. 35, p. 691–695, 2012.

[44] T. El Kabir , A. Joulain, V. Gauthier, S. Dubois, J. Bonneville et S. Bertheau, «Hot isostatic pressing synthesis and mechanical properties of Al/Al-Cu-Fe composite materials» *Jornal of materials research ,* vol. 23, n°4, pp. 904-910, 2008.

[45] A. Volland, J. Ragani, Y. Liu, S. Gravier, M. Suéry et J.J. Blandin, «Design of multi materials combining crystalline and amorphous metallic alloys,» *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 536, p. S143– S147, 2012.

[46] H. Bei, G. M. Pharr et E. P. George, «A review of directionally solidified intermetallic composites for high-temperature structural applications» *J. Mat. Sci.,* vol. 39, p. 3975 – 3984, 2004.

[47] W. S. Wołczyński, «Lamella / Rod Transformation as described by the Criterion of Minimum Entropy Production» *Int. Center for Applied Thermodynamics (ICAT),* vol. 13, n°2, p. 35-42, 2010.

[48] D. M. Shah, D. L. Anton, D. P. Pope et S. Chin, «A In-situ refractory intermetallic-based composites» *Materials Science and Engineering A,* vol. 192/193, p. 658-672, 1995.

[49] R. M. Aikin, «The Mechanical Properties of In-Situ Composites,» *J. JOM,* vol. 49, n°8, p. 35-39, 1997.

[50] M. Taya, «Strengthening Mechanisms of Metal Matrix Composites» *Mater. Trans. Jim.,* vol. 32, p. 1, 1991.

[51] R. Le Hazif, «Propriétés mécaniques des alliages biphasés» *in Dislocations et déformation plastique: école d'été d'Yravals, Les éditions de physique,* p. 327-343, 3-14 septembre 1979.

[52] N. Ramakrishnan, «An analytical study on strengthenig of particulate reinforced metal matrix composites» *Acta. mater.*, vol. 44, n°1, p. 69-11, 1996.

[53] D.R. Johnson, X.F. Chen, B.F. Oliver, R.D. Noebe et J.D. Whittenberger, «Directional solidification and mechanical properties of NiAl NiAlTa alloys» *Intermetallics*, vol. 3, n°2, p. 141-152, 1995.

[54] B. Zeumer, W. Wunnike-Sanders et G. Sauthoff, «Mechanicll properties and high-temperature deformation behaviour of particle-strengthened NiAl alloys», *Materials Science and Engineering A*, vol. 192–193, n°2, p. 817-823, 1995.

[55] D.J. Thoma, F. Chu, P. Peralta, P.G. Kotula, K.C. Chen et T.E. Mitchell, «Elastic and mechanical properties of Nb(Cr, V)2 C15 Laves phases», *Materials Science and Engineering* A, vol. 239–240, p. 251–259, 1997.

[56] M. Yoshida et T. Takasugi, «Phase relation and microstructure of Nb-Cr-V and Nb-Cr-Mo alloy systems» *Materials Science and Engineering A*, vol. 224, p. 69-76, 1997.

[57] K. S. Kumar, L. Pang, C. T. Liu, J. Horton et E. A. Kenik, «Structural stabiliity of the Laves phase Cr2Ta in a two-phase Cr-Cr2Ta alloy» *Acta Mater.*, vol. 48, p. 911-923, 2000.

[58] Y.H. He , P.K. Liaw, Y. Lu , C.T. Liu, L. Heatherly et E.P. George, «Effects of processing on the microstructure and mechanical behavior of binary Cr–Ta alloys», *Materials Science and Engineering* A, vol. 329–331, p. 696–702, 2002.

[59] D. R. Johnson, «Intermetallic-based composites», *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, p. 249–253, 1999.

[60] J. Daniel Whittenberger, R. D. Noebe, D. R. Johnson et B. F. Oliver, «Compressive and tensile creep of a directionally solidified NiAl-14.5(at %)Ta alloy», *Intermetallics*, vol. 5, p. 173-183, 1997.

[61] S. Milenkovic et Martin Palm, «Microstructure and mechanical properties of directionally solidified Fe–Al–Nb eutectic», *Intermetallics*, vol. 16, p. 1212–1218, 2008.

[62] P. Caron, «A propos des superalliages à base de Nickel,» *HDR Université Paris-Sud XI*, 2005.

