



HAL
open science

Élaboration de composites base magnésium pour des applications d'allègement de structures et de protection balistique dans le secteur des transports

Mathieu Mondet

► To cite this version:

Mathieu Mondet. Élaboration de composites base magnésium pour des applications d'allègement de structures et de protection balistique dans le secteur des transports. Matériaux. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0043 . tel-01757306

HAL Id: tel-01757306

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01757306>

Submitted on 3 Jul 2019

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THESE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Science des Matériaux et Métallurgie

Présentée par :

Mathieu MONDET

Elaboration de composites base magnésium pour des applications d'allègement de structures et de protection balistique dans le secteur des transports

Thèse soutenue publiquement le 11/04/2017 à Metz devant le jury composé de :

| | | |
|---------------------|---|-----------------------|
| Ghislaine BERTRAND | Professeur des universités, INP-CIRIMAT, Toulouse | Rapporteur |
| Damien FABREGUE | Professeur des universités, INSA, Lyon | Rapporteur |
| Yves BIENVENU | Professeur honoraire, MINES ParisTech, Paris | Examineur |
| Sophie LE GALLET | Maître de conférences, UB-ICB, Dijon | Examineur |
| Elodie BARRAUD | Attaché de recherche, ISL, Saint-Louis | Examineur |
| Sébastien LEMONNIER | Attaché de recherche, ISL, Saint-Louis | Examineur |
| Nathalie ALLAIN | Professeur des universités, UL-LEM3, Metz | Co-directeur de thèse |
| Thierry GROSDIDIER | Professeur des universités, UL-LEM3, Metz | Directeur de thèse |
| Dominique DALOZ | Professeur des universités, UL-IJL, Nancy | Invité |

*« Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs
n'a jamais tenté d'innover. »*

Albert EINSTEIN

Physicien allemand, 1879-1955

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de deux laboratoires : l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL) et le Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3) de l'Université de Lorraine. Je remercie leur direction respective pour le très bon accueil qu'elles m'ont réservé.

Je remercie également Monsieur Laszlo TOTH pour avoir permis de prolonger de 3 mois cette thèse et ainsi terminer ces travaux dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier Madame Ghislaine BERTRAND et Monsieur Damien FABREGUE pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi que Madame Sophie LE GALLET et Monsieur Yves BIENVENU en leur qualité d'examineurs. Je remercie également Monsieur Dominique DALOZ pour avoir accepté notre invitation à venir compléter ce jury de qualité.

Je prends un temps particulier pour remercier mon directeur de thèse Thierry GROSDIDIER pour son grand investissement dans ces travaux, sa qualité de pédagogue et son humeur toujours joviale. J'ai beaucoup appris à ses côtés et j'ai eu un grand plaisir à travailler et à échanger avec lui.

Un grand merci également à ma co-directrice de thèse Nathalie ALLAIN qui a su apporter un esprit scientifique complémentaire à celui de Thierry. Elle a toujours été présente et à l'écoute de mes moindres tracas. J'ai eu aussi beaucoup de plaisir à travailler et à converser avec elle.

Je remercie aussi Elodie BARRAUD et Sébastien LEMONNIER qui m'ont suivi au quotidien. Merci pour leurs conseils et leur qualité d'encadrants.

J'ai passé la plus grande partie de ma thèse dans l'équipe AMT au sein de l'ISL. Je remercie l'ensemble de son personnel pour m'avoir accueilli et m'avoir assisté dans mes différents travaux. Je remercie en particulier Emmanuel SORREL pour m'avoir assisté dans l'élaboration des échantillons par SPS, Thierry BOURRE pour son aide dans la préparation métallographique des matériaux, Philippe FLORY pour ses précieuses compétences en résolution de problèmes en tout genre et Florence MOITRIER pour son appui dans les analyses microstructurales. Un grand merci également à Aurélien, Hippolyte, Jean-Charles, Florimond, Maxime S., Maxime L., Caroline G., Caroline C., Charles, Pierre, Léon et Raphaele pour leur précieux soutien moral et technique. J'ai rencontré parmi vous bien plus que des collègues. J'y ai découvert des amis avec qui j'ai partagé de très bons moments au sein et en dehors du cadre professionnel. Merci à vous !

Une grande part des travaux n'aurait pu être réalisée sans l'aide importante du personnel de l'Atelier Central de l'ISL, en particulier de Jean-Claude SCHMITT, qui a toujours répondu présent à mes multiples demandes d'usinage. Un grand merci à lui et à son équipe.

Je remercie aussi le personnel de l'équipe TMP du LEM3 pour m'avoir accueilli durant les trois derniers mois de thèse et pour m'avoir assisté sur de nombreuses analyses microstructurales. Je tiens particulièrement à remercier Julien GUYON pour m'avoir aidé dans les opérations d'analyse d'images et pour avoir enrichi cette thèse d'analyses microstructurales 3D, Jérôme SLOWENSKI pour m'avoir assisté dans les analyses EBSD et Auriane MANDRELLI pour son appui dans la dure tâche de préparation métallographique du Mg. Merci également à Marc, Pierre et Loïc avec qui j'ai passé de très bons moments et à qui je souhaite bonne chance pour la suite de leur projet respectif.

Enfin, cette thèse n'aurait pu aboutir sans le soutien constant de ma famille et de mes amis. Un soutien qui n'a jamais faibli malgré la distance. Je pense en particulier à mes parents qui m'ont donné les moyens de me construire, m'ont toujours ardemment soutenu dans mes choix et ont toujours été présents pour moi. Je pense aussi à celle qui m'a accompagné dans la vie de tous les jours. Tu as été mon plus solide pilier et ma plus belle source d'équilibre. Tu n'as jamais cessé de me supporter et de m'encourager. Tu as toujours été là pour me reconforter dans mes moments de doutes. Un très grand merci à toi, à mes parents et à tous mes proches et amis !

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Remerciements | 5 |
| Sommaire..... | 7 |
| Introduction | 11 |
| Chapitre 1 : Etat de l’art..... | 15 |
| 1 Magnésium allié et renforcé | 15 |
| 1.1 Magnésium pur : son intérêt et ses limitations | 15 |
| 1.2 Alliage de magnésium AZ91 | 18 |
| 1.3 Composites à matrice de Mg avec renforts céramiques | 26 |
| 2 Métallurgie des poudres..... | 37 |
| 2.1 Elaboration de poudres par atomisation | 37 |
| 2.2 Mise en forme de la poudre par compaction | 41 |
| 2.3 Consolidation de la préforme par frittage SPS | 43 |
| 3 Conclusion et perspectives | 51 |
| 4 Références | 52 |
| Chapitre 2 : Procédures d’élaboration et de caractérisation des pièces frittées par SPS | 63 |
| 1 Poudres employées | 63 |
| 1.1 Poudre d’alliage AZ91..... | 63 |
| 1.2 Poudre de carbure de silicium | 68 |
| 2 Elaboration des pièces frittées par SPS | 72 |
| 2.1 Frittage SPS des pièces frittées..... | 72 |
| 2.2 Usinage des pièces frittées pour leur caractérisation microstructurale et mécanique..... | 72 |
| 3 Caractérisation des poudres et des matériaux frittés..... | 75 |
| 3.1 Caractérisation physico-chimique des poudres et des matériaux frittés..... | 75 |
| 3.2 Caractérisation microstructurale des poudres et des matériaux frittés | 77 |
| 3.3 Caractérisation mécanique des matériaux frittés | 82 |
| 4 Références | 86 |

Chapitre 3 : Effet des conditions de frittage SPS sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 89

| | | |
|-----|--|-----|
| 1 | Effet de la température de frittage sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 fritté..... | 89 |
| 1.1 | Conditions d'études choisies..... | 89 |
| 1.2 | Microstructure des alliages AZ91 frittés en fonction de leur température de frittage..... | 91 |
| 1.3 | Impact des variations microstructurales sur les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 fritté sollicité en conditions quasi-statiques..... | 100 |
| 1.4 | Conclusion..... | 106 |
| 2 | Optimisation des cycles de frittage SPS avec traitements thermiques in situ..... | 108 |
| 2.1 | Microstructure de l'alliage AZ91 fritté par SPS en fonction de l'allongement du palier de frittage et de l'ajout d'une précipitation in situ..... | 109 |
| 2.2 | Propriétés mécaniques quasi-statiques de l'alliage AZ91 fritté par SPS en fonction de l'allongement du palier de frittage et de l'ajout d'une précipitation in situ..... | 113 |
| 2.3 | Conclusion..... | 116 |
| 3 | Propriétés en compression dynamique des alliages AZ91 frittés..... | 117 |
| 3.1 | Comportement mécanique du Mg sous sollicitations dynamiques..... | 117 |
| 3.2 | Effet des conditions de traitement SPS..... | 119 |
| 3.3 | Conclusion..... | 126 |
| 4 | Changement d'échelle de production des alliages AZ91 frittés..... | 127 |
| 4.1 | Microstructure et propriétés en compression quasi-statique de la pièce Ø80 frittée dans la condition P120..... | 127 |
| 4.2 | Comportement en traction de l'alliage AZ91 fritté dans la condition P120..... | 130 |
| 4.3 | Conclusion..... | 132 |
| 5 | Conclusion du chapitre 3..... | 133 |
| 6 | Références..... | 134 |

Chapitre 4 : Amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté..... 139

| | | |
|-----|--|-----|
| 1 | Manque de cohésion des alliages de Mg frittés..... | 139 |
| 1.1 | Cause potentielle..... | 139 |
| 1.2 | Solutions expérimentées dans la littérature..... | 140 |
| 2 | Rupture de la couche d'oxyde par action mécanique..... | 142 |
| 2.1 | Effet de l'augmentation de la pression de frittage et de l'ajout de particules de SiC..... | 142 |
| 2.2 | Changement d'échelle de production du composite HP-SiC..... | 157 |
| 2.3 | Ajout d'un palier de précipitation in situ post-frittage..... | 169 |
| 2.4 | Conclusion..... | 173 |
| 3 | Mise en place d'un frittage en phase liquide..... | 175 |

| | | |
|--|---|------------|
| 3.1 | Ajustement des conditions de frittage pour la fusion partielle de l’alliage AZ91 | 176 |
| 3.2 | Changements microstructuraux induits par le frittage en phase liquide | 180 |
| 3.3 | Impact du frittage en phase liquide sur les propriétés mécaniques de l’alliage AZ91 | 187 |
| 3.4 | Réalisation d'un changement d'échelle de production..... | 190 |
| 3.5 | Conclusion..... | 199 |
| 4 | Conclusion du chapitre 4..... | 202 |
| 5 | Références | 204 |
| Chapitre 5 : Renforcement de l’alliage AZ91 par l’ajout de SiC..... | | 207 |
| 1 | Microstructure des composites AZ91-SiC..... | 208 |
| 1.1 | Observation et caractérisation des microstructures | 208 |
| 1.2 | Discussion des mécanismes de formation des microstructures dans les composites..... | 215 |
| 2 | Renforcement mécanique induit par les particules de SiC | 218 |
| 2.1 | Propriétés mécaniques des composites en conditions quasi-statiques..... | 218 |
| 2.2 | Propriétés en compression dynamique des composites | 224 |
| 3 | Conclusion du Chapitre 5 | 228 |
| 4 | Références | 230 |
| Conclusion générale et Perspectives | | 233 |
| Annexe 1 : Caractérisation dynamique par le dispositif « Split Hopkinson Pressure Bar (SHPB) » | | 239 |
| Annexe 2 : Présentation du procédé de consolidation « Dynamic Compaction Resistance Sintering (DCRS) » | | 245 |
| Annexe 3 : Estimation des performances balistiques | | 249 |
| Valorisation des résultats de thèse..... | | 253 |

Introduction

Les travaux de thèse ont été réalisés au sein des groupes « Advanced Materials and Mechanical Testing (AMT) » à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL) et « Textures, Microstructures et Procédés » (TMP) au Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3) de Metz.

Le sujet de thèse s'inscrit dans une problématique d'allègement de structures des moyens de transport civils et militaires. La recherche de performances toujours plus élevées (vitesse et autonomie), couplée à la réduction souhaitée de la consommation énergétique et des émissions de gaz à effet de serre, a conduit le secteur des transports à porter un intérêt croissant pour l'allègement de structures. Actuellement, les alliages d'aluminium et les aciers composent les principales pièces de structure métalliques des moyens de transport. Avec une densité respectivement inférieure de 35% et 75% à celles de l'aluminium et du fer, le magnésium apparaît être un matériau prometteur pour ces applications. A sa légèreté s'ajoutent des propriétés mécaniques spécifiques (module d'Young, limite d'élasticité, résistance à la rupture) semblables à ces métaux, ainsi qu'une capacité supérieure à amortir les vibrations. Toutefois, le magnésium présente une ductilité, une résistance au fluage et une résistance mécanique à hautes températures relativement basses. Ces points faibles en termes de propriétés mécaniques, associées à sa forte sensibilité à l'oxydation, limitent son utilisation sous sa forme pure. C'est pourquoi, il est généralement allié à des éléments spécifiques tels que l'aluminium, le zinc, le zirconium ou les terres rares.

Parmi les alliages de Mg, la série des AZ (dénomination venant de la norme ASTM) est actuellement la plus employée grâce à un coût modeste, une résistance à l'oxydation et une résistance mécanique améliorées. Cette série désigne les alliages de Mg composés de l'aluminium, du zinc et du manganèse comme principaux éléments d'addition. L'alliage AZ91 possède le potentiel mécanique le plus important de cette famille, grâce à un durcissement important par solution solide et par précipitation. Introduit à une fraction massique de 9%, l'Al contribue à renforcer la solution solide de Mg et à induire la formation de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ durcissants.

Une grande partie de la masse des moyens de transport militaires se situe dans leur blindage. Leur allègement passe donc par le remplacement de leur blindage actuel par des matériaux plus légers. Parmi les systèmes de blindage actuels, celui, dit à double dureté, se compose d'une plaque céramique à l'avant, suivie à l'arrière d'une plaque métallique, appelée backing. Leur assemblage est assuré par un agent adhésif (colle). La plaque céramique a pour rôle d'éroder le projectile incident, tandis que la plaque métallique est chargée d'absorber l'énergie émise à l'impact et de contenir les fragments résultant de la rupture de la céramique et du projectile. En associant la dureté d'une céramique avec la ductilité d'un métal, les Composites à Matrice Métallique (CMM) avec renforts céramiques apparaissent être des excellentes alternatives au blindage à double dureté. Ils permettraient d'augmenter la résistance des structures à la répétition d'impacts localisés et d'éviter la présence d'une interface fragile (colle) entre la céramique et le métal. Dans le large panel de CMM possibles, les CMM à gradient de composition avec renforts particuliers, allant progressivement de 100% de céramique à l'avant à 100% de métal à l'arrière, semblent représenter la solution idéale de remplacement.

Parmi les renforts céramiques associés au Mg, le SiC fait partie des plus appréciés de par sa densité relativement faible, sa rigidité et sa dureté très élevées. Les composites base Mg sont majoritairement produits par fonderie. Ce mode de production conduit généralement à des microstructures métalliques à gros grains et à gros précipités avec parfois des éléments ségrégués. De plus, la production de composites à matrice métallique est fortement limitée par les procédés de fonderie. Il est nécessaire que la matrice métallique et le renfort soient miscibles et qu'ils possèdent des densités relativement proches, limitant le choix du renfort. La distribution des renforts y est difficilement contrôlable, et ce d'autant plus que les renforts sont petits. De cette difficulté,

il en résulte une impossibilité à produire des composites homogènes à renforts nanométriques, ainsi que des composites à gradient de composition. A ce point s'ajoute l'état liquide de la matrice, qui favorise les réactions chimiques avec les renforts, dont certaines sont parfois indésirables. En comparaison, la métallurgie des poudres semble être une voie de fabrication très intéressante, en favorisant une microstructure métallique plus fine, tout en prévenant le phénomène de ségrégation. Elle permet également l'introduction de renforts particuliers de plus petites tailles à taux plus élevés, ainsi que le contrôle de leur distribution. Des composites à gradient de composition sont alors possibles. De plus, l'état solide des deux matériaux rend possible l'association de matériaux immiscibles et limite l'apparition de réactions indésirables entre-eux. Parmi les procédés de consolidation existants, le Spark Plasma Sintering (SPS) est une technique relativement récente, qui associe une compression uni-axiale de la poudre, contenue dans une matrice, avec le passage d'un courant électrique dans la matrice et/ou la poudre, induisant le chauffage du matériau. Dans le cas d'un métal, le matériau est directement chauffé par effet Joule, résultant en des cycles thermiques rapides, propices à limiter la croissance des grains pendant la densification.

Cette thèse a pour objectifs le développement par SPS d'alliages AZ91, l'optimisation de leurs propriétés mécaniques par un contrôle de leur microstructure et l'étude de leur renforcement potentiel par l'ajout de particules de SiC. Le contrôle microstructural a été réalisé par l'intermédiaire des paramètres du procédé SPS et a porté principalement sur la densification de l'alliage, sa taille de grains et sa teneur en précipités. La caractérisation mécanique des matériaux produits a été effectuée à l'aide d'essais de dureté, d'essais de compression en conditions quasi-statiques et dynamiques, ainsi que d'essais de traction. Les essais de traction ont été réalisés à l'issue d'un changement d'échelle de production, passant de pièces cylindriques Ø30 mm à des pièces Ø80 mm. Outre la réalisation d'essais de traction, le changement d'échelle a permis d'étudier la reproductibilité des conditions de production. Alors que l'optimisation mécanique des matériaux frittés s'est portée sur leurs propriétés en compression, les essais de traction ont permis d'évaluer leur cohésion et leur ductilité. Afin de montrer les améliorations permises par l'affinement microstructural et le renforcement particulaire, les matériaux élaborés par SPS ont été comparés à des alliages AZ91 produits par fonderie, ayant subi les traitements de mise en solution T4 et de précipitation T6.

Ce mémoire de thèse est articulé autour de cinq chapitres :

- Le Chapitre 1 dresse un bilan des avancées scientifiques sur la métallurgie du Mg et le développement de ses composants par métallurgie des poudres. Deux parties composent ce chapitre. La première partie présente des connaissances relatives au Mg, à l'alliage AZ91 et à son renforcement mécanique par l'ajout de particules de SiC. La seconde partie est consacrée à la métallurgie des poudres, en particulier au procédé SPS et à son emploi dans la production de composants base Mg.
- Le Chapitre 2 est dédié aux analyses granulométriques et de constitution des poudres d'alliage AZ91 et de SiC employées dans ces travaux ainsi qu'à la démarche expérimentale conduite pour la production et la caractérisation des pièces consolidées à partir de ces poudres. La présentation de la démarche expérimentale comprend la description des différentes procédures, techniques et méthodes employées.
- Le Chapitre 3 porte sur le contrôle microstructural de l'alliage AZ91, en particulier de sa taille de grains et de sa teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$, via l'ajustement des paramètres de frittage SPS. Le but est d'obtenir une microstructure à faible taille de grains avec une fraction élevée de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ fins, afin de bénéficier pleinement du potentiel mécanique de l'alliage AZ91. Quatre parties composent ce chapitre. La première partie considère l'effet de la température de frittage sur la taille de grains et la précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$, et la conséquence de leur variation sur les propriétés mécaniques

de l'alliage en conditions quasi-statiques. Dans la seconde partie, le contrôle de la microstructure est affiné en étudiant la cinétique d'évolution microstructurale au cours du palier de frittage pour une température de frittage choisie et en intégrant au cycle SPS un traitement de précipitation in situ. L'effet d'un allongement du palier de frittage, combiné à l'ajout d'un palier de précipitation in situ, sur les propriétés mécaniques en conditions quasi-statiques est discuté. A l'issue de la seconde partie, une condition de frittage, dite optimale, est définie. La troisième partie porte sur les propriétés en compression dynamique des alliages AZ91 frittés. Elles sont comparées à celles obtenues en compression quasi-statique et les différences observées sont discutées en lien avec les changements de comportement mécanique de l'alliage avec la vitesse de déformation. La quatrième partie est dédiée à la réalisation du changement d'échelle de production de la condition de frittage optimale, passant d'une production de pièces cylindriques Ø30 x 7 [mm] à des pièces Ø80 x 20 [mm]. Les essais de traction, permis par ce changement d'échelle, ont révélé un manque de cohésion de l'alliage AZ91 fritté, relié à une faible liaison interparticulaire.

- Le Chapitre 4 porte sur l'amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté, avec deux principaux objectifs : identifier l'origine de la faible liaison interparticulaire et formuler des solutions permettant d'y remédier. Ce chapitre est organisé en trois parties. La première partie fait un bilan bibliographique relatif au manque de cohésion des composants Mg frittés, son origine et les moyens rapportés pour y remédier. De ce bilan, la couche d'oxyde en surface des particules de Mg est portée responsable du manque de cohésion de l'alliage AZ91 fritté et cette responsabilité est expérimentalement vérifiée. Les deuxième et troisième parties proposent des voies d'amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté, utilisant uniquement l'ajustement des paramètres de frittage SPS et l'ajout des particules de SiC. La solution proposée dans la deuxième partie repose sur l'initiation de ruptures ponctuelles de la couche d'oxyde, par l'application d'une forte pression quasi-statique pendant le frittage SPS et l'ajout de particules de SiC. Dans la troisième partie est présentée une solution fondée sur l'établissement d'un frittage en phase liquide de l'alliage AZ91. La phase liquide est générée par la fusion partielle du domaine eutectique et des précipités $Al_{12}Mg_{17}$. L'impact de chacune des solutions testées sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 est étudié et discuté. Un changement d'échelle, passant d'une production de pièces cylindriques Ø30 x 7 [mm] à des pièces Ø80 x 20 [mm], est également réalisé pour les deux solutions.
- Le Chapitre 5 est dédié à l'étude du renforcement de l'alliage AZ91 fritté par SPS par l'ajout de particules de SiC. L'influence du taux de particules de SiC est étudié sur la densification et la microstructure de l'alliage AZ91 ainsi que sur son renforcement mécanique. Les mécanismes de renforcement sont discutés et un taux optimal de particules de SiC est déterminé.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Ce chapitre dresse un bilan des avancées scientifiques sur la métallurgie du Mg et ses principaux modes de production, en se concentrant particulièrement sur l'alliage AZ91 et ses composites, ainsi que sur les procédés de métallurgie des poudres. Il se compose de deux parties :

- La première partie présente des connaissances relatives au Mg, à l'alliage AZ91 et à son renforcement mécanique par l'ajout de particules céramiques.
- La seconde partie est consacrée à la métallurgie des poudres, en particulier au procédé SPS et à son emploi dans la production de composants base Mg.

1 Magnésium allié et renforcé

1.1 Magnésium pur : son intérêt et ses limitations

Le Mg constitue le huitième élément le plus abondant sur la Terre, de par ses importantes ressources géologiques (2% de la croûte terrestre) dans lesquelles il se présente principalement sous la forme de carbonates (i.e. magnésite, dolomie), et de par sa concentration élevée sous forme de sels dans l'ensemble des océans et mers (1,3 kg de Mg pour 1 m³ d'eau de mer) [1-3]. Outre son abondance, le Mg présente une masse volumique très faible de 1,74 g/cm³ [4], qui place ce métal de structure comme étant le plus léger. Cette légèreté est la principale raison du regain d'intérêt du secteur des transports civils et militaires pour le Mg, dans lequel l'allègement des structures est fortement recherché. En comparaison de l'aluminium et du fer qui sont les métaux de structure les plus utilisés actuellement dans ce secteur, la densité du Mg est respectivement 35 % et 75 % inférieure à celles de ces métaux (Figure 1.1) [4], tout en présentant des propriétés mécaniques spécifiques proches (Figure 1.2) [5-8]. A ces précédents points s'ajoute une capacité à amortir les vibrations plus importante que l'Al et le Fe [9].

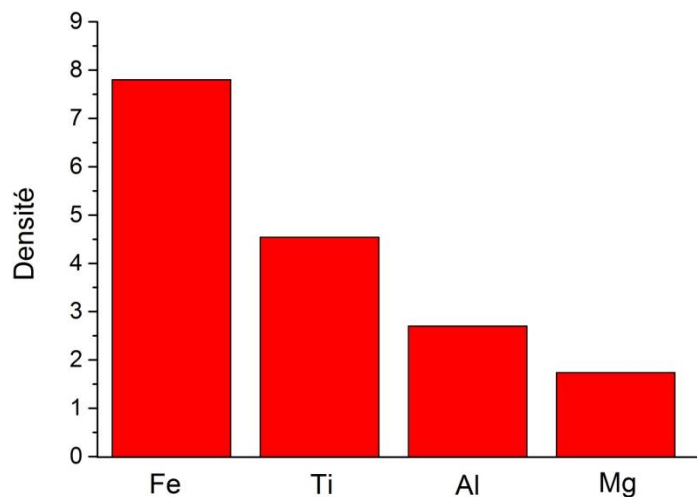


Figure 1.1 : Densité du Mg en comparaison des principaux métaux de structure (Fe, Ti et Al). Données extraites de la littérature [4].

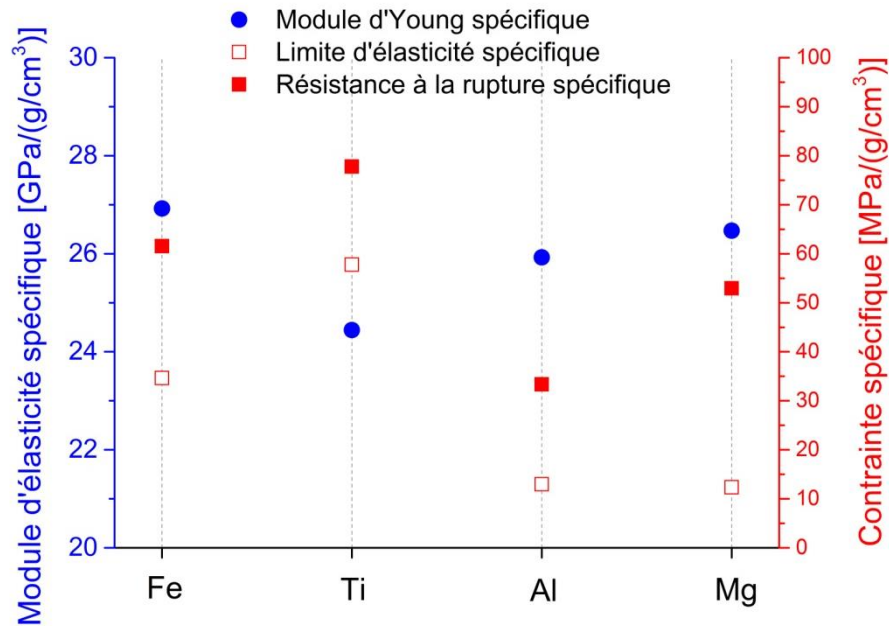


Figure 1.2 : Propriétés mécaniques spécifiques du Mg en comparaison des principaux métaux de structure (Fe, Ti et Al). Données extraites de la littérature [5-8].

La structure cristalline hexagonale compacte (HC) du Mg, dont le rapport des paramètres de maille a/c est environ égal à 1,62 [10, 11], lui confère une ductilité limitée, plus faible que l'Al et le Fe. En effet, comme il est indiqué dans le Tableau 1.1, la structure HC comporte un nombre de systèmes de glissement restreint à température ambiante [12] : 3 géométriques et 2 indépendants. Ce nombre limité de systèmes de glissement fait que le Mg ne respecte pas les critères de Von Mises, qui stipulent la nécessité d'en posséder au moins 5 indépendants, afin de garantir l'intégrité des joints de grains lors de la déformation plastique [11]. Ce manque de systèmes de glissement est néanmoins résolu par la génération de macles au cours de la déformation plastique du Mg [12].

| Plan | Direction | Type | Direction de glissement | Nombre de systèmes indépendants | Degré d'activation |
|------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------------|---|
| {0001} | $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ | Basal | a | 2 | Actif à température ambiante et au-delà |
| {10 $\bar{1}0$ } | $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ | Prismatique | a | 2 | Actif au dessus de 225°C |
| {11 $\bar{2}1$ } | $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ | Pyramidal | c + a | 4 | Actif au dessus de 225°C |
| {10 $\bar{1}2$ } | $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ | Pyramidal (macle) | c + a* | 3 | Actif à température ambiante et au-delà |
| {10 $\bar{1}1$ } | $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ | Pyramidal (macle) | c + a* | 3 | Actif à température ambiante et au-delà |
| {11 $\bar{2}2$ } | $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ | Pyramidal (macle) | c + a | 4 | Actif à température ambiante et au-delà |
| {11 $\bar{2}1$ } | $\langle 11\bar{2}\bar{6} \rangle$ | Pyramidal (macle) | c + a | 4 | Actif à température ambiante et au-delà |

* Les plus fréquents

Tableau 1.1 : Systèmes de glissement présents dans la structure du Mg [11, 12].

A 225°C, le Mg montre un changement dans son comportement ductile, causé par l'activation de systèmes de glissement supplémentaires, listés dans le Tableau 1.1 [12, 13] :

- En dessous de 225°C, la déformation du Mg est limitée au système de glissement basal et à la création de macles qui s'initie une fois le système basal saturé.
- Au-dessus de 225°C, les systèmes de glissement non-basaux (prismatiques puis pyramidaux) deviennent actifs. La déformation plastique est facilitée par la formation de dislocations émanant de ces systèmes et continue à être accompagnée par la création de macles.

Ce mécanisme de déformation constitue la principale raison pour laquelle le Mg ne développe pas une forte capacité à se déformer plastiquement [12].

Par ailleurs, le Mg est un puissant réducteur, capable de se combiner à l'oxygène, au soufre et aux composés halogénés [1, 14]. Suivant l'application, ce pouvoir réducteur peut s'avérer être un avantage ou un inconvénient majeur. Il trouve par exemple son intérêt dans la production d'anodes sacrificielles, permettant de prévenir la corrosion par galvanisation de composés métalliques plus nobles. Toutefois, il représente un frein important pour l'utilisation du Mg en tant que matériau de structure. Outre sa faible résistance à l'oxydation le menant à une durée de vie limitée, le Mg peut être à l'origine de vives réactions d'oxydoréduction, conduisant au déclenchement de feux difficilement contrôlables [15].

Cette instabilité fait que le Mg est rarement employé sous sa forme pure, mais est généralement allié à des éléments tels que l'aluminium, le zirconium et l'yttrium. Les alliages de Mg ont connu leur pic d'utilisation au cours des grandes guerres entre le début et le milieu du 20^{ème} siècle, par leur important emploi dans le secteur des transports militaires [15, 16]. A cette période, la puissance limitée des motorisations a contraint l'industrie militaire à alléger ses moyens de transport (terrestre et aérien) dans le but d'accroître leur autonomie, leur vitesse de déplacement et leur charge utile [16]. Des composants base Mg ont été ainsi préférés à ceux produits en Al et en acier. Au lendemain de la seconde guerre mondiale, le développement de moteurs plus puissants a eu pour conséquence de réduire la production et l'utilisation des alliages de Mg [16]. Deux autres raisons sont venues s'ajouter et ont précipité la réduction de leur emploi [16] :

- La première a été leur résistance à l'oxydation qui demeurait faible et les conduisait à avoir une durée de vie plus courte que celle des autres métaux concurrents (alliages d'Al et acier).
- La seconde a été les risques potentiels d'inflammation qu'ils présentaient.

Aujourd'hui, la réduction souhaitée de la consommation énergétique et des émissions de gaz à effet de serre a suscité un regain d'intérêt du secteur des transports pour l'allègement des structures et les alliages de Mg [17]. Cet intérêt a été d'autant plus manifeste que des progrès importants, en termes de revêtement, formulation d'alliages et procédé de production, ont permis d'atténuer les défauts du Mg, en augmentant sa résistance à l'oxydation et en minimisant ses risques d'inflammation [16, 18]. Parmi les alliages les plus étudiés et employés, la série des AZ (dénomination venant de la norme ASTM [19]) désigne les alliages de Mg composés de l'aluminium, du zinc et du manganèse comme principaux éléments d'addition [19]. Leur faible coût de production, leur résistance à l'oxydation améliorée, ainsi que leur résistance mécanique accrue ont été les principales raisons de l'intérêt de l'industrie des transports civils et militaires pour ces alliages [18, 20-23]. Cet intérêt s'est principalement concentré sur l'alliage AZ91 (désignation issue de la norme ASTM [19]), qui possède le potentiel mécanique le plus important de la série des AZ, et a abouti à la production de petites pièces, telles que des boîtes de vitesses ou des composants de moteur de voiture [23]. L'optimisation mécanique de cet alliage pourrait élargir son utilisation à la fabrication de pièces de structure pour véhicules civils et militaires [17, 20, 23]. La Partie 1.2 qui suit, sera consacrée à la description de l'alliage AZ91.

1.2 Alliage de magnésium AZ91

1.2.1 *Contributions mécaniques mises en jeu dans un alliage métallique*

Lorsqu'un métal est soumis à un chargement mécanique, il se déforme et sa déformation repose sur un mécanisme impliquant la création et le déplacement de dislocations et éventuellement de macles dans le matériau. Au fur et à mesure que le matériau se déforme, le nombre de dislocations croît. Leur mouvement rencontre des obstacles et les dislocations tendent à s'empiler sur ces obstacles. En s'intensifiant, ces empilements conduisent à la formation de microvides ou de microfissures, dont la croissance aboutit à la rupture du matériau. [24]

La dureté et la limite d'élasticité sont deux propriétés mécaniques caractérisant la capacité d'un métal à freiner le mouvement des dislocations. Dans un alliage métallique, trois principaux éléments contribuent à faire obstacle au mouvement des dislocations : les joints de grains, les précipités et les solutés présents dans la solution solide. Leur contribution respective induit un renforcement ou durcissement mécanique de l'alliage, augmentant sa limite d'élasticité et sa dureté. Ces trois renforcements sont les suivants :

- Renforcement de Hall-Petch

Les joints de grains constituent des obstacles au passage des dislocations [24, 25]. Leur effet bloquant varie avec leur longueur, qui est elle-même dépendante de la taille des grains. Une augmentation de la taille des grains induit une réduction de la longueur totale de joints de grains, entraînant un déplacement plus aisée des dislocations. La loi de Hall-Petch permet de déterminer la contribution mécanique des joints de grains $\Delta\sigma_{HP}$ [Pa] à partir de la taille des grains d_g [m]. Celle-ci est exprimée par l'Equation 1.1 [26] :

$$\Delta\sigma_{HP} = \sigma_0 + k d_g^{-\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

Où σ_0 représente la résistance du réseau cristallin au mouvement des dislocations [Pa], et k , le renforcement relatif induit par les joints de grains [$\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1/2}$] [26]. Ces deux paramètres sont des constantes spécifiques du matériau donné.

Dans le cas particulier du Mg, sa structure hexagonale compacte limite le nombre de systèmes de glissement, qui sont pour la plupart difficilement actifs. A température ambiante, seul le système de glissement basal est généralement actif, car de hautes valeurs de contraintes sont requises pour atteindre les contraintes critiques d'activation τ_c des systèmes prismatique et pyramidale [11] (Partie 1.1). Par l'unique présence du système basal et sa dépendance limitée vis-à-vis de l'orientation cristalline, le Mg possède un facteur de Taylor élevé [27]. En conséquence, la limite d'élasticité du Mg est fortement dépendante de la taille de grains [27, 28] et donc du renforcement de Hall-Petch.

- Renforcement par précipitation

Le durcissement par précipitation dépend principalement de la taille, distribution et fraction volumique des précipités, ainsi que de la nature de l'interface entre les précipités et la matrice. Lorsqu'une dislocation vient à la rencontre d'un précipité, deux mécanismes d'interaction interviennent, préférentiellement en fonction de l'interface précipité/matrice et de la taille des précipités :

▪ Par cisaillement

Si le précipité est de petite taille et se trouve en épitaxie avec la matrice (cohérent), la dislocation ne rencontre pas de difficulté à traverser le précipité [10]. La traversée entraîne le cisaillement du précipité, qui requiert un niveau de contrainte plus élevé que celui requis pour le déplacement de la dislocation dans la solution solide, conduisant ainsi à un renforcement mécanique [26]. Ce dernier est d'autant plus important que la surface de précipité à traverser est grande [26]. La contribution du mécanisme par cisaillement croit lorsque la taille des

précipités augmente, en suivant une loi de forme « racine carrée » pour une fraction de précipités donnée [29]. Cette relation est applicable jusqu'à une taille critique de précipité, au-dessus de laquelle le précipité devient trop volumineux pour être cisailé. La Figure 1.3 schématise la relation établie entre le renforcement dû au cisaillement des précipités et leur taille, ainsi que le changement de mécanisme intervenant à partir de la taille critique.

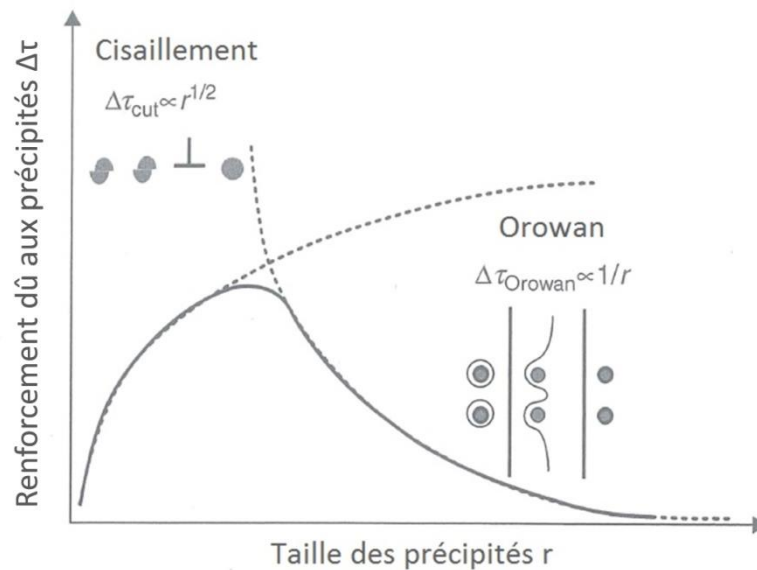


Figure 1.3 : Illustration schématique du renforcement par précipitation en fonction de la taille des précipités et du mécanisme de renforcement, pour une fraction de précipités donnée [29].

- Par contournement suivant le mécanisme d'Orowan

Si le précipité n'est pas cohérent, son interface avec la matrice est équivalente à un joint de grains, rendant difficile la traversée du précipité par cisaillement [10], et ceci d'autant plus que le précipité est de grande taille. La dislocation est alors contrainte de contourner le précipité, entraînant la formation de boucles de dislocations autour du précipité [10, 30]. Ce mécanisme, découvert par Orowan [31], induit un renforcement mécanique, nommé renforcement d'Orowan, d'autant plus marqué que la fraction de précipités est grande et leur taille est petite [29, 32]. Illustré sur la Figure 1.3 à fraction constante, le renforcement d'Orowan est inversement proportionnel à la taille des précipités [29].

La fraction et la taille des précipités réunies déterminent leur dispersion dans l'alliage, généralement exprimée par l'intermédiaire de l'espace moyen interparticulaire λ [m], en assimilant les précipités à des particules [26]. L'Equation 1.2 exprime l'espace moyen interparticulaire λ en fonction de la taille d_p [m] et de la fraction volumique f_p des précipités, en considérant ceux-ci sphériques [26] :

$$\lambda = \frac{4(1-f_p)}{3f_p} \frac{d_p}{2} \quad (1.2)$$

Orowan et Ashby relient par une expression cet espace interparticulaire au renforcement mécanique induit par le contournement des précipités par les dislocations [33]. A partir de cette première expression, des versions modifiées ont été définies par la communauté scientifique. Elles diffèrent par les considérations prises sur la nature, les propriétés, la forme et la distribution des précipités [34]. Parmi ces différentes versions, il a été choisi d'utiliser l'Equation 1.3 pour estimer le renforcement mécanique d'Orowan $\Delta\sigma_{Or}$ [Pa]. Celle-ci considère des précipités sphériques de résistance mécanique identique, distribués uniformément dans l'alliage [35].

$$\Delta\sigma_{Or} = \frac{MGb}{2\pi\lambda\sqrt{1-\nu}} \ln\left(\frac{d_p}{r_0}\right) \quad (1.3)$$

Où M est le facteur de Taylor (5 pour le Mg [35]), G, le module de cisaillement du métal [Pa] (16,7 GPa pour le Mg [36]), b, la norme du vecteur de Burger [m], ν , le coefficient de Poisson (0,35 pour le Mg [35]) et r_0 , le rayon des dislocations en les assimilant à des tubes [m].

Dans le cas du Mg, la déformation plastique à température ambiante ayant comme principale origine le glissement des dislocations sur le plan basal, l'estimation du renforcement d'Orowan peut être simplifiée en considérant uniquement ce mode de déformation [11, 37]. En conséquence, la norme du vecteur de Burger b employée dans cette approche est estimée égale à celle des dislocations du plan basal (100), soit 0,3196 nm [38]. En suivant le même principe, le rayon des dislocations r_0 est considéré égal à ce vecteur de Burger b [37].

- Renforcement par solution solide

Introduits dans la solution solide, les éléments d'addition, également appelés solutés, induisent un renforcement mécanique en freinant le glissement des dislocations. Ce renforcement par solution solide résulte de la combinaison de deux principales contributions mécaniques. La première repose sur la génération de contraintes internes dans la maille cristalline, causées par la mise en solution des atomes de solutés possédant un rayon atomique et un module d'Young différents du solvant [30, 39]. La seconde est associée à l'aptitude des solutés à faire obstacle au mouvement des dislocations par un mécanisme d'épinglage [39].

1.2.2 Nature des éléments d'addition de l'alliage AZ91 et leur rôle

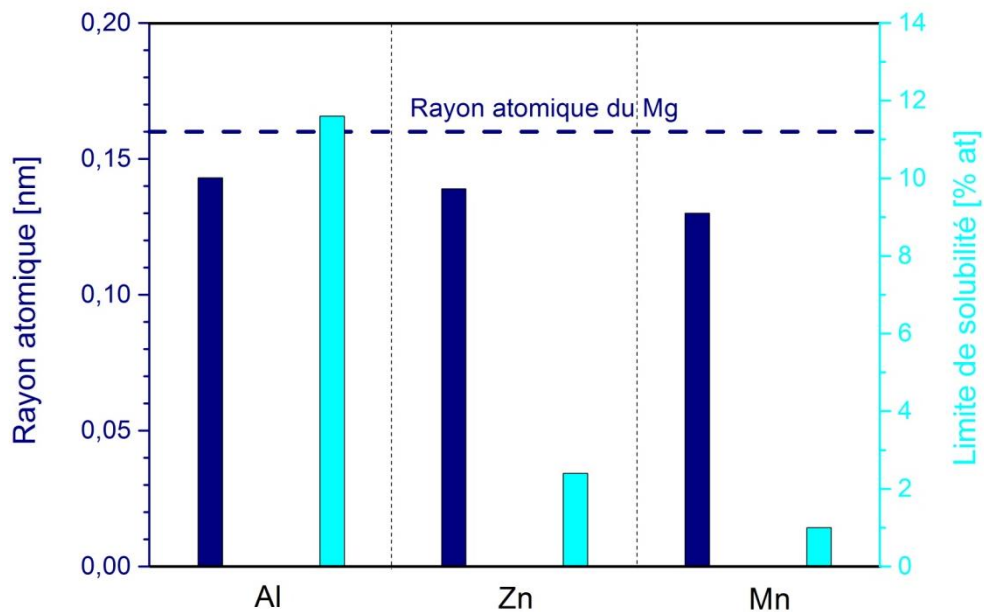


Figure 1.4 : Rayon atomique et limite de solubilité des éléments d'addition de l'alliage AZ91 : Al, Zn et Mn. Données extraites de la littérature [19, 43].

L'Al, le Zn et le Mn constituent les principaux éléments d'addition de l'alliage AZ91 avec des fractions massiques respectivement autour de 9 %m, 1 %m et 0,2 %m [19, 40-42]. Ces fractions ont été établies en fonction de la limite de solubilité de chacun des trois éléments dans la solution solide de Mg (Figure 1.4), ainsi qu'en fonction des propriétés physiques recherchées. Ces éléments se présentent dans la microstructure de l'alliage sous la forme de précipités ou de solutés. Le Mg ne possédant pas de sites interstitiels majeurs [39], la mise en solution des éléments d'alliage se fait principalement par un mécanisme de substitution. Comme le

montre la Figure 1.4, l'Al, le Zn et le Mn possèdent un rayon atomique inférieur à celui du Mg. Leur mise en solution dans la matrice de Mg génère ainsi un rétrécissement de sa maille cristalline.

Les trois éléments, Al, Zn et Mn, apportent chacun une contribution particulière, visant à améliorer les propriétés physiques du Mg. Leur rôle et leur contribution sont les suivants :

1.2.2.1 Aluminium

L'Al constitue l'élément d'alliage le plus utilisé pour le Mg grâce une limite de solubilité à température ambiante de 11,5 %at (Figure 1.4), équivalent à 12,7 %m [30]. Sa principale contribution est mécanique et conduit à une amélioration générale des propriétés mécaniques [19, 30, 39]. La dureté et la limite d'élasticité du Mg sont augmentées via deux types de renforcement : par solution solide [44, 45] et par la formation de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ [39, 46, 47], mise en évidence sur le diagramme de phase Al-Mg (Figure 1.5). Ces précipités, durs [48] et semi-cohérents voire incohérents [47, 49], contribuent à faire obstacle au mouvement des dislocations suivant le mécanisme d'Orowan [35, 46]. Outre ces renforcements, l'Al, par sa mise en solution et la formation de précipités, augmente la capacité du Mg à s'écrouir, améliorant sa résistance mécanique et sa ductilité [30, 39]. Les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ étant plus fragiles que le Mg, ils deviennent, à partir d'une certaine fraction, nocifs pour la ductilité de l'alliage qui diminue [50, 51].

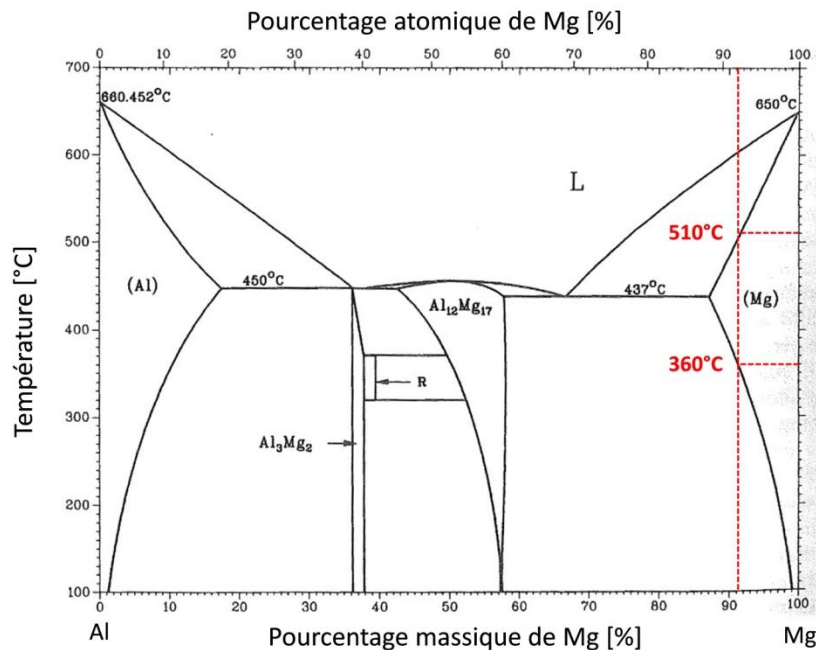


Figure 1.5 : Diagramme de phase binaire Al-Mg [58].

L'Al influe également sur la résistance à l'oxydation du Mg et cette influence se manifeste de deux manières [52, 53] :

- Par la mise en solution d'atomes d'Al dans la solution solide de Mg. L'Al introduit dans la matrice de Mg augmente la résistance à l'oxydation du Mg, en réduisant son pouvoir réducteur [54].
- Par la formation de précipités $Al_{12}Mg_{17}$. En fonction de leur quantité et de leur distribution, les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ peuvent être nocifs ou bénéfiques pour la résistance à l'oxydation du Mg [55]. Plus nobles que la matrice de Mg, ces précipités créent des cellules micro-galvaniques lorsqu'ils se trouvent fortement espacés dans l'alliage, entraînant une corrosion préférentielle de la matrice de Mg

avoisinante [55, 56]. A l'inverse, si ces précipités sont nombreux, très proches et uniformément dispersés dans l'alliage, la couche d'oxyde se formant à leur surface, plus protectrice que celle du Mg, agit comme une barrière de protection quasi-continue, réduisant la corrosion du Mg [55-57].

1.2.2.2 Zinc

L'introduction de Zn dans l'alliage de Mg présente un double intérêt :

- Il apporte un renforcement mécanique au Mg par solution solide [45, 59], qui est supérieur à celui induit par l'Al [59].
- Sa mise en solution dans la matrice de Mg augmente sa résistance à l'oxydation, en diminuant son pouvoir réducteur [53, 56] et l'effet négatif d'éventuels impuretés, telles que le fer, le cuivre ou le nickel [19, 52].

Toutefois, le Zn, bénéfique lorsqu'il se trouve en solution solide, peut avoir, sous sa forme ségréguée, des effets néfastes sur la corrosion du Mg. Ségrégué dans les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ [60, 61], le Zn réduit le potentiel réducteur de ces précipités les rendant plus nobles, et favorise ainsi l'oxydation de la matrice de Mg par microgalvanisation [54].

1.2.2.3 Manganèse

Le Mn a pour principal rôle d'améliorer la résistance à l'oxydation de l'alliage de Mg en limitant la présence d'impuretés, telles que le Fe, le Ni ou d'autres éléments lourds, provenant généralement de l'outillage employé dans les procédés de production, notamment par fonderie [12, 19, 24, 39]. La présence de ces impuretés entraîne une oxydation par galvanisation du Mg, conduisant à une baisse de la résistance à l'oxydation de l'alliage [12, 19, 24, 39]. Avec l'ajout d'Al, la limite de solubilité du Mn dans la solution solide de Mg est diminuée. Dans les alliages AZ, la réduction de sa limite de solubilité restreint la mise en solution du Mn, qui se combine aux impuretés, en formant des composés intermétalliques, tels que Al-Mn-Fe [39, 62]. Au regard des procédés de fonderie, ces composés intermétalliques, de températures de fusion supérieures à celle du Mg, sont dissociés de l'alliage fondu et récupérés au fond du moule, limitant ainsi la teneur en impuretés de l'alliage [39, 62].

En dehors de la solution solide, le Mn forme des précipités de diverses stœchiométries avec l'Al, tels que $MnAl_4$, $MnAl_6$ ou Mn_5Al_8 [61, 62]. En faible quantité, ces précipités ne permettent pas d'induire un renforcement par précipitation significatif [61]. De plus, ces précipités, qui se forment à plus hautes températures que la température de fusion du Mg, ne semblent pas servir de sites de germination pour le Mg lors de sa solidification, n'ayant ainsi aucun effet bénéfique sur la taille de grains finale de l'alliage [63, 64]. Enfin, due à sa faible limite de solubilité dans la matrice de Mg, le renforcement par solution solide induit par le Mn reste limité. Par conséquent, l'ajout de Mn influe généralement peu sur les propriétés mécaniques du Mg [12, 19].

1.2.3 *Microstructures et propriétés mécaniques résultantes*

La microstructure de l'alliage AZ91 se compose principalement de grains α -Mg, en présence de précipités $Al_{12}Mg_{17}$, accompagnés dans certaines circonstances du domaine eutectique (α -Mg + $Al_{12}Mg_{17}$) et de composés intermétalliques Al-Mn. Présentés dans le Tableau 1.2, l'alliage AZ91 existe sous trois états métallurgiques majeurs : F, T4 et T6 (désignations issues de la norme ASTM [65]). Ces états diffèrent principalement par leur teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$, comme l'illustrent les micrographies MEB de la Figure 1.6 de l'alliage AZ91 produit par fonderie dans ces différents états. Le traitement T4 contribue à mettre en solution les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ résultant de l'état brut de l'alliage après production. Il conduit ainsi à une fraction très faible de

précipités $Al_{12}Mg_{17}$ aux joints de grains. A l'inverse, le traitement T6 induit une formation abondante de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ à l'intérieur des grains et aux joints de grains. Deux formes de précipités sont discernables : des précipités équiaxes (Figure 1.7a) et lamellaires (Figure 1.7b). Les précipités équiaxes résultent d'une précipitation continue (germination homogène) [29], se produisant généralement à l'intérieur des grains [49]. Les précipités lamellaires sont des eutectoïdes, produits par précipitation discontinue (germination hétérogène) aux joints de grains [29, 35, 66], qui croissent en migrant vers l'intérieur des grains adjacents [35, 46] (Figure 1.7b).

| Désignation (Norme ASTM) | Etat métallurgique | Traitement thermique postproduction |
|-----------------------------|---|---|
| F | Alliage brut obtenu après production | - |
| T4 | Alliage ayant subi un traitement de mise en solution des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ | 390 - 420°C pendant 16 - 24 h + Trempe à l'air |
| T6 | Alliage ayant subi un traitement de mise en solution des précipités $Al_{12}Mg_{17}$, suivi d'un vieillissement artificiel visant à former les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ | 390 - 420°C pendant 16 - 24 h + Trempe à l'air + 168 - 210°C pendant 8 - 16 h + Trempe à l'air |

Tableau 1.2 : Principaux états métallurgiques de l'alliage AZ91 et traitements thermiques associés [24, 40, 65, 67].

La mise en solution des précipités $Al_{12}Mg_{17}$, induite par le traitement T4, génère une légère baisse de la dureté et de la limite d'élasticité de l'alliage AZ91, tandis que sa ductilité est améliorée. A l'inverse, le traitement T6 a pour effet d'augmenter la dureté et la limite d'élasticité de l'alliage AZ91 au détriment de sa ductilité (Tableau 1.3).

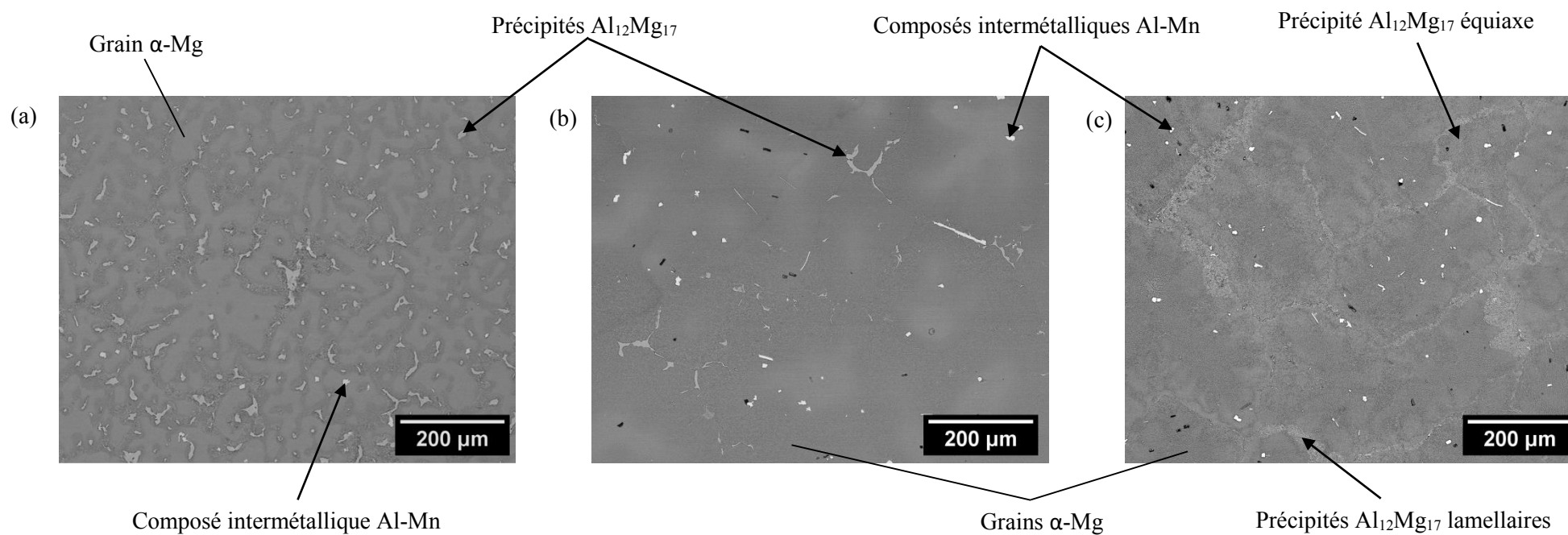


Figure 1.6 : Exemples de microstructure observée par MEB (électrons rétrodiffusés) de l'alliage AZ91 de fonderie, sous ses trois principaux états métallurgiques : (a) F, (b) T4 et (c) T6.

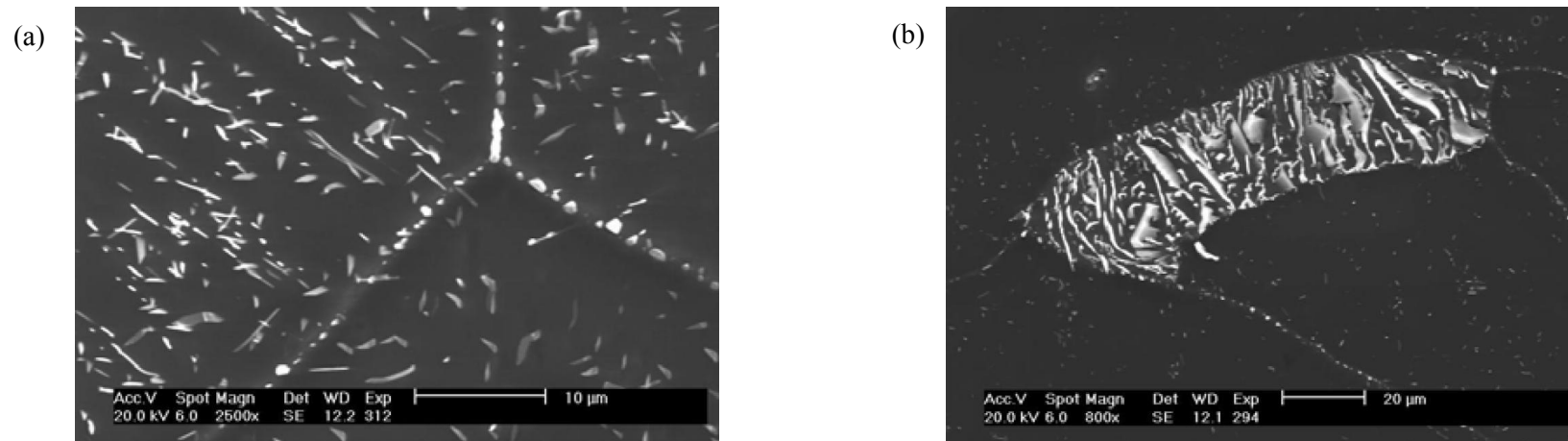


Figure 1.7 : Micrographies MEB (électrons secondaires) de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (a) équiaxes et (b) lamellaires, provenant d'un alliage AZ91 de coulée vieilli à 545 K. Images extraites de la littérature [68].

| | Dureté [HV] | Limite d'élasticité en compression (YCS) [MPa] | Contrainte maximale en compression (UCS) [MPa] | Limite d'élasticité en traction (YTS) [MPa] | Contrainte maximale en traction (UTS) [MPa] | Déformation à la rupture en traction ϵ_r [%] |
|---------|-------------|--|--|---|---|---|
| AZ91-F | 70 | 85-110 | 280-340 | 85-100 | 125-170 | 2,5 |
| AZ91-T4 | 60 | 75-110 | 185-430 | 80-100 | 200-275 | 6-9 |
| AZ91-T6 | 80 | 110-145 | 385-465 | 120-170 | 215-275 | 3,5-6 |

Tableau 1.3 : Propriétés mécaniques typiques de l'alliage AZ91 produit par coulée, sous ses trois principaux états métallurgiques : F, T4 et T6. Données extraites de la littérature [19, 40-42, 69].

1.3 Composites à matrice de Mg avec renforts céramiques

L'emploi du Mg dans le secteur des transports est limité par ses faibles propriétés mécaniques, notamment à hautes températures, ainsi que par son coefficient de dilatation élevé [70, 71]. Alors que la marge de progression dans la formulation de nouveaux alliages de Mg est de plus en plus faible, le développement de composites base Mg permettrait de conduire aux améliorations recherchées des propriétés physiques et mécaniques du Mg, telles que [24, 71] :

- Un module d'Young augmenté.
- Une limite d'élasticité et une résistance mécanique accrues.
- Une meilleure résistance au fluage.
- Une tenue en fatigue mécanique et thermique améliorée.
- Des propriétés amortissantes et une résistance à l'abrasion plus élevées.
- Un coefficient de dilatation thermique réduit.

Une bonne liaison entre les renforts et la matrice est nécessaire pour assurer un renforcement mécanique efficace [70]. Elle requiert une interaction chimique entre les deux matériaux, conduisant à la formation d'une interface fortement liée, capable de résister aux contraintes internes résultantes des différences de dilatation thermique des deux matériaux, et capable de remplir son rôle, en permettant le transfert de charge de la matrice aux renforts lorsque le composite est soumis à une sollicitation mécanique [70, 71].

Trois principales formes de renfort, illustrées Figure 1.8, peuvent être employées pour l'élaboration de composites base Mg :

- Fibres qui, alignées et orientées sur un même axe, conduisent à l'obtention de composites anisotropes [70, 71]. Ces composites sont utilisés dans des applications demandant des propriétés particulières dans une direction donnée (i.e. éléments de systèmes à pistons, antenne, arbre moteur) [72, 73].
- Particules qui, distribuées uniformément, contribuent à un renforcement isotrope de la matrice [70, 71]. Les composites à renforts particulaires sont aussi bien utilisés dans le secteur des transports pour la fabrication de pièces de structure que de petits composants de fonctionnalité donnée (i.e. rotor de freins, bielle) [72].
- Fibres courtes ou whiskers, menant à un état de renforcement intermédiaire entre celui induit par les fibres et celui fourni par les particules [70, 71]. Ces renforts sont peu employés à cause de leur nocivité pour la santé [71].

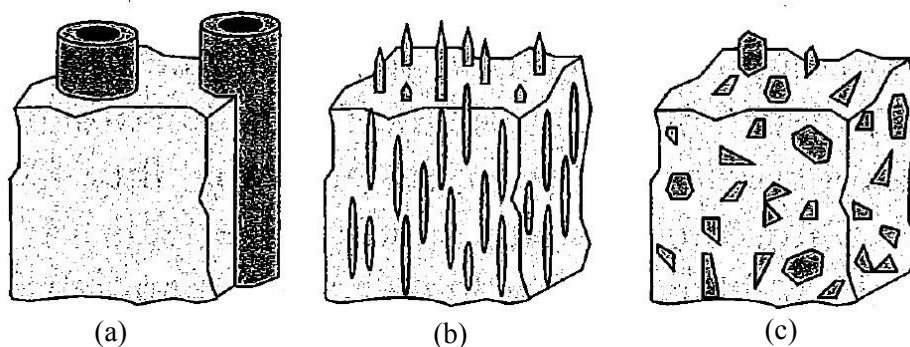


Figure 1.8 : Représentation schématique des trois formes de renforts les plus utilisées dans les composites base Mg [70] : (a) fibres, (b) whiskers et (c) particules.

Ces formes de renforts peuvent être combinées, donnant naissance à des composites appelés « composites hybrides » [70, 71].

Grâce à leurs rigidité et dureté élevées, associées à leur faible coefficient de dilatation, les céramiques sont généralement employées pour le renforcement du Mg et de ses alliages, en particulier les composés borures, carbures et nitrures [12, 70, 71]. Ainsi formés, ces Composites à Matrice Métallique (CMM) présentent un fort potentiel d'utilisation comme matériaux de structure pour les transports civils et militaires.

En associant la dureté d'une céramique avec la ductilité d'un métal, les CMM représentent notamment une bonne alternative aux systèmes de protection balistique actuels. Parmi ces derniers se trouvent les systèmes de protection à double-dureté, qui se composent d'une plaque céramique à l'avant et d'une plaque métallique à l'arrière [74, 75]. La plaque céramique est chargée d'éroder le projectile, limitant sa profondeur de pénétration dans la structure [74, 75]. Quant au métal, il a pour rôle d'absorber l'énergie émise à l'impact et de contenir les fragments issus de la céramique et du projectile [74, 75]. Dans ce contexte, les CMM à gradient de composition avec renforts particuliers, allant progressivement de 100% de céramique à l'avant à 100% de métal à l'arrière, apparaissent être les solutions de remplacement idéales aux systèmes de protection actuels [74, 75]. Ils permettraient d'augmenter la résistance des structures à la répétition d'impacts localisés et d'éviter l'utilisation de procédés d'assemblage.

Le sujet de thèse porte uniquement sur l'élaboration de l'alliage AZ91 par frittage SPS et de son renforcement isotrope par l'ajout de particules de SiC. Ses résultats pourront servir de base à un possible développement future de CMM à gradient de composition.

La partie dédiée aux composites à matrice de Mg avec renforts céramiques sera composée de trois sections, portant respectivement sur :

- L'apport mécanique des particules céramiques sur la matrice de Mg.
- Le choix du SiC comme matériau de renfort.
- Les principaux procédés d'élaboration des composites base Mg.

1.3.1 Renforcement induit par l'ajout de particules céramiques dans un métal

1.3.1.1 Loi des mélanges

A partir de la fraction volumique de chaque phase constituant le composite et leurs propriétés mécaniques respectives, la loi des mélanges fournit une première approximation des propriétés mécaniques potentielles du composite. Celle-ci suppose que les deux phases (matrice et renforts) du composites [76, 77] :

- Ont un comportement élastique et isotrope.
- Sont uniformément distribuées dans le composite, qui se retrouve macroscopiquement homogène.
- N'interagissent pas entre-elles.

Il existe deux formes simples de loi des mélanges, respectivement établies par Voigt et Reuss.

- Modèle de Voigt

Le modèle de Voigt considère une déformation uniforme dans le composite et s'exprime par l'Equation 1.4 [77, 78].

$$\sigma_c = \sigma_m f_m + \sigma_r f_r \quad (1.4)$$

Où σ_c , σ_m et σ_r désignent respectivement la propriété mécanique considérée du composite, de la matrice et des renforts, alors que f_m et f_r représentent respectivement les fractions volumiques de la matrice et des renforts.

Ce modèle conduit à maximiser l'amélioration des propriétés mécaniques apportée par les renforts [77].

- Modèle de Reuss

Le modèle de Reuss suppose une contrainte uniforme dans le composite et a pour expression l'Equation 1.5 [77, 78].

$$\sigma_c = \left(\frac{f_m}{\sigma_m} + \frac{f_r}{\sigma_r} \right)^{-1} \quad (1.5)$$

Dans ce modèle, l'amélioration des propriétés mécaniques apportée par les renforts est minimisée [77].

Plus les propriétés mécaniques des deux phases diffèrent, plus l'écart de valeurs entre les deux modèles devient important ; les propriétés mécaniques réelles du composite se situent généralement entre les deux estimations. [77]

1.3.1.2 Les contributions mécaniques mises en jeu

L'ajout de particules céramiques dans une matrice métallique fait intervenir deux natures de renforcement : direct et indirect. [79]

- Renforcement direct

Lorsque le Composite à Matrice Métallique (CMM) est soumis à un chargement mécanique, la charge appliquée est susceptible d'être transférée, ne serait-ce qu'en partie, de la matrice aux renforts plus rigides et plus dures [79]. Ce renforcement, communément appelé transfert de charge, est actif lorsqu'une liaison intime à l'interface existe entre la matrice et les renforts [80, 81]. En suivant une approche mécanique continue appliquée à un Al renforcé par des fibres courtes de SiC, Nardone et Prewo [82] ont proposé un modèle permettant de quantifier le renforcement dû au transfert de charge dans un CMM à renforts discontinus. En considérant des renforts particuliers de forme sphérique, leur modèle se simplifie en l'Equation 1.6 [81].

$$\Delta\sigma_{tc} = 0,5 f_r \sigma_{ym} \quad (1.6)$$

Où $\Delta\sigma_{tc}$ représente le renforcement mécanique dû au transfert de charge [Pa], f_r , la fraction volumique de renforts particuliers et σ_{ym} , la limite d'élasticité de la matrice métallique [Pa].

D'après le modèle de Nardone et Prewo, le transfert de charge dépend uniquement de la fraction volumique des renforts, le supposant ainsi insensible à leur taille. Son estimation par l'Equation 1.6 sera utilisée pour prédire la limite d'élasticité du composite étudié.

- Renforcement indirect

Le renforcement indirect réunit les mécanismes de renforcement induisant des changements microstructuraux dans la matrice métallique, qui conduisent à une augmentation de sa limite d'élasticité [79]. Il existe trois différents mécanismes de renforcement indirect :

- Renforcement par un affinement des grains

Ce mécanisme de renforcement concerne principalement les composites élaborés par coulée, ainsi que les composites sujets à des procédés thermomécaniques [83] :

- L'élaboration par coulée implique une solidification de la matrice métallique, qui détermine majoritairement sa taille de grains finale.
- Les procédés thermomécaniques peuvent induire des processus de recristallisation, impactant la taille de grains du métal.

La présence de renforts particuliers au sein de la matrice métallique conduit généralement, à l'issue de sa solidification ou d'un traitement thermomécanique, à une taille de grains inférieure à celle de son état non renforcé [83]. Cette diminution de la taille des grains est causée par deux mécanismes, fortement dépendants de la taille des renforts et du procédé d'élaboration [84, 85] :

- Les renforts micrométriques peuvent servir de sites de germination pour la phase métallique, depuis son état liquide (i.e. fonderie) ou au cours d'un processus de recristallisation induit par une sévère déformation (i.e. broyage énergétique, moulage par injection, forgeage).
- Les renforts submicroniques ont la faculté de limiter la croissance des grains par épinglage Zener.

Ces deux mécanismes conduisent à un affinement des grains de la matrice métallique, dont le renforcement associé $\Delta\sigma_g$ [Pa] peut être estimé à l'aide de l'Equation 1.7 [81, 84], faisant intervenir la loi de Hall-Petch.

$$\Delta\sigma_g = k \left(\frac{1}{d_c^{1/2}} - \frac{1}{d_m^{1/2}} \right) \quad (1.7)$$

Où k correspond au renforcement relatif [$\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1/2}$] induit par les joints de grains de la matrice métallique, tandis que d_m et d_c représentent respectivement la taille moyenne de grains [m] du métal sans et avec ajout de renforts. En considérant des grains sphériques, la taille de grains est assimilée à leur diamètre.

L'Equation 1.7 a notamment été employée pour des composites base Mg à renforts particuliers produits par moulage par injection [81] et par moulage avec brassage mécanique [84].

- Renforcement d'Orowan

Présents dans le métal, les renforts particuliers constituent des obstacles incohérents au mouvement des dislocations, qui sont contraintes de les contourner [81, 86]. Ils induisent ainsi un renforcement d'Orowan, semblable à celui décrit pour les précipités incohérents dans la Partie 1.2.1 de ce chapitre. En considérant des particules sphériques, ce renforcement peut être évalué quantitativement par l'intermédiaire des Equations 1.2 et 1.3 de la Partie 1.2.1 de ce chapitre.

Le renforcement d'Orowan étant fortement dépendant de la distance interparticulaire, sa contribution est principalement impactée par la taille et la fraction des renforts particuliers [81]. Celle-ci croît lorsque la fraction volumique des particules augmente et que leur taille diminue. Pour les renforts supérieurs à $1 \mu\text{m}$, le renforcement d'Orowan devient très faible et peut être négligé face aux autres mécanismes de renforcement [81, 85-87]. Par contre, ces renforts de grande taille génèrent des amas de dislocations et des désorientations locales, qui favorisent l'initiation de processus de recristallisation pendant les traitements thermiques.

- Renforcement par une augmentation de la densité de dislocations

L'introduction de renforts céramiques dans une matrice métallique conduit généralement à générer des dislocations supplémentaires aux interfaces renforts/matrice, aboutissant à une augmentation locale de la densité de dislocations. Ces dislocations générées ont deux principales origines :

- La différence de module d'Young entre la matrice et les renforts plus rigides [85, 88]. Au cours de la sollicitation mécanique du composite, la faible déformation des renforts céramiques, comparée à celle de la matrice métallique, engendre des contraintes aux interfaces renforts/matrice, susceptibles de créer des amas de dislocations dans ces régions [88].
- Les différences de coefficient de dilatation thermique entre les renforts et la matrice, qui représentent la source prédominante de dislocations [89]. Au cours du refroidissement post-élaboration ou post-traitement, ces différences induisent des contractions thermiques inégales entre la matrice et les renforts, à l'origine de contraintes internes à leurs interfaces [79, 81, 86]. Ces contraintes sont généralement supérieures à la limite d'élasticité de la matrice métallique, générant des dislocations au sein de celle-ci [79, 81, 86]. Cette source de dislocations est d'autant plus importante dans le cas des composites base Mg, car le Mg possède un coefficient de dilatation relativement élevé pour un métal, augmentant l'écart avec celui faible des céramiques employées.

Les dislocations, générées par ces deux mécanismes, sont majoritairement localisées aux interfaces renforts/matrice. Elles augmentent localement la densité de dislocations du métal, contribuant à le renforcer [79, 81, 86, 89, 90]. Ce renforcement mécanique croît avec la densité de dislocations formées, qui elle-même dépend de la surface spécifique des renforts ; plus elle est importante, plus la densité de dislocations résultante est grande. Ainsi, le renforcement mécanique induit par les dislocations est d'autant plus important que la fraction volumique de renforts est élevée, que leur taille est fine et que leur forme est irrégulière. En considérant un Al renforcé par des particules de SiC, Arsenault et Shi [89] ont établi un modèle permettant d'estimer la densité de dislocations générées par la différence existant entre les coefficients de dilatation, et d'en déduire le renforcement mécanique associé. Ce modèle, exprimé par la combinaison des Equations 1.8 et 1.9, suppose des renforts particuliers sphériques, des matériaux à comportement élastique isotrope et une parfaite relaxation des contraintes par une création homogène de dislocations [81, 89].

L'Equation 1.8 relie la densité de dislocations formées ρ_d [m^{-1}] aux coefficients de dilatation de la matrice α_m et des renforts α_r [K^{-1}], ainsi qu'à la fraction volumique f_r et la taille d_r des renforts [m], tout en considérant le gap de température ΔT [K] lors du refroidissement.

$$\rho_d = \frac{12 (\alpha_m - \alpha_r) \Delta T f_r}{b d_r (1 - f_r)} \quad (1.8)$$

Avec b , la norme du vecteur de Burger des dislocations formées [m].

A partir de l'estimation de la densité de dislocations formées, l'Equation 1.9 permet de déduire le renforcement mécanique produit $\Delta\sigma_d$ [Pa].

$$\Delta\sigma_d = 1,25 G b \sqrt{\rho_d} \quad (1.9)$$

Avec G , le module de cisaillement du métal [Pa].

- Prédiction de la limite d'élasticité du composite

En considérant les différents renforcements mécaniques décrits précédemment, plusieurs modèles ont été établis en vue de prédire l'amélioration de la limite d'élasticité du métal par l'ajout de renforts particuliers. Alors que Nardone [82] estime cette amélioration majoritairement due au transfert de charge, Arsenault [89-91] affirme que le renforcement relatif à la différence des coefficients de dilatation est prédominant, rendant négligeable les autres mécanismes de renforcement. De son côté, Ramakrishnan [92] a une approche

intermédiaire et propose un modèle analytique incorporant le renforcement par transfert de charge avec celui associé à la différence des coefficients de dilatation. Dans ce modèle, exprimé par l'Equation 1.10, Ramakrishnan considère que ces deux mécanismes ne sont pas indépendants et qu'il existe une interdépendance.

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} (1 + k_{tc})(1 + k_d) \quad (1.10)$$

Où σ_{yc} et σ_{ym} [Pa] désignent respectivement la limite d'élasticité du composite et celle de la matrice métallique non renforcée, k_{tc} et k_d les facteurs respectivement relatifs au renforcement par transfert de charge et à celui induit par la différence des coefficients de dilatation thermique. Ces facteurs sont reliés aux modèles de Nardone et d'Arsenault par les Equations 1.11 et 1.12.

$$k_{tc} = \frac{\Delta\sigma_{tc}}{\sigma_{ym}} \quad (1.11)$$

$$k_d = \frac{\Delta\sigma_d}{\sigma_{ym}} \quad (1.12)$$

Cependant, ce modèle ne prend pas en considération l'affinement des grains produit par l'introduction de renforts. En conséquence, Clyne [93] propose le modèle exprimé par l'Equation 1.13. Dans celui-ci, la limite d'élasticité du composite correspond à celle du métal, à laquelle est ajoutée la racine carrée de la somme des renforcements mécaniques considérés. Les mécanismes de renforcement sont supposés interdépendants et leur interdépendance est prise en compte par l'utilisation de la racine carrée [93].

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} + \sqrt{\Delta\sigma_{tc}^2 + \Delta\sigma_d^2 + \Delta\sigma_g^2} \quad (1.13)$$

Les modèles, listés précédemment, considèrent un renforcement particulaire micrométrique, négligeant le renforcement d'Orowan. Avec des particules submicroniques, le renforcement d'Orowan devient significatif, rendant nécessaire sa prise en compte. Martin et al [80] ont modifié en conséquence le modèle de Clyne en l'Equation 1.14, qui prend en considération l'ensemble des renforcements évoqués dans la Partie 1.3.1.2.

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} + \sqrt{\Delta\sigma_{tc}^2 + \Delta\sigma_d^2 + \Delta\sigma_{Or}^2 + \Delta\sigma_g^2} \quad (1.14)$$

1.3.2 Carbure de silicium comme matériau de renfort

Parmi les céramiques employées pour le renforcement particulaire du Mg, le SiC est l'une des plus utilisées. Outre son coût modéré, sa faible densité (3,0 - 3,2 [71, 94, 95]) permet de préserver la légèreté du Mg. De plus, le SiC permet d'obtenir une grande part des améliorations visées par le renforcement du Mg (paragraphe d'introduction de la Partie 1.3 du Chapitre 1) :

- Son coefficient de dilatation relativement bas ($4 - 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [71, 94, 95]) contribue à réduire celui du Mg.
- Sa rigidité (400 - 480 GPa [71, 94, 95]) et sa dureté (2500 - 3000 HV [71, 94-96]) élevées entraînent une augmentation de la réponse mécanique du Mg et notamment de sa résistance à l'abrasion.

Les études menées sur le renforcement du Mg et de ses alliages par l'ajout de particules de SiC ont montré une forte influence de ces particules sur la microstructure du métal, notamment sur sa taille de grains et sa teneur en phases secondaires.

Les renforts de SiC contribuent à affiner la taille de grains de la matrice métallique [80, 97-103] via deux mécanismes, dépendants de la taille des renforts et de la nature du procédé de production :

- Les particules nanométriques inhibent la croissance des grains du métal au cours du procédé d'élaboration, en freinant le mouvement des joints de grains par épinglage Zener [100-102].
- Les renforts micrométriques contribuent également à limiter la croissance des grains par épinglage Zener. A cette contribution s'ajoute leur faculté à servir de sites de germination aux grains de la matrice métallique lors de processus de solidification ou de recristallisation, qui ont lieu dans certains procédés de production tels que la fonderie [80, 100, 101].

L'affinement des grains est d'autant plus important que la distribution des renforts est uniforme et espacée, rendant plus efficace les deux mécanismes associés [99, 103].

Par ailleurs, les particules de SiC peuvent également impacter les phénomènes de précipitation dans les alliages de Mg [99, 103-105], tels que la formation des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ dans l'alliage AZ91 [99, 104, 105]. Elles peuvent servir de sites préférentiels de germination aux précipités $Al_{12}Mg_{17}$ [103-105]. De plus, elles contribuent à générer des dislocations (Partie 1.3.1.2), qui servent de sites de précipitation [99, 105]. Les précipités formés sont généralement plus stables [105] et leur taille dépend de la distribution et de la taille des renforts [103]. Plus les renforts sont fins et espacés, plus la taille des précipités sera faible [103].

Enfin, la possible présence de silice (SiO_2) ou de silicium en surface du SiC favorise la formation de phases secondaires MgO et/ou Mg_2Si aux interfaces renforts/matrice [99, 106, 107]. Les réactions associées seraient probablement celles décrites par les Equations 1.15 et 1.16 [107] :



Toutefois, ces réactions, parfois rencontrées au cours des procédés de fonderie [99, 106, 107], semblent rarement se produire lors des procédés de métallurgie des poudres [108].

Au niveau des propriétés mécaniques, l'ajout de particules de SiC augmente le module d'Young du Mg ou de son alliage par leur rigidité plus élevée [98, 99, 102]. La dureté et la limite d'élasticité sont également améliorées en présence de particules de SiC [80, 81, 99-103, 107, 109, 110] via leur dureté et les mécanismes de renforcement décrits dans la Partie 1.3.1.2 :

- L'affinement des grains de la matrice métallique [81, 99-103, 107].
- Le transfert de charge [80, 81, 101].
- L'augmentation de la densité de dislocations [80, 81, 101, 103, 107, 109].
- Le mécanisme d'Orowan lorsque les particules ont une taille submicronique [80, 101].

Cette amélioration peut s'accompagner d'une hausse de la résistance à la rupture, grâce à un écrouissage plus important, ainsi qu'à une fissuration ralentie [80, 81, 98] ; les particules de SiC faisant obstacle au mouvement des dislocations et à la propagation des fissures. Cependant, à partir d'une certaine fraction volumique, l'ajout de particules de SiC peut conduire à la présence d'agglomérats dans le composite, qui le fragilisent, résultant

in fine à une diminution de la résistance mécanique et de la ductilité du métal, et à une rupture par décohésion [98, 108, 111]. Par ailleurs, les phases secondaires fragiles MgO et Mg₂Si, susceptibles d'apparaître entre le SiC et le Mg, contribuent également à réduire la ductilité du composite en fragilisant les interfaces renforts/matrice [99].

1.3.3 Procédés d'élaboration employés pour les alliages de Mg et leurs composites

L'élaboration des composites base Mg utilisent les procédés couramment employés pour la fabrication du Mg et de ses alliages. Dû à l'introduction des renforts dans le métal, des modifications légères sont toutefois apportées à ces procédés. Il existe deux principales catégories de procédés de fabrication (Figure 1.9) [112] :

- Les procédés de fonderie (ou de coulée) impliquant la fusion du métal.
- Les procédés de métallurgie des poudres où le métal reste à l'état solide.

Par ailleurs, le fort pouvoir réducteur du Mg oblige à un contrôle fin de l'environnement gazeux du système de production, afin de limiter le risque de vives réactions d'oxydoréduction, qui pourraient entraîner des éventuels départs de feu. Il est notamment recommandé de réaliser l'ensemble de ces procédés sous une atmosphère inerte (Ar...) ou réductrice (CO₂, SO₂, SF₆...) [24, 65].

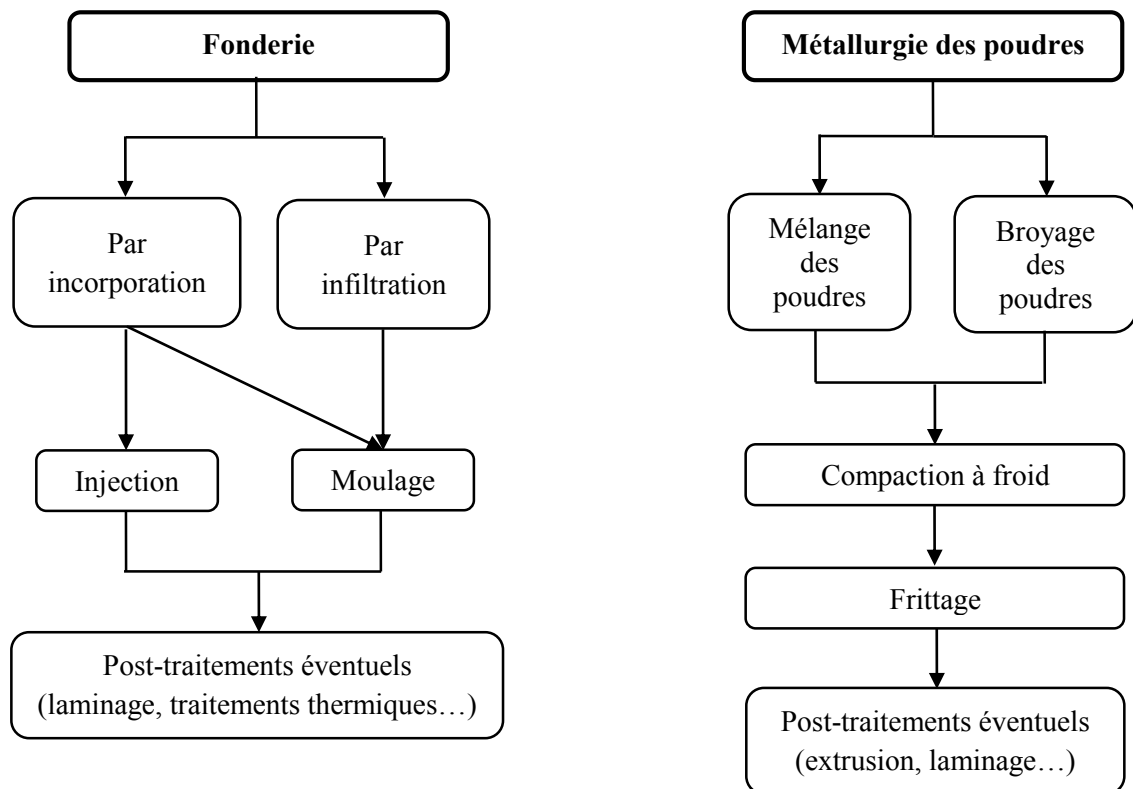


Figure 1.9 : Principaux procédés de fabrication des composites base Mg.