[63] R. Rettig, A. Heckl et R. F. Singer, «Modeling of Precipitation Kinetics of TCP-Phases in Single Crystal Nickel-Base Superalloys», *Advanced Materials Research*, vol. 278, p. 180-185, 2011.

[64] G. Sauthoff, «Intermetallic phases - Materials developments and prospects», *Z. Metalkunde, vol. 80*, p. 337, mai 1989.

[65] S. Scudino, P. Donnadieu , K.B. Surreddi , K. Nikolowski, M. Stoica et J. Eckert, «Microstructure and mechanical properties of Laves phase-reinforced FeZrCr alloys», *Intermetallics*, vol. 17, n°7, p. 532-539, 2009.

[66] D. Barbier , M.X. Huang et O. Bouaziz, «A novel eutectic Fe-15 wt.% Ti alloy with an ultrafine lamellar structure for high temperature applications», *Intermetallics*, vol. 35, p. 41-44, 2013.

[67] J.-O. Nilsson , A. H. Stigenberg et P. Liu, «Isothermal Formation of Quasicrystalline Precipitates and Their Effect on Strength in a 12Cr-9Ni-4Mo Maraging Stainless Steel», *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25A, n°2233, 1994.

[68] P. Liu, A. H. Stigenberg et J.-O. Nilsson, «Quasicrystalline and crystalline precipitation during isothermal tempering in, a 12Cr-9Ni~4Mo maraging stainless steel», *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, n°7, p. 2881-2890, 1995.

[69] J. Youn Lee, H. Kyu Lim, D. Hyung Kim, W. Tae Kim et D. Hyang Kim, «Effect of volume fraction of qusicrystal on the mechanical properties of quasicrystal-reinforced Mg–Zn–Y alloys», *Materials Science and Engineering A*, vol. 449–451, p. 987–990, 2007.

[70] A. Singh, M. Nakamura, M. Watanabe, A. Kato et A.P. Tsai, «Quasicrystal strengthened Mg–Zn–Y alloys by extrusion», *Scripta Materialia*, vol. 49, p. 417–422, 2003.

[71] G. Laplanche, A. Joulain, J. Bonneville, V. Gauthier-Brunet et S. Dubois , «Synthesis and brittle-to-ductile transition of the ω–Al0.7Cu0.2Fe0.1 tetragonal phase», *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, n°16-17, p. 4515-4518, 2010.

[72] G. Laplanche, A. Joulain, J. Bonneville, R. Schaller et T. El Kabir, «Microstructures and mechanical properties of Al-base composite materials reinforced by Al–Cu–Fe particles», *J. All. and Comp.*, vol. 493, n°1-2, p. 453-460, 2010.

[73] S. Scudino, K. B. Surreddi, S. Sager, M. Sakaliyska, J. S. Kim, W. Löser et J. Eckert, «Production and mechanical properties of metallic glass-reinforced Al-based metal matrix composites», *J. Mater. Sci.*, vol. 43, p. 4518–4526, 2008.

[74] S. Scudino, G. Liu, M. Sakaliyska, K.B. Surreddi et J. Eckert, «Powder metallurgy of Al-based metal matrix composites reinforced with b-Al3Mg2 intermetallic particles: Analysis and modeling of mechanical properties», *Acta Materialia*, vol. 57, p. 4529–4538, 2009.

[75] K. C. Chen, F. Chu, P. G. Kotula et D. Thoma, «HfCo2 Laves phase intermetallics—part II: elastic and mechanical properties as a function of composition», *Intermetallics*, vol. 9, p. 785–798, 2001.

[76] C. C. Hays, C. P. Kim et W. L. Johnson , «Microstructure Controlled Shear Band Pattern Formation and Enhanced Plasticity of Bulk Metallic Glasses Containing in situ Formed Ductile Phase Dendrite Dispersions», *Physical Review Letters*, vol. 84, n°13, 2000.

[77] J. Eckert, J. Das, S. Pauly et C. Duhamel, «Mechanical properties of bulk metallic glasses and composites», *J. Mater. Res.*, vol. 22, n°2, 2007.

[78] J. Eckert, U. Kühn, J. Das, S. Scudino et N. Radtke, «Nanostructured composite materials with improved deformation behavior», *Adv. Eng. Mater.*, vol. 7, n°587, 2005.

[79] D. G. Pan, H. F. Zhang, A. M. Wang et Z. Q. Hu, «Enhanced plasticity in Mg-based bulk metallic glass composite reinforced with ductile Nb particles», *Applied Physics Letters*, vol. 89, n°261904, 2006.