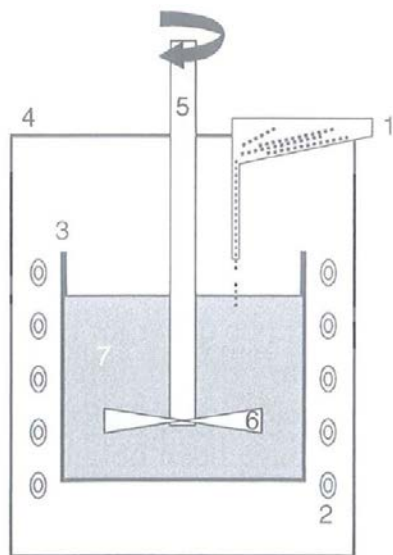
1.3.3.1 Procédés de fonderie

Au regard de la fonderie, deux types de procédé sont principalement employés pour produire les composites à matrice de Mg [113] :

- L'incorporation des renforts dans le métal liquide.
- L'infiltration du métal liquide dans une préforme.

▪ Incorporation des renforts dans le métal liquide

Dans ce procédé, illustré par la Figure 1.10, le métal contenu dans un creuset est mis en fusion, puis les renforts sont introduits progressivement dans le métal liquide [70, 113, 114]. Afin d'augmenter le mouillage des renforts par le métal et de favoriser une distribution uniforme de ces renforts, le métal liquide est généralement brassé par voie mécanique [113]. Ce procédé, peu adapté pour les renforts fibreux, est principalement employé pour les composites à renforts particuliers, pour lesquels la fraction volumique, la taille et la nature des particules sont restreintes. Le choix du matériau pour les renforts est imposé par la nécessité d'une bonne mouillabilité entre les particules et le métal, ainsi que d'une faible différence de densité entre les deux matériaux, afin d'éviter une flottaison ou une sédimentation des particules [108, 113]. Il est possible toutefois de remédier à un manque éventuel de mouillabilité par la réalisation de traitement de surfaces sur les renforts ou par l'ajout d'agents liants dans le mélange [88]. Par ailleurs, la tendance naturelle, qu'ont les particules à s'agglomérer par voie électrostatique, limite ce procédé à l'emploi de renforts micrométriques, avec une fraction volumique inférieure à 20 – 30 %vol., afin d'éviter la présence d'agglomérats dans le composite [113, 114]. A ces limitations s'ajoute le possible emprisonnement de gaz dans le métal liquide, qui conduit à la formation d'inclusions dans la pièce finale, ainsi que la ségrégation éventuelle d'éléments d'alliage ou de phases secondaires dans la matrice métallique, aboutissant à une diminution des propriétés mécaniques du matériau [88, 114]. Toutefois, le faible coût de cette voie de production, combiné à sa capacité à produire en nombre des géométries pouvant être complexes, la place parmi les procédés les plus utilisés actuellement [114].



- 1 : Renforts
- 2 : Source de chaleur
- 3 : Creuset
- 4 : Chambre à atmosphère contrôlée
- 5 : Arbre mécanique
- 6 : Hélice de l'arbre mécanique
- 7 : Métal liquide

Figure 1.10 : Représentation schématique du procédé d'incorporation de renforts dans un métal liquide avec brassage mécanique [70].

▪ Infiltration d'une préforme

Comme décrit Figure 1.11, une préforme constituée de renforts est chauffée à une température, définie de telle manière que le métal à l'état liquide puisse s'infiltrer progressivement sous l'action d'une pression gazeuse ou mécanique [71, 88, 108, 113]. Cette infiltration s'accompagne généralement d'une solidification sous forte pression, favorisant l'obtention de fines microstructures dépourvues de pores, conduisant à une résistance mécanique élevée [113]. Ce procédé permet l'introduction de fractions volumiques élevées de renforts comprises entre 10 et 60 %vol. [70]. Cependant, la forte pression, nécessaire lors de la solidification, limite ce procédé à des pièces de petites dimensions et requiert un équipement relativement coûteux, qui actuellement

restreint son utilisation [113]. Ce procédé nécessite également une bonne mouillabilité entre les renforts et la matrice, limitant le choix de matériaux pour les renforts.

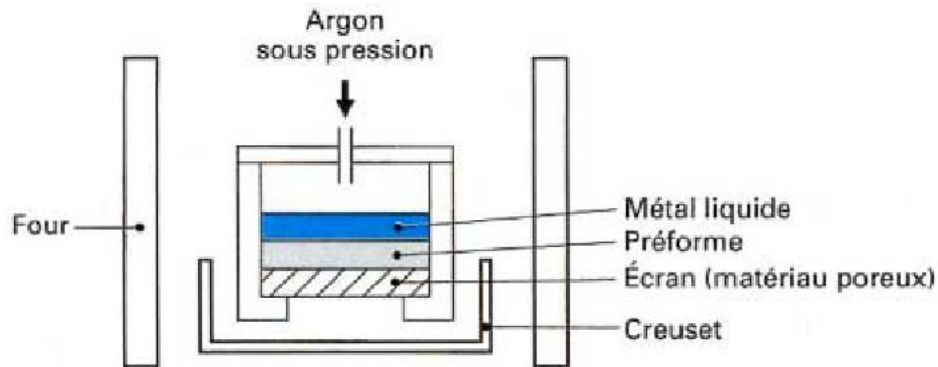


Figure 1.11 : Schéma de principe de l'infiltration d'une préforme [113].

1.3.3.2 Procédés de la métallurgie des poudres

Cette famille de procédés fait intervenir trois principales étapes (Figure 1.12). Le métal, sous forme pulvérulente, est mélangé aux renforts solides à l'aide d'un malaxeur ou d'un broyeur. Dans le cas du broyeur, les renforts s'intègrent à la matrice et des microstructures métastables peuvent être synthétisées. Puis, le mélange des poudres est compacté à froid pour former une préforme, qui est ensuite densifiée et consolidée par un procédé de frittage. Ce dernier consiste en une chauffe de la préforme éventuellement assistée par une mise sous pression. [113-115]

Les différentes méthodes associées à ces trois étapes, ainsi que les mécanismes mis en jeu dans ces méthodes seront présentés en détail dans la Partie 2 de ce chapitre.

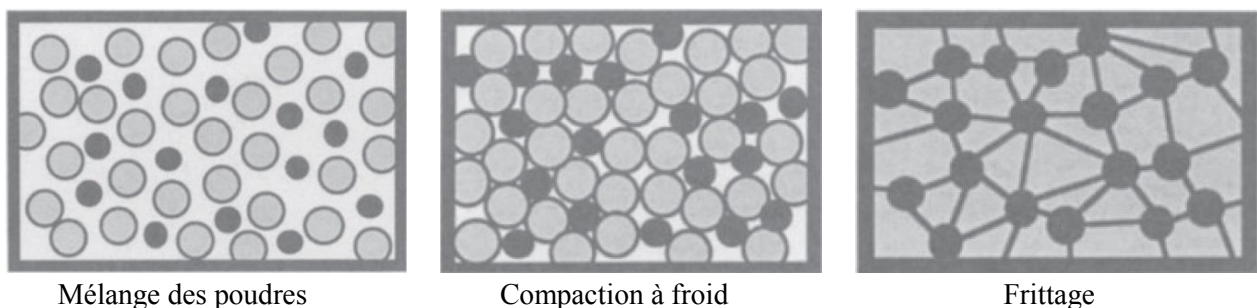


Figure 1.12 : Schéma des trois principales étapes composant les procédés de métallurgie des poudres dans la production de composites à matrice métallique avec renforts particuliers [112].

En comparaison des procédés de fonderie, la métallurgie des poudres présente plusieurs avantages qui la rendent attractive [88, 108, 114, 116, 117] :

- Le choix des renforts est peu restrictif. L'état solide des deux matériaux rend possible l'association de matériaux immiscibles et limite les réactions indésirables entre eux.
- L'introduction de renforts submicroniques est possible et s'avère plus uniforme.
- Il est possible d'introduire des fractions volumiques de renforts plus importantes.
- Un contrôle plus fin de la microstructure, permettant des microstructures plus fines et moins ségréguées.
- Des microstructures métastables, impossible à obtenir en fonderie, peuvent être induites.

La Partie 2 de ce chapitre sera dédiée à la métallurgie des poudres, en particulier au procédé Spark Plasma Sintering (SPS), employé dans ces travaux de thèse sur une poudre atomisée d'alliage AZ91. Une attention particulière sera portée sur les mécanismes associés à ce procédé, ainsi que son application dans le développement de composants base Mg.

2 Métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres rassemble l'ensemble des procédés thermomécaniques d'élaboration et de mise en forme de matériaux à partir d'éléments sous formes divisées [118]. Elle est composée de trois principales étapes [118, 119] :

- La synthèse des poudres pouvant être décomposée en trois grandes familles : mécanique, physique et chimique [120].
- La compaction de la poudre permettant d'obtenir une pièce agglomérée, manipulable, de forme et de dimensions définies, appelée préforme ou cru [119].
- Le frittage qui consiste à consolider la préforme, précédemment obtenue, par chauffe [119].

Dans la suite de cette partie, chacune des trois étapes sera présentée plus en détails. Seuls les procédés employés dans cette étude seront décrits et leur choix sera expliqué.

2.1 Elaboration de poudres par atomisation

Les techniques d'élaboration de poudres peuvent être classées en trois catégories : mécanique, physique et chimique. La technique est choisie en fonction du coût et des caractéristiques de la poudre souhaitée : quantité, taille, répartition, forme, microstructure et chimie [120].

A cause des risques liés à la réactivité du Mg et d'un équipement non adapté à ces risques, les méthodes mécaniques, dans lesquelles le broyage est la principale technique, n'ont pas été abordées dans cette thèse. Par ailleurs, le faible emploi des méthodes chimiques pour l'élaboration de poudres métalliques alliées, a amené à l'utilisation d'une poudre d'alliage de Mg produite par atomisation, appartenant aux techniques physiques d'élaboration de poudres.

2.1.1 *Procédé d'atomisation*

Dans les techniques physiques d'élaboration des poudres, l'atomisation est majoritairement employée. Elle constitue notamment le principal procédé de fabrication des poudres métalliques avec une part de 60% de la production mondiale [120]. Le procédé d'atomisation consiste à mettre en fusion le métal et de le pulvériser en fines gouttelettes [117, 120-122]. Ces gouttelettes, en se refroidissant et se solidifiant, donnent naissance aux particules de poudre. Trois principales étapes composent le procédé d'atomisation : la mise en fusion du métal, la pulvérisation du métal fondu et la solidification des gouttelettes [122]. Pour chaque étape, différentes méthodes peuvent être employées, induisant une multitude de variantes du procédé d'atomisation [122], dont les principales sont listées dans le Tableau 1.4.

| Mise en fusion du métal | | Pulvérisation du métal fondu | | Solidification / Refroidissement |
|-------------------------|---|------------------------------|--|---|
| Moule | Nature de la chauffe | Acheminement du métal fondu | Source dispersante | Nature du transfert thermique |
| - Avec - Sans | - Induction - Arc électrique - Plasma | - Jet - Film | - Jet d'un fluide liquide ou gazeux - Forces centrifuges - Ultrasons - Forces mécaniques hydrostatiques (i.e. rouleaux) | - Convection - Radiation - Conduction |

Tableau 1.4 : Principales méthodes utilisées dans chacune des étapes intervenant lors du procédé d'atomisation [122].

Parmi les variétés de procédés d'atomisation, celle par un fluide est de loin la plus employée et représente 95% de la production mondiale de poudres atomisées [120]. Dans ce procédé, le métal fondu est dispersé sous l'impact d'un fluide ciblé de haute énergie, qui peut être de nature gazeuse ou liquide [117, 120-122]. Dans ces travaux de thèse, les études ont été réalisées sur une poudre d'alliage AZ91 élaborée par atomisation gazeuse. Pour cette raison, la suite de cette section portera uniquement sur ce type d'atomisation.

L'atomisation gazeuse peut être de configuration horizontale ou verticale [122]. Son appareillage se résume en une tour d'atomisation, schématisée dans la Figure 1.13 pour une configuration verticale. En haut de la tour se situe le bain de métal fondu. Le métal liquide est acheminé dans la chambre d'atomisation par le biais d'un conduit. A l'extrémité basse de ce conduit est installée une buse, par laquelle un jet gazeux de haute énergie est émis. Placé de la sorte, ce jet vient impacter et disperser le métal fondu sortant du conduit sous forme de fines gouttelettes. Pendant leur chute dans la chambre d'atomisation, ces gouttelettes se refroidissent et se solidifient, donnant naissance aux particules de poudre, qui sont collectées à l'extrémité basse de la chambre. Certaines tours d'atomisation sont équipées d'un séparateur cyclonique, qui a pour fonction de récolter les particules les plus fines, qui sont également les plus légères.

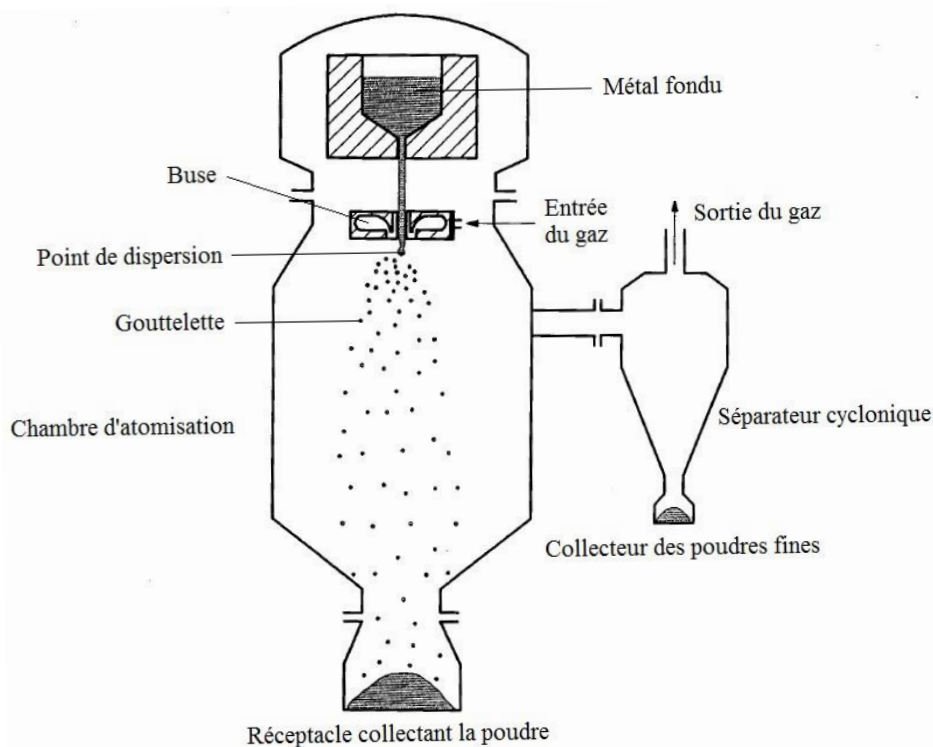


Figure 1.13 : Représentation schématique d'une tour d'atomisation gazeuse dans une configuration verticale [122].

Les particules obtenues par atomisation gazeuse sont généralement de formes parfaitement sphériques. Cette forme est acquise progressivement par les gouttelettes de métal liquide après leur pulvérisation. La Figure 1.14 illustre l'évolution morphologique des gouttelettes au cours de leur chute dans la chambre d'atomisation. A sa sortie, le métal fondu est sous la forme d'un flux cylindrique. A l'impact du flux gazeux et de son expansion associée à sa dépressurisation, le métal fondu est désintégré en un film de forme conique. Sous l'effet de l'expansion gazeuse, le film ondule et finit par se fragmenter à partir d'une amplitude d'ondulation critique [123]. Cette fragmentation donne naissance dans un premier temps à des gouttelettes sous la forme de ligaments. Par leur forte tension de surface, ces ligaments vont se contracter pour former des ellipsoïdes puis des sphères [123]. Ce changement de morphologie prenant un certain temps, la forme sphérique des particules est permise si le temps de solidification du métal est supérieur à celui de la sphéroïdisation des gouttelettes

[121]. Des turbulences dues au flux gazeux peuvent parfois provoquer le retour de petites particules déjà solidifiées dans la zone d'expansion gazeuse. Ces particules se retrouvent ainsi parmi les gouttelettes fraîchement formées, conduisant à des collisions éventuelles, qui induisent des agglomérats ou des satellites qui se retrouveront dans le lot de poudre produit [121]. La Figure 1.15 présente une image MEB de particules en présence de satellites à leur surface, appartenant à la poudre atomisée d'alliage AZ91 employée dans les travaux de cette thèse. Il peut être également noté la présence d'une structure dendritique en surface, possédant un angle proche de 60° entre ses branches primaires et secondaires. Cette structure est caractéristique de la solidification d'une phase hexagonale.

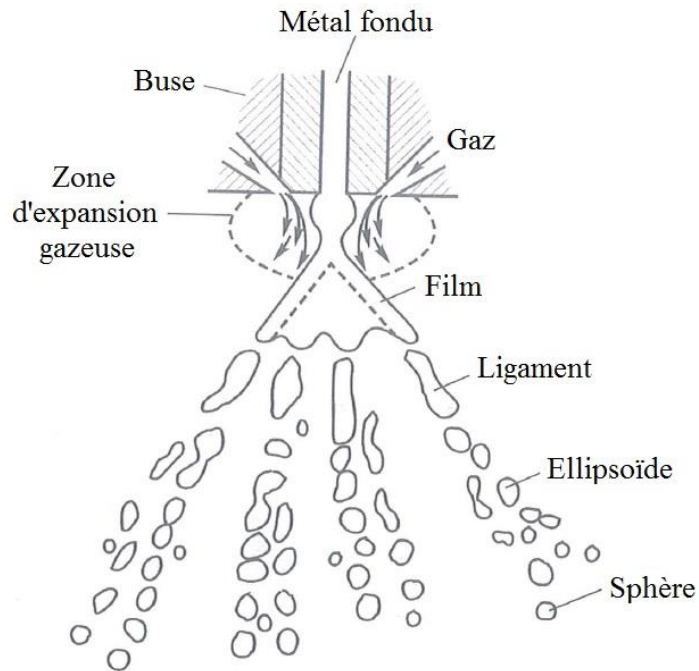


Figure 1.14 : Evolution morphologique des fragments de métal fondu issus de sa dispersion au cours de leur chute [121].

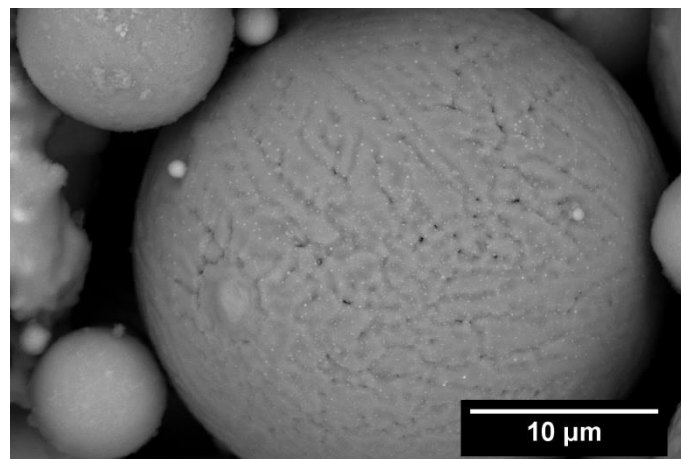


Figure 1.15 : Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de particules présentant des satellites à leur surface (poudre atomisée d'alliage AZ91 employée dans les travaux de thèse).

Les particules de poudre élaborées par atomisation gazeuse présentent généralement une distribution de tailles logarithmique normale avec une taille moyenne située entre 10 μm et 300 μm [120]. Cette taille dépend fortement des propriétés thermodynamiques du métal (liquidus, solidus, conductivité thermique, densité...) et du gaz choisi [117]. Pour un couple métal/gaz donné, la taille des particules peut être toutefois ajustée au moyen de paramètres tels que la température du gaz et du métal liquide, ainsi que leur ratio volumique [117]. Les paramètres relatifs à la buse, notamment sa géométrie et la pression du gaz, impactent également la taille des particules [117, 121]. Une courte distance entre la sortie du gaz et le métal fondu, conjuguée à une pression de gaz élevée, favorise l'obtention de poudres fines [117, 121].

2.1.2 *Solidification rapide induite par atomisation*

L'atomisation gazeuse, en combinant une faible taille de gouttelettes avec un fort refroidissement par convection émanant du flux gazeux, aboutit à des vitesses de solidification supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles usuellement rencontrées dans les procédés de fonderie. En effet, suivant leur taille, les particules se solidifient à des vitesses allant de 10^4 K/s à 10^7 K/s [120]. Par ces vitesses, le métal est sujet à une solidification rapide, qui définit une solidification où la vitesse de refroidissement du métal liquide est suffisamment importante pour induire des surfusions conséquentes. Une surfusion a lieu lorsque la solidification du liquide métallique s'initie à une température en dessous de sa température de fusion. Elle est mesurée par le gap existant entre la température de fusion du métal et la température à laquelle sa solidification a débuté [117]. Les surfusions induites en solidification rapide conduisent à des microstructures hors équilibre thermodynamique, comportant les caractéristiques suivantes pour un alliage métallique [116, 117] :

- Réduction de l'échelle de ségrégation.
- Réduction de la taille de grains.
- Sursaturation de la solution solide en certains éléments dont la limite de solubilité a augmenté.
- Formation de phases cristallines métastables.
- Formation de phases amorphes.

La solidification rapide ne laisse pas un temps suffisamment important aux éléments de l'alliage pour s'organiser dans les proportions et structures imposées par les conditions d'équilibre thermodynamique [117]. En conséquence, les éléments d'additions sont susceptibles de former une solution solide sursaturée [117, 124]. De la même manière, des organisations structurales particulières peuvent apparaître, donnant naissance à des phases cristallines métastables, tandis que des phases amorphes issues du métal liquide peuvent être retenues. Le degré de génération de ces phénomènes s'accroît avec l'élévation de la vitesse de refroidissement.

La microstructure du métal solidifié rapidement est généralement dendritique et naît majoritairement d'une germination hétérogène. En effet, une germination homogène requiert un apport d'énergie important par l'intermédiaire d'une forte surfusion, qui est difficilement induite [117]. De plus, la présence hautement probable d'hétérogénéités rend d'autant plus difficile la germination homogène, car celles-ci constituent des sites de germination, favorisant une germination hétérogène [117]. Ces hétérogénéités peuvent être de natures diverses telles qu'une inclusion, une impureté ou une phase non dissoute [117]. Le refroidissement de la gouttelette de métal s'effectuant par convection, la surface de la gouttelette est refroidie avant son cœur. Ce refroidissement s'accompagne ainsi d'un gradient de vitesse de refroidissement dans la particule en formation, qui impactera sa microstructure finale. La germination a généralement lieu dans des zones avoisinantes à la surface de la gouttelette où le refroidissement est le plus important [125]. Les gradients de vitesse de refroidissement, entre la surface et le cœur de la particule, favorisent une microstructure dendritique (Figure 1.16), plus ou moins fine suivant la zone de la particule considérée [125] : plus fine en périphérie et moins fine

au cœur. La différence entre les deux zones tend à diminuer avec une réduction de la taille de la particule et une augmentation de la conductivité thermique du métal. A partir de la microstructure dendritique obtenue (Figure 1.16), il est possible de connaître la vitesse de solidification associée, en mesurant l'espace moyen interdendritique et, en particulier, l'espace moyen $\overline{d_{int}}$ entre les branches secondaires des dendrites [126].

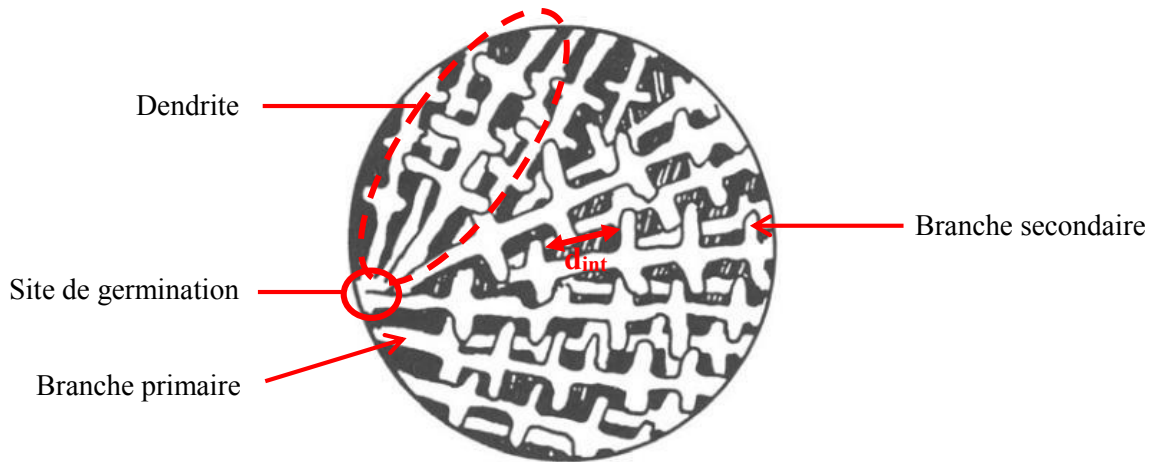


Figure 1.16 : Représentation schématique de la microstructure dendritique issue d'une germination préférentiellement située en périphérie d'une particule métallique solidifiée rapidement [125].

La solidification étant impactée par la distribution d'hétérogénéités dans les gouttelettes et par leur condition de refroidissement, des différences de microstructure entre les particules d'un même lot sont généralement observées [127].

Les microstructures ainsi induites par atomisation, peuvent conduire, après consolidation, à des produits proposant des améliorations mécaniques en comparaison des mêmes alliages produits par fonderie [116]. Ce point a été mis en évidence par les travaux de Grant portant sur des alliages d'Al et sur des superalliages [116]. Dans ces travaux, les alliages, résultant de poudres atomisées consolidées, présentent dans leur ensemble une dureté, une limite d'élasticité et une résistance mécanique supérieures à ceux produits par fonderie, tout en gardant une ductilité comparable [116].

De plus, les microstructures hors équilibre, obtenues par solidification rapide, peuvent conduire à des cinétiques de transformation post-solidification plus rapides pour les transformations contrôlées par diffusion, telle que la précipitation [126]. Cette faculté a été mise en évidence sur un acier Fe-Ni, traité par trempe sur roue, pour lequel une accélération de la transformation austénite-ferrite a été observée [126]. Cette dernière aurait pour origine une surface de joint de grains plus large, entraînant une diffusion plus efficace des éléments [126].

2.2 Mise en forme de la poudre par compaction

La poudre élaborée est ensuite compactée par compression (uni-axiale ou isostatique), conduisant à l'obtention d'une préforme (ou cru) de forme et de dimensions données. Cette opération a deux principaux objectifs :

- Donner une forme à la poudre qui sera celle du produit final [128].
- Induire une première densification de la poudre en rapprochant mécaniquement les particules et en formant des liaisons interparticulaires [129]. Dans le cas de particules ductiles, ces liaisons interparticulaires se créent via des mécanismes d'imbrication et de minisertissage entre les particules [129]. En plus de conférer une certaine cohésion à la préforme, ces liaisons interparticulaires permettent la mise en contact des particules [129], qui rend effective la densification prochaine par

frittage, puisque les cous de frittage se formeront à ces contacts [129]. Plus ces contacts seront nombreux, plus l'étape de frittage gagnera en efficacité.

Lors de la compression, la poudre se densifie par voie mécanique suivant trois étapes distinctes : le réarrangement des particules, leur déformation élastique et leur écrouissage ou fracturation dans le cas respectif de particules ductiles ou fragiles [128].

Dans les premiers instants de la compression, les particules, sous l'effet mécanique, se rapprochent les unes des autres sans modification de leur morphologie [128] : c'est le réarrangement. Son importance est plus ou moins grande suivant la morphologie et la granulométrie des particules [128-130]. Comme le schématise la Figure 1.17, plus leur forme est arrondie et se rapproche d'une géométrie sphérique, plus les particules possèdent un fort potentiel de mobilité, favorisant ainsi un réarrangement plus efficace [129]. Outre la forme sphérique, une large distribution de taille de particules conduit à optimiser leur réarrangement (Figure 1.18). Le réseau d'espaces vides, généré par la mise en contact des grosses particules, se retrouve comblé par les particules de plus petites tailles qui se placent entre les plus grosses [129, 130].

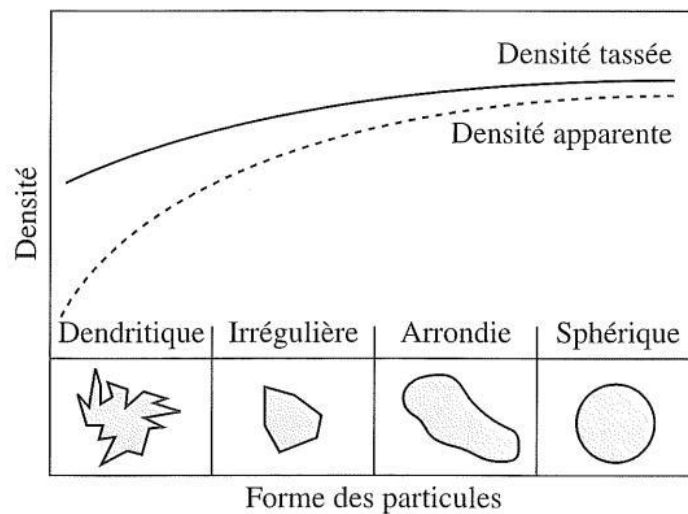


Figure 1.17 : Influence de la morphologie des particules sur la densité apparente et tassée (obtenue après des sollicitations mécaniques légères répétées) [129].

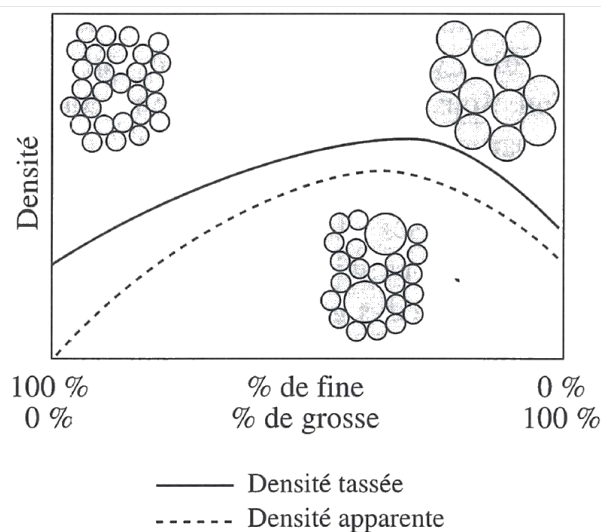


Figure 1.18 : Influence de la distribution des tailles de particules sur la densité apparente et tassée (obtenue après des sollicitations mécaniques légères répétées) [129].

L'étape de réarrangement s'arrête lorsque le déplacement des particules est bloqué par leurs voisines. Les particules subissent alors des déformations élastiques, puis plastiques dans le cas de poudres ductiles. Si les déformations élastiques contribuent très peu à la densification mécanique de la poudre, les déformations plastiques entraînent une densification supplémentaire. Le changement de morphologie des particules permet de combler une partie des vides interparticulaires et intraparticulaires (dans le cas de particules poreuses), subsistant après réarrangement [129]. De plus, la déformation des particules entraîne une multiplication des points de contact entre elles [129], qui seront à l'origine des futurs cous de frittage. En se déformant plastiquement, les particules ductiles s'écrasent et donc durcissent jusqu'à une valeur critique de contrainte, à partir de laquelle elles ne peuvent plus se déformer et en conséquence se comportent comme des particules fragiles et se fragmentent. Dans le cadre des métaux, la fragmentation participe faiblement à combler les espaces vides restants [128].

Alors que la densification mécanique des poudres fragiles se fait principalement par réarrangement [128], celle des poudres ductiles repose essentiellement sur la déformation plastique des particules [128, 129]. Concernant un mélange de particules ductiles et fragiles, son comportement dépend essentiellement des tailles, formes et taux des différentes natures de particules, et sera similaire à celui des particules composant la matrice de la préforme [129].

2.3 Consolidation de la préforme par frittage SPS

La préforme, obtenue par compaction, est ensuite consolidée et densifiée par un traitement thermique, appelé frittage. Ce terme désigne le passage d'une préforme (ou cru) à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur [131]. Le frittage s'accompagne d'un retrait volumique du matériau, témoin de sa densification et il peut être de deux natures [131] :

- Le frittage en phase solide pendant lequel les constituants du matériau restent à l'état solide. La densification du matériau est assurée par la formation de liaisons interparticulaires et le changement de morphologie des particules. Ce type de frittage peut être monophasé ou polyphasé.
- Le frittage en phase liquide au cours duquel se produit le passage à l'état liquide d'un composé, permettant le réarrangement des particules et la formation de ponts liquides entre les particules. Ce type de frittage concerne uniquement des matériaux polyphasés où l'une des phases devient liquide.

La chauffe nécessaire à l'opération de frittage peut être induite par différents biais (i.e. passage d'un courant électrique, source de chaleur externe) et peut être assistée par une mise en compression du matériau, rendant le mécanisme de densification plus efficace.

Dans la suite de la Partie 2.3, l'attention sera portée uniquement sur le frittage en phase solide en se concentrant sur :

- Les mécanismes de frittage.
- L'influence de la charge de compression sur les mécanismes de frittage.
- Le cas particulier du frittage SPS.

2.3.1 *Mécanismes de frittage*

Avant le frittage, le cru forme un système dispersé constitué de particules en contact. La présence prédominante d'interfaces solide-gaz à forte énergie interfaciale cause une forte énergie de surface, qui procure à ce système un état énergétique élevé [131-133].

L'énergie de surface d'un matériau pulvérulent résulte de la somme des contributions énergétiques issues des interfaces solide-gaz et des interfaces solide-solide. Elle peut être exprimée par l'Equation 1.15 :

$$E = A_{sg} \gamma_{sg} + A_{ss} \gamma_{ss} \quad (1.15)$$

Avec : - A_{sg} et A_{ss} , les aires aux interfaces solide-gaz et solide-solide [m^2]

- γ_{sg} et γ_{ss} , les énergies interfaciales solide-gaz et solide-solide [J/m^2]

Sous l'action de la chaleur, le système cherche à réduire son état d'énergie en diminuant son énergie de surface. La diminution de l'énergie de surface constitue la force motrice globale du frittage [131, 132] et s'effectue au moyen de deux phénomènes [131-133] :

- Croissance des particules

Les particules fusionnent et grossissent, diminuant leur nombre et résultant ainsi en une aire interfaciale solide-gaz réduite. La croissance des particules se produit suivant deux mécanismes, représentés schématiquement sur la Figure 1.19 [131, 133].

Généralement, la taille des particules de poudre n'est pas uniforme et cette différence de taille conduit à l'apparition d'une courbure dans le joint de particules, issu de la mise en contact de deux particules. Selon la loi de Laplace, à cette courbure est associée une différence de pression [133] : la petite particule est mise en compression alors que la plus grosse est mise en traction [131]. Le gradient de contrainte à l'interface génère un flux de matière de la petite particule vers la plus grosse [131], conduisant à la disparition progressive de la petite particule au profit de la plus grosse [131] (Figure 1.19b).

Le second mécanisme repose sur une différence de pression de sublimation au voisinage de particules de tailles différentes. Le gradient de pression résultant cause un transport gazeux de la petite vers la grosse particule. Ce mécanisme conduit également à une disparition progressive des petites particules au profit des plus grosses (Figure 1.19a). [131]

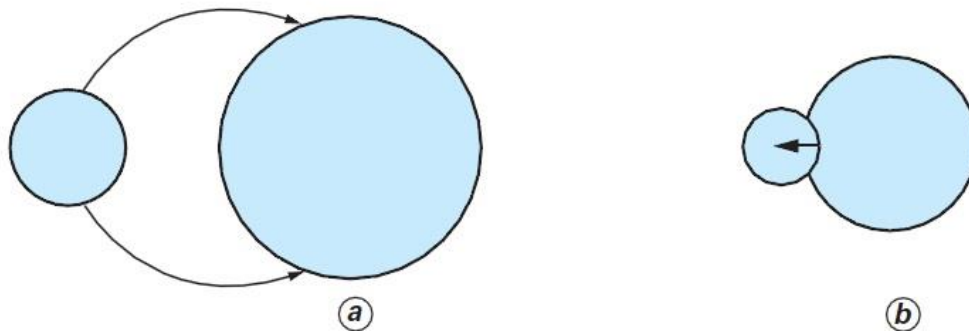


Figure 1.19 : Mécanismes de croissance des particules [131] : (a) par transport gazeux et (b) par déplacement du joint de particules.

- Formation et croissance de cous (ou ponts) de frittage entre les particules

Les interfaces solide-gaz sont substituées par des interfaces solide-solide moins énergétiques, par la création de ponts entre les particules, appelés également cous de frittage. Formés, ces cous sont amenés à croître par diffusion de matière, qui s'effectue par six mécanismes de diffusion. Ces mécanismes sont listés dans le Tableau 1.5 et illustrés sur la Figure 1.20.

| Mécanisme | Nature du déplacement | Source de matière | Puits de matière | Contribution au frittage |
|-----------|--------------------------------|------------------------|------------------|--------------------------|
| 1 | Transport gazeux | Surface des particules | Cou | Consolidation |
| 2 | Diffusion superficielle | Surface des particules | Cou | Consolidation |
| 3 | Diffusion en volume | Surface des particules | Cou | Consolidation |
| 4 | Diffusion en volume | Joints de grains | Cou | Densification |
| 5 | Diffusion aux joints de grains | Joints de grains | Cou | Densification |
| 6 | Ecoulement plastique | Volume | Cou | Densification |

Tableau 1.5 : Mécanismes de diffusion intervenant dans la croissance des cous de frittage [132, 134, 135].

La diffusion de matière, de la surface des particules au cou de frittage, se compose de trois mécanismes :

- Le transport gazeux (1), qui s'effectue par vaporisation de matière à la surface de la particule, suivie d'une condensation au niveau du pont de frittage.
- La diffusion superficielle (2) faisant intervenir un flux de matière le long de la surface des particules.
- La diffusion volumique (3) de matière de la surface de la particule vers le cou de frittage.

La diffusion de matière ayant pour source la surface des particules, induit la croissance des cous de frittage sans modifier la distance entre les centres des particules. N'entraînant pas de rapprochement des particules, elle ne contribue pas à la densification du matériau [132]. Sa participation réside uniquement dans la consolidation du matériau via un grossissement des ponts de frittage entre les particules [132].

La diffusion de matière, prenant son origine à l'intérieur des particules, est également constituée de trois mécanismes :

- La diffusion aux joints de grains à l'interface des particules (5). Dans ce mécanisme, le joint de grains est à la fois une source et un puits de matière. Les pores adjacents au joint de grains se dissolvent dans le joint de grains et sont remplacés par des atomes issus du joint de grains [136].
- La diffusion volumique des joints de grains, situés à l'intérieur de la particule, au cou de frittage (4). Elle est causée par un flux de lacunes, généré par un gradient de lacunes entre l'intérieur de la particule et le pont de frittage. Les lacunes migrent à travers les joints de grains et sont remplacées par des atomes de la particule [136].
- L'écoulement plastique (6), dans lequel les dislocations servent de sources de matière. L'étape de compaction génère des dislocations dans les particules. Sous l'action de la chaleur, ces dislocations disparaissent par recuit, conduisant à un flux de matière par écoulement plastique [137].

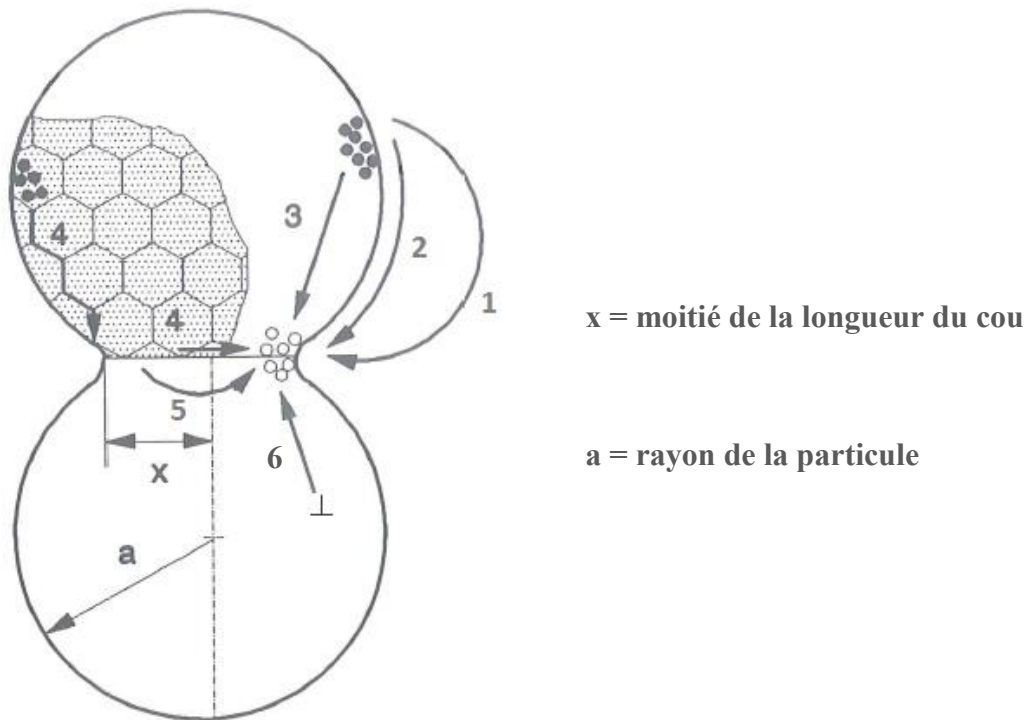


Figure 1.20 : Mécanismes de diffusion intervenant dans la croissance des cous de frittage : (1) transport gazeux, (2) diffusion superficielle, (3) diffusion en volume de la surface, (4) diffusion en volume des joints de grains, (5) diffusion aux joints de grains et (6) écoulement plastique [135].

Les mécanismes de diffusion, ayant pour source de matière l'interface ou l'intérieur des particules, entraînent un rapprochement des particules en plus de la croissance des cous de frittage [132, 138]. Le rapprochement des particules peut être observé macroscopiquement par un retrait volumique du matériau. Par ce rapprochement, ces mécanismes contribuent à densifier le matériau, en plus de le consolider [132, 138].

La croissance des particules, ainsi que la formation et la croissance des cous de frittage sont deux phénomènes indissociables, qui se produisent simultanément au cours du frittage avec une prédominance de chacun, plus ou moins grande, suivant le stade et les conditions de frittage [133]. Ces phénomènes, thermiquement activés, dépendent fortement des conditions thermiques de frittage [137].

A l'échelle macroscopique, le frittage naturel en phase solide se compose de trois étapes, qui sont schématiquement illustrées dans la Figure 1.21 :

- 1^{ère} étape : Formation et croissance des cous de frittage

En début de frittage, l'important volume poreux freine la croissance des particules, rendant prédominante la densification par la formation et la croissance des cous de frittage [133]. En conséquence, des cous de frittage se forment et grossissent au niveau des points de contacts entre les particules, suivant les mécanismes de diffusion présentés dans le Tableau 1.5 et la Figure 1.20.

- 2^{ème} étape : Elimination de la porosité ouverte

A ce stade, il subsiste une forte population de pores ouverts entre les particules, formant un réseau poreux interconnecté. La croissance des cous de frittage, additionnée à la croissance des particules, élimine les liaisons entre les pores et réduit leur taille. Au-delà d'un certain rapport longueur/rayon (x/a sur la Figure 1.20), les canaux poreux deviennent instables et se referment [132, 135]. La majeure partie du retrait est observée pendant cette étape.

- 3^{ème} étape : Elimination de la porosité fermée

A partir de 90% de densité relative, la population de pores fermés devient majoritaire et augmente sensiblement, en opposition à la porosité ouverte qui disparaît graduellement. Les pores rétrécissent progressivement par les transferts de matière s'effectuant depuis les joints de grains et le cœur des particules, et par la croissance des particules [132, 138]. La réduction des tailles de pores atteint une valeur limite pour laquelle une densification supplémentaire devient impossible. Il est fréquent que du gaz soit emprisonné dans la porosité résiduelle. Un frittage sous vide et/ou sous charge peuvent aider à l'évacuation du gaz et ainsi réduire le taux de porosité résiduelle.

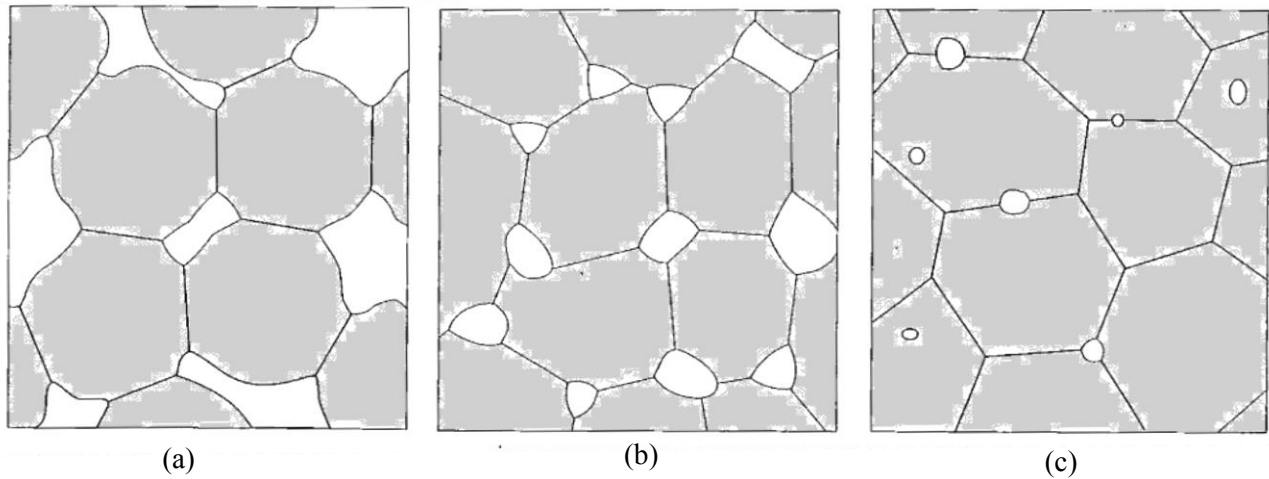


Figure 1.21 : Les trois étapes composant le frittage : (a) formation et croissance des cous de frittage, (b) élimination de la porosité ouverte et (c) élimination de la porosité fermée [132].

2.3.2 Influence de la charge de compression sur les mécanismes de frittage

Dans le but d'accélérer la densification du matériau et d'augmenter son taux de densification, le frittage peut être réalisé sous charge, pour lequel deux modes de compression peuvent être appliqués : uni-axial (i.e. pressage à chaud ou « Hot Pressing » HP, SPS) ou isostatique (i.e. compression isostatique à chaud « Hot Isostatic Press » HIP).

La charge a deux effets sur la densification du matériau [139] :

- Un effet mécanique

La charge met en compression les particules à leur point de contact, favorise la réorganisation des particules au cours du frittage et détruit les éventuels agglomérats présents dans la poudre [131, 139]. La mise en compression locale génère des mécanismes de densification par déformation, qui s'ajoutent aux mécanismes de diffusion thermique du frittage naturel (Chapitre 1 - Partie 2.3.1). Ces mécanismes de densification supplémentaires sont au nombre de deux. D'une part, la pression augmente les contraintes au niveau des contacts entre les particules et celles-ci peuvent atteindre des valeurs locales supérieures à la limite d'élasticité du matériau, induisant une déformation plastique du matériau à ces contacts [140]. En plus d'élargir la surface des contacts renforçant les mécanismes de diffusion thermique, cette déformation plastique entraîne un transfert de matière additionnel par écoulement plastique (mécanisme 6 sur la Figure 1.20) [140]. Avec l'élargissement des contacts, les contraintes locales diminuent. A partir d'une certaine déformation, ces contraintes décroissantes ne sont plus suffisantes pour induire d'autres déformations plastiques, mettant fin au transfert local par écoulement plastique [140]. D'autre part, à ce mécanisme s'ajoute un processus de fluage.

Des gradients de lacunes résultent de gradients de contraintes dans le matériau, générant un flux de lacunes partant des joints de grains en traction vers des joints de grains en compression [128]. Si les joints de grains servent de chemin de diffusion pour ce flux, le fluage est de type Coble [128, 140]. Si la diffusion s'effectue par l'intermédiaire du réseau cristallin, il est de type Nabarro-Herring [128, 140].

- Un effet intrinsèque

La pression exercée par la charge accroît la force motrice du frittage en modifiant les courbures locales des interfaces solide-gaz, renforçant ainsi les mécanismes de diffusion du frittage naturel [139, 140].

2.3.3 Cas particulier du Spark Plasma Sintering (SPS)

Le frittage SPS constitue une méthode de densification, combinant l'action simultanée d'une mise en compression du matériau à fritter avec l'application d'un courant électrique [141, 142]. Généralement continu et pulsé, ce courant est transmis par conduction dans la matrice contenant le matériau et dans le matériau lui-même, si celui-ci est conducteur [141, 142].

Le dispositif du procédé SPS est représenté schématiquement sur la Figure 1.22. Dans ce procédé, le courant électrique est fourni par un générateur relié à des électrodes. Ces dernières sont alignées et mises en contact avec des spacers, eux-mêmes disposés verticalement contre les pistons de part et d'autre de la matrice contenant la poudre à fritter. Tous ces composants sont conducteurs électriques et thermiques, assurant ainsi la transmission du courant et de la chaleur à l'échantillon, qui chauffe directement ou indirectement par effet Joule. L'ensemble du dispositif se situe dans une enceinte à atmosphère contrôlée, permettant de réaliser des traitements sous vide ou sous flux de gaz inertes (i.e. Ar) ou réducteurs (i.e. H₂).

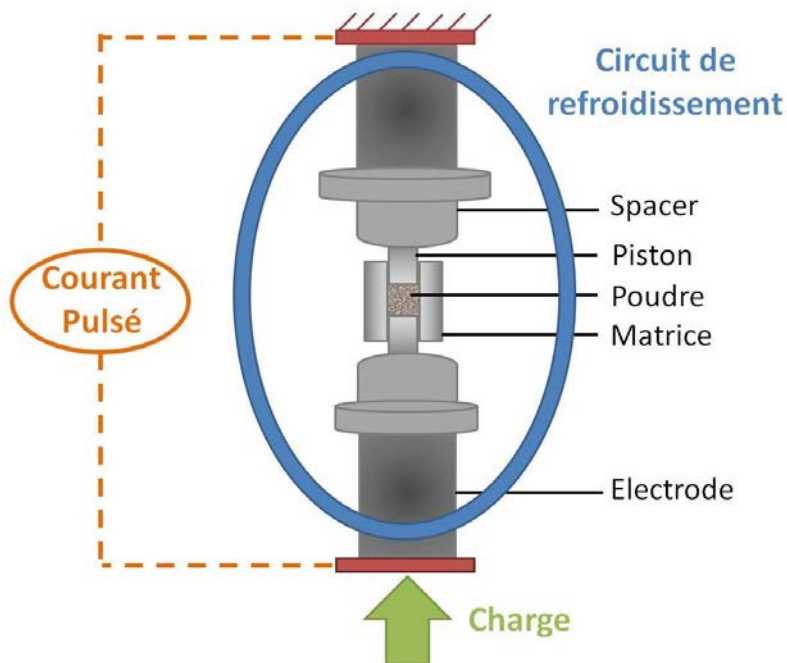


Figure 1.22 : Schéma de principe du dispositif de frittage SPS.

Suivant que le matériau à fritter est isolant ou conducteur électrique, le mécanisme de chauffe est différent. Pour un matériau isolant, ce mécanisme est semblable à celui induit par une source de chauffage externe. La matrice conductrice (généralement en graphite) s'échauffe au passage du courant électrique par effet Joule et transmet la chaleur par conduction au cru, causant sa densification [143, 144]. Dans ce cas, le procédé SPS s'apparente à un pressage à chaud (HP), à ceci près que la source de chauffage externe (matrice) est en contact

avec le cru, conduisant à des vitesses de montée en température potentiellement plus élevées. Au regard d'une poudre conductrice, la porosité en début de frittage ne permet pas la transmission totale du courant électrique dans le matériau, conduisant à une chauffe préférentielle par effet Joule indirect via l'échauffement de la matrice. Ensuite, au fur et à mesure que le matériau se densifie, sa conductivité électrique augmente en tendant vers celle théorique du matériau dense. Lorsque cette conductivité devient supérieure à celle de la matrice, le courant électrique passe directement dans le matériau, générant ainsi un échauffement interne par effet Joule direct [143]. Dans cette situation, des vitesses de montée en température allant jusqu'à 1000°C/min peuvent être atteintes [141].

Par cet échauffement interne du matériau, le frittage SPS aurait la faculté d'induire une densification plus aisée de matériaux conducteurs par une formation précoce et accrue de cous de frittage en début de cycle [139, 145]. Ces cous de frittage précoces auraient pour principale origine une élévation locale de la température aux points de contact entre les particules, pouvant entraîner une fusion locale du matériau [146-148]. La source de cet échauffement local est encore soumise à débat. Plusieurs origines sont envisagées et contestées : formation de plasmas ou d'arcs électriques [148, 149], intensification de l'effet Joule à ces points de contact [147] etc. D'autres études suggèrent que cette formation précoce de cous de frittage serait le résultat d'un effet bénéfique du courant, qui augmenterait la diffusion de matière par électro-migration, mais également en générant des défauts microstructuraux et en amplifiant leur mouvement [139]. Ce point est également soumis à débat. Dans ses travaux de thèse réalisés sur une poudre de cuivre, Collet [150] a remis en question l'idée d'une formation de cous de frittage précoce, en montrant que les cinétiques de frittage par SPS n'étaient pas plus élevées que celles par frittage sous charge classique, pour des conditions d'essais identiques.

Néanmoins, le frittage SPS peut conduire à des hétérogénéités microstructurales dans le matériau fritté, dues à une distribution en température susceptible d'être hétérogène dans le matériau lors du cycle de chauffe [141, 151, 152]. Ces hétérogénéités sont d'autant plus importantes que le matériau d'étude est isolant, entraînant une chauffe par effet Joule indirect [141, 153].

2.3.4 *Application de la métallurgie des poudres pour la fabrication de composants base magnésium*

La production de composants base Mg par métallurgie des poudres a été longtemps limitée par la forte sensibilité à l'inflammation du Mg, rendant dangereux sa manipulation sous forme pulvérulente. Toutefois, le développement d'équipements appropriés a permis de minimiser les risques d'inflammation, en permettant la manipulation du Mg et sa production sous des conditions atmosphériques contrôlées. Les premiers essais de frittage du Mg ont montré que sa consolidation était limitée par la couche d'oxyde présente en surface des particules, qui restreint la formation des cous de frittage [154, 155]. Néanmoins, l'ajout, entre autres, d'opérations mécaniques pré et post-frittage (i.e. broyage, extrusion) [156-160] a permis d'améliorer la consolidation du Mg, en induisant une rupture de la couche d'oxyde.

L'ensemble des études menées sur les composants base Mg a montré que les procédés de métallurgie des poudres conduisaient à des microstructures beaucoup plus fines que celles communément obtenues par fonderie [56, 156-158, 161-165]. De plus, la métallurgie des poudres permet dans le cas d'alliages de Mg, la formation de précipités plus fins uniformément distribués [56, 156-158]. Ces microstructures plus fines conduisent à une augmentation de la dureté, limite d'élasticité et résistance mécanique du Mg et de ses alliages, en comparaison de ceux produits par coulée [56, 156-158, 161, 164, 165]. L'amélioration des propriétés mécaniques s'accompagne dans la plupart des cas d'une ductilité réduite, attribuée à une plus faible capacité du métal fritté à s'écraser [165], à une possible présence de défauts de frittage, tels qu'une porosité résiduelle [164], ainsi qu'à une liaison interparticulaire restée faible [166, 167]. Concernant les composites bases Mg, une baisse de ductilité est également observée à partir d'une fraction de renforts critique, qui induit la présence d'agglomérats dans la matrice métallique, à l'origine de ruptures interparticulaires [108, 111, 168].

Parmi ces études, peu d'entre-elles se sont intéressées au contrôle de la microstructure des alliages de Mg, notamment aux transformations de phases se produisant lors de la densification. Les travaux de Taleghani et al. [163] et ceux de Straffelini et al. [167] ont montré qu'il était possible d'influer sur la précipitation ou la mise en solution des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ dans un alliage AZ91, en appliquant un traitement de recuit pré-frittage, ou en introduisant un palier isotherme pendant le cycle de frittage. A ces travaux s'ajoute ceux de Daloz [56], qui a cherché et réussi à maintenir fins les grains et les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ issus des poudres Mg-Al-Zn élaborées par solidification rapide, en ajustant les paramètres du procédé de consolidation.

Des études ont été également réalisées sur la consolidation par frittage SPS de composants base Mg et celles-ci ont mis en évidence l'efficacité de ce procédé à densifier ces matériaux [108, 111, 159-162, 165, 167, 169]. Cependant, peu d'entre-elles se sont intéressées au contrôle microstructural des alliages de Mg, par l'ajustement des paramètres opératoires du dispositif SPS. Alors que Straffelini et al. [167] ont mis en évidence l'intérêt d'introduire un palier isotherme dans le cycle SPS, dans le but d'influer sur la précipitation/mise en solution de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ dans l'alliage AZ91, Son et al. [161] ont réussi à limiter la croissance des grains en réduisant la température de frittage nécessaire à la densification de l'alliage Mg-Zn-Y, par une élévation de la pression pendant frittage.

3 Conclusion et perspectives

Le bilan des connaissances, dressé dans ce chapitre, a montré que l'alliage AZ91 représentait une solution prometteuse à la problématique d'allègement des moyens de transport civils et militaires. Cependant, ses propriétés mécaniques relativement faibles limitent son emploi actuel comme matériau de structure. Une amélioration de ces propriétés pourrait être permise au travers d'une microstructure affinée et d'un renforcement par des particules céramiques. La métallurgie des poudres, en particulier le procédé SPS, permettrait d'allier ces deux voies d'amélioration en produisant un composite à fine microstructure avec un renforcement particulaire contrôlé.

Actuellement, le frittage SPS des composants base Mg représente une opération peu maîtrisée avec un fort potentiel de développement. Outre le développement de composites base Mg pour des applications d'allègement de structures, cette thèse a pour objectif d'enrichir les connaissances actuelles sur l'aptitude du frittage SPS à contrôler la microstructure d'un alliage métallique, ici l'alliage AZ91, ainsi que son renforcement par l'introduction de particules céramiques.

Dans ces travaux de thèse, l'alliage AZ91 a été dans un premier temps consolidé par frittage SPS, en cherchant à optimiser, par l'ajustement des paramètres de frittage, son renforcement par précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$, tout en préservant une fine taille de grains. Dans un second temps, des solutions originales ont été expérimentées en vue de remédier au manque de cohésion des matériaux obtenus après frittage. Enfin, l'alliage AZ91 fritté a été renforcé par l'ajout de particules de SiC. L'influence du taux de particules sur la densification, la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 a été étudiée en identifiant les mécanismes associés.

4 Références

- [1] M. Hardouin et M. Scheidecker, *Magnésium*, Encyclopedia Universalis.
- [2] M. Lebiennu, *Aluminium et magnésium*, Techniques de l'ingénieur, M2460, 1983.
- [3] P. Blazy et V. Hermant, *Métallurgie du magnésium*, Techniques de l'ingénieur, M2350, 2013.
- [4] G. Neite, K. Kubota, K. Higashi et F. Hehmann, Livre "Structure and Properties of Nonferrous Alloys", VCH, 1996.
- [5] Norme "*Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*", E8, A. S. T. M. International, 2004.
- [6] A. S. M. I. H. Committee, *General Introduction*, Livre "ASM Speciality Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys", A.S.M. International, 1993, pp. 3-17.
- [7] B. De Gélas, M. Armand, L. Séraphin et R. Tricot, *Titane et alliages de titane*, Techniques de l'ingénieur, M557, 1976.
- [8] *ASTM A36 (SS400, S275) Structural Carbon Steel*, www.makeitfrom.com, Consulté le 07/04/2016.
- [9] K. K. Deng, J. C. Li, K. B. Nie, X. J. Wang et J. F. Fan, *High temperature damping behavior of as-deformed Mg matrix influenced by micron and submicron SiCp*, Materials Science and Engineering: A, 624, 2015, pp. 62-70.
- [10] M. Colombié, *Chapitre 1 - Notions de métallurgie physique*, Livre "Matériaux Métalliques", Dunod, 2000, pp. 5-96.
- [11] A. A. Kaya, *Chapter 2 - Physical metallurgy of magnesium*, Livre "Fundamentals of magnesium alloy metallurgy", Woodhead Publishing, 2013, pp. 33-84.
- [12] G. Neite, K. Kubota, K. Higashi et F. Hehmann, *Chapter 4 - Magnesium-Based Alloys*, Livre "Structure and Properties of Nonferrous Alloys", VCH, 1996, pp. 113-212.
- [13] P. Klimanek et A. Pöttsch, *Microstructure evolution under compressive plastic deformation of magnesium at different temperatures and strain rates*, Materials Science and Engineering: A, 324, 2002, pp. 145-150.
- [14] F. Bazile, *Propriété du magnésium et de ses alliages*, Techniques de l'ingénieur, M450, 1985.
- [15] F. Czerwinski, *Controlling the ignition and flammability of magnesium for aerospace applications*, Corrosion Science, 86, 2014, pp. 1-16.
- [16] S. N. Mathaudhu et E. A. Nyberg, *Magnesium Alloys in U.S. Military Applications: Past, Current and Future Solutions*, The Minerals, Metals & Materials Society, 2014, pp. 72-76.
- [17] M. Kulekci, *Magnesium and its alloys applications in automotive industry*, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 39, 2008, pp. 851-865.

- [18] V. Hammond, S. Mathaudhu, K. Doherty, S. Walsh, L. Vargas, B. Placzankis, J. Labukas, M. Pepi, M. Trexler, B. Barnett, T. Jones et L. Kecskes, *Ultrahigh-Strength Magnesium Alloys for the Future Force: A Final Report on the 5-year Mission Program 2009–2013*, Army Research Laboratory (ARL), ARL-TR-6788, 2014.
- [19] A. S. M. I. H. Committee, *Grades and Alloys*, Livre "ASM Speciality Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys", A.S.M. International, 1999, pp. 12-25.
- [20] H. Hu, A. Yu, N. Li et J. E. Allison, *Potential Magnesium Alloys for High Temperature Die Cast Automotive Applications: A Review*, Materials and Manufacturing Processes, 18, 2003, pp. 687-717.
- [21] T. L. Jones, M. S. Burkins, W. A. Gooch et R. D. Delorme, *Ballistic Evaluation of Magnesium Alloy AZ31B*, Army Research Laboratory (ARL), ARL-TR-4077, 2007.
- [22] T. L. Jones, M. S. Burkins et W. A. Gooch, *An Analysis of Magnesium Alloy AZ31B-H24 for Ballistic Applications*, Army Research Laboratory (ARL), ARL-TR-4327, 2007.
- [23] S. Schumann, H. E. Friedrich, G. Cole, F. H. Froes, D. Eliezer, E. Aghion et S. Erickson, *Chapter 8 - Engineering Requirements, Strategies and Examples*, Livre "Magnesium Technology", 2006, pp. 499-632.
- [24] M. Colombié, *Chapitre 13 - Magnésium et alliages de magnésium*, Livre "Matériaux Métalliques", Dunod, 2000, pp. 679-726.
- [25] E. O. Hall, *The deformation and ageing of mild steel – 3. Discussion of results*, Proceedings of the Physical Society of London Section B, 64, 1951, pp. 747-753.
- [26] G. E. Dieter, *Part 2-6 Strengthening Mechanisms*, Livre "Mechanical Metallurgy", S.I. Metric, 1988, pp. 184-240.
- [27] R. W. Armstrong, *60 Years of Hall-Petch: Past to Present Nano-Scale Connections*, Materials Transactions, 55, 2014, pp. 2-12.
- [28] K. Kubota, M. Mabuchi et K. Higashi, *Review Processing and mechanical properties of fine-grained magnesium alloys*, Journal of Materials Science, 34, 1999, pp. 2255-2262.
- [29] C. L. Mendis, *Chapter 4 - Understanding precipitation processes in magnesium alloys*, Livre "Fundamentals of magnesium alloy metallurgy", Woodhead Publishing, 2013, pp. 125-151.
- [30] B. L. Mordike et P. Lukač, *Chapter 3 - Physical Metallurgy*, Livre "Magnesium Technology", Springer, 2006, pp. 63-108.
- [31] E. Orowan, *Symposium on Internal Stresses*, Institute of Metals, London, 1947.
- [32] A. Deschamps, *Precipitation durcissante dans les matériaux de structure*, Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [33] M. F. Ashby, Second Bolton Landing Conference, New York, 1968.
- [34] J. B. Ferguson, H. Lopez, D. Kongshaug, B. Schultz et P. Rohatgi, *Revised Orowan Strengthening: Effective Interparticle Spacing and Strain Field Considerations*, Metallurgical and Materials Transactions A, 43, 2012, pp. 2110-2115.

- [35] C. R. Hutchinson, J. F. Nie et S. Gorsse, *Modeling the precipitation processes and strengthening mechanisms in a Mg-Al-(Zn) AZ91 alloy*, Metallurgical and Materials Transactions A, 36, 2005, pp. 2093-2105.
- [36] A. S. M. I. H. Committee, *Properties of Unalloyed Magnesium*, Livre "Magnesium and Magnesium Alloys", A.S.M. International, 1999, pp. 7-11.
- [37] J. F. Nie, *Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys*, Scripta Materialia, 48, 2003, pp. 1009-1015.
- [38] B. Bhattacharya et M. Niewczas, *Work-hardening behaviour of Mg single crystals oriented for basal slip*, Philosophical Magazine, 91, 2011, pp. 2227-2247.
- [39] M. Perguleryuz, *Chapter 5 - Alloying behavior of magnesium and alloy design*, Livre "Fundamentals of magnesium alloy metallurgy", Woodhead Publishing, 2013, pp. 152-196.
- [40] *Elektron AZ91E*, www.magnesium-elektron.com, Consulté le 05/11/2015.
- [41] *Magnesium alloy*, www.matweb.com, Consulté le 12/06/2016.
- [42] *Magnesium alloys*, www.makeitfrom.com, Consulté le 12/06/2016.
- [43] M. Schuhmacher, *Propriétés atomiques des principaux métaux et métalloïdes*, Techniques de l'ingénieur, M68, 1986.
- [44] C. H. Cáceres et D. M. Rovera, *Solid solution strengthening in concentrated Mg-Al alloys*, Journal of Light Metals, 1, 2001, pp. 151-156.
- [45] C. Shaw et H. Jones, *The contributions of different alloying additions to hardening in rapidly solidified magnesium alloys*, Materials Science and Engineering: A, 226-228, 1997, pp. 856-860.
- [46] J. B. Clark, *Age hardening in a Mg-9 wt.% Al alloy*, Acta Metallurgica, 16, 1968, pp. 141-152.
- [47] J.-F. Nie, *Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 43, 2012, pp. 3891-3939.
- [48] L. Zhang, Z. Y. Cao, Y. B. Liu, G. H. Su et L. R. Cheng, *Effect of Al content on the microstructures and mechanical properties of Mg-Al alloys*, Materials Science and Engineering: A, 508, 2009, pp. 129-133.
- [49] S. Celotto, *TEM study of continuous precipitation in Mg-9 Wt%Al-1 Wt%Zn alloy*, Acta Materialia, 48, 2000, pp. 1775-1787.
- [50] M. S. Dargusch, K. Pettersen, K. Nogita, M. D. Nave et G. L. Dunlop, *The effect of aluminium content on the mechanical properties and microstructure of die cast binary magnesium-aluminium alloys*, Materials Transactions, 47, 2006, pp. 977-982.
- [51] N. Tahreen, D. L. Chen, M. Nouri et D. Y. Li, *Effects of aluminum content and strain rate on strain hardening behavior of cast magnesium alloys during compression*, Materials Science and Engineering: A, 594, 2014, pp. 235-245.
- [52] G. L. Song et A. Atrens, *Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys*, Advanced Engineering Materials, 1, 1999, pp. 11-33.

- [53] D. Daloz, P. Steinmetz et G. Michot, *Corrosion behavior of rapidly solidified magnesium-aluminum-zinc alloys*, Corrosion, 53, 1997, pp. 944-954.
- [54] S. Mathieu, *Corrosion et protection de l'alliage de magnésium AZ91 élaboré selon différentes voies, et caractérisation électrochimique des différentes phases constitutives*, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré de Nancy, 2001.
- [55] R.-c. Zeng, J. Zhang, W.-j. Huang, W. Dietzel, K. U. Kainer, C. Blawert et W. Ke, *Review of studies on corrosion of magnesium alloys*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16, Supplement 2, 2006, pp. 763-771.
- [56] D. Daloz, *Propriétés mécaniques et tenue à la corrosion d'alliages Mg-Zn-Al élaborés par solidification rapide et consolidés par extrusion*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
- [57] O. Lunder, J. E. Lein, T. K. Aune et K. Nisancioglu, *The Role of Mg17Al12 Phase in the Corrosion of Mg Alloy AZ91*, Corrosion, 45, 1989, pp. 741-748.
- [58] J. L. Murray, *The Al-Mg (Aluminum-Magnesium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 3, 1982, pp. 60-74.
- [59] A. Akhtar et E. Teghtsoonian, *Solid solution strengthening of magnesium single crystals—I alloying behaviour in basal slip*, Acta Metallurgica, 17, 1969, pp. 1339-1349.
- [60] S. Celotto et T. J. Bastow, *Study of precipitation in aged binary Mg-Al and ternary Mg-Al-Zn alloys using 27Al NMR spectroscopy*, Acta Materialia, 49, 2001, pp. 41-51.
- [61] Y. Tamura, Y. Kida, H. Tamehiro, N. Kono, H. Soda et A. McLean, *The effect of manganese on the precipitation of Mg17Al12 phase in magnesium alloy AZ91*, Journal of Materials Science, 43, 2008, pp. 1249-1258.
- [62] M. Pekguleryuz, *Chapter 4 - Melting, Alloying and Refining*, Livre "Magnesium Technology", Springer, 2006, pp. 109-144.
- [63] G. Han, G. Ma et X. Liu, *Effect of manganese on the microstructure of Mg-3Al alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 486, 2009, pp. 136-141.
- [64] Y. Wang, M. Xia, Z. Fan, X. Zhou et G. E. Thompson, *The effect of Al8Mn5 intermetallic particles on grain size of as-cast Mg-Al-Zn AZ91D alloy*, Intermetallics, 18, 2010, pp. 1683-1689.
- [65] M. M. Avedesian et H. Baker, *Heat Treating*, Livre "ASM Speciality Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys", A.S.M. International, 1999, pp. 78-84.
- [66] D. Duly, J. P. Simon et Y. Brechet, *On the competition between continuous and discontinuous precipitations in binary Mg-Al alloys*, Acta Metallurgica et Materialia, 43, 1995, pp. 101-106.
- [67] M. Stucky, *Traitements thermiques des alliages de magnésium*, Techniques de l'ingénieur, M1305, 2009.
- [68] K. N. Braszczyńska-Malik, *Precipitates of gamma-Mg17Al12 Phase in AZ91 Alloy*, Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties, 2011, pp. 95-112.

- [69] H. E. F. B. L. Mordike, *Chapter 5 - Magnesium Casting Alloys*, Livre "Magnesium Technology", Springer, 2006, pp. 145-218.
- [70] H. Dieringa et H.-Z. Geesthacht, *Chapter 9 - Applications: magnesium-based metal matrix*, Livre "Fundamentals of magnesium alloy metallurgy", Woodhead Publishing, 2013, pp. 317-341.
- [71] N. Hort, D. Hajo, S. T. Kumar et K. U. Kainer, *Part 6.3 - Magnesium Matrix Composites*, Livre "Magnesium Technology", Springer, 2006, pp. 315-334.
- [72] N. Chawla et K. K. Chawla, *Metal-matrix composites in ground transportation*, JOM, 58, 2006, pp. 67-70.
- [73] K. K. Chawla, *Metal Matrix Composites*, Livre "Composite Materials: Science and Engineering", Springer New York, 1987, pp. 102-133.
- [74] E. S. C. Chin, *Army focused research team on functionally graded armor composites*, Materials Science and Engineering: A, 259, 1999, pp. 155-161.
- [75] B. V. Radhakrishna Bhat, K. Somaraju, B. Venkataraman et V. V. Bhanuprasad, *Metal Matrix Composites as potential armour materials*, Proceedings of Composite Materials, Jamshedpur, 1998.
- [76] Z. Fan, P. Tsakiroopoulos et A. P. Miodownik, *A generalized law of mixtures*, Journal of Materials Science, 29, 1994, pp. 141-150.
- [77] R. Hill, *Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 11, 1963, pp. 357-372.
- [78] H. S. Kim, S. I. Hong et S. J. Kim, *On the rule of mixtures for predicting the mechanical properties of composites with homogeneously distributed soft and hard particles*, Journal of Materials Processing Technology, 112, 2001, pp. 109-113.
- [79] N. Chawla et K. K. Chawla, *Monotonic Behavior*, Livre "Metal Matrix Composites", Springer, 2013, pp. 163-226.
- [80] A. Matin, F. F. Saniee et H. R. Abedi, *Microstructure and mechanical properties of Mg/SiC and AZ80/SiC nano-composites fabricated through stir casting method*, Materials Science and Engineering: A, pp. 81-88.
- [81] C. Rauber, A. Lohmüller, S. Opel et R. F. Singer, *Microstructure and mechanical properties of SiC particle reinforced magnesium composites processed by injection molding*, Materials Science and Engineering: A, 528, 2011, pp. 6313-6323.
- [82] V. C. Nardone et K. M. Prewo, *On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum composites*, Scripta Metallurgica, 20, 1986, pp. 43-48.
- [83] W. S. Miller et F. J. Humphreys, *Strengthening mechanisms in particulate metal matrix composites*, Scripta Metallurgica et Materialia, 25, 1991, pp. 33-38.
- [84] K. Deng, J. Shi, C. Wang, X. Wang, Y. Wu, K. Nie et K. Wu, *Microstructure and strengthening mechanism of bimodal size particle reinforced magnesium matrix composite*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43, 2012, pp. 1280-1284.

- [85] M. Gupta et W. L. E. Wong, *Magnesium-based nanocomposites: Lightweight materials of the future*, Materials Characterization, 105, 2015, pp. 30-46.
- [86] Z. Zhang et D. L. Chen, *Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength*, Scripta Materialia, 54, 2006, pp. 1321-1326.
- [87] Z. Zhang et D. L. Chen, *Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites*, Materials Science and Engineering: A, 483–484, 2008, pp. 148-152.
- [88] I. A. Ibrahim, F. A. Mohamed et E. J. Lavernia, *Particulate reinforced metal matrix composites — a review*, Journal of Materials Science, 26, 1991, pp. 1137-1156.
- [89] R. J. Arsenault et N. Shi, *Proceedings of the International Conference on Low Energy Dislocation Structures Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion*, Materials Science and Engineering, 81, 1986, pp. 175-187.
- [90] R. J. Arsenault, L. Wang et C. R. Feng, *Strengthening of composites due to microstructural changes in the matrix*, Acta Metallurgica et Materialia, 39, 1991, pp. 47-57.
- [91] R. J. Arsenault et R. M. Fisher, *Microstructure of fiber and particulate SiC in 6061 Al composites*, Scripta Metallurgica, 17, 1983, pp. 67-71.
- [92] N. Ramakrishnan, *An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites*, Acta Materialia, 44, 1996, pp. 69-77.
- [93] A. Sanaty-Zadeh, *Comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of Hall–Petch effect*, Materials Science and Engineering: A, 531, 2012, pp. 112-118.
- [94] P. Goursat, *Chapitre 7 - Céramiques non-oxydes*, Livre "Matériaux et processus céramiques", Hermes Science Publications, 2001, pp. 253-284.
- [95] *Silicon Carbide*, www.makeitfrom.com, Consulté le 15/06/2016.
- [96] *Silicon Carbide*, www.ferroc ceramic.com, Consulté le 08/06/2016.
- [97] H. Chang, X. Wang, X. Hu, Y. Wang, K. Nie et K. Wu, *Effects of Reinforced Particles on Dynamic Recrystallization of Mg Base Alloys during Hot Extrusion*, Rare Metal Materials and Engineering, 43, 2014, pp. 1821-1825.
- [98] K. K. Deng, K. Wu, Y. W. Wu, K. B. Nie et M. Y. Zheng, *Effect of submicron size SiC particulates on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium matrix composites*, Journal of Alloys and Compounds, 504, 2010, pp. 542-547.
- [99] L. Li, M. O. Lai, M. Gupta, B. W. Chua et A. Osman, *Improvement of microstructure and mechanical properties of AZ91/SiC composite by mechanical alloying*, Journal of Materials Science, 35, 2000, pp. 5553-5561.
- [100] M. J. Shen, X. J. Wang, C. D. Li, M. F. Zhang, X. S. Hu, M. Y. Zheng et K. Wu, *Effect of bimodal size SiC particulates on microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium matrix composites*, Materials & Design, 52, 2013, pp. 1011-1017.

- [101] M. J. Shen, X. J. Wang, M. F. Zhang, X. S. Hu, M. Y. Zheng et K. Wu, *Fabrication of bimodal size SiCp reinforced AZ31B magnesium matrix composites*, Materials Science and Engineering: A, 601, 2014, pp. 58-64.
- [102] M. J. Shen, X. J. Wang, M. F. Zhang, B. H. Zhang, M. Y. Zheng et K. Wu, *Microstructure and room temperature tensile properties of 1 μm -SiCp/AZ31B magnesium matrix composite*, Journal of Magnesium and Alloys, 3, 2015, pp. 155-161.
- [103] X. Zhang, K. K. Deng, W. J. Li, H. X. Wang, K. B. Nie, F. J. Xu et W. Liang, *Microstructure and mechanical properties of Mg-Al-Ca alloy influenced by SiCp size*, Materials Science and Engineering: A, 647, 2015, pp. 15-27.
- [104] Z.-h. Wang, X.-d. Wang, Y.-x. Zhao et W.-b. Du, *SiC nanoparticles reinforced magnesium matrix composites fabricated by ultrasonic method*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20, 2010, pp. 1029-1032.
- [105] M. Y. Zheng, K. Wu, S. Kamado et Y. Kojima, *Aging behavior of squeeze cast SiCw/AZ91 magnesium matrix composite*, Materials Science and Engineering: A, 348, 2003, pp. 67-75.
- [106] J. Lan, Y. Yang et X. Li, *Microstructure and microhardness of SiC nanoparticles reinforced magnesium composites fabricated by ultrasonic method*, Materials Science and Engineering: A, 386, 2004, pp. 284-290.
- [107] S. Ugandhar, M. Gupta et S. K. Sinha, *Enhancing strength and ductility of Mg/SiC composites using recrystallization heat treatment*, Composite Structures, 72, 2006, pp. 266-272.
- [108] A. Das, *Spark Plasma Sintering of Magnesium Matrix Composites*, Thèse de doctorat, Faculty of the Graduate College of the Oklahoma State University, 2012.
- [109] K. Deng, C. Wang, X. Wang, K. Wu et M. Zheng, *Microstructure and elevated tensile properties of submicron SiCp/AZ91 magnesium matrix composite*, Materials & Design, 38, 2012, pp. 110-114.
- [110] Z. Zulkoffli, J. Syarif et Z. Sajuri, *Fabrication of AZ61/SiC Composites by Powder Metallurgy Process*, International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME), 2, 2009, pp. 156-159.
- [111] A. Das et S.P. Harimkar, *Effect of Graphene Nanoplate and Silicon Carbide Nanoparticle Reinforcement on Mechanical and Tribological Properties of Spark Plasma Sintered Magnesium Matrix Composites*, Journal of Materials Science & Technology, 30, 2014, pp. 1059-1070.
- [112] A. Evans, C. San Marchi et A. Mortensen, *Processing Metal Matrix Composites*, Livre "Metal Matrix Composites in Industry: An Introduction and a Survey", Springer US, 2003, pp. 39-64.
- [113] J. Masounave et N. Villar, *Élaboration des composites à particules*, Techniques de l'ingénieur, M2448, 1996.
- [114] H. Z. Ye et X. Y. Liu, *Review of recent studies in magnesium matrix composites*, Journal of Materials Science, 39, 2004, pp. 6153-6171.
- [115] Y. B. Liu, S. C. Lim, L. Lu et M. O. Lai, *Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques*, Journal of Materials Science, 29, 1994, pp. 1999-2007.

- [116] N. Grant, *Recent trends and developments with rapidly solidified materials*, Metallurgical Transactions A, 23, 1992, pp. 1083-1093.
- [117] E. Lavernia et T. S. Srivatsan, *The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications*, Journal of Materials Science, 45, 2010, pp. 287-325.
- [118] Y. Bienvenu et D. Bouvard, *Introduction*, Livre "Métallurgie des poudres", Hermes Science, 2002, pp. 17-20.
- [119] R. Meyer, *Métallurgie des poudres - Généralités*, Techniques de l'ingénieur, M860, 1994.
- [120] R. Baccino et H. Pastor, *Chapitre 1 - L'élaboration des poudres*, Livre "Métallurgie des poudres", Hermes Science, 2002, pp. 21-60.
- [121] R. M. German, *Chapter 3 - Powder Fabrication*, Livre "Powder Metallurgy Science", Metal Powder Industries Federation, 1984, pp. 83-126.
- [122] F. Thümmeler et R. Oberacker, *Powder Production Techniques*, Livre "An Introduction to Powder Metallurgy", The Institute of Materials, 1993, pp. 6-64.
- [123] N. Dombrowski et W. R. Johns, *The aerodynamic instability and disintegration of viscous liquid sheets*, Chemical Engineering Science, 18, 1963, pp. 203-214.
- [124] P. Duwez, *Metastable phases obtained by rapid quenching from the liquid state*, Progress in Solid State Chemistry, 3, 1967, pp. 377-406.
- [125] W. J. Boettinger et S. R. Coriell, *Microstructure Formation in Rapidly Solidified Alloys*, Livre "Science and Technology of the Undercooled Melt: Rapid Solidification Materials and Technologies", Springer Netherlands, 1986, pp. 81-109.
- [126] B. Cantor, *Fundamentals of Rapid Solidification*, Livre "Science and Technology of the Undercooled Melt: Rapid Solidification Materials and Technologies", Springer Netherlands, 1986, pp. 3-28.
- [127] H. Jones, *Production and Characterization of Rapidly-Solidified Particulates*, Livre "Science and Technology of the Undercooled Melt: Rapid Solidification Materials and Technologies", Springer Netherlands, 1986, pp. 156-185.
- [128] F. Thümmeler et R. Oberacker, *Compaction and Shaping*, Livre "An Introduction to Powder Metallurgy", The Institute of Materials, 1993, pp. 121-180.
- [129] P. Dorémus et G. Puente, *Chapitre 2 - La compression à froid*, Livre "Métallurgie des poudres", Hermes Science, 2002, pp. 61-122.
- [130] R. M. German, *Chapter 6 - Shaping and Compaction*, Livre "Powder Metallurgy Science", Metal Powder Industries Federation, 1984, pp. 191-240.
- [131] D. Bernache-Assollant et J.-P. Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide*, Techniques de l'ingénieur, AF6620, 2005.
- [132] J.-M. Missiaen, *Chapitre 4 - Le frittage naturel*, Livre "Métallurgie des poudres", Hermes Science, 2002, pp. 177-238.