[80] R.L. Edgar, «Magnesium Alloys and their Applications», *Global Overview on Demand and Applications for Magnesium Alloys, K.U. Kainer*, p. 3, 2000.

[81] C. Blawert, N. Hort et K.U. Kainer, «Automotive applications of magnesium and its alloys», *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 57, n°4, p. 397-408, 2004.

[82] M. Easton, A. Beer, M. Barnett, C. Davies, G. Dunlop, Y. Durandet, S. Blacket, T. Hilditch et P. Beggs, «Magnesium Alloy Applications in Automotive Structures, Magnesium for Automotive Applications», J. *JOM*, vol. 60, n°11, 2008.

[83] Z. Yang, J.P. Li, J.X. Zhang, G.W. Lorimer et J. Robson, «Review on Research and developement of Magnesium alloys», *Acta Metall. Sin.*, vol. 21, n°5, p. 313-328, 2008.

[84] B.L. Mordike et T. Ebert, «Magnesium Properties - applications - potential», *Materials Science and Engineering A*, vol. 302, p. 37–45, 2001.

[85] C.H Cáceres et D.M Rovera, «Solid solution strengthening in concentrated Mg–Al alloys», *Journal of Light Metals*, vol. 1, n°3, p. 151–156, 2001.

[86] L. Y. Wei, G. Dunlop et H. Westengen, «Precipitation Hardening of Mg-Zn and Mg-Zn-RE Alloys», *Metallurgical and Materails Transactions A*, vol. 26, p. 1705, 1995.

[87] «Elektron WE 54 data sheet 466 Magnesium electron UK». http://www.magnesium-elektron.com/data/downloads/DS466WE541.pdf .

[88] M.T. Perez-Prado, J.A. del Valle et O.A. Ruano, «Achieving high strength in commercial Mg cast alloys through large strain rolling», *Materials Letters*, vol. 59, p. 3299 – 3303, 2005.

[89] K. Kubota, M. Mabuchi et K. Higashi, «Review Processing and mechanical properties of fine-grained magnesium alloys», *Journal of Materials Science*, vol. 34, p. 2255 – 2262, 1999.

[90] M. O. Pekguleryuz et A. Arslan Kaya, «Creep Resistant Magnesium Alloys for Powertrain Applications», *Magnesium:Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications, Edited by K.U. Kainer, WILEY-VCH*, 2004.

[91] B. L. Mordike, «Creep-resistant magnesium alloys», *Materials Science and Engineering, Edited by K.U. Kainer, WILEY-VCH*, vol. 324, p. 103–112, 2002.

[92] K. M. Asl, «Improving the Properties of Magnesium Alloys for High Temperature Applications», *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties*, Ed. *by Frank Czerwinski*, vol. 12, p. 265.

[93] D. J. Lloyd, «Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites», *International Materials Reviews*, vol. 39, n°1, 1994.

[94] A. Luo, «processing, microstructure, and mechanical behavior of cast magnesium metal matrix composites», *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 26, n°2445, 1995.

[95] H. Z. Ye et X. Y. Liu, «Review of recent studies in magnesium matrix composites», *Journal of Materials Science*, vol. 39, p. 6153 – 6171, 2004.

[96] H. Ferkel et B.L. Mordike , «Magnesium strengthened by SiC nanoparticles», *Materials Science and Engineering* A, vol. 298, p. 193–199, 2001.

[97] M. Zheng , K. Wu et C.Yao, «Effect of interfacial reaction on mechanical behavior of SiCw/AZ91 magnesium matrix composites», *Materials Science and Engineering A*, vol. 318, p. 50–56, 2001.

[98] W. G. Wang, K. Matsugi, H. Fukushima et G. Sasaki, «Interfacial Reaction in AZ91D Magnesium Alloy Matrix Composite Reinforced with Aluminum Borate Whisker», *Materials Transactions*, vol. 48, n°7, p.

1948 -1954, 2007.

[99] A. Singh, H. Somekawa et T. Mukai, «Compressive strength and yield asymmetry in extruded Mg–Zn–Ho alloys containing quasicrystal phase», *Scripta Materialia,* vol. 56, p. 935–938, 2007.

[100] D.H. Bae , S.H. Kim, D.H. Kim et W.T. Kim , «Deformation behavior of Mg–Zn–Y alloys reinforced by icosahedral quasicrystalline particles», *Acta Materialia,* vol. 50, p. 2343–2356, 2002.

[101] A. Singh, M. Watanabe , A. Kato et A. P. Tsai, «Strengthening effects of icosahedral phase in magnesium alloys», *Philosophical Magazine*, vol. 86, n°6-8, 2006.

[102] D.H. Bae, M.H. Lee, K.T. Kim, W.T. Kim et D.H. Kim, «Application of quasicrystalline particles as a strengthening phase in Mg–Zn–Y alloys», *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 342, p. 445–450, 2002.

[103] H. Somekawa, A. Singh et T.i Mukai, «High fracture toughness of extruded Mg–Zn–Y alloy by the synergistic effect of grain refinement and dispersion of quasicrystalline phase», *Scripta Materialia,* vol. 56, p. 1091–1094, 2007.

[104] N. Stoloff, «Composite strengthening, Chapter. III. in Alloy and Microstructural Design», *Academic Press. Inc., UK*, p. 441, 1977.

[105] «Pandat- Phase Diagram Calculation Engine for Multicomponent Systems», *CompuTherm LLC, 437 s. Yellowstone DR.,Suite 217, Madison, Wisconsin, USA*, 2000. http://www.computherm.com.

[106] H.L. Su, M. Harmelin, P. Donnadieu, C. Baetzner, H.J. Seifert, H.L. Lukas, G. Effenberg et F. Aldinger, «Experimental investigation of the Mg-Al phase diagram from 47 to 63 at.% Al», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 247, n°1-2, p. 57–65, 1997.

[107] Y.P. Ren, G.W. Qin, S. Li, Y. Guo, X.L. Shu, L.B. Dong, H.H. Liu et B. Zhang, «Re-determination of γ/(γ + α-Mg) phase boundary and experimental evidence of R intermetallic compound existing at lower temperatures in the Mg–Al binary system», *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 540, p. 210–214, 2012.

[108] D. M. Nave, «Eutectic solidification in hypoeutectic Mg-Al alloys», PhD Thesis, School of Engineering, The University of Queensland, 2001.

[109] S. Guldberg et N. Ryum, «Microstructure and crystallographic orientation relationship in directionally solidified Mg–Mg17Al12-eutectic», *Materials Science and Engineering,* vol. A289, p. 143–150, 2000.

[110] S. Samson, «The Crystal Structure of the Phase β-Mg2Al3», *Acta Crystallogr.*, vol. 19, p. 401–413, 1965.

[111] M. Feuerbacher *et al*., «The Samson phase, β-Mg2Al3, revisited», Z. Kristallogr, vol. 222, p. 259–288, 2007.

[112] S. Samson et E.K. Gordon, «The Crystal Structure of ε-Mg23Al30», *Acta Crystallogr. B,* vol. 24, p. 1004-1013, 1968.

[113] D. Duly, «Etude de la précipitation discontinue dans les alliages Mg-Al», Thèse de doctorat en Sciences et Génie des matériaux, Grenoble, INPG, 1992.

[114] J. Ragani , P. Donnadieu , C. Tassin et J.J. Blandin, «High-temperature deformation of the gamma-$Mg_{17}Al_{12}$ complex metallic alloy», *Scripta Materialia,* vol. 65, n°3, p. 253-256, 2011.

[115] M. Soo Yoo, J. Joong Kim, K. S Shin et N. J. Kim, «Effect of Second Phases on the High Temperature Mechanical Properties of Squeeze Cast Mg-Al Alloys», *Magnesium Technology,* 2002.

[116] G. Lesoult, «Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration à la genèse des microstructures», *Traité des Matériaux : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes,* vol. 5, 2010.

[117] M. Ganesan, D. Dye et P. D. Lee, «A technique for characterizing microsegregation in multicomponent alloys and its application to single-crystal superalloy castings», *Metallurgical and materials transaction A,* vol. 36, n°2191, 2005.

[118] E.F. Rauch et M. Véron, «Coupled microstructural observations and local texture measurements with an automated crystallographic orientation mapping tool attached to a TEM.», *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik,* vol. 36, p. 552–556, 2005.

[119] M. M. Avedesian et H. Baker, Magnesium and Magnesium Alloys, p. 263: *ASM International,* 1999 .