- [133] L. Ramond, *Etude comparative du frittage SPS et du pressage à chaud pour la densification de matériaux pulvérulents*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2011.
- [134] F. B. Swinkels et M. F. Ashby, *A second report on sintering diagrams*, Acta Metallurgica, 29, 1981, pp. 259-281.
- [135] F. Thümmeler et R. Oberacker, *Sintering*, Livre "An Introduction to Powder Metallurgy", The Institute of Materials, 1993, pp. 181-240.
- [136] G. C. Kuczynski, *Physics and chemistry of sintering*, Advances in Colloid and Interface Science, 3, 1972, pp. 275-330.
- [137] R. M. German, *Chapter 7 - Sintering*, Livre "Powder Metallurgy Science", Metal Powder Industries Federation, 1984, pp. 241-300.
- [138] M. F. Ashby, *A first report on sintering diagrams*, Acta Metallurgica, 22, 1974, pp. 275-289.
- [139] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini et M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*, Journal of Materials Science, 41, 2006, pp. 763-777.
- [140] D. Bouvard et M. Grobras, *Chapitre 5 - La mise en forme à chaud*, Livre "Métallurgie des poudres", Hermes Science, 2002, pp. 239-274.
- [141] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel et M. Herrmann, *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments*, Advanced Engineering Materials, 16, 2014, pp. 830-849.
- [142] A. V. Ragulya, *Fundamentals of Spark Plasma Sintering*, Livre "Encyclopedia of Materials: Science and Technology", 2010, pp. 1-5.
- [143] C. Estournes, *Mise en forme de matériaux par frittage flash*, Techniques de l'ingénieur, IN56, 2006.
- [144] S. X. Song, Z. Wang et G. P. Shi, *Heating mechanism of spark plasma sintering*, Ceramics International, 39, 2013, pp. 1393-1396.
- [145] S. Diouf et A. Molinari, *Densification mechanisms in spark plasma sintering: Effect of particle size and pressure*, Powder Technology, 221, 2012, pp. 220-227.
- [146] G. Ji, T. Grosdidier, N. Bozzolo et S. Launois, *The mechanisms of microstructure formation in a nanostructured oxide dispersion strengthened FeAl alloy obtained by spark plasma sintering*, Intermetallics, 15, 2007, pp. 108-118.
- [147] X. Song, X. Liu et J. Zhang, *Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 89, 2006, pp. 494-500.
- [148] Z.-H. Zhang, Z.-F. Liu, J.-F. Lu, X.-B. Shen, F.-C. Wang et Y.-D. Wang, *The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge*, Scripta Materialia, 81, 2014, pp. 56-59.

- [149] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi et M. Komatsu, *Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge*, Materials Science and Engineering: A, 350, 2003, pp. 184-189.
- [150] R. Collet, *Mécanismes de consolidation et de densification de poudres de cuivre lors d'un frittage par SPS*, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2015.
- [151] D. Giuntini, J. Raethel, M. Herrmann, A. Michaelis et E. A. Olevsky, *Advancement of Tooling for Spark Plasma Sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 2015, pp. 1-9.
- [152] R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti et G. C. Cao, *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering*, Materials Science & Engineering R-Reports, 63, 2009, pp. 127-287.
- [153] W. Yucheng et F. Zhengyi, *Study of temperature field in spark plasma sintering*, Materials Science and Engineering: B, 90, 2002, pp. 34-37.
- [154] P. Burke, *Investigation of the Sintering Fundamentals of Magnesium Powders*, Thèse de doctorat, Dalhousie University, 2011.
- [155] M. Wolff, T. Ebel et M. Dahms, *Sintering of Magnesium*, Advanced Engineering Materials, 12, 2010, pp. 829-836.
- [156] E. Ayman, U. Junko et K. Katsuyoshi, *Application of rapid solidification powder metallurgy to the fabrication of high-strength, high-ductility Mg–Al–Zn–Ca–La alloy through hot extrusion*, Acta Materialia, 59, 2011, pp. 273-282.
- [157] S. Cabeza, G. Garcés, P. Pérez et P. Adeva, *Properties of WZ21 (%wt) alloy processed by a powder metallurgy route*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 46, 2015, pp. 115-126.
- [158] K. Kondoh, E. L. S. A. Hamada, H. Imai, J. Umeda et T. Jones, *Microstructures and mechanical responses of powder metallurgy non-combustive magnesium extruded alloy by rapid solidification process in mass production*, Materials & Design, 31, 2010, pp. 1540-1546.
- [159] G. Straffelini, L. D. Da Costa, C. Menapace, C. Zanella et J. M. Torralba, *Properties of AZ91 alloy produced by spark plasma sintering and extrusion*, Powder Metallurgy, 56, 2013, pp. 405-410.
- [160] B. Zheng, D. Ashford, Y. Zhou, S. N. Mathaudhu, J.-P. Delplanque et E. J. Lavernia, *Influence of mechanically milled powder and high pressure on spark plasma sintering of Mg–Cu–Gd metallic glasses*, Acta Materialia, 61, 2013, pp. 4414-4428.
- [161] H. T. Son, J. M. Hong, I. H. Oh, J. S. Lee, T. S. Kim et K. Maruyama, *Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys fabricated by rapid solidification and spark plasma sintering processes*, Livre "Advances in Nanomaterials and Processing, Pts 1 and 2", Trans Tech Publications Ltd, 2007, pp. 1517-1520.
- [162] M. Pozuelo, C. Melnyk, W. H. Kao et J. M. Yang, *Cryomilling and spark plasma sintering of nanocrystalline magnesium-based alloy*, Journal of Materials Research, 26, 2011, pp. 904-911.
- [163] M. A. J. Taleghani et J. M. Torralba, *The microstructural evolution of a pre-alloyed AZ91 magnesium alloy powder through high-energy milling and subsequent isothermal annealing*, Materials Letters, 98, 2013, pp. 182-185.

- [164] F. Wen-bin, F. Wa et S. Hong-fei, *Preparation of high-strength Mg–3Al–Zn alloy with ultrafine-grained microstructure by powder metallurgy*, Powder Technology, 212, 2011, pp. 161-165.
- [165] B. Zheng, O. Ertorer, Y. Li, Y. Zhou, S. N. Mathaudhu, C. Y. A. Tsao et E. J. Lavernia, *High strength, nano-structured Mg–Al–Zn alloy*, Materials Science and Engineering: A, 528, 2011, pp. 2180-2191.
- [166] Y. F. Zhao, J. J. Si, J. G. Song et X. D. Hui, *High strength Mg–Zn–Ca alloys prepared by atomization and hot pressing process*, Materials Letters, 118, 2014, pp. 55-58.
- [167] G. Straffelini, A. P. Nogueira, P. Muterlle et C. Menapace, *Spark plasma sintering and hot compression behaviour of AZ91 Mg alloy*, Materials Science and Technology, 27, 2011, pp. 1582-1587.
- [168] L. F. Guleryuz, S. Ozan, D. Uzunsoy et R. Ipek, *An investigation of the microstructure and mechanical properties of B4C reinforced PM magnesium matrix composites*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 51, 2012, pp. 456-462.
- [169] W. Muhammad, Y. Mutoh et Y. Miyashita, *High Temperature Properties of Magnesium Based Composites Prepared by Spark Plasma Sintering*, Livre "Mechanical Engineering and Materials, Pts 1-3", Trans Tech Publications Ltd, 2012, pp. 638-642.

Chapitre 2 : Procédures d'élaboration et de caractérisation des pièces frittées par SPS

Ce chapitre est consacré aux analyses granulométriques et de composition des poudres d'alliage AZ91 et de SiC employées dans ces travaux, ainsi qu'à la démarche expérimentale conduite pour la production et la caractérisation des pièces consolidées à partir de ces poudres. Trois parties composent ce chapitre :

- Dans une première partie, une description détaillée de l'état divisé (forme et distribution des tailles de particules) et de la microstructure des poudres sera effectuée.
- Une seconde partie portera sur la procédure d'élaboration par SPS des pièces cylindriques et de leur usinage, nécessaire à leur caractérisation microstructurale et mécanique.
- Enfin, dans une troisième partie, les méthodes de caractérisation utilisées (physico-chimique, microstructurale et mécanique), aussi bien pour les poudres de départ que pour les échantillons frittés, seront présentées. La procédure de préparation des échantillons, nécessaire à chaque technique de caractérisation, et leurs conditions d'analyse seront exposées.

1 Poudres employées

Dans cette section sont présentées les poudres d'alliage AZ91 et de SiC utilisées pour la fabrication des alliages AZ91 frittés et de leurs composites.

1.1 Poudre d'alliage AZ91

La poudre d'alliage AZ91, employée dans cette étude, a été fournie par New Material Development (NMD) GmbH. Cette poudre a été produite par atomisation gazeuse sous flux d'argon. La composition chimique de la poudre, évaluée par le fournisseur au moyen de la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP), est présentée dans le Tableau 2.1.

| Pourcentage massique [%m] | | | | | | |
|---------------------------|------|------|-------|--------|--------|-------|
| Al | Zn | Mn | Cu | Ni | Si | Mg |
| 8,10 | 0,60 | 0,26 | 0,005 | <0,001 | <0,001 | Reste |

Tableau 2.1 : Composition chimique de la poudre atomisée d'alliage AZ91 évaluée par ICP par le fournisseur (NMD).

1.1.1 Etat granulométrique

La Figure 2.1 présente une image de la poudre atomisée d'alliage AZ91 obtenue par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Celle-ci révèle que la poudre est constituée de particules parfaitement sphériques, caractéristiques du procédé d'atomisation (Chapitre 1 – Partie 2.1).

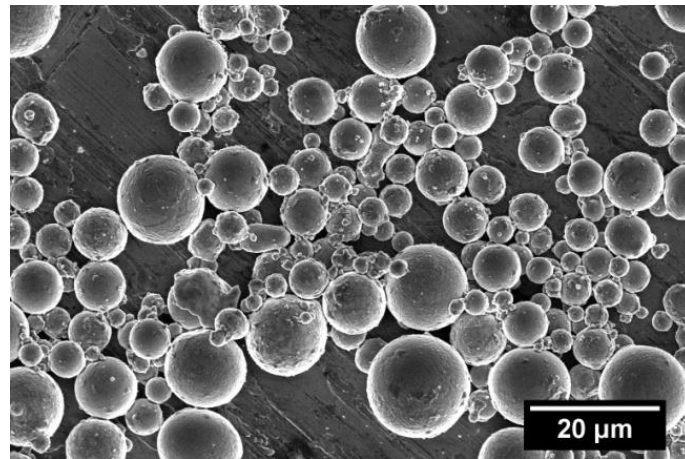


Figure 2.1 : Micrographie MEB (électrons secondaires) de particules composant la poudre d'alliage AZ91.

La distribution de la taille des particules, mesurée par granulométrie laser, est représentée sous forme simple et cumulée sur la Figure 2.2. Cette distribution est monomodale avec un pic centré à 33 µm. Les paramètres granulométriques d_{10} , d_{50} et d_{90} (Chapitre 2 – Partie 3.1.1), déterminés graphiquement à partir de la distribution cumulée, sont rassemblés dans le Tableau 2.2 et comparés à ceux donnés par le fournisseur (également évalués par granulométrie laser). Les valeurs sont semblables et présentent une taille médiane de particules de 24 µm ± 1 µm, ainsi qu'une distribution majoritairement comprise entre 9 µm et 45 µm.

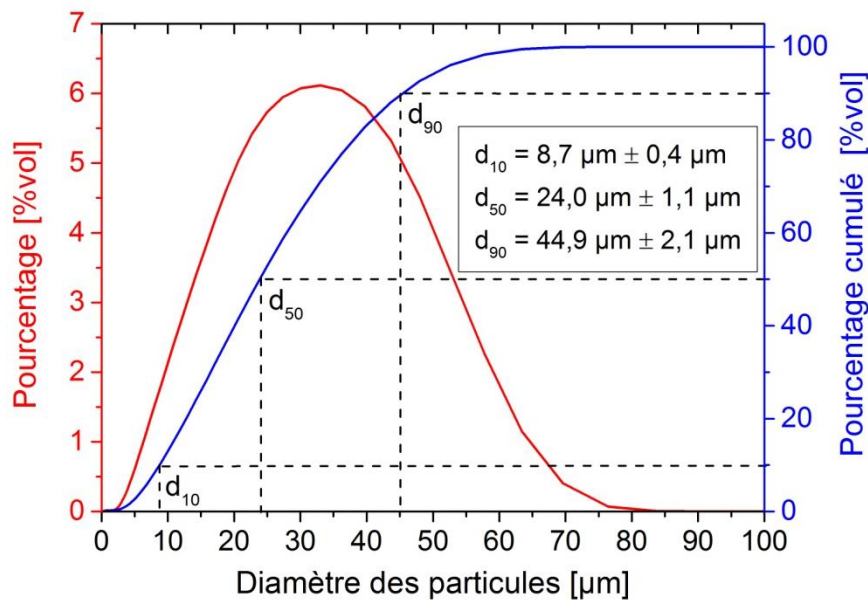


Figure 2.2 : Distribution de la taille des particules de la poudre d'alliage AZ91, déterminée par granulométrie laser, représentée sous forme simple et cumulée.

| | Déterminé par granulométrie laser | Donné par le fournisseur (NMD) |
|---------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| d_{10} [µm] | 8,7 ± 0,4 | 8,9 |
| d_{50} [µm] | 24,0 ± 1,1 | 24,3 |
| d_{90} [µm] | 44,9 ± 2,1 | 49,3 |

Tableau 2.2 : Comparaison des paramètres granulométriques, déterminés par granulométrie laser, avec ceux donnés par le fournisseur (NMD).

1.1.2 Microstructure

Des observations MEB et des analyses de composition par spectrométrie en énergie (EDS) ont été réalisées sur des particules de poudre d'alliage AZ91 sectionnées (conditions d'analyse détaillées dans les Parties 3.2.2 et 3.2.5 du Chapitre 2). La Figure 2.3 donne un exemple typique de clichés MEB obtenus. La microstructure des particules révèle un réseau quasi-continu de précipités micrométriques le long des joints de grains (Figure 2.3a). A plus fort grandissement (Figure 2.3b), des précipités plus fins et d'aspect plus brillant sont mis en évidence. Ils sont situés à la fois au contact des précipités intergranulaires et à l'intérieur des grains. La différence de contraste entre ces deux populations de précipités suggère une différence de composition chimique, qui a été confirmée par des analyses ponctuelles EDS. La Figure 2.3c présente une cartographie EDS, réalisée sur une zone représentative de la Figure 2.3b. Elle indique la position des régions riches en Mg et en Al dans la zone étudiée. Le Mg (en bleu) se concentre d'avantage à l'intérieur des grains qu'aux joints de grains, alors que l'Al (en jaune) est majoritairement ségrégué aux joints de grains.

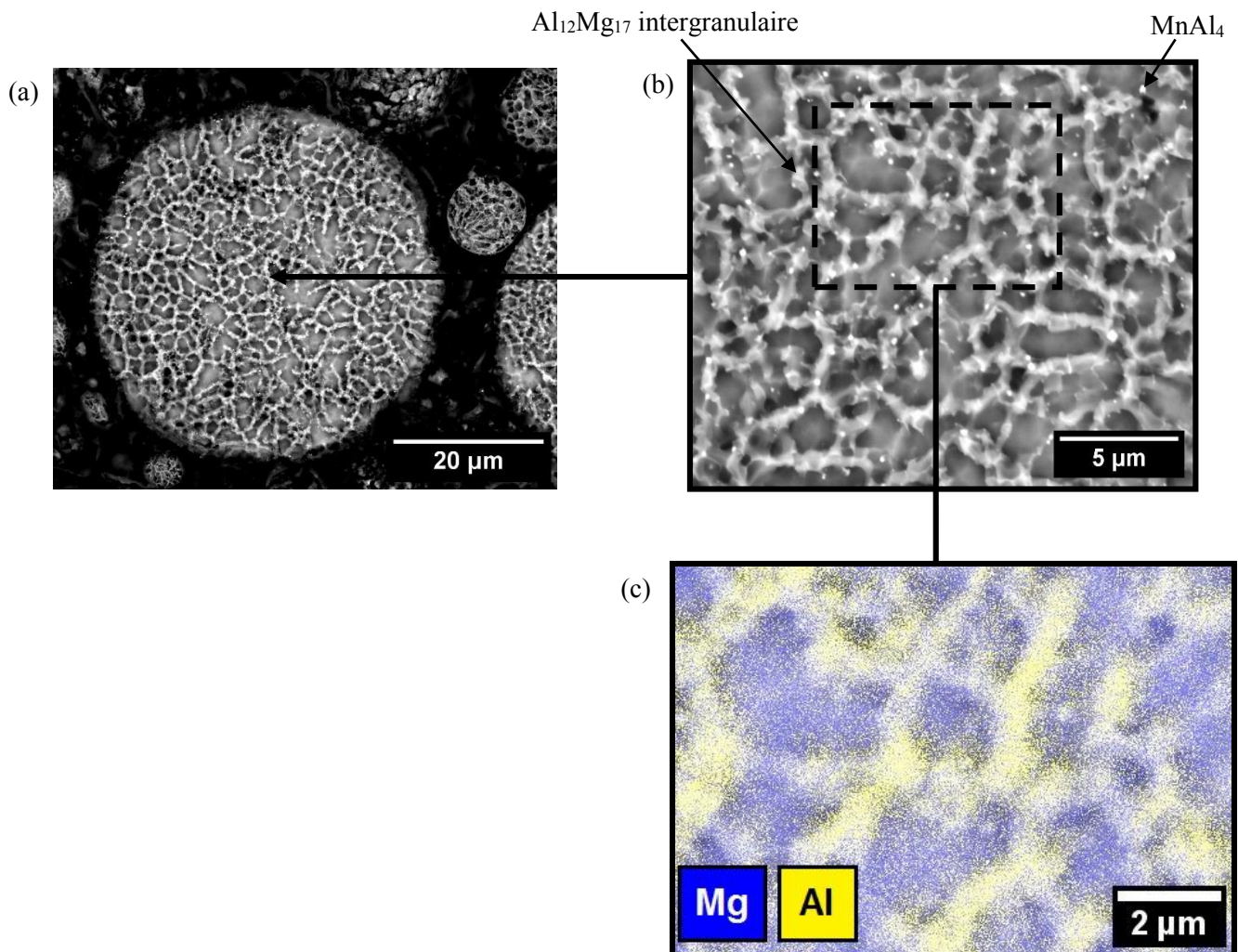


Figure 2.3 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) de coupes transversales de particules de poudre d'alliage AZ91 : à (a) faible et (b) fort grandissement. (c) Cartographie EDS réalisée sur une zone de la micrographie (b).

A partir des analyses ponctuelles EDS (conditions d'analyses détaillées dans la Partie 3.2.5 du Chapitre 2), les précipités intergranulaires ont été identifiés comme étant des précipités $Al_{12}Mg_{17}$, grâce un ratio atomique Al/Mg estimé à 0,6, tandis que la composition chimique des précipités plus fins est constituée de Mn et d'Al

avec un ratio atomique Mn/Al de 0,2, permettant d'attribuer ces précipités aux composés intermétalliques $MnAl_4$.

La distribution des deux natures de précipités $MnAl_4$ et $Al_{12}Mg_{17}$ a été analysée de manière plus approfondie par reconstruction microstructurale 3D de particules de poudre d'alliage AZ91. Cette reconstruction microstructurale a été réalisée en associant la sonde ionique focalisée (FIB) à la technique MEB ; le principe et les conditions d'analyses sont décrits dans la Partie 3.2.4 du Chapitre 2. Le procédé d'atomisation, employé pour la fabrication de la poudre d'alliage AZ91, implique une solidification rapide. La vitesse de solidification est fortement dépendante de la taille des gouttelettes de métal fondu ; plus la taille de la gouttelette est petite, plus le matériau est soumis à un refroidissement rapide (Chapitre 1 – Partie 2.1.1). En refroidissant, les gouttelettes donnent naissance aux particules de poudre, dont la microstructure est définie par la vitesse de solidification. Plus la vitesse de solidification est élevée, plus la microstructure de l'alliage est hors équilibre thermodynamique (Chapitre 1 – Partie 2.1.1). Cette microstructure hors équilibre se caractérise par une solution solide sursaturée, qui peut être accompagnée d'une précipitation plus fine et de quantité plus faible que celle à l'équilibre. Afin d'étudier le mode de précipitation des deux natures de précipités et leur interdépendance avec la vitesse de solidification, deux particules de poudre d'alliage AZ91 de diamètres très différents, 13 μm et 43 μm , ont été considérées. Ces diamètres correspondent aux deux extrémités de la distribution granulométrique de la poudre d'alliage AZ91 (Figure 2.2). La Figure 2.4 donne la répartition volumique des deux populations de précipités, $MnAl_4$ et $Al_{12}Mg_{17}$, obtenue par reconstruction 3D pour les deux particules de poudre considérées. Les précipités $MnAl_4$ et $Al_{12}Mg_{17}$ sont respectivement représentés en bleu et en rouge sur cette figure. A droite de la Figure 2.4, sont présentées des zones zoomées de la reconstruction 3D, auxquelles sont associées les micrographies MEB dont elles sont issues. Il apparaît par comparaison que la plus petite particule contient des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ plus fins, ce qui est cohérent avec une augmentation de la vitesse de solidification quand la taille de particules diminue. En associant les zones zoomées aux images MEB dont elles sont issues, la position des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ au contact des composés $MnAl_4$, déjà observée sur la Figure 2.3b, est confirmée pour les deux tailles de particules. Il est connu que les précipités $MnAl_4$ (dans certain cas Al_8Mn_5) se forment avant les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ au cours de la solidification de l'alliage AZ91 [1, 2]. Leur position au contact des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ suggère qu'ils ont probablement servi de sites de germination pour la phase $Al_{12}Mg_{17}$ [2]. Par ailleurs, l'enrichissement des joints de grains en Al, observé sur la Figure 2.3c, est causé par ségrégation pendant la solidification rapide de la poudre d'alliage AZ91 [2]. Cet enrichissement local en Al a certainement provoqué la précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ au voisinage des joints de grains [3]. En effet, la morphologie équiaxe des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ est typique d'une précipitation continue, se produisant à partir de solutions solides sursaturées [3, 4], qui sont généralement induites par solidification rapide [5, 6].

La fraction volumique et la taille des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ et $MnAl_4$ ont été déterminées par analyse d'image (Chapitre 2 – Partie 3.2.2.2) à partir de micrographies MEB de coupes transversales de particules, possédant des tailles comprises entre 5 μm et 50 μm . Une fraction volumique de 0,11 %vol. \pm 0,01 %vol. et une taille moyenne de 98 nm \pm 23 nm ont été évaluées pour la population de précipités $MnAl_4$, tandis que pour les précipités $Al_{12}Mg_{17}$, ces caractéristiques atteignent 4,2 %vol. \pm 0,1 %vol. et 125 nm \pm 50 nm.

La taille de grains des particules de poudre d'alliage AZ91 a été déterminée en utilisant la méthode des intercepts (Chapitre 2 – Partie 3.2.2.1) sur des micrographies MEB de coupes transversales de particules de tailles également comprises entre 5 μm et 50 μm . Une attaque chimique a été réalisée au préalable sur ces coupes pour révéler les grains. Une taille de grains moyenne de 1,5 μm \pm 0,7 μm a été estimée. L'écart-type associé est relativement important puisqu'il reflète la distribution des tailles de grains résultantes du large domaine de taille de particules analysé.

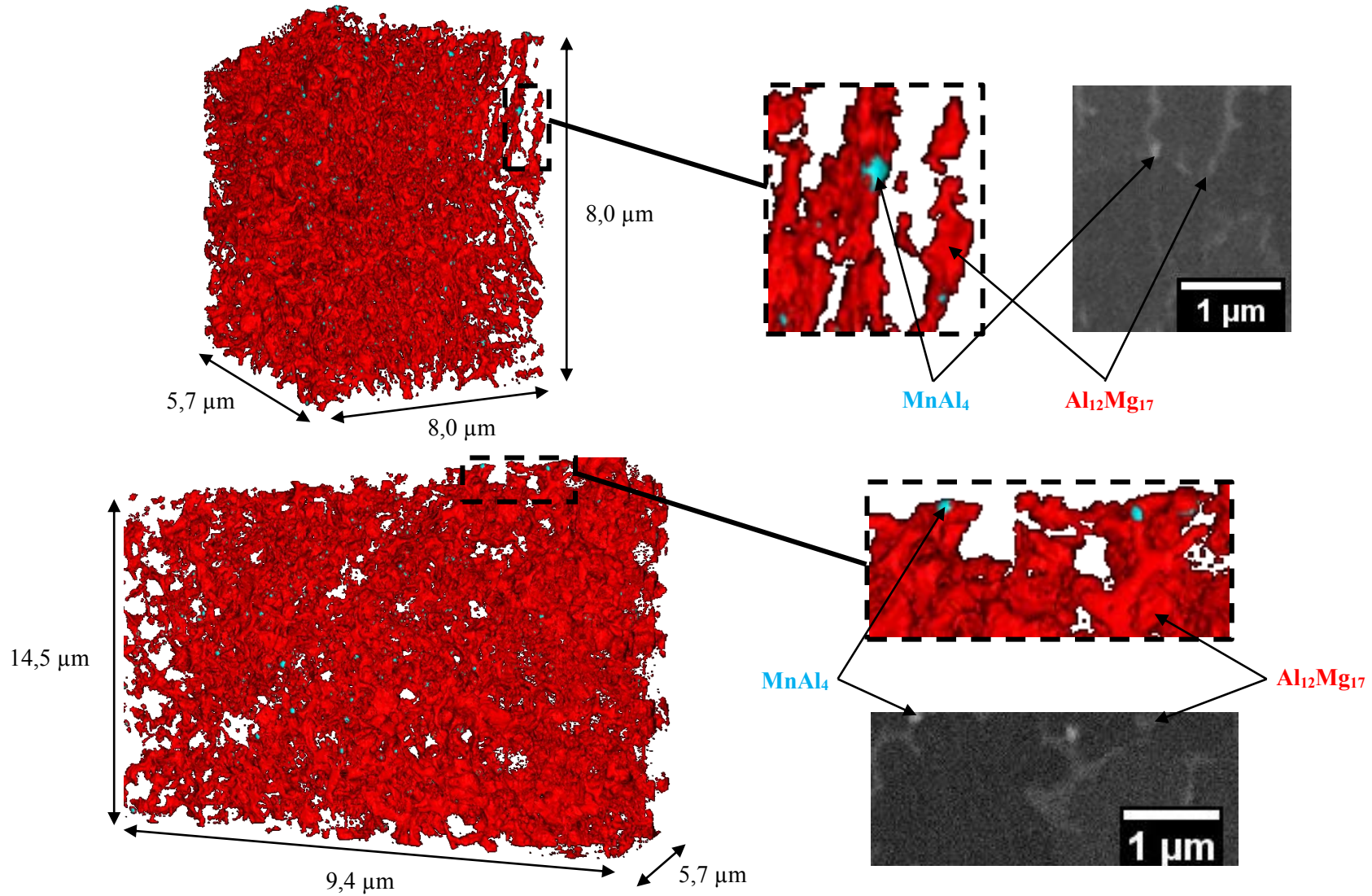


Figure 2.4 : Répartition volumique des précipités $MnAl_4$ (en bleu) et $Al_{12}Mg_{17}$ (en rouge) obtenue par reconstruction 3D pour deux particules de poudre d'alliage AZ91 de diamètres différents. A ces reconstructions 3D sont associées des micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) dont elles sont issues.

Sur la Figure 2.5, le diffractogramme de Rayons X de la poudre atomisée d'alliage AZ91, corrigé par l'ajout de Si (Chapitre 2 – Partie 3.2.1), confirme la présence de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ et de la solution solide de Mg (phase α -Mg). Une analyse quantitative de la fraction de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ a été réalisée à partir de ce diffractogramme (Chapitre 2 – Partie 3.2.1), conduisant à une valeur de 4,6 %vol. \pm 0,6 %vol. de phase $Al_{12}Mg_{17}$. Cette valeur vient ainsi conforter les résultats obtenus par analyse d'image. Par ailleurs, l'absence de pics relatifs aux précipités $MnAl_4$ pourrait être due à la faible teneur en Mn de l'alliage (0,26 %m), qui limite la quantité de ces précipités à des valeurs inférieures au seuil de détection par Diffraction des Rayons X (DRX). De plus, tous les pics relatifs à la phase α -Mg sont larges et leur profil présente un dédoublement de pic sur leur gauche (flèche en pointillés) et un épaulement sur leur droite (flèche pleine). Ce profil de pic est davantage visible sur le zoom effectué au niveau du pic (101) de α -Mg dans la Figure 2.5. Cette morphologie de pic est caractéristique d'une microstructure métastable induite par la solidification rapide de l'alliage AZ91 au cours de l'atomisation. Cette métastabilité se caractérise par un gradient de composition chimique dans la matrice de Mg, avec des zones sursaturées et des zones pauvres en éléments d'addition. Le Mg est connu pour ne posséder aucun site interstitiel majeur [7]. De ce fait, les éléments d'addition se mettent en solution dans la matrice de Mg en se substituant aux atomes de Mg. Etant donné que tous les principaux éléments d'addition de l'alliage AZ91 (Al, Zn et Mn) ont un rayon atomique plus petit que celui du Mg [8, 9], leur mise en solution génère un rétrécissement de la maille élémentaire du Mg, conduisant à des paramètres de mailles (a et c) plus petits. Ainsi, l'épaulement à droite des pics α -Mg indiquerait la présence de régions sursaturées, tandis que le dédoublement de pic à gauche correspondrait à des régions pauvres en éléments d'addition, probablement causées par des phénomènes de précipitation à leur voisinage.

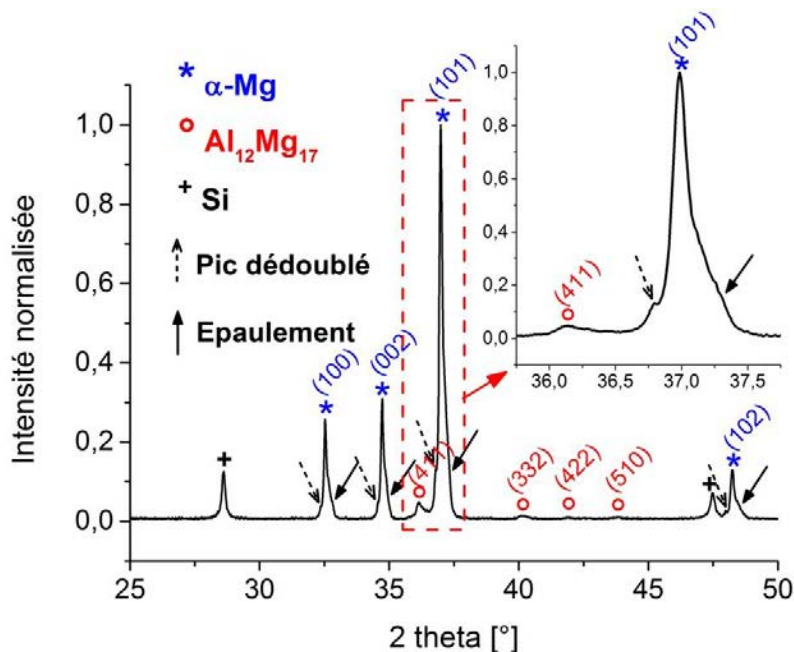


Figure 2.5 : Diffractogramme RX de la poudre atomisée d'alliage AZ91.

1.2 Poudre de carbure de silicium

La poudre de SiC employée pour le renforcement de l'alliage AZ91 a été fournie par Neyco et fabriquée par la société Materion. D'après les données du fournisseur, ce SiC est de type α , possédant donc une structure hexagonale compacte. Il est donné à une pureté de 99,9%.

1.2.1 Etat granulométrique d'origine

Sur la Figure 2.6, la micrographie MEB de la poudre de SiC révèle des particules aux morphologies variées de type polygonal, avec une large distribution de taille allant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres.

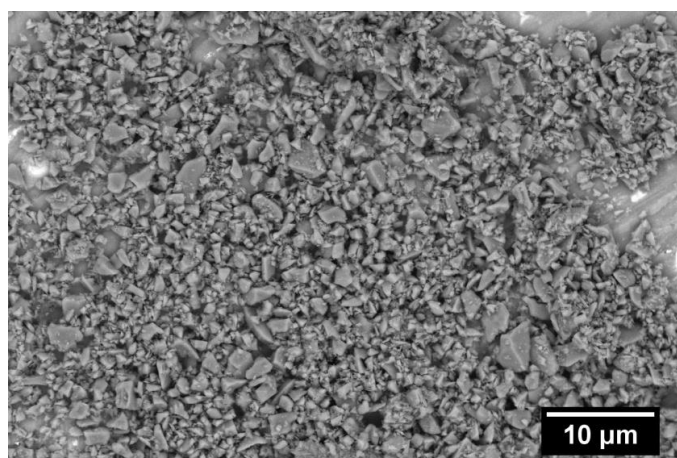


Figure 2.6 : Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de la poudre de SiC.

La Figure 2.7 donne la distribution des tailles de particules de la poudre de SiC, obtenue par granulométrie laser considérant des particules sphériques. Un profil polymodal est observé. Celui-ci est constitué de trois populations respectivement centrées sur 1-2 μm , 10 μm et 31-32 μm . L'écart important existant entre les valeurs de d_{10} et de d_{90} , respectivement 0,8 et 27,6 μm , met en évidence le large intervalle sur lequel s'étend la distribution de taille de particules. Ce résultat concorde avec le jugement qualitatif émis à partir de la Figure 2.6. Néanmoins, la forme non sphérique des particules de SiC a pu impacter la mesure par granulométrie laser et ainsi amplifier l'intervalle de distribution. Enfin, le d_{50} donne 1,5 $\mu\text{m} \pm 0,1 \mu\text{m}$ comme diamètre médian des particules de poudre de SiC.

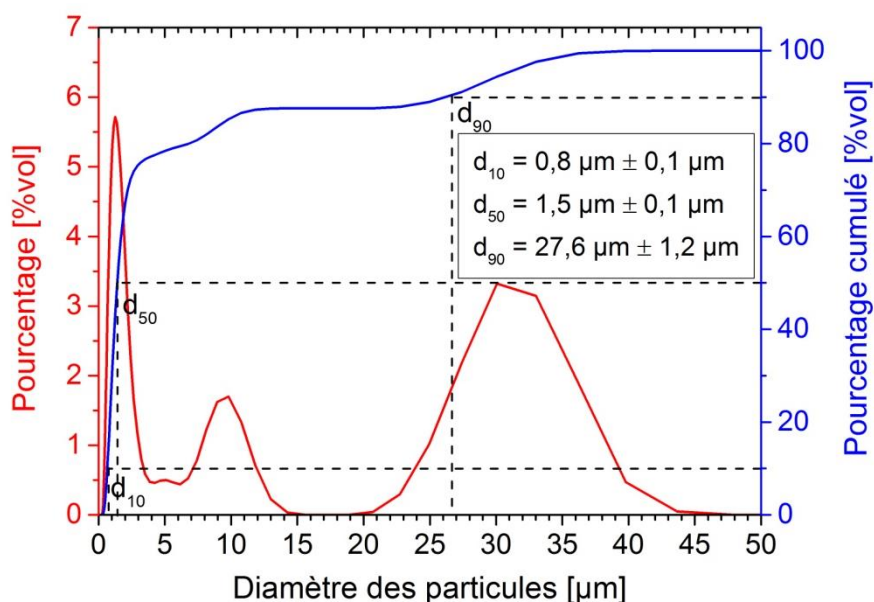


Figure 2.7 : Distribution de la taille des particules de la poudre de SiC, déterminée par granulométrie laser, représentée sous forme simple et cumulée.

1.2.2 Etat granulométrique après tamisage

Un tamisage de la poudre de SiC a été réalisé, dans le but de limiter la distribution des tailles de particule à la première population centrée sur 1-2 μm . Des premiers essais de tamisage mécanique ont été effectués à l'aide d'un tamis en nylon de 5 μm à sec d'une part et en voie liquide d'autre part, en mettant en suspension les particules de poudre dans une solution d'éthanol. Malheureusement, ces premiers essais ont mené à des résultats infructueux, illustrés par l'incapacité des particules de poudre à traverser le tamis, et ce quel que soit l'environnement du tamisage mécanique (à sec ou en voie liquide). En conséquence, il a été décidé d'utiliser un tamis en nylon de plus grosse maille, de 11 μm , en procédant à un tamisage mécanique uniquement en voie liquide, en présence d'éthanol. Ce changement de tamis a conduit à de meilleurs rendements de tamisage. Après tamisage, la poudre de SiC a été séparée de la solution d'éthanol par décantation, suivie d'une évaporation de l'éthanol à 90°C.

La Figure 2.8 présente la distribution des tailles de particules de la poudre de SiC après tamisage, obtenue par granulométrie laser. La distribution est devenue monomodale, avec un pic centré sur 1,2 μm . De plus, l'intervalle de distribution s'est considérablement réduit et se situe entre 0,2 et 3,2 μm , ce qui est en accord avec les nouvelles valeurs de d_{10} , d_{50} et d_{90} . La réduction de l'intervalle de distribution a deux principales raisons :

- Le tamisage à 11 μm permet d'éliminer les particules de tailles supérieures.
- Il est possible que les particules de SiC dans la poudre brute étaient en partie agglomérées, donnant des populations de tailles importantes de particules. Dans ce contexte, le tamisage mécanique aurait eu pour effet de casser ces agglomérats, conduisant à une réduction de l'intervalle des tailles de particules.

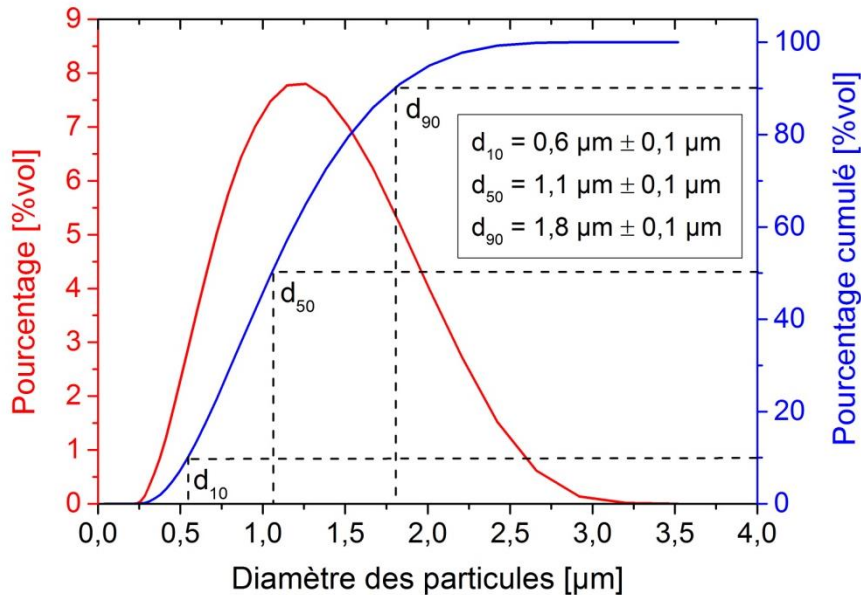


Figure 2.8 : Distribution de la taille des particules de la poudre de SiC après tamisage, déterminée par granulométrie laser, représentée sous forme simple et cumulée.

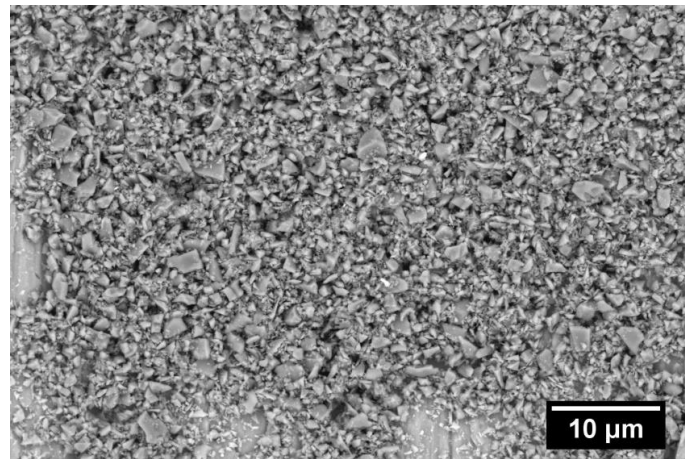


Figure 2.9 : Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de la poudre de SiC après tamisage.

La Figure 2.9 illustre une micrographie MEB de la poudre de SiC tamisée. Sa comparaison avec celle de la poudre de SiC brute (Figure 2.6) met en évidence un affinement de la taille des particules de SiC après tamisage, confirmant les changements granulométriques constatés avec le tamisage.

1.2.3 Composition microstructurale

Sur la Figure 2.10, le diffractogramme RX de la poudre de SiC révèle la présence de deux polytypes (structures identiques à empilement atomique différent) de structure hexagonale : 6H-SiC et 4H-SiC. Ils sont caractéristiques de la variété α du SiC. La fraction volumique de chaque polytype a été évaluée à partir du profil de pics DRX (Chapitre 2 – Partie 3.2.1), donnant 96,1 %vol. \pm 0,5%vol. de 6H-SiC avec 3,9 %vol. \pm 0,5 %vol. de 4H-SiC. Ces résultats sont en accord avec les données du fournisseur indiquant un SiC de type α .

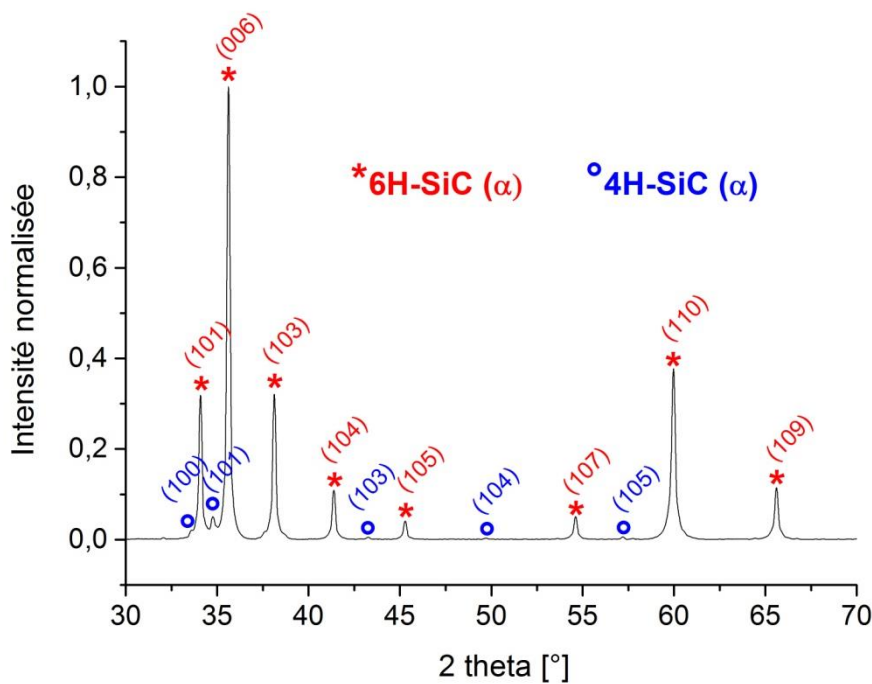


Figure 2.10 : Diffractogramme RX de la poudre de SiC.

2 Elaboration des pièces frittées par SPS

Cette partie est dédiée à la description de la procédure d'élaboration des pièces cylindriques frittées et de leur usinage.

2.1 Frittage SPS des pièces frittées

Les pièces cylindriques employées dans cette étude ont été produites par frittage SPS à partir des poudres d'alliage AZ91 et de SiC, présentées dans la Partie 1 de ce chapitre. Dans la procédure de fabrication, une matrice de frittage, cylindrique, conductrice et perforée en son centre, est employée puis fermées par des pistons de même nature. La paroi interne de la matrice ainsi que les faces des pistons, sont recouvertes d'une feuille de papyex (graphite souple). Le remplissage de la matrice par la quantité de poudre souhaitée est réalisé en boîte à gants, sous atmosphère inerte. Pour la fabrication des composites, les poudres d'alliage AZ91 et de SiC sont mélangées avant leur introduction dans la matrice de frittage. Leur mélange est réalisé pendant 4h sous atmosphère inerte au moyen d'un turbula et de billes en acier.

Une pré-compaction à froid est effectuée sous un chargement uni-axial de 30 MPa à l'aide d'une presse hydraulique. La matrice de frittage est ensuite placée dans un appareil SPS de type HP D 125, commercialisé par FCT Systeme GmbH (Rauenstein, Allemagne). La mesure de température est effectuée à l'aide d'un thermocouple de type K, inséré dans le trou de la matrice.

Deux natures d'outillage SPS (spacers, matrice, pistons) ont été utilisées dans ces travaux de thèse : (i) un outillage courant en graphite et (ii) un outillage, composé d'un autre matériau, spécialement développé pour les cycles sous hautes pressions de frittage. Pour des raisons de confidentialité, le matériau du second outillage ne sera pas mentionné. L'outillage en graphite a été utilisé pour des frittages SPS avec des pressions n'excédant pas 80 MPa. L'autre outillage a été employé pour la réalisation de frittages à plus fortes pressions, allant jusqu'à 230 MPa, ainsi que pour les frittages en phase liquide. Une étude préalable a permis de vérifier que le changement de nature d'outillage n'induisait pas de modifications (ou extrêmement légères) dans la microstructure et les propriétés mécaniques des pièces AZ91 frittées.

Dans ces travaux de thèse, deux dimensions de pièces cylindriques frittées ont été produites : des cylindres de diamètre 30 mm et de hauteur 7 mm (référéncés « Ø30 »), et d'autres de diamètre 80 mm et de hauteur 20 mm (référéncés « Ø80 »). Les pièces Ø30 ont d'abord été produites et caractérisées pour déterminer les paramètres d'élaboration répondant à la problématique donnée. Un changement d'échelle par la production de pièces Ø80 a été ensuite réalisé en appliquant ces paramètres, dans le but d'approfondir la caractérisation du matériau au moyen d'essais de traction et de vérifier la reproductibilité du procédé d'élaboration d'une échelle à l'autre.

2.2 Usinage des pièces frittées pour leur caractérisation microstructurale et mécanique

Les Figures 2.11a et 2.12a présentent les plans de découpe respectivement associés aux cylindres Ø30 et Ø80. Afin de situer la position et l'orientation de chaque échantillon prélevé, les faces supérieures des pièces cylindriques ont été préalablement identifiées. Les Figures 2.11b et 2.12c rassemblent respectivement les échantillons issus de l'usinage des cylindres Ø30 et Ø80, avec leur dénomination et leur utilisation dans la procédure de caractérisation.

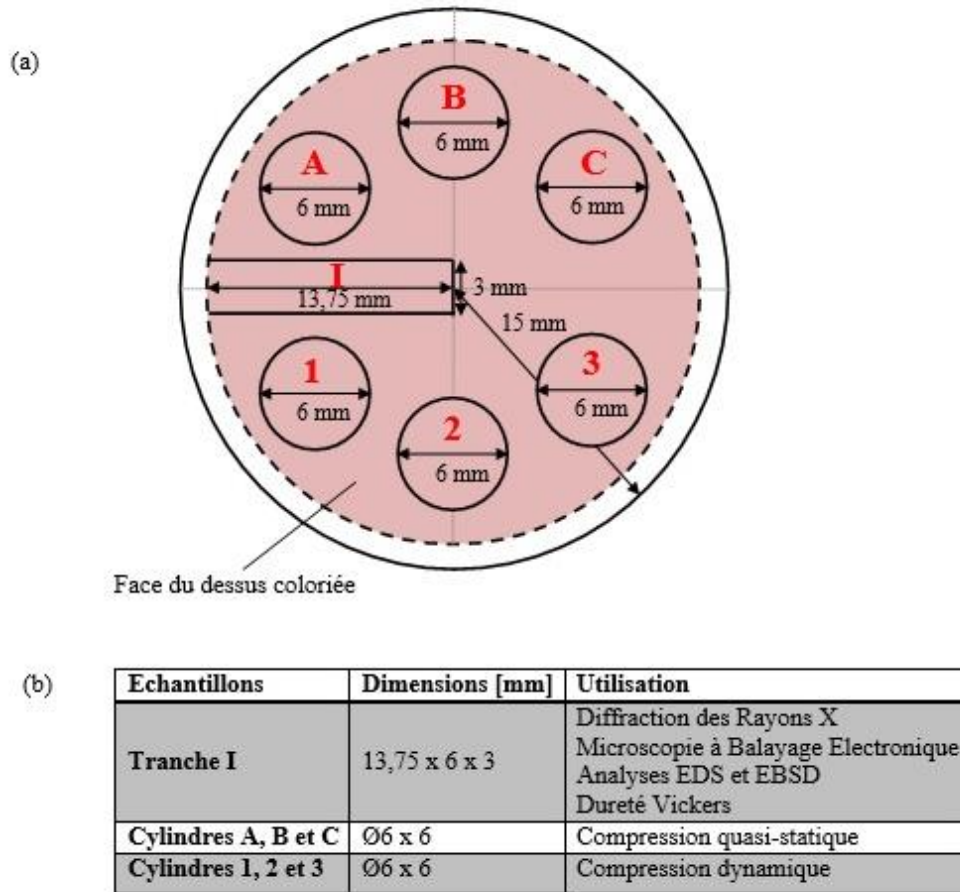
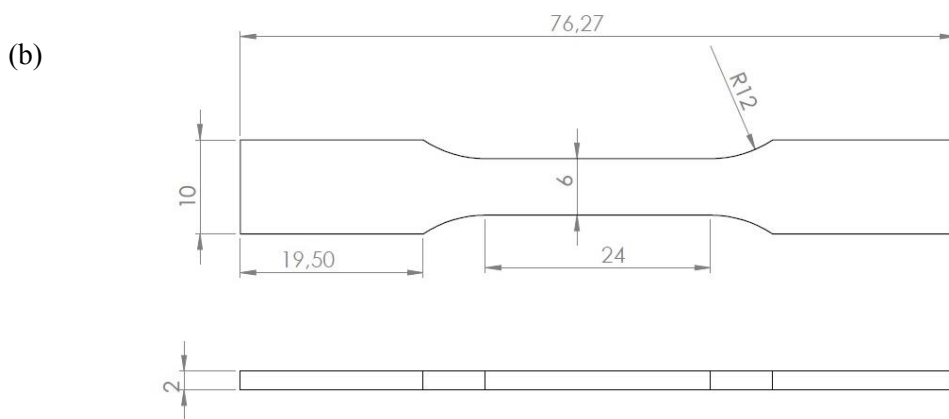
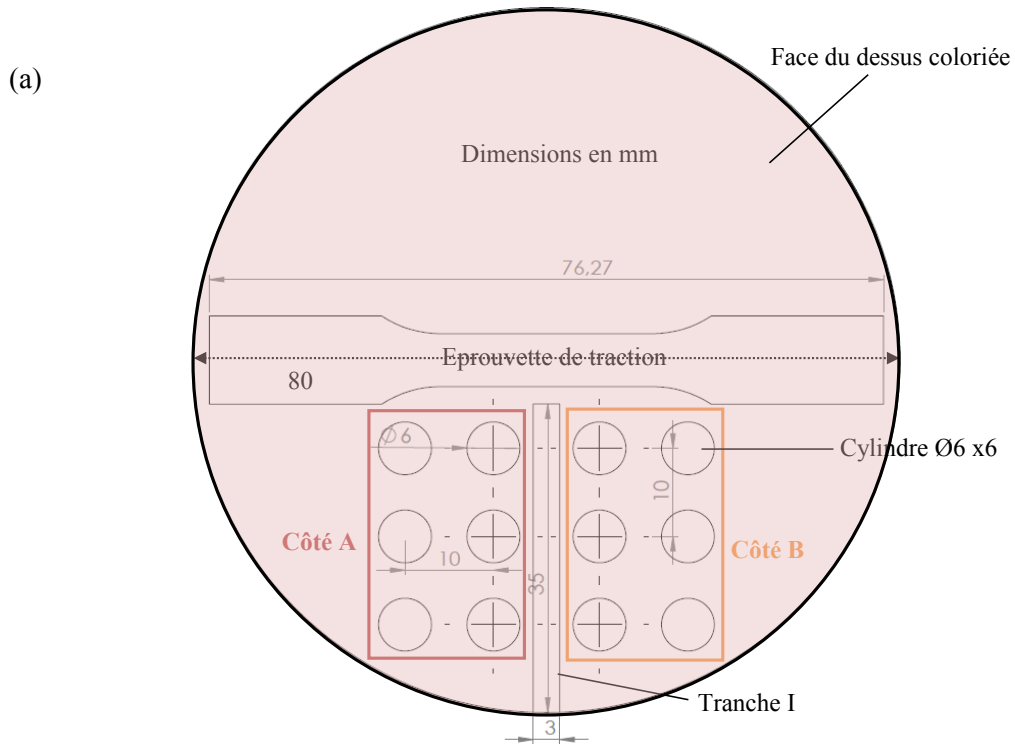


Figure 2.11 : (a) Plan de découpe associé à la pièce cylindrique Ø30 x 7 [mm]. (b) Liste des échantillons prélevés avec leur dénomination et leur utilisation dans la procédure de caractérisation.

Concernant la pièce Ø80, les échantillons cylindriques Ø6 x 6 mm ont été prélevés dans l'épaisseur de la pièce, soit 3 échantillons par emplacement. De même pour les éprouvettes de traction, dont le plan est présenté Figure 2.12b, elles ont été découpées au centre de la pièce dans son épaisseur, permettant d'obtenir 8 à 9 éprouvettes par pièce.



(c)

| Echantillons | Dimensions [mm] | Utilisation |
|-------------------------------|---------------------|---|
| Tranche I | 35 x 20 x 3 | Diffraction des Rayons X Microscopie à Balayage Electronique Analyses EDS et EBSD Dureté Vickers |
| Cylindres côté A | Ø6 x 6 | Compression quasi-statique |
| Cylindres côté B | Ø6 x 6 | Compression dynamique |
| Eprouvette de traction | Voir plan ci-dessus | Traction quasi-statique |

Figure 2.12 : (a) Plan de découpe associé à la pièce cylindrique Ø80 x 20 [mm]. (b) Plan des éprouvettes de traction prélevées dans cette pièce. (c) Liste des échantillons prélevés avec leur dénomination et leur utilisation dans la procédure de caractérisation.

3 Caractérisation des poudres et des matériaux frittés

Cette partie détaille les techniques et méthodes employées de caractérisation physico-chimique, microstructurale et mécanique des poudres et des matériaux frittés, ainsi que les conditions d'analyse associées. En guise de comparaison, des alliages AZ91 commerciaux de fonderie, produits par la société Fonderie du Midi et thermiquement traités dans les conditions T4 et T6 (Chapitre 1 – Partie 1.2.3), ont été caractérisés en suivant les mêmes procédures.

3.1 Caractérisation physico-chimique des poudres et des matériaux frittés

Quatre principales techniques de caractérisation ont été employées pour déterminer les propriétés physico-chimiques des poudres et des matériaux frittés :

- La granulométrie laser permettant d'évaluer la distribution des tailles de particules composant les poudres employées. Cette technique a été associée à la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), qui complète les mesures quantitatives de la granulométrie laser par des informations qualitatives.
- La mesure de densité par la méthode d'Archimède, ayant pour but de déterminer la densité de l'échantillon obtenu après frittage.
- L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) qui permet de révéler des phénomènes endo et exothermiques, relatifs à des événements physico-chimiques, tel que la fusion ou la précipitation, se produisant dans le matériau lorsqu'il est soumis à un cycle thermique, et d'identifier les températures auxquelles ces phénomènes se réalisent.
- L'analyse dilatométrique déterminant l'intervalle de températures sur lequel la densification du matériau par frittage a lieu et au-delà duquel le matériau est parfaitement dense.

3.1.1 *Granulométrie laser des poudres employées*

La distribution des tailles de particules de poudre a été déterminée par granulométrie laser en utilisant un granulomètre LS230 commercialisé par Beckman Coulter. Une faible quantité de poudre a été mise en suspension dans une solution d'éthanol sous ultrasons. Pour des raisons de reproductibilité, trois analyses ont été successivement réalisées pour chaque suspension.

Les particules étant considérées sphériques, la taille déterminée correspond au diamètre équivalent de la particule. La distribution des tailles de particules obtenue a été représentée sous forme simple et cumulée. La représentation simple a été employée pour déterminer le nombre de populations de particules composant la poudre et les intervalles de tailles sur lesquels elles s'étendent. Quant à la représentation cumulée, elle a été utilisée pour évaluer les caractéristiques granulométriques standards d_{10} , d_{50} et d_{90} , en mesurant graphiquement l'abscisse des points d'interception entre la courbe de distribution cumulée et les horizontales d'ordonnées respectivement égales à 10%, 50% et 90%. Ces caractéristiques granulométriques représentent respectivement la taille de particules pour laquelle 10%, 50% et 90% des particules ont des tailles inférieures. L'écart de valeur entre le d_{10} et le d_{90} informe sur la largeur de distribution, tandis que le d_{50} définit la taille médiane du lot de particules étudié.

3.1.2 *Mesure de densité des pièces frittées par la méthode d'Archimède*

Le principe d'Archimède a été utilisé pour déterminer la densité des matériaux obtenus après frittage SPS. Ce principe énonce l'existence d'une force de poussée exercée par un liquide sur un corps immergé [10]. La valeur de cette force résulte de la masse du volume de liquide déplacé par l'immersion du corps [11].

La masse de la pièce frittée, préalablement séchée, est dans un premier temps mesurée à l'air libre. Puis celle-ci est immergée dans un récipient rempli d'éthanol et enfin, sa masse est de nouveau mesurée. Les mesures de masse sont enregistrées après que les valeurs indiquées par la balance soient devenues stables. Connaissant la masse du corps sec dans l'air m_{air} , de ce même corps immergé dans le liquide m_{im} , ainsi que la densité du liquide ρ_{liq} , l'Equation 2.1 permet de remonter à la densité du corps étudié ρ_{corps} :

$$\rho_{corps} = \frac{m_{air}}{q(m_{air}-m_{im})} \rho_{liq} + \rho_{air} \quad (2.1)$$

Où ρ_{air} représente la densité de l'air égale à 0,0012 dans les conditions standards (20°C, 1 atm) et q, un coefficient correcteur prenant en considération l'effet du montage de la balance sur la mesure de la masse du corps immergé. La densité du liquide ρ_{liq} , ici l'éthanol, variant légèrement avec la température, cette dernière a été mesurée avant chaque mesure de masse. Connaissant sa température, la densité de l'éthanol a pu être déterminée à partir d'abaques fournis avec la balance [11].

Afin d'obtenir une valeur fiable de densité de la pièce frittée, les opérations ont été répétées trois fois, conduisant à trois valeurs de densité, qui ont été ensuite moyennées.

A partir de la densité mesurée par la méthode d'Archimède ρ_{exp} a été déterminée la densité relative ρ_{rel} du matériau fritté en utilisant l'Equation 2.2 :

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \quad (2.2)$$

Avec ρ_{th} , la densité théorique du matériau.

Pour les matériaux composites, la densité théorique a été considérée comme étant celle donnée par la loi des mélanges, exprimée par l'Equation 2.3 dans le cas d'un composite constitué de deux matériaux.

$$\rho_{th}^{comp} = f_1 \rho_{th}^1 + f_2 \rho_{th}^2 \quad (2.3)$$

Avec : - ρ_{th}^{comp} , la densité théorique du composite donnée par la loi des mélanges.

- ρ_{th}^1 et ρ_{th}^2 , les densités théoriques respectives des matériaux 1 et 2 constituant le composite.

- f_1 et f_2 , les fractions respectives des matériaux 1 et 2 dans le composite.

3.1.3 Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Des analyses thermiques différentielles ont été effectuées sur la poudre d'alliage AZ91 à l'aide d'un analyseur thermique STA 449 F3 Jupiter commercialisé par Netzsch. Elles ont été réalisées en utilisant des creusets en alumine, sous flux d'argon. Avant chaque analyse thermique, une mesure a été effectuée avec les creusets à vide en appliquant le cycle thermique de l'analyse. Cette mesure à vide permet de corriger les données de l'analyse thermique en retirant les effets associés au creuset et à l'appareil. Pour chaque analyse, une poudre de conductivité thermique similaire à celle de l'alliage AZ91 a été introduite en quantité identique dans le creuset de référence. L'introduction de cette poudre a pour but d'établir une ligne de base horizontale et nulle.

3.1.4 Analyse dilatométrique

Des analyses dilatométriques de la poudre d'alliage AZ91 ont été conduites sous une pression uni-axiale de 60 MPa en utilisant l'appareil SPS. En suivant la procédure décrite dans la Partie 2.1 du Chapitre 2, une matrice de frittage remplie d'une quantité définie de poudre, est placée dans l'appareil SPS. Au cours du cycle

thermique, le retrait du matériau est mesuré à l'aide du déplacement du vérin de l'équipement SPS. Une correction de la courbe de retrait a été réalisée en retirant les contributions associées à l'outillage.

3.2 Caractérisation microstructurale des poudres et des matériaux frittés

La caractérisation microstructurale des poudres et des matériaux frittés a fait appel à cinq techniques :

- La Diffraction des Rayons X (DRX).
- La Microscopie Electronique à Balayage (MEB).
- La diffraction des électrons rétrodiffusés (en anglais « Electron Backscatter Diffraction (EBSD) »)
- La sonde ionique focalisée (en anglais « Focused Ion Beam (FIB) ») en association avec le MEB.
- L'analyse de composition chimique par spectrométrie en énergie (en anglais « Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) ») associée à des clichés MEB.

3.2.1 *Diffraction des Rayons X (DRX)*

La Diffraction des Rayons X a été employée pour identifier les phases composant les poudres et les matériaux frittés, et estimer leur fraction volumique. Les analyses DRX ont été réalisées en utilisant un diffractomètre D8 Advance commercialisé par Bruker, constitué d'une anticathode en cuivre, émettant des raies $K\alpha$, possédant une longueur d'onde de 0,15406 nm.

Avant leur analyse DRX, une faible quantité de Si, utilisée comme étalon, a été introduite et mélangée aux poudres étudiées. Pour les frittés, la poudre de Si a été finement déposée sur leur surface préalablement polie.

Sur les diffractogrammes RX obtenus, les phases ont été identifiées et indexées à l'aide du logiciel EVA. Une quantification de ces phases a été réalisée au moyen d'une méthode proposée par ce logiciel [12]. En considérant le pic le plus intense de chaque phase, l'aire sous ce pic et la densité des phases, l'Equation 2.4 permet de déterminer la fraction volumique des phases composant le matériau analysé :

$$f_i = \frac{A_i d_i}{\sum_{j=1}^{j=k} A_j d_j} \quad (2.4)$$

Où f_i désigne la fraction volumique, A_i l'aire sous le pic principal et d_i la densité de la phase i .

A chaque fraction volumique déterminée a été associée une barre d'erreur. Celle-ci a été estimée à partir des précisions de mesure des intensités et des aires des pics considérés.

3.2.2 *Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

La microstructure des matériaux pulvérulents et frittés a été observée par MEB en utilisant deux microscopes électroniques : un MEB Auriga 40 de la société Zeiss et un MEB NNS 450 de la société FEI. Avant leur observation, les échantillons ont été préalablement polis miroir. Cette opération de polissage s'est avérée suffisante pour observer les phases secondaires présentes dans les alliages AZ91, par l'intermédiaire d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Pour révéler les grains de l'alliage, une attaque chimique a été effectuée en complément du polissage, à l'aide d'une solution à base d'éthylène glycol et d'acide acétique, pendant une durée de 30 s. Dans le but de vérifier l'homogénéité microstructurale des pièces frittées, les analyses MEB ont été réalisées sur les tranches I (Chapitre 2 - Partie 2.2) prélevées entre le centre et la périphérie des pièces cylindriques frittées.

A partir des micrographies MEB acquises en électrons rétrodiffusés, la taille des grains, ainsi que la fraction et la taille des phases secondaires ont été déterminées. Les méthodes employées pour leur détermination sont présentées dans les Parties 3.2.2.1 et 3.2.2.2 de ce chapitre.

3.2.2.1 Détermination de la taille des grains par la méthode des intercepts

La taille de grains de l'alliage AZ91 a été mesurée en utilisant la méthode des intercepts recommandée par l'ASTM [13]. Cette méthode a été appliquée sur les images MEB d'échantillons préalablement polis et attaqués. Elle consiste dans un premier temps à tracer des lignes de mesure sur l'image MEB de 4 orientations différentes, afin de tenir compte de l'éventuelle anisotropie microstructurale [13]. Pour des raisons de fiabilité et de représentativité, ces lignes doivent avoir une longueur suffisante pour comptabiliser un nombre minimal de 50 segments interceptés par image [13]. La Figure 2.13 présente un exemple type de tracé de lignes de mesure sur une image MEB.

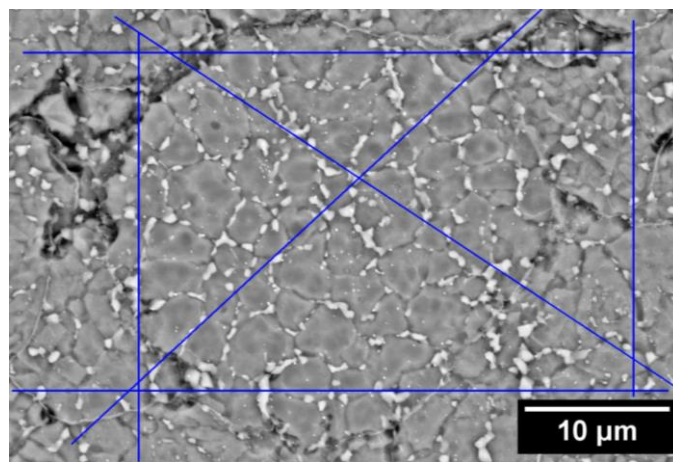


Figure 2.13 : Exemple de tracé de lignes de mesure sur une image MEB, utilisé pour la détermination de la taille de grains par la méthode des intercepts.

Un segment intercepté étant défini comme une portion de ligne de mesure traversant un grain [13], le nombre de segments interceptés est compté pour chaque ligne de mesure, en considérant les cas particuliers suivants [13] :

- Lorsque l'extrémité d'une ligne finit au cœur d'un grain, cette extrémité est comptée comme un demi-segment intercepté.
- Lorsque l'extrémité d'une ligne termine sa course dans un joint de grains, cette extrémité est comptée comme un segment intercepté.
- Lorsqu'une portion de ligne est tangente à un joint de grains, elle est comptée comme un demi-segment intercepté.

Une fois le décompte réalisé, le nombre moyen de segments interceptés N_L est déterminé par l'Equation 2.5, en rapportant le nombre total de segments interceptés N_i à la somme des longueurs des lignes de mesure L :

$$N_L = N_i / (L/M) \quad (2.5)$$

Où M correspond au grandissement de la micrographie utilisée.

L'inverse du nombre N_L donne la longueur moyenne l de segment intercepté (Equation 2.6), permettant de calculer l'indice ASTM de taille de grains G par l'intermédiaire de l'Equation 2.7 [13]. Cet indice conduit à la taille moyenne des grains d par le biais de l'Equation 2.8, qui considère des grains équiaxes uniformément distribués.

$$l = 1/N_L \quad (2.6)$$

$$G = (-6,643856 \log_{10}(l)) - 3,288 \quad (2.7)$$

$$d = 359,52 \exp(-0,347 \times G) \quad (2.8)$$

Pour chaque échantillon, cette procédure a été réalisée sur 4 images MEB dans le but d'obtenir une valeur fiable et représentative de la taille des grains.

3.2.2.2 Estimation de la fraction volumique et de la taille des phases secondaires

Les fractions volumiques et les tailles des phases secondaires ont été déterminées à partir d'images MEB prises sur les échantillons polis, en réduisant la tension du faisceau électronique de façon à minimiser les effets de surbrillance. A partir des différences de contraste entre les phases secondaires, une analyse d'image a été réalisée en utilisant le logiciel ImageJ.

La fraction volumique des phases secondaires a été déterminée en effectuant le rapport de l'aire occupée par ces phases sur l'aire totale de l'image. A cette fraction volumique a été associée une barre d'erreur, prenant en compte la précision de la mesure. Cette précision est fonction de la résolution de l'image MEB et de la taille des phases secondaires.

| Numéro de la classe | Intervalle de la classe définie par la valeur du diamètre normalisé |
|---------------------|---|
| 1 | $1 \geq d > 0,7943$ |
| 2 | $0,7943 \geq d > 0,6310$ |
| 3 | $0,6310 \geq d > 0,5012$ |
| 4 | $0,5012 \geq d > 0,3981$ |
| 5 | $0,3981 \geq d > 0,3162$ |
| 6 | $0,3162 \geq d > 0,2512$ |
| 7 | $0,2512 \geq d > 0,1995$ |
| 8 | $0,1995 \geq d > 0,1581$ |
| 9 | $0,1581 \geq d > 0,1259$ |
| 10 | $0,1259 \geq d > 0,1000$ |
| 11 | $0,1000 \geq d > 0,0794$ |
| 12 | $0,0794 \geq d$ |

Tableau 2.3 : Classes définies et employées dans la méthode de Saltykov où d représente le diamètre équivalent obtenu par analyse d'image après normalisation [14].

Les tailles des phases secondaires ont été d'abord évaluées en 2D à partir des images MEB des échantillons polis. Elles ont ensuite été corrigées en utilisant la méthode de Saltykov [14], qui considère des phases de formes sphériques. Cette méthode normalise dans un premier temps les diamètres équivalents obtenus, en prenant comme référence le diamètre maximal mesuré. Dans un second temps, elle répartit ces diamètres normalisés en 12 classes, chacune délimitée par des valeurs fixes préalablement définies par Saltykov. Le Tableau 2.3 liste les 12 classes avec leurs frontières respectives. Pour chaque classe sont répertoriées le nombre

d'entités N_A y figurant, ainsi que le diamètre équivalent maximal d_j de la classe. A partir de ces données, l'Equation 2.9 permet de calculer pour chaque classe le nombre d'entités par unité de volume N_v .

$$(N_v)_j = \frac{1}{d_j} (1,6461 (N_A)_j - 0,4561(N_A)_{j-1} - 0,1162 (N_A)_{j-2} - 0,0415 (N_A)_{j-3} - 0,0173 (N_A)_{j-4} - 0,0079 (N_A)_{j-5} - 0,0038(N_A)_{j-6} - 0,0018 (N_A)_{j-7} - 0,0010 (N_A)_{j-8} - 0,0003 (N_A)_{j-9} - 0,0002 (N_A)_{j-10} - 0,0002 (N_A)_{j-11}) \quad (2.9)$$

Où l'indice j se réfère au numéro de la classe.

Du nombre N_v et du diamètre équivalent maximal d_j de chaque classe, en est déduit, par l'Equation 2.10, le diamètre équivalent réel moyen d_{moy} , qui représente la taille moyenne après correction des entités de la phase considérée.

$$d_{moy} = \frac{\sum_{j=1}^{j=k} (N_v)_j d_j}{\sum_{j=1}^{j=k} (N_v)_j} \quad (2.10)$$

Enfin, l'écart moyen autour de la taille moyenne a été déterminé en calculant l'écart-type du lot d'entités, après avoir ordonné celles-ci en 12 classes et leur avoir attribué le diamètre maximal de leur classe respective.

3.2.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (en anglais « Electron Backscatter Diffraction (EBSD) »)

La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a été employée dans le but d'analyser les désorientations locales de la phase α -Mg et ses grains dans les alliages AZ91 frittés et leurs composites. Elle a permis la mise en évidence de phénomènes métallurgiques se produisant au cours du cycle de frittage SPS, tels que la recristallisation, l'écrouissage ou la fusion de l'alliage AZ91.

L'utilisation de la technique EBSD requiert une très bonne qualité de surface, permettant l'observation des grains et de leur sous-structure avec une rugosité de surface minimale. La surface des échantillons a été préparée par polissage mécanique suivi d'un polissage ionique de longue durée.

L'analyse EBSD a été réalisée en utilisant les microscopes électroniques Supra 40 de Zeiss et JSM-6490 de Jeol, respectivement équipés des détecteurs EBSD e⁻ Flash de Bruker et Nordlys de Oxford Instruments. Les cartographies EBSD ont été acquises en positionnant l'échantillon à 70° de la pièce polaire du canon d'électrons, avec une distance de travail de 15 mm et une tension électronique de sortie de 15 kV. Le pas des cartographies a été ajusté entre 100 nm et 250 nm suivant la précision de l'analyse souhaitée. Enfin, les cartographies EBSD ont été corrigées et exploitées à l'aide des logiciels Channel 5 et ATOM [15], le dernier étant développé au LEM3. A partir des cartographies, des histogrammes d'angles de désorientation ont été construits en retirant les angles inférieurs à 3°, de manière à se prémunir du bruit de fond [16]. Des mesures de tailles de grains ont été également réalisées en considérant des joints de grains d'angle de désorientation supérieur ou égal à 15°.

3.2.4 Sonde ionique focalisée (en anglais « Focused Ion Beam (FIB) »)

La sonde ionique focalisée (FIB) a été employée en la couplant à la technique MEB, dans le but d'acquérir des informations supplémentaires sur la distribution des phases dans l'alliage AZ91 par l'intermédiaire de reconstructions microstructurales 3D. Cette combinaison de techniques a été réalisée sur des échantillons

préalablement polis miroir, en utilisant un microscope électronique Auriga 40 de Zeiss muni d'un tube à faisceau ionique.

La procédure d'analyse débute par un dégagement de la zone d'étude à l'aide d'une première coupe FIB profonde et ample. Il s'en suit une série de coupes FIB plus fines et plus étroites. Entre chaque coupe, une micrographie MEB est acquise, permettant l'acquisition d'une série d'images prises à intervalles réguliers dans l'épaisseur du matériau. La valeur de l'intervalle est choisi en fonction de la résolution souhaitée du volume final reconstruit, tandis que le nombre de coupes FIB est ajusté suivant la profondeur de volume désirée.

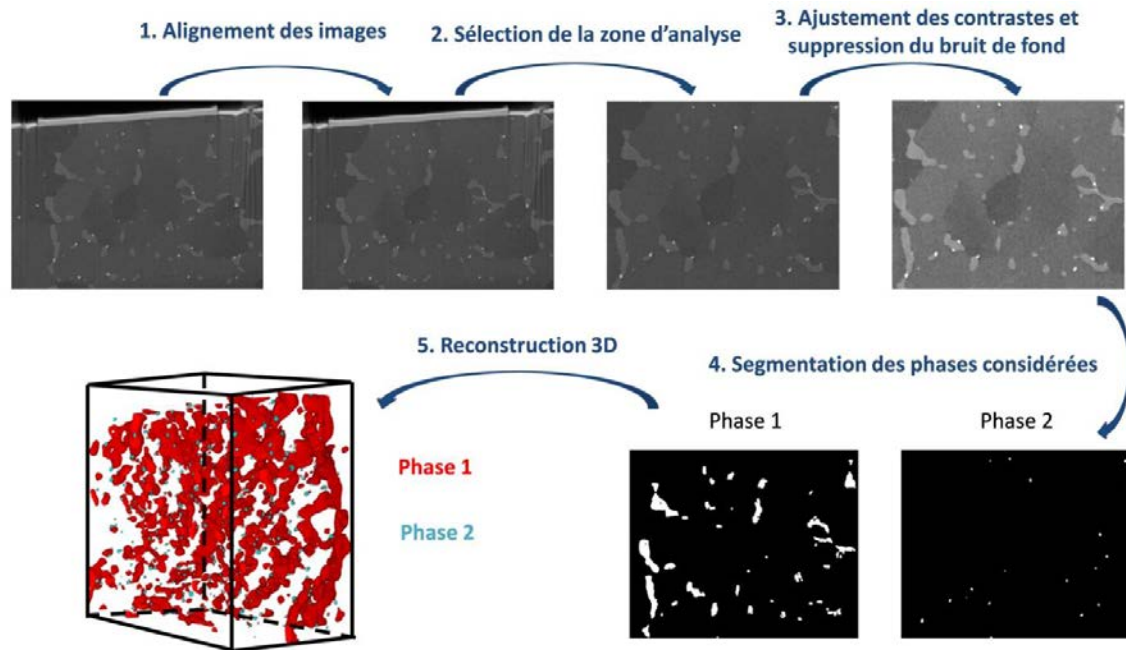


Figure 2.14 : Représentation schématique de la procédure employée pour la reconstruction microstructurale 3D, à partir d'images MEB prises à intervalles réguliers dans l'épaisseur du matériau.

A partir des clichés MEB acquis, le volume est reconstruit à l'aide du logiciel ImageJ en suivant la procédure illustrée dans la Figure 2.14. Les images sont d'abord alignées et sur celles-ci est choisie une zone d'analyse, pour laquelle le contraste et la luminosité sont ajustés de façon à dissocier les phases présentes. Chaque phase est ensuite séparée des autres en réalisant une segmentation sur chaque image. L'assemblage des images segmentées conduit à l'obtention d'une observation microstructurale en volume, dans laquelle les phases considérées sont identifiées et localisées.

3.2.5 Analyse de composition chimique

Des analyses de composition chimique ont été effectuées par spectrométrie en énergie (en anglais « Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) »), en utilisant le microscope électronique NNS 450 de FEI, équipé d'un détecteur EDS XFlash 6130 de la société Bruker. A l'aide du logiciel Esprit de la société Bruker, deux types d'analyse ont été opérés sur des échantillons polis miroir ou peu attaqués : (i) des cartographies d'éléments et (ii) des analyses ponctuelles avec obtention de spectres EDS. La tension du faisceau électronique a été ajustée en fonction de la taille des entités analysées, en cherchant à minimiser l'erreur due à la profondeur de champ du faisceau, tout en gardant une statistique de comptage significative.

3.3 Caractérisation mécanique des matériaux frittés

La caractérisation mécanique des matériaux frittés a été menée à l'aide de quatre principaux essais :

- Mesures de macro-dureté Vickers.
- Essais de compression en conditions quasi-statiques.
- Essais de compression en conditions dynamiques.
- Essais de traction en conditions quasi-statiques.

Destinés à être principalement utilisés dans des applications demandant une forte résistance à divers impacts (i.e. balistique, crash automobile), la caractérisation mécanique des matériaux frittés s'est concentrée sur leur dureté et leurs propriétés en compression dans les conditions quasi-statiques et dynamiques. La caractérisation de leur comportement en traction a été réalisée afin d'évaluer leur cohésion et leur ductilité.

3.3.1 Dureté Vickers

Des essais de macro-dureté Vickers ont été réalisés sur les tranches I prélevées entre le centre et la périphérie des pièces cylindriques frittées (Figures 2.11a et 2.12a), en appliquant une charge de 5 kg, recommandée par les normes [17], et en utilisant un appareil EMCO test M4U-025.

La valeur de dureté associée à chaque pièce a été obtenue en moyennant 15 mesures dans le cas du cylindre Ø30, et 33 mesures pour le cylindre Ø80. Ces mesures ont été conduites à intervalles réguliers, le long de la hauteur et de la largeur d'une des faces latérales de la tranche, préalablement polie miroir. Les Figures 2.15a et 2.15b schématisent la distribution des indentations Vickers effectuées sur les tranches. Cette procédure de mesure a été établie pour deux raisons : d'une part, vérifier l'homogénéité microstructurale du matériau fritté et d'autre part, obtenir une valeur fiable de dureté.

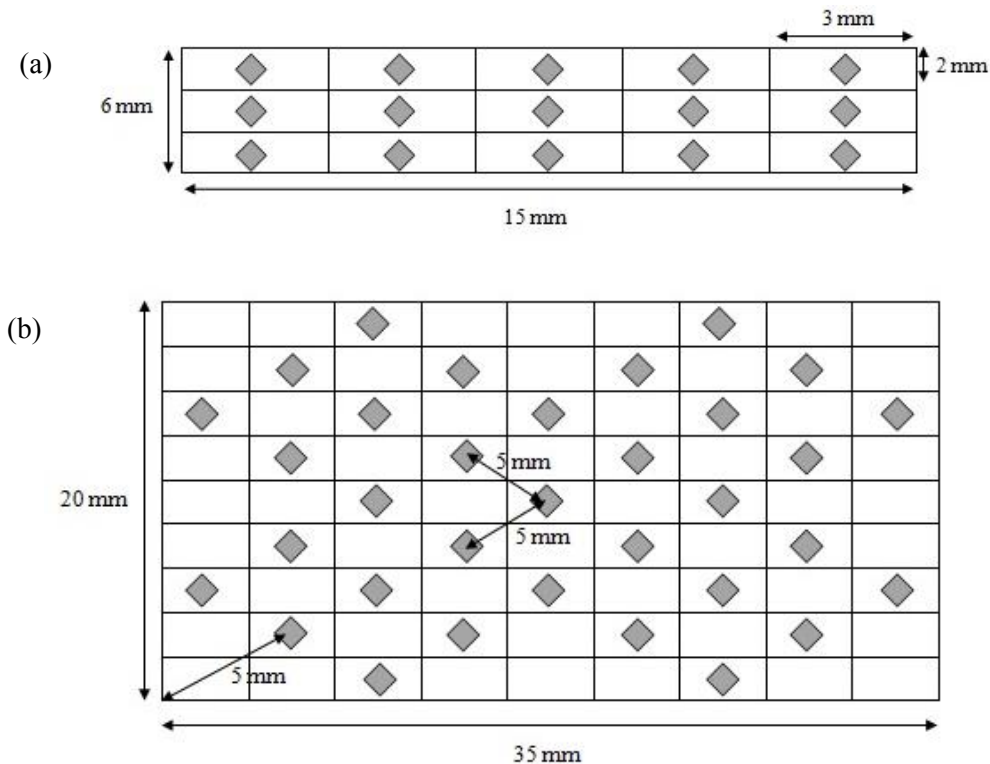


Figure 2.15 : Distribution des indentations Vickers réalisées sur une des faces latérales des tranches I prélevées dans les cylindres (a) Ø30 et (b) Ø80.

3.3.2 Essais de compression quasi-statique

Les essais de compression quasi-statique ont été réalisés à une vitesse de déformation de 1.10^{-3} s^{-1} , au moyen d'une presse universelle hydraulique Instron 5500 K9400, sur des échantillons cylindriques de diamètre 6 mm et de hauteur 6 mm, prélevés à différents endroits des pièces frittées (Figures 2.11a et 2.12a). Un extensomètre, équipé d'un capteur LVDT, a été utilisé pour mesurer la déformation des matériaux pendant leur sollicitation. Pour les cylindres Ø30, 3 échantillons ont été testés, tandis que pour les cylindres Ø80, un minimum de 5 échantillons a été testé.

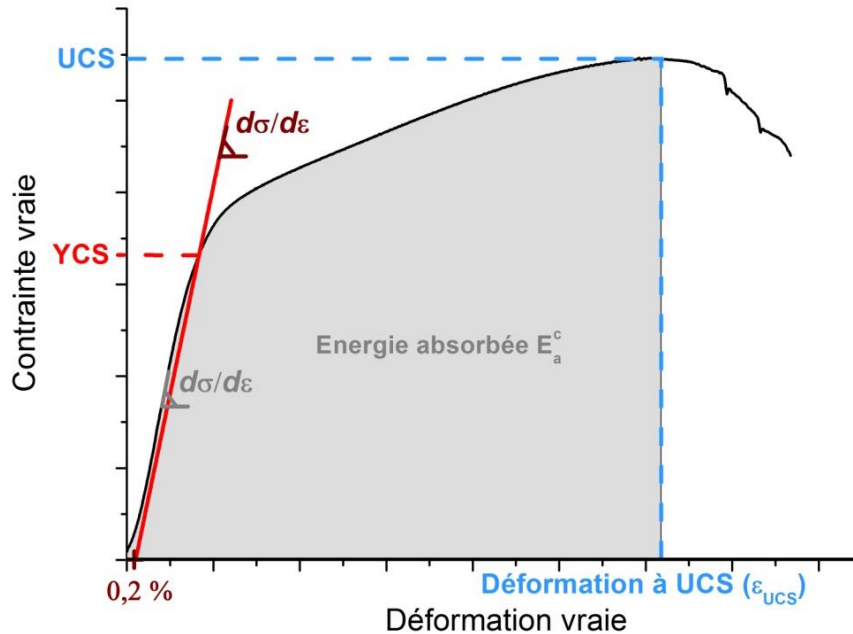


Figure 2.16 : Représentation schématique des quatre propriétés mécaniques, évaluées en compression quasi-statique à partir de la courbe contrainte – déformation vraie : YCS, UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c .

La Figure 2.16 donne un exemple type des courbes de contrainte-déformation vraie obtenues. A partir de ces courbes de compression, trois propriétés ont été déterminées : la limite d'élasticité en compression (en anglais, « Yield Compressive Strength (YCS) »), la contrainte maximale en compression (en anglais, « Ultimate Compressive Strength (UCS) ») et la déformation à cette contrainte maximale (ϵ_{UCS}). Dans la suite du document, ces propriétés seront désignées par leur abréviation anglaise.

La quantité d'énergie maximale (E_a^c) que peut absorber le matériau avant fissuration, a été également déterminée. Elle renseigne sur la capacité des matériaux produits à subir un choc. Illustrée Figure 2.16, cette quantité d'énergie correspond à l'aire sous la courbe contrainte – déformation vraie, pour laquelle la limite maximale est fixée par le point de coordonnées (ϵ_{UCS} ; UCS).