[120] «Electrical Conductivity & Resistivity for Magnesium & Magnesium Alloys», NDT Resource Centre. http://www.ndt-ed.org/GeneralResources/MaterialProperties/ET/ET_matlprop_Magnesium.htm .

[121] S. Park, S. Hong et C. Lee, «Activation mode dependent {10-12} twinning characteristics in a polycrystalline magnesium alloy», *Scripta Materalia,* vol. 62, p. 202-205, 2010.

[122] M. Gharghouri, G. Weatherly, J. Embury et J. Root, «Study of the mechanical properties of Mg-7.7 at.% Al by *in situ* neutron diffraction», *Phil. Mag.,* vol. A79, p. 1671-1695, 1999.

[123] N. Stanford, J. Geng, Y.B. Chun, C.H.J. Davies, J.F. Nie et M.R. Barnett, «Effect of plate-shaped particle distributions on the deformation behaviour of magnesium alloy AZ91 in tension and compression», *Acta Materialia,* vol. 60, p. 218–228, 2012.

[124] U. Kuhn, J. Eckert, N. Mattern et L. Schultz, «ZrNbCuNiAl bulk metallic glass matrix composites containing dendritic bcc phase precipitates,» *Appl. Phys.Lett.,* vol. 80, p. 2478, 2002.

[125] D.C. Hofmann, J.Y. Suh, A. Wiest, M.L. Lind, M.D. Demetriou et W.L. Johnson, «Development of tough, low-density titanium-based bulk metallic glass matrix composites with tensile ductility», *Proc. Natl. Acad. Sci. USA,* vol. 105, p. 20136, 2008.

[126] H. Choi-Yim, R.D. Conner et W.L. Johnson, «In situ composite formation in the Ni–(Cu)–Ti–Zr–Si system», *Scripta Mater.,* vol. 53, p. 1467, 2005.

[127] X. Hu, S.C. Ng, Y.P. Feng et Y. Li, «Glass forming ability and in-situ composite formation in Pd», *Acta Mater,* vol. 51, p. 561, 2003.

[128] H. Ma, J. Xu et E. Ma, «Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and high strength», *Appl. Phys. Lett.,* vol. 83, p. 2793, 2003.

[129] S.F. Guo, L. Liu, N. Lia et Y. Li, «Fe-based bulk metallic glass matrix composite with large plasticity», *Scripta Materialia,* vol. 62, p. 329–332, 2010.

[130] J.W. Qiao, E.W.Huang , G.Y.Wang, H.J.Yang, W.Liang , Y.Zhang et P.K.Liaw, «Characteristic of improved fatigue performance for Zr-based bulk metallic glass matrix composites», *Materials Science and Engineering,* vol. A563, p. 101–105, 2013.

[131] A. Kiełbus , T. Rzychoń et R. Cibis, «Microstructure of AM50 die casting magnesium alloy», *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering,* vol. 18, n°1-2, p. 135, 2006.

[132] A. Chapuis et J. H. Driver, «Temperature dependency of slip and twinning in plane strain compressed magnesium single crystals», *Acta Materialia,* vol. 59, p. 1986–1994, 2011.

[133] E. Cerri, P. Leo et P.P. De Marco, «Hot compression behavior of the AZ91 magnesium alloy produced by high pressure die casting», *Journal of Materials Processing Technology,* vol. 189, p. 97–106, 2007.

[134] X. Ma, W. Zeng, F. Tian, Y. Zhou et Y. Sun, «Optimization of hot process parameters of Ti–6.7Al–2Sn–2.2Zr–2.1Mo–1W–0.2Si alloy with lamellar starting microstructure based on the processing map», *Materials Science and Engineering A,* vol. 545, p. 132-138, 2012.

[135] Z.C. Sun, H. Yang, G.J. Han et X.G. Fan, «A numerical model based on internal-state-variable method for the microstructure evolution during hot-working process of TA15 titanium alloy», *Materials Science and Engineering: A,* vol. 527, n°15, p. 3464-3471, 2010.

[136] U. Hofmann et W. Blum, «Microstructural evolution during high temperature deformation of lamellar Ti48Al–2Nb–2Cr», *Intermetallics,* vol. 7, p. 351-361, 1999.

[137] H. Somekawa , H. Watanabe , T. Mukai et K. Higashi, «Low temperature diffusion bonding in a superplastic AZ31 magnesium alloy», *Scripta Materialia,* vol. 48, p. 1249–1254, 2003.