La capacité au durcissement mécanique (en anglais, « hardening capacity »), notée H_c , a été utilisée afin d'évaluer et de comparer le comportement des matériaux frittés à l'écrasement. Elle représente la capacité que possède un matériau à s'écraser lorsque celui-ci est soumis à une sollicitation [18]. A partir de l'expression définie par Afrin et al. [19] dans le cadre de sollicitations en traction, Tahreen et al. [20] ont exprimé H_c pour le cas de la compression. Cette expression, donnée par l'Equation 2.11, fait intervenir les propriétés YCS et UCS.

$$H_c = \frac{UCS - YCS}{YCS} \quad (2.11)$$

3.3.3 Essais de compression dynamique

Des essais de compression dynamique ont été conduits en utilisant le dispositif « Split Hopkinson Pressure Bar (SHPB) », dans le but d'évaluer le comportement des matériaux en conditions dynamiques et d'évaluer leur applicabilité dans des structures de protection balistique et de moyens de transport (résistance aux crashes). Le principe de fonctionnement du dispositif SHPB est décrit dans l'Annexe 1. La longueur du projectile et sa vitesse à l'impact ont été choisies de façon à ce que le matériau testé soit soumis à une vitesse de déformation égale à 1000 s^{-1} . Les ondes incidentes, transmises et réfléchies ont été enregistrées à l'aide d'un oscilloscope et exploitées par le logiciel David [21], conduisant à l'obtention d'une courbe contrainte-déformation vraie pour chacun des échantillons testés.

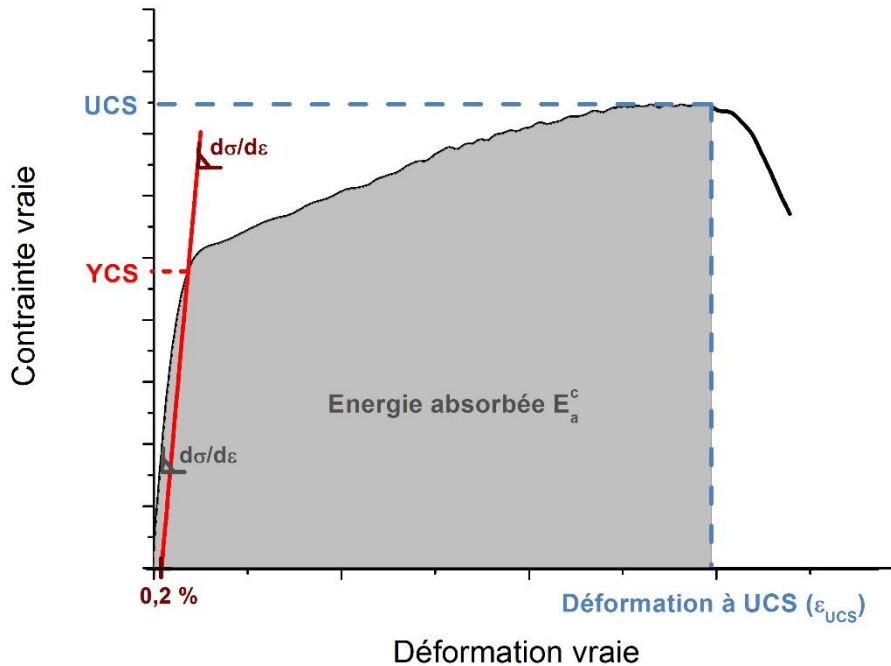


Figure 2.17 : Représentation schématique des quatre propriétés mécaniques, évaluées en compression dynamique à partir de la courbe contrainte – déformation vraie : YCS, UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c .

La Figure 2.17 illustre un exemple type de courbe de contrainte-déformation vraie obtenue. A partir de chacune des courbes, YCS, UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c ont été déterminés de la même manière que pour les essais de compression quasi-statique (Figures 2.16 et 2.17). A partir des valeurs de YCS et de UCS en dynamique, la capacité au durcissement H_c a été évaluée en conditions dynamiques en utilisant l'Equation 2.11.

La contrainte UCS, obtenue dans les conditions dynamiques, a également servi à estimer les performances balistiques des matériaux élaborés. L'Annexe 3 présente le modèle de Rosenberg employé pour cette estimation.

3.3.4 Essais de traction quasi-statique

Les essais de traction quasi-statique ont été réalisés à la suite d'un changement d'échelle de production dans le but de caractériser la cohésion et la ductilité des échantillons frittés. Ces essais ont été effectués à une vitesse de déformation de 1.10^{-3} s^{-1} à l'aide d'une presse universelle hydraulique Instron 5500 K9400 munie de mors dentés. En l'absence d'extensomètre, la déformation des matériaux sollicités en traction a été mesurée à l'aide du déplacement de la traverse auquel a été apportée une correction relative à la déformation de l'outillage. Des éprouvettes de forme plane ont été employées. Leur dimensionnement (Figure 2.12b) s'est inspiré de la norme

ASTM E8 [22], en s'adaptant aux tailles limitées des pièces frittées Ø80 x 20 [mm]. La Figure 2.18 donne un exemple de courbe de traction typiquement obtenue dans ces travaux de thèse, ici à l'occurrence pour un alliage AZ91 de coulée traité T4. A partir de cette courbe, représentée en contrainte-déformation vraie, trois propriétés ont été extraites : la contrainte à la rupture (en anglais, « Ultimate Tensile Strength (UTS) »), la déformation à la rupture (ϵ_{UTS}) et la quantité d'énergie (E_a^t) absorbée par le matériau jusqu'à sa rupture. Cette dernière a été estimée en mesurant l'aire sous la courbe et en définissant le point de rupture comme limite supérieure. Dans la suite du document, la contrainte à la rupture sera désignée par son abréviation anglaise « UTS ».

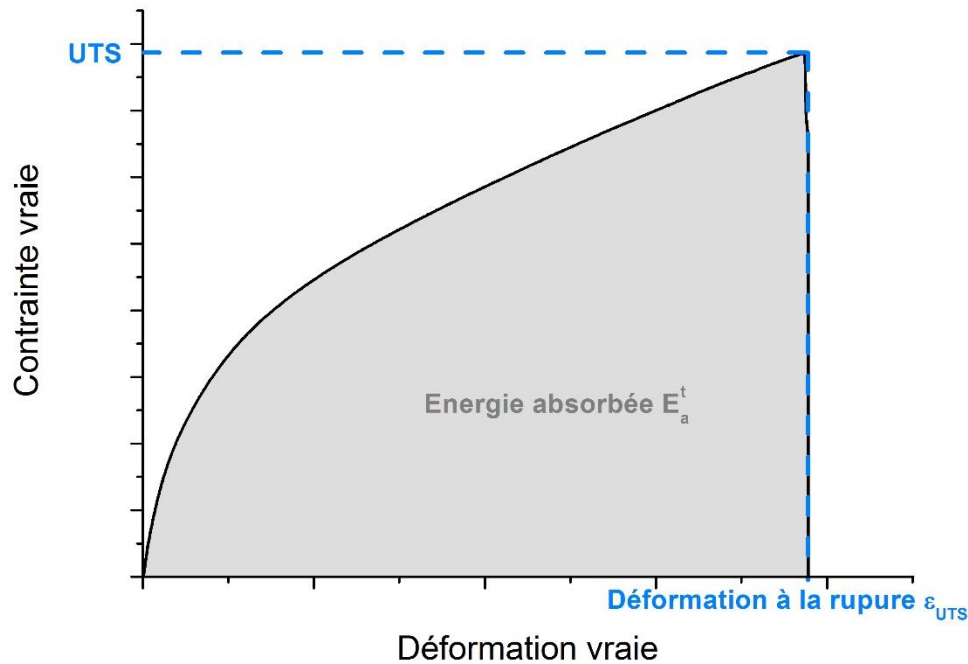


Figure 2.18 : Représentation schématique des trois propriétés mécaniques en traction déterminées à partir d'une courbe contrainte-déformation vraie obtenue sur un alliage AZ91 de coulée traité T4 : UTS, ϵ_{UTS} et E_a^t .

Deux principale raisons nous ont amenés à ne pas nous intéresser à la limite d'élasticité en traction (en anglais, « Yield Tensile Strength (YTS) ») :

- Les domaines élastiques et plastiques sont difficilement discernables sur les courbes de traction obtenues (Figure 2.18). Leur indistinction ne permet pas d'employer la méthode de détermination conventionnelle de la limite d'élasticité, qui utilise la pente du domaine élastique linéaire.
- Les essais de traction ont pour objectif de caractériser la ductilité des échantillons frittés. Dans ce contexte, la détermination de la limite d'élasticité en traction n'apparaît pas nécessaire.

4 Références

- [1] M. N. Khan, *Solidification study of commercial magnesium alloys*, Mémoire de master, Concordia University, 2009.
- [2] Y. Tamura, Y. Kida, H. Tamehiro, N. Kono, H. Soda et A. McLean, *The effect of manganese on the precipitation of Mg₁₇Al₁₂ phase in magnesium alloy AZ91*, Journal of Materials Science, 43, 2008, pp. 1249-1258.
- [3] C. L. Mendis, *Chapter 4 - Understanding precipitation processes in magnesium alloys*, Livre "Fundamentals of magnesium alloy metallurgy", Woodhead Publishing, 2013, pp. 125-151.
- [4] D. St John, A. Dahle, T. Abbott, M. D. Nave et M. Qian, *Solidification of cast magnesium alloys*, Magnesium Technology 2003, San Diego, 2003.
- [5] P. Duwez, *Metastable phases obtained by rapid quenching from the liquid state*, Progress in Solid State Chemistry, 3, 1967, pp. 377-406.
- [6] N. Grant, *Recent trends and developments with rapidly solidified materials*, Metallurgical Transactions A, 23, 1992, pp. 1083-1093.
- [7] A. A. Kaya, *Chapter 2 - Physical metallurgy of magnesium*, Livre "Fundamentals of magnesium alloy metallurgy", Woodhead Publishing, 2013, pp. 33-84.
- [8] A. S. M. I. H. Committee, *Grades and Alloys*, Livre "ASM Speciality Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys", A.S.M. International, 1999, pp. 12-25.
- [9] G. Neite, K. Kubota, K. Higashi et F. Hehmann, *Chapter 4 - Magnesium-Based Alloys*, Livre "Structure and Properties of Nonferrous Alloys", VCH, 1996, pp. 113-212.
- [10] L. D. Lucas, *Densité des principaux métaux et métalloïdes*, Techniques de l'ingénieur, M65, 1984
- [11] *User's Manual YDK01*, YDK01-0D, Specific Gravity Determination Kit, Sartorius.
- [12] *Semi-Quantitative Phase-Analysis*, Diffracplus Evaluation Package Release 2007 - Eva V13, Brucker AXS GmbH, 2007.
- [13] *Norme "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size"*, E112-12, A. S. T. M. International, 2010.
- [14] E. Underwood, *Quantitative Stereology for Microstructural Analysis*, Livre "Microstructural Analysis", Springer US, 1973, pp. 35-66.
- [15] B. Beausir et J.J. Funderberger, Université de Lorraine – Metz, 2015, *ATOM – Analysis Tools for Orientation Maps*, www.atom-software.eu.
- [16] N. Bozzolo, N. Dewobroto, T. Grosdidier et F. Wagner, *Texture evolution during grain growth in recrystallized commercially pure titanium*, Materials Science and Engineering: A, 397, 2005, pp. 346-355.
- [17] D. François, *Essais mécaniques des métaux - Essais de dureté*, Techniques de l'ingénieur, M4160, 2005.
- [18] J. Luo, Z. Mei, W. Tian et Z. Wang, *Diminishing of work hardening in electroformed polycrystalline copper with nano-sized and uf-sized twins*, Materials Science and Engineering: A, 441, 2006, pp. 282-290.

- [19] N. Afrin, D. L. Chen, X. Cao et M. Jahazi, *Strain hardening behavior of a friction stir welded magnesium alloy*, Scripta Materialia, 57, 2007, pp. 1004-1007.
- [20] N. Tahreen, D. L. Chen, M. Nouri et D. Y. Li, *Effects of aluminum content and strain rate on strain hardening behavior of cast magnesium alloys during compression*, Materials Science and Engineering: A, 594, 2014, pp. 235-245.
- [21] Logiciel David, www.sites.google.com/site/hopkinsonbars/home, Consulté le 10/08/2016.
- [22] Norme "*Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*", E8, A. S. T. M. International, 2004.

Chapitre 3 : Effet des conditions de frittage SPS sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91

Ce chapitre porte sur l'étude de l'influence des paramètres de frittage SPS sur la microstructure de la poudre atomisée d'alliage AZ91, afin de bénéficier pleinement de son potentiel mécanique. Ce potentiel repose sur trois principales caractéristiques microstructurales : la taille de grains, la solution solide de Mg et la précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$. L'étude de thèse vise à répondre à des besoins pour des applications d'allègement de structures et de protection balistique demandant des matériaux avec une grande résistance à l'impact. Ces matériaux doivent par conséquent réunir de bonnes propriétés en compression et en traction. L'optimisation mécanique de l'alliage AZ91 fritté sera focalisée dans un premier temps sur ses propriétés en compression, en conditions quasi-statiques et dynamiques. Dans un second temps, un changement d'échelle de production permettra de caractériser les propriétés en traction de l'alliage optimisé en compression.

Ce chapitre est constitué de quatre parties :

- Dans la première partie, sera considéré l'effet de la température de frittage sur les caractéristiques microstructurales, ainsi que ses conséquences vis-à-vis des propriétés mécaniques (dureté et compression) de l'alliage en conditions quasi-statiques.
- Dans une seconde partie, le contrôle de la microstructure sera affiné en étudiant la cinétique d'évolution microstructurale au cours du palier de frittage, ainsi qu'en intégrant au cycle SPS un palier de précipitation in situ, afin d'optimiser les propriétés mécaniques de l'alliage. Ce contrôle conduira à la mise en place d'une condition de frittage dite optimale. Seules seront considérées les propriétés en conditions quasi-statiques (dureté et compression) dans cette partie.
- Dans une troisième partie, les propriétés mécaniques obtenues en compression dynamique pour les alliages AZ91 frittés dans les deux premières études seront présentées et comparées à celles évaluées en compression quasi-statique. Leurs différences seront discutées en lien avec les changements de mécanismes de déformation à fortes vitesses de déformation.
- Dans une quatrième partie, la condition de frittage dite optimale sera appliquée à un changement d'échelle, par l'élaboration de pièces Ø80, dans le but de compléter la caractérisation mécanique de l'alliage AZ91 fritté par des essais de traction et de vérifier la reproductibilité du procédé à différentes échelles de production.

Les parties se termineront chacune par une conclusion « partielle ».

1 Effet de la température de frittage sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 fritté

1.1 Conditions d'études choisies

Dans cette étude, des pièces cylindriques Ø30 ont été produites à partir de cycles de frittage SPS, réalisés sous une pression uni-axiale de 60 MPa, avec une température de frittage variable comprise entre 310°C et 500°C. Afin d'éviter des fusions locales au contact des particules de poudre [1-3] et de permettre à la microstructure de l'alliage de suivre l'évolution dictée par les conditions d'équilibre, une vitesse de montée en température peu élevée de 20°C/min a été fixée pour l'ensemble des cycles de frittage. Un maintien de 5 min à la température de frittage a été effectué.

Les limites de l'intervalle d'étude en termes de température de frittage [310°C ; 500°C] ont été déterminées à partir d'une analyse dilatométrique au cours du frittage SPS et d'une Analyse Thermique Différentielle (ATD) de la poudre d'alliage AZ91. Les températures intermédiaires ont été sélectionnées à partir du diagramme de phase binaire Al-Mg [4] afin de suivre l'évolution potentielle des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ dans l'alliage au cours du frittage. L'analyse dilatométrique de la poudre d'alliage AZ91 a été effectuée sous une pression uni-axiale de 60 MPa et une rampe de montée en température de 20°C/min. La Figure 3.1 donne la courbe de retrait résultante et montre que la densification du matériau débute à 100°C et prend fin à 310°C.

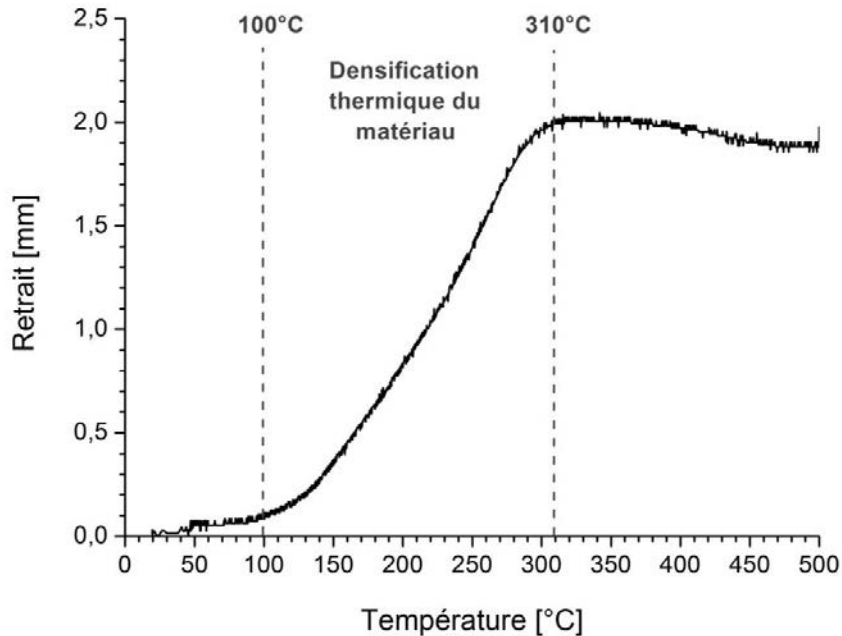


Figure 3.1 : Courbe de retrait de la poudre d'alliage AZ91 pendant son frittage SPS sous une pression uni-axiale de 60 MPa et une vitesse de montée en température de 20°C/min.

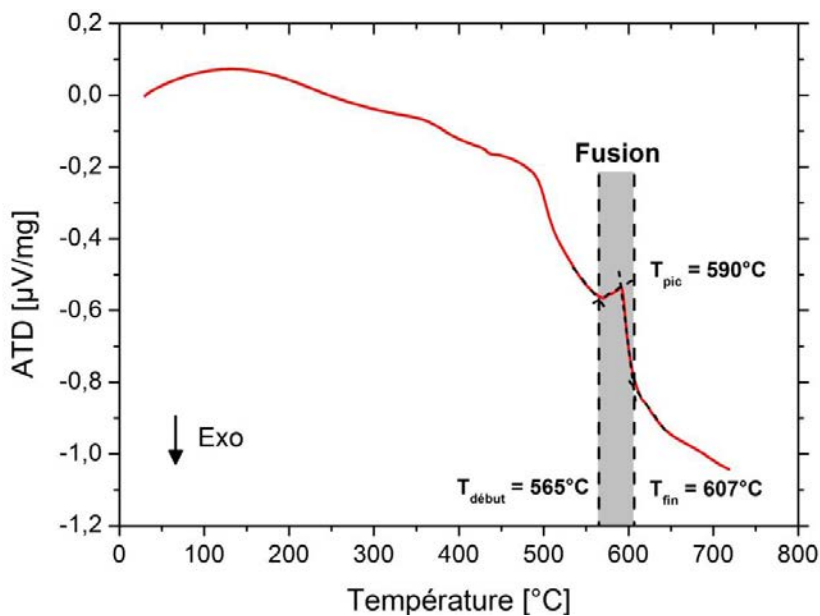


Figure 3.2 : Analyse Thermique Différentielle (ATD) de la poudre d'alliage AZ91 obtenue pour une montée en température de 10°C/min dans un creuset en alumine.

L'analyse thermique différentielle de la poudre d'alliage AZ91 a été effectuée sous flux d'argon en utilisant un creuset en alumine et en appliquant un cycle thermique, consistant en une montée en température de 10°C/min jusqu'à 720°C. La courbe obtenue, illustrée sur la Figure 3.2, montre une inflexion de la courbe lorsque la température augmente, suggérant l'existence d'un phénomène exothermique s'intensifiant avec la température. Outre un mauvais équilibre de la cellule de mesure, si un phénomène exothermique progressif existe, il pourrait correspondre à une réduction progressive du creuset en alumine par l'alliage de Mg [5, 6]. La visualisation de la poudre d'alliage AZ91 après analyse a permis de confirmer cette réduction, puisque la poudre avait nettement blanchi et avait adhéré aux parois du creuset. Malgré cette réaction, la courbe thermo-différentielle (Figure 3.2) met en évidence un pic endothermique entre 565°C et 607°C, centré sur 590°C, correspondant à la fusion de l'alliage AZ91. En considérant les variations locales de composition chimique induite par la solidification rapide de la poudre (Chapitre 2 - Partie 1.1.2), ces températures sont en accord avec la température de fusion théorique de l'alliage AZ91 de 590°C [7], mais aussi avec des résultats ATD reportés dans la littérature [8].

A partir du diagramme de phase Al-Mg (Chapitre 1 – Figure 1.5), pour un alliage binaire Mg – 8% m d'Al [9], le domaine monophasique de la solution solide de Mg est localisé entre 360°C et 510°C, où 360°C est la température théorique de mise en solution totale de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ dans la matrice de Mg et 510°C, la température de début de mise en fusion de l'alliage.

Ainsi, en considérant les analyses thermiques et le diagramme de phase binaire Al-Mg, 10 températures de frittage ont été sélectionnées dans le but de suivre l'évolution des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ dans l'alliage AZ91, depuis son état initial métastable, tout en garantissant la complète densification du matériau et en évitant sa fusion pendant son frittage :

- 360°C, la température théorique de mise en solution de la phase $Al_{12}Mg_{17}$.
- Trois températures inférieures à 360°C : 310°C, 325°C et 340°C.
- Six températures supérieures à 360°C : 380°C, 400°C, 415°C, 450°C, 470°C et 500°C.

1.2 Microstructure des alliages AZ91 frittés en fonction de leur température de frittage

Les pièces frittées d'alliage AZ91 présentent des densités comprises entre 1,81 et 1,83. Rapportées à la densité théorique de l'alliage AZ91 de 1,81, ces mesures correspondent à des densités relatives de 100% à 101%. Etant donné que la magnésie possède une densité (3,58) supérieure à celle de l'alliage AZ91, les valeurs supérieures à 100% sont attribuées à la présence inévitable d'oxydes de magnésium à la surface des pièces et à la surface des particules de poudres. Ces valeurs de densité démontrent également la densification complète du matériau pour l'intervalle de température choisi. Outre leur densification, ces pièces se caractérisent par une microstructure homogène.

La Figure 3.3 présente une sélection de clichés MEB, à deux grossissements, d'échantillons d'alliage AZ91 frittés à 310°C, 360°C et 500°C. Pour chaque température, des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ équiaxes sont observés aux joints de grains, en présence de précipités $MnAl_4$ plus fins. Pour les températures de frittage entre 310°C et 360°C, une population supplémentaire de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ intragranulaires existe également. Maximale à 310°C, la quantité de ces précipités intragranulaires diminue avec une température de frittage croissante, pour quasiment disparaître à 360°C. En parallèle, à 310°C les joints de grains sont fortement décorés par des précipités $Al_{12}Mg_{17}$. A 360°C et 500°C, les micrographies MEB montrent que cette décoration devient progressivement parsemée.

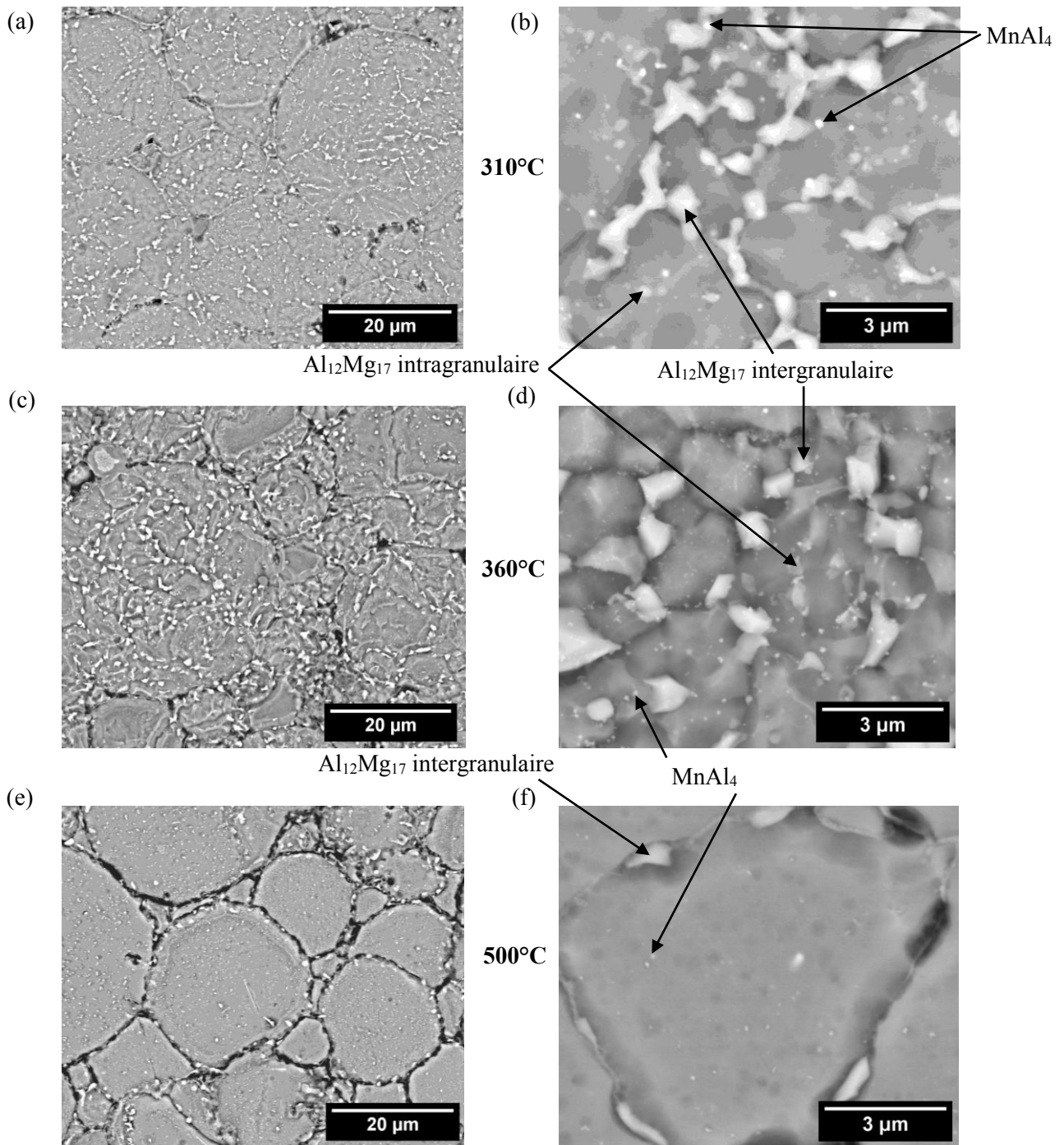


Figure 3.3 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés avec attaque chimique) à faible et fort grossissements d'échantillons d'alliage AZ91 frittés à 3 différentes températures : (a) et (b) 310°C, (c) et (d) 360°C, et (e) et (f) 500°C.

Sur la Figure 3.4, les diffractogrammes RX des échantillons frittés à 310°C, 360°C et 500°C sont comparés à celui de la poudre atomisée d'alliage AZ91. Des pics caractéristiques de la solution solide α -Mg et des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ sont présents pour les alliages AZ91 frittés et pour la poudre. L'intensité des pics $Al_{12}Mg_{17}$ évolue avec la température de frittage. Par rapport à la poudre atomisée, ces pics ont une intensité plus grande pour l'échantillon fritté à 310°C, avant de progressivement se réduire avec l'élévation de la température, pour quasiment disparaître à 500°C. L'évolution de ces pics confirme la réduction de la teneur en phase $Al_{12}Mg_{17}$

observée par MEB. De plus, le zoom effectué sur le pic (101) de α -Mg (à droite de la Figure 3.4) met en évidence un affinement des pics α -Mg, d'autant plus important que la température de frittage est élevée. Il est également observé (i) la disparition de l'épaulement (flèche pleine) à droite du pic (101) de α -Mg, relatif à la présence de régions sursaturées, et (ii) la disparition progressive du dédoublement de pic (flèche en pointillés) à gauche, relatif à des zones pauvres en éléments d'addition. Ces observations suggèrent un processus d'homogénéisation, pendant le cycle de frittage, de la composition chimique de la solution solide, initialement hétérogène. Il se traduit par un retour progressif de la microstructure métastable vers son état d'équilibre.

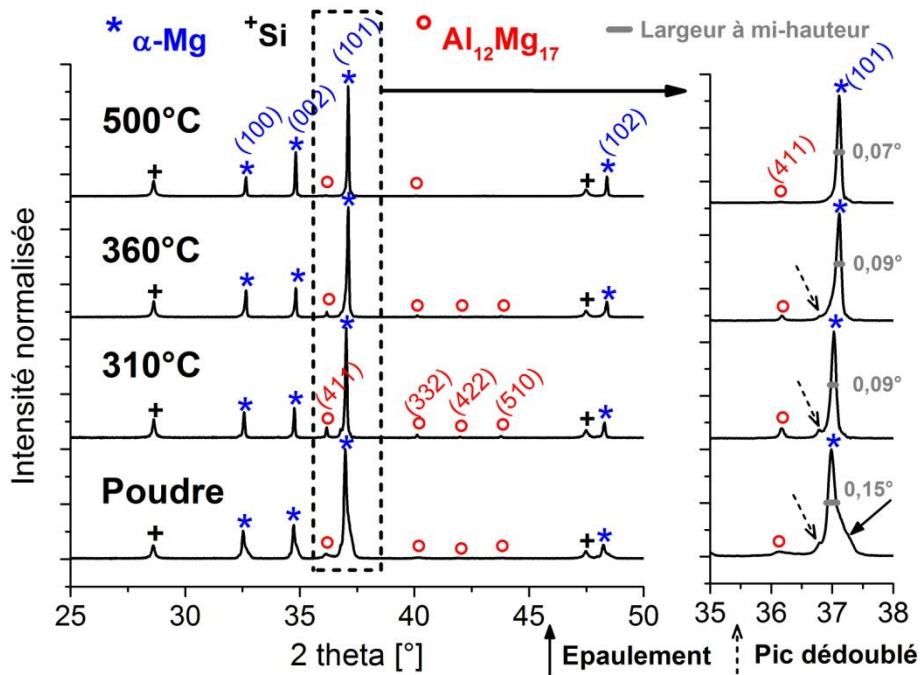


Figure 3.4 : Diffractogrammes RX des échantillons d'alliage AZ91 frittés à 310°C, 360°C et 500°C, et de la poudre atomisée d'alliage AZ91.

Illustrées sur la Figure 3.5a, les évolutions de la fraction volumique de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ dans les alliages AZ91 frittés, obtenues par analyse d'images MEB et par analyse de profils DRX, concordent et conduisent à une tendance similaire. Pour des températures de frittage situées entre 310°C et 340°C, la fraction volumique de phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ est supérieure à celle initiale dans la poudre. Ce résultat est en accord avec la précipitation de la phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ constatée sur les micrographies MEB des Figures 3.3a et 3.3b. Comparativement, au-dessus de 340°C, la fraction de phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ dans les échantillons frittés devient inférieure à celle de la poudre et diminue jusqu'à atteindre une valeur asymptotique à partir de 380-400°C. La Figure 3.5b donne l'évolution de la taille des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ dans les alliages AZ91 frittés, déterminée par analyse d'images MEB. Pour les faibles températures de frittage (entre 310°C et 360°C), les précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ présentent deux populations : des précipités fins intragranulaires (Figures 3.3b et 3.3d) en supplément des précipités intergranulaires déjà existants. Pour les températures comprises entre 380°C et 500°C, seule une population de précipités intergranulaires est observée (Figure 3.3f). Avant leur mise en solution au-dessus de 360°C, la taille moyenne des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ intragranulaires décroît quand la température de frittage augmente de 310°C à 360°C. Concernant les précipités intergranulaires, leur taille moyenne tend à diminuer avec une température de frittage croissante. La légère augmentation de taille observée à 360°C pourrait être causée par un mécanisme de mûrissement d'Ostwald entre les précipités fins intragranulaires et les précipités intergranulaires plus grossiers durant leur mise en solution. Au-dessus de 360°C, la taille des précipités intergranulaires diminue plus faiblement et finit par tendre vers une valeur relativement constante entre 380°C et 500°C. Dans cet intervalle de température, les tailles et fractions volumiques (Figure 3.5) relativement

constantes des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ indiquent que la phase $Al_{12}Mg_{17}$ a été entièrement mise en solution à 380°C et au-delà. Les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ contenus dans les matériaux frittés, à des températures supérieures ou égales à 380°C, proviennent d'une reprécipitation, se produisant durant le refroidissement. La légère différence de taille de précipités entre 380°C et 500°C pourrait être due à une fluctuation résiduelle dans la composition chimique de la solution solide de Mg, après la mise en solution des précipités $Al_{12}Mg_{17}$.

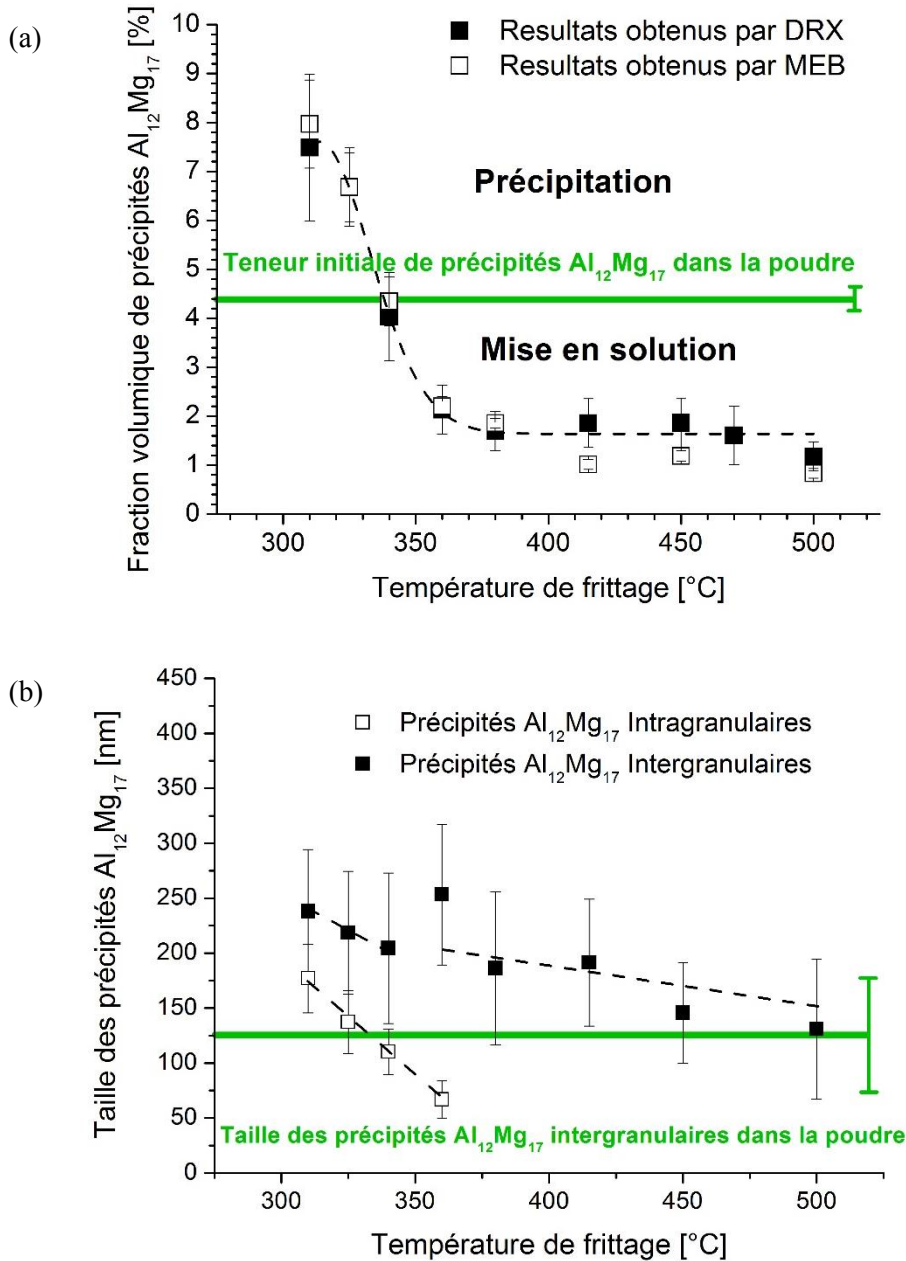


Figure 3.5 : Evolution de (a) la fraction volumique et (b) la taille des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ dans les alliages AZ91 frittés en fonction de leur température de frittage.

Dans le but de confirmer la possible reprécipitation lors du refroidissement, un échantillon cylindrique $\varnothing 6 \times 6$ [mm], prélevé d'une pièce $\varnothing 30$ d'alliage AZ91 fritté à 310°C, a subi un traitement thermique équivalent au frittage SPS à 380°C, avec un refroidissement plus rapide, autour de 321°C/min au lieu des 14°C/min permis par le SPS (Figure 3.6). Présenté dans l'Annexe 2, le dispositif Dynamic Compaction Resistance Sintering (DCRS), développé par l'ISL et utilisé comme support d'une thèse en coopération entre l'ISL et l'UL [10], a

été choisi pour réaliser ce traitement. Il permet d'atteindre des vitesses de refroidissement plus élevées que l'équipement SPS. L'échantillon a été placé entre les deux barres du dispositif sous une pression de 1 MPa. Les mesures de température ont été assurées par un thermocouple inséré dans l'échantillon préalablement perforé. De manière comparable au procédé SPS, la mise en température de l'échantillon a été induite par le passage d'un courant électrique d'une intensité variable dans les barres conductrices et l'échantillon. Afin d'être dans des conditions thermiques proches du frittage SPS, le traitement thermique s'est composé d'une montée en température à 380°C, suivie d'un palier de 5 min et d'un refroidissement rapide. Ce dernier a été assuré par une coupure instantanée du courant électrique et par la présence de refroidisseurs au voisinage de l'échantillon, dépourvu de matrice de frittage.

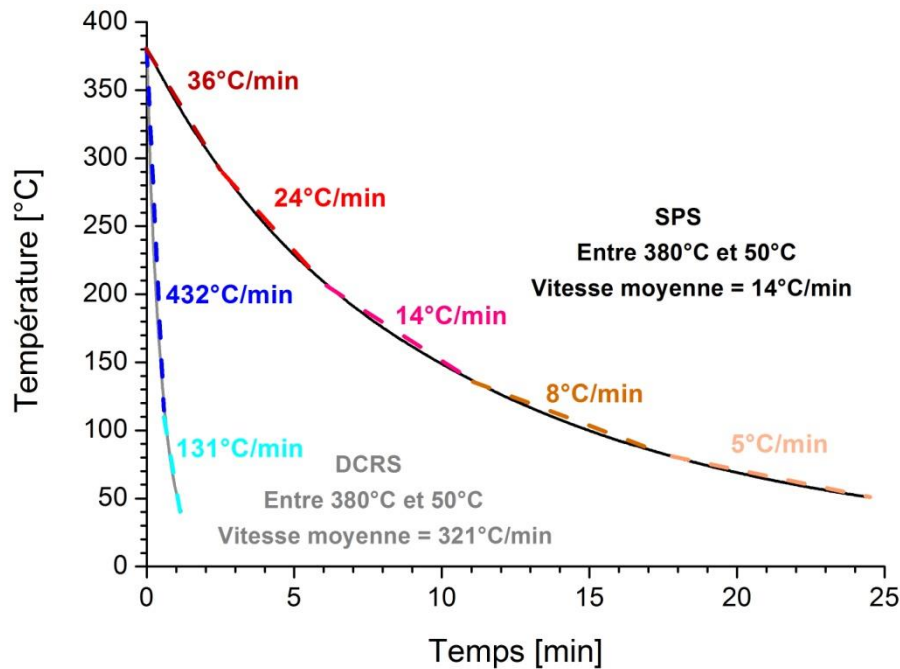


Figure 3.6 : Refroidissement subi par l'alliage AZ91 dans les équipements SPS et DCRS.

A partir des courbes de refroidissement de la Figure 3.6, il apparaît que le DCRS a permis de refroidir beaucoup plus vite l'alliage AZ91 que le SPS, avec des vitesses moyennes de refroidissement respectivement évaluées à 321°C/min et 14°C/min. L'impact de cette différence de vitesse de refroidissement sur la précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ a été mis en évidence par des analyses MEB et DRX des deux échantillons d'alliage AZ91 élaborés par SPS et par DCRS. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la Figure 3.7. La comparaison des micrographies MEB (Figure 3.7a) révèle une teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ plus faible dans l'alliage obtenu par DCRS. Les fractions de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ estimées par analyse d'images confirment cette observation ; une fraction de 0,3%vol. a été obtenue pour l'échantillon élaboré par DCRS. Celle-ci est nettement inférieure à celle de l'échantillon fritté par SPS, évaluée à 1,9 %vol. Les résultats obtenus par DRX (Figure 3.7b) sont en accord avec ceux des observations MEB. Présents pour l'alliage AZ91 fritté par SPS, les pics $Al_{12}Mg_{17}$ n'ont pas été détectés pour l'échantillon obtenu par DCRS. De plus, le zoom effectué sur le pic (101) de la phase α -Mg révèle un affinement et un déplacement de ce pic vers des angles supérieurs pour l'échantillon issu du DCRS. Ces changements indiquent un enrichissement plus important de la matrice de Mg en éléments d'addition lorsque la vitesse de refroidissement est plus élevée. La précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ diminuerait avec une augmentation de la vitesse de refroidissement. L'hypothèse d'une reprécipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ au cours du refroidissement après frittage est ainsi validée. Pour des températures de frittage supérieures ou égales à 380°C, les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ se mettent intégralement en solution. Au cours du refroidissement, des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ se reforment, et leur teneur et taille sont fortement influencées par la

vitesse de refroidissement ; plus celle-ci est rapide, plus elles sont faibles. Au-delà d'une certaine vitesse de refroidissement, la précipitation n'a pas le temps d'opérer, conduisant à l'absence de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ dans l'alliage ; résultat généralement obtenu par trempe à la suite d'un traitement de mise en solution [11]. Dans le cas du frittage SPS, le refroidissement se produisant à la même vitesse, quelle que soit la température de frittage, celui-ci induit une fraction similaire de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ de tailles semblables.

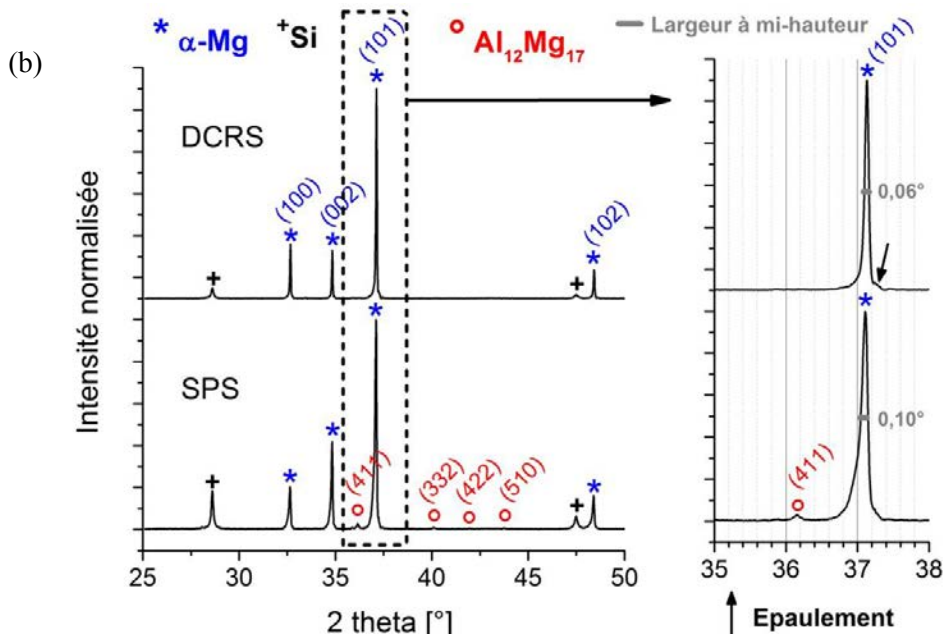
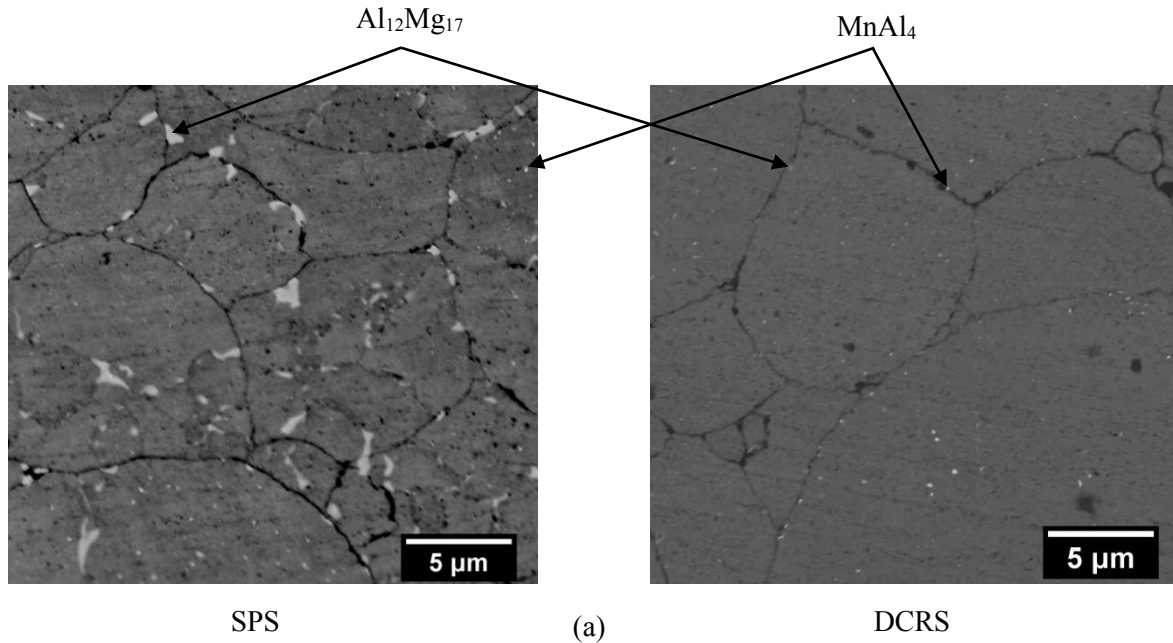


Figure 3.7 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$: comparaison (a) des micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons d'alliage AZ91 élaborés par SPS et par DCRS, et (b) de leur diffractogramme RX.

La Figure 3.8 donne l'évolution de la taille de grains des alliages AZ91 frittés en fonction de leur température de frittage. Celle-ci est constituée de deux régimes linéaires de pentes distinctes :

- En dessous de 400°C, la pente est relativement faible avec $0,05 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$.
- Au dessus de 400°C, la pente atteint $0,08 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$.

Ce changement de pente est en lien avec l'évolution des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (Figure 3.5). Pour les faibles températures de frittage (entre 310°C et 380°C), la fraction élevée de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ induit un important épingleage Zener, qui freine la croissance des grains. A plus hautes températures (entre 415°C et 500°C), la mise en solution des précipités réduit l'épingleage Zener, rendant plus aisé le déplacement des joints de grains, favorisant la croissance des grains.

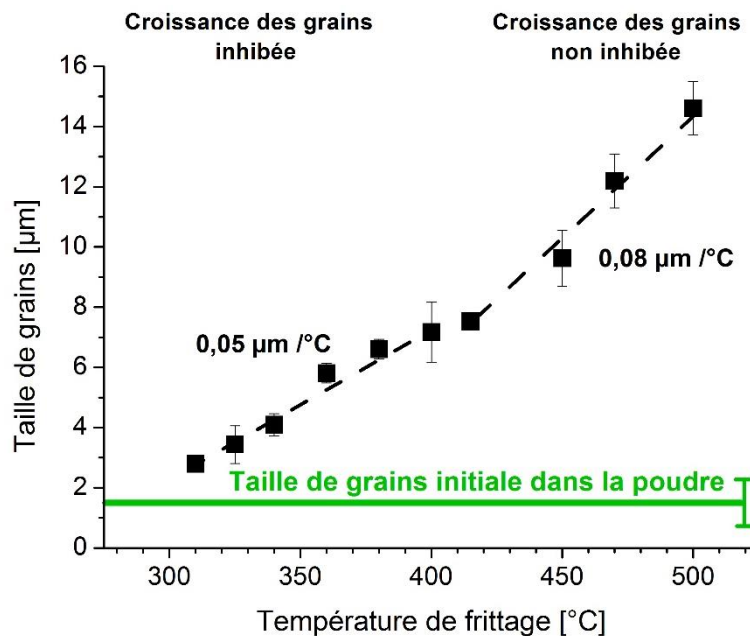


Figure 3.8 : Evolution de la taille de grains des alliages AZ91 frittés en fonction de leur température de frittage.

Le Tableau 3.1 résume les caractéristiques microstructurales déterminées expérimentalement pour les alliages AZ91 frittés par SPS et les compare à celles de la poudre atomisée et des alliages AZ91 conventionnels produits par coulée et traités dans les conditions thermiques T4 et T6. En plus de l'analyse des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, la fraction et la taille des précipités MnAl_4 ont été estimées à partir d'images MEB pour les 3 échantillons frittés respectivement à 310°C, 360°C et 500°C. Les valeurs obtenues (Tableau 3.1) indiquent que les précipités MnAl_4 restent relativement stables au cours du cycle de frittage pour l'intervalle de température étudié, avec une fraction moyenne, autour de 0,10 %vol., et une taille moyenne proche de 82 nm. Ces valeurs sont semblables à celles des précipités MnAl_4 contenus initialement dans la poudre atomisée d'alliage AZ91.

Bilan de la Partie 1.2 :

L'utilisation d'une poudre atomisée d'alliage AZ91, possédant une fraction de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ éloignée de celle à l'équilibre, a conduit à une précipitation de la phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ pour des cycles de frittage SPS de températures comprises entre 310°C et 360°C. La précipitation a donné naissance à de fins précipités intragranulaires, qui se sont ajoutés aux précipités intergranulaires initialement présents dans la poudre. Pour des températures de frittage plus élevées comprises entre 360°C et 500°C, la phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ se met en solution et les précipités intragranulaires sont les premiers à disparaître. Au-dessus de 380°C, la mise en solution des

précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ est totale et leur présence dans les matériaux frittés est due à une reprecipitation au cours du refroidissement. En conséquence, les alliages AZ91 frittés possèdent une microstructure composée d'une quantité stable de précipités fins MnAl_4 issus de la poudre, accompagnée d'une distribution variable de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ en fonction de la température de frittage.

Entre 310°C et 380°C, un fort épinglage Zener, induit par les précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, inhibe la croissance des grains, tandis que pour les température supérieures, la mise en solution de la phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ facilite le mouvement des joints de grains, favorisant la croissance des grains. Comparées dans le Tableau 3.1, les tailles de grains des alliages AZ91 frittés par SPS (3-15 μm) sont nettement inférieures à celles des mêmes alliages produits par coulée (200-220 μm), démontrant ainsi le potentiel du procédé SPS à élaborer des matériaux à grains fins.

Dans la Partie 1.3 de ce chapitre, sera abordée l'influence des changements microstructuraux, induits par la modification de la température de frittage, sur les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91.

| Alliages AZ91 frittés par SPS | | | | | | | | | |
|---|------------------------------------|----------------------------|---------------------|---|------------------|------------------|---------------------|------------------|--------------|
| Température de frittage [°C] | Taille de grains [μm] | Précipités MnAl_4 | | Précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ | | | | | |
| | | Fraction volumique [%] | Taille moyenne [nm] | Fraction volumique [%] | | | Taille moyenne [nm] | | |
| | | | | Par DRX | Par MEB | | Intergranulaires | Intragranulaires | |
| | | | | | Intergranulaires | Intragranulaires | | | Total |
| 310 | $2,8 \pm 0,3$ | $0,16 \pm 0,08$ | 84 ± 13 | $7,5 \pm 1,5$ | $6,3 \pm 0,5$ | $1,7 \pm 0,4$ | $8,0 \pm 0,9$ | 238 ± 57 | 177 ± 31 |
| 325 | $3,4 \pm 0,6$ | - | - | $6,7 \pm 0,8$ | $5,4 \pm 0,4$ | $1,3 \pm 0,3$ | $6,7 \pm 0,7$ | 219 ± 56 | 137 ± 29 |
| 340 | $4,1 \pm 0,4$ | - | - | $4,0 \pm 0,9$ | $3,6 \pm 0,2$ | $0,7 \pm 0,3$ | $4,3 \pm 0,5$ | 204 ± 68 | 110 ± 21 |
| 360 | $5,8 \pm 0,3$ | $0,13 \pm 0,04$ | 90 ± 17 | $2,1 \pm 0,5$ | $1,7 \pm 0,1$ | $0,5 \pm 0,1$ | $2,2 \pm 0,2$ | 253 ± 64 | 67 ± 17 |
| 380 | $6,6 \pm 0,3$ | - | - | $1,7 \pm 0,4$ | $1,9 \pm 0,1$ | 0 | $1,9 \pm 0,1$ | 186 ± 70 | 0 |
| 400 | $7,2 \pm 1,0$ | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 415 | $7,5 \pm 0,3$ | - | - | $1,9 \pm 0,5$ | $1,0 \pm 0,1$ | 0 | $1,0 \pm 0,1$ | 191 ± 58 | 0 |
| 450 | $9,6 \pm 0,9$ | - | - | $1,9 \pm 0,5$ | $1,2 \pm 0,1$ | 0 | $1,2 \pm 0,1$ | 146 ± 46 | 0 |
| 470 | $12,2 \pm 0,9$ | - | - | $1,6 \pm 0,6$ | - | - | - | - | - |
| 500 | $14,6 \pm 0,9$ | $0,07 \pm 0,01$ | 72 ± 16 | $1,2 \pm 0,3$ | $0,8 \pm 0,1$ | 0 | $0,8 \pm 0,1$ | 131 ± 64 | 0 |
| Poudre atomisée AZ91 | $1,5 \pm 0,7$ | $0,11 \pm 0,01$ | 98 ± 23 | $4,6 \pm 0,6$ | $4,2 \pm 0,1$ | 0 | $4,2 \pm 0,1$ | 125 ± 50 | 0 |
| Alliages AZ91 de coulée analysés | | | | | | | | | |
| AZ91-T4 | 223 ± 45 | - | - | $1,5 \pm 0,4$ | - | - | $0,7 \pm 0,1$ | 1146 ± 1307 | |
| AZ91-T6 | 207 ± 15 | - | - | $5,4 \pm 0,7$ | - | - | $8,5 \pm 1,6$ | 79 ± 27 | |

Tableau 3.1 : Caractéristiques microstructurales des alliages AZ91 frittés par SPS, comparées à celles de la poudre atomisée et des alliages AZ91 de coulée analysés : taille de grains, fraction volumique et taille des précipités MnAl_4 et $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$.

1.3 Impact des variations microstructurales sur les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 fritté sollicité en conditions quasi-statiques

L'influence des changements microstructuraux, induits par la température de frittage, sur le comportement mécanique de l'alliage AZ91 fritté par SPS a été évaluée par l'intermédiaire d'essais de dureté et de compression en conditions quasi-statiques et dynamiques. Alors que l'évolution des propriétés mécaniques en conditions dynamiques sera abordée dans la Partie 3 de ce chapitre, la partie ci-présente porte sur les propriétés mécaniques en conditions quasi-statiques.

Le Tableau 3.2 présente la dureté et les propriétés en compression quasi-statique des alliages AZ91 frittés à différentes températures et les compare à celles obtenues pour les mêmes alliages issus de coulée, analysés et rapportés dans la littérature.

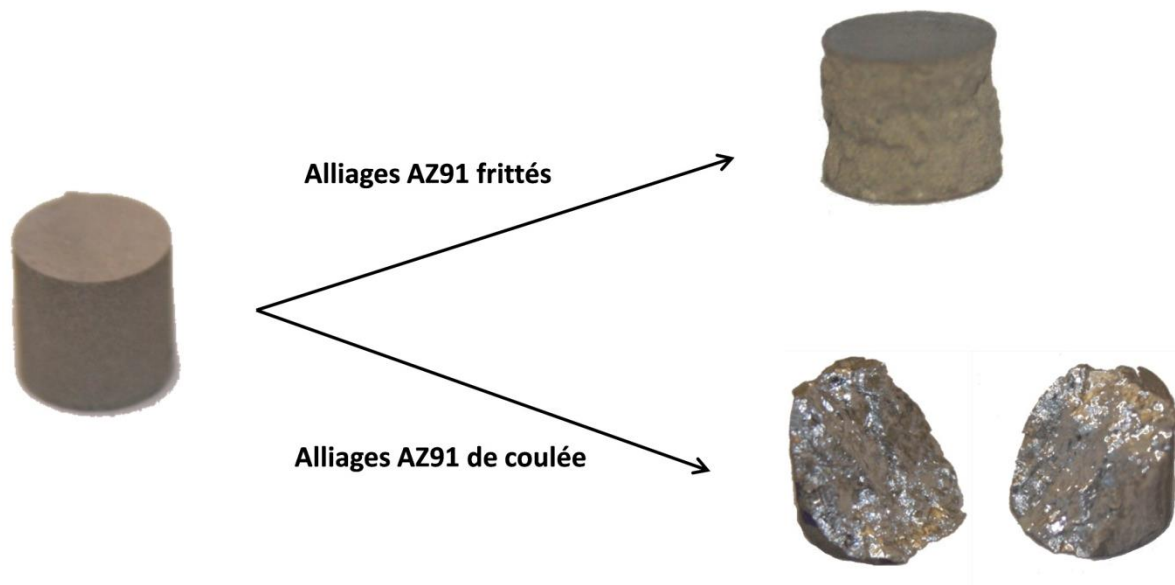


Figure 3.9 : Photographies des alliages AZ91 frittés, avant et après avoir été sollicités en compression quasi-statique, en comparaison des alliages AZ91 de coulée (T4 et T6) analysés.

La Figure 3.9 donne des photographies typiques des alliages AZ91 frittés et des alliages AZ91 de coulée (T4 et T6) analysés après leur sollicitation en compression quasi-statique. Alors que les produits de coulée se rompent en cisailant, les matériaux frittés apparaissent s'effondrer, en s'effritant de leur périphérie à leur coeur. Cet effondrement est similaire à l'affaissement en cône, communément rencontré dans les matériaux granulaires, tels que le béton, dont l'origine est attribuée à la formation de fissures dans le liant, situé entre les granulats [12]. Formées, les fissures se propagent et coalescent, aboutissant à une rupture intergranulaire (« entre les granulats ») [12]. Cette similarité affichée entre les matériaux granulaires et les alliages AZ91 frittés suggère une décohésion aisée des particules de Mg pendant l'essai de compression quasi-statique.

La Figure 3.10 présente des faciès de rupture, observés par MEB, à l'endroit de l'affaissement en cône. Ils confirment la décohésion aisée des particules de Mg, par la présence de fissures se propageant entre les particules. La rupture interparticulaire observée insinue un manque de cohésion des alliages AZ91 frittés, qui sera vérifié dans la suite de ce chapitre.

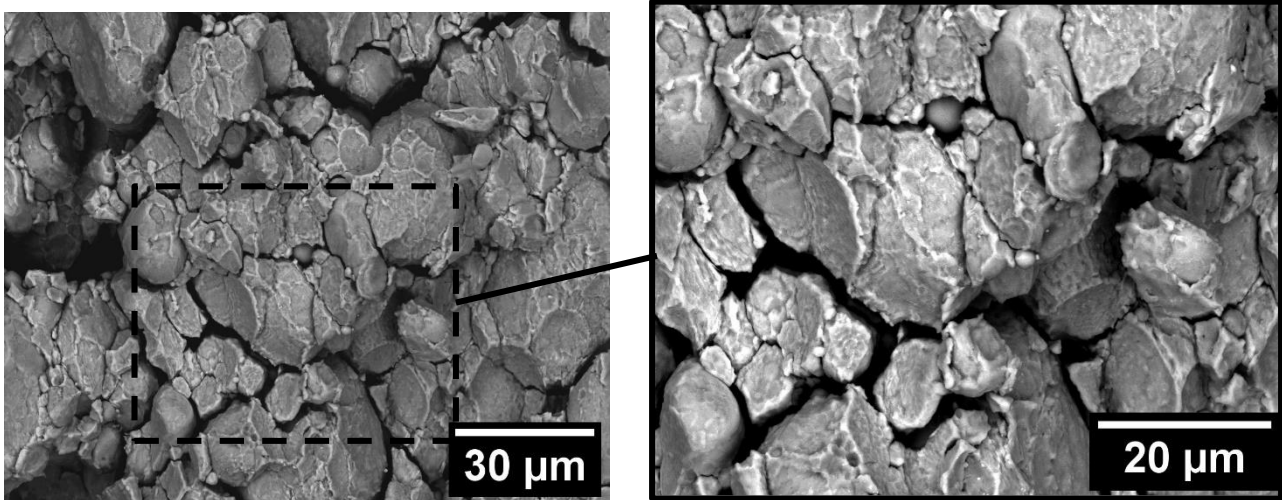


Figure 3.10 : Micrographies MEB (electrons rétrodiffusés) d'un faciès de rupture localisé sur une zone de l'affaissement en cône de l'alliage AZ91 fritté.

L'évolution de la dureté des alliages AZ91 frittés est décrite sur la Figure 3.11 en fonction de leur température de frittage. Celle-ci diminue linéairement quand la température augmente : de 90 HV pour 310°C à 70 HV pour 500°C. La Figure 3.12 présente les résultats obtenus en compression quasi-statique pour les alliages AZ91 frittés à différentes températures. De la même manière que pour la dureté, la limite d'élasticité en compression YCS décroît linéairement de 230 MPa pour 310°C à 148 MPa pour 500°C (Figure 3.12a). Concernant les autres propriétés en compression, la contrainte maximale UCS (Figure 3.12a), la déformation à UCS ϵ_{UCS} (Figure 3.12b), la capacité au durcissement H_c (Figure 3.12c) et l'énergie absorbée E_a^c (Figure 3.12d) suivent une évolution en deux étapes. Elles augmentent entre 310°C et 380-400°C pour atteindre leur valeur maximale : 327 MPa, 13,7%, 0,66 et 35,4 MJ/m³ respectivement obtenue pour UCS, ϵ_{UCS} , H_c et E_a^c . Puis, elles diminuent progressivement entre 400°C et 500°C.

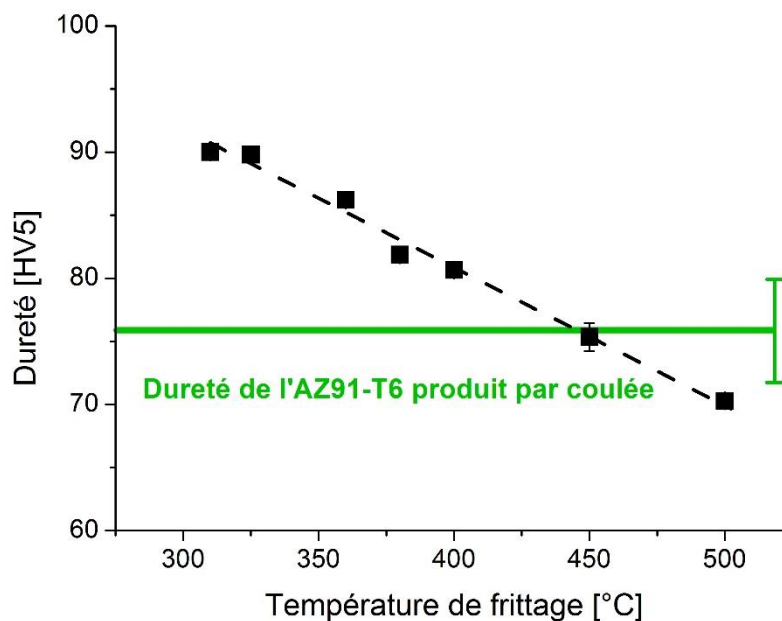


Figure 3.11 : Evolution de la dureté des alliages AZ91 frittés en fonction de leur température de frittage.

| Alliages AZ91 frittés par SPS | | | | | | | | | |
|---|--------------|--|-----------|-------------------------|----------------|--|------------------------|---|-----------------------|
| Température de frittage [°C] | Dureté [HV5] | Propriétés en compression quasi-statique | | | | | Renforcement mécanique | | |
| | | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ε_{UCS} [%] | H _c | E _a ^c [MJ/m ³] | Hall-Petch [MPa] | Orowan [MPa] (Al ₁₂ Mg ₁₇ + MnAl ₄) | Solution solide [MPa] |
| 310 | 90 ± 1 | 230 ± 2 | 311 ± 2 | 8,3 ± 0,2 | 0,35 ± 0,02 | 20,5 ± 0,6 | 170 | 21 (20 + 1) | 39 |
| 325 | 90 ± 1 | 230 ± 11 | 319 ± 4 | 9,0 ± 0,1 | 0,39 ± 0,06 | 21,9 ± 1,5 | 155 | 19 (18 + 1) | 56 |
| 340 | - | 210 ± 5 | 311 ± 7 | 10,0 ± 0,5 | 0,48 ± 0,06 | 25,1 ± 1,3 | 142 | 13 (12 + 1) | 55 |
| 360 | 86 ± 1 | 216 ± 3 | 325 ± 4 | 11,6 ± 0,3 | 0,50 ± 0,03 | 28,4 ± 1,0 | 121 | 8 (7 + 1) | 87 |
| 380 | 82 ± 1 | 203 ± 2 | 327 ± 1 | 13,7 ± 0,1 | 0,61 ± 0,01 | 35,4 ± 0,2 | 114 | 6 (5 + 1) | 83 |
| 400 | 81 ± 1 | 186 ± 4 | 309 ± 1 | 12,5 ± 0,1 | 0,66 ± 0,03 | 30,8 ± 0,2 | 109 | - | - |
| 415 | - | 193 ± 1 | 307 ± 2 | 13,0 ± 0,2 | 0,59 ± 0,02 | 31,6 ± 0,6 | 107 | 4 (3 + 1) | 82 |
| 450 | 75 ± 1 | 170 ± 3 | 279 ± 2 | 12,4 ± 0,3 | 0,64 ± 0,03 | 29,3 ± 0,7 | 96 | 5 (4 + 1) | 69 |
| 470 | - | 168 ± 2 | 264 ± 5 | 11,7 ± 0,4 | 0,57 ± 0,04 | 26,0 ± 1,2 | 86 | - | - |
| 500 | 70 ± 1 | 148 ± 3 | 227 ± 1 | 12,4 ± 0,1 | 0,52 ± 0,03 | 22,2 ± 0,5 | 79 | 4 (3 + 1) | 65 |
| Alliages AZ91 de coulée analysés | | | | | | | | | |
| AZ91-T4 | 56 ± 1 | 87 ± 1 | 269 ± 5 | 22,6 ± 0,4 | 2,08 ± 0,07 | 46,7 ± 1,9 | 27 | 0 | 60 |
| AZ91-T6 | 76 ± 4 | 137 ± 4 | 283 ± 4 | 12,4 ± 0,2 | 1,07 ± 0,06 | 27,4 ± 0,3 | 28 | 51 | 58 |
| Alliages AZ91 de coulée rapportés dans la littérature | | | | | | | | | |
| AZ91 produit par moulage sous pression et vieilli [13] (à différentes conditions de vieillissement) | 65 à 90 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| AZ91E produit par moulage en sable [14] | - | 130 | 400 | - | - | - | - | - | - |
| AZ91D de coulée [15] | - | 107 | 377 | 21,5 | 1,8 | - | - | - | - |

Tableau 3.2 : Dureté et propriétés en compression quasi-statique des alliages AZ91 frittés par SPS, comparées à celles des alliages AZ91 de coulée analysés et rapportés dans la littérature.

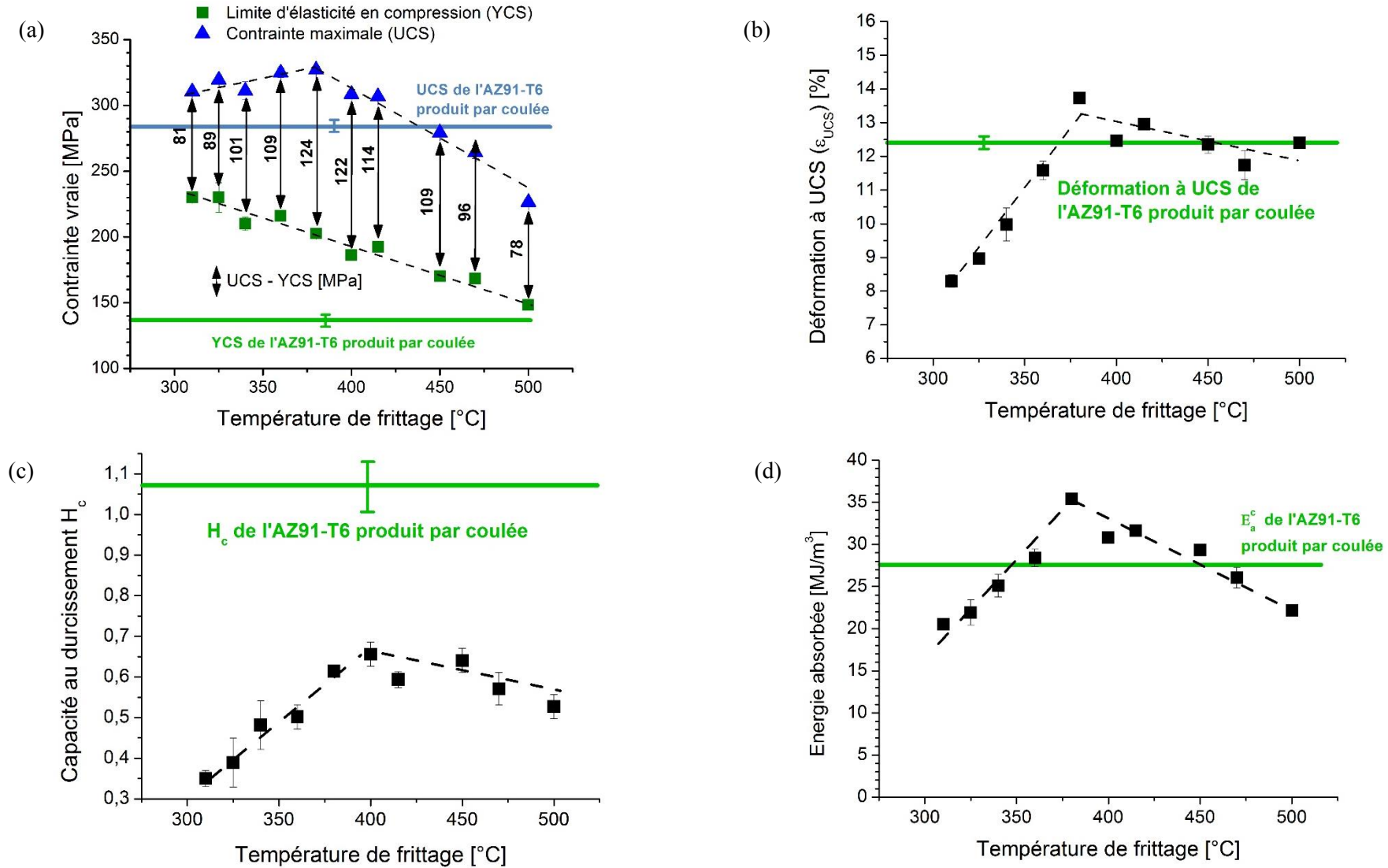


Figure 3.12 : Propriétés en compression quasi-statique des alliages AZ91 frittés en fonction de leur température de frittage : (a) YCS et UCS, (b) déformation à UCS (ϵ_{UCS}), (c) capacité au durcissement H_c et (d) énergie absorbée E_a^c .

L'évolution de la dureté et de la limite d'élasticité est liée à la capacité que possède le matériau à faire obstacle au mouvement des dislocations. Trois natures d'obstacles sont disponibles dans l'alliage AZ91 (Chapitre 1 – Partie 1.2.1) : les joints de grains, les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ et $MnAl_4$, et les solutés contenus dans la solution solide de Mg. La contribution des joints de grains est évaluée à partir de la loi de Hall-Petch [16, 17]. Concernant le renforcement mécanique relatif à la précipitation, les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ et $MnAl_4$, connus pour être plus durs et plus rigides que la matrice de Mg [18-20], sont incohérents et présentent une taille supérieure à la dizaine de nanomètres, les conduisant à générer un renforcement de type Orowan [21-26], pour lequel les dislocations sont contraintes de contourner les précipités. Enfin, la présence de solutés dans la solution solide accroît sa résistance au mouvement des dislocations. Ainsi, la limite d'élasticité YCS de l'alliage AZ91 devrait résulter de la somme de ces trois contributions mécaniques, tel qu'il est formulé dans l'Equation 3.1 :

$$YCS = \Delta\sigma_{HP} + \Delta\sigma_{Or} + \Delta\sigma_{SS} \quad (3.1)$$

Où $\Delta\sigma_{HP}$, $\Delta\sigma_{Or}$ et $\Delta\sigma_{SS}$ représentent respectivement les renforcements associés à Hall-Petch, Orowan et la solution solide.

Afin d'avoir un aperçu détaillé de l'impact de ces différentes contributions mécaniques sur YCS, les renforcements de Hall-Petch et d'Orowan ont été estimés pour chaque température de frittage, en considérant les caractéristiques microstructurales des alliages AZ91 frittés (Tableau 3.1) et les valeurs expérimentales YCS associées (Tableau 3.2). Le renforcement de Hall-Petch a été déterminé à partir de la loi de Hall-Petch (Chapitre 1 - Equation 1.1), en utilisant les paramètres σ_0 (8,7 MPa) et k (0,27 MPa.m^{1/2}) évalués par Caceres et al. [27] pour le Mg pur sollicité en compression.

Le renforcement d'Orowan a été estimé en combinant les Equations 1.2 et 1.3, présentées dans la Partie 1.2.1 du Chapitre 1, et en utilisant les propriétés du Mg pur :

- Facteur de Taylor M égal à 5 [28].
- Module de cisaillement G égal à 16,7 GPa [29].
- Coefficient de poisson ν égal à 0,35 [28].

Dans une recherche de simplification, le renforcement d'Orowan a été estimé en considérant uniquement le système de glissement basal [30, 31], qui est le mécanisme prédominant de déformation du Mg pour les sollicitations quasi-statiques à température ambiante. En conséquence, la norme du vecteur de Burger b a été supposée égale à celle des dislocations du plan de glissement basal (001), de valeur 0,3196 nm [32]. De plus, les dislocations étant considérées comme des tubes, leur rayon r_0 a été supposé égal au vecteur de Burger b [31]. Etant donné que dans les alliages AZ91 frittés par SPS, deux natures de précipités, $MnAl_4$ et $Al_{12}Mg_{17}$, coexistent et que pour certaines températures de frittage, les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ sont répartis en deux populations de tailles distinctes, intergranulaires et intragranulaire, le renforcement d'Orowan a été déterminé à partir de l'Equation 3.2, qui considère indépendantes les contributions de chaque population de précipités.

$$\Delta\sigma_{Or} = \Delta\sigma_{Or_{inter}}^{Al_{12}Mg_{17}} + \Delta\sigma_{Or_{intra}}^{Al_{12}Mg_{17}} + \Delta\sigma_{Or}^{MnAl_4} \quad (3.2)$$

Où $\Delta\sigma_{Or}^{MnAl_4}$, $\Delta\sigma_{Or_{inter}}^{Al_{12}Mg_{17}}$ et $\Delta\sigma_{Or_{intra}}^{Al_{12}Mg_{17}}$ désignent respectivement les renforcements d'Orowan induits par les précipités $MnAl_4$ et $Al_{12}Mg_{17}$ intergranulaires et intragranulaires.

Comme la fraction et la taille des précipités $MnAl_4$ sont relativement constantes avec la température de frittage (Tableau 3.1), leurs valeurs moyennes, respectivement 0,12 %vol. et 82 nm, ont été considérées dans le calcul de leur contribution, qui s'est avérée très faible. Enfin, le renforcement dû à la solution solide a été déduit, en soustrayant les contributions mécaniques de Hall-Petch et d'Orowan à la limite d'élasticité YCS déterminée

expérimentalement. La même approche a été employée pour évaluer les renforcements mécaniques dans les alliages AZ91 de coulée testés (T4 et T6). Dans le Tableau 3.2, sont présentés les résultats des estimations des renforcements mécaniques pour les différents alliages AZ91. A partir des résultats de ces estimations (Tableau 3.2), l'approche mathématique employée a été vérifiée :

- 1- Le renforcement d'Orowan obtenu pour l'alliage AZ91 traité T6 est conforme à celui rapporté dans la littérature (50-55 MPa) [18, 33].
- 2- Le renforcement d'Orowan de l'alliage AZ91-T6 correspond à l'écart existant entre les valeurs de YCS des alliages AZ91-T6 et AZ91-T4 ; cet écart étant majoritairement causé par la précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ dans la condition T6.
- 3- Les contributions de la solution solide estimées pour les deux conditions T4 et T6 sont semblables à celles couramment rapportées dans la littérature (50 MPa (T6) – 80 MPa (T4)) [18].

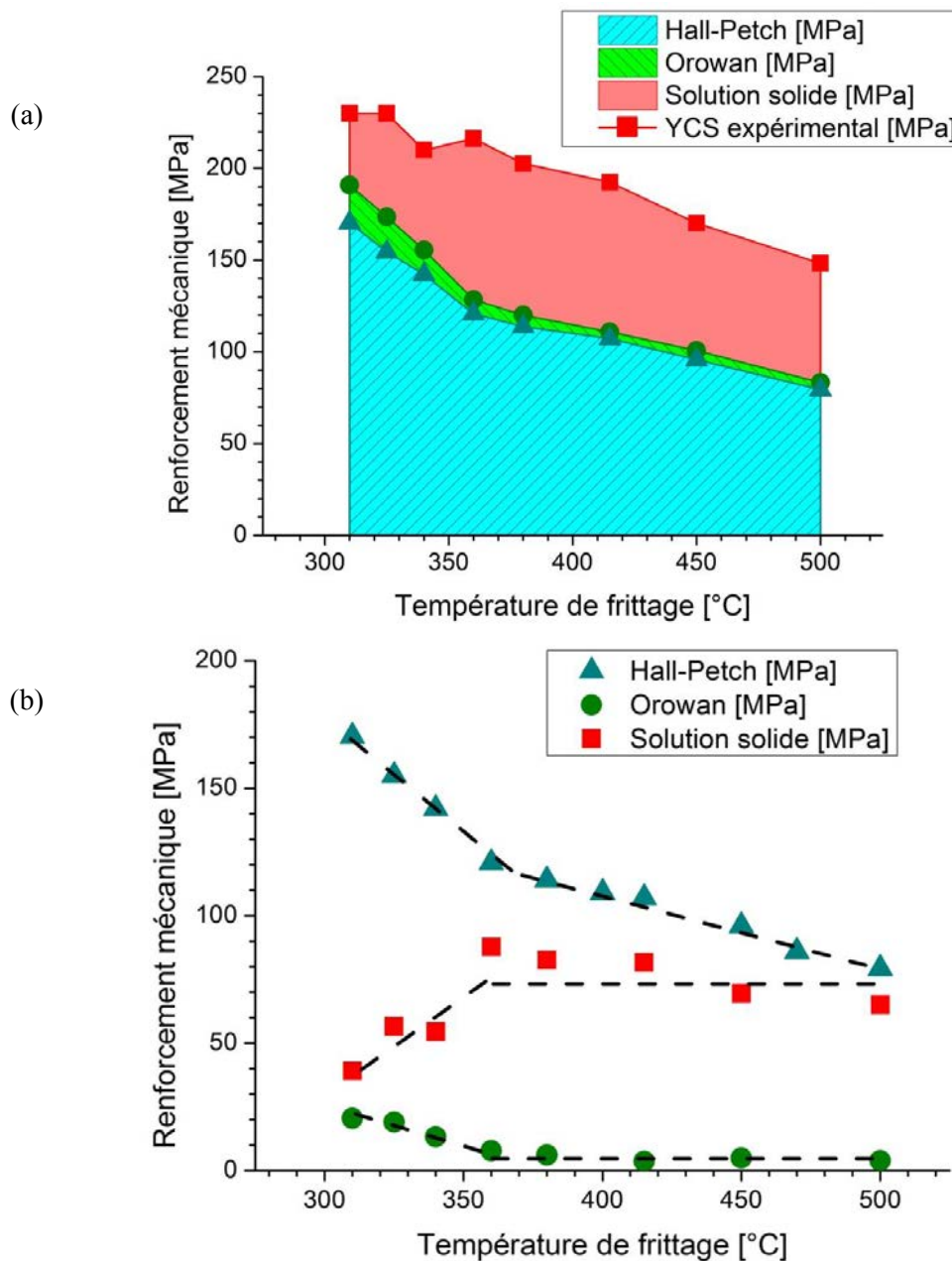


Figure 3.13 : Renforcements de Hall-Petch, d'Orowan et de la solution solide des alliages AZ91 frittés en fonction de leur température de frittage : (a) représentation cumulée et (b) représentation simple.

La Figure 3.13 représente les estimations des trois renforcements mécaniques considérés, obtenues pour les alliages AZ91 frittés en fonction de leur température de frittage : (a) sous forme cumulée et (b) sous forme simple. La contribution de Hall-Petch apparaît prédominante pour l'ensemble des températures de frittage étudiées et ce, malgré sa diminution progressive avec la température, causée par la croissance des grains. Principalement généré par la précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$, le renforcement d'Orowan est significatif pour les faibles températures de frittage (entre 310°C et 360°C), pour lesquelles la précipitation intragranulaire a lieu. Au dessus de 360°C, la mise en solution des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ conduit à une réduction de la contribution d'Orowan qui devient très faible. A l'inverse, l'enrichissement de la matrice de Mg, induit par la mise en solution de la phase $Al_{12}Mg_{17}$, entraîne l'augmentation progressive du renforcement dû à la solution solide. Le renforcement de Hall-Petch est le mécanisme prédominant pour tous les alliages AZ91 frittés. Cette prédominance peut être expliquée en considérant la structure hexagonale compacte du Mg, qui possède un nombre limité de systèmes de glissements. La plupart de ces systèmes ne sont pas actifs lors de sollicitations quasi-statiques à température ambiante [30], à l'exception du système basal [30, 34]. Ce dernier est faiblement dépendant de l'orientation cristalline. Il en résulte un facteur de Taylor élevé pour le Mg [35], à l'origine d'une limite d'élasticité fortement dépendante de la taille de grains [35, 36].

L'estimation des contributions mécaniques montre que la croissance des grains est la principale cause de réduction de la dureté et de la limite d'élasticité avec la température de frittage. La croissance des grains est elle-même impactée par la mise en solution des précipités $Al_{12}Mg_{17}$, qui servent d'obstacles au mouvement des joints de grains. Le frittage SPS d'une poudre atomisée conduit à l'obtention de fines tailles de grains, menant à un renforcement de Hall-Petch élevé (Tableau 3.2). Il en résulte une limite d'élasticité et une dureté plus importantes que celles des alliages de coulée thermiquement traités, notamment l'alliage AZ91-T6 pour lequel le durcissement par précipitation est maximal (contribution d'Orowan égale à 51 MPa) (Tableau 3.2). En réunissant une fine taille de grains avec un renforcement par précipitation, le frittage SPS à 310°C conduit aux dureté et limite d'élasticité les plus élevées, respectivement 18% et 68% supérieures à celles de l'alliage AZ91-T6 de coulée.

Malgré une diminution progressive de YCS, la contrainte maximale UCS des échantillons frittés croît entre 310°C et 380°C grâce à l'augmentation de leur capacité au durcissement H_c . Cette montée de H_c , qui représente l'aptitude du matériau à générer et à retenir les dislocations, est aussi illustrée par les augmentations simultanées et significatives de la déformation ϵ_{UCS} et de l'énergie absorbée E_a^c . Ainsi, un frittage à 380°C produit les meilleurs résultats en termes de UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c , grâce à des caractéristiques microstructurales optimales, telles qu'une taille de grains maintenue faible, une teneur en précipités modérée et une cohésion du matériau améliorée. Comparé à l'alliage AZ91-T6 de coulée, le frittage SPS à 380°C conduit à des propriétés mécaniques UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c supérieures (Figure 3.12), avec des gains respectifs de +16%, +11% et +29%.

Les valeurs de capacité au durcissement H_c des alliages AZ91 frittés apparaissent faibles et très inférieures à celles des alliages de fonderie (0,4 - 0,7 contre 1,1 - 2,1). Leur association avec l'affaissement en cône des échantillons frittés met en évidence un manque de cohésion de ces matériaux. Des essais de compression dynamique et de traction ont permis de caractériser davantage ce manque de cohésion. Les résultats de ces essais seront respectivement présentés dans les Parties 3 et 4 de ce chapitre.

1.4 Conclusion

L'influence de la température de frittage a été étudiée sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 fritté par SPS à partir d'une poudre atomisée. A partir de l'état métastable de la poudre, les changements microstructuraux suivants ont été identifiés :

- En supplément de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ intergranulaires initialement présents, des précipités intragranulaires se forment au cours du cycle SPS, pour des températures de frittage inférieures ou égales à 360°C. L'augmentation de la température de frittage induit une mise en solution progressive des précipités $Al_{12}Mg_{17}$, qui devient complète au dessus de 380°C. La faible fraction de précipités intergranulaires, relativement constante, contenue dans les échantillons frittés entre 380°C et 500°C, est attribuée à une reprecipitation au cours du refroidissement.
- La taille de grains augmente avec la température de frittage suivant deux régimes. Pour les températures de frittage inférieures à 400°C, la fraction élevée de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ limite la croissance de grains par épinglage Zener. Au dessus de 400°C, la mise en solution de ces précipités conduit à une croissance de grains accrue.

Les changements microstructuraux identifiés influent sur les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 (dureté, compression) :

- La dureté et la limite d'élasticité YCS diminuent linéairement avec la température de frittage. L'estimation des renforcements de Hall-Petch et d'Orowan a montré que cette réduction est principalement causée par la croissance des grains ; le renforcement de Hall-Petch étant prédominant pour l'ensemble des échantillons frittés. Le renforcement d'Orowan apparaît avoir la plus faible contribution, uniquement significative en présence de précipités intragranulaires obtenus pour les faibles températures de frittage entre 310°C et 360°C. Déjà significatif entre 310°C et 360°C, le renforcement relatif à la solution solide voit sa contribution augmenter avec la température de frittage.
- La contrainte maximale UCS, la déformation ϵ_{UCS} et l'énergie absorbée E_a^c sont maximales pour l'échantillon fritté à 380°C, température à laquelle la capacité au durcissement H_c est maximisée grâce à la combinaison de trois facteurs microstructuraux : une fraction modérée de phase $Al_{12}Mg_{17}$, une taille de grains maintenue fine et une cohésion améliorée.

Les fines tailles de grains permises par le frittage SPS conduisent à l'obtention de duretés et de limites d'élasticité YCS supérieures à celles de l'alliage AZ91 de coulée vieilli dans sa condition optimale de durcissement (T6). La température de frittage de 380°C conduit au meilleur compromis en termes de propriétés, menant à une augmentation en conditions quasi-statiques par rapport à l'alliage AZ91-T6 de : +8% pour la dureté, +49% pour YCS, +16% pour UCS, + 11% pour ϵ_{UCS} et + 29% pour E_a^c .

Les alliages AZ91 frittés ont été également évalués en compression dynamique. L'impact de la température de frittage sur l'évolution de leurs propriétés dynamiques est discuté dans la Partie 3.2 de ce chapitre.

2 Optimisation des cycles de frittage SPS avec traitements thermiques in situ

Les résultats présentés dans la Partie 1 de ce Chapitre 3 ont permis de montrer le potentiel du dispositif SPS à densifier l'alliage AZ91, tout en contrôlant sa microstructure, notamment les transitions de phases se produisant au cours du cycle de frittage. De ce contrôle microstructural, il en est ressorti pour la température de frittage optimale (380°C) une amélioration globale des propriétés mécaniques par rapport à un alliage AZ91-T6 de coulée. Une amélioration supplémentaire des propriétés mécaniques est potentiellement permise par l'ajustement d'autres paramètres de frittage tels que (i) la durée du palier de frittage aidant à l'obtention d'une meilleure cohésion des matériaux frittés, et (ii) l'introduction d'un traitement thermique in situ dans le cycle SPS pour bénéficier d'un durcissement par précipitation plus important. A notre connaissance, l'ajout d'un traitement thermique in situ, ici de précipitation, ne semble avoir jamais été expérimenté dans le cadre du frittage SPS. En effet, des études ont montré l'intérêt d'ajouter un traitement de précipitation à la suite du frittage SPS afin d'augmenter la résistance mécanique d'alliages légers à durcissement structural [37-39]. Cependant, ces traitements ont tous été réalisés indépendamment du frittage SPS. En parallèle, d'autres études ont démontré l'efficacité du Spark Plasma Sintering à densifier et consolider des alliages métalliques [40] mais aucune d'entre-elles ne semble avoir tenté d'utiliser le dispositif SPS comme moyen d'induire des changements microstructuraux dans un alliage métallique juste après qu'il ait été densifié. L'objectif de l'étude qui va suivre, est d'utiliser le potentiel du procédé SPS à optimiser simultanément les mécanismes de frittage et de précipitation, de manière à aboutir à une amélioration accrue des propriétés mécaniques de l'alliage AZ91. Si ce potentiel se confirmait, la technique SPS serait en mesure d'assurer la consolidation d'alliages métalliques, ainsi que leurs traitements thermiques post-élaboration en une seule et même étape ; ce qui augmenterait la productivité du procédé SPS, en diminuant le temps et le coût de production.

Dans cette étude, le cycle de traitement SPS, représenté sur la Figure 3.14, est décomposé en deux étapes successives : le frittage de l'alliage AZ91, suivi d'un traitement de précipitation in situ introduit au cours du refroidissement. Tandis que la durée du palier de frittage sera étudiée comme moyen d'améliorer la cohésion du matériau, l'intérêt d'une précipitation in situ sera analysé dans le but d'améliorer la résistance mécanique de l'alliage AZ91.

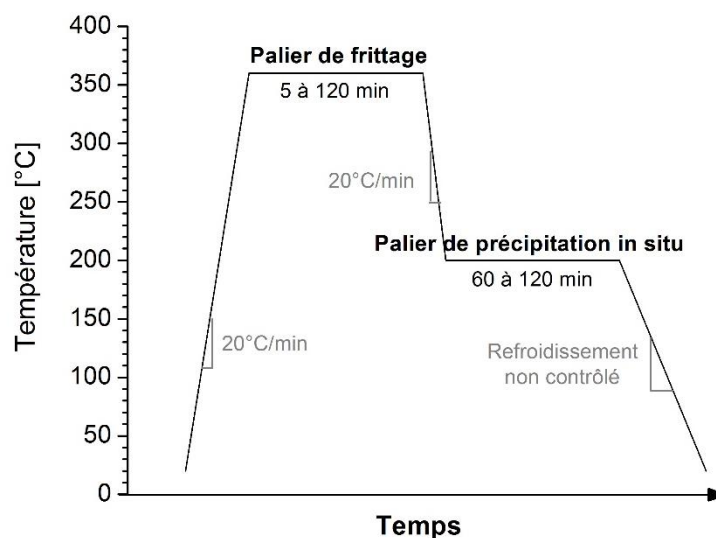


Figure 3.14 : Représentation schématique du cycle SPS de l'alliage AZ91, composé de deux étapes : son frittage suivi d'un traitement de précipitation in situ.

Des pièces cylindriques Ø30 d'alliage AZ91 ont été élaborées à partir de la poudre atomisée en suivant les cycles SPS schématisés dans la Figure 3.14. Le frittage de la poudre a été réalisé à une température de 360°C,

avec un palier de 5 min à 120 min. La température de 360°C a été choisie en s'appuyant sur les résultats obtenus dans la Partie 1 du Chapitre 3. A cette température, la mise en solution partielle de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ permet de limiter la croissance des grains par épinglage Zener, en gardant un fort potentiel de durcissement additionnel par précipitation. Lors de la phase de refroidissement, une précipitation in situ de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ a été mise en place à une température de 200°C pendant une durée de 60 min à 120 min.

Le Tableau 3.3 liste les conditions SPS considérées dans cette étude avec leur dénomination. F désigne frittage et P, précipitation in situ.

| Nom de la condition SPS | Palier de frittage | | Palier de précipitation in situ | | |
|-------------------------|--------------------|-------------|---------------------------------|------------------|-------------|
| | Température [°C] | Temps [min] | Avec / sans | Température [°C] | Temps [min] |
| F5 | 360 | 5 | Sans | - | - |
| F30 | 360 | 30 | Sans | - | - |
| F60 | 360 | 60 | Sans | - | - |
| P60 | 360 | 60 | Avec | 200 | 60 |
| P120 | 360 | 120 | Avec | 200 | 120 |

Tableau 3.3 : Conditions SPS considérées dans l'étude visant l'optimisation des cycles de frittage SPS avec prise en compte d'une précipitation in situ.

Dans un premier temps, l'influence des paliers de frittage et de précipitation in situ sera étudiée sur la microstructure des alliages AZ91 frittés, et plus particulièrement sur la taille de grains et la fraction volumique de précipités $Al_{12}Mg_{17}$. Dans un second temps, l'évolution des propriétés mécaniques (dureté et compression) de l'alliage AZ91 fritté sera corrélée aux variations microstructurales. Ces propriétés seront comparées à celles des alliages AZ91 de coulée, ce qui permettra de conclure sur l'intérêt d'une précipitation in situ combinée à un temps de frittage allongé.

2.1 Microstructure de l'alliage AZ91 fritté par SPS en fonction de l'allongement du palier de frittage et de l'ajout d'une précipitation in situ

Conformément aux précédents résultats obtenus pour des frittages SPS de 310°C à 500°C, une densité relative de 100-101% a été mesurée pour l'ensemble des pièces frittées. Les diffractogrammes RX des alliages AZ91 frittés sont présentés dans la Figure 3.15 et sont comparés à celui de la poudre atomisée. L'ensemble des échantillons frittés possèdent des pics attestant la présence de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ en plus de la phase α -Mg. Pour les alliages frittés à 360°C, l'intensité des pics de $Al_{12}Mg_{17}$ est faible et diminue légèrement avec l'allongement du palier de frittage. Sur le zoom effectué sur le pic (101) de la phase α -Mg, sont observés en comparaison de la poudre atomisée : (i) un déplacement du pic α -Mg aux grands angles et (ii) un affinement de ce pic résultant de la disparition progressive de l'épaule à sa droite (flèche pleine) et du dédoublement à sa gauche (flèche en pointillés). Dans la Partie 1.2 du Chapitre 3, ces caractéristiques ont été attribuées à une homogénéisation et un enrichissement de la solution solide de Mg, initialement métastable, au cours du frittage. La légère diminution d'intensité des pics $Al_{12}Mg_{17}$, associée aux changements de morphologie du pic (101) de α -Mg, suggère une mise en solution progressive des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ pendant le frittage. L'ajout du palier de précipitation in situ entraîne deux modifications dans le profil des pics : (i) une augmentation de l'intensité des pics $Al_{12}Mg_{17}$ et (ii) l'apparition d'un dédoublement de pic à gauche (flèche en pointillés) des pics α -Mg, relatif à des régions de la matrice appauvries en éléments d'addition. Ces modifications sont dues à la formation de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ au cours de la précipitation in situ. Leur accentuation pour P120 par rapport à P60 montre que la précipitation est plus importante avec l'augmentation de la durée du palier de précipitation in situ.

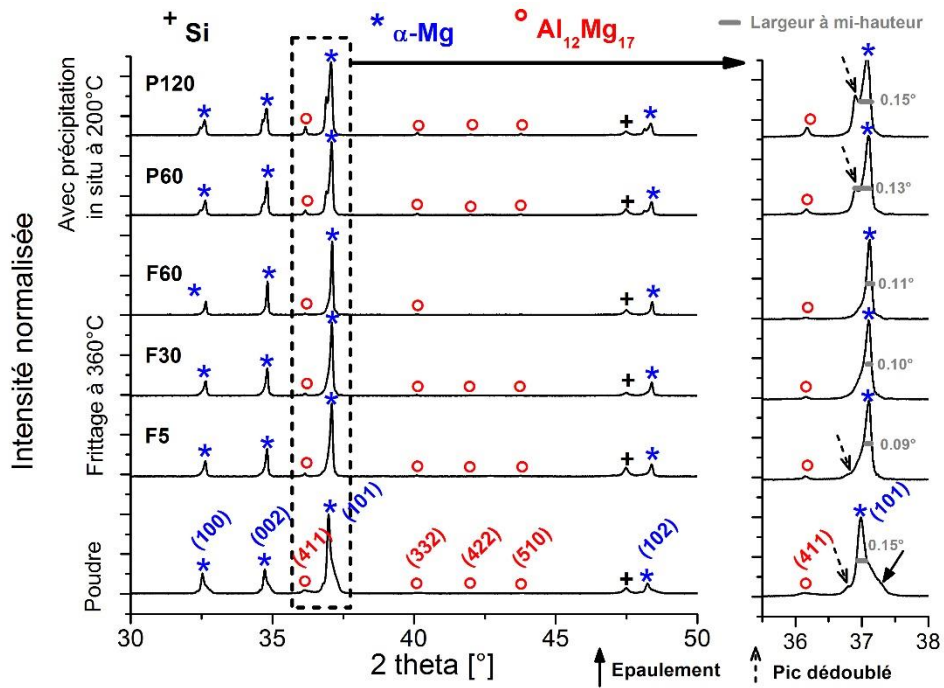


Figure 3.15 : Diffractogrammes RX de l'alliage AZ91 fritté en fonction de l'allongement du palier de frittage à 360°C et de l'ajout du palier de précipitation in situ, comparés à celui de la poudre initiale.

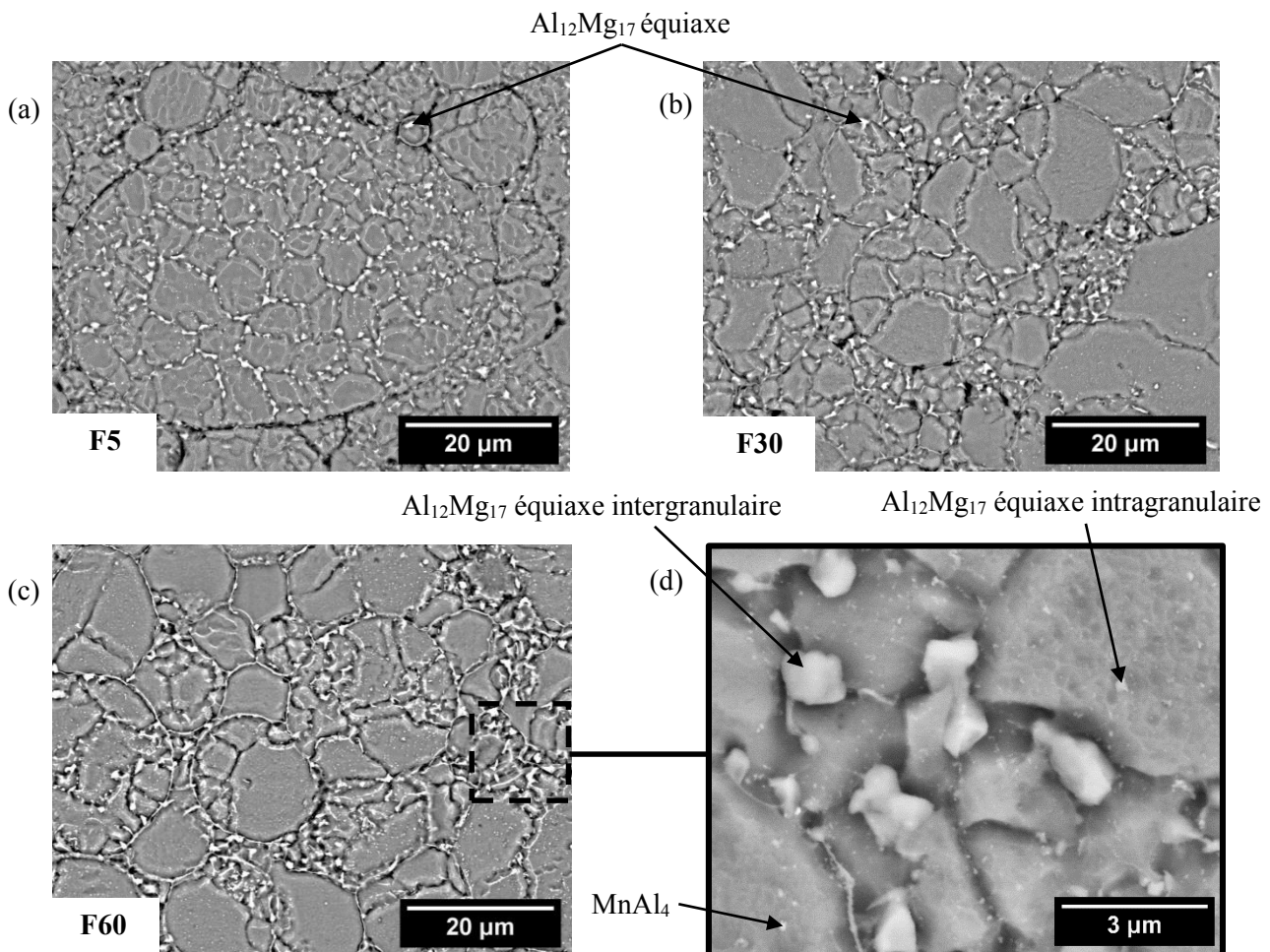


Figure 3.16 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés avec attaque chimique) des échantillons d'alliage AZ91 frittés à 360°C pour différents temps de palier : (a) F5, (b) F30, (c) et (d) F60.

Présentées sur la Figure 3.16, les micrographies MEB des alliages AZ91 frittés dans les conditions F5, F30 et F60 révèlent la présence de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ équiaxes. En accord avec les résultats de la Partie 1.2 de ce chapitre, la Figure 3.16d montre que les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ sont distribués en deux populations : des précipités intergranulaires avec des précipités intragranulaires plus fins. La comparaison des micrographies suggère que leurs populations tendent à diminuer avec la durée du palier de frittage. Par ailleurs, des précipités $MnAl_4$ (visibles sur la Figure 3.16d) ont été observés avec une teneur et une taille proches pour les trois échantillons. Il a été montré dans la Partie 1.2 de ce chapitre que ces précipités restaient relativement stables avec la température de frittage à des valeurs de fraction et de taille semblables à celles initiales de la poudre. Cette stabilité semble également s'appliquer pour la durée du frittage.

Sur la Figure 3.17, les micrographies MEB de l'échantillon fritté P120 indiquent la présence de deux formes de précipités $Al_{12}Mg_{17}$: (i) des précipités équiaxes aux joints de grains et à l'intérieur des grains, issus d'une précipitation continue [21, 25] et (ii) des précipités lamellaires, qui germent aux joints de grains, puis migrent vers l'intérieur des grains en suivant un mécanisme de précipitation discontinue [22, 25, 26].

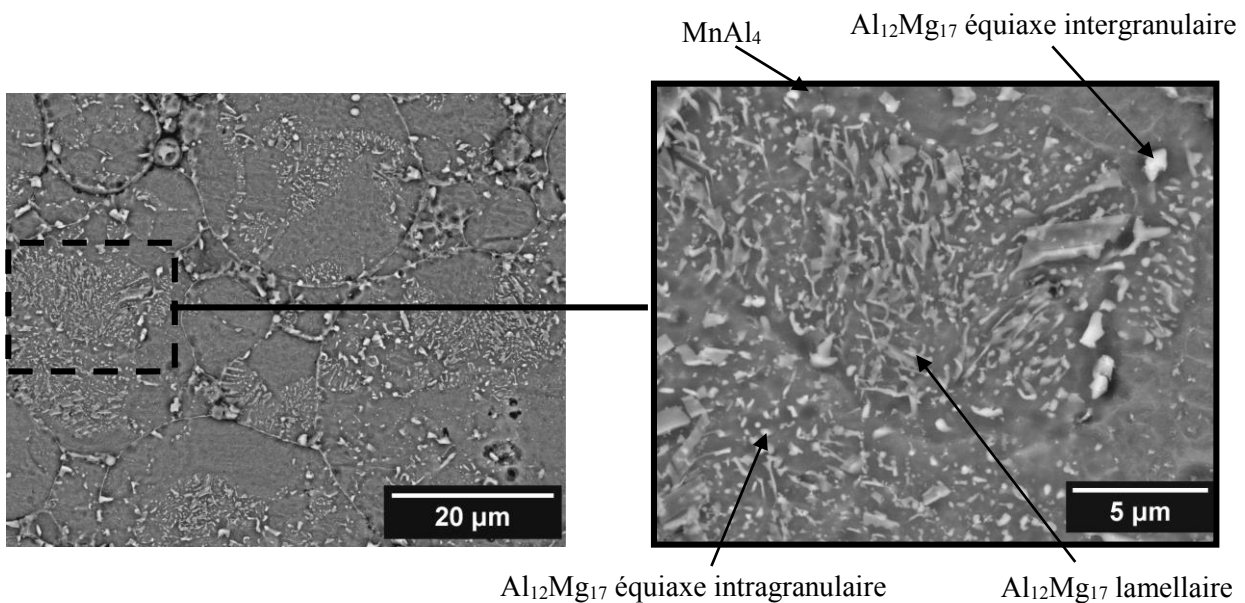


Figure 3.17 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés avec attaque chimique) à faible et fort grossissements d'un alliage AZ91 fritté avec précipitation in situ dans la condition P120.

Le Tableau 3.4 présente les tailles de grains et les fractions volumiques de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ estimées pour chacun des échantillons frittés. Illustrée sur la Figure 3.18, l'évolution de la fraction volumique de phase $Al_{12}Mg_{17}$ montre que l'allongement de la durée du palier de frittage à 360°C, de 5 à 60 min, induit une mise en solution progressive des précipités, passant d'une teneur de 2,1 %vol. (F5 : moyenne DRX-MEB) à 1,7 %vol. (F60 : moyenne DRX-MEB), tandis que l'ajout d'une précipitation in situ entraîne une élévation de la teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ de 1,7 %vol. (F60 : moyenne DRX-MEB) à 3,8 %vol. (P60 : moyenne DRX-MEB). L'augmentation des durées de palier de frittage et de précipitation à 120 min accroît cette élévation pour atteindre 4,9 %vol. (P120 : moyenne DRX-MEB).

Détaillée dans le Tableau 3.4, l'augmentation de la teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ entre les conditions F60 et P60 est associée à une formation abondante de précipités lamellaires (1,9 %vol.) accompagnée d'une légère élévation de la fraction de précipités équiaxes (1,6 %vol. vs 1,9 %vol.). Avec un allongement du palier de précipitation à 120 min (P120), l'ensemble des populations de précipités lamellaires et équiaxes voient leur fraction augmenter (respectivement 2,5 %vol. et 2,2 %vol.). Ainsi, les précipitations continues et discontinues apparaissent se produire simultanément au cours du palier de précipitation in situ, avec une prédominance de

la précipitation discontinue. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Duly et al. [41], dans lesquels ont été considérés plusieurs systèmes binaires Al-Mg en conditions d'équilibre, dont un alliage de Mg avec 8 %m d'Al, proche de la composition de la poudre atomisée d'alliage AZ91 employée dans cette étude (Chapitre 2 – Partie 1.1). Pour cet alliage, ils ont montré que les précipitations continues et discontinues de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ coexistaient pour une température de 200°C.

| Matériau | Taille de grains [μm] | Fraction de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ [%vol.] | | | |
|---|---------------------------------------|---|---------------|---------------|---------------|
| | | Par DRX | Par MEB | | |
| | | | Equiaxes | Lamellaires | Total |
| Alliages AZ91 frittés par SPS | | | | | |
| F5 | $5,8 \pm 0,4$ | $2,1 \pm 0,5$ | $2,2 \pm 0,2$ | 0 | $2,2 \pm 0,2$ |
| F30 | $5,6 \pm 1,0$ | $1,8 \pm 0,4$ | $1,9 \pm 0,3$ | 0 | $1,9 \pm 0,3$ |
| F60 | $6,6 \pm 0,4$ | $1,8 \pm 0,4$ | $1,6 \pm 0,5$ | 0 | $1,6 \pm 0,5$ |
| P60 | $6,7 \pm 0,1$ | $3,8 \pm 0,6$ | $1,9 \pm 0,3$ | $1,9 \pm 1,0$ | $3,8 \pm 1,3$ |
| P120 | $7,3 \pm 0,6$ | $5,0 \pm 0,7$ | $2,2 \pm 0,8$ | $2,5 \pm 0,6$ | $4,7 \pm 1,4$ |
| Alliages AZ91 de coulée analysés | | | | | |
| AZ91-T4 | 223 ± 45 | $1,5 \pm 0,4$ | - | - | $0,7 \pm 0,1$ |
| AZ91-T6 | 207 ± 15 | $5,4 \pm 0,7$ | - | - | $8,5 \pm 1,6$ |

Tableau 3.4 : Caractéristiques microstructurales des alliages AZ91 frittés en fonction de l'allongement du palier de frittage et de l'ajout du palier de précipitation in situ, comparées aux alliages AZ91 de fonderie analysés.

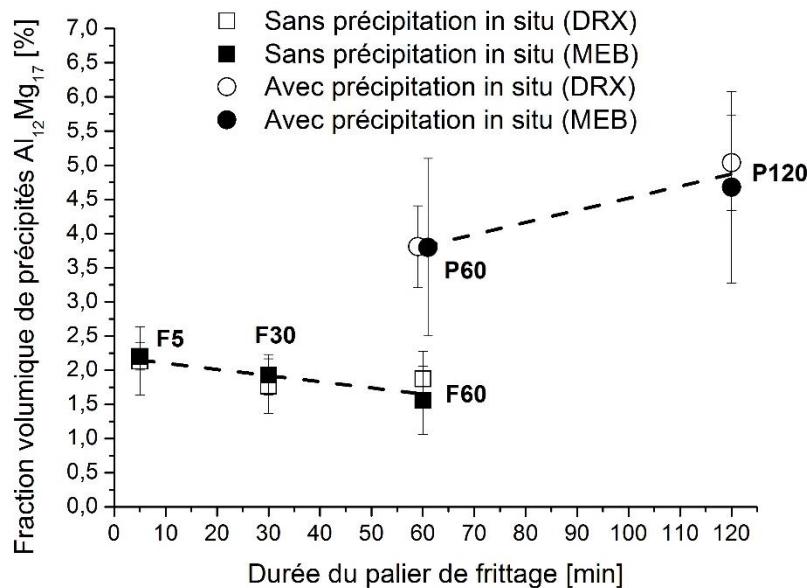


Figure 3.18 : Evolution de la fraction volumique de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ dans l'alliage AZ91 fritté en fonction de la durée du palier de frittage et de l'ajout du palier de précipitation in situ de même durée.

La Figure 3.19 donne l'évolution de la taille de grains de l'alliage AZ91 en fonction de sa condition de frittage. Celle-ci montre que l'extension du palier de frittage à 360°C de 5 min à 30 min ne semble pas induire de changement significatif ; la présence d'une quantité substantielle de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ maintient la taille de grains à une valeur relativement constante de 5,7 μm . L'augmentation de la durée de frittage conduit à une légère croissance de grains à 6,6 μm après 60 min à 360°C (F60 et P60) et à 7,3 μm si le maintien est prolongé à 120 min (P120). Celle-ci est causée par la mise en solution accrue des précipités $Al_{12}Mg_{17}$. La comparaison

F60/P60 montre que l'ajout d'un palier de précipitation in situ à 200°C apparaît avoir un faible impact sur la taille de grains. La température de traitement est probablement insuffisante pour générer une croissance de grains significative, d'autant plus que celle-ci est également limitée par les précipités en formation.

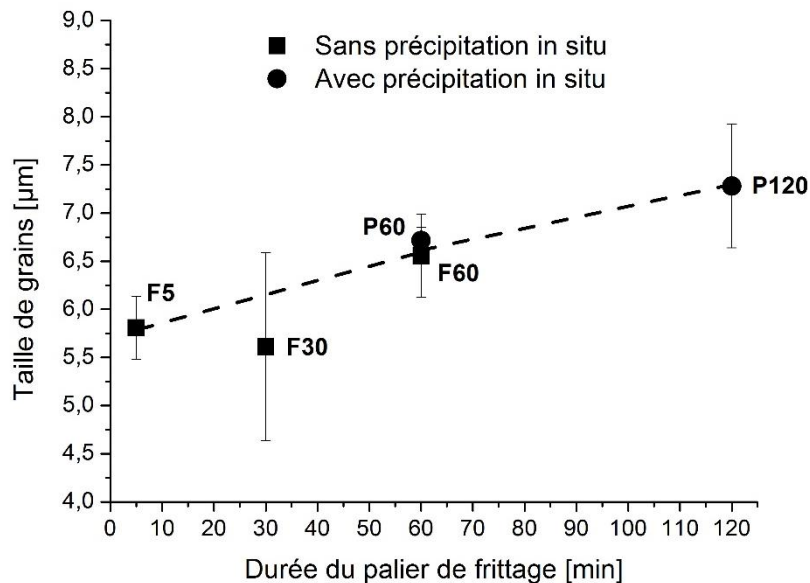


Figure 3.19 : Evolution de la taille de grains des alliages AZ91 frittés en fonction de la durée du palier de frittage à 360°C et de l'ajout du palier de précipitation in situ de même durée.

2.2 Propriétés mécaniques quasi-statiques de l'alliage AZ91 fritté par SPS en fonction de l'allongement du palier de frittage et de l'ajout d'une précipitation in situ

La dureté et les propriétés en compression quasi-statique de l'alliage AZ91, obtenu par SPS à différents temps de palier de frittage à 360°C et de précipitation in situ à 200°C, sont présentées dans le Tableau 3.5, où elles sont comparées aux alliages AZ91 de coulée analysés et rapportés dans la littérature.

L'ensemble des échantillons a présenté un affaissement en cône similaire à celui observé pour les alliages AZ91 frittés dans la Partie 1 de ce chapitre et illustrée dans la Figure 3.9 (Chapitre 3 - Partie 1.3). Ce mode de rupture, typiquement rencontré dans les matériaux granulaires tels que les bétons [12], suggère un manque de cohésion subsistant pour les alliages AZ91 frittés, malgré l'allongement de leur palier de frittage.

Les Figures 3.20 et 3.21 donnent respectivement l'évolution de la dureté et des propriétés en compression quasi-statique de l'alliage AZ91 fritté, en fonction de la durée du palier de frittage et de l'ajout d'une précipitation in situ. La dureté (Figure 3.20) et la limite d'élasticité YCS (Figure 3.21a) suivent une tendance similaire. Elles diminuent avec l'allongement de la durée du palier de frittage, augmentent avec l'ajout d'une précipitation in situ, et ce, de manière d'autant plus importante que les temps de palier de frittage et de précipitation sont longs. La diminution de la dureté et de YCS est causée par la mise en solution progressive des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ se produisant au cours du frittage à 360°C, à laquelle est associée une légère croissance des grains. Quand un palier de précipitation est ajouté, leur augmentation est liée à la formation de précipités $Al_{12}Mg_{17}$. Grâce à leur microstructure plus fine, la dureté et la limite d'élasticité YCS des alliages AZ91 frittés sont supérieures à celles des alliages AZ91 de fonderie. La condition SPS, composée d'un palier de frittage de 2h et d'une précipitation in situ de 2h, conduit aux meilleures valeurs de dureté et de YCS, avec un gain qui s'élève respectivement à +16% et +59% par rapport à l'alliage AZ91-T6 de coulée.

| Matériau | Dureté [HV5] | Propriétés en compression quasi-statique | | | | |
|---|--------------|--|-----------|----------------------|----------------|--|
| | | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H _c | E _a ^c [MJ/m ³] |
| Alliages AZ91 frittés par SPS | | | | | | |
| F5 | 86 ± 1 | 216 ± 3 | 325 ± 4 | 11,6 ± 0,3 | 0,50 ± 0,03 | 28,4 ± 1,0 |
| F30 | 84 ± 1 | 194 ± 4 | 341 ± 1 | 14,0 ± 0,2 | 0,76 ± 0,02 | 38,5 ± 0,2 |
| F60 | 81 ± 1 | 185 ± 3 | 341 ± 1 | 15,2 ± 0,1 | 0,84 ± 0,02 | 42,4 ± 0,2 |
| P60 | 85 ± 1 | 201 ± 5 | 326 ± 8 | 10,7 ± 0,5 | 0,62 ± 0,06 | 28,4 ± 2,0 |
| P120 | 88 ± 1 | 217 ± 5 | 374 ± 3 | 13,9 ± 0,3 | 0,72 ± 0,04 | 41,6 ± 1,2 |
| Alliages AZ91 de coulée analysés | | | | | | |
| AZ91-T4 | 56 ± 1 | 87 ± 1 | 269 ± 5 | 22,6 ± 0,4 | 2,08 ± 0,07 | 46,7 ± 1,9 |
| AZ91-T6 | 76 ± 4 | 137 ± 4 | 283 ± 4 | 12,4 ± 0,2 | 1,07 ± 0,06 | 27,4 ± 0,3 |
| Alliages AZ91 de coulée répertoriés dans la littérature | | | | | | |
| AZ91 produit par moulage sous pression et vieilli [13] (à différentes conditions de vieillissement) | 65 à 90 | - | - | - | - | - |
| AZ91E produit par moulage en sable [14] | - | 130 | 400 | - | - | - |
| AZ91D de coulée [15] | - | 107 | 377 | 21,5 | 1,8 | - |

Tableau 3.5 : Dureté et propriétés en compression quasi-statique de l'alliage AZ91 fritté en fonction de l'allongement du palier de frittage à 360°C et de l'ajout du palier de précipitation in situ, comparées à celles des alliages AZ91 de coulée analysés et répertoriés dans la littérature.

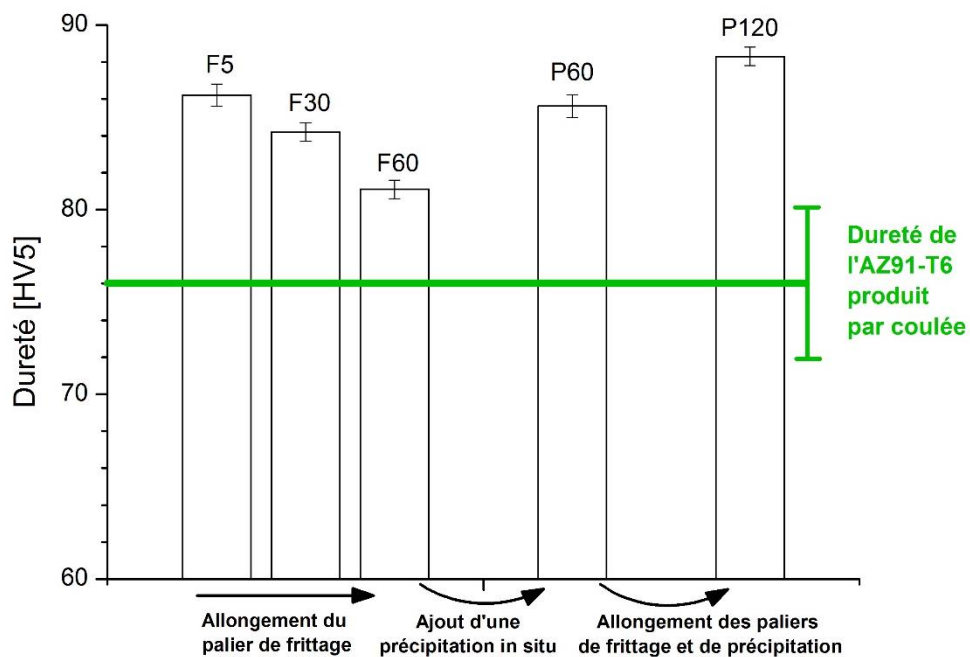


Figure 3.20 : Dureté de l'alliage AZ91 fritté en fonction de l'allongement du palier de frittage à 360°C et de l'ajout du palier de précipitation in situ.

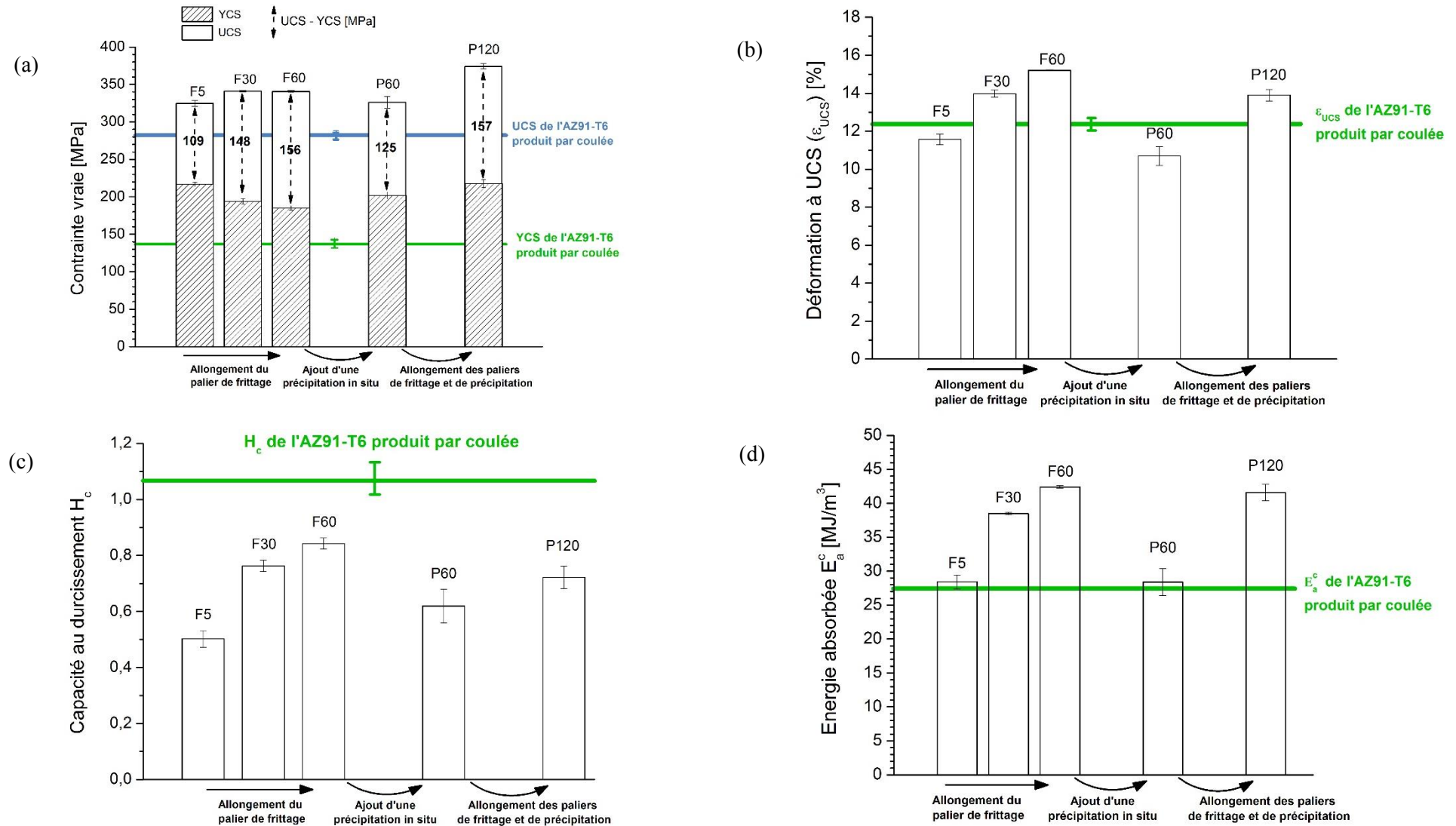


Figure 3.21 : Propriétés en compression quasi-statique de l'alliage AZ91 fritté en fonction de l'allongement du palier de frittage à 360°C et de l'ajout du palier de précipitation in situ : (a) YCS et UCS, (b) déformation à UCS (ϵ_{UCS}), (c) capacité au durcissement H_c et (d) énergie absorbée E_a^c .

Une augmentation des valeurs de UCS (Figure 3.21a) et de ϵ_{UCS} (Figure 3.21b) a été obtenue avec des temps de palier de frittage plus longs et celle-ci concorde avec une élévation de la capacité au durcissement H_c (Figure 3.21c). L'allongement du palier de frittage induit une meilleure cohésion du matériau, améliorant la capacité du matériau à générer et à retenir des dislocations et favorisant un potentiel d'écrouissage plus élevé. De meilleures valeurs de UCS et de ϵ_{UCS} sont atteintes, ainsi qu'une meilleure capacité du matériau à absorber de l'énergie (E_a^c) (Figure 3.21d). Par ailleurs, l'ajout d'une précipitation in situ post-frittage entraîne une légère réduction de UCS, de ϵ_{UCS} et, par conséquent, de l'énergie absorbée E_a^c , due à une teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ plus élevée, qui sont connus pour avoir un effet néfaste sur la ductilité de l'alliage [18]. Toutefois, l'allongement simultané des temps de palier de frittage et de précipitation à 2h (condition P120) remédie à cette légère baisse de ductilité en compression, grâce à une meilleure cohésion du matériau. En plus d'une dureté et d'une limite d'élasticité plus élevées, la condition SPS P120 conduit à une valeur maximale de UCS (374 MPa), supérieure à celle de l'alliage AZ91-T6 de coulée (+32%) et comparable à celles des autres pièces AZ91 de fonderie référencées dans la littérature (Tableau 3.5).

Malgré cette amélioration mécanique, l'échantillon P120 présente un manque de cohésion subsistant, caractérisé par son affaissement en cône et sa capacité au durcissement encore limitée (Figure 3.21c), qui restreint sa déformation ϵ_{UCS} . Bien que celle-ci soit 12% supérieure à celle de l'alliage AZ91-T6 de coulée, elle reste inférieure à celle de l'alliage traité T4 et à celles rencontrées dans la littérature pour d'autres alliages AZ91 de fonderie (Tableau 3.5).

L'effet de l'allongement du palier de frittage et de la précipitation in situ sera étudié sur les propriétés en compression dynamique de l'alliage AZ91 dans la Partie 3.2 de ce chapitre. Les résultats de ces essais dynamiques donneront également davantage d'informations sur la cohésion des alliages AZ91 frittés.

2.3 Conclusion

Dans cette partie a été étudié le potentiel de la technique SPS à induire et à contrôler la précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ dans l'alliage AZ91, par l'intégration d'un traitement thermique in situ dans le cycle SPS. L'alliage AZ91 a été fritté par SPS à 360°C pour différents temps de palier, et une précipitation in situ a été réalisée à 200°C pendant la phase de refroidissement.

Tandis que l'allongement du palier de frittage permet l'amélioration de la cohésion du matériau tout en conservant des tailles de grains fines, des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ se forment par des mécanismes de précipitation continue et discontinue pendant la précipitation in situ. L'affaissement en cône et les faibles valeurs de capacité au durcissement H_c suggèrent toutefois que l'amélioration de la cohésion est limitée.

La condition SPS P120 conduit à des propriétés mécaniques en conditions quasi-statiques optimales, supérieures à celles de l'alliage AZ91 de coulée traité T6, avec un gain de +16%, +59%, +32%, +12%, +52% respectivement pour la dureté, YCS, UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c . Avec des gains mécaniques plus élevés que ceux obtenus avec l'alliage AZ91 fritté à 380°C (Chapitre 3 - Partie 1.3), l'allongement du palier de frittage à 360°C et l'ajout d'une précipitation in situ permettent d'accroître l'amélioration des propriétés mécaniques obtenue par frittage SPS en comparaison des pièces de fonderie.

3 Propriétés en compression dynamique des alliages AZ91 frittés

Les propriétés en compression dynamique des alliages AZ91 frittés par SPS ont été évaluées à l'aide du dispositif « Split Hopkinson Pressure Bar (SHPB) » à une vitesse de déformation de 1000 s^{-1} (conditions d'essais détaillées dans le Chapitre 2 – Partie 3.3.3). Cette partie vise à discuter de leurs variations vis-à-vis des conditions de cycle SPS, étudiées dans les Parties 1 et 2 de ce chapitre, tout en les comparant à celles obtenues en conditions quasi-statiques.

Cette partie se compose de deux sections :

- La première section fera l'objet d'un état de l'art succinct sur les changements de comportement mécanique du Mg et d'autres métaux à fortes vitesses de déformation. Le cas du Mg sera comparé à celui d'autres matériaux de structure hexagonale compacte, tels que le Ti et le Zr, ainsi qu'à des matériaux de structure cubique, comme l'Al, le Fe et le Cu.
- La seconde section portera sur l'effet des conditions de traitement SPS (température et temps de frittage, avec ou sans précipitation in situ) sur les propriétés en compression dynamique de l'alliage AZ91.

3.1 Comportement mécanique du Mg sous sollicitations dynamiques

Il est établi dans la littérature que l'augmentation de la vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} à 1000 s^{-1} entraîne deux principaux changements dans le comportement mécanique d'un métal :

- Echauffement adiabatique

A une vitesse de déformation de 1000 s^{-1} , l'élévation locale en température, issue de la sollicitation mécanique, n'a pas le temps de s'évacuer au sein du matériau [42, 43]. Ce phénomène, appelé échauffement adiabatique, induit un adoucissement [42, 43], qui diminue l'écroutissage mécanique du métal. Par ailleurs, l'élévation de la vitesse de déformation favorise une déformation hétérogène du matériau [45, 46]. Des zones à fortes déformations locales apparaissent et donnent lieu à un échauffement local plus important [45, 46]. Ces zones possèdent généralement des imperfections géométriques ou microstructurales, telles qu'un pore, un joint de grains ou une phase secondaire, qui viennent causer des concentrations locales de contraintes [47]. En conséquence, des bandes de cisaillement, dites adiabatiques, se forment et conduisent à une rupture précoce du matériau [45, 46].

- Changement dans les mécanismes de déformation consécutif à l'échauffement adiabatique

A la vitesse de 10^{-3} s^{-1} , la déformation d'un métal repose principalement sur les mécanismes de déformation athermiques [42, 44]. Dans ces mécanismes, les obstacles à longues distances, tels que les joints de grains et les précipités, jouent un rôle prépondérant sur le mouvement des dislocations [42, 44]. A 1000 s^{-1} , le phénomène d'échauffement adiabatique apparaît et en conséquence les mécanismes thermiquement activés deviennent prédominants. L'effet bloquant des joints de grains sur le mouvement des dislocations devient moins important et les obstacles à courtes distances, tels que les solutés, les précipités intragranulaires et les forêts de dislocations, deviennent prépondérants [42, 44].

Le changement dans les mécanismes de déformation entraîne généralement pour les matériaux à structure cubique (i.e. Fe [48], Al [49, 50] et Cu [51, 52]) une densité de dislocations plus importante et/ou une réduction

de la taille des cellules de dislocations. Celles-ci conduisent à une augmentation de la limite d'élasticité et de la contrainte d'écoulement en conditions dynamiques par rapport à celles évaluées en conditions quasi-statiques.

Concernant les matériaux à structure hexagonale compacte, leur structure cristallographique limite le nombre de systèmes de glissement actifs, qui est alors inférieur à celui requis pour respecter les critères de Von Mises (Chapitre 1 – Partie 1.1). Pour respecter ces critères, des macles se forment au cours de la déformation. Il a été montré que ces matériaux, notamment le Mg [53], le Ti [54] et le Zr [55], possédaient généralement une sensibilité positive à la vitesse de déformation. Leur limite d'élasticité et leur contrainte d'écoulement augmentent de manière générale en conditions dynamiques et leur augmentation serait due à l'activation de nouveaux systèmes de glissement qui augmente la densité de dislocations, ainsi qu'à la formation accrue de macles de déformation.

Dans le cas précis du Mg, l'échauffement adiabatique, induit par l'augmentation de la vitesse de déformation, aurait pour autre conséquence que l'adoucissement thermique, l'activation de systèmes de glissement non basaux. Alors que seul le système de glissement basal est actif sous sollicitations quasi-statiques, des études [53, 56, 57] ont rapporté l'activation additionnelle des systèmes non basaux dans des alliages de Mg sollicités en compression à des vitesses de déformation proches de 1000 s^{-1} . Leur activation a été mise en évidence par l'observation micrographique de dislocations non basales et serait associée à l'échauffement adiabatique, qui réduirait la contrainte critique d'activation τ_{CRSS} de ces systèmes [53, 56]. D'après Li et al [57], les dislocations non basales se formeraient préférentiellement dans les régions à fortes déformations locales, situées à proximité des joints de grains et des précipités. Au cours de la sollicitation dynamique, les contraintes se localiseraient majoritairement dans ces régions et deviendraient suffisamment importante pour activer les systèmes de glissement non basaux [57]. L'activation de ces systèmes et la formation accrue de macles, couramment observée pour les matériaux à structure hexagonale, seraient à l'origine de la sensibilité positive du Mg à la vitesse de déformation, qui se traduit principalement par une augmentation de la limite d'élasticité et de la contrainte d'écoulement [53, 56, 57].

Ainsi, malgré un effet bloquant atténué sur le mouvement des dislocations, les joints de grains apparaîtraient jouer un rôle important dans le comportement dynamique du Mg, en contribuant à l'activation de ses systèmes de glissement non basaux.

Une sensibilité négative à la vitesse de déformation est parfois observée pour certains alliages, notamment parmi les systèmes Al-Mg, Cu-Mn et Cu-Al. Elle serait la conséquence d'un phénomène, nommé vieillissement dynamique, qui serait associé aux interactions se produisant entre les dislocations et les solutés. Deux mécanismes, régissant ce phénomène, ont été proposés. Ils reposent tous deux sur la présence de solutés dans la matrice.

- Le premier, énoncé par Cottrell et Bilby [58], suppose qu'à faible vitesse de déformation, la diffusion atomique dans le réseau est suffisamment importante pour que les solutés puissent suivre le mouvement des dislocations, et puissent les freiner par friction. A forte vitesse de déformation, le mouvement des dislocations deviendrait plus rapide et les solutés n'auraient plus une mobilité suffisante pour les suivre. Le mouvement des dislocations serait ainsi plus aisé.
- Le deuxième, suggéré par Picu [59], considère la formation d'amas de solutés au niveau des forêts de dislocations, qui feraient obstacle au mouvement des dislocations. La taille de ces amas dépendrait du temps de séjour des forêts de dislocations et de la vitesse de déformation. En supposant le premier constant, la taille des amas de solutés diminuerait avec une élévation de la vitesse de déformation, conduisant à un mouvement des dislocations plus aisé.

3.2 Effet des conditions de traitement SPS

Les propriétés en compression dynamique des alliages AZ91 frittés sont présentées dans le Tableau 3.6 en fonction de leur température de frittage. Leur évolution est illustrée dans la Figure 3.22, qui la compare à celle obtenue pour les propriétés en compression quasi-statique.

| Alliages AZ91 frittés par SPS | | | | | |
|---|-----------|-----------|----------------------|----------------|--|
| Température de frittage [°C] | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H _c | E _a ^c [MJ/m ³] |
| 310 | 251 ± 3 | 349 ± 14 | 9,4 ± 0,8 | 0,39 ± 0,07 | 29,0 ± 2,6 |
| 360 | 255 ± 1 | 379 ± 5 | 12,2 ± 0,2 | 0,49 ± 0,02 | 38,9 ± 0,5 |
| 380 | 235 ± 2 | 372 ± 1 | 14,8 ± 0,2 | 0,59 ± 0,01 | 46,3 ± 0,6 |
| 400 | 227 ± 3 | 331 ± 1 | 12,1 ± 0,1 | 0,45 ± 0,02 | 34,9 ± 0,4 |
| 415 | 225 ± 1 | 312 ± 2 | 11,1 ± 0,3 | 0,39 ± 0,01 | 30,8 ± 0,7 |
| 450 | 217 ± 8 | 293 ± 16 | 10,0 ± 0,7 | 0,35 ± 0,11 | 25,7 ± 0,9 |
| 500 | 181 ± 4 | 221 ± 4 | 11,8 ± 0,3 | 0,22 ± 0,04 | 23,3 ± 0,8 |
| Alliages AZ91 de coulée analysés | | | | | |
| AZ91-T4 | 87 ± 4 | 277 ± 11 | 22,6 ± 0,8 | 2,18 ± 0,17 | 50,0 ± 4,2 |
| AZ91-T6 | 142 ± 1 | 311 ± 1 | 10,6 ± 0,2 | 1,19 ± 0,01 | 26,1 ± 0,7 |

Tableau 3.6 : Propriétés en compression dynamique des alliages AZ91 frittés à différentes températures comparées à celles des alliages AZ91 de coulée testés.

De la même manière, le Tableau 3.7 et la Figure 3.23 présentent les propriétés en compression dynamique des alliages AZ91 frittés à 360°C pour différents temps et avec ou sans l'ajout du traitement de précipitation in situ post-frittage.

| Matériau | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H _c | E _a ^c [MJ/m ³] |
|---|-----------|-----------|----------------------|----------------|--|
| Alliages AZ91 frittés par SPS | | | | | |
| F5 | 255 ± 1 | 379 ± 5 | 12,2 ± 0,2 | 0,49 ± 0,02 | 38,9 ± 0,5 |
| F30 | 240 ± 1 | 373 ± 3 | 13,1 ± 0,2 | 0,56 ± 0,02 | 40,0 ± 0,6 |
| F60 | 231 ± 1 | 364 ± 2 | 13,9 ± 0,1 | 0,58 ± 0,01 | 43,3 ± 0,3 |
| P60 | 255 ± 1 | 359 ± 1 | 11,7 ± 0,6 | 0,41 ± 0,01 | 34,7 ± 1,9 |
| P120 | 258 ± 2 | 350 ± 16 | 9,6 ± 0,7 | 0,36 ± 0,07 | 28,4 ± 3,5 |
| Alliages AZ91 de coulée analysés | | | | | |
| AZ91-T4 | 87 ± 4 | 277 ± 11 | 22,6 ± 0,8 | 2,18 ± 0,17 | 50,0 ± 4,2 |
| AZ91-T6 | 142 ± 1 | 311 ± 1 | 10,6 ± 0,2 | 1,19 ± 0,01 | 26,1 ± 0,7 |

Tableau 3.7 : Propriétés en compression dynamique de l'alliage AZ91 fritté à 360°C pour différents temps et avec ou sans l'ajout du palier de précipitation in situ, comparées à celles des alliages AZ91 de coulée traités thermiquement.

La Figure 3.24 présente les écarts de valeurs des propriétés YCS, UCS et ϵ_{UCS} en compression quasi-statique et dynamique des alliages AZ91 de coulée T4 et T6, ainsi que des alliages AZ91 frittés en fonction de leurs conditions de frittage. Un écart (dynamique – quasi-statique) positif indique une sensibilité positive de l'alliage à la vitesse de déformation, tandis qu'un écart négatif (domaines gris sur les graphiques) atteste d'une sensibilité négative.

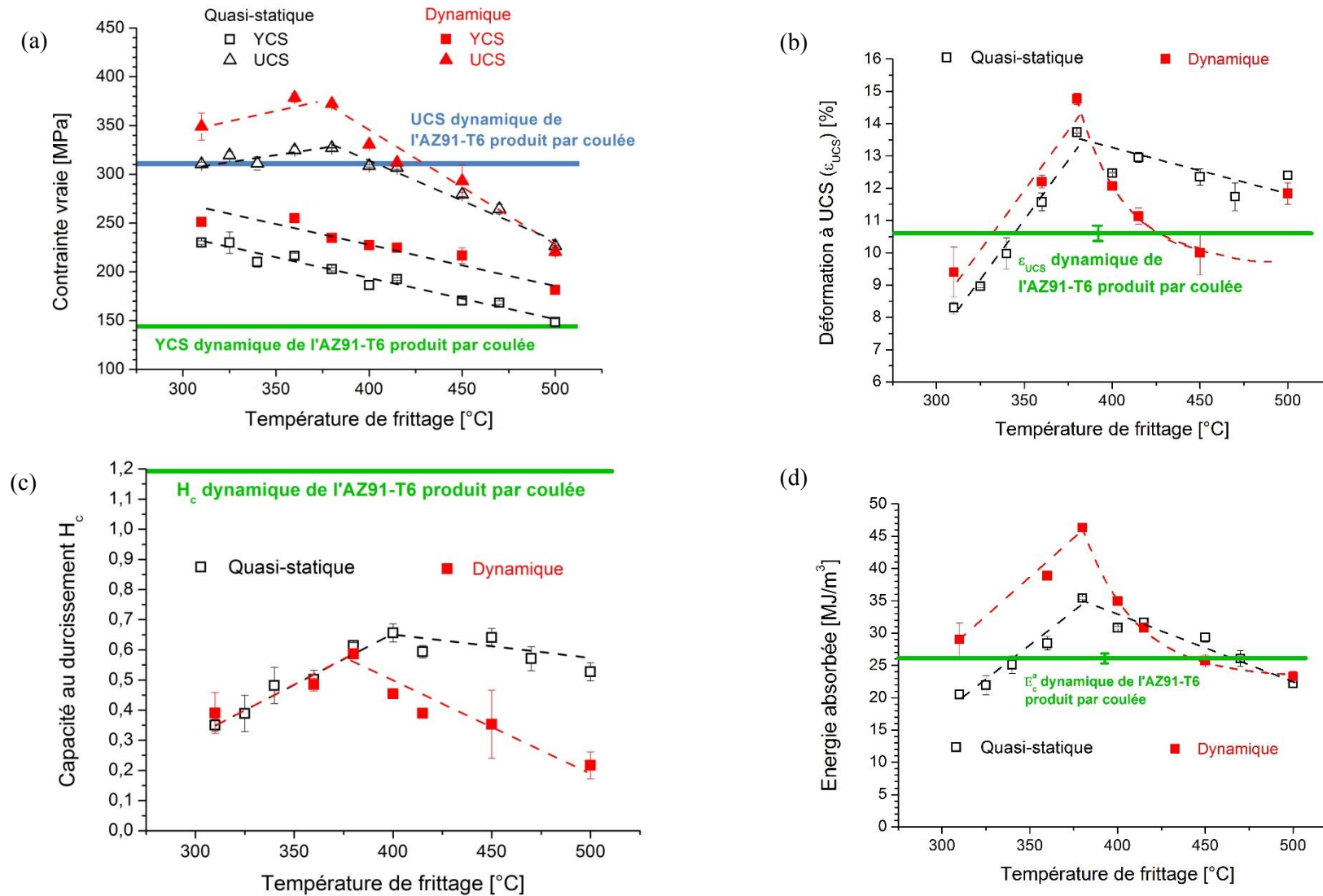


Figure 3.22 : Propriétés en compression quasi-statique et dynamique des alliages AZ91 frittés en fonction de leur température de frittage : (a) YCS et UCS, (b) déformation à UCS (ϵ_{UCS}), (c) capacité au durcissement H_c et (d) énergie absorbée E_a .

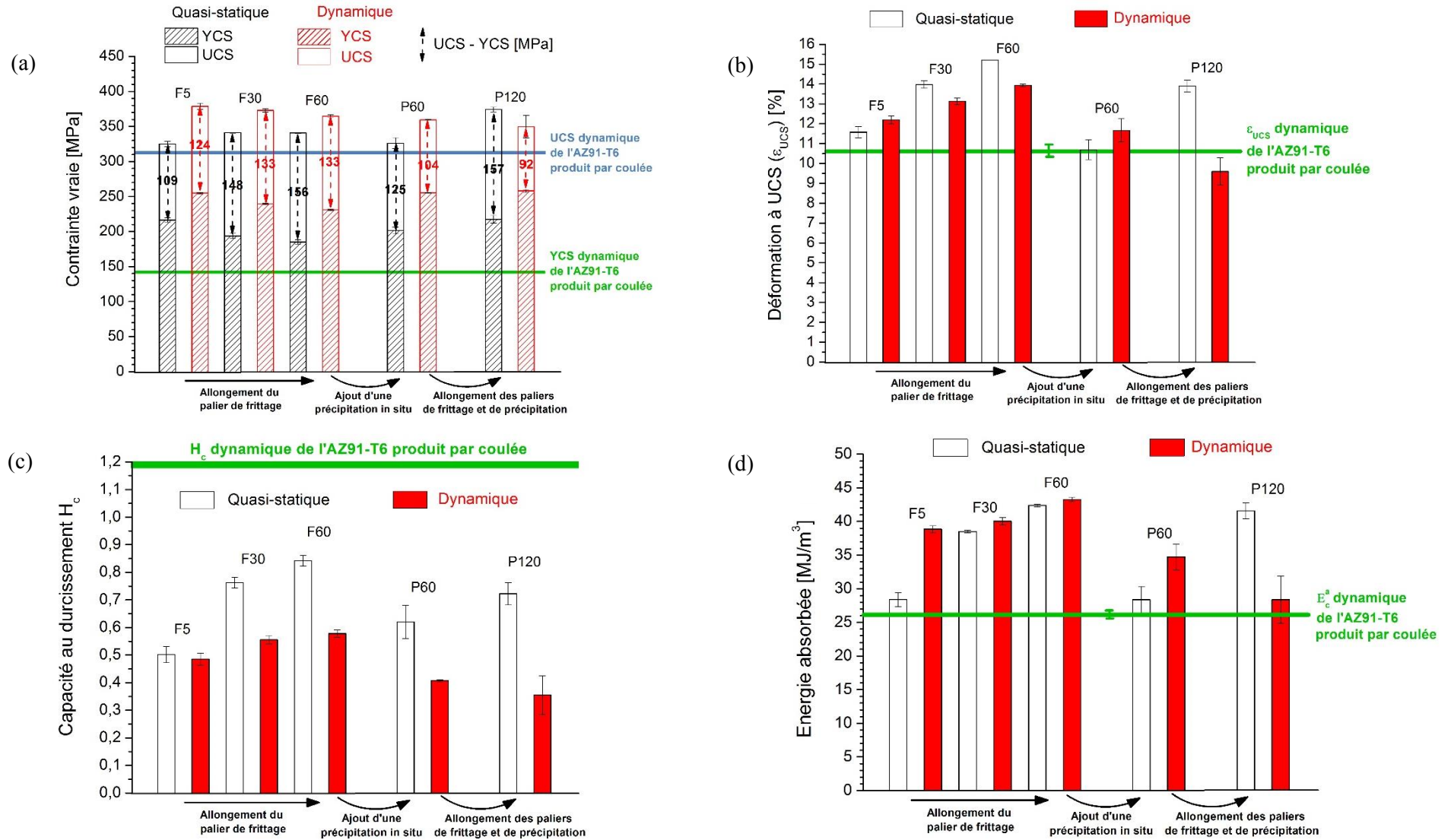


Figure 3.23 : Propriétés en compression quasi-statique et dynamique des alliages AZ91 frittés en fonction de l’allongement du palier de frittage à 360°C et de l’ajout du palier de précipitation in situ : (a) YCS et UCS, (b) déformation à UCS (ϵ_{UCS}), (c) capacité au durcissement H_c et (d) énergie absorbée E_a .

Elaboration de composites base magnésium pour l'allègement des transports

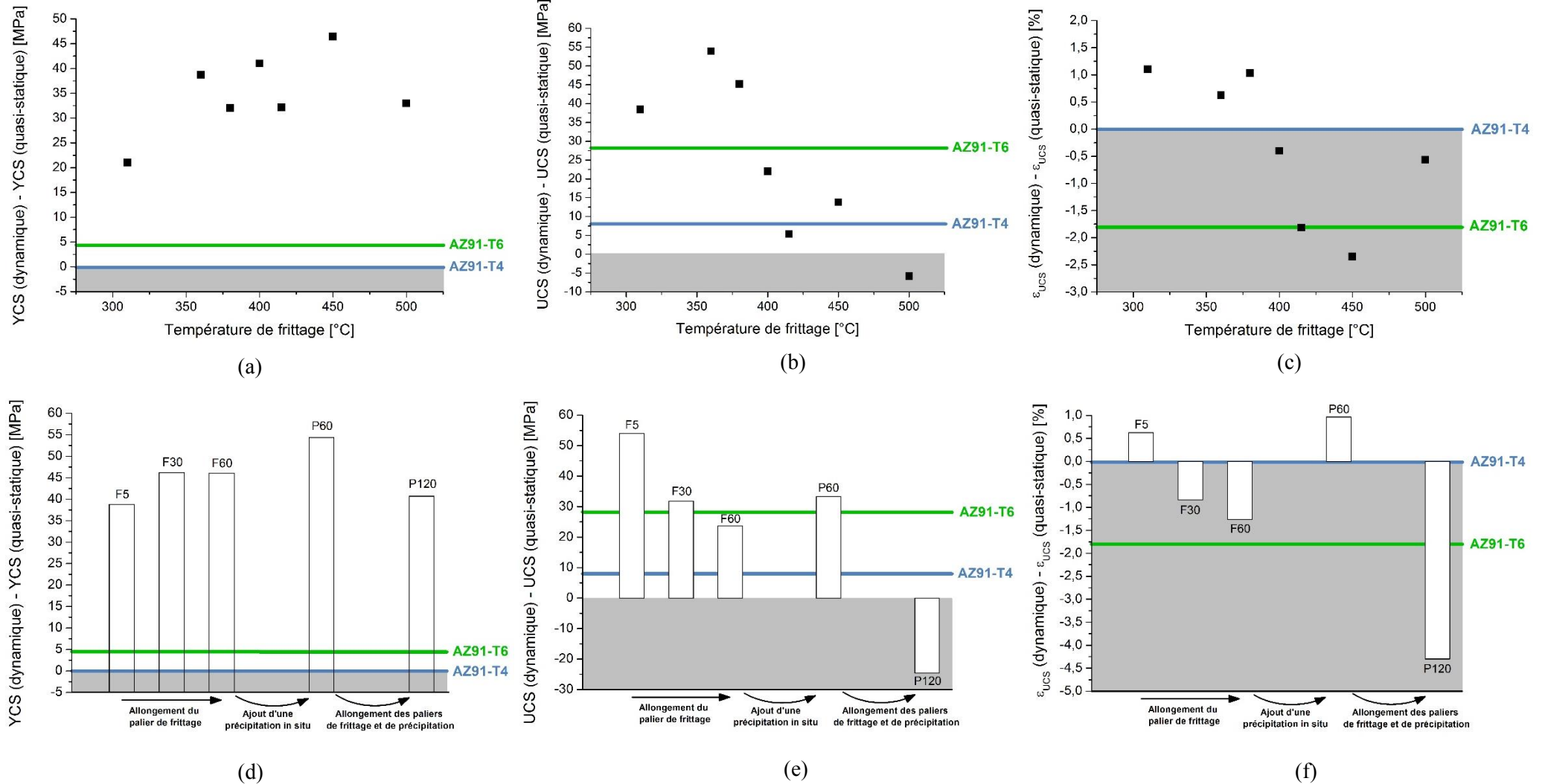


Figure 3.24 : Ecart des propriétés en compression quasi-statique et dynamique des alliages AZ91 frittés en fonction de la température de frittage (a) YCS, (b) UCS et (c) ϵ_{UCS} , ainsi qu'en fonction du temps de frittage à 360°C et de la précipitation in situ (d) YCS (e) UCS et (f) ϵ_{UCS} , en comparaison des alliages AZ91 de fonderie traités T4 (en bleu) et T6 (en vert).

La Figure 3.25 fournit des photographies type des alliages AZ91 frittés et de ceux produits par fonderie, avant et après avoir été sollicités en compression dynamique. Il est observé que l'alliage de coulée rompt en se fragmentant en gros morceaux. Cette rupture par fragmentation est également constatée pour l'ensemble des matériaux frittés, avec une intensité de fragmentation plus importante que celle que soit leur condition d'élaboration. Les fragments sont plus nombreux et de plus petites tailles.

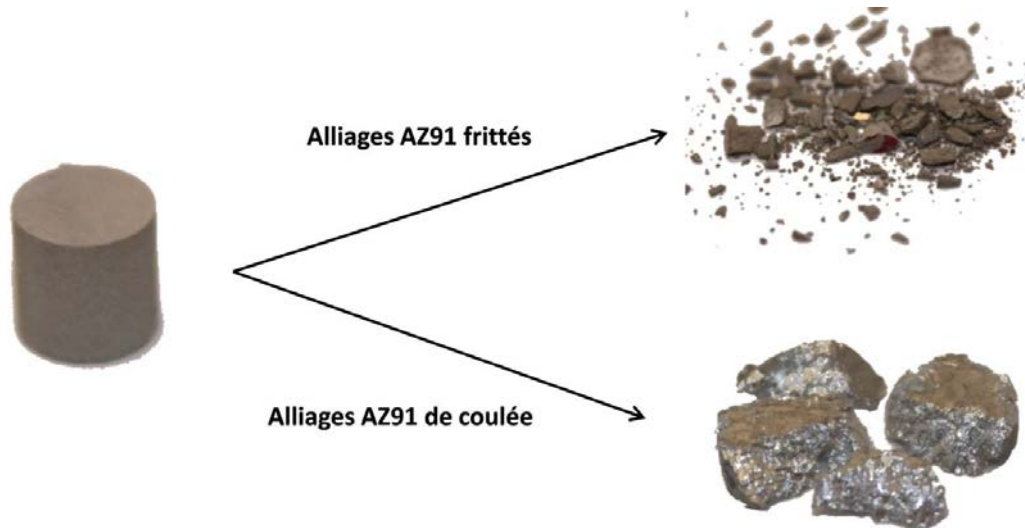


Figure 3.25 : Photographies des alliages AZ91 frittés, avant et après avoir été sollicités en compression dynamique, en comparaison des alliages AZ91 de coulée (T4 et T6) analysés.

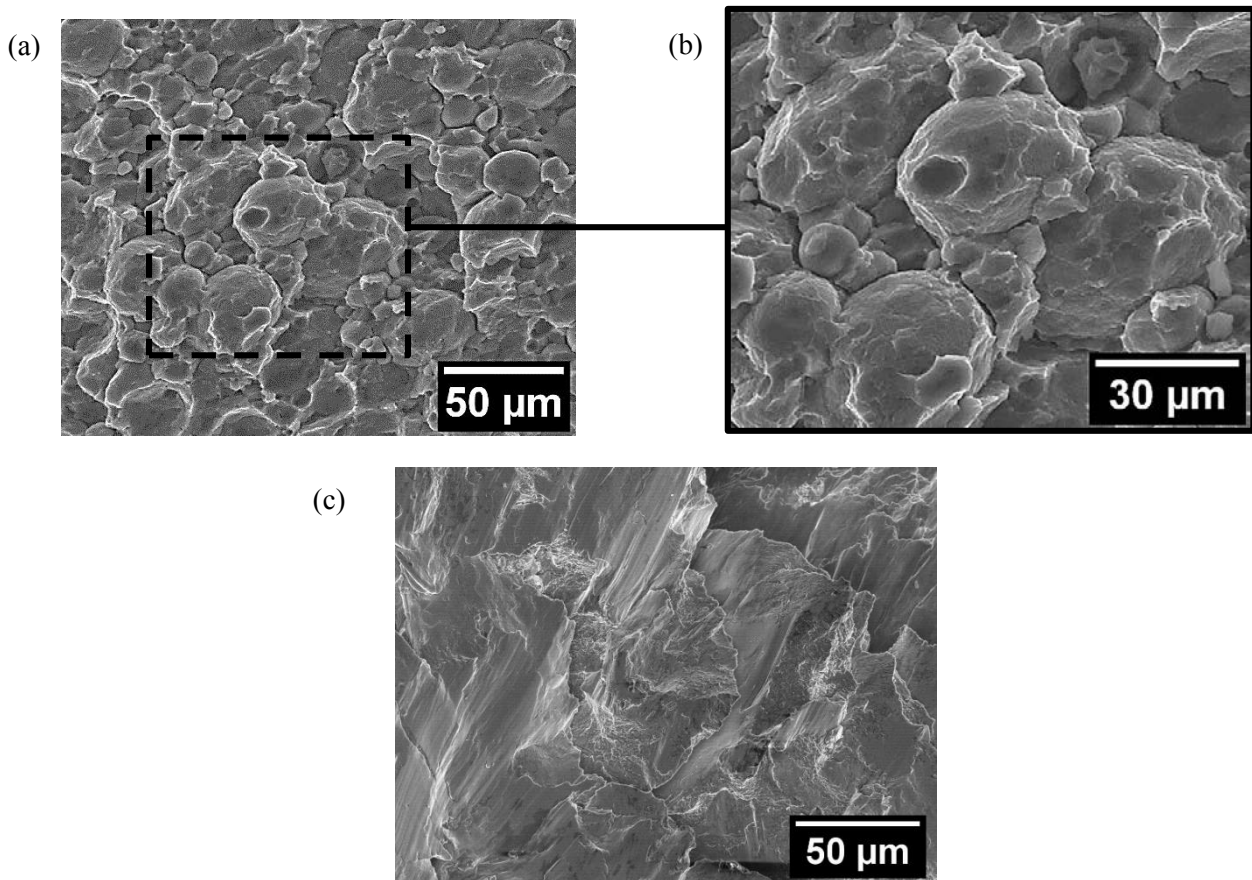


Figure 3.26 : Micrographies MEB (électrons secondaires) des faciès de rupture en compression dynamique de (a) et (b) l'alliage AZ91 fritté dans la condition P120 et de (c) l'alliage AZ91-T6 de coulée.

La Figure 3.26 présente des micrographies MEB des faciès de rupture en compression dynamique de l'alliage AZ91 fritté dans la condition P120 et de l'alliage AZ91-T6 de coulée. Elle révèle une rupture transgranulaire pour la pièce de fonderie, avec la présence de zones comportant des cupules, accompagnées de zones contenant des traces à morphologie linéaire (Figure 3.26c). Ces traces laissent penser à des vestiges de frottements, qui se seraient probablement produits entre les fragments au moment de la rupture du matériau. En comparaison de la rupture cohésive de la pièce de fonderie, l'alliage fritté P120 présente une rupture interparticulaire suivant un processus de décohéation des particules de poudre (Figures 3.26a et 3.26b). La rupture par fragmentation étant aussi prononcée pour l'ensemble des échantillons frittés, le mécanisme de rupture par décohéation semble s'appliquer à tous. Ce mécanisme de rupture va dans le sens d'une faible cohésion des matériaux frittés, suggérée dans la Partie 1.3 de ce chapitre.

Comme illustré sur les Figures 3.22a et 3.23a, la limite d'élasticité YCS des échantillons frittés suit des évolutions similaires en conditions quasi-statiques et dynamiques pour les différents paramètres d'élaboration. Elle diminue avec l'augmentation de la température (Figure 3.22a) et du temps de frittage (Figure 3.23a), et augmente avec l'ajout d'un palier de précipitation in situ (Figure 3.23a). Comme le montre les Figures 3.24a à 3.24d, la valeur de YCS en dynamique est systématiquement supérieure à sa valeur en conditions quasi-statiques. Cette tendance s'applique également pour l'alliage AZ91 de fonderie traité T6 (Figure 3.24a). La seule exception apparaît être l'alliage AZ91 traité T4, pour lequel YCS reste constante avec l'élévation de la vitesse de déformation (Figure 3.24a). En accord avec la littérature (Chapitre 3 – Partie 3.1), la limite d'élasticité des alliages AZ91 frittés possèdent une sensibilité positive à la vitesse de déformation. Cette sensibilité devient nulle pour l'alliage AZ91-T4 de fonderie. Ce dernier a la particularité de posséder une matrice sursaturée en solutés, pour laquelle un phénomène de vieillissement dynamique serait susceptible de se produire, supprimant ainsi l'effet positif de la vitesse de déformation.

Présentée dans les Figures 3.22a et 3.23a, la contrainte maximale UCS n'apparaît pas suivre les mêmes évolutions pour les deux vitesses de déformation étudiées (10^{-3} s^{-1} et 1000 s^{-1}). Celle-ci semble fortement dépendre de la microstructure de l'alliage, notamment de sa taille de grains et de sa teneur en précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$. Pour les échantillons frittés pendant 5 min entre 310°C et 380°C , UCS augmente avec la température de frittage, de manière identique pour les deux vitesses de déformation. Les valeurs en dynamique sont supérieures à celles obtenues en conditions quasi-statiques et leur écart est relativement constant, autour de 45 MPa (Figure 3.24b). Pour des temps (F30, F60) et des températures de frittage supérieures ($400 - 500^\circ\text{C}$), UCS présente une évolution en dynamique différente de celle en conditions quasi-statiques. Elle diminue de manière plus importante avec la température de frittage et augmente plus faiblement avec le temps de frittage. Dans cet intervalle de temps et de température, l'écart des valeurs de UCS en dynamique et en quasi-statique diminue progressivement à temps et à températures de frittage croissants, devenant négatif pour l'alliage fritté à 500°C (Figures 3.24b et 3.24e). Au regard de la précipitation in situ post-frittage (P60/F60), UCS diminue pour les deux vitesses de déformation avec une valeur en dynamique supérieure à celle en quasi-statique (Figures 3.23a et 3.24e). L'allongement du temps de frittage et de précipitation (P60/P120) a un effet très différent suivant la vitesse de déformation. Tandis que UCS augmente fortement en compression quasi-statique, elle diminue en compression dynamique (Figure 3.23a), possédant ainsi une valeur plus faible en dynamique (Figure 3.24e).

Pour une vitesse de déformation donnée, la contrainte UCS et la déformation ϵ_{UCS} évoluent de manières très proches avec les conditions de frittage (Figures 3.22b et 3.23b). Elles augmentent avec la température et le temps de frittage entre 310°C et 380°C , et diminuent pour les températures plus élevées et l'ajout d'une précipitation in situ. Cependant, à l'exception des échantillons frittés pendant 5 min entre 310°C et 380°C et de l'échantillon P60, ϵ_{UCS} a une valeur en dynamique inférieure à celle obtenue en conditions quasi-statiques

(Figures 3.24c et 3.24f). Cette tendance à la baisse en dynamique s'effectue en parallèle à une diminution de la capacité au durcissement H_c en dynamique (Figures 3.22c et 3.23c).

Les échantillons frittés pendant 5 min entre 310°C et 380°C possèdent une fine taille de grains, comprise entre 3 μm et 7 μm , ainsi qu'une fraction importante de petits précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ équiaxes (Chapitre 3 - Partie 1.2). D'après la littérature (Chapitre 3 – Partie 3.1), une densité élevée de joints de grains et de petits précipités favoriserait la génération de zones à fortes déformations locales. L'augmentation de l'échauffement adiabatique dans ces zones aurait pour conséquence une activation accentuée des systèmes de glissement non basaux, qui viendrait compenser, voire surmonter le phénomène d'adoucissement thermique, donnant des valeurs supérieures de UCS et de ϵ_{UCS} en compression dynamique par rapport à celles en compression quasi-statique. Avec l'augmentation de la température et du temps de frittage, les petits précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ se mettent en solution et la taille de grains augmente (Chapitre 3 - Parties 1.2 et 2.1). L'activation des systèmes de glissement non basaux deviendrait moins importante et l'adoucissement thermique s'amplifierait. En parallèle à cela, l'enrichissement progressif de la matrice de Mg en solutés favoriserait un vieillissement dynamique, qui irait dans le sens de l'adoucissement thermique. L'amplification progressive de ces deux phénomènes expliquerait la diminution des écarts de valeurs dynamiques/quasi-statiques de la contrainte UCS, ainsi que la réduction en dynamique des propriétés H_c et ϵ_{UCS} pour les échantillons F30 et F60, et pour ceux frittés au dessus de 380°C.

En introduisant un palier de précipitation in situ, le contenu en solutés de la matrice de Mg diminue. Supposé existé pour l'échantillon F60, le vieillissement dynamique s'amenuiserait pour l'échantillon P60, justifiant l'augmentation de l'écart dynamique/quasi-statique pour la contrainte UCS et la valeur supérieure en dynamique de la déformation ϵ_{UCS} . L'allongement simultané des paliers de frittage et de précipitation a pour effet d'augmenter la taille de grains et de générer une quantité importante de précipités lamellaires de grandes tailles (Chapitre 3 – Partie 2.1). Ces précipités pourraient être à l'origine de fortes hétérogénéités de déformation (Chapitre 3 – Partie 3.1), entraînant une diminution très importante de UCS, H_c et ϵ_{UCS} , au travers d'une rupture précoce de l'alliage. Outre l'échantillon SPS P120, l'alliage AZ91-T6 est également riche en précipités lamellaires $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$. Également observée, la diminution de sa déformation ϵ_{UCS} affirme l'effet nuisible des précipités lamellaires $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ sur la ductilité de l'alliage en dynamique.

L'énergie absorbée E_a^c résulte des évolutions de UCS et de ϵ_{UCS} (Chapitre 2 – Partie 3.3.3). Elle avait été observée maximale pour l'échantillon P120 en conditions quasi-statiques (Chapitre 3 – Partie 2.2) mais ne l'est plus en compression dynamique (Figure 3.23d). Sa valeur maximale est obtenue en dynamique pour la condition de frittage de 5 min à 380°C (Figure 3.22d), avec un gain de +77% par rapport à l'alliage AZ91-T6 de coulée. Outre une énergie E_a^c maximale, cette condition conduit à des propriétés optimales en compression dynamique, avec des gains relatifs de +65%, +27% et +40% en comparaison de l'alliage AZ91-T6 respectivement pour YCS, UCS et ϵ_{UCS} .

La discussion des évolutions de propriétés avec la vitesse de déformation repose sur des hypothèses microstructurales issues de la littérature. La fragmentation des échantillons frittés en compression dynamique a demandé un réajustement des méthodes de préparations métallographiques pour leur caractérisation microstructurale. En dépit de plusieurs ajustements dans la procédure de préparation, il n'a pas été possible d'obtenir des qualités de surfaces suffisantes pour caractériser par analyses MEB et EBSD la microstructure des fragments et confirmer les hypothèses formulées.

3.3 Conclusion

Sollicité en compression dynamique, l'alliage AZ91 fritté a présenté une augmentation systématique de sa limite d'élasticité avec la vitesse de déformation, en accord avec la sensibilité positive du Mg rapportée dans la littérature.

Concernant ses autres propriétés, UCS et ϵ_{UCS} ont montré une sensibilité à la vitesse de déformation fortement dépendante de sa microstructure, en particulier de sa taille de grains, de sa teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ et de la concentration en solutés de la solution solide. La présence de grains et de précipités fins a conduit à une augmentation de ces propriétés, tandis que des grains plus grossiers, associés à une teneur importante de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ lamellaires ou à une matrice de Mg riche en solutés, ont mené à leur diminution. En se référant à la littérature, cette dépendance a été supposée due à une compétition des phénomènes d'activation des systèmes de glissements non basaux et d'adoucissement thermique, tous deux générés par l'échauffement adiabatique, ainsi qu'à l'existence possible d'un phénomène de vieillissement dynamique, induit par les solutés. Ces hypothèses demandent à être vérifiées par des analyses MEB et EBSD, qui n'ont pu être réalisées.

De la dépendance microstructurale observée, il a résulté des propriétés dynamiques optimales pour l'échantillon fritté pendant 5 min à 380°C. Celles-ci sont supérieures à l'alliage AZ91-T6 de fonderie avec des gains relatifs de +65%, +27%, +40% et +77% respectivement pour YCS, UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c . Optimale en compression quasi-statique, la condition P120 a conduit à un alliage peu tenace en compression dynamique, en rapport à sa teneur importante de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ lamellaires.

Suggérée dans la Partie 1.3 de ce chapitre, la faible cohésion des alliages AZ91 frittés semble se confirmer. Sollicités en compression dynamique, les alliages AZ91 de coulée se sont fragmentés en quelques gros morceaux. En comparaison, les matériaux frittés se sont rompus en un plus grand nombre de fragments de plus petites tailles. L'observation MEB des fragments a révélé une rupture interparticulaire, indiquant une décohésion aisée des particules de poudre sous l'impact dynamique, supposant un manque de cohésion des alliages AZ91 frittés. Les essais de traction, présentés dans la Partie 4 de ce chapitre, permettront de vérifier cette hypothèse.

4 Changement d'échelle de production des alliages AZ91 frittés

Un changement d'échelle de production a été réalisé sur la condition SPS P120 (déterminée dans la Partie 2 du Chapitre 3), pour laquelle les meilleures propriétés en compression quasi-statique ont été obtenues. Le changement d'échelle consiste à passer de pièces cylindriques de diamètre 30 mm et de hauteur 7 mm (Ø30) à des cylindres de diamètre 80 mm et de hauteur 20 mm (Ø80). Il a deux principaux objectifs :

- Vérifier la reproductibilité du procédé SPS à plus grande échelle, ainsi que l'homogénéité microstructurale et mécanique de la grande pièce produite. Pour ce faire, le cylindre Ø80 a été sujet aux mêmes procédures de caractérisation que celles employées pour les pièces Ø30. Sa microstructure et ses propriétés mécaniques ont été comparées à celles du cylindre Ø30 fritté dans la même condition.
- Approfondir la caractérisation mécanique de l'alliage AZ91 fritté par des essais de traction.