[138] H. Somekawa, K. Hirai, H. Watanabe, Y. Takigawa et K. Higashi, «Dislocation creep behavior in Mg–Al–Zn alloys», *Materials Science and Engineering A,* vol. 407, pp. 53-61, 2005.

[139] R. Boissiere, «Effet de la température sur les capacités de mise en forme d'alliages de magnésium corroyés», Thèse de doctorat à INP Grenoble , 2008.

[140] S. Spigarelli, O.A. Ruano, M. El Mehtedi et J.A. del Valle, «High temperature deformation and microstructural instability in AZ31 magnesium alloy», *Materials Science and Engineering: A,* vol. 570, p. 135-148, 2013.

[141] O. D. Sherby et P.M. Burke, «Mechanical behavior of crystalline solids at elevated temperature», *Prog. Mater. Sci.,* vol. 13, n°325, 1968.

[142] A. P. Tsai, A. Niikura, A. Inoue, T. Masumoto, Y.Nishita, K. Tsuda et M. Tanaka., «Highly ordered structure of icosahedral quasicrystals in Zn-Mg-RE (RE ≡ rare earth metals) systems», *Phil Mag Lett,* vol. 70, n°3, p. 169-175, 1994.

[143] S. Ohhashi, K. Suzuki, A.P. Tsai et A. Kato., «Phase formation and stability of quasicrystal/alpha-Mg interfaces in the Mg-Cd-Yb system», Submitted to *Acta Materialia.*

[144] H. Liu, J. Liu et L. O. C. Luo, «On the multiple orientation relationship of the Mg-$Mg_{17}Al_{12}$ precipitation system», *J. Appl. Cryst.,* vol. 45, p. 224–233, 2012.

[145] «Mesure 4 pointes», http://fr.wikipedia.org/wiki/Mesure_4_pointes.

Composites eutectiques et hypo-eutectiques Mg-γ$Mg_{17}Al_{12}$: microstructures et comportement mécanique à l'ambiante et à chaud

Résumé

A la composition Mg-31 at.% Al, le système Magnésium-Aluminium présente un eutectique dont la microstructure est formée d'une matrice de phase métallique complexe γ–$Mg_{17}Al_{12}$ et de fibres de Magnésium. Au cours de la thèse, une série d'alliages Mg-Al eutectiques et hypo-eutectiques a été élaborée par solidification afin d'obtenir des composites *in situ* à différentes fractions volumiques de phase complexe. Ces alliages constituent un type nouveau de composites à phases métalliques complexes. L'étude du comportement mécanique à l'ambiante révèle la possibilité d'une plasticité de ces composites même pour des fractions volumiques élevées de phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$, phase très dure mais fragile à l'état massif. A chaud (250°C-350°C), pour tous les composites, le comportement en compression est caractérisé par un pic de contrainte suivi d'un adoucissement prononcé. L'étude microstructurale suggère que, à l'ambiante, la déformation plastique est possible grâce à la microstructure à fine échelle de la phase métallique complexe γ–$Mg_{17}Al_{12}$. A chaud, le comportement peut s'interpréter par des mécanismes de recristallisation dynamique et de glissements aux joints de grains.

Mots Clés : alliages composites Mg, phases métalliques complexes, comportement mécanique, mécanismes de déformation.

Mg-γMg17Al12 eutectic and hypoeutectic composites: microstructures and mechanical behavior at ambient and high temperature

Abstract

For a 31 at.% Al content, the Mg-Al system shows a eutectic mixture formed by Mg fibers embedded in a matrix of a complex metallic phase, the γ–$Mg_{17}Al_{12}$ phase. During the thesis, eutectic and hypoeutectic Mg-Al alloys have been prepared by solidification to obtain *in situ* composites with various volume fractions of complex phases. These alloys appear as a new kind of composites containing complex metallic phases. The mechanical behaviour at room temperature shows that plasticity is possible even for high volume fraction of the γ–$Mg_{17}Al_{12}$ phase, a phase which is very hard but brittle at room temperature. At high temperature (250°C-350°C), for all composites, compression tests exhibit a stress peak followed by a pronounced softening. Microstructural studies suggest that the room temperature plasticity is related to the fine scale microstructure of the complex metallic phase γ–$Mg_{17}Al_{12}$. At high temperature, the mechanical behavior results preferentially from dynamic recrystallisation and grain boundary sliding

Keywords: Mg-based composites, complex metallic alloys, mechanical behavior, deformation mechanisms.