4.1 Microstructure et propriétés en compression quasi-statique de la pièce Ø80 frittée dans la condition P120

4.1.1 Microstructure

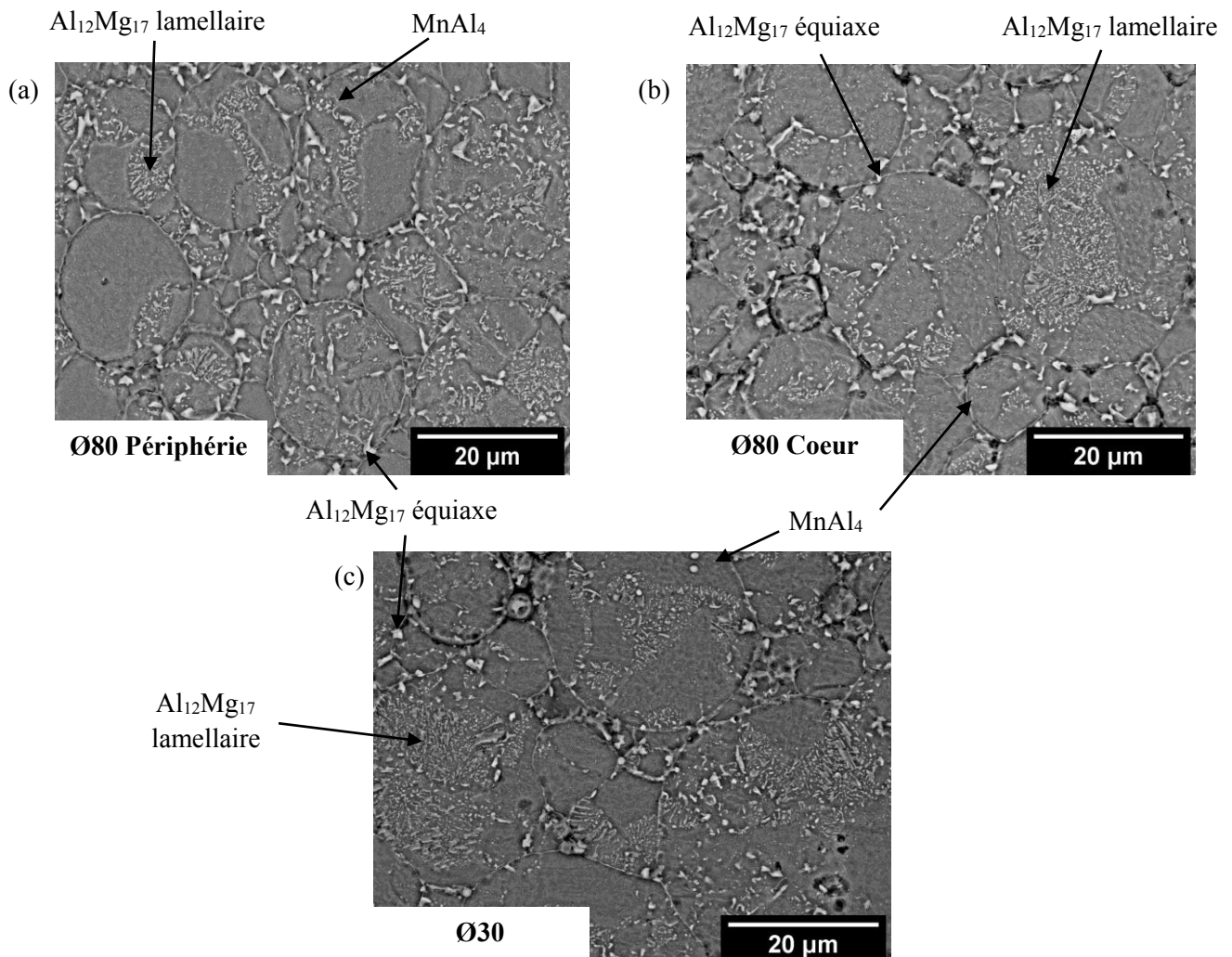


Figure 3.27 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés avec attaque chimique) de la pièce Ø80 d'alliage AZ91 frittée dans la condition P120, (a) à sa périphérie et (b) à son cœur, en comparaison de (c) cylindre Ø30 élaboré dans la même condition.

Les Figures 3.27a et 3.27b présentent des clichés MEB, illustrant respectivement la microstructure obtenue en périphérie et au cœur de la pièce Ø80 d'alliage AZ91 frittée dans la condition P120. Ces microstructures présentent des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ sous leurs deux formes, équiaxes et lamellaires, avec des tailles et des fractions semblables, ainsi qu'une distribution similaire. Des précipités $MnAl_4$ plus fins sont également identifiés. Cet ensemble microstructural, similaire pour les deux régions, l'est également avec celui de la pièce cylindrique Ø30, observé sur la Figure 3.27c.

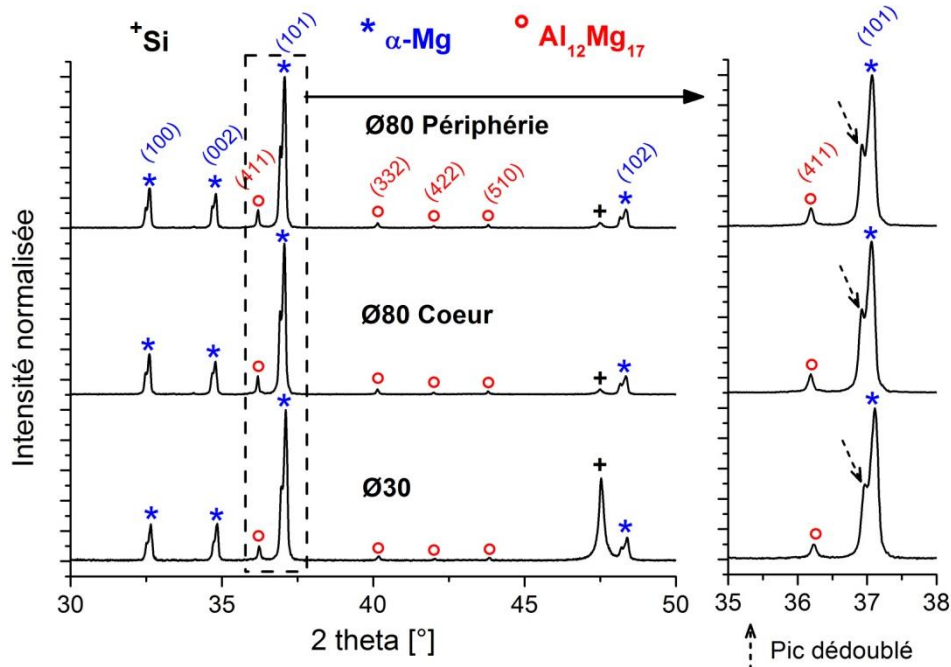


Figure 3.28 : Diffractogrammes RX de la périphérie et du cœur de la pièce Ø80 d'alliage AZ91 frittée dans la condition P120, en comparaison du diffractogramme RX du cylindre Ø30 élaboré dans la même condition.

La Figure 3.28 compare les diffractogrammes RX du cœur et de la périphérie de la pièce Ø80, avec celui de la pièce Ø30. Ces diffractogrammes apparaissent similaires. Les phases α -Mg et $Al_{12}Mg_{17}$ sont indexées avec des pics d'intensités et de morphologies proches. Il est notamment observé le dédoublement du pic (101) de la phase α -Mg, résultant de la précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$, avec une amplitude semblable pour chacun des diffractogrammes RX.

Observées qualitativement, l'homogénéité microstructurale de la pièce Ø80 et la reproductibilité du procédé SPS à plus grande échelle ont été confirmées par les analyses quantitatives effectuées par DRX et par MEB. Le Tableau 3.8 présente les tailles de grains et les fractions de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ estimées sur les deux zones de la pièce Ø80. Celles-ci sont très proches et le sont également de celles de la pièce Ø30.

| | Taille de grains [μm] | Fraction de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ [%vol.] | |
|--------------|------------------------------|---|---------------|
| | | Par DRX | Par MEB |
| Cylindre Ø30 | $7,3 \pm 0,6$ | $5,0 \pm 0,7$ | $4,6 \pm 1,4$ |
| Cylindre Ø80 | Cœur | $6,7 \pm 0,4$ | $4,7 \pm 2,0$ |
| | Périphérie | $6,6 \pm 0,6$ | $4,7 \pm 1,1$ |
| | Moyenne | $6,7 \pm 0,5$ | $4,7 \pm 1,5$ |

Tableau 3.8 : Comparaison des caractéristiques microstructurales des pièces Ø30 et Ø80 frittées dans la condition P120.

4.1.2 Dureté et propriétés en compression quasi-statique

La Figure 3.29 donne les profils de dureté Vickers, réalisés sur une tranche prélevée de la pièce cylindrique Ø80 de son centre à sa périphérie (Chapitre 2 – Partie 3.3.1). La dureté est révélée homogène dans le rayon du cylindre avec une valeur moyenne de 86 HV. Par ailleurs, la dureté est relativement constante autour de 87 HV sur une grande partie de la hauteur, puis chute légèrement au voisinage de l'extrémité haute de la pièce, pour atteindre une valeur de 84 HV. Cette différence de dureté peut provenir du chargement uni-axial du frittage SPS, qui s'effectue de bas en haut, causant des contraintes plus élevées dans la partie basse de la pièce.

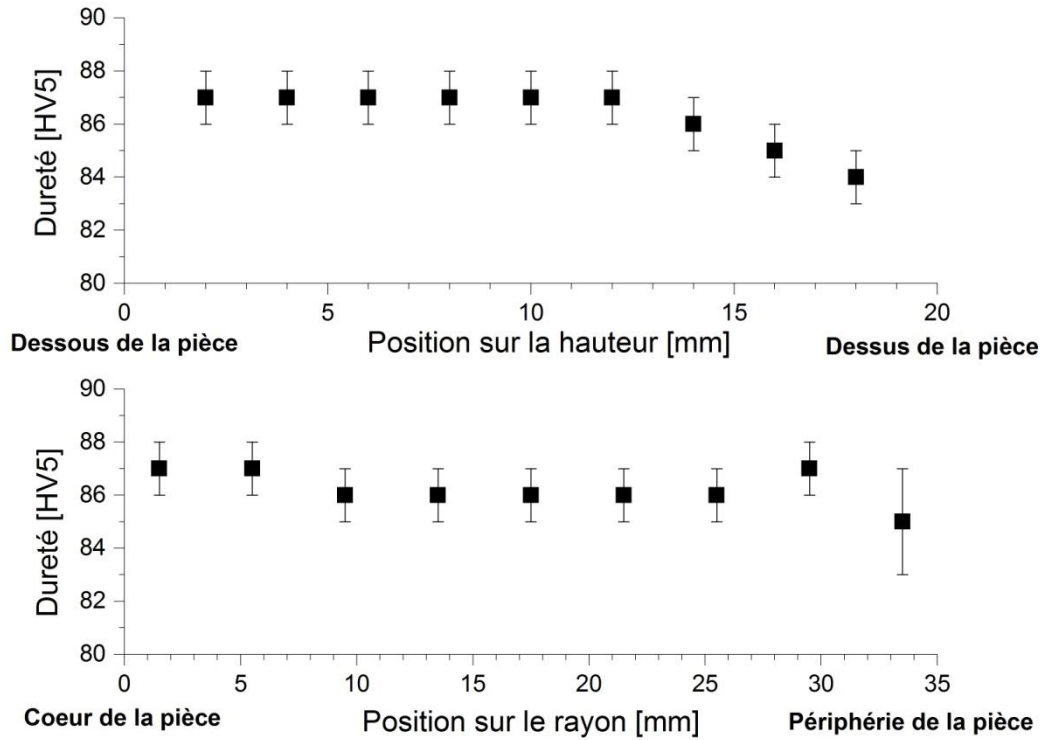


Figure 3.29 : Profils de dureté Vickers sur la hauteur et le rayon de la pièce cylindrique Ø80 frittée dans la condition P120.

| | Dureté [HV5] | Propriétés en compression quasi-statique | | | | | |
|--------------|--------------|--|-----------|-----------|----------------------|-------------|------------------------------|
| | | Nombre d'essais | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H_c | E_a^c [MJ/m ³] |
| Cylindre Ø30 | 88 ± 1 | 3 | 217 ± 5 | 374 ± 3 | 13,9 ± 0,3 | 0,72 ± 0,04 | 41,6 ± 1,2 |
| Cylindre Ø80 | 86 ± 1 | 6 | 216 ± 3 | 325 ± 4 | 11,6 ± 0,3 | 0,50 ± 0,04 | 26,2 ± 1,3 |

Tableau 3.9 : Comparaison de la dureté et des propriétés en compression quasi-statique des pièces Ø30 et Ø80 frittées dans la condition P120.

Des essais de compression quasi-statique ont été menés sur six cylindres Ø6 x 6 [mm] prélevés à différents emplacements dans le rayon et la hauteur de la pièce Ø80 (Chapitre 2 - Partie 3.3.2). Les propriétés en compression obtenues sont réunies dans le Tableau 3.9. Celles-ci ont des écart-types relativement faibles par rapport à leur valeur moyenne, suggérant des propriétés homogènes dans le volume de la pièce. Les éprouvettes de compression possèdent une hauteur supérieure à l'intervalle de hauteur sur lequel une légère chute de la

dureté a été observée dans la pièce Ø80 (Figure 3.29). Ainsi, il n'est pas surprenant que l'hétérogénéité, mise en évidence par les mesures de dureté, n'apparaisse pas sur les résultats d'essais de compression.

Présentant une taille de grains et une teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ similaires, les deux pièces Ø30 et Ø80 ont des valeurs de dureté et de limite d'élasticité YCS semblables. Concernant les autres propriétés (UCS, ϵ_{UCS} , H_c et E_a^c), les valeurs obtenues pour le cylindre Ø80 sont toutes inférieures à celles de la pièce Ø30. Cette chute des propriétés aurait pour origine une perte de cohésion dans le matériau. Le changement d'échelle implique un volume de matière plus conséquent à densifier, nécessitant un ajustement des paramètres de frittage. Parmi les ajustements possibles, un allongement du temps de frittage serait à envisager.

4.2 Comportement en traction de l'alliage AZ91 fritté dans la condition P120

Les courbes de traction obtenues pour l'alliage AZ91 fritté dans la condition P120 sont comparées sur la Figure 3.30 à celles moyennées obtenues pour les alliages AZ91 produits par coulée et traités T4 et T6. Les propriétés mécaniques extraites de ces courbes sont présentées dans le Tableau 3.10.

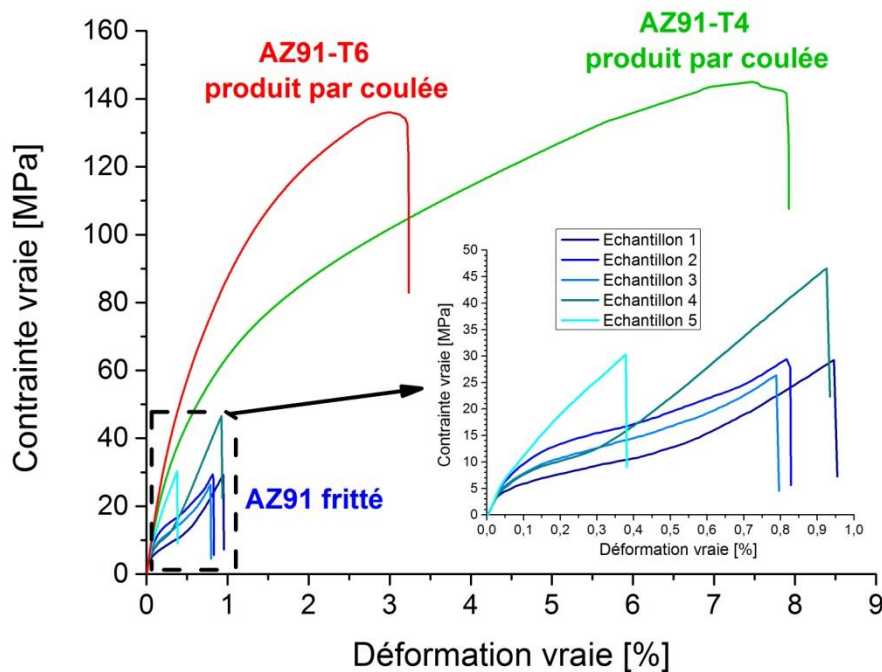


Figure 3.30 : Courbes de traction obtenues pour l'alliage AZ91 fritté à l'échelle Ø80 dans la condition P120, comparées à celles moyennées des alliages AZ91 produits par fonderie.

| | UTS [MPa] | ϵ_{UTS} [%] | E_a^t [MJ/m ³] |
|--------------------------|-----------|----------------------|------------------------------|
| AZ91 fritté – P120 (Ø80) | 32 ± 4 | 0,8 ± 0,1 | 0,13 ± 0,03 |
| AZ91-T4 de coulée | 154 ± 7 | 7,8 ± 0,6 | 8,5 ± 1,0 |
| AZ91-T6 de coulée | 139 ± 2 | 3,2 ± 0,2 | 3,2 ± 0,3 |

Tableau 3.10 : Propriétés mécaniques en traction de l'alliage AZ91 fritté à l'échelle Ø80 dans la condition P120, en comparaison de celles des alliages AZ91 produits par fonderie.

La rupture de l'alliage fritté a lieu pour une déformation et une contrainte très faibles (0,8% et 32 MPa) et très inférieures à celles des alliages AZ91 de coulée, respectivement 3,2% - 7,8% et 139 MPa - 154 MPa pour les pièces traitées T6 et T4. Conjugée à cette rupture précoce, la dispersion relativement importante des courbes de traction de l'échantillon fritté (Figure 3.30) indique une fragilité du matériau en traction.

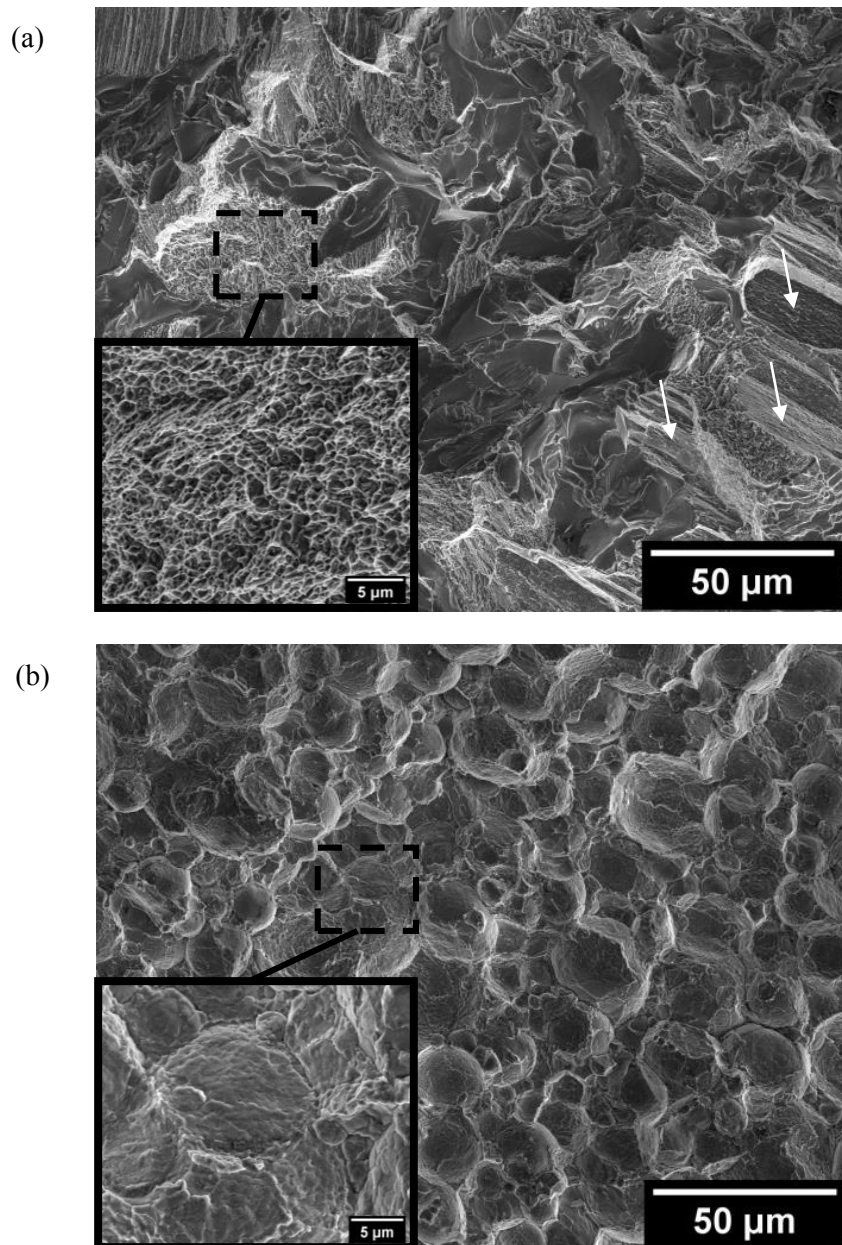


Figure 3.31 : Micrographies MEB (électrons secondaires) des faciès de rupture en traction de (a) l'alliage AZ91-T6 de coulée et de (b) l'alliage AZ91 fritté à l'échelle Ø80 dans la condition P120.

La Figure 3.31 présente le faciès de rupture de l'alliage AZ91 fritté dans la condition P120 et le compare à celui de l'alliage AZ91-T6 de fonderie. L'alliage de fonderie (Figure 3.31a) apparaît suivre un mécanisme de rupture mixte, avec la coexistence de clivages (flèches sur la Figure 3.31a) avec des zones comportant des cupules (zoom sur la Figure 3.31a). Il est connu que les microfissures s'initient généralement aux interfaces des phases α -Mg/ $Al_{12}Mg_{17}$, ainsi que le long des joints de macles [60]. Le mode de rupture mixte serait associé au fait que les macles de déformation se forment en fonction de la taille et de l'orientation des grains. Pour cette raison, la propagation des fissures le long des joints de macles ne s'est pas généralisée dans tout le

matériau et a eu lieu uniquement dans certains grains [61]. En comparaison, l'alliage AZ91 fritté présente une rupture interparticulaire (Figure 3.31b) via une décohésion des particules (zoom sur la Figure 3.31b). Celle-ci témoigne du manque de cohésion du matériau, causé par une faible liaison interparticulaire, conduisant à une rupture prématurée du matériau en traction.

4.3 Conclusion

La microstructure de la pièce cylindrique Ø80, frittée par SPS dans la condition P120, s'est révélée homogène sur une grande majorité de son volume et similaire à celle de la pièce Ø30. Des hétérogénéités microstructurales ont été mises en évidence dans la partie haute de la pièce par une légère diminution locale de la dureté. Celles-ci seraient liées à la manière dont est appliquée le chargement uni-axial dans le cycle SPS, soit du bas vers le haut.

Malgré une dureté et une limite d'élasticité YCS moyennes semblables à celles de la pièce Ø30, la réduction des propriétés en compression UCS, ϵ_{UCS} et H_c pour le cylindre Ø80 a témoigné d'une baisse de cohésion du matériau à plus grande échelle, insinuant que le volume plus important de matière à densifier requiert un ajustement des paramètres de frittage. Parmi les ajustements possibles, un allongement du temps de frittage serait susceptible d'y remédier.

Les essais de traction, permis par le changement d'échelle, ont révélé un comportement fragile du matériau fritté, causé par une faible liaison interparticulaire. Son origine est attribuée dans la littérature à la présence d'une couche d'oxyde en surface des particules de Mg (Chapitre 4 - Partie 1.1). Le Chapitre 4 aura pour objectifs de confirmer cette origine et de remédier à la faible liaison interparticulaire au travers de solutions originales faisant appel à un ajustement des paramètres de frittage SPS et à l'introduction de particules de SiC dans l'alliage.

5 Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, il a été montré que le frittage SPS, appliqué à une poudre atomisée d'alliage AZ91, permet d'obtenir des matériaux denses présentant des microstructures fines, tout en assurant le contrôle des transitions de phases se produisant dans l'alliage. Ce contrôle a été réalisé au moyen de l'ajustement des paramètres de frittage et de l'introduction d'un traitement thermique in situ post-densification.

La précipitation et la mise en solution des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ ont été maîtrisées au cours du frittage, à l'aide de la température et du temps de frittage, et cette maîtrise a été réalisée en accord avec les prédictions thermodynamiques du diagramme de phase binaire Al-Mg. En faisant obstacle au mouvement des joints de grains, le contrôle des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ a contribué à limiter la croissance des grains pendant le traitement. Ce point s'est révélé essentiel au travers de l'estimation des renforcements mécaniques de Hall-Petch et d'Orowan, montrant le rôle prépondérant de la taille de grains dans la détermination de la limite d'élasticité de l'alliage AZ91.

De ce contrôle microstructural a été émise l'idée d'incorporer un traitement de précipitation in situ à 200°C à la suite de l'étape de frittage, afin de bénéficier pleinement du potentiel mécanique de l'alliage AZ91, en combinant une taille de grains fine avec un durcissement par précipitation. En co-formant des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ équiauxes et lamellaires, ce traitement in situ s'est révélé efficace, tout en préservant la fine taille de grains obtenue après frittage.

En parallèle à ce palier de précipitation in situ, l'allongement du temps de frittage à 360°C a permis d'améliorer la cohésion de l'alliage AZ91 tout en préservant une fine taille de grains. Leur association a conduit à la mise en place d'une condition de frittage optimale (P120), pour laquelle ont été obtenues des propriétés mécaniques quasi-statiques très supérieures à l'alliage AZ91 de coulée conventionnellement vieilli (T6) : dureté (+16%), YCS (+59%), UCS (+32%), ϵ_{UCS} (+12%) et E_a^c (+52%).

Sollicité en compression dynamique, l'alliage AZ91 fritté a présenté une augmentation systématique de sa limite d'élasticité avec la vitesse de déformation, en accord avec la sensibilité positive connue du Mg. Concernant ses autres propriétés, UCS et ϵ_{UCS} ont montré une sensibilité à la vitesse de déformation fortement dépendante de sa microstructure, en particulier de sa taille de grains, de sa teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ et de la concentration en solutés de la solution solide. La présence de grains et de précipités fins a conduit à une augmentation de ces propriétés, tandis que des grains plus grossiers, associés à une teneur importante de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ lamellaires ou à une matrice de Mg riche en solutés, ont mené à leur diminution. Dans ce contexte, la condition de frittage P120 est apparue moins bonne que d'autres conditions à temps de frittage plus court et dépourvue de précipitation in situ.

Malgré de très bons résultats en compression quasi-statique, la rupture par fragmentation des alliages AZ91 frittés en compression dynamique, combinée à leur très faible tenue en traction, a mis en évidence un manque de cohésion de ces matériaux, dû à une mauvaise liaison interparticulaire. La raison de cette mauvaise liaison interparticulaire, ainsi que les solutions visant à son amélioration feront l'objet du Chapitre 4, intitulé « Amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté par SPS ».

6 Références

- [1] G. Ji, T. Grosdidier, N. Bozzolo et S. Launois, *The mechanisms of microstructure formation in a nanostructured oxide dispersion strengthened FeAl alloy obtained by spark plasma sintering*, Intermetallics, 15, 2007, pp. 108-118.
- [2] G. Straffelini, A. P. Nogueira, P. Muterlle et C. Menapace, *Spark plasma sintering and hot compression behaviour of AZ91 Mg alloy*, Materials Science and Technology, 27, 2011, pp. 1582-1587.
- [3] X. Song, X. Liu et J. Zhang, *Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 89, 2006, pp. 494-500.
- [4] A. S. M. I. H. Committee, *Grades and Alloys*, Livre "ASM Speciality Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys", A.S.M. International, 1999, pp. 12-25.
- [5] J. J. Fuentes, J. A. Rodriguez et E. J. Herrera, *Effect of Mg as sintering additive on the consolidation of mechanically alloyed Al powder*, Livre "Thermec'2003, Pts 1-5", Trans Tech Publications Ltd, 2003, pp. 4331-4336.
- [6] R. N. Lumley, T. B. Sercombe et G. M. Schaffer, *Surface oxide and the role of magnesium during the sintering of aluminum*, Metallurgical and Materials Transactions A, 30, 1999, pp. 457-463.
- [7] H. E. Friedrich et B. L. Mordike, *Chapter 5 - Magnesium Casting Alloys*, Livre "Magnesium Technology", Springer, 2006, pp. 145-218.
- [8] A. Lindemann, J. Schmidt, M. Todte et T. Zeuner, *Thermal analytical investigations of the magnesium alloys AM 60 and AZ 91 including the melting range*, Thermochimica Acta, 382, 2002, pp. 269-275.
- [9] A. S. M. I. H. Committee, *Phase Diagrams*, Livre "ASM Speciality Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys", A.S.M. International, 1999, pp. 37-43.
- [10] P. Acquier, S. Lemonnier, N. Allain-Bonnasso, A. Rusinek, T. Grosdidier et E. Barraud, *Development of the Dynamic Compaction Resistance Sintering (DCRS): A new process for powder consolidation combining electric current and dynamic loading*, Journal of Materials Processing Technology, 216, 2015, pp. 447-454.
- [11] A. S. M. I. H. Committee, *Heat Treating*, Livre "ASM Speciality Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys", A.S.M. International, 1999, pp. 78-84.
- [12] M. Chaouch, *Etude des propriétés physiques et mécaniques de mortiers et bétons calcaires*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996.
- [13] G. M. Han, Z. Q. Han, A. A. Luo et B. C. Liu, *Microstructure characteristics and effect of aging process on the mechanical properties of squeeze-cast AZ91 alloy*, Journal of Alloys and Compounds, 641, 2015, pp. 56-63.
- [14] *Elektron AZ91E*, www.magnesium-elektron.com, Consulté le 05/11/2015.
- [15] N. Tahreen, D. L. Chen, M. Nouri et D. Y. Li, *Effects of aluminum content and strain rate on strain hardening behavior of cast magnesium alloys during compression*, Materials Science and Engineering: A, 594, 2014, pp. 235-245.

- [16] M. Colombié, *Chapitre 1 - Notions de métallurgie physique*, Livre "Matériaux Métalliques", Dunod, 2000, pp. 5-96.
- [17] E. O. Hall, *The deformation and ageing of mild steel – 3. Discussion of results*, Proceedings of the Physical Society of London Section B, 64, 1951, pp. 747-753.
- [18] C. H. Cáceres, C. J. Davidson, J. R. Griffiths et C. L. Newton, *Effects of solidification rate and ageing on the microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy*, Materials Science and Engineering: A, 325, 2002, pp. 344-355.
- [19] L. Zhang, Z. Y. Cao, Y. B. Liu, G. H. Su et L. R. Cheng, *Effect of Al content on the microstructures and mechanical properties of Mg–Al alloys*, Materials Science and Engineering: A, 508, 2009, pp. 129-133.
- [20] A. Zolriasatein et A. Shokuhfar, *Homogenizing annealing heat treatment effects on the microstructure, hardness and thermal behavior of Al12Mg17 complex metallic alloy*, Materials & Design, 75, 2015, pp. 17-23.
- [21] S. Celotto et T. J. Bastow, *Study of precipitation in aged binary Mg–Al and ternary Mg–Al–Zn alloys using 27Al NMR spectroscopy*, Acta Materialia, 49, 2001, pp. 41-51.
- [22] J. B. Clark, *Age hardening in a Mg-9 wt.% Al alloy*, Acta Metallurgica, 16, 1968, pp. 141-152.
- [23] B. Cao, S. P. Joshi et K. T. Ramesh, *Strengthening mechanisms in cryomilled ultrafine-grained aluminum alloy at quasi-static and dynamic rates of loading*, Scripta Materialia, 60, 2009, pp. 619-622.
- [24] M. Kunst, A. Fischersworing-Bunk, G. L'Esperance, P. Plamondon et U. Glatzel, *Microstructure and dislocation analysis after creep deformation of die-cast Mg–Al–Sr (AJ) alloy*, Materials Science and Engineering: A, 510–511, 2009, pp. 387-392.
- [25] C. L. Mendis, *Chapter 4 - Understanding precipitation processes in magnesium alloys*, Livre "Fundamentals of magnesium alloy metallurgy", Woodhead Publishing, 2013, pp. 125-151.
- [26] J. F. Nie, *Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 43, 2012, pp. 3891-3939.
- [27] C. H. Cáceres, G. Mann et J. R. Griffiths, *Grain Size Hardening in Mg and Mg-Zn Solid Solutions*, Metallurgical and Materials Transactions A, 42, 2011, pp. 1950-1959.
- [28] C. R. Hutchinson, J. F. Nie et S. Gorsse, *Modeling the precipitation processes and strengthening mechanisms in a Mg-Al-(Zn) AZ91 alloy*, Metallurgical and Materials Transactions A, 36, 2005, pp. 2093-2105.
- [29] A. S. M. I. H. Committee, *Properties of Unalloyed Magnesium*, Livre "Magnesium and Magnesium Alloys", A.S.M. International, 1999, pp. 7-11.
- [30] A. A. Kaya, *Chapter 2 - Physical metallurgy of magnesium*, Livre "Fundamentals of magnesium alloy metallurgy", Woodhead Publishing, 2013, pp. 33-84.
- [31] J. F. Nie, *Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys*, Scripta Materialia, 48, 2003, pp. 1009-1015.

- [32] B. Bhattacharya et M. Niewczas, *Work-hardening behaviour of Mg single crystals oriented for basal slip*, Philosophical Magazine, 91, 2011, pp. 2227-2247.
- [33] 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, 60, 2012, pp. 218-228.
- [34] G. Neite, K. Kubota, K. Higashi et F. Hehmann, *Chapter 4 - Magnesium-Based Alloys*, Livre "Structure and Properties of Nonferrous Alloys", VCH, 1996, pp. 113-212.
- [35] R. W. Armstrong, *60 Years of Hall-Petch: Past to Present Nano-Scale Connections*, Materials Transactions, 55, 2014, pp. 2-12.
- [36] K. Kubota, M. Mabuchi et K. Higashi, *Review Processing and mechanical properties of fine-grained magnesium alloys*, Journal of Materials Science, 34, 1999, pp. 2255-2262.
- [37] H. B. Chen et B. Yang, *Effect of Precipitations on Microstructures and Mechanical Properties of Nanostructured Al-Zn-Mg-Cu Alloy*, Materials Transactions, 49, 2008, pp. 2912-2915.
- [38] R. W. Cooke, N. P. Kraus et D. P. Bishop, *Spark plasma sintering of aluminum powders prealloyed with scandium additions*, Materials Science and Engineering: A, 657, 2016, pp. 71-81.
- [39] S. Rudinsky, P. Hendrickx, D. P. Bishop et M. Brochu, *Spark plasma sintering and age hardening of an Al-Zn-Mg alloy powder blend*, Materials Science and Engineering: A, 650, 2016, pp. 129-138.
- [40] R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti et G. C. Cao, *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering*, Materials Science & Engineering R-Reports, 63, 2009, pp. 127-287.
- [41] D. Duly, J. P. Simon et Y. Brechet, *On the competition between continuous and discontinuous precipitations in binary Mg-Al alloys*, Acta Metallurgica et Materialia, 43, 1995, pp. 101-106.
- [42] A. Rusinek, *Modélisation thermoviscoplastique d'une nuance de tôle d'acier aux grandes vitesses de déformation*, Thèse de doctorat, Université de Metz, 2000.
- [43] M. Macaulay, *Chapter 3 - Plasticity*, Livre "Introduction to impact engineering", Springer, 1987, pp. 41-58.
- [44] R. J. Clifton, *Response of materials under dynamic loading*, International Journal of Solids and Structures, 37, 2000, pp. 105-113.
- [45] A. Marchand et J. Duffy, *An experimental study of the formation process of adiabatic shear bands in a structural steel*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 36, 1988, pp. 251-283.
- [46] S. P. Timothy, *The structure of adiabatic shear bands in metals: A critical review*, Acta Metallurgica, 35, 1987, pp. 301-306.
- [47] S. M. Walley, *Shear Localization: A Historical Overview*, Metallurgical and Materials Transactions A, 38, 2007, pp. 2629-2654.
- [48] W.-S. Lee et C.-Y. Liu, *The effects of temperature and strain rate on the dynamic flow behaviour of different steels*, Materials Science and Engineering: A, 426, 2006, pp. 101-113.

- [49] J. Klepaczko, *Strain rate history effects for polycrystalline aluminium and theory of intersections*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 16, 1968, pp. 255-266.
- [50] S. K. Samanta, *Dynamic deformation of aluminium and copper at elevated temperatures*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 19, 1971, pp. 117-135.
- [51] A. Mishra, M. Martin, N. N. Thadhani, B. K. Kad, E. A. Kenik et M. A. Meyers, *High-strain-rate response of ultra-fine-grained copper*, Acta Materialia, 56, 2008, pp. 2770-2783.
- [52] G. S. Rao, V. M. J. Sharma, S. G. S. Raman, M. Amruth, P. R. Narayanan, S. C. Sharma et P. V. VenkitaKrishnan, *Effects of temperature and strain rate on tensile properties of Cu-Cr-Zr-Ti Alloy*, Materials Science and Engineering: A, 668, 2016, pp. 97-104.
- [53] H. Asgari, A. G. Odeshi, J. A. Szpunar, L. J. Zeng et E. Olsson, *Grain size dependence of dynamic mechanical behavior of AZ31B magnesium alloy sheet under compressive shock loading*, Materials Characterization, 106, 2015, pp. 359-367.
- [54] D. R. Chichili, K. T. Ramesh et K. J. Hemker, *The high-strain-rate response of alpha-titanium: experiments, deformation mechanisms and modeling*, Acta Materialia, 46, 1998, pp. 1025-1043.
- [55] S. G. Song et G. T. Gray, *Influence of temperature and strain rate on slip and twinning behavior of zr*, Metallurgical and Materials Transactions A, 26, 1995, pp. 2665-2675.
- [56] H. Asgari, J. A. Szpunar, A. G. Odeshi, L. J. Zeng et E. Olsson, *Effect of grain size on high strain rate deformation of rolled Mg-4Y-3RE alloy in compression*, Materials Science and Engineering: A, 633, 2015, pp. 92-102.
- [57] B. Li, S. Joshi, K. Azevedo, E. Ma, K. T. Ramesh, R. B. Figueiredo et T. G. Langdon, *Dynamic testing at high strain rates of an ultrafine-grained magnesium alloy processed by ECAP*, Materials Science and Engineering A, 517, 2009, pp. 24-29.
- [58] A. H. Cottrell et B. A. Bilby, *Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron*, Proceedings of the Physical Society of London Section A, 62, 1949, pp. 49-62.
- [59] R. C. Picu, *A mechanism for the negative strain-rate sensitivity of dilute solid solutions*, Acta Materialia, 52, 2004, pp. 3447-3458.
- [60] S. Lee, S. H. Lee et D. H. Kim, *Effect of Y, Sr, and Nd additions on the microstructure and microfracture mechanism of squeeze-cast AZ91-X magnesium alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 29, 1998, pp. 1221-1235.
- [61] M. Gzyl, R. Pesci, A. Rosochowski, S. Boczkal et L. Olejnik, *In situ analysis of the influence of twinning on the strain hardening rate and fracture mechanism in AZ31B magnesium alloy*, Journal of Materials Science, 50, 2015, pp. 2532-2543.

Chapitre 4 : Amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté

Ce chapitre porte sur l'amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté, pour lequel un manque de cohésion a été mis en évidence dans le Chapitre 3, au travers d'une rupture par fragmentation des échantillons frittés après compression dynamique et de leur rupture prématurée en traction. D'après l'observation des faciès de rupture des éprouvettes de traction, ce manque de cohésion serait dû à une faible liaison interparticulaire des particules de Mg après frittage. Déjà observée dans la littérature, cette faible liaison interparticulaire aurait pour origine la couche d'oxyde en périphérie des particules de Mg (Chapitre 4 – Partie 1.1).

Les objectifs du Chapitre 4 sont de confirmer l'origine de cette faible liaison interparticulaire et de formuler des solutions permettant d'y remédier, notamment par l'ajustement des paramètres de frittage SPS. Le chapitre sera composé de trois parties :

- La première partie fait un bilan bibliographique relatif au manque de cohésion des composants base Mg fritté. Dans un premier temps, la couche d'oxyde en surface des particules de Mg est discutée comme origine de ce manque de cohésion et vérifiée à l'aide de résultats expérimentaux. Dans un second temps, sont présentées les principales solutions, rapportées dans la littérature, pour remédier à ce problème de cohésion. Les solutions sont décrites et mises en perspective par rapport aux contraintes et aux objectifs du sujet de thèse.

A partir des solutions rapportées dans la littérature, deux voies originales d'amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté ont été pensées et étudiées.

- La seconde partie porte sur la première des deux voies, qui vise à initier des ruptures ponctuelles de la couche d'oxyde en surface des particules de Mg. Cette voie fait appel à l'application d'une forte pression quasi-statique pendant le frittage SPS et à l'ajout de particules de SiC.
- La troisième partie présente la seconde voie d'amélioration, reposant sur l'établissement d'un frittage en phase liquide de l'alliage AZ91, généré à partir de fusions partielles de phases secondaires.

L'impact des deux voies proposées sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 a été étudié. Pour chacune des voies, les travaux ont abouti à un changement d'échelle, par la production de pièces cylindriques Ø80 x 20 [mm]. Ce changement d'échelle a permis entre autre de vérifier l'efficacité de ces solutions sur l'amélioration de la cohésion des matériaux frittés, par le biais d'essais de traction quasi-statique.

Afin d'apprécier les améliorations apportées par les deux voies en termes de propriétés mécaniques, les matériaux frittés dans ce chapitre seront comparés aux alliages AZ91 de fonderie traités, mais également aux meilleurs échantillons obtenus dans le Chapitre 3.

1 Manque de cohésion des alliages de Mg frittés

1.1 Cause potentielle

Dans les cinq dernières décennies, le frittage du Mg et de ses composants a fait l'objet d'un certain nombre d'études, et celles-ci [1-5] ont montré une densification limitée des particules de Mg, causée par la présence d'une couche d'oxyde en surface. Cette couche d'oxyde limiterait le contact entre les particules et ferait obstacle à la diffusion, conduisant à une formation restreinte de cous de frittage [2, 4] et in fine, à une faible liaison interparticulaire. Afin de vérifier que le même phénomène s'applique au frittage SPS de la poudre d'alliage AZ91 considérée dans ces travaux, une cartographie EDS a été effectuée sur une micrographie MEB

d'une population de particules contenues dans l'alliage AZ91, élaboré dans la condition P120 (Chapitre 3 – Partie 2). La Figure 4.1 présente les résultats de la cartographie EDS. L'oxygène, représenté en jaune, est fortement concentré en périphérie des particules, confirmant la présence d'oxydes à leur interface. Ce résultat est en accord avec la littérature et vient confirmer que la couche d'oxyde, présente à la surface des particules, est certainement la cause du manque de cohésion de l'alliage AZ91 fritté.

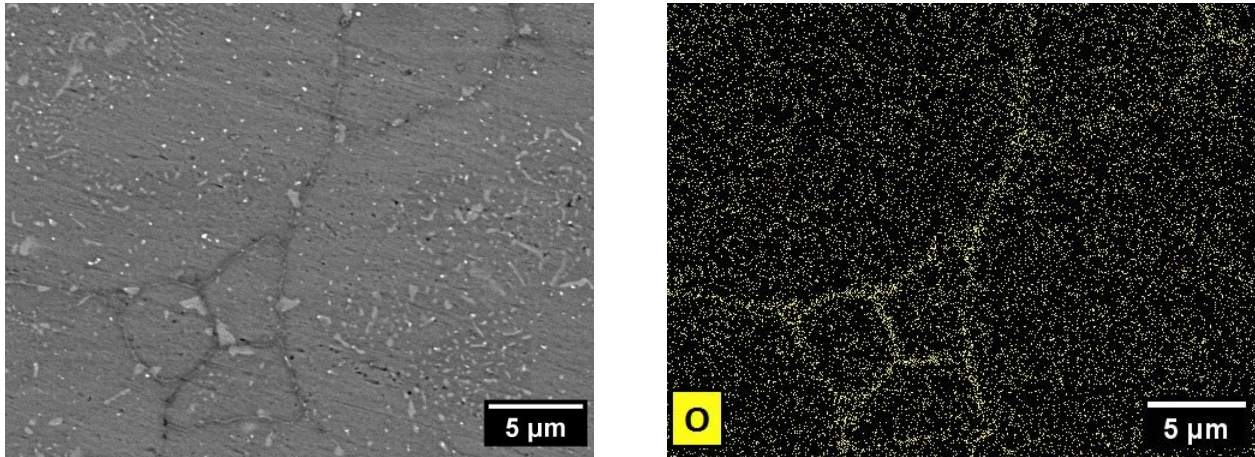


Figure 4.1 : (a) Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) et (b) cartographie EDS d'une population de particules de l'alliage AZ91 fritté dans la condition P120.

1.2 Solutions expérimentées dans la littérature

Pour essayer de rompre ou de résorber la couche d'oxyde à la surface des particules de Mg, plusieurs moyens ont été expérimentés dans la littérature. En fonction du mécanisme sur lesquels ils reposent, ces moyens peuvent être classés en trois catégories [2] :

1.2.1 *Réduction de la couche d'oxyde par une réaction chimique*

Une quantité de poudre de métal moins noble que le Mg, non oxydée en surface, est mélangée avec la poudre de Mg [1, 4, 6]. Pendant le frittage, le métal réduit la couche d'oxyde à la surface des particules de Mg, en formant son propre oxyde plus stable. Même si la quantité d'oxyde reste la même, la réduction de la couche superficielle d'oxyde de Mg crée un chemin de diffusion, permettant la formation de cous de frittage entre les particules. Tandis que le Mg est employé comme agent réducteur pour le frittage de l'Al [6, 7], le calcium et l'yttrium se sont avérés efficaces pour réduire la couche d'oxyde des particules de Mg et améliorer ainsi leur densification [1, 2, 4].

Dans son travail de thèse, Burke [2] a mis en évidence la réduction de la couche d'oxyde de Mg par le Ca et l'Y. Pour ce faire, il a analysé la composition chimique de la couche d'oxyde avant et après le frittage naturel du Mg, auquel a été ajouté le Ca seul et l'Y seul. Avant le frittage, la couche d'oxyde a été observée continue et principalement composée d'oxydes, d'hydroxydes et de carbonates de Mg. Suite au frittage avec l'ajout de Ca, la couche d'oxyde est devenue discontinue et des oxydes de Ca sont venus remplacer une partie des oxydes de Mg. L'ajout de Y a eu un tout autre effet. Après le frittage du mélange Mg-Y, il a été constaté une disparition totale des carbonates et des hydroxydes de Mg en surface des particules.

Les principales limitations de cette méthode se situent dans le besoin d'avoir une poudre de métal moins noble que le Mg, dépourvue de couche d'oxyde. Cette nécessité implique un contrôle extrêmement fin des conditions atmosphériques, dans lesquelles la poudre va transiter de son lieu de fabrication à l'équipement de frittage, où elle sera ajoutée au Mg. De plus, l'état non ou faiblement oxydé de cette poudre est susceptible de produire

des réactions d'oxydation vives et requiert par conséquent l'établissement de mesures et de dispositifs de sécurité particuliers. Les équipements utilisés dans ces travaux de thèse n'étant pas adaptés pour répondre à ces besoins, il a été décidé de ne pas envisager ce type de solution.

1.2.2 Formation d'une phase liquide pendant le frittage

Le frittage en phase liquide constitue un autre moyen d'améliorer la densification des poudres de Mg. Le liquide, formé pendant le frittage, mouillerait la surface des particules, se propagerait dans la porosité de la couche d'oxyde et agirait comme un pont de diffusion entre les particules [2].

Outre leur pouvoir réducteur, les éléments Ca et Y ont la particularité de former une phase liquide avec le Mg pendant le frittage [1, 2, 4]. C'est le cas également de l'étain. En réalisant un frittage naturel d'un mélange de Mg - 5% Sn à une température supérieure à celle de fusion de Sn, Burke [2] a montré une amélioration de la densification du Mg, passant de 81% à 86% de densité relative. Il a attribué cette amélioration à la formation d'une phase liquide pendant le frittage, résultant de la fusion de Sn. Cette fusion a été mise en évidence par la présence de phases riches en Sn dans la microstructure de l'échantillon fritté. Ces phases seraient issues de la solidification du liquide se formant pendant le frittage.

L'établissement d'un frittage en phase liquide, par l'utilisation des éléments Ca ou Y, requiert une température de frittage supérieure à 500°C, qui ne permet pas de préserver une taille de grains suffisamment fine (Chapitre 3 – Partie 1.2). Par ailleurs, le Sn présente une résistance mécanique relativement faible. Son ajout viendrait réduire la résistance mécanique du Mg, ce qui n'est pas envisageable pour les applications d'allègement de structures et de protection balistique visées. Par conséquent, le frittage en phase liquide, tel qu'il a été expérimenté par Burke [2], ne peut être envisagé dans ces travaux de thèse. Un frittage en phase liquide, évitant ces inconvénients, sera proposé et étudié dans la Partie 3 de ce chapitre.

1.2.3 Rupture mécanique de la couche d'oxyde

La couche d'oxyde peut être rompue mécaniquement avant le frittage. Sa rupture est généralement réalisée par broyage mécanique à haute énergie (« High Energy Ball Milling » (HEBM)) [5, 8-10] ou par l'application d'une déformation sévère des particules [11]. Pour être efficaces, ces opérations de pré-déformation nécessitent que les étapes suivantes de manipulation de la poudre soient effectuées sous atmosphère inerte, jusqu'à sa consolidation. Ce sont donc des techniques relativement lourdes à mettre en œuvre et onéreuses.

1.2.4 Combinaison des catégories de solutions

Afin de favoriser l'obtention de composants de Mg denses et cohésifs, les trois types de méthodes peuvent être combinés et associés à des traitements post-frittages [9, 12-14], telle qu'une extrusion à chaud [15, 16] ou une opération de laminage [2]. Cette combinaison implique une multiplication d'étapes intermédiaires qui élève le coût total du procédé de production.

Les deux approches considérées dans la suite de ce chapitre traitent de solutions originales, inspirées des méthodes expérimentées dans la littérature, pour améliorer la cohésion de l'alliage AZ91 fritté par SPS. La première sera abordée suivant trois stratégies qui viseront à rompre mécaniquement la couche d'oxyde en surface des particules. La seconde approche cherchera à induire un frittage en phase liquide.

2 Rupture de la couche d'oxyde par action mécanique

Trois approches ont été envisagées pour induire la rupture mécanique de la couche d'oxyde pendant le frittage :

- L'utilisation du dispositif DCRS (Annexe 2) qui permet d'induire des impacts dynamiques à grandes vitesses tout en assurant un cycle de frittage de type SPS. Effectués pendant les premiers stades du cycle de frittage, les impacts dynamiques permettraient la rupture de la couche d'oxyde et apporteraient une énergie supplémentaire favorisant la consolidation du matériau.
- L'application d'une forte pression quasi-statique pendant le cycle de frittage.
- L'application d'une forte pression quasi-statique pendant le frittage combinée à l'ajout préalable de particules de SiC. Plus dures que l'alliage AZ91 et de formes irrégulières (Chapitre 2 – Partie 1.2.1), ces particules pourraient indenter la couche d'oxyde et y créer un chemin de diffusion.

Malheureusement, les premiers essais de frittage avec impacts dynamiques ont révélé un défaut de reproductibilité, qui, combiné à une échelle de production limitée (pièces cylindriques de diamètre 12 mm), a conduit à l'arrêt de l'étude.

Ainsi, la Partie 2 de ce chapitre est focalisée sur les deux approches utilisant de fortes pressions quasi-statiques pendant le frittage. Elle est constituée de trois sections :

- La Section 2.1 porte sur l'effet de l'augmentation de la pression de frittage et de l'ajout de particules de SiC sur la microstructure de l'alliage AZ91 et ses propriétés en compression quasi-statique. Elle vise à vérifier l'objectif d'améliorer la cohésion de l'alliage fritté par la rupture de la couche d'oxyde. Il sera révélé qu'une forte pression de frittage, combinée à l'ajout de SiC, permet d'accroître la cohésion du matériau, mais par un mécanisme autre que la rupture de la couche d'oxyde.
- La Section 2.2 traite du changement d'échelle de production du matériau composite de cohésion améliorée, passant de pièces Ø30 à des pièces Ø80. Sa cohésion accrue sera vérifiée au moyen d'essais de compression dynamique et d'essais de traction quasi-statique.
- La Section 2.3 porte sur l'amélioration des propriétés mécaniques de ce composite en bénéficiant du durcissement mécanique par précipitation de l'alliage AZ91. Introduite dans la Partie 2 du Chapitre 3, une précipitation in situ sera ainsi appliquée à la suite de son frittage. Ses conséquences microstructurales et mécaniques seront étudiées sur le composite.

2.1 Effet de l'augmentation de la pression de frittage et de l'ajout de particules de SiC

Explicité dans la Partie 2.1 du Chapitre 2, l'application d'une forte pression de frittage a nécessité un changement de nature d'outillage SPS (spacers, matrice et pistons), pour lui permettre de soutenir les contraintes élevées induites ; l'outillage en graphite n'étant pas assez résistant. L'utilisation du nouvel outillage a permis le frittage SPS de pièces cylindriques Ø30 sous une pression de 230 MPa. Le cycle thermique s'est composé d'une rampe de montée de 20°C/min jusqu'à une température de frittage de 360°C, maintenue pendant une durée de 5 min et suivie d'un refroidissement non contrôlé. Ces paramètres correspondent à la condition F5, expérimentée dans la Partie 2 du Chapitre 3. Cette condition de frittage a été préférée à la condition P120 pour deux raisons :

- Eviter une présence élevée de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ et donc une perte de ductilité de l'alliage AZ91 [17-19]. C'est pourquoi, le palier de précipitation in situ a été volontairement retiré.
- Déceler de façon plus notable l'amélioration de la cohésion au travers d'un faible temps de frittage.

Le Tableau 4.1 présente les conditions de frittage considérées avec leur dénomination respective. L'échantillon « Ref » désigne l'alliage AZ91 fritté sous la pression de référence de 60 MPa (utilisée dans le Chapitre 3). Cet échantillon correspond à l'échantillon F5 du Chapitre 3, élaboré avec le nouvel outillage. L'échantillon « HP » correspond à l'alliage AZ91 obtenu sous une pression de frittage de 230 MPa. Enfin, l'échantillon « HP-SiC » est un composite 95%*m* AZ91 - 5%*m* SiC, élaboré également sous 230 MPa. La fraction de particules de SiC a été choisie à 5%*m* car celle-ci permet d'obtenir une microstructure dense, quasiment dépourvue d'agglomérats, conduisant à une amélioration globale des propriétés mécaniques en compression (Chapitre 5).

| Nom de la condition | Composition | Pression de frittage | Montée en température | Température de frittage | Temps de frittage |
|---------------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|
| Ref | 100% AZ91 | 60 MPa | 20°C/min | 360°C | 5 min |
| HP | 100% AZ91 | 230 MPa | 20°C/min | 360°C | 5 min |
| HP-SiC | 95% <i>m</i> AZ91 + 5% <i>m</i> SiC | 230 MPa | 20°C/min | 360°C | 5 min |

Tableau 4.1 : Conditions de frittage SPS considérées dans l'étude visant la rupture de la couche d'oxyde.

2.1.1 Microstructure des pièces frittées

Les pièces résultantes des différentes conditions de frittage ont présenté une densité relative de 100-101%, conformément aux pièces frittées dans le Chapitre 3. Ces valeurs de densité montrent que l'ajout de particules de SiC à un taux de 5%*m* n'affecte pas la densification de l'alliage. Ce point sera davantage étudié dans la Partie 1 du Chapitre 5.

Les micrographies MEB de la Figure 4.2 montrent que la couche d'oxyde autour des particules d'alliage AZ91 est continue pour l'échantillon Ref (Figure 4.2a) et le reste pour l'échantillon HP (Figure 4.2b). Ajoutées à l'alliage AZ91, les particules de SiC sont distribuées autour des particules métalliques (Figure 4.2c). Alors que la couche d'oxyde semble rester continue en périphérie des particules de Mg dépourvues de particules de SiC à leur voisinage (Figure 4.2d), des discontinuités locales dans la couche d'oxyde sont observées à proximité du SiC (Figure 4.2e). A ces discontinuités, les particules de Mg apparaissent se rejoindre en formant des ponts interparticulaires (Figure 4.2e).

Sur la Figure 4.3 sont réunis les diffractogrammes RX des trois échantillons frittés avec celui de l'échantillon F5 étudié dans la Partie 2 du Chapitre 3. Les profils des alliages AZ91 frittés (F5, Ref et HP) se composent des mêmes familles de pics α -Mg et $Al_{12}Mg_{17}$. En plus de ces deux familles de pics, des pics additionnels de SiC ont été identifiés dans le composite HP-SiC. L'absence d'autres pics de diffraction suggère une absence de réaction chimique entre le SiC et le métal.

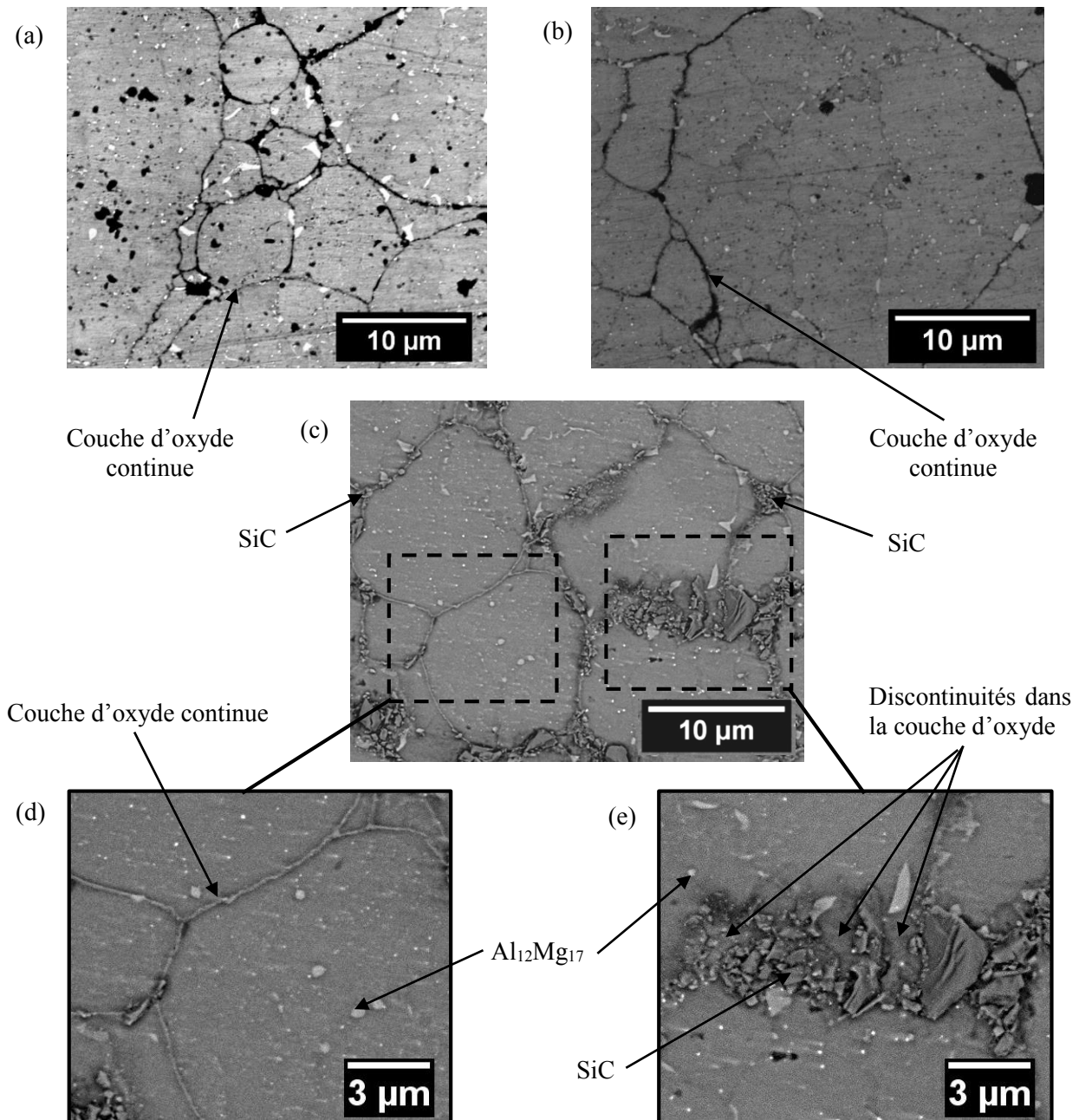


Figure 4.2 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons (a) Ref, (b) HP, (c), (d) et (e) HP-SiC.

La comparaison du diffractogramme RX de l'échantillon Ref avec celui de l'échantillon F5 nous informe sur l'impact microstructural induit par le changement de nature d'outillage SPS. Un faible élargissement des pics α -Mg est observé pour l'échantillon Ref (zoom à droite de la Figure 4.3). Celui-ci est probablement relatif à un mécanisme de chauffe légèrement différent, à l'origine de petites variations entre les deux matériaux dans la composition de leur solution solide. En effet, une étude préalable a été réalisée sur l'influence du changement de nature d'outillage SPS sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 fritté. Celle-ci a montré que les deux nuances d'outillage, utilisées dans ces travaux de thèse, conduisaient à des matériaux de microstructures et de propriétés mécaniques très similaires.

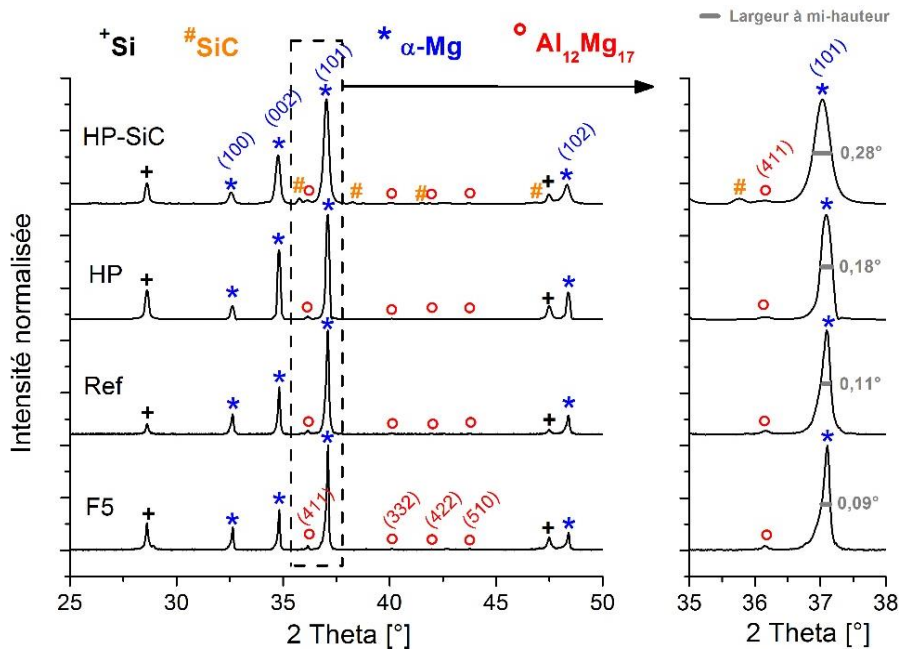


Figure 4.3 : Diffractogrammes RX des échantillons F5, Ref, HP et HP-SiC.

L'augmentation de la pression de frittage de 60 MPa (Ref) à 230 MPa (HP) induit un élargissement des pics de diffraction. Celui-ci est mis en évidence sur le zoom à droite de la Figure 4.3, avec une largeur à mi-hauteur du pic α -Mg (101) passant de 0,11° à 0,18°. L'élargissement des pics devient plus marqué pour l'échantillon HP-SiC, la largeur à mi-hauteur du pic α -Mg (101) atteignant 0,28°.

La largeur d'un pic de diffraction résulte de la combinaison de trois caractéristiques de la phase indexée [20] :

- La taille de ses cristallites.
- Son gradient de composition chimique, large ou étroit.
- Son état de contrainte, s'il est uniforme ou non.

Les résultats du Chapitre 3 ont permis de montrer que le frittage SPS à 360°C conduisait à l'obtention d'une solution solide de Mg de composition homogène, éliminant le gradient de composition comme cause de l'élargissement des pics α -Mg.

Les micrographies MEB, illustrées sur la Figure 4.4, comparent la microstructure de l'alliage AZ91 des échantillons frittés Ref, HP et HP-SiC. Elles révèlent la présence de fortes hétérogénéités microstructurales dans les matériaux HP (Figure 4.4b) et HP-SiC (Figure 4.4d) par rapport l'échantillon Ref (Figure 4.4a). Ces hétérogénéités se caractérisent par la présence de zones à microstructures plus fines, désignées respectivement 1 et 2 sur les Figures 4.4b et 4.4d. La zone 1, observée dans l'échantillon HP, semble correspondre à une région (cerclée en rouge) d'une particule de poudre de forme fortement irrégulière. Elle contient des domaines α -Mg et des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ de tailles inférieures en comparaison du reste de l'alliage (Figures 4.4c). De très petits précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ décorent les jonctions de ces petits domaines α -Mg. La zone 2 (cerclée en rouge), observée dans l'échantillon HP-SiC, est localisée entre des particules de poudre de Mg et à proximité de particules de SiC (Figure 4.4d). Elle se compose de grains α -Mg également de taille inférieure par rapport au reste de l'alliage. Ces petits grains apparaissent alignés dans la continuité des gros grains à leur contact (Figure 4.4e), suggérant un phénomène de croissance épitaxiale. A proximité des petits grains se trouvent des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (Figure 4.4e), qui possèdent une taille plus importante que celle des autres précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ dans le reste de l'alliage.

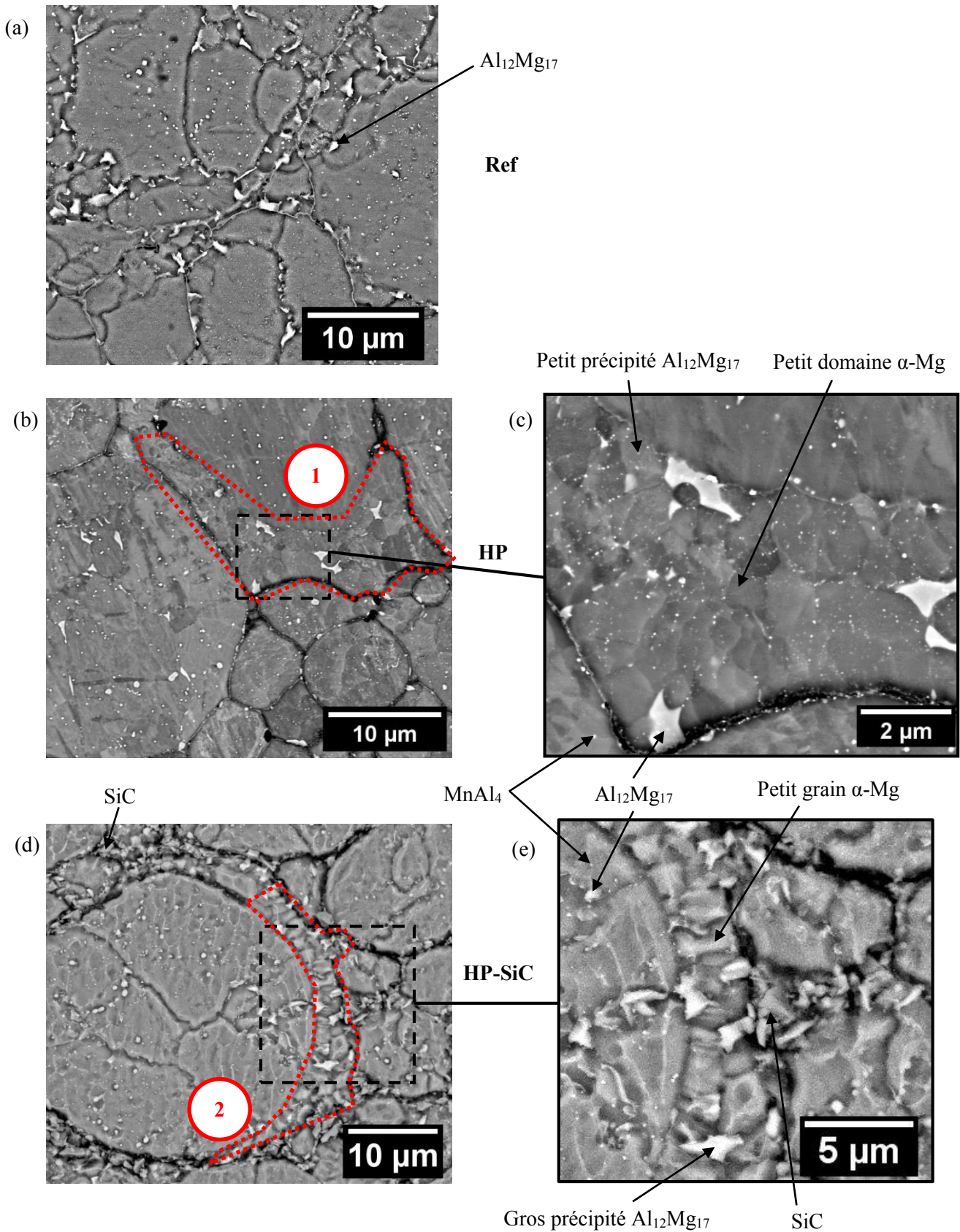


Figure 4.4 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés avec attaque chimique) des microstructures des échantillons (a) Ref, (b) et (c) HP, (d) et (e) HP-SiC.

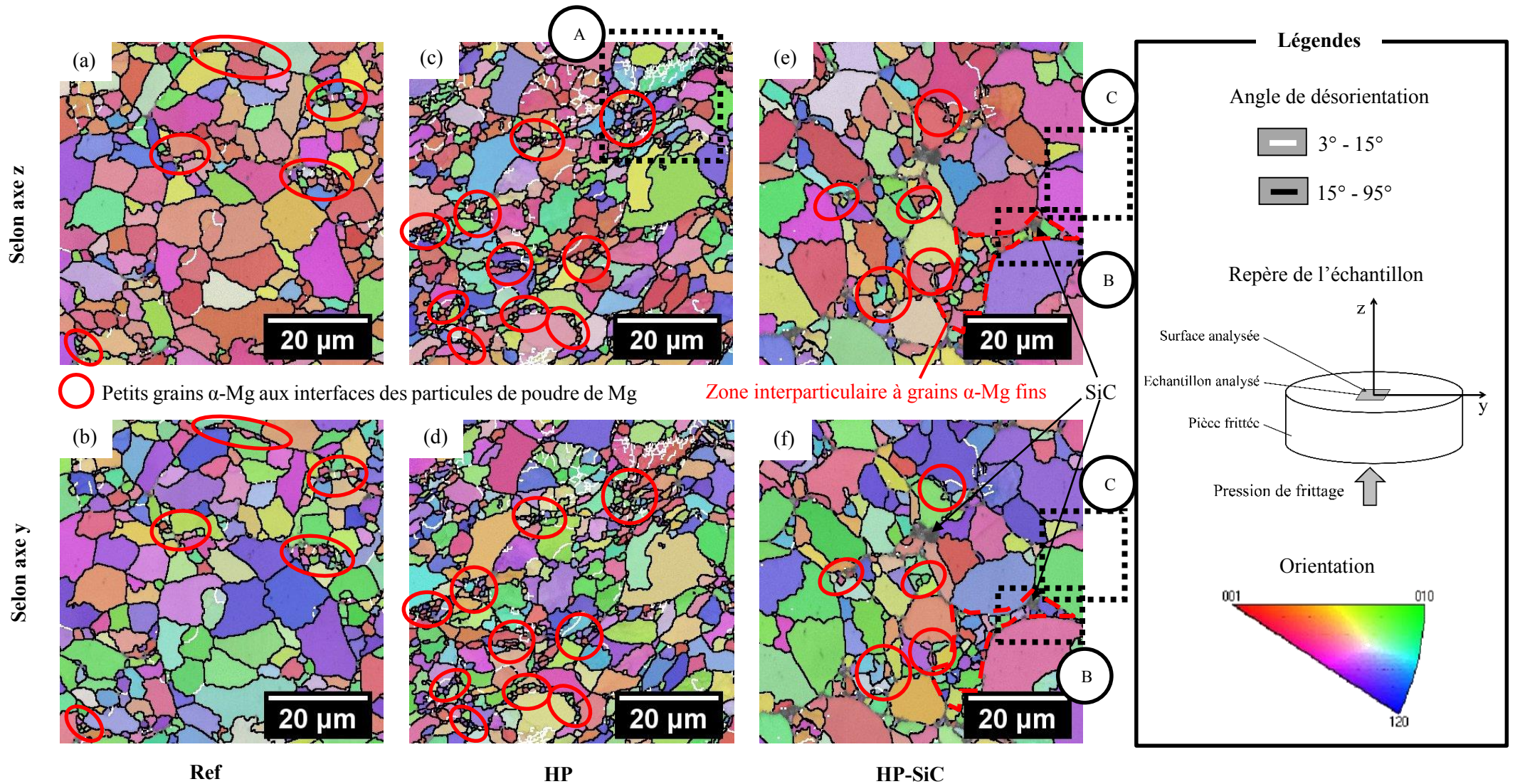


Figure 4.5 : Cartographies d'orientation (figures de pôles inverses selon les axes z et y) de la phase α -Mg dans les échantillons (a) et (b) Ref, (c) et (d) HP, (e) et (f) HP-SiC.

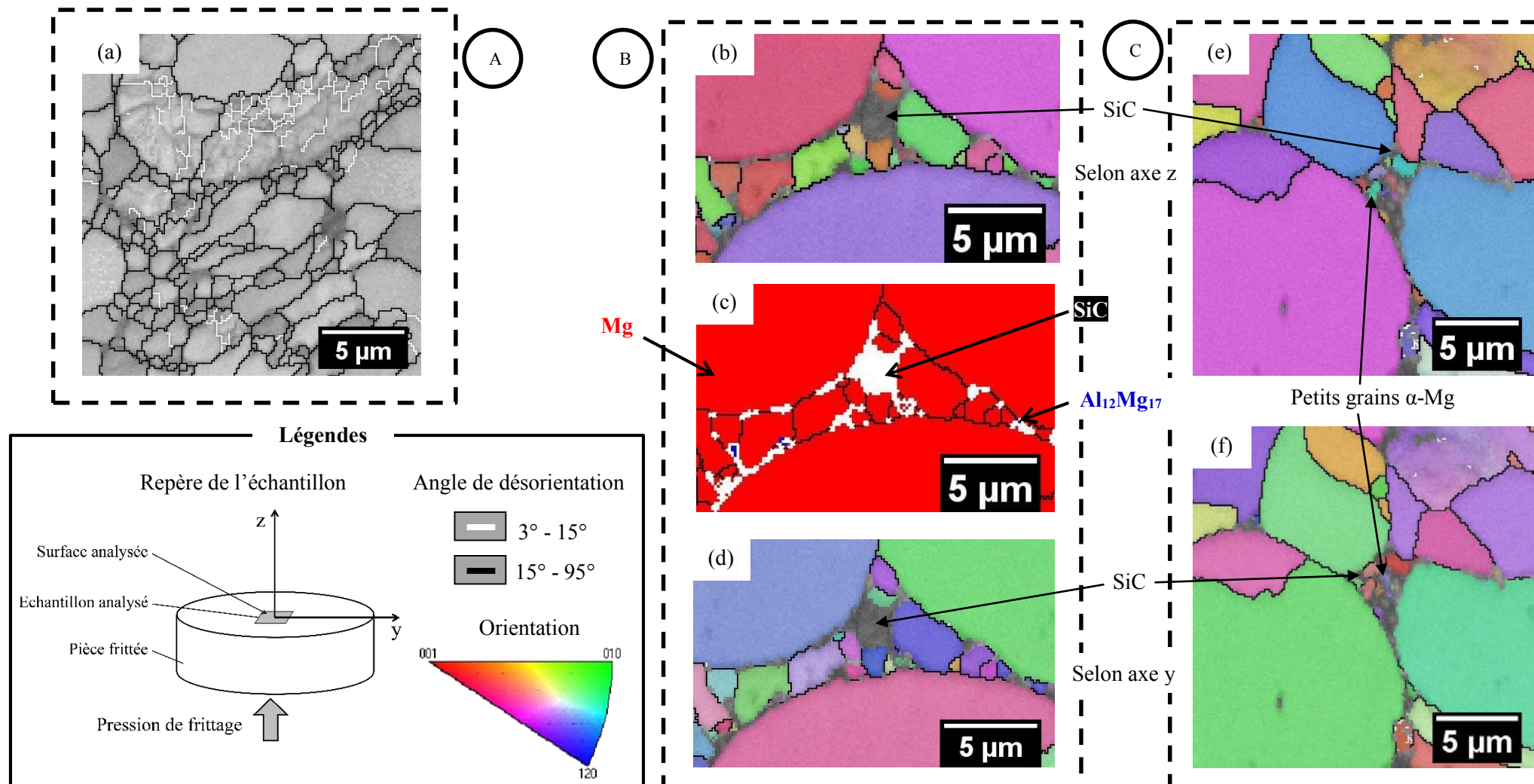


Figure 4.6 : (a) Cartographie de contraste de bandes de la zone A contenue dans l'échantillon HP. (c) Cartographie de phases, (b) et (d) cartographies d'orientation (figures de pôles inverses selon les axes z et y) de la phase α -Mg dans la zone B du composite HP-SiC. (e) et (f) Cartographies d'orientation (figures de pôles inverses selon les axes z et y) de la phase α -Mg dans la zone C du composite HP-SiC.

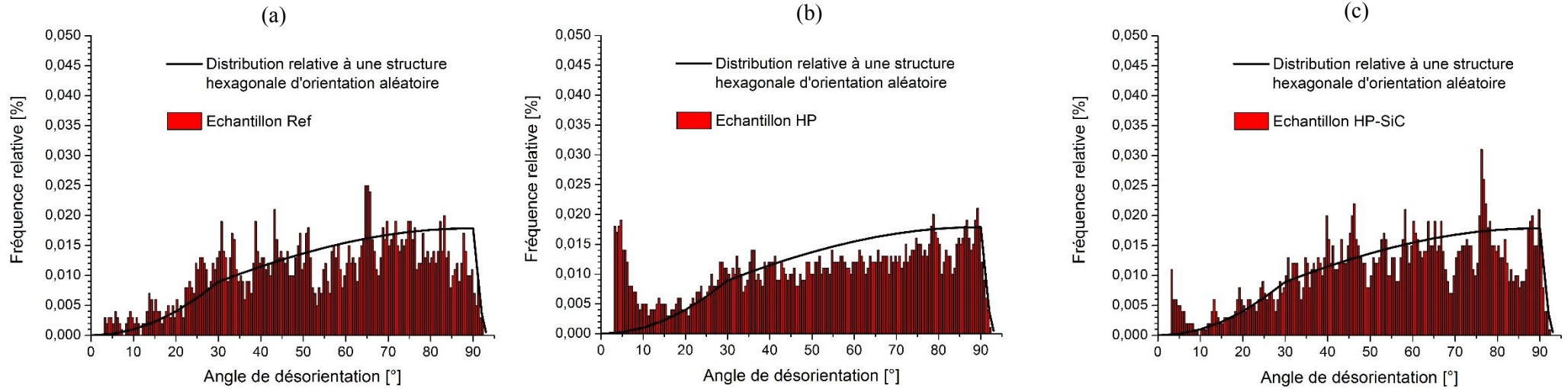


Figure 4.7 : Distributions des angles de désorientation dans les échantillons (a) Ref, (b) HP et (c) HP-SiC. Elles sont comparées à celle théorique d’une structure hexagonale d’orientation aléatoire [21].

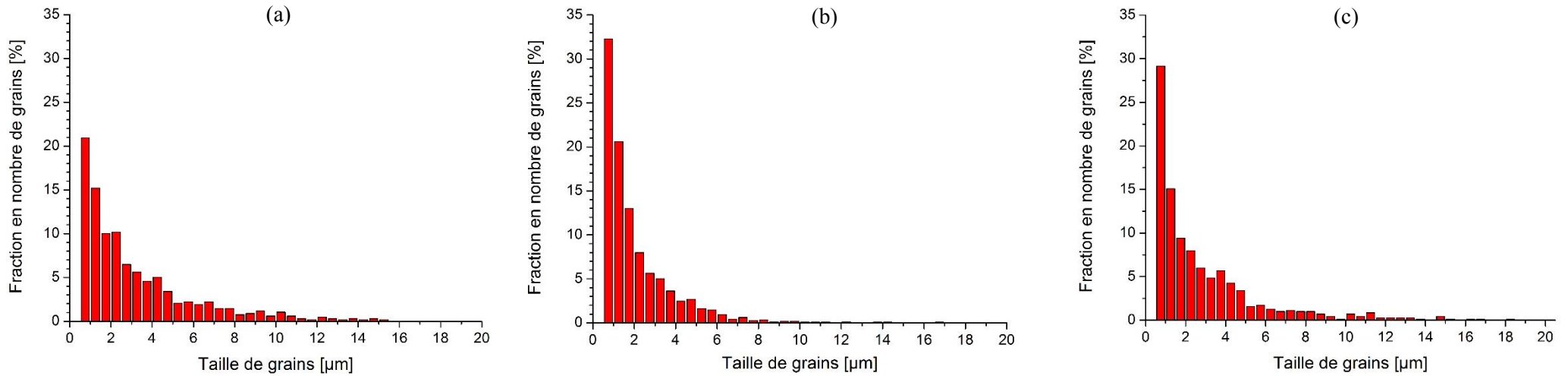


Figure 4.8 : Distributions des tailles de grains évaluées par EBSD dans les échantillons (a) Ref, (b) HP et (c) HP-SiC.

La Figure 4.5 présente des cartographies d'orientation (figures de pôles inverses selon les axes z et y) de la phase α -Mg, issues d'analyses EBSD effectuées sur les trois échantillons. L'axe z correspond à l'axe de compression du frittage SPS et l'axe y à un axe normal à cet axe (repère de l'échantillon sur la Figure 4.5). L'échantillon Ref présente quelques domaines contenant des petits grains α -Mg aux interfaces de particules de poudre (Figures 4.5a et 4.5b – cercles rouges). Ces grains possèdent des orientations différentes de celles des gros grains à leur proximité (couleurs différentes sur les axes z et y). L'augmentation de la pression de frittage (échantillon HP) entraîne une présence accrue de ces petits grains α -Mg (Figures 4.5c et 4.5d – cercles rouges), toujours situés aux interfaces des particules et avec des orientations différentes par rapport aux gros grains adjacents. De plus, des joints à faibles désorientations (angles de désorientation entre 3° et 15°) sont observés dans l'échantillon HP (Figures 4.5c et 4.5d – lignes blanches). Ils sont principalement situés à proximité des interfaces des particules.

La Figure 4.6a présente une cartographie en contraste de bandes d'une zone proche des interfaces particulières dans la microstructure de l'échantillon HP (zone A sur la Figure 4.5c). De manière semblable à la Figure 4.4c, la cartographie en contraste de bandes révèle des petits domaines α -Mg en compagnie de joints à faibles désorientations, montrant que ces joints se situent dans des endroits à fortes hétérogénéités microstructurales.

Avec l'ajout de particules de SiC (échantillon HP-SiC), les petits grains α -Mg aux interfaces des particules de Mg (Figures 4.5e et 4.5f – cercles rouges) et les joints à faibles désorientations apparaissent moins nombreux (Figures 4.5e et 4.5f - lignes blanches). Une zone de forme irrégulière (cerclée en pointillés rouges sur les Figures 4.5e et 4.5f) est présente entre des particules de Mg et à proximité de particules de SiC. Plus visible sur les cartographies d'orientation des Figures 4.6b et 4.6d, cette zone ressemble à la région 2 observée par MEB sur la Figure 4.24e. Elle est constituée de grains α -Mg, de plus petites tailles que dans le reste de l'alliage, qui semblent alignés avec les gros grains adjacents. Cependant, contrairement à ce que suggère la position des petits grains, l'orientation fortement différente de ces petits grains en comparaison des gros grains adjacents et la présence de joints de grains à fortes désorientations entre-eux indiquent que ces petits grains ne sont pas issus d'une croissance épitaxiale. Illustrée sur la Figure 4.6c, la cartographie des phases de cette zone met en évidence la présence de gros précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (en bleu), à proximité du SiC (en blanc) et des petits grains α -Mg (en rouge), comme il avait été déjà observé sur la Figure 4.4e. Ces précipités semblent être positionnés en alternance avec les petits grains α -Mg, à l'image d'un domaine eutectique. Enfin, il est observé sur les cartographies d'orientation des Figures 4.6e et 4.6f (zone C) une nouvelle population de petits grains α -Mg isolés, logés entre les particules de SiC de l'échantillon HP-SiC. La très faible taille de ces grains indique qu'ils ne peuvent correspondre à des particules de Mg isolées et dispersées autour des particules de SiC.

Extraites des cartographies EBSD, les distributions des angles de désorientation, obtenues pour les trois échantillons, sont comparées dans la Figure 4.7. En accord avec les observations faites sur les cartographies, l'augmentation de la pression de frittage s'accompagne d'une élévation de l'intensité des pics aux bas angles ($3 - 15^\circ$), et leur intensité diminue ensuite avec l'ajout du SiC. Les joints à faibles désorientations sont généralement associés à la présence de cellules de dislocations [22]. Les hétérogénéités microstructurales à proximité de ces joints dans les Figures 4.4c et 4.6a confortent cette idée.

La Figure 4.8 donne les distributions de tailles de grains des trois échantillons, déterminées à partir des cartographies EBSD. Elles confirment la formation de petits grains α -Mg avec la forte pression de frittage et leur nombre se maintient à une fraction relativement proche avec l'ajout de particules de SiC.

La Figure 4.9a compare la fraction de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ de l'alliage AZ91, évaluée par analyse d'images MEB et par analyse de profils DRX, dans les échantillons Ref, HP et HP-SiC. Les deux populations de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, intergranulaires et intragranulaires, ont pu être distinguées par analyse d'image et leur fraction respective a pu être estimée. Alors que leur teneur totale en précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ est proche, les

échantillons diffèrent par le ratio des populations intergranulaires et intragranulaires. Les matériaux HP et HP-SiC présentent une part de précipités intragranulaires plus élevée que l'échantillon Ref.

La Figure 4.9b présente la taille moyenne des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ inter et intragranulaires dans les trois échantillons. Tandis que leur taille reste proche entre les matériaux Ref et HP, elle augmente pour le composite HP-SiC, en particulier pour les précipités intergranulaires.

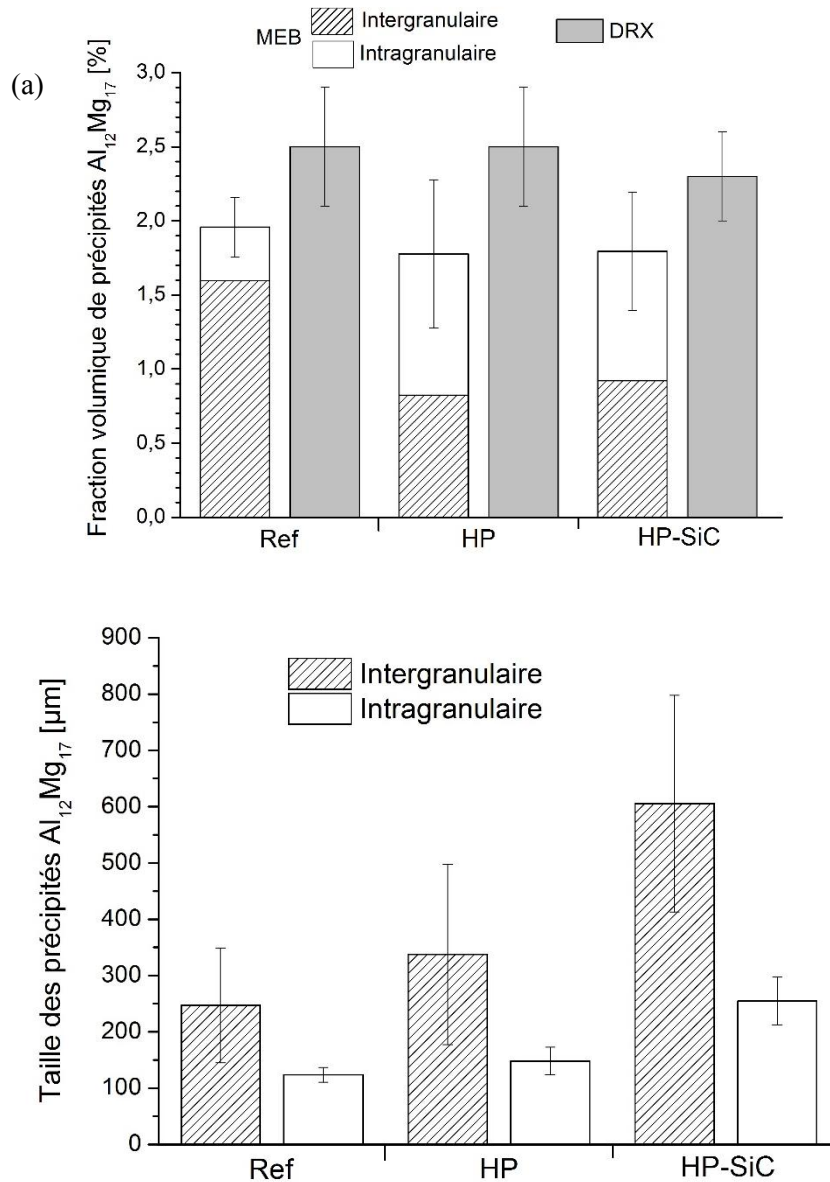


Figure 4.9 : Evolution de (a) la fraction volumique et de (b) la taille des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ inter et intragranulaires dans l'alliage AZ91 des échantillons frittés dans les conditions Ref, HP et HP-SiC.

Les analyses microstructurales ont montré que l'augmentation de la pression de frittage s'accompagne de trois phénomènes locaux fortement liés :

- Un écrouissage de l'alliage AZ91

Les analyses EBSD (Figures 4.5, 4.6a et 4.7) ont révélé une augmentation du nombre des joints à faibles angles de désorientation entre les échantillons Ref et HP, principalement localisés aux interfaces des particules de poudre. Ces joints à faibles désorientations matérialisent des cellules de dislocations qui se sont formées avec l'augmentation de la pression. Elles attestent d'un phénomène d'écrouissage se produisant au niveau des interfaces des particules de Mg, points où se concentrent les principales contraintes de contact.

- Une recristallisation de la phase α -Mg

Les observations MEB (Figure 4.4) et les analyses EBSD (Figures 4.5 et 4.8) ont montré la présence d'une population de petits grains α -Mg, localisée aux interfaces des particules de poudre, qui s'accroissait avec l'augmentation de la pression de frittage (comparaison des échantillons Ref et HP). L'emplacement de ces petits grains coïncident avec celui du phénomène d'écrouissage. Soumises à un cycle thermique, les dislocations sont susceptibles de servir de sites de recristallisation pour la matrice métallique lorsque leur densité et la désorientation qu'elles créent sont suffisamment importantes [23, 24]. Ainsi, l'écrouissage de l'alliage de Mg peut donner lieu pendant le cycle de frittage à une recristallisation de la phase α -Mg, essentiellement localisée aux interfaces des particules. Il est intéressant d'observer que la recristallisation, qui existe sous une pression de 60 MPa, est nettement plus présente sous 230 MPa en raison d'un écrouissage beaucoup plus important.

- Une précipitation intragranulaire de la phase $Al_{12}Mg_{17}$

Les observations MEB (Figure 4.4) et les analyses quantitatives (Figure 4.9) ont montré que la population de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ intragranulaires était plus importante dans l'échantillon HP en comparaison de l'échantillon Ref. Il est établi dans la littérature que les dislocations peuvent servir de sites de précipitation [25, 26]. Outre la recristallisation de la phase α -Mg, l'écrouissage de l'alliage de Mg sous forte pression de frittage apparaît donc induire une précipitation intragranulaire de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ dans les zones déformées non recristallisées.

Avec l'introduction de particules de SiC, un phénomène local supplémentaire apparaît et celui-ci correspond à la fusion locale de l'alliage AZ91. Cette dernière est mise en évidence par :

- La création de discontinuités locales dans la couche d'oxyde en périphérie des particules de Mg (Figure 4.2e).
- La formation de zones interparticulaires de morphologies irrégulières, composée d'une microstructure ressemblant à un domaine eutectique (Figure 4.4e, 4.6b, 4.6c et 4.6d).
- La présence de petits grains α -Mg dans les agglomérats de SiC (Figures 4.6e et 4.6f).
- L'augmentation de la taille des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ intergranulaires, résultante certainement de la présence d'eutectiques et de gros précipités issus de la fusion.

La fusion locale a pour origine la résistance électrique du SiC, qui est plus élevée que celle du Mg ($1,3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$ [27] contre $4,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ [28] à température ambiante). Les particules de SiC s'opposent au passage du courant dans l'échantillon, créant un échauffement local par effet Joule plus important. L'élévation en température induit une fusion locale du métal. Le métal fondu se fait un chemin dans la couche d'oxyde et migre entre les particules de poudre. En se solidifiant au refroidissement, le liquide crée des ponts entre les

particules de Mg, ainsi que des zones interparticulaires contenant des petits grains α -Mg et de gros précipités $Al_{12}Mg_{17}$. La solidification du liquide, situé entre les particules de SiC, donne également naissance à de petits grains α -Mg, en utilisant les particules de SiC comme sites de germination.

La fusion locale de l'alliage aurait pour conséquence de réduire l'écroutissage mécanique des particules de Mg causé par la pression de frittage, en diminuant les contraintes à leur interface. Ceci expliquerait une fraction résiduelle de joints à faibles désorientations plus basse pour l'échantillon HP-SiC en comparaison de l'échantillon HP (Figure 4.7).

Par conséquent, l'élargissement des pics de diffraction RX, observé dans la Figure 4.3 pour les échantillons HP et HP-SiC, aurait pour origine des hétérogénéités dans la taille des cristallites et dans l'état de contrainte de la phase α -Mg, respectivement dues à la formation de petits grains α -Mg et au phénomène d'écroutissage.

2.1.2 Propriétés en compression quasi-statique des pièces frittées

La Figure 4.10 illustre la rupture des matériaux Ref, HP et HP-SiC après leur sollicitation en compression quasi-statique.

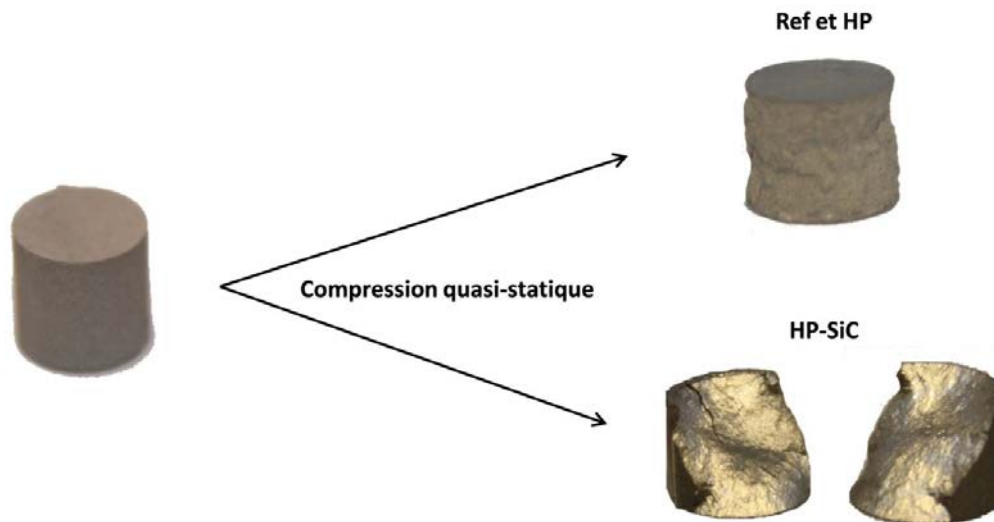


Figure 4.10 : Photographies des échantillons Ref, HP et HP-SiC avant et après leur sollicitation en compression quasi-statique.

Les échantillons Ref et HP présentent un affaissement en cône, équivalent aux alliages AZ91 frittés peu cohésifs du Chapitre 3. Ce mode de rupture a déjà été discuté dans la Partie 1.3 du Chapitre 3. Analogie à celui typique des matériaux granulaires [29], l'affaissement en cône des alliages AZ91 frittés atteste d'un manque de cohésion de ces matériaux. En comparaison, le composite HP-SiC présente une rupture par cisaillement, semblable à celle constatée pour les alliages AZ91 de coulée testés (Chapitre 3 – Figure 3.9), qui possèdent un comportement ductile. Ainsi, ce changement de mode de rupture indique une amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté dans la condition HP-SiC.

La dureté et les propriétés en compression quasi-statique des échantillons frittés Ref, HP et HP-SiC sont présentées dans le Tableau 4.2. Elles sont comparées aux propriétés de l'alliage fritté P120-Ø30 du Chapitre 3 et à celles des alliages AZ91 de fonderie analysés. L'échantillon P120-Ø30 correspond à l'alliage AZ91 fritté réunissant les meilleures propriétés en compression quasi-statique obtenues dans le Chapitre 3.

La Figure 4.11 présente la dureté des trois échantillons, tandis que la Figure 4.12 illustre les variations de leurs propriétés en compression quasi-statique. Pour rappel, la dureté a été mesurée sous une charge de 5 kg,

produisant des indentations Vickers de plusieurs centaines de microns en diagonale. Ainsi, chaque indentation couvre une population conséquente de particules d'alliage AZ91 et de SiC, expliquant notamment la faible barre d'erreur du composite HP-SiC. Donnée dans la Figure 4.12a, la limite d'élasticité YCS suit la même évolution que la dureté. Elles restent proches pour les échantillons Ref et HP autour d'une valeur moyenne respective de 195 MPa et de 85 HV. Elles augmentent dans le cas du composite HP-SiC pour atteindre respectivement 207 MPa et 91 HV.

| Matériau | Densité | Dureté [HV5] | Propriétés en compression quasi-statique | | | | |
|--|------------|--------------|--|-----------|----------------------|----------------|--|
| | | | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H _c | E _a ^c [MJ/m ³] |
| Echantillons frittés par SPS | | | | | | | |
| Ref | 1,81 ± 0,1 | 85 ± 1 | 194 ± 5 | 319 ± 5 | 11,6 ± 0,4 | 0,64 ± 0,05 | 29,0 ± 1,4 |
| HP | 1,81 ± 0,1 | 84 ± 1 | 197 ± 4 | 298 ± 4 | 10,7 ± 0,4 | 0,51 ± 0,04 | 25,3 ± 1,4 |
| HP-SiC | 1,87 ± 0,1 | 91 ± 1 | 207 ± 1 | 369 ± 1 | 17,4 ± 0,4 | 0,78 ± 0,01 | 51,2 ± 1,5 |
| P120-Ø30 | 1,81 ± 0,1 | 88 ± 1 | 217 ± 5 | 374 ± 3 | 13,9 ± 0,3 | 0,72 ± 0,04 | 41,6 ± 1,2 |
| Alliages AZ91 de coulée analysés | | | | | | | |
| AZ91-T4 | 1,81 ± 0,1 | 56 ± 1 | 87 ± 1 | 269 ± 5 | 22,6 ± 0,4 | 2,08 ± 0,07 | 46,7 ± 1,9 |
| AZ91-T6 | 1,81 ± 0,1 | 76 ± 4 | 137 ± 4 | 283 ± 4 | 12,4 ± 0,2 | 1,07 ± 0,06 | 27,4 ± 0,3 |
| Gain et perte du composite HP-SiC par rapport à | | | | | | | |
| P120-Ø30 | + 3% | + 3% | - 4% | - 1% | + 25% | | + 23% |
| AZ91-T4 | + 3% | + 63% | + 137% | + 37% | - 23% | - | + 10% |
| AZ91-T6 | + 3% | + 20% | + 51% | + 31% | + 41% | - | + 87% |

Tableau 4.2 : Dureté et propriétés en compression quasi-statique des échantillons frittés par SPS dans les conditions Ref, HP et HP-SiC, en comparaison de l'échantillon fritté P120-Ø30 et des alliages AZ91 de fonderie analysés.

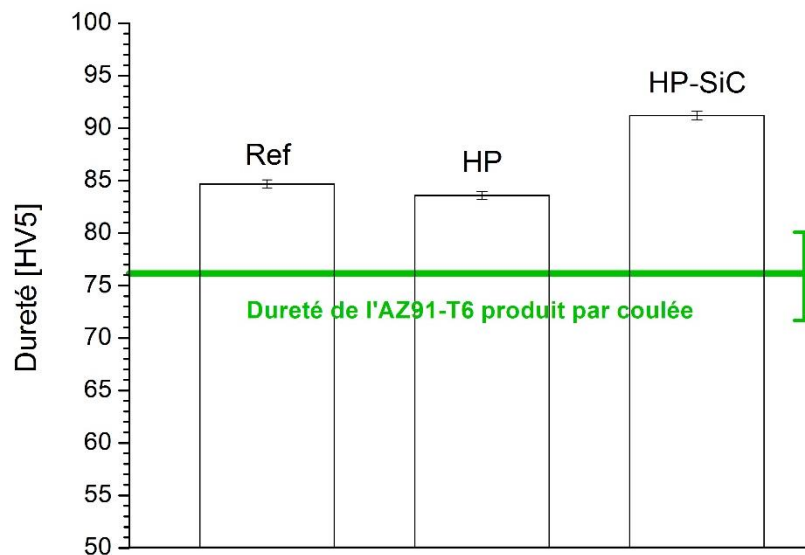


Figure 4.11 : Dureté des échantillons frittés par SPS dans les conditions Ref, HP et HP-SiC.

Les Figures 4.12a, 4.12b, 4.12c et 4.12d donnent respectivement la contrainte maximale en compression UCS, la déformation ϵ_{UCS} à cette contrainte, la capacité au durcissement H_c, ainsi que l'énergie absorbée E_a^c des trois matériaux Ref, HP et HP-SiC. Ces propriétés diminuent très légèrement avec l'augmentation de la pression de frittage (Ref/HP) pour ensuite augmenter avec l'ajout des particules de SiC (HP/HP-SiC).

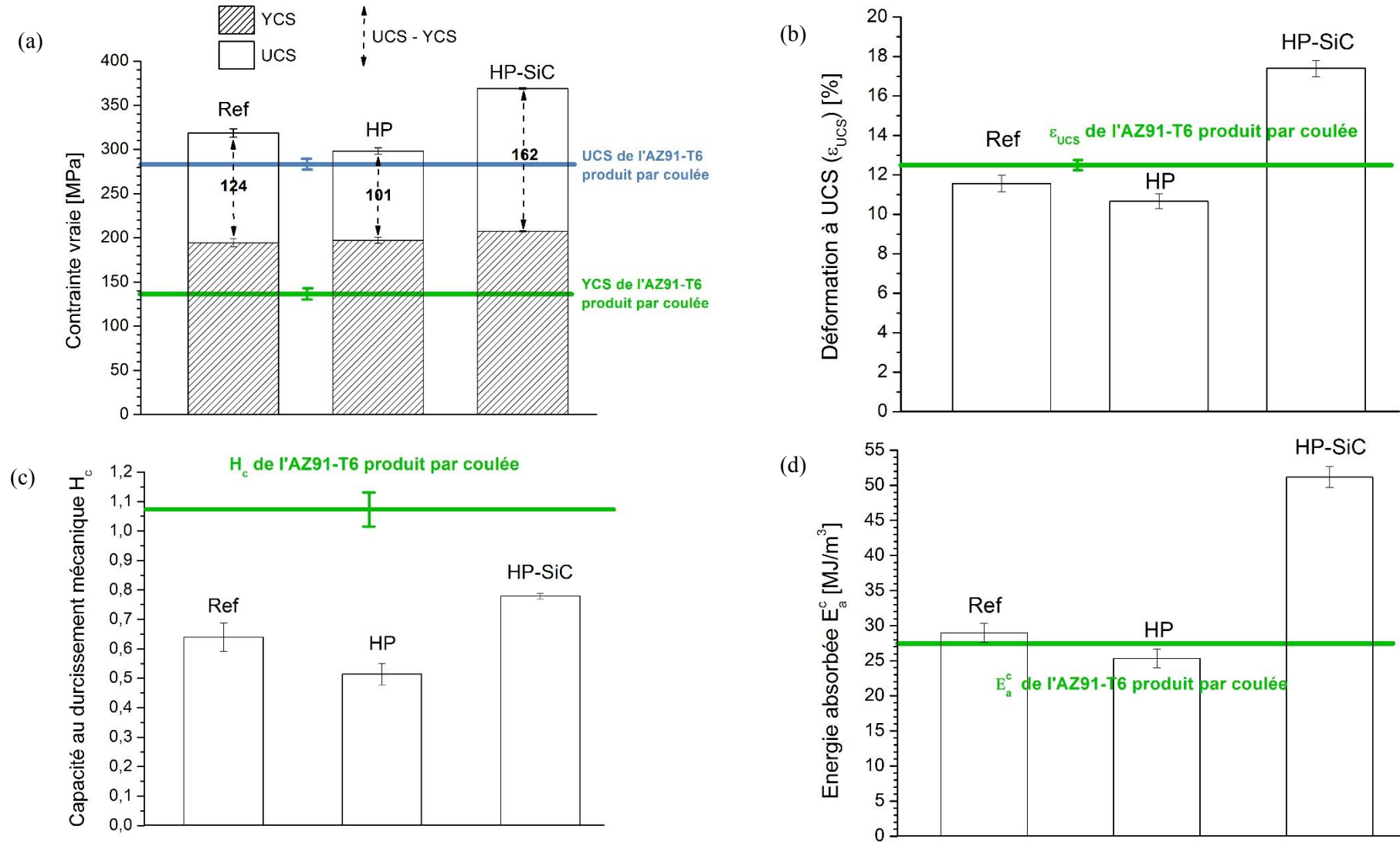


Figure 4.12 : Propriétés en compression quasi-statique des échantillons frittés par SPS dans les conditions Ref, HP et HP-SiC: (a) limite d'élasticité YCS et contrainte maximale en compression UCS, (b) déformation à UCS (ϵ_{UCS}), (c) capacité au durcissement H_c et (d) énergie absorbée E_a^c .

Il a été montré dans la Partie 2.1.1 de ce chapitre que l'augmentation de la pression de frittage, de 60 MPa à 230 MPa, génère des changements microstructuraux relativement locaux, via des processus de recristallisation, de précipitation et d'écroutissage, limités à certaines particules d'alliage AZ91. Il n'est peut être ainsi pas surprenant qu'il y ait peu de différences en termes de propriétés entre les échantillons Ref et HP. De plus, une bonne corrélation entre le paramètre H_c et la cohésion des matériaux a été observée dans le Chapitre 3. La légère diminution de H_c entre les conditions Ref et HP indique clairement que l'application d'une forte contrainte quasi-statique pendant le frittage ne permet pas d'améliorer la cohésion de l'alliage AZ91 fritté. Cette diminution peut être attribuée à l'écroutissage mécanique des particules métalliques, généré à forte pression, diminuant faiblement la ductilité de l'alliage. La légère diminution de H_c a pour conséquence la faible diminution de UCS et de ϵ_{UCS} , qui conduit à une baisse de la capacité d'absorption d'énergie E_a^c .

De manière plus intéressante, la dureté et l'ensemble des propriétés en compression ont observé une augmentation pour le composite HP-SiC. L'alliage AZ91 ayant peu de différences microstructurales entre les échantillons HP et HP-SiC (Chapitre 4 – Partie 2.1.1), l'élévation de la dureté et de la limite d'élasticité pour HP-SiC peut être attribuée à l'ajout de particules de SiC. Ces particules, plus dures et plus rigides que l'alliage AZ91, contribuent à renforcer le métal, augmentant sa dureté et sa limite d'élasticité. Les mécanismes de renforcement associés seront discutés dans la Partie 2.1 du Chapitre 5.

Combiné à la forte pression de frittage, l'ajout de particules de SiC augmente la capacité au durcissement H_c et entraîne une augmentation considérable de UCS et de ϵ_{UCS} , respectivement évaluées à 369 MPa et 17,4% (Tableau 4.2). L'augmentation de ces trois propriétés est vraisemblablement due au renforcement mécanique induit par le SiC et à l'amélioration de la cohésion du matériau fritté, mise en évidence par le changement dans son mode de rupture (Figure 4.10).

Rapporté dans la Partie 2.1.1 de ce chapitre, les particules de SiC servent de points chauds pendant le frittage de l'alliage AZ91, causant sa fusion locale et la formation de cous entre les particules métalliques. A ces cous, s'ajoute un possible phénomène d'ancrage mécanique. Soumises à la forte pression de frittage, les particules de SiC s'incrusteront dans les particules d'alliage AZ91 et formeront des liaisons mécaniques entre-elles. Supposé ici, le phénomène d'ancrage mécanique sera mis en évidence dans la Partie 2.2.4 par l'analyse de faciès de rupture en traction. La formation de cous et le phénomène d'ancrage mécanique semblent ainsi à l'origine de la cohésion accrue du matériau fritté.

Ainsi, combiné à l'augmentation de la pression de frittage, l'ajout de particules de SiC améliore la cohésion de l'alliage AZ91 tout en le renforçant. Cette amélioration de la cohésion se manifeste par des gains de +25% et de +23% pour les propriétés ϵ_{UCS} et E_a^c entre le meilleur alliage fritté (P120-Ø30) du Chapitre 3 et le composite HP-SiC. De plus, cette amélioration présente l'intérêt de s'effectuer en limitant l'augmentation de la densité de l'alliage à +3% et en maintenant les propriétés élevées de dureté, de YCS et de UCS obtenues dans le Chapitre 3. Ces propriétés sont en effet très proches entre les échantillons HP-SiC et P120-Ø30.

Au regard des alliages AZ91 de fonderie, le composite HP-SiC présente une dureté (+20%) et des propriétés en compression très supérieures à l'alliage AZ91-T6 : YCS +51%, UCS +31%, ϵ_{UCS} +41% et E_a^c +87%. Malgré une déformation ϵ_{UCS} inférieure à l'alliage AZ91-T4 (le plus ductile), il est intéressant de constater que le composite HP-SiC a une capacité d'absorption d'énergie plus importante que cet alliage, avec une valeur de E_a^c supérieure de 10%.

Dans la Partie 2.2 qui suit, un changement d'échelle de production du composite HP-SiC est réalisé et son étude mécanique est approfondie au moyen d'essais de compression dynamique et de traction quasi-statique.

2.2 Changement d'échelle de production du composite HP-SiC

Un changement d'échelle de production, passant d'une pièce cylindrique frittée Ø30 à une pièce frittée Ø80, a été réalisé pour la condition HP-SiC en gardant la nouvelle nuance d'outillage SPS. Afin d'assurer la densification de la pièce de volume plus important, le palier de frittage a été fixé pour un temps minimum de 60 min. Cette modification n'a pas fait l'objet d'une étude d'optimisation. Il est possible qu'un temps inférieur à 60 min puisse être suffisant pour densifier le volume plus important de matériau. Deux temps de frittage, 60 min et 120 min, ont été appliqués afin d'étudier une possible dépendance de l'amélioration de la cohésion vis-à-vis des phénomènes de diffusion de matière pour l'alliage AZ91 fritté dans la condition HP-SiC. Les échantillons Ø80 produits à ces deux temps sont respectivement dénommés HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80. À l'exception du temps de frittage, leur composition (95%_m AZ91 + 5%_m SiC) et leurs conditions de frittage sont identiques à celles de l'échantillon HP-SiC. Elles sont résumées dans le Tableau 4.3.

| Echantillon | Composition | Pression de frittage | Montée en température | Température de frittage | Temps de frittage |
|-----------------|---|----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|
| F60-Ø30 | 100% _m AZ91 | 60 MPa | 20°C/min | 360°C | 60 min |
| HP-SiC-Ø30 | 95% _m AZ91 + 5% _m SiC | 230 MPa | 20°C/min | 360°C | 5 min |
| HP-SiC-60-Ø80 | 95% _m AZ91 + 5% _m SiC | 230 MPa | 20°C/min | 360°C | 60 min |
| HP-SiC-120- Ø80 | 95% _m AZ91 + 5% _m SiC | 230 MPa | 20°C/min | 360°C | 120 min |

Tableau 4.3 : Conditions de frittage SPS des échantillons F60-Ø30, HP-SiC-Ø30, HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80.

L'échantillon F60-Ø30 du Chapitre 3 a été utilisé comme matériau de référence afin d'apprécier, à temps de frittage équivalent, les changements de microstructure et de propriétés mécaniques apportés par la forte pression de frittage et l'ajout de SiC sur l'alliage AZ91 fritté à grande échelle. Ses paramètres de frittage sont rappelés dans le Tableau 4.3.

2.2.1 Microstructure des composites HP-SiC à l'échelle Ø80

Les analyses microstructurales et mécaniques (dureté et compression quasi-statique) ont été effectuées à différents emplacements dans les pièces Ø80 et leurs résultats ont confirmé que ces pièces étaient homogènes dans leur volume.

La Figure 4.13 rassemble les diffractogrammes RX des échantillons F60-Ø30, HP-SiC-Ø30, HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80. Les diffractogrammes des composites se composent des mêmes familles de pics : α -Mg, $Al_{12}Mg_{17}$ et SiC. Les composites Ø80 présentent un affinement des pics de la phase α -Mg en comparaison du composite Ø30. La largeur à mi-hauteur de leur pic α -Mg (101) s'apparente à celle de l'échantillon F60-Ø30. Cet affinement de pics pour les composites Ø80 suggère une modification dans l'état de contrainte ou dans la distribution des tailles de cristallites de la solution solide de Mg avec l'allongement du palier de frittage. Les analyses EBSD, présentées dans les Figures 4.15 et 4.16, permettront d'y répondre. Le zoom à droite de la Figure 4.13 met en évidence l'apparition d'un épaulement à gauche du pic α -Mg (101) (flèche pleine) pour les composites Ø80. Le refroidissement des pièces Ø80 est plus lent que celui des pièces Ø30, impliquant une précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ plus importante dans les pièces Ø80 ; d'où cet épaulement relatif à la présence de régions de la matrice de Mg appauvries en éléments d'addition.

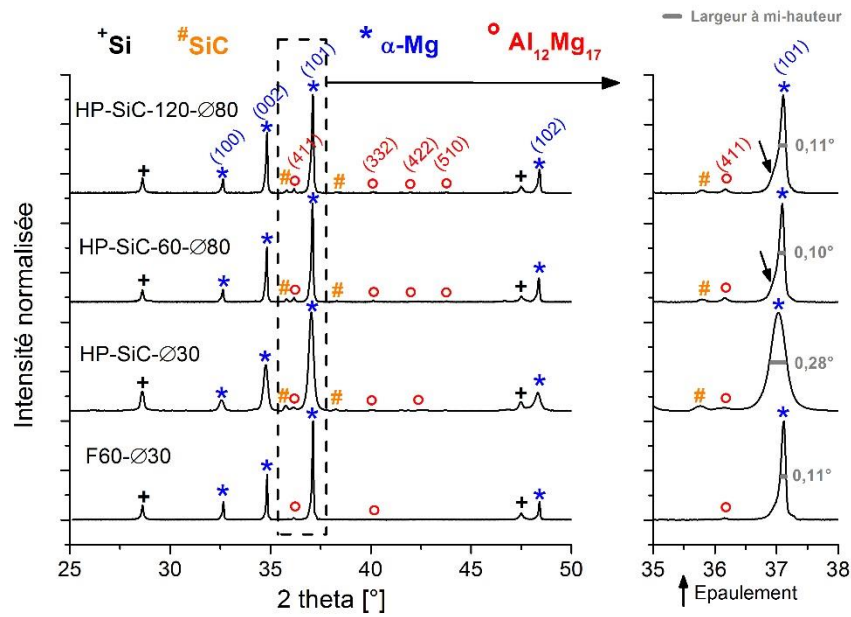


Figure 4.13 : Diffractogrammes RX des échantillons F60-Ø30, HP-SiC-Ø30, HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80.

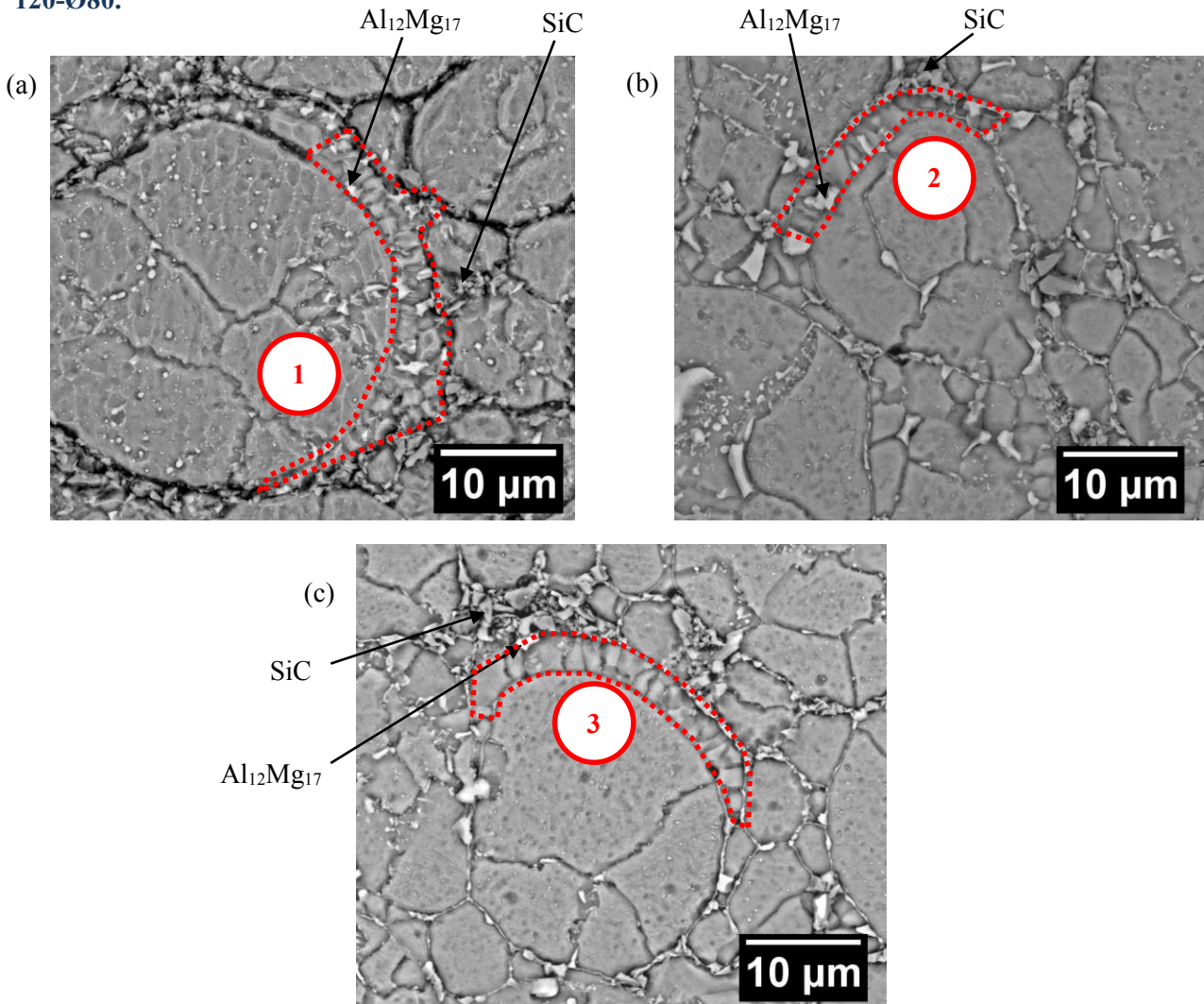


Figure 4.14 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés avec attaque chimique) des composites (a) HP-SiC-Ø30, (b) HP-SiC-60-Ø80 et (c) HP-SiC-120-Ø80.

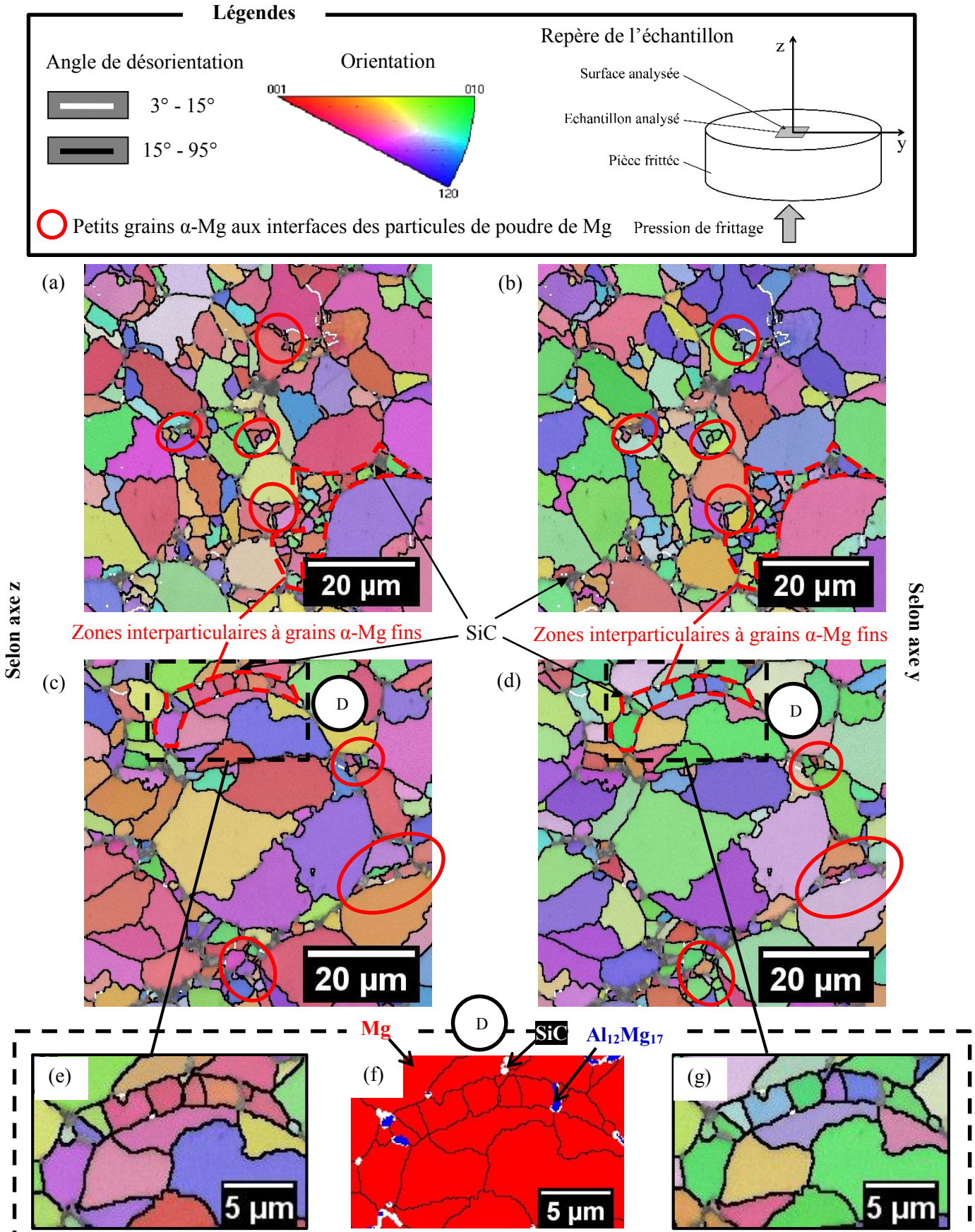


Figure 4.15 : Cartographies d'orientation (figures de pôles inverses selon les axes z et y) de la phase α -Mg obtenues pour (a) et (b) HP-SiC-Ø30, (c) et (d) HP-SiC-120-Ø80, (e) et (g) la zone D dans le composite HP-SiC-120-Ø80. (f) Cartographie de phases de la zone D.

Sur la Figure 4.14 sont exposées trois micrographies MEB relatives aux matériaux HP-SiC-Ø30, HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80. Pour les trois matériaux, leur microstructure se compose de particules de SiC distribuées autour des particules d'alliage AZ91. Il y est communément observé des zones interparticulaires, composées de petits grains α -Mg avec de gros précipités $Al_{12}Mg_{17}$ (Figure 4.14 - zones 1, 2 et 3). Ces zones ont été reliées dans la Partie 2.1.1 de ce chapitre à la fusion locale de l'alliage AZ91, générée par l'ajout de SiC.

La Figure 4.15 présente les cartographies d'orientation (figures de pôles inverses selon les axes z et y) des matériaux HP-SiC-Ø30 et HP-SiC-120-Ø80. Il y est communément observé des petits grains α -Mg aux interfaces des particules de poudre (cercle rouges), attribuées dans la Partie 2.1.1 de ce chapitre à un phénomène de recristallisation. De plus, le composite HP-SiC-120-Ø80 présente une zone interparticulaire (cerclée en pointillés rouges dans la zone D des Figures 4.15c et 4.15d) semblable à celle observée dans les cartographies d'orientation du composite HP-SiC-Ø30 (cerclée en pointillés rouges sur les Figures 4.15a et 4.15b) et à celles observées précédemment au MEB sur la Figure 4.14. Tel qu'il avait été observé pour l'échantillon HP-SiC-Ø30 (Figures 4.6b, 4.6c et 4.6d), la zone interparticulaire du composite HP-SiC-120-Ø80 est constituée de petits grains α -Mg, accompagnés de gros précipités $Al_{12}Mg_{17}$ (Figures 4.15e, 4.15f et 4.15g). S'apparentant à un domaine eutectique, ce type de zone avait été attribué comme étant l'un des résultats de la fusion locale de l'alliage AZ91.

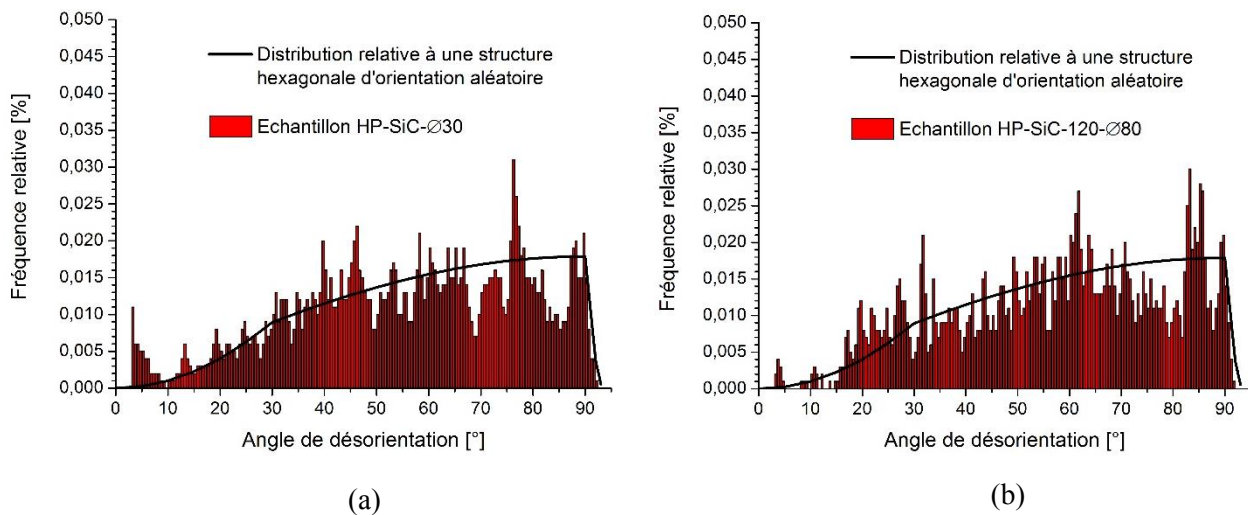


Figure 4.16 : Distribution des angles de désorientation dans les échantillons (a) HP-SiC-Ø30 et (b) HP-SiC-120-Ø80, en comparaison de celle théorique d'une structure hexagonale d'orientation aléatoire [21].

La Figure 4.16 compare les distributions des angles de désorientation des échantillons HP-SiC-Ø30 et HP-SiC-120-Ø80, extraites des cartographies d'orientation. Les joints à faibles désorientations (3 - 15°) apparaissent moins nombreux dans l'échantillon HP-SiC-120-Ø80 par rapport à HP-SiC-Ø30.

| Matériau | Taille moyenne de grains [μm] | Fraction volumique de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ [%] | |
|----------------|--------------------------------------|---|---------------|
| | | Par MEB | Par DRX |
| F60-Ø30 | $6,6 \pm 0,4$ | $1,8 \pm 0,4$ | $1,6 \pm 0,5$ |
| HP-SiC-Ø30 | $5,8 \pm 0,5$ | $1,4 \pm 0,5$ | $2,3 \pm 0,3$ |
| HP-SiC-60-Ø80 | $6,6 \pm 0,5$ | $2,3 \pm 0,5$ | $3,4 \pm 0,6$ |
| HP-SiC-120-Ø80 | $6,8 \pm 0,4$ | $2,8 \pm 0,8$ | $2,9 \pm 0,6$ |

Tableau 4.4 : Caractéristiques microstructurales des échantillons F60-Ø30, HP-SiC-Ø30, HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80.

Le Tableau 4.4 donne les tailles moyennes de grains et les fractions volumiques de phase $Al_{12}Mg_{17}$ obtenues dans l'alliage AZ91 des trois composites HP-SiC-Ø30, HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80. La taille de grains augmente légèrement avec l'allongement du palier de frittage, comme il avait été observé dans la Partie 2.1 du Chapitre 3. La comparaison des tailles de grains entre les échantillons F60-Ø30 et HP-SiC-60-Ø80 montre que leur augmentation est indépendante de l'augmentation de la pression de frittage et de l'ajout de SiC. La teneur en précipités augmente avec le changement d'échelle de production et confirme donc la précipitation accentuée de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ pour les pièces Ø80 à cause d'un refroidissement plus lent.

Ainsi, les microstructures des composites HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80 sont proches de celle de l'échantillon HP-SiC-Ø30, en présentant des caractéristiques communes issues des phénomènes de recristallisation et de fusion locales propres à l'augmentation de la pression de frittage et à l'ajout de SiC. Leurs différences se situent en (i) une taille de grains légèrement augmentée (causée par l'allongement du temps de frittage), (ii) une teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ légèrement supérieure (due au refroidissement plus lent à grande échelle de production), ainsi que (iii) au niveau de l'érouissage mécanique de l'alliage AZ91. En effet, le phénomène d'érouissage mécanique dans l'alliage du composite HP-SiC-Ø30, qui se matérialise par un élargissement des pics DRX et une forte présence de joints à faibles angles de désorientation ($3 - 15^\circ$) (Chapitre 4 – Partie 2.1.1), n'est plus visible pour les pièces Ø80. La cause serait l'allongement du palier de frittage, qui favoriserait l'élimination des dislocations.

2.2.2 Propriétés en compression quasi-statique des composites HP-SiC à l'échelle Ø80

Le Tableau 4.5 présente la dureté et les propriétés en compression quasi-statique des échantillons HP-SiC-Ø30, HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80. Leur dureté et leur limite d'élasticité YCS sont relativement proches. Ceci s'explique par les faibles différences microstructurales existant entre les trois matériaux (Chapitre 4 – Partie 2.2.1).

| Matériau | Densité | Dureté [HV5] | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H _c | E _a ^c [MJ/m ³] |
|--|------------|--------------|-----------|-----------|----------------------|----------------|--|
| Composites AZ91 – SiC frittés | | | | | | | |
| HP-SiC-Ø30 | 1,87 ± 0,1 | 91 ± 1 | 201 ± 1 | 369 ± 1 | 17,4 ± 0,4 | 0,78 ± 0,01 | 51,2 ± 1,5 |
| HP-SiC-60-Ø80 | 1,87 ± 0,1 | 90 ± 1 | 212 ± 2 | 379 ± 2 | 17,8 ± 0,3 | 0,79 ± 0,02 | 52,5 ± 0,7 |
| HP-SiC-120-Ø80 | 1,87 ± 0,1 | 90 ± 1 | 200 ± 3 | 391 ± 2 | 19,8 ± 0,8 | 0,96 ± 0,02 | 62,2 ± 3,0 |
| Alliages AZ91 frittés du Chapitre 3 | | | | | | | |
| F60-Ø30 | 1,81 ± 0,1 | 81 ± 1 | 185 ± 3 | 341 ± 1 | 15,2 ± 0,1 | 0,84 ± 0,02 | 42,4 ± 0,2 |
| P120-Ø30 | 1,81 ± 0,1 | 88 ± 1 | 217 ± 5 | 374 ± 3 | 13,9 ± 0,3 | 0,72 ± 0,04 | 41,6 ± 1,2 |
| Alliages AZ91 de fonderie | | | | | | | |
| AZ91-T4 | 1,81 ± 0,1 | 56 ± 1 | 87 ± 1 | 269 ± 5 | 22,6 ± 0,4 | 2,08 ± 0,07 | 46,7 ± 1,9 |
| AZ91-T6 | 1,81 ± 0,1 | 76 ± 4 | 137 ± 4 | 283 ± 4 | 12,4 ± 0,2 | 1,07 ± 0,06 | 27,4 ± 0,3 |
| Gain et perte du composite HP-SiC-120-Ø80 par rapport à | | | | | | | |
| P120-Ø30 | + 3% | + 2% | - 8% | + 5% | + 42% | - | + 50% |
| AZ91-T4 | + 3% | + 61% | + 129% | + 46% | - 12% | - | + 33% |
| AZ91-T6 | + 3% | + 18% | + 46% | + 38% | + 60% | - | + 127% |

Tableau 4.5 : Dureté et propriétés en compression quasi-statique des composites HP-SiC-Ø30, HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80, en comparaison d'alliages AZ91 frittés du Chapitre 3 et des alliages AZ91 traités de fonderie.

Après avoir été sollicitées en compression quasi-statique, les éprouvettes issues des pièces Ø80 ont toutes connu une rupture par cisaillement, équivalente à celle du matériau HP-SiC-Ø30 (Chapitre 4 - Figure 4.10). Le mode de rupture identique et les valeurs proches des propriétés en compression (UCS , ϵ_{UCS} , H_c et E_a^c) des échantillons HP-SiC-Ø30 et HP-SiC-60-Ø80 montrent que la cohésion obtenue à l'échelle Ø30 est maintenue à l'échelle Ø80 avec l'allongement du palier de frittage de 5 min à 60 min. En comparaison de l'alliage AZ91 fritté F60-Ø30, le composite HP-SiC-60-Ø80 présente une amélioration globale des propriétés mécaniques pour un même temps de frittage.

L'allongement supplémentaire du temps de frittage à 120 min (HP-SiC-120-Ø80) permet une amélioration supplémentaire des propriétés UCS , ϵ_{UCS} et E_a^c , tout en maintenant les valeurs élevées de dureté et de YCS . Il est ainsi montré que l'amélioration de la cohésion, permise par la combinaison d'une forte pression quasi-statique de frittage avec l'ajout de particules de SiC, est dépendante de la diffusion de matière intervenant lors du frittage. Plus le temps de frittage est long, plus la diffusion de matière a le temps de se faire et plus l'amélioration de la cohésion est importante. La Partie 2.1.1 de ce chapitre a montré que l'amélioration de la cohésion était due en partie à la formation de cous entre les particules d'alliage AZ91. Un temps plus long permettrait à ces cous de croître par diffusion et ainsi de renforcer les liaisons interparticulaires entre les particules de Mg, et donc d'accroître la cohésion du matériau. Dans la Partie 2.2.4, les faciès de rupture en traction des composites frittés permettront d'en apprendre davantage sur l'origine de l'amélioration accrue de la cohésion avec le temps de frittage.

Des propriétés mécaniques optimales en compression quasi-statique sont obtenues pour le composite HP-SiC-120-Ø80. Celui-ci présente une déformation ϵ_{UCS} (+42%) et une énergie absorbée E_a^c (+50%) supérieures au meilleur alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (P120-Ø30), tout en maintenant une dureté et des propriétés YCS et UCS similaires.

En comparaison de l'alliage AZ91-T6 de fonderie, les propriétés mécaniques du composite HP-SiC-120-Ø80 sont toutes supérieures avec des gains respectifs de +18%, +46%, +38%, +60% et +127% pour la dureté, YCS , UCS , ϵ_{UCS} et E_a^c (Tableau 4.5). La déformation ϵ_{UCS} est faiblement inférieure (-12%) à celle de l'alliage AZ91-T4. Cette faible différence, associée à une valeur très supérieure de UCS (+46%), conduit à une capacité d'absorption d'énergie E_a^c améliorée de 33% par rapport à l'alliage AZ91-T4. Ce qui est très intéressant pour des applications nécessitant une forte résistance aux impacts.

Toutes ces améliorations mécaniques sont obtenues avec une augmentation très limitée (+3%) de la densité de l'alliage AZ91.

2.2.3 Propriétés en compression dynamique des composites HP-SiC à l'échelle Ø80

Des essais de compression dynamique ont été réalisés à une vitesse de déformation de 1000 s^{-1} , sur des éprouvettes prélevées dans les pièces HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80.

Le Tableau 4.6 donne les propriétés résultantes de ces essais et les compare à celles de l'alliage AZ91 fritté dans la condition F60-Ø30, du meilleur alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (380°C, 5 min, Ø30) et des pièces de fonderies traitées. Il n'a pas été possible de caractériser l'échantillon HP-SiC-Ø30 à cause de problèmes d'usinage, aboutissant à des problèmes de planéité sur certaines éprouvettes cylindriques de compression.

La Figure 4.17 compare les ruptures en compression dynamique des matériaux HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80 à celles des alliages AZ91 de coulée. Comme observé pour les alliages AZ91 frittés peu cohésifs (Chapitre 3 – Partie 3.2), les composites élaborés par SPS rompent avec une fragmentation plus importante que les alliages de fonderie.

| Matériau | Densité | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H _c | E _a ^c [MJ/m ³] |
|--|------------|-----------|-----------|----------------------|----------------|--|
| Composites AZ91 – SiC frittés | | | | | | |
| HP-SiC - 60-Ø80 | 1,87 ± 0,1 | 236 ± 6 | 424 ± 4 | 17,5 ± 0,1 | 0,82 ± 0,04 | 62,8 ± 0,5 |
| HP-SiC- 120-Ø80 | 1,87 ± 0,1 | 235 ± 7 | 422 ± 2 | 20,1 ± 0,1 | 0,87 ± 0,01 | 73,6 ± 1,0 |
| Alliages AZ91 frittés du Chapitre 3 | | | | | | |
| F60-Ø30 | 1.81 ± 0,1 | 231 ± 1 | 364 ± 2 | 13,9 ± 0,1 | 0,58 ± 0,01 | 43,3 ± 0,3 |
| 380°C, 5min Ø30 | 1,81 ± 0,1 | 235 ± 2 | 372 ± 1 | 14,8 ± 0,2 | 0,59 ± 0,01 | 46,3 ± 0,6 |
| Alliages AZ91 de fonderie | | | | | | |
| AZ91-T4 | 1,81 ± 0,1 | 87 ± 4 | 277 ± 11 | 22,6 ± 0,8 | 2,18 ± 0,17 | 50,0 ± 4,2 |
| AZ91-T6 | 1,81 ± 0,1 | 142 ± 1 | 311 ± 1 | 10,6 ± 0,2 | 1,19 ± 0,01 | 26,1 ± 0,7 |
| Gain et perte du composite HP-SiC-120-Ø80 par rapport à | | | | | | |
| 380°C, 5min Ø30 | + 3% | 0% | + 7% | + 36% | - | + 59% |
| AZ91-T4 | + 3% | + 169% | + 52% | - 11% | - | + 47% |
| AZ91-T6 | + 3% | + 65% | + 36% | + 91% | - | + 182% |

Tableau 4.6 : Propriétés en compression dynamique des composites HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80, en comparaison d’alliages AZ91 frittés du Chapitre 3 et des alliages AZ91 traités de fonderie.

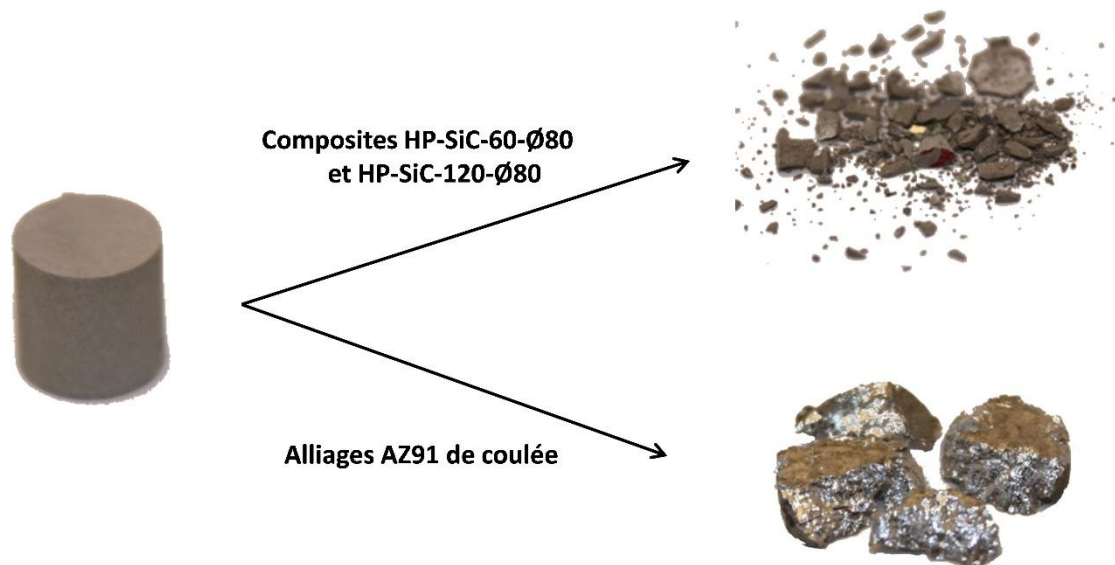


Figure 4.17 : Photographies des modes de rupture observés en compression dynamique des éprouvettes prélevées dans les pièces HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80, en comparaison des alliages AZ91 de coulée.

Alors que la limite d'élasticité YCS des composites (200-212 MPa) est très supérieure à celle de l'échantillon F60-Ø30 en compression quasi-statique (185 MPa), leur écart diminue en compression dynamique (Tableau 4.6). Cette évolution marque une influence accrue de la microstructure de l'alliage AZ91 dans le comportement dynamique de son composite et celle-ci aurait pour explication la distribution des particules de SiC en dehors des particules métalliques. Il sera montré dans la Partie 2 du Chapitre 5 que les particules de SiC, par leur position en dehors de l'alliage AZ91, affectent la limite d'élasticité de l'alliage principalement par des phénomènes d'écrouissage et de transfert de charge. Il est possible que ces phénomènes, par leur caractère

local, deviennent moins influents en compression dynamique. L'impact mécanique du SiC en ressortirait fortement diminué et expliquerait les valeurs proches de YCS pour les trois matériaux en dynamique (F60-Ø30 et les deux composites HP-SiC-Ø80).

Au regard des autres propriétés (UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c), les composites HP-SiC-Ø80 présentent des valeurs supérieures à celles de l'échantillon F60-Ø30. Leur supériorité s'explique par une capacité au durcissement H_c plus importante, dont l'origine est la cohésion accrue du matériau fritté (Chapitre 4 – Partie 2.2.2).

La comparaison des Tableaux 4.5 et 4.6 révèle une sensibilité positive des composites à la vitesse de déformation, avec une augmentation de YCS et de UCS en conditions dynamiques. Il est établi dans la littérature que la sensibilité à la vitesse de déformation des Composites à Matrice Métallique (CMM) est déterminée par leur matrice [30]. Si celle-ci est positivement sensible, le CMM le sera également [30]. Ce principe apparaît donc s'appliquer à nos matériaux frittés. En effet, pour les températures de frittage de 310°C à 450°C, nous avons montré au Chapitre 3 que les alliages AZ91 synthétisés par SPS possédaient une sensibilité positive à la vitesse de déformation pour les propriétés YCS et UCS, avec une augmentation de ces dernières entre 10^{-3} s^{-1} et 1000 s^{-1} .

Alors que les alliages AZ91, frittés dans le Chapitre 3, perdaient généralement en ductilité avec la vitesse de déformation, il est intéressant de constater que les composites HP-SiC-Ø80 maintiennent leur déformation ϵ_{UCS} en compression dynamique. Ce maintien pourrait s'expliquer au travers d'une possible atténuation du phénomène de cisaillement adiabatique. Une partie de l'énergie émise par la sollicitation dynamique serait dissipée par la fragmentation des particules fragiles de SiC, réduisant l'échauffement adiabatique et le risque de rupture précoce de l'alliage AZ91 par cisaillement. Cette hypothèse s'inspire d'une discussion conduite par Lee et al. [31] sur le comportement dynamique d'un alliage Ti-6Al-4V en fonction de son état microstructural avant et après vieillissement. La ductilité plus importante de son état vieilli par rapport à son état brut a été reliée à la présence de vides plus gros et plus nombreux. De ce lien, Lee et al. [31] en ont déduit que la formation et la croissance de ces vides, localisés aux interfaces précipités / solution solide, avaient pour conséquence de dissiper une partie de l'échauffement adiabatique, retardant la rupture de l'alliage par cisaillement. Même si une partie de l'énergie pourrait être dissipée ainsi, il n'en reste pas moins que le mécanisme d'endommagement conduit à une rupture interparticulaire pour nos composites comme pour nos alliages AZ91 frittés.

Le maintien de ϵ_{UCS} et l'augmentation de UCS conduisent logiquement à une augmentation de l'énergie absorbée E_a^c pour les deux composites HP-SiC-Ø80.

De manière semblable aux résultats obtenus en compression quasi-statique, le composite HP-SiC-120-Ø80 possède une déformation ϵ_{UCS} et une énergie absorbée E_a^c supérieures à celui de palier de frittage plus court (HP-SiC-60-Ø80), tout en ayant une limite d'élasticité YCS et une contrainte UCS très similaires. A l'exception d'une limite d'élasticité YCS identique, ses propriétés dynamiques sont toutes très supérieures à celles du meilleur alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (380°C, 5 min, Ø30) (Tableau 4.6). Les gains s'élèvent respectivement à +7%, +36% et +59% pour les propriétés UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c pour une densité supérieure de 3%.

Mis à part une déformation ϵ_{UCS} encore en dessous de celle de l'alliage AZ91-T4 (-11%), les propriétés en compression dynamique du composite HP-SiC-120-Ø80 sont également toutes supérieures aux alliages AZ91 de fonderie (Tableau 4.6). L'amélioration mécanique apportée par le composite HP-SiC-120-Ø80 s'élève à +65%, +36%, +91% et +182% respectivement pour YCS, UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c par rapport à l'alliage AZ91-T6 (Tableau 4.6).

La rupture fortement fragmentée des composites a montré que l'amélioration de la cohésion s'avérait tout de même limitée. Ce point sera approfondi au moyen d'essais de traction dans la Partie 2.2.4 suivante. Il est

intéressant de noter que, malgré une déformation ε_{UCS} inférieure et une forte fragmentation à la rupture, le composite HP-SiC-120-Ø80 présente une capacité d'absorption d'énergie (E_a^c) en dynamique 47% supérieure à celle de l'alliage AZ91-T4, le rendant prometteur pour des applications de protection.

2.2.4 Propriétés en traction des composites HP-SiC

Des essais de traction ont été réalisés à une vitesse de déformation de 1.10^{-3} s^{-1} sur des éprouvettes prélevées dans les pièces HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80. La Figure 4.18a présente les courbes de traction obtenues pour chacun des composites, tandis que la Figure 4.18b compare celles du composite HP-SiC-120-Ø80 à celles moyennées de l'alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (P120-Ø80) et des alliages AZ91 de fonderie analysés. Les propriétés en traction issues de ces courbes sont données dans le Tableau 4.7.

| Matériau | UTS [MPa] | ε_{UTS} [%] | E_a^t [MJ/m ³] |
|-------------------|-----------|-------------------------|------------------------------|
| P120-Ø80 | 32 ± 4 | 0,8 ± 0,1 | 0,13 ± 0,03 |
| HP-SiC-60-Ø80 | 90 ± 5 | 1,7 ± 0,1 | 0,8 ± 0,1 |
| HP-SiC-120-Ø80 | 113 ± 4 | 2,0 ± 0,1 | 1,3 ± 0,1 |
| AZ91-T4 de coulée | 154 ± 7 | 7,8 ± 0,6 | 8,5 ± 1,0 |
| AZ91-T6 de coulée | 139 ± 2 | 3,2 ± 0,2 | 3,2 ± 0,3 |

Tableau 4.7 : Propriétés en traction quasi-statique des composites HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80 comparées à celles de l'alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (P120-Ø80) et à celles des alliages AZ91 de coulée analysés.

La distribution relativement homogène des courbes de traction suggère un comportement moins fragile pour les matériaux composites HP-SiC en comparaison de l'alliage AZ91 fritté P120-Ø80 du Chapitre 3 (Partie 4.2 – Figure 3.30). Les propriétés en traction sont en effet supérieures pour les composites : la contrainte et la déformation à la rupture (UTS et ε_{UTS}) passant respectivement de 32 MPa et 0,8% pour l'alliage AZ91 fritté P120-Ø80 à 90 - 113 MPa et 1,7 - 2,0% pour les composites HP-SiC-Ø80. La résistance et la ductilité accrues en traction vérifient l'amélioration de la cohésion obtenue en compression.

Comme ce qui avait été observé en compression (Chapitre 4 - Parties 2.2.2 et 2.2.3), l'allongement du temps de frittage de 60 min à 120 min accentue l'amélioration de la cohésion. Le composite HP-SiC-120-Ø80 possède une contrainte et une déformation à la rupture supérieures au composite HP-SiC-60-Ø80, avec respectivement 113 MPa et 2,0% contre 90 MPa et 1,7%.

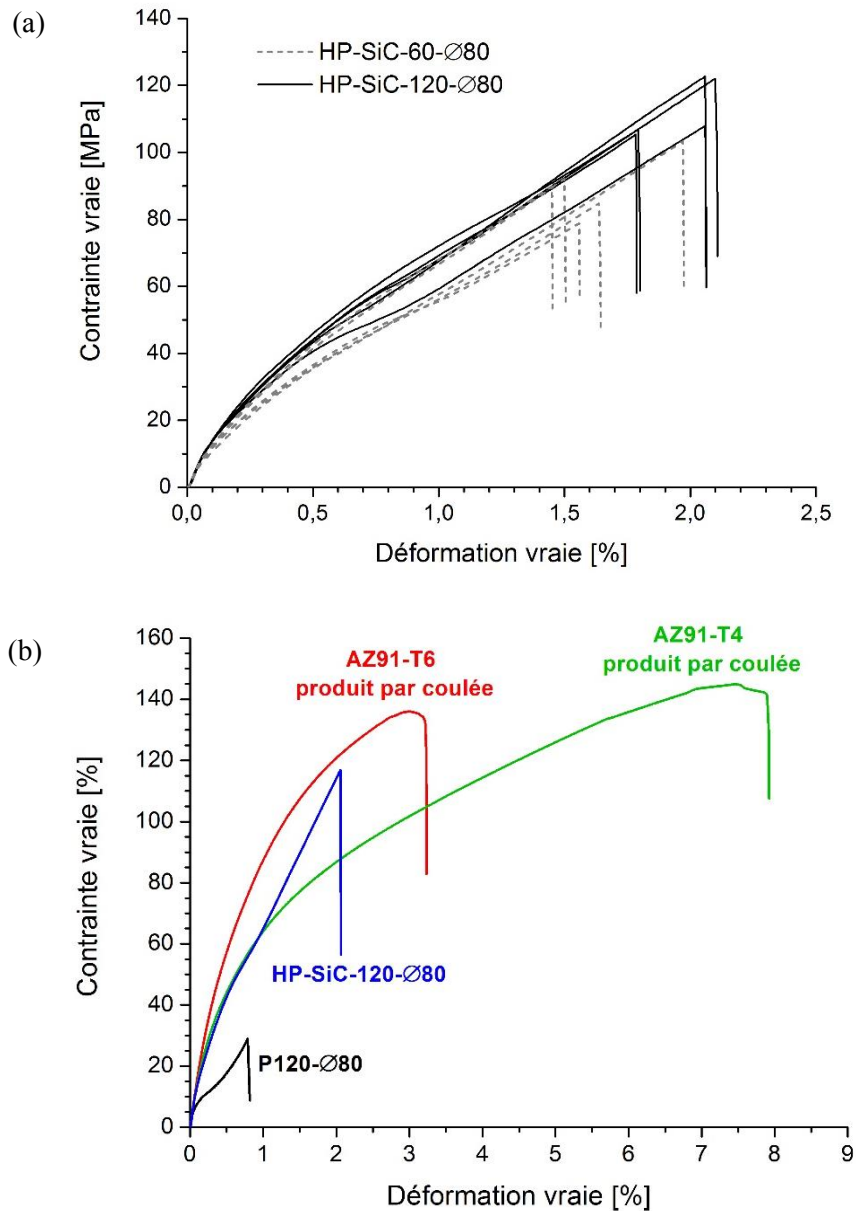


Figure 4.18 : (a) Courbes de traction des composites HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80. (b) Comparaison des courbes de traction du composite HP-SiC-120-Ø80 à celles moyennées de l'alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (P120-Ø80) et des alliages AZ91 de coulée analysés.

La Figure 4.19 présente les faciès de rupture en traction des échantillons HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-120-Ø80. Les micrographies MEB à faible grandissement révèlent une rupture interparticulaire pour les deux échantillons (Figures 4.19a et 4.19c). Sur les images à plus fort grandissement, il est observé des irrégularités en surface des particules d'alliage AZ91 (flèches blanches), correspondant à de légères plasticités locales. Celles-ci s'apparentent à des cupules ponctuelles ou à des empreintes laissées par le SiC (Figure 4.19e). Leur nombre apparaît plus important pour le composite HP-SiC-120-Ø80 (Figures 4.19b et 4.19d).

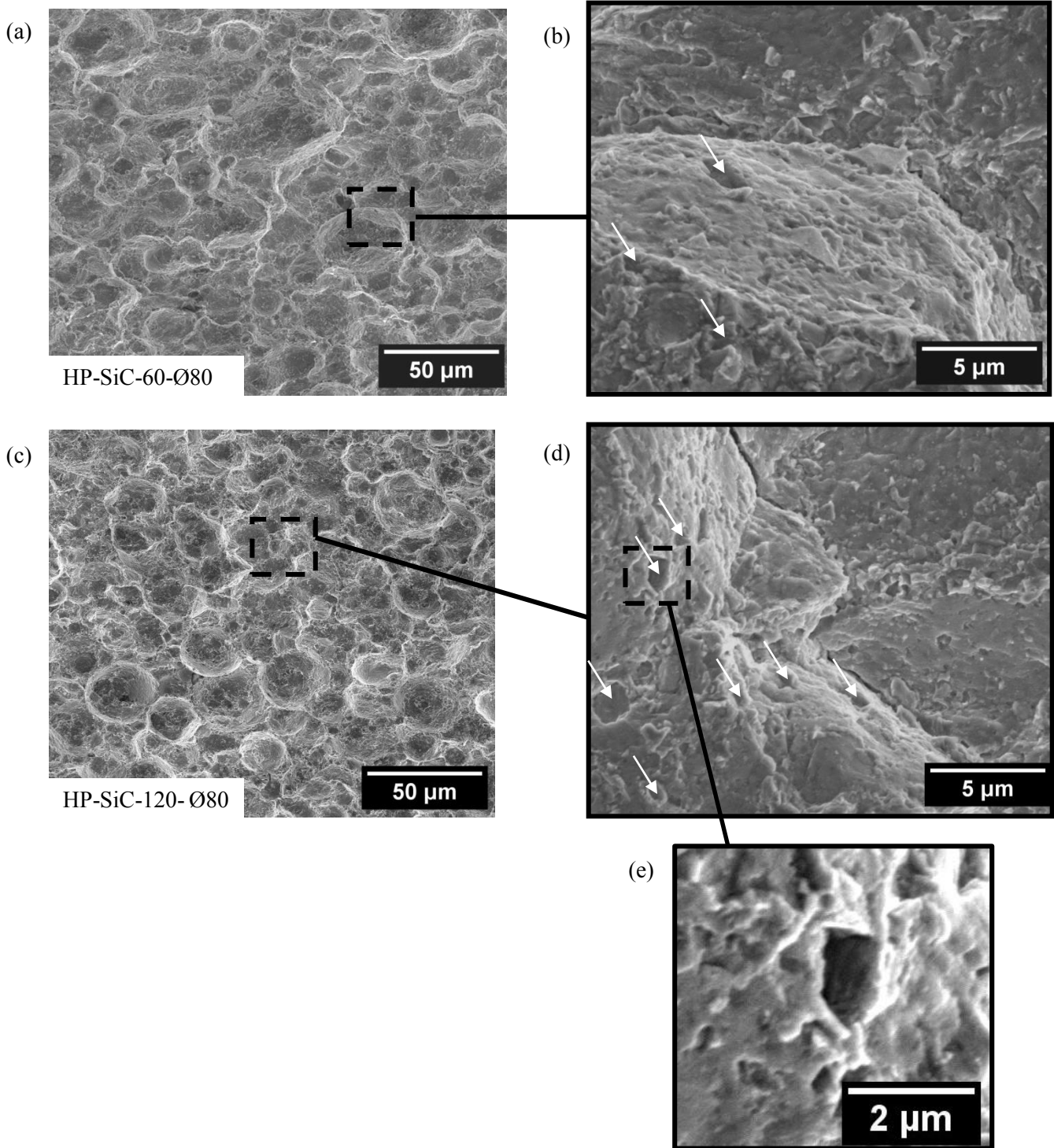


Figure 4.19 : Micrographies MEB (électrons secondaires) des faciès de rupture en traction des composites (a) et (b) HP-SiC-60-Ø80, (c), (d) et (e) HP-SiC-120-Ø80.

Des observations approfondies du faciès de rupture du matériau HP-SiC-120-Ø80 ont été réalisées afin d'identifier la ou les origines des plasticités locales.

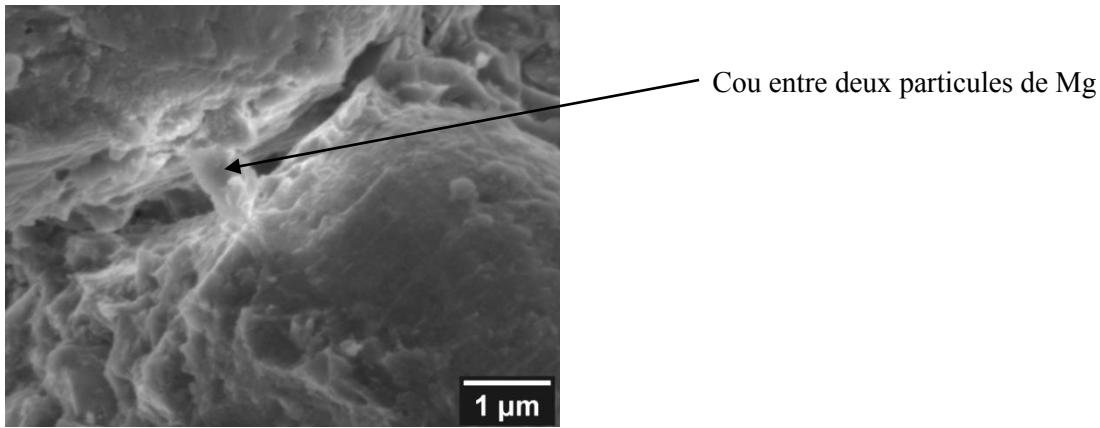


Figure 4.20 : Faciès de rupture en traction (MEB, électrons secondaires) du composite HP-SiC-120-Ø80, mettant en évidence un cou de frittage entre deux particules d'alliage AZ91.

La Figure 4.20 illustre la présence d'un cou entre deux particules d'alliage AZ91. La Partie 2.1.1 de ce chapitre a mis en évidence une fusion locale de l'alliage AZ91 au contact des particules de SiC, qui servent de points chaud en s'opposant au courant électrique. Des discontinuités locales dans la couche d'oxyde ont été observées aux endroits où eut lieu la fusion, avec des ponts entre les particules de Mg. Sollicités en traction, ces ponts ont permis de renforcer les liaisons interparticulaires. Ils se sont étirés jusqu'à rupture. Le cou visualisé sur la Figure 4.20 est un exemple de pont qui se serait étiré sans rompre.

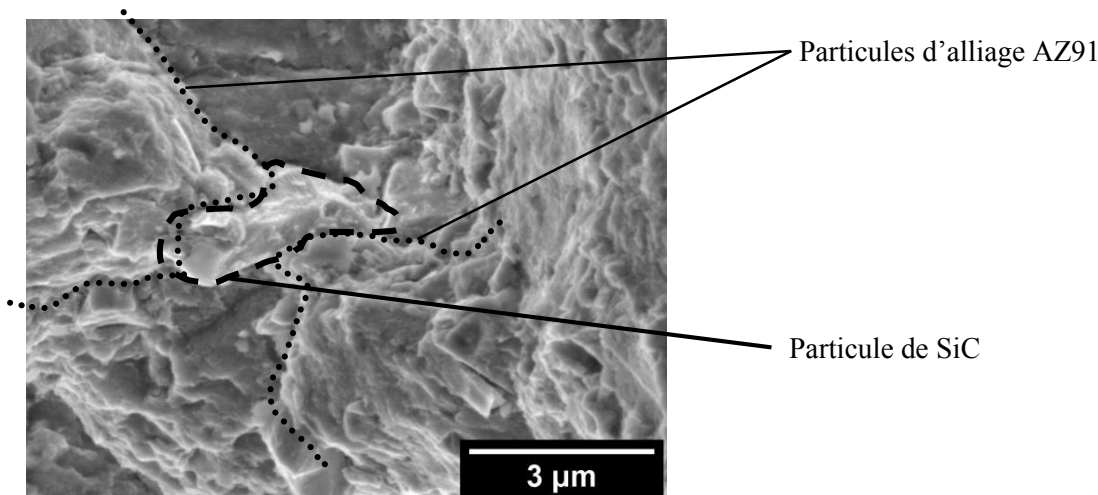


Figure 4.21 : Faciès de rupture en traction (MEB, électrons secondaires) du composite HP-SiC-120-Ø80, mettant en évidence l'ancrage mécanique induit par les particules de SiC.

Sur la Figure 4.21 sont observées deux particules de Mg dont la liaison est assurée par une particule de SiC. Cette combinaison met en évidence le rôle du SiC à renforcer les liaisons interparticulaires des particules de Mg, soit en formant des ponts par fusion entre les particules (mis en évidence dans le Chapitre 4 – Partie 2.1.1 et le paragraphe précédent), soit en générant un possible ancrage mécanique. En effet, cet ancrage serait non seulement permis par la dureté du SiC, très supérieure à celle de l'alliage AZ91, mais également par la forte pression de frittage, qui favorise l'incrustation des particules céramiques dans le métal ramolli pendant le cycle thermique. En s'incrutant, le SiC formerait une liaison mécanique entre les particules de Mg et renforcerait ainsi leur liaison interparticulaire.

L'ancrage mécanique et la formation de ponts interparticulaires par fusion locale avaient été suggérés dans les Parties 2.1.2, 2.2.2 et 2.2.3 comme étant les principales raisons de l'amélioration de la ductilité en compression

de l'alliage AZ91 dans la condition HP-SiC. L'analyse des faciès de rupture en traction confirme cette suggestion et leur attribue l'augmentation de la résistance et de la ductilité en traction du matériau fritté. Les plasticités locales observées sur les faciès de ruptures seraient issues de ces deux phénomènes (fusion locale et ancrage mécanique).

Les hausses de UTS et de ϵ_{UTS} avec l'allongement du palier de frittage seraient liées à l'augmentation du nombre de plasticités locales. Un temps de frittage plus long donnerait la possibilité de générer un plus grand nombre de ponts de diffusion à l'état solide et/ou liquide, qui conduirait à une formation accrue de cous. De plus, ces cous auraient plus de temps pour croître et ainsi renforcer les liaisons interparticulaires.

Au regard du Tableau 4.7, la cohésion améliorée dans la condition HP-SiC-120-Ø80 permet d'atteindre des propriétés en traction peu éloignées de celles de l'alliage AZ91-T6 de fonderie. Cette amélioration en traction vient compléter positivement les très bonnes propriétés mécaniques en compression quasi-statique et dynamique obtenues pour ce même matériau. L'application d'une forte pression de frittage, conjuguée à l'ajout de particules de SiC, s'est donc avérée efficace pour améliorer la cohésion de l'alliage AZ91 fritté. Cette amélioration s'est faite en maintenant une faible densité et des valeurs élevées de dureté, de YCS et de UCS.

2.3 Ajout d'un palier de précipitation in situ post-frittage

Dans la Partie 2 du Chapitre 3, l'ajout d'un palier de précipitation in situ post-frittage a permis d'augmenter la limite d'élasticité et la dureté de l'alliage AZ91. L'objet de cette partie est de compléter la condition HP-SiC par un palier de précipitation in situ post-frittage afin de bénéficier du durcissement par précipitation de l'alliage AZ91. Le but est d'augmenter la résistance mécanique du composite tout en maintenant sa ductilité.

Ainsi, un palier de précipitation in situ a été ajouté à la suite du frittage du composite HP-SiC (Ø30) à une température de 200°C pour un temps de 60 min. Le temps de traitement a été limité à 60 min afin de former une quantité suffisante de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ pour renforcer le matériau, mais qui ne soit pas trop élevée pour éviter de nuire à sa ductilité en conditions dynamiques (Chapitre 3 – Partie 3.2). L'échantillon obtenu a été nommé HP-SiC-P60 (P60 pour précipitation in situ de 60 min). Sa condition de frittage est résumée dans le Tableau 4.8 et comparée à celle du composite HP-SiC.

| Echantillon | Echelle | Composition | Pression | Palier de frittage | | Palier de précipitation in situ | |
|-------------|---------|--|----------|--------------------|-------|---------------------------------|--------|
| | | | | Température | Temps | Température | Temps |
| HP-SiC | Ø30 | 95% _m AZ91 + 5% _m SiC | 230 MPa | 360°C | 5 min | - | - |
| HP-SiC-P60 | Ø30 | 95% _m AZ91 + 5% _m SiC | 230 MPa | 360°C | 5 min | 200 °C | 60 min |

Tableau 4.8 : Conditions de frittage SPS des échantillons HP-SiC et HP-SiC-P60.

L'amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 ayant été démontrée pour la condition de frittage HP-SiC (Chapitre 4 - Partie 2.2.4), cette étude ne fera pas l'objet d'essais de traction et portera uniquement sur les propriétés en compression quasi-statique et dynamique du matériau HP-SiC-P60. Pour cette raison, seule la production de ce matériau à l'échelle Ø30 a été étudiée.

2.3.1 *Microstructure du composite HP-SiC traité in situ*

La Figure 4.22 présente les diffractogrammes RX des composites HP-SiC et HP-SiC-P60. Conformément aux résultats de la Partie 2 du Chapitre 3, la précipitation in situ induit une augmentation de l'intensité des pics

$Al_{12}Mg_{17}$ ainsi qu'un dédoublement des pics α -Mg, tous deux associés à la formation de précipités $Al_{12}Mg_{17}$. Il est également observé un affinement des pics α -Mg (visible sur le zoom à droite de la Figure 4.22). Il a été montré dans la Partie 2.1.1 de ce chapitre que le frittage sous forte charge génère des dislocations, en partie à l'origine d'un élargissement des pics DRX. Leur affinement avec la précipitation in situ suggère que celle-ci éliminerait une partie des dislocations formées, de la même manière que l'allongement du palier de frittage (Chapitre 4 – Partie 2.2.1).

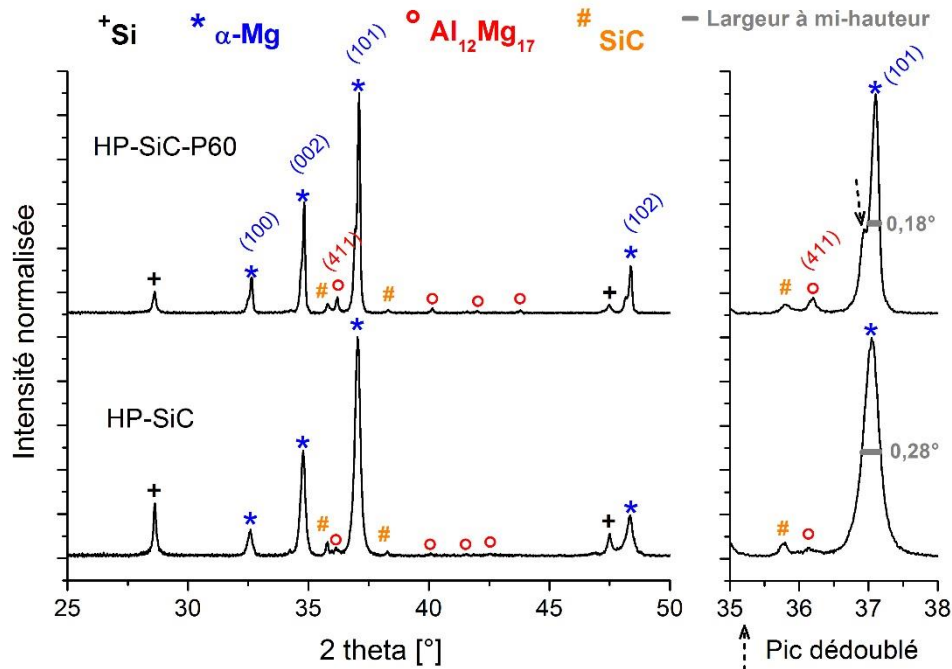


Figure 4.22 : Diffractogrammes RX des composites HP-SiC et HP-SiC-P60.

La formation des précipités $Al_{12}Mg_{17}$, issue de la précipitation in situ, est mise en évidence sur les micrographies MEB de la Figure 4.23, par la coexistence de précipités lamellaires et équiaxes dans l'échantillon HP-SiC-P60. Ces morphologies de précipités correspondent à celles observées dans les alliages AZ91 traités in situ de la Partie 2 du Chapitre 3.

Présentées dans le Tableau 4.9, les analyses quantitatives traduisent la coexistence des précipitations discontinues et continues pendant le traitement in situ par une augmentation de la fraction de $Al_{12}Mg_{17}$ pour HP-SiC-P60 par rapport à HP-SiC. Egalement constaté pour les alliages AZ91 traités in situ, la taille moyenne de grains n'est pas impactée par la précipitation in situ.

| Matériau | Taille moyenne de grains [μm] | Fraction volumique de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ [%] | |
|------------|--------------------------------------|---|---------------|
| | | Par MEB | Par DRX |
| HP-SiC | $5,8 \pm 0,5$ | $1,4 \pm 0,5$ | $2,3 \pm 0,3$ |
| HP-SiC-P60 | $5,9 \pm 0,7$ | $3,3 \pm 0,9$ | $4,4 \pm 0,7$ |

Tableau 4.9 : Caractéristiques microstructurales des échantillons HP-SiC et HP-SiC-P60.

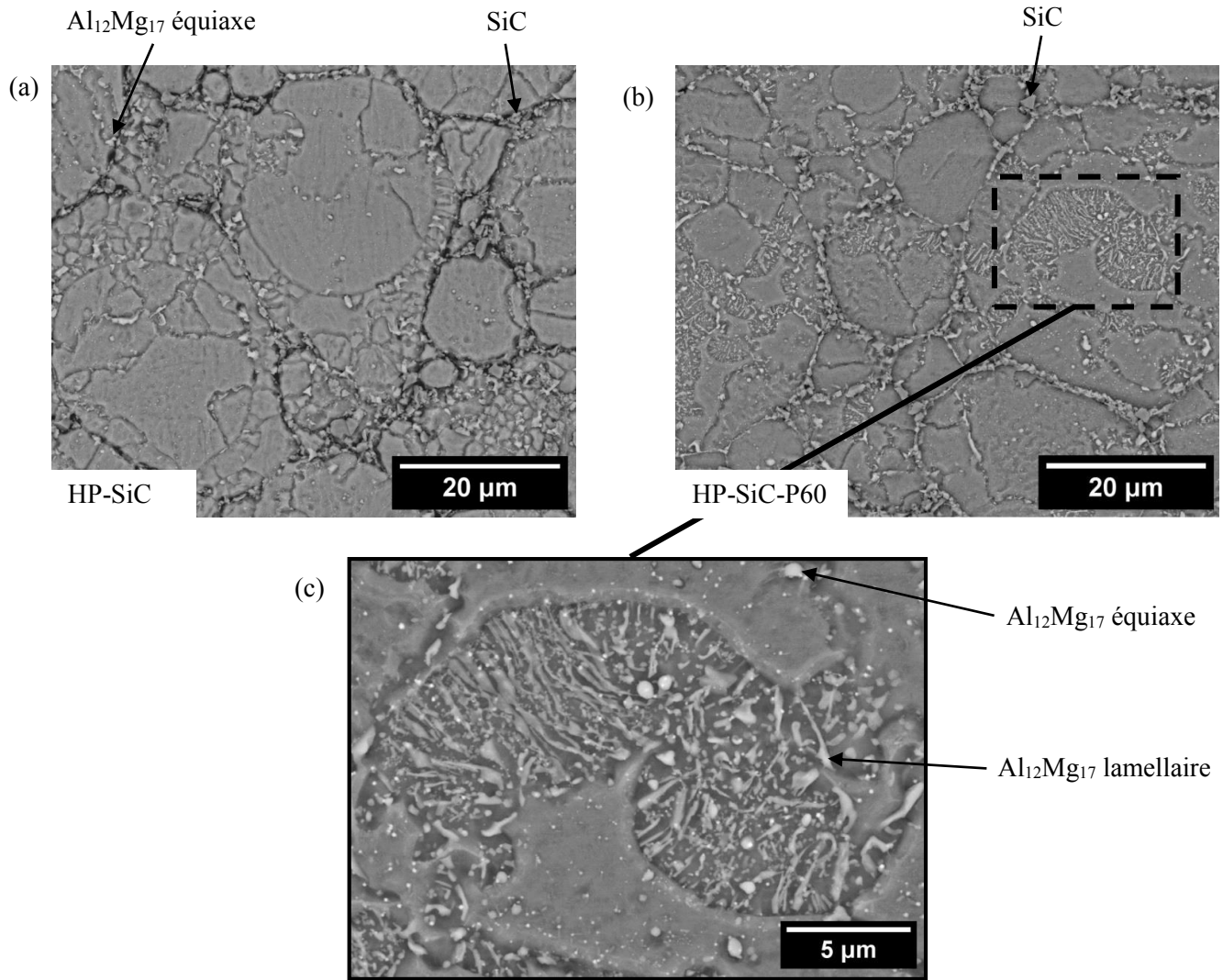


Figure 4.23 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés avec attaque chimique) de la microstructure des échantillons (a) HP-SiC, (b) et (c) HP-SiC-P60.

La Partie 2.3.2, qui suit, étudie l'impact de la précipitation in situ, appliquée au composite HP-SiC, sur ses propriétés en compression quasi-statique et dynamique.

2.3.2 Propriétés en compression quasi-statique et dynamique du composite HP-SiC traité in situ

Le Tableau 4.10 donne la dureté et les propriétés en compression quasi-statique des deux composites HP-SiC et HP-SiC-P60. La précipitation in situ a pour conséquence d'augmenter la dureté, la limite d'élasticité Y_{CS} et la contrainte maximale U_{CS} du composite HP-SiC, en maintenant sa déformation ϵ_{UCS} . Il en résulte une capacité d'absorption d'énergie E_a^c accrue. Ces augmentations sont à rapporter au renforcement d'Orowan, induit par les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ nouvellement formés, qui s'ajoute aux autres renforcements initiaux du composite HP-SiC. Le maintien de ϵ_{UCS} indique que la quantité de phase $Al_{12}Mg_{17}$ formée n'est pas suffisamment grande pour nuire à la ductilité du composite HP-SiC.

| Matériau | Densité | Dureté [HV5] | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H _c | E _a ^c [MJ/m ³] |
|--|------------|--------------|-----------|-----------|----------------------|----------------|--|
| HP-SiC | 1,87 ± 0,1 | 91 ± 1 | 207 ± 1 | 369 ± 1 | 17,4 ± 0,4 | 0,78 ± 0,01 | 51,2 ± 1,5 |
| HP-SiC-P60 | 1,87 ± 0,1 | 96 ± 1 | 229 ± 3 | 402 ± 2 | 17,3 ± 0,5 | 0,77 ± 0,02 | 57,0 ± 2,0 |
| P120-Ø30 | 1,81 ± 0,1 | 88 ± 1 | 217 ± 5 | 374 ± 3 | 13,9 ± 0,3 | 0,72 ± 0,04 | 41,6 ± 1,2 |
| AZ91-T4 | 1,81 ± 0,1 | 56 ± 1 | 87 ± 1 | 269 ± 5 | 22,6 ± 0,4 | 2,08 ± 0,07 | 46,7 ± 1,9 |
| AZ91-T6 | 1,81 ± 0,1 | 76 ± 4 | 137 ± 4 | 283 ± 4 | 12,4 ± 0,2 | 1,07 ± 0,06 | 27,4 ± 0,3 |
| Gain et perte du composite HP-SiC-P60 par rapport à | | | | | | | |
| P120-Ø30 | + 3% | + 9% | + 6% | + 7% | + 24% | - | + 37% |
| AZ91-T4 | + 3% | + 71% | +162% | + 50% | - 23% | - | + 22% |
| AZ91-T6 | + 3% | + 26% | + 68% | + 42% | + 40% | - | + 108% |

Tableau 4.10 : Dureté et propriétés en compression quasi-statique des échantillons HP-SiC et HP-SiC-P60, en comparaison des alliages AZ91 de fonderie analysés, ainsi que du meilleur alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (P120-Ø30).

A cause de problèmes d'usinage qui n'ont pas permis d'avoir une parfaite planéité pour toutes les éprouvettes de compression, il n'a pas été possible de tester l'échantillon HP-SiC en compression dynamique. Il a été montré dans la Partie 2.2.2 de ce chapitre que les échantillons HP-SiC et HP-SiC-60-Ø80 présentaient des propriétés en compression quasi-statique identiques. Leurs propriétés en compression dynamique sont ainsi suggérées l'être aussi. Pour cette raison, les propriétés dynamiques du composite HP-SiC-60-Ø80 ont été utilisées comme valeurs de référence pour le composite HP-SiC-P60. Le Tableau 4.11 compare leurs propriétés dynamiques respectives. Semblable à ce qui a été observé pour les propriétés en compression quasi-statique, la précipitation in situ entraîne une augmentation de YCS et de UCS en dynamique. Cependant, cette augmentation s'accompagne d'une légère diminution de ϵ_{UCS} en dynamique, passant de 17,5% à 16,7%. Discutée dans la Partie 3 du Chapitre 3, la présence importante de précipités Al₁₂Mg₁₇ lamellaires encouragerait des fortes déformations locales, favorisant une rupture précoce par cisaillement adiabatique. Ce dernier est attesté par la chute de la capacité au durcissement H_c, de 0,82 à 0,56.

| Matériau | Densité | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H _c | E _a ^c [MJ/m ³] |
|--|------------|-----------|-----------|----------------------|----------------|--|
| HP-SiC-60-Ø80 | 1,87 ± 0,1 | 233 ± 6 | 424 ± 4 | 17,5 ± 0,1 | 0,82 ± 0,04 | 62,8 ± 0,5 |
| HP-SiC-P60 | 1,87 ± 0,1 | 276 ± 7 | 432 ± 2 | 16,7 ± 0,8 | 0,56 ± 0,03 | 62,4 ± 3,3 |
| 380°C, 5 min, Ø30 | 1,81 ± 0,1 | 235 ± 2 | 372 ± 1 | 14,8 ± 0,2 | 0,59 ± 0,01 | 46,3 ± 0,6 |
| AZ91-T4 | 1,81 ± 0,1 | 87 ± 4 | 277 ± 11 | 22,6 ± 0,8 | 2,18 ± 0,17 | 50,0 ± 4,2 |
| AZ91-T6 | 1,81 ± 0,1 | 142 ± 1 | 311 ± 1 | 10,6 ± 0,2 | 1,19 ± 0,01 | 26,1 ± 0,7 |
| Gain et perte du composite HP-SiC P60 par rapport à | | | | | | |
| 380°C, 5 min, Ø30 | + 3% | + 17% | + 9% | + 13% | - | + 35% |
| AZ91-T4 | + 3% | + 216% | + 56% | - 26% | - | + 25% |
| AZ91-T6 | + 3% | + 94% | + 39% | + 58% | - | + 139% |

Tableau 4.11 : Propriétés en compression dynamique des échantillons HP-SiC-60-Ø80 et HP-SiC-P60, en comparaison des alliages AZ91 de fonderie analysés, ainsi que du meilleur alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (380°C, 5 min, Ø30).

L'ajout d'un palier de précipitation in situ post-frittage à la condition HP-SiC a pour conséquence d'augmenter la dureté, YCS et UCS aussi bien en conditions quasi-statiques que dynamiques. Leur augmentation s'accompagne d'un maintien de ϵ_{UCS} en conditions quasi-statiques et d'une légère baisse de celle-ci en dynamique.

Les Tableaux 4.10 et 4.11 comparent respectivement les propriétés en compression quasi-statique et dynamique du composite HP-SiC-P60 au meilleur alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (P120-Ø30 pour la compression quasi-statique et 380°C, 5 min, Ø30 pour la compression dynamique), ainsi qu'aux alliages AZ91 de coulée traités.

En comparaison des meilleurs alliages AZ91 frittés du Chapitre 3, le composite HP-SiC-P60 présente des améliorations pour toutes les propriétés en compression et ce quelle que soit la vitesse de déformation. Ces améliorations se manifestent par des gains de 35-37% pour la capacité d'absorption d'énergie E_a^c , attestant l'amélioration de la cohésion permise par le SiC, qui n'est pas remise en cause par l'ajout de la précipitation *in situ*.

Comparé à l'alliage AZ91 de coulée traité T6, le composite HP-SiC-P60 présente des améliorations de dureté de +26% et de propriétés en compression quasi-statique de +68%, +42%, +40% et +108%, respectivement pour YCS, UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c . En conditions dynamiques, ces gains augmentent pour atteindre +94%, +39%, +58% et +139% respectivement pour ces quatre dernières propriétés. Malgré sa plus faible valeur de ϵ_{UCS} et sa petite baisse en dynamique, le composite HP-SiC-P60 présente une capacité d'absorption d'énergie E_a^c plus importante (+22-25%) que l'alliage AZ91-T4 en compression quasi-statique et dynamique.

2.4 Conclusion

Dans cette partie de l'étude ont été considérées deux approches visant à rompre la couche d'oxyde en surface des particules de Mg, dans le but d'améliorer la cohésion de l'alliage AZ91 fritté par SPS. La première a été d'augmenter la pression de compression quasi-statique de frittage (condition HP). La seconde a été de coupler l'augmentation de la pression de frittage à l'ajout de particules de SiC (condition HP-SiC). Les conditions d'élaboration de l'alliage AZ91 fritté à 360°C pendant 5 min (Chapitre 3 – Partie 1) ont été utilisées comme base de travail.

L'augmentation seule de la pression de frittage (de 60 MPa à 230 MPa) a généré un écrouissage localisé à l'interface d'une partie des particules de Mg. Soumis au cycle thermique, l'écrouissage s'est accompagné d'une recristallisation partielle de certains grains α -Mg et d'une précipitation intragranulaire de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ sur les réseaux de dislocations restants. Ces phénomènes ont conduit à des changements microstructuraux locaux aux interfaces des particules écrouies, qui se sont traduits par la présence de grains et de précipités plus fins que dans le reste de l'alliage. A cause de leur caractère local, ces changements n'ont pas eu d'impacts significatifs en termes de propriétés, comme en ont témoigné les faibles différences de dureté et de limite d'élasticité en compression. Par ailleurs, la forte compression quasi-statique n'a pas eu l'effet escompté de rompre la couche d'oxyde en surface des particules de Mg. Celle-ci est restée continue, ne produisant logiquement aucune amélioration de la cohésion du matériau. Le matériau fritté sous forte charge a présenté un affaissement en cône et une déformation ϵ_{UCS} semblables à l'alliage fritté sous faible charge.

Couplé à l'augmentation de la pression de frittage, l'ajout de particules de SiC à un taux de 5% dans l'alliage AZ91, a induit un phénomène de fusion locale en supplément des phénomènes rencontrés avec l'augmentation de la pression. Possédant une résistivité électrique plus élevée que l'alliage AZ91, le SiC s'oppose localement au courant électrique lors du frittage SPS, entraînant un échauffement local plus important à son voisinage. L'échauffement est suffisamment élevé pour que les particules métalliques, au contact du SiC, fondent, du moins partiellement. Cette fusion locale permet de créer des discontinuités dans la couche d'oxyde et de former des ponts entre les particules de poudre de Mg. Le métal fondu migre et imprègne les particules de SiC, générant ainsi après solidification des petits grains α -Mg au sein des domaines riches en SiC.

En termes de propriétés mécaniques, l'ajout de particules de SiC sous forte charge a conduit à une amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté, s'accroissant avec le temps de frittage. Celle-ci a été témoinnée en compression par un changement de rupture en conditions quasi-statiques, passant d'un affaissement en cône à une rupture par cisaillement équivalente aux alliages AZ91 de coulée, ainsi que par une augmentation importante de la déformation ϵ_{UCS} en conditions quasi-statiques et dynamiques. A cela s'ajoute des propriétés en traction très supérieures (UTS et ϵ_{UTS}) à celles de l'alliage AZ91 fritté du Chapitre 3.

Contrairement à un mécanisme de rupture imaginé de la couche d'oxyde, l'amélioration de la cohésion a été permise par des mécanismes de toute autre nature. Elle a été attribuée à un renforcement des liaisons interparticulaires de Mg, généré par la formation de ponts interparticulaires issus de la fusion locale de l'alliage et par des liaisons SiC-AZ91 résultantes d'un possible phénomène d'ancrage mécanique.

L'amélioration de la cohésion présente l'intérêt de s'effectuer avec une augmentation de la dureté et de la limite d'élasticité YCS de l'alliage AZ91, grâce à une fine taille de grains préservée et à un renforcement supplémentaire par l'ajout de particules dures. Il a été montré que ces propriétés pouvaient être encore accrues en introduisant un palier de précipitation in situ post-frittage (étudié dans la Partie 2 du Chapitre 3), sans que ce dernier nuise à la ductilité du composite.

Les composites frittés à 360°C présentent également la même sensibilité positive que l'alliage AZ91 à la vitesse de déformation, avec une augmentation de YCS et de UCS en dynamique. Cependant, contrairement à l'alliage fritté, les composites voient leur ductilité se maintenir en dynamique et ce maintien aurait pour origine une possible dissipation d'une part de l'échauffement adiabatique par la fracturation des particules de SiC.

Malgré une amélioration certaine apportée par l'ajout de SiC, la cohésion des composites frittés reste encore limitée. En effet, le mécanisme de rupture interparticulaire demeure en compression dynamique et en traction. A ce mode de rupture s'ajoutent une déformation et une contrainte à la rupture en traction inférieure aux alliages AZ91 de fonderie.

Toutefois, il est très intéressant d'observer que les composites élaborés possèdent une capacité d'absorption d'énergie E_a^c en compression quasi-statique et dynamique supérieure à l'alliage AZ91-T4 (le plus ductile), avec des gains de 30 à 40%, les rendant ainsi prometteurs pour des pièces de structures dans les transports. A cette propriété, s'ajoutent une dureté et des propriétés YCS et UCS en quasi-statique et dynamique très supérieures à l'alliage AZ91-T6 de fonderie (le plus dure), avec des gains allant de 18% à 94%.

3 Mise en place d'un frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide a été étudié comme autre moyen de résoudre le problème de cohésion de l'alliage AZ91 élaboré par SPS. Alors que le frittage en phase liquide fait généralement appel à l'ajout d'additifs en charge de former une phase liquide lors du frittage, la démarche entreprise ici s'appuie sur une maîtrise microstructurale de l'alliage AZ91 en induisant la fusion d'une partie de ses phases secondaires.

La Figure 4.24 fournit des micrographies MEB de l'alliage AZ91 fritté à 500°C, étudié dans la Partie 1 du Chapitre 3. Elles révèlent la présence de particules d'alliage AZ91 de forme irrégulière, avec à leur proximité des pores interparticulaires de tailles importantes. La microstructure des particules se compose de précipités $MnAl_4$, dont certains présentent une taille très supérieure (quelques microns) à celle initiale de ces précipités contenus dans la poudre (Chapitre 2 – Partie 1.1.2) et à celle observée (dizaines de nanomètres) dans les autres alliages AZ91 frittés (Chapitre 3 – Partie 1.2). La forte croissance de ces précipités suggère un phénomène de coalescence, se produisant typiquement quand l'alliage se trouve à l'état liquide ou semi-liquide. La coalescence des précipités $MnAl_4$, la forme irrégulière des particules et la présence de gros pores entre elles laissent donc penser que certaines particules d'alliage AZ91 ont été sujettes à une fusion locale suivie de phénomènes de retassure lors de la solidification. La couche d'oxyde à la périphérie de ces particules présente des discontinuités ponctuelles (flèches noires en pointillés sur la Figure 4.24). Celles-ci seraient nées de la fusion partielle de l'alliage, par la formation de ponts liquides entre les particules de Mg. Cependant, au regard des propriétés mécaniques de l'échantillon fritté (Chapitre 3 - Parties 1.3 et 3.2), ces ponts ne seraient pas suffisants pour assurer une bonne cohésion du matériau. Une accentuation de la fusion partielle de l'alliage paraît donc nécessaire.

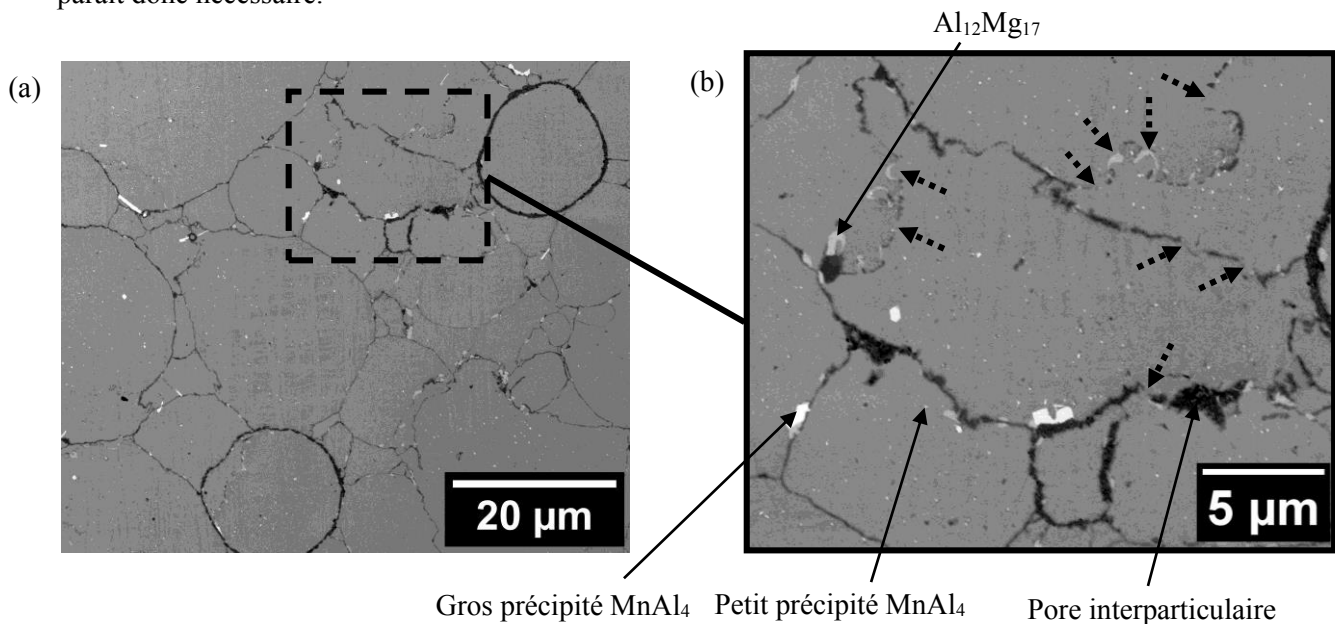


Figure 4.24 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) de l'alliage AZ91 fritté à 500°C à une vitesse de montée de 20°C/min : (a) faible et (b) fort grandissement. Les flèches noires en pointillés dévoilent des discontinuités dans la couche d'oxyde autour des particules de forme irrégulière.

Mise en évidence dans la Partie 1.1.2 du Chapitre 2, la microstructure de la poudre atomisée d'alliage AZ91 contient une teneur significative de phase $Al_{12}Mg_{17}$, issue du domaine eutectique et d'un processus de précipitation au refroidissement. Le domaine eutectique, composé des phases α -Mg et $Al_{12}Mg_{17}$, a pour température de fusion 437°C [32]. Quant à la phase $Al_{12}Mg_{17}$, formée par précipitation, son point de fusion se situe à 450°C [33]. Ainsi le domaine eutectique et la phase $Al_{12}Mg_{17}$, présentent tous deux des températures de fusion inférieures à celle du début de fusion de la matrice de Mg, située autour de 510°C pour l'alliage AZ91 (Chapitre 1 – Figure 1.5).

Dans le cas de matériaux conducteurs, tel que l'alliage AZ91, des vitesses élevées de chauffe sont permises par le dispositif SPS [34]. Elles permettraient d'amener pour des raisons de cinétique le domaine eutectique et les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ à un état de fusion partielle, tout en maintenant l'état majoritairement solide de l'alliage AZ91. A ces vitesses élevées de chauffe, une partie des agrégats eutectiques et des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ n'aurait pas le temps de se mettre en solution avant d'atteindre leur température de fusion respective. Ces agrégats et ces précipités entreraient en conséquence en fusion. Cette approche apparaît crédible compte tenu des travaux de Straffelini et al. [3] effectués sur l'alliage AZ91. En appliquant une rampe de montée à 450°C de 50°C/min, Straffelini et al. ont observé la formation d'une phase liquide au cours du frittage SPS. Ces auteurs ont donc introduit un palier de 30 min à 400°C dans la montée en température afin d'éviter la présence de liquide. Par ailleurs, plusieurs travaux ont mis en évidence la possibilité d'une fusion locale en périphérie des particules de poudre lorsque des vitesses de chauffe élevées ($\approx 100 - 200^\circ C/min$) étaient utilisées dans le frittage SPS de métaux [35-37]. Cette fusion locale aurait pour origine un effet Joule plus important aux points de contact des particules métalliques. Son effet sur la densification des métaux est encore aujourd'hui soumis à débat (Chapitre 1 – Partie 2.3.3).

Contrairement à l'étude de Straffelini et al. [3] qui a évité la formation de liquide, nous pensons qu'il serait possible de mettre à profit un passage en phase liquide pendant le frittage SPS, afin d'améliorer la consolidation de l'alliage AZ91. Pour cela, deux stratégies ont été étudiées :

- L'application d'une rapide vitesse de montée en température jusqu'à une température légèrement supérieure aux points de fusion des agrégats eutectiques et des précipités $Al_{12}Mg_{17}$.
- L'ajout d'un palier de précipitation in situ en amont de la rapide montée en température, dans le but de former des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ qui fondent ensuite pendant la montée en température.

Dans l'étude qui suit, une montée en température de 60°C/min a été appliquée jusqu'à 450°C sous une pression de 60 MPa sur la poudre d'alliage AZ91 employée dans ces travaux. Cette rapide montée en température a été étudiée seule et avec l'ajout en amont d'un palier de précipitation in situ de 60 min à 200°C. La Partie 3.1, qui suit, porte sur la faculté de ces conditions de frittage à induire la fusion recherchée d'une partie de l'alliage AZ91 pendant son frittage.

3.1 Ajustement des conditions de frittage pour la fusion partielle de l'alliage AZ91

Cette partie vise à étudier l'effet d'une rampe de montée de 60°C/min à 450°C (condition M60) et d'un palier de précipitation in situ de 60 min à 200°C, placé en amont de cette montée (condition P60M60), dans la génération d'une fusion partielle de l'alliage AZ91 lors de son frittage SPS à 450°C. Pour mettre en évidence cette fusion, ces conditions de frittage ont été comparées à celle de l'échantillon fritté à 450°C dans la Partie 1 du Chapitre 3, pour laquelle le frittage est resté en phase solide. Celle-ci est composée d'une montée en température à 20°C/min sans précipitation in situ (condition M20). Le Tableau 4.12 résume les paramètres des trois conditions de frittage étudiées.

| Condition | Pression de frittage | Précipitation in situ pré-montée | Montée en température | Température de frittage |
|-----------|----------------------|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| M20 | 60 MPa | - | 20°C/min | 450°C |
| M60 | 60 MPa | - | 60°C/min | 450°C |
| P60M60 | 60 MPa | 200°C, 60 min | 60°C/min | 450°C |

Tableau 4.12 : Conditions de frittage SPS relatives à la mise en place d'un frittage en phase liquide.

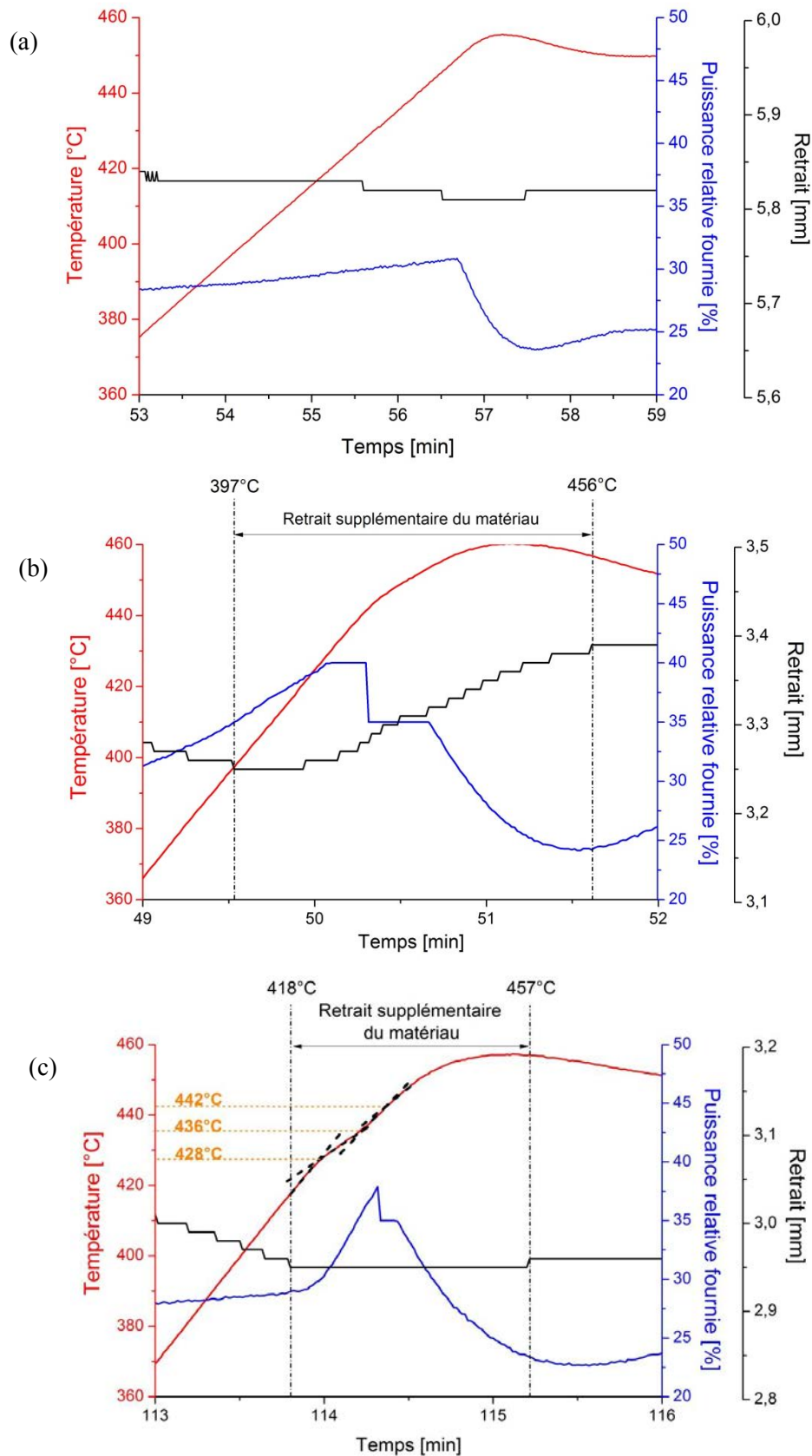


Figure 4.25 : Evolution temporelle de la température, du retrait du matériau et de la puissance fournie par le dispositif SPS au cours de la montée en température à 450°C : (a) M20, (b) M60 et (c) P60M60.

Pour les conditions de frittage visant la formation d'un liquide (M60 et P60M60), le nouvel outillage SPS, développé pour les frittages sous fortes pressions a été utilisé, tandis que pour la condition M20 l'outillage en graphite a été employé (Chapitre 2 – Partie 2.1). Il a été décidé de faire ainsi pour des raisons pratiques. Si la phase liquide venait à s'extraire du matériau, il serait plus facile de nettoyer le nouvel outillage que l'outillage en graphite ; la différence de ces outillages n'ayant pas d'impact sur les microstructures et les propriétés mécaniques des alliages AZ91 frittés.

La Figure 4.25 donne l'évolution de la température et du retrait du matériau, ainsi que de la puissance fournie par le dispositif SPS en fonction du temps pour les trois conditions de frittage. Un phénomène d'overshoot¹ a été communément observé pour les trois conditions, conduisant à des températures de fin de montée proches de 460°C au lieu de 450°C.

Les courbes de retrait proviennent de données brutes, enregistrées par l'appareil SPS pendant les cycles thermiques. Elles sont dépourvues de corrections relatives à la dilatation de l'outillage SPS, générée avec l'augmentation de la température. Dans ces conditions, les portions horizontales des courbes de retrait pendant la montée en température indiquent que le matériau connaît un retrait qui compense la dilatation de l'outillage. Par ailleurs, il peut être observé des différences dans les échelles de retrait de la courbe 4.25a avec celles des courbes 4.25b et 4.25c. Elles ont pour origine les deux nuances d'outillage utilisées. Celles-ci sont constituées de matériaux différents et possèdent donc des déformations sous charge et sous température différentes.

Dans la Partie 1.1 du Chapitre 3, il a été montré que sous une pression de 60 MPa, la densification de l'alliage AZ91 impliquait un retrait du matériau entre 100°C et 310°C. Avec une rampe de montée de 20°C/min, aucun retrait supplémentaire n'est observé jusqu'à 450°C (Figure 4.25a). En augmentant la rampe de 20°C/min à 60°C/min, le matériau présente un retrait supplémentaire entre 397°C et 456°C (Figure 4.25b). Avec l'ajout de la précipitation in situ en amont de la montée en température, la courbe de retrait présente une portion horizontale pendant la montée en température entre 418°C et 457°C (Figure 4.25c). Expliqué dans le paragraphe précédent, cette portion de courbe représente une compensation de la dilatation de l'outillage SPS par un retrait équivalent du matériau. Ainsi, un retrait supplémentaire a lieu dans la condition P60M60 pour un intervalle semblable à celui de la condition M60. Outre ce retrait, il est observé un léger pic endothermique dans la courbe de température de la condition P60M60 entre 428°C et 442°C, auquel est associée une hausse soudaine de la puissance fournie par l'équipement SPS (Figure 4.25c). Les températures de ce pic sont relativement proches des points de fusion du domaine eutectique et de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ (respectivement 437°C et 450°C).

Une fluctuation est également observée dans la courbe de température de la condition M60 pendant la montée en température (Figure 4.25b). Contrairement à la condition P60M60, cette fluctuation se fait consécutivement à une baisse de la puissance fournie par le dispositif SPS (Figure 4.25b). Cette fluctuation serait ainsi plutôt causée par la régulation en puissance de l'appareillage que par l'existence d'un phénomène endothermique.

Présentée dans la Figure 4.26, l'observation visuelle de la matrice SPS après frittage révèle la présence de gouttelettes solidifiées entre les pistons et la matrice pour les conditions M60 et P60M60. La composition phasique de ces gouttelettes a été analysée par DRX et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4.27. Les gouttelettes des deux conditions sont composées des phases α -Mg et $Al_{12}Mg_{17}$. Elles diffèrent au niveau de leur teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$, avec des pics $Al_{12}Mg_{17}$ d'intensité inférieure pour la condition M60.

¹ Phénomène d'overshoot : Phénomène résultant d'un temps de latence du dispositif SPS à modifier la puissance fournie en rapport à la température de consigne. Il se produit pour des vitesses rapides de chauffe et aboutit, en fin de cycle de montée en température, à un pic de température supérieure à celle de fin de montée demandée.

Estimée à partir des profils de pics, la fraction volumique des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ s'élève à 3,6 %vol. pour la phase liquide formée dans la condition P60M60 contre 1,9 %vol. pour celle issue de la condition M60.



Figure 4.26 : Photographie de la matrice de frittage SPS suite à la montée de 60°C/min à 450°C.

Afin d'identifier l'origine de ces gouttelettes, leur composition phasique est comparée à celle de l'alliage AZ91 de coulée traité T4. Le refroidissement qu'ont subi les gouttelettes est relativement proche de celui qu'a subi cet alliage :

- D'après la courbe de température de la Figure 4.25c, le liquide composant les gouttelettes a été formé dans un intervalle de température proche de la température de traitement de 400°C de l'alliage AZ91-T4 (Chapitre 1 – Partie 1.2.3).
- De plus, les courbes de retrait des Figures 4.25b et 4.25c montrent qu'une fois formé, le liquide s'est rapidement extrait du matériau. Sa mise en contact avec l'outillage SPS (Figure 4.26) pendant l'étape de refroidissement (pour laquelle le courant électrique est coupé) l'a probablement conduit à se solidifier rapidement, avec des vitesses de refroidissement se rapprochant de celles de trempe connues par l'alliage traité T4 (Chapitre 1 – Partie 1.2.3).

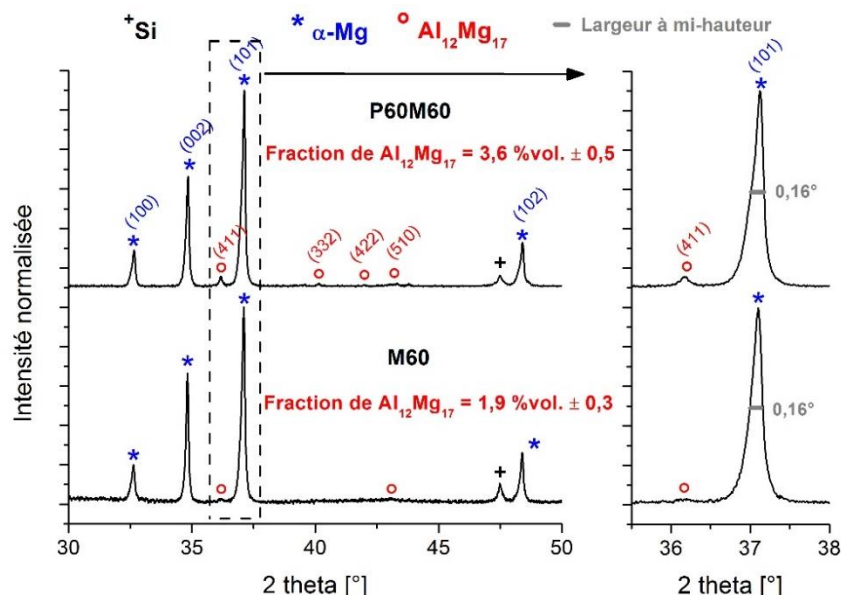


Figure 4.27 : Diffratogrammes RX des phases liquides formées dans les conditions M60 et P60M60.

Ainsi, la composition phasique de l'alliage AZ91-T4 correspondrait à celle que devraient posséder les gouttelettes solidifiées si leur composition nominale était celle de l'alliage AZ91. Évaluée par DRX dans les mêmes conditions d'analyse que les phases liquides solidifiées, la composition phasique de l'alliage AZ91-T4

est constituée de 98,5%vol. de phase α -Mg et de 1,5%vol. de phase $Al_{12}Mg_{17}$. La teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ des gouttelettes apparaît donc supérieure à celle de l'alliage AZ91-T4 et ce d'autant plus avec l'introduction du palier de précipitation in situ en amont de la montée en température.

Les résultats ci-présent indiquent qu'une phase liquide se forme en augmentant la rampe de montée à 450°C de 20°C/min à 60°C/min. Celle-ci est attestée par un retrait supplémentaire du matériau après densification (Figure 4.25b) et la présence de gouttelettes solidifiées aux interfaces matrice/pistons (Figure 4.26). Le retrait s'effectue sur un intervalle de température proche des températures de fusion des agrégats eutectiques et des précipités $Al_{12}Mg_{17}$. A cela s'ajoute la composition des gouttelettes enrichie en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ par rapport à l'alliage AZ91-T4. Ces deux derniers points semblent indiquer que le liquide formé provient principalement de la fusion des agrégats eutectiques et des précipités $Al_{12}Mg_{17}$. Il ne serait pas également impossible que la fusion concerne en plus faible proportion une part de la matrice de Mg située à proximité des contacts particules-particules. La rapide montée en température impose une forte densité de courant, qui pourrait induire des échauffements locaux importants à ces contacts, notamment en présence d'une couche d'oxyde de Mg peu conductrice.

Les conséquences de l'ajout de la précipitation in situ en amont de la montée en température confortent la fusion préférentielle des agrégats eutectiques et des précipités $Al_{12}Mg_{17}$. L'introduction de cette précipitation s'accompagne d'un pic endothermique au cours de la montée en température (Figure 4.25c), se produisant sur le même intervalle de température que le retrait supplémentaire du matériau. La nature du pic et son intervalle de température vont dans le sens d'une fusion des agrégats eutectiques et des précipités $Al_{12}Mg_{17}$. De plus, les gouttelettes formées se composent d'une fraction plus élevée de précipités $Al_{12}Mg_{17}$, montrant qu'une part des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ formés par la précipitation in situ, entrerait en fusion lors de la montée en température. En plus de confirmer la fusion des agrégats eutectiques et des précipités $Al_{12}Mg_{17}$, l'apparition du pic endothermique dans la courbe de température de la condition P60M60 et la fraction plus élevée de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ dans les gouttelettes de cette même condition indiquent une accentuation du phénomène de fusion avec l'introduction d'un palier de précipitation in situ en amont de la montée rapide en température.

3.2 Changements microstructuraux induits par le frittage en phase liquide

A partir des résultats de la Partie 3.1 précédente, cinq conditions de frittage SPS ont été définies et analysées. Elles sont listées dans le Tableau 4.13 et leur cycle thermique est schématiquement présenté dans la Figure 4.28. Ces conditions de frittage ont en commun une pression de frittage de 60 MPa et une montée en température à 450°C ; cette température étant choisie pour générer la fusion des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ et des agrégats eutectiques. Un seul changement dans les paramètres de frittage a été réalisé d'une condition à la suivante.

| Condition de frittage | Pression de frittage | Précipitation in situ pré-montée | Montée en température jusqu'à 450°C | | Palier de frittage | |
|-----------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------|--------------------|--------|
| | | | Vitesse | Overshoot | Température | Durée |
| FS450 | 60 MPa | Non | 20°C/min | +10°C | 450°C | 5 min |
| FL450 | 60 MPa | Non | 60°C/min | +10°C | 450°C | 5 min |
| FL430 | 60 MPa | Non | 60°C/min | +10°C | 430°C | 5 min |
| FLP430-5 | 60 MPa | 200°C, 60 min | 60°C/min | +10°C | 430°C | 5 min |
| FLP430-60 | 60 MPa | 200°C, 60 min | 60°C/min | +10°C | 430°C | 60 min |

Tableau 4.13 : Conditions de frittage SPS relatives au frittage en phase liquide de l'alliage AZ91. FS, FL et P désignent respectivement frittage en phase solide, en phase liquide et avec précipitation in situ en amont de la montée en température.

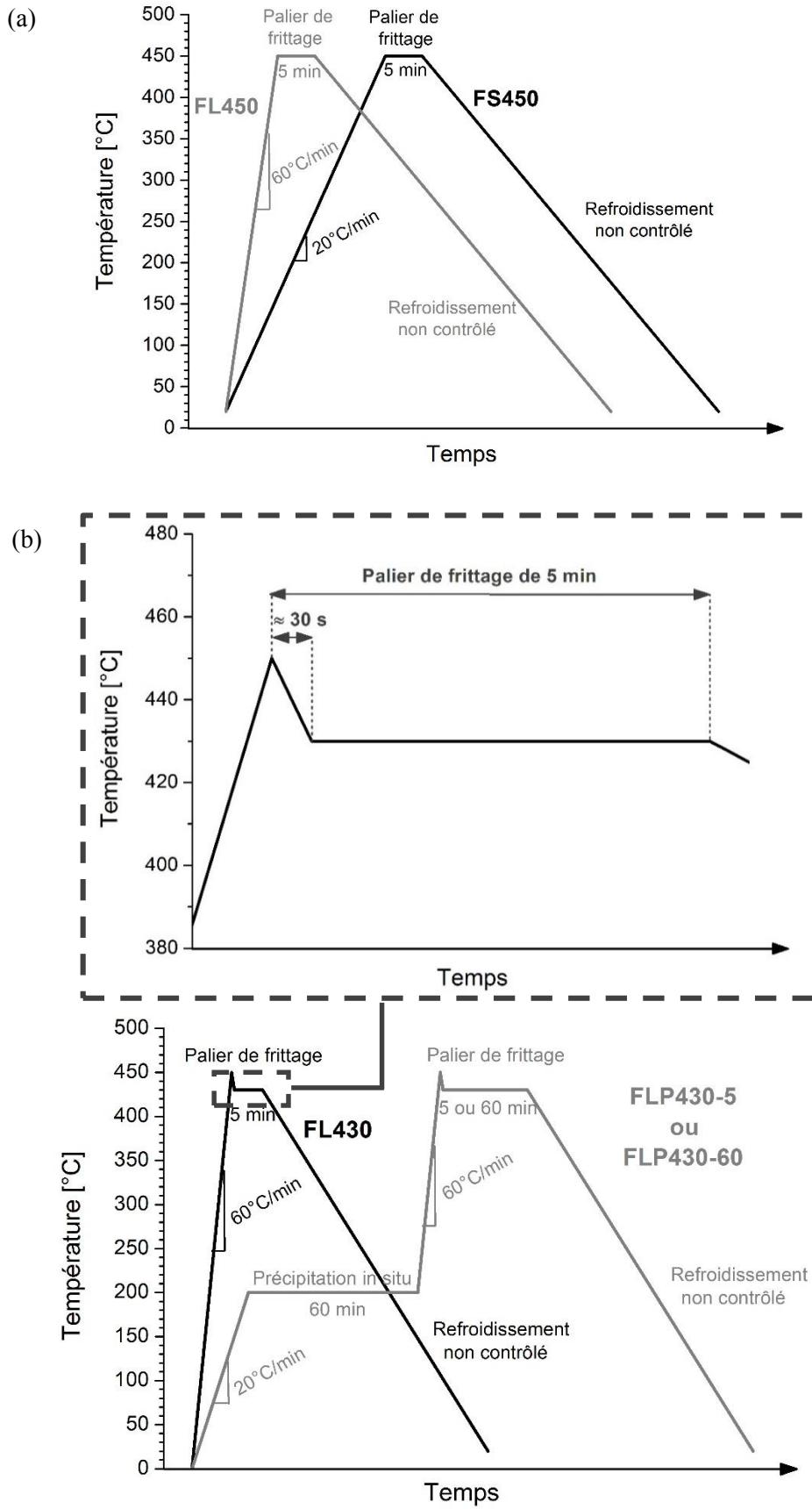


Figure 4.28 : Représentation schématique des cycles de frittage SPS : (a) FS450 et FL450, et (b) FL430, FLP430-5 et FLP430-60.

Les deux premières conditions présentent un palier de frittage de 5 min à 450°C avec une vitesse de chauffe différente (Figure 4.28a) :

- 20°C/min pour la condition FS450, pour laquelle le frittage reste solide. FS désigne « frittage en phase solide »
- 60°C/min pour la condition FL450, pour laquelle le frittage en phase liquide est permis. FL désigne « frittage en phase liquide ».

La condition FL430 garde une vitesse de chauffe de 60°C/min jusqu'à 450°C mais présente un palier de frittage de 5 min à une température réduite de 430°C (Figure 4.28b). La réduction de la température de frittage a été réalisée dans le but de limiter la croissance des grains, tout en garantissant la fusion partielle de l'alliage. La descente en température de 450°C à 430°C est réalisée en 30s environ et ce temps est compris dans les 5 min de palier de frittage (zoom sur la Figure 4.28b).

Entre les conditions FL430 et FLP430-5, un palier de précipitation in situ de 60 min à 200°C (P) a été ajouté avant la montée en température de 60°C/min (Figure 4.28b) afin d'augmenter le volume de liquide formé (Chapitre 4 – Partie 3.1). Enfin, la condition FLP430-60 correspond à la condition FLP430-5 avec un allongement du palier de frittage de 5 min à 60 min (Figure 4.28b). Le but est d'accroître l'amélioration de la cohésion, en laissant plus de temps à la diffusion de matière pour se faire.

Communément composées d'une vitesse de chauffe de 60°C/min, les conditions de frittage FL ont toutes présenté un overshoot autour de +10°C, en atteignant une température proche de 460°C en fin de montée.

Toutes les conditions de frittage SPS ont mené à l'obtention d'échantillons de densité relative de 100-101%.

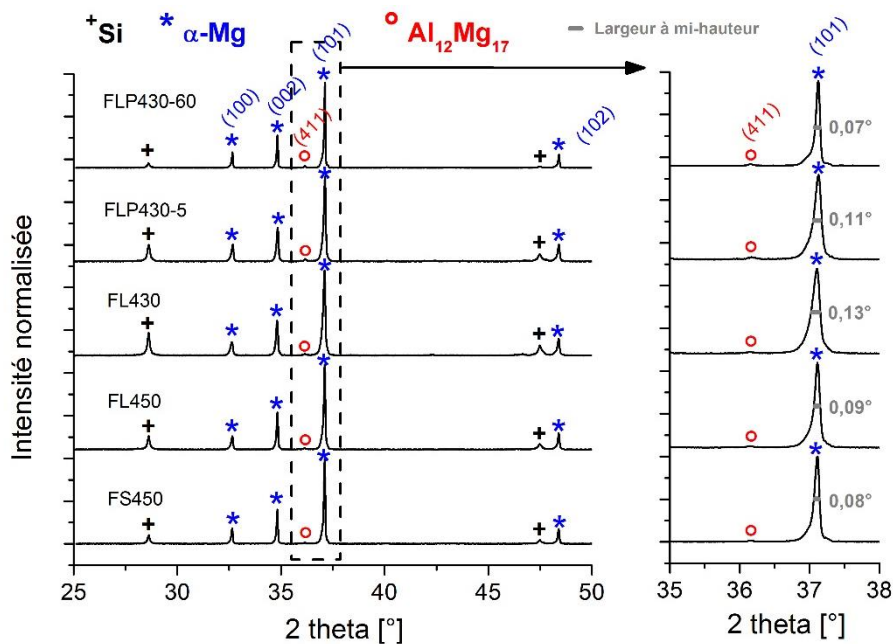
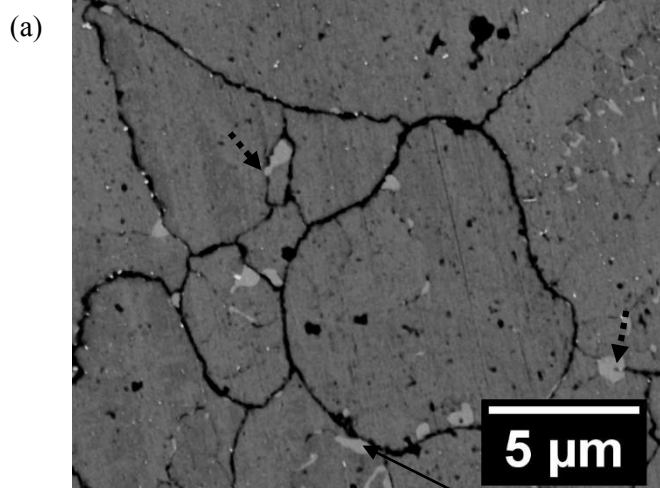
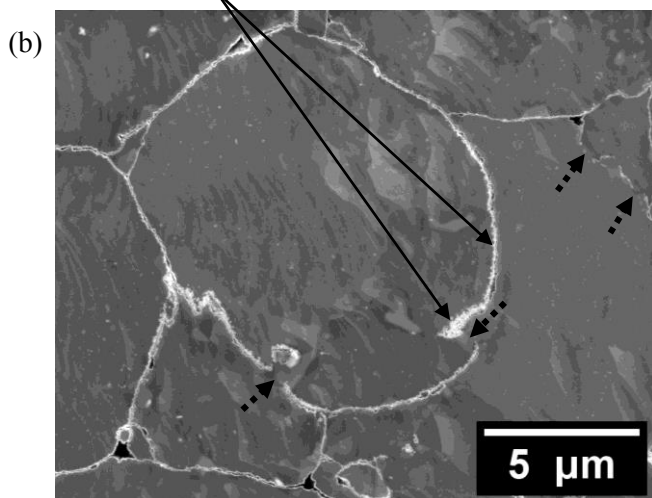


Figure 4.29 : Diffractogrammes RX des alliages AZ91 frittés dans les conditions FS450, FL450, FL430, FLP430-5 et FLP430-60.

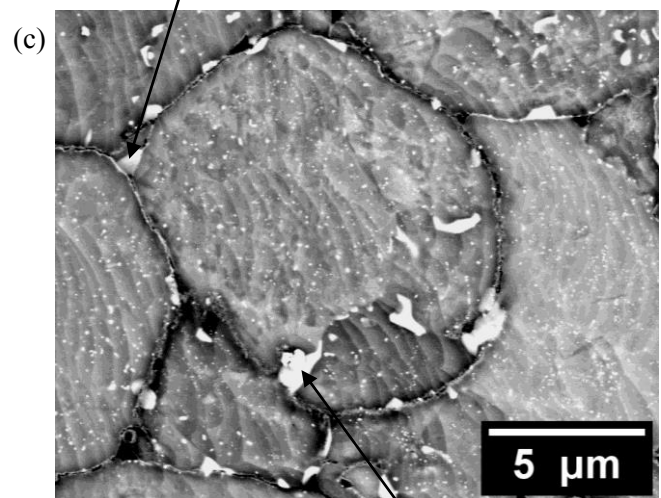
FS450



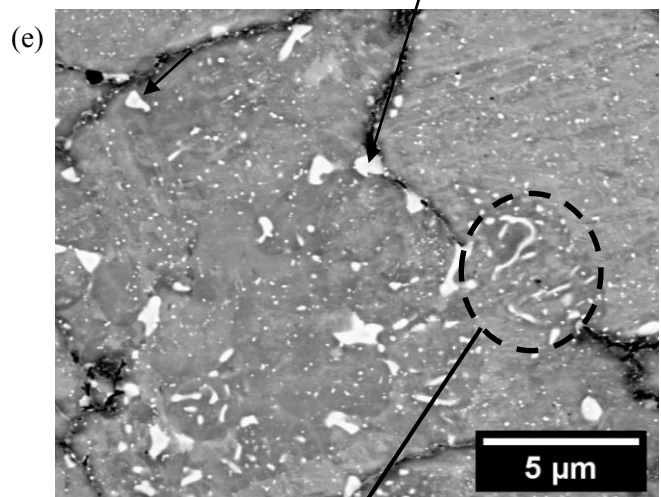
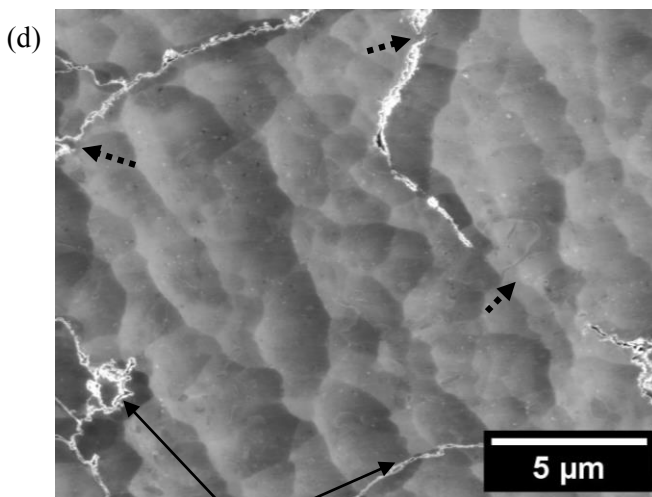
Différence de répartition des oxydes

 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ équiaxe

FL430



FLP430-5

 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ équiaxe

Différence de répartition des oxydes

Structure eutectique

Figure 4.30 : Micrographies MEB des échantillons (a) FS450, (b) et (c) FL430, (d) et (e) FLP430-5. (a), (c) et (e) en électrons rétrodiffusés. (b) et (d) en électrons secondaires. Les flèches noires en pointillés indiquent des discontinuités dans la couche d'oxyde.

Illustrés sur la Figure 4.29, les diffractogrammes RX des alliages AZ91 frittés se composent des mêmes familles de pics, respectivement associés aux phases α -Mg et $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$. L'intensité et la position de ces pics semblent très peu varier d'une condition à une autre. Une légère différence sur la largeur à mi-hauteur du pic α -Mg (101) est néanmoins constatée. Elle pourrait être due à une différence d'hétérogénéité de composition chimique de la solution solide de Mg dans les différents échantillons. Plus la vitesse de montée en température est rapide et plus le cycle de frittage est court, plus le pic apparaît large. Cette tendance indique un lien entre l'homogénéité de composition de la matrice de Mg et la métastabilité de l'alliage. Autrement dit, la phase α -Mg présente une composition d'autant plus hétérogène que la métastabilité initiale de la poudre et celle issue de la montée rapide en température demeurent présentes à l'issue du frittage.

La Figure 4.30 présente des micrographies MEB des échantillons FS450, FL430 et FLP430-5. Des observations similaires ont été respectivement obtenues entre les échantillons FL450 et FL430, et FLP430-5 et FLP430-60. Les quelques « vagues », observées sur les Figures 4.30b et 4.30d, correspondent à des rugosités de surface, causées par le polissage ionique utilisé dans la préparation des échantillons. L'échantillon FS450 est composé de particules de forme plus ou moins irrégulière, contenant une faible quantité de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ sous forme équiaxe (Figure 4.30a). Autour des particules les plus difformes, la couche d'oxyde présente quelques discontinuités (flèches noires en pointillés). En comparaison, l'échantillon FL430 contient localement des particules de forme très irrégulière (Figure 4.30b). En périphérie de ces particules, des discontinuités dans la couche d'oxyde sont observées en plus grand nombre que dans l'alliage FS450 (flèches noires en pointillés sur la Figure 4.30b). De plus, la couche d'oxyde semble varier dans sa répartition le long de ces particules, avec des endroits plus ou moins denses en oxydes (Figure 4.30b). L'échantillon présente également des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ équiaxes, en teneur équivalente à celle de l'alliage FS450 (Figure 4.30c). Leur taille semble néanmoins plus grande lorsqu'ils se situent en périphérie des particules de forme irrégulière. Enfin, l'alliage FLP430-5 apparaît très similaire à l'alliage FL430 (Figures 4.30d et 4.30e). Une seule différence microstructurale est observée : la présence additionnelle d'une structure eutectique, composée d'une alternance de phases α -Mg et $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, à proximité d'une discontinuité dans la couche d'oxyde (Figure 4.30e).

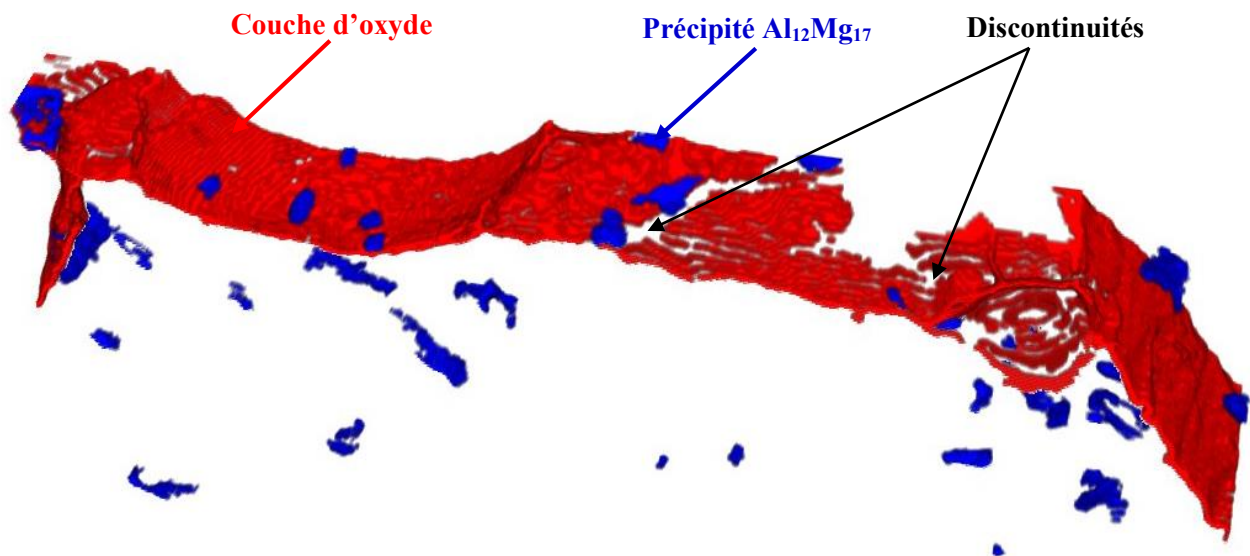


Figure 4.31 : Reconstruction microstructurale 3D d'une zone de l'échantillon fritté FL430, illustrant la couche d'oxyde interparticulaire en présence de discontinuités locales et de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$.

Observées nombreuses dans les alliages frittés en phase liquide (FL), les discontinuités locales de la couche d'oxyde se situent souvent à proximité de gros précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$. La Figure 4.31 présente une reconstruction 3D de la couche d'oxyde de particules à morphologie irrégulière contenues dans l'échantillon FL430. Cette

reconstruction a été obtenue en associant les techniques FIB et MEB (Chapitre 2 – Partie 3.2.4). La couche d'oxyde (en rouge) présente un grand nombre de discontinuités (espace blancs dans la couche d'oxyde), dont une part importante est en présence de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ (en bleu).

Le frittage en phase liquide a donc permis la formation de discontinuités dans la couche d'oxyde. Les analyses micrographiques permettent d'identifier le mécanisme par lequel ces discontinuités se sont formées. Il serait le suivant :

La rapide montée en température à 450°C induit la fusion d'une part des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ et des agrégats eutectiques (Chapitre 4 – Partie 3.1), ainsi que d'une possible faible quantité de phase α -Mg à proximité des contacts entre les particules de Mg. La fusion a pour conséquence de générer un liquide base Mg, riche en Al. Sous la pression de frittage de 60 MPa, le liquide migre vers la couche d'oxyde en périphérie des particules et cause des discontinuités dans celle-ci. A ces discontinuités, des ponts liquides se forment entre les particules de Mg. Lors du refroidissement, ces ponts se solidifient et leur teneur importante en Al conduit à la formation de gros précipités $Al_{12}Mg_{17}$ au niveau des discontinuités. L'impact du frittage en phase liquide, ainsi formé, sur la cohésion du matériau sera discuté dans la Partie 3.3 de ce chapitre.

Le Tableau 4.14 rassemble les valeurs de taille de grains et de fraction volumique de précipités $Al_{12}Mg_{17}$, estimées par MEB et DRX, pour les différents alliages AZ91 frittés.

| Matériau | Taille de grains [μm] | Fraction volumique de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ [%] | |
|-----------|------------------------------|---|---------------|
| | | Par MEB | Par DRX |
| FS450 | $9,7 \pm 0,9$ | $1,2 \pm 0,1$ | $1,9 \pm 0,6$ |
| FL450 | $9,7 \pm 0,3$ | $1,1 \pm 0,4$ | $1,1 \pm 0,3$ |
| FL430 | $8,4 \pm 0,8$ | $0,9 \pm 0,3$ | $1,2 \pm 0,2$ |
| FLP430-5 | $7,4 \pm 0,4$ | $1,9 \pm 0,6$ | $1,6 \pm 0,3$ |
| FLP430-60 | $8,6 \pm 0,7$ | $1,7 \pm 0,4$ | $2,0 \pm 0,5$ |

Tableau 4.14 : Caractéristiques microstructurales des alliages AZ91 frittés dans les conditions d'étude du frittage en phase liquide.

La Figure 4.32 donne une représentation graphique des variations de teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ entre les différentes conditions de frittage. La fraction volumique de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ diminue entre FS450 et FL450, passant de 1,2 - 1,9 %vol. à 1,1 %vol. Elle reste ensuite stable entre les conditions FL450 et FL430. Mise en évidence dans la Partie 3.1 de ce chapitre, l'augmentation de la vitesse de montée en température, de 20°C/min à 60°C/min, induit la fusion des précipités $Al_{12}Mg_{17}$. La pression appliquée pendant le frittage éjecte une partie du liquide formé, ce qui conduit à la réduction observée de la teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$.

La comparaison des conditions FL430 et FLP430-5 met en évidence l'effet de la précipitation in situ, introduite en amont de la montée en température. Celle-ci est associée à une augmentation de la fraction volumique de précipités $Al_{12}Mg_{17}$, passant de 0,9 - 1,2 %vol. (FL430) à 1,6 - 1,9 %vol. (FLP430-5). Cette teneur en précipités se maintient ensuite avec l'allongement du palier de frittage de 5 min (FLP430-5) à 60 min (FLP430-60). L'élévation de la teneur en précipités suggère qu'une partie des précipités formés lors de la précipitation in situ demeure jusqu'au palier de frittage de 430°C, et ce pour des raisons de cinétique de transformation. Ensuite pour ces mêmes raisons de cinétique, seule une fraction de ces précipités est mise en solution pendant le palier de frittage.

Les variations de taille de grains entre les différents échantillons sont illustrées sur la Figure 4.33. Le frittage en phase liquide à 450°C semble avoir un très faible impact, puisqu'une taille autour de 9,7 μm est obtenue pour les deux frittages FS450 et FL450. La diminution de la température de frittage, de 450°C à 430°C, conduit

logiquement à une diminution de la taille de grains de 9,7 μm (FL450) à 8,4 μm (FL430); la croissance des grains étant un phénomène thermiquement activé. L'ajout du palier de précipitation in situ, en amont de la montée en température, induit une diminution supplémentaire de la taille des grains de 8,4 μm (FL430) à 7,3 μm (FLP430-5). Celle-ci est associée à la formation additionnelle de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$. Plus nombreux, ces précipités mettent plus de temps à se mettre entièrement en solution. Les temps de montée en température et de frittage étant les mêmes pour les conditions FL430 et FLP430-5, une plus grande part de précipités est susceptible de subsister dans l'échantillon FLP430-5 pendant son frittage. Le nombre plus élevé de précipités favorise l'inhibition de la croissance des grains. En laissant plus de temps aux grains pour croître, l'allongement du palier de frittage de 5 min à 60 min conduit en toute logique à une taille de grains plus importante autour de 8,6 μm (FLP430-60).

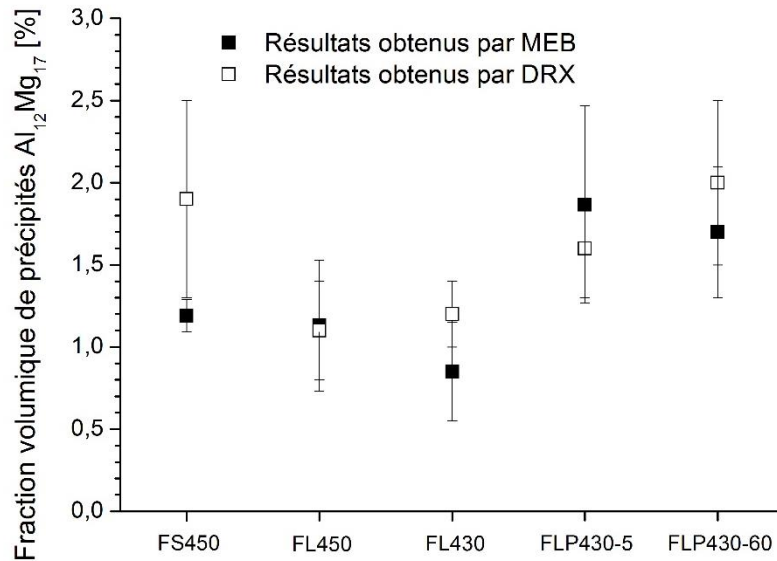


Figure 4.32 : Fraction volumique de la phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ de l'alliage AZ91 fritté dans les conditions FS450, FL450, FL430, FLP430-5 et FLP430-60.

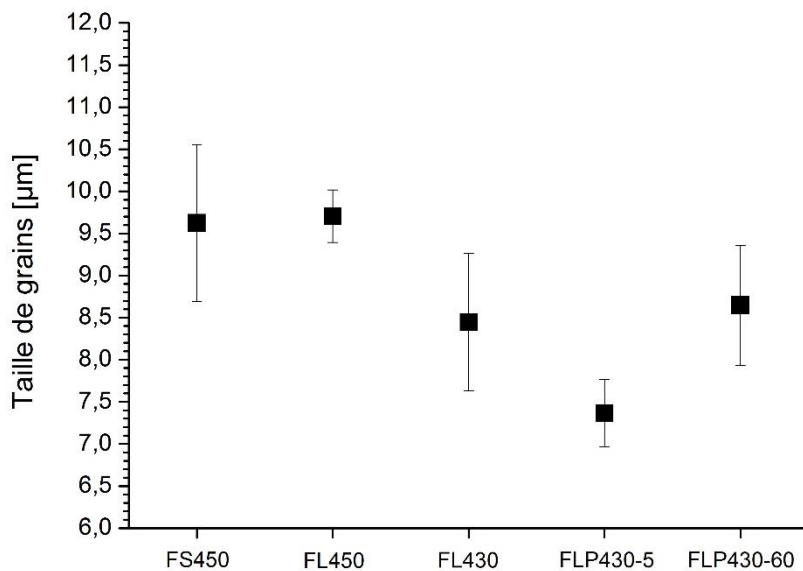


Figure 4.33 : Taille de grains de l'alliage AZ91 fritté dans les conditions FS450, FL450, FL430, FLP430-5 et FLP430-60.

3.3 Impact du frittage en phase liquide sur les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91

La dureté et les propriétés en compression quasi-statique de l'alliage AZ91 fritté dans les conditions FS450, FL450, FL430, FLP430-5 et FLP430-60 sont présentées dans le Tableau 4.15. Elles sont comparées à l'alliage AZ91 fritté P120-Ø30 (présentant les meilleures propriétés en compression quasi-statique du Chapitre 3) et aux alliages AZ91 de fonderie analysés.

| Matériau | Dureté [HV5] | Propriétés en compression quasi-statique | | | | |
|---------------------------------------|--------------|--|-----------|----------------------|----------------|--|
| | | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H _c | E _a ^c [MJ/m ³] |
| Alliages AZ91 frittés par SPS | | | | | | |
| FS450 | 75 ± 1 | 170 ± 3 | 279 ± 2 | 12,4 ± 0,3 | 0,64 ± 0,03 | 29,3 ± 0,7 |
| FL450 | 77 ± 1 | 166 ± 3 | 260 ± 1 | 13,9 ± 0,6 | 0,57 ± 0,03 | 31,8 ± 0,4 |
| FL430 | 75 ± 1 | 168 ± 4 | 297 ± 1 | 13,6 ± 0,2 | 0,77 ± 0,03 | 32,5 ± 0,8 |
| FLP430-5 | 80 ± 1 | 177 ± 4 | 276 ± 9 | 16,4 ± 0,7 | 0,56 ± 0,07 | 35,3 ± 1,7 |
| FLP430-60 | 75 ± 1 | 172 ± 5 | 275 ± 5 | 16,5 ± 1,0 | 0,60 ± 0,05 | 36,2 ± 2,9 |
| P120-Ø30 | 88 ± 1 | 217 ± 5 | 374 ± 3 | 13,9 ± 0,3 | 0,72 ± 0,04 | 41,6 ± 1,2 |
| Alliages AZ91 de coulée testés | | | | | | |
| AZ91-T4 | 56 ± 1 | 87 ± 1 | 269 ± 5 | 22,6 ± 0,4 | 2,08 ± 0,07 | 46,7 ± 1,9 |
| AZ91-T6 | 76 ± 4 | 137 ± 4 | 283 ± 4 | 12,4 ± 0,2 | 1,07 ± 0,06 | 27,4 ± 0,3 |

Tableau 4.15 : Dureté et propriétés en compression quasi-statique des alliages AZ91 frittés dans les différentes conditions d'étude du frittage en phase liquide, en comparaison de l'alliage AZ91 fritté P120-Ø30 du Chapitre 3 et des alliages AZ91 de coulée testés.

Respectivement représentées sur les Figures 4.34 et 4.35a, la dureté et la limite d'élasticité YCS des alliages frittés évoluent très peu d'une condition SPS à une autre, et cette faible évolution s'explique par leurs très faibles différences au niveau de leur taille de grains (Figure 4.33) et de leur fraction de précipités Al₁₂Mg₁₇ (Figure 4.32).

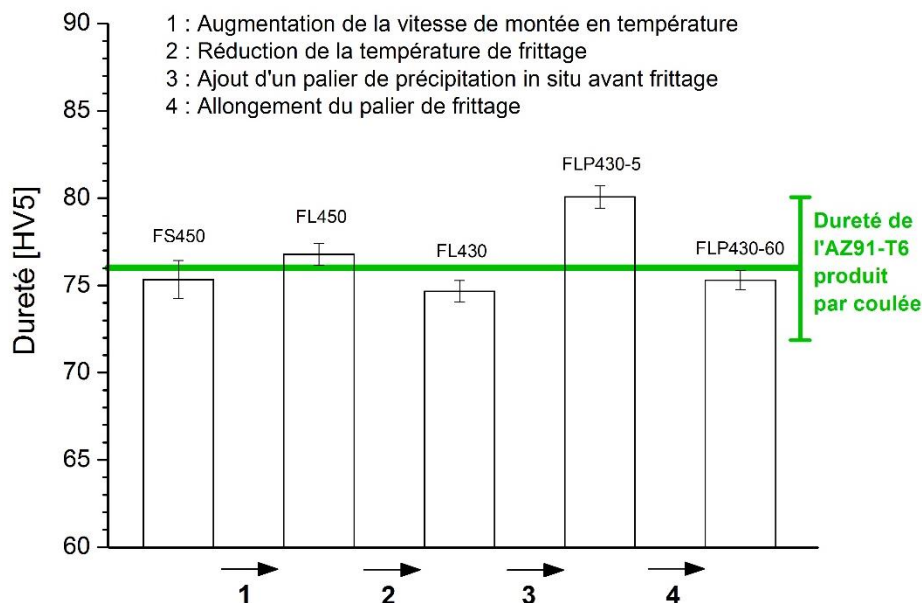


Figure 4.34 : Dureté de l'alliage AZ91 fritté dans les conditions FS450, FL450, FL430, FLP430-5 et FLP430-60.

Elaboration de composites base magnésium pour l'allègement des transports

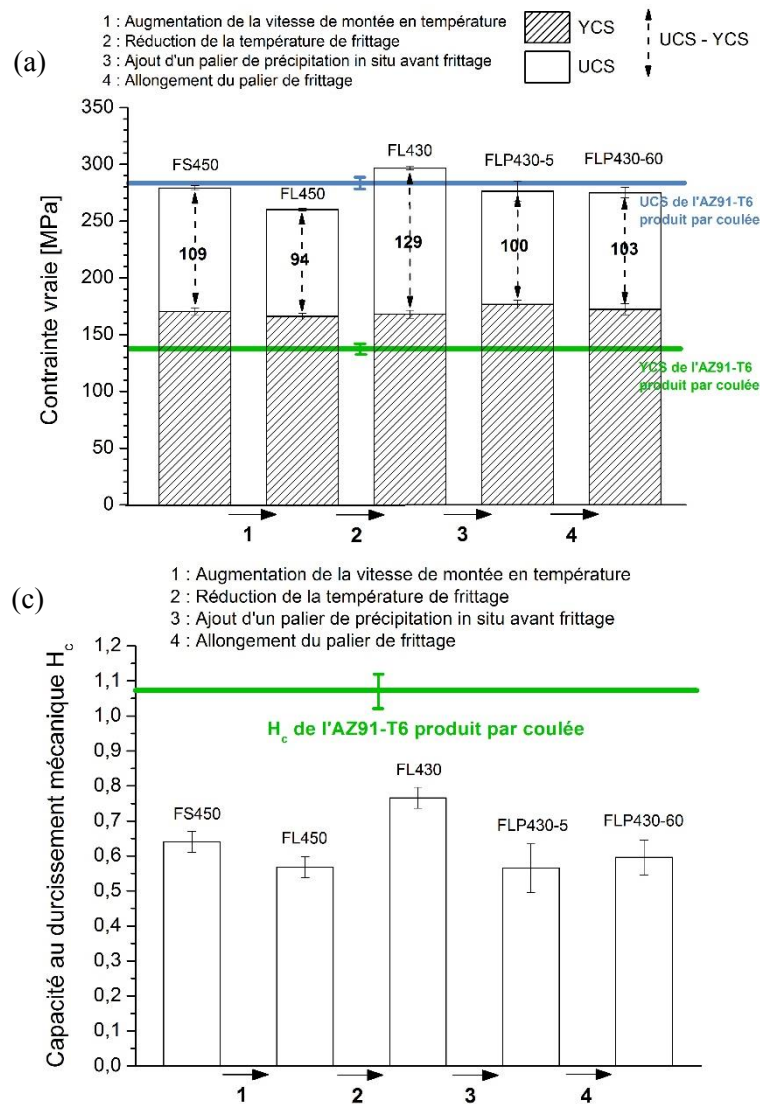


Figure 4.35 : Propriétés en compression quasi-statique des alliages AZ91 frittés dans les différentes conditions d'étude du frittage en phase liquide : (a) YCS et UCS, (b) déformation à UCS (ϵ_{UCS}), (c) capacité au durcissement H_c et (d) énergie absorbée E_a^c .

Possédant la taille de grains la plus fine et la teneur en précipités la plus élevée, l'échantillon FLP430-5 aboutit aux meilleures valeurs de dureté et de YCS, avec respectivement 80 HV et 177 MPa. Comparées à l'alliage AZ91 de coulée traité T6 (le plus dure), ces valeurs présentent un gain de +5% et de +30%. En s'accompagnant d'une perte partielle de liquide riche en Al, les conditions de frittage en phase liquide (FL) auraient pu être associées à une chute de dureté et de YCS en comparaison de la condition FS450. Or, cette chute n'est pas observée et son absence suggère que l'appauvrissement de l'alliage en Al reste suffisamment faible pour ne pas avoir d'impact sur son durcissement par solution solide.

De manière similaire à la dureté et à YCS, la contrainte maximale UCS, illustrée sur la Figure 4.35a, varie peu d'une condition de frittage à une autre. Celle-ci reste dans un intervalle compris entre 260 MPa et 300 MPa, semblable aux valeurs obtenues pour les alliages AZ91 de coulée (Tableau 4.15). Sa faible variation s'explique par une évolution également faible de la capacité au durcissement H_c , représentée sur la Figure 4.35c. En présentant néanmoins une valeur maximale de H_c de 0,77, l'échantillon FL430 possède la meilleure contrainte UCS, évaluée à 297 MPa.

La déformation ε_{UCS} des différents échantillons frittés est représentée sur la Figure 4.35b. Alors que celle-ci semble peu évoluer avec le frittage en phase liquide à 450°C (FL450) et 430°C (FL430), elle augmente significativement de 13,6% (FL430) à 16,4% (FLP430-5) avec l'ajout de la précipitation in situ. Démonstré dans la Partie 3.1, la précipitation in situ permet de générer un volume de liquide plus important en favorisant la fusion d'un plus grand nombre de précipités $Al_{12}Mg_{17}$. Difficilement visible sur les micrographies MEB de la Figure 4.30, il en résulterait un plus grand nombre de ponts interparticulaires. Ces derniers induiraient une meilleure liaison interparticulaire entre les particules de Mg et amélioreraient ainsi la cohésion de l'alliage AZ91 fritté, conduisant à des valeurs ε_{UCS} plus élevées. Dans ce contexte, l'allongement du palier de frittage de 5 min (FLP430-5) à 60 min (FLP430-60) n'apparaît avoir aucun effet, suggérant qu'un temps de frittage de 5 min est suffisant à l'échelle Ø30 pour arriver au terme du processus de diffusion. L'amélioration de ε_{UCS} dans les conditions FLP430-5 et FLP430-60 aboutit à une valeur intermédiaire de celles des alliages AZ91 de coulée T4 et T6, avec un gain de + 33% par rapport à celui traité T6.

La contrainte maximale UCS étant relativement stable pour les conditions étudiées, la quantité d'énergie absorbée E_a^c (Figure 4.35d) des échantillons frittés se retrouve directement liée à la variation de la déformation ε_{UCS} . Comme cette dernière est maximale pour les frittages FLP430-5 et FLP430-60, E_a^c est logiquement maximale pour ces deux alliages frittés, avec une valeur autour de 35-36 MJ/m³. Située entre les énergies E_a^c des alliages AZ91-T6 et AZ91-T4 de coulée, cette valeur représente un gain de + 29% par rapport à l'alliage AZ91-T6.

Le mode de rupture en compression des échantillons FLP430-5 et FLP430-60 est illustré sur les photographies de la Figure 4.36. Ces échantillons présentent un affaissement en cône similaire à celui des alliages AZ91 frittés dans le Chapitre 3. Dans la Partie 2.1.2 de ce chapitre, l'amélioration de la cohésion, apportée par la forte pression de frittage et l'ajout de SiC, a conduit à un changement de mode de rupture en compression des échantillons frittés, passant d'un affaissement en cône à une rupture par cisaillement. Ici, le frittage en phase liquide ne semble pas induire une amélioration suffisante de la cohésion pour permettre ce changement. Il sera vu dans la Partie 3.4, qui suit, qu'une accentuation de la fusion partielle de l'alliage AZ91 permet une amélioration accrue de la cohésion.

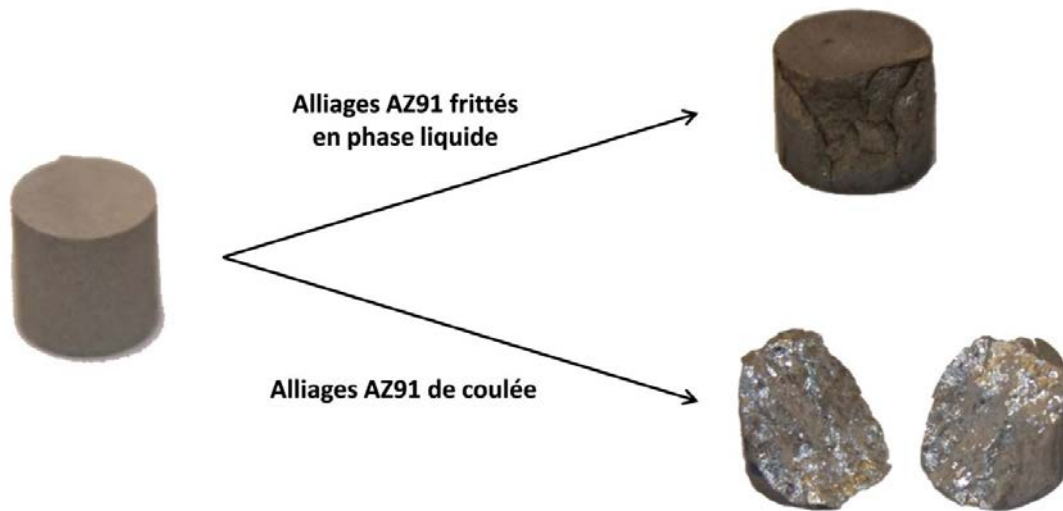


Figure 4.36 : Photographies des échantillons d'alliage AZ91 fritté en phase liquide (FLP430-5 et FLP430-60) avant et après avoir été sollicités en compression quasi-statique, en comparaison des alliages AZ91 de coulé.

L'évaluation des propriétés mécaniques en compression quasi-statique suggère une amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 pour les deux échantillons FLP430-5 et FLP430-60, pour lesquels la déformation ϵ_{UCS} et l'énergie absorbée E_a^c ont été maximales. Cette amélioration a été permise par la fusion d'une part plus importante de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ en comparaison des échantillons FL430 et FL450. Le volume plus important de liquide a créé un plus grand nombre de discontinuités dans la couche d'oxyde et induit la génération d'un plus grand nombre de ponts interparticulaires, apportant un renforcement significatif des liaisons interparticulaires entre les particules de Mg.

Comparé à l'alliage AZ91 fritté P120-Ø30 du Chapitre 3, cette amélioration de la cohésion se perçoit avec un gain de + 18% sur la déformation ϵ_{UCS} . Toutefois, cette amélioration se fait au détriment de la dureté et des propriétés YCS et UCS qui se retrouvent inférieures à celles de l'échantillon P120-Ø30. En cause, une taille de grains plus importante, due à une température de frittage plus élevée (430°C vs 360°C), et une teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ plus faible (1,6 - 2,0%vol. vs 4,7 - 5,0%vol.)

Comparé à l'échantillon FLP430-60, le matériau FLP430-5 présente de meilleures valeurs de dureté et de limite d'élasticité YCS, tout en présentant une contrainte UCS comparable. Pour ces raisons, la condition de frittage FLP430-5 a été choisie pour la suite de l'étude, qui portera sur son changement d'échelle de production, par la fabrication d'une pièce Ø80.

3.4 Réalisation d'un changement d'échelle de production

En raison d'un volume de matière plus important à densifier et en accord avec les résultats du changement d'échelle du composite HP-SiC (Chapitre 4 - Partie 2.2), le passage de l'échelle Ø30 à l'échelle Ø80 a été accompagné d'un allongement du temps de frittage de la condition FLP430-5 de 5 min à 60 min. L'augmentation du volume de matière a également requis un réajustement de la puissance fournie par le dispositif SPS pour générer la vitesse de montée en température de 60°C/min à 450°C. Ce réajustement a entraîné un overshoot plus important de +40°C, en atteignant 490°C en fin de montée au lieu des +10°C obtenus pour les pièces Ø30.

La condition de frittage issue de ces modifications a été nommée « FLP430-60-Ø80 ». Composée d'un palier de frittage de 60 min, elle a été comparée à la condition FLP430-60-Ø30 des Parties 3.2 et 3.3 précédentes. Leurs paramètres de frittage respectifs sont résumés dans le Tableau 4.16.

| Condition de frittage | Pression de frittage | Précipitation in situ pré-montée | Montée de 60°C/min jusqu'à 450°C | Palier de frittage | |
|-----------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------|
| | | | | Température | Durée |
| FLP430-60-Ø30 | 60 MPa | 200°C, 60 min | Overshoot de +10°C | 430°C | 60 min |
| FLP430-60-Ø80 | 60 MPa | 200°C, 60 min | Overshoot de +40°C | 430°C | 60 min |

Tableau 4.16 : Paramètres de frittage utilisés pour les conditions de frittage FLP430-60-Ø30 et FLP430-60-Ø80.

Afin de vérifier la reproductibilité du procédé SPS entre les deux échelles de production, les pièces issues des deux conditions de frittage ont été comparées au niveau de leur microstructure et de leurs propriétés mécaniques.

3.4.1 Microstructure de l'alliage AZ91 fritté en phase liquide à l'échelle Ø80

A cause d'un overshoot plus élevé, le frittage FLP430-60-Ø80 a conduit à une fusion partielle accrue de l'alliage AZ91, comme en témoigne la photographie de la Figure 4.37. Un volume très important de liquide s'est formé au cours du frittage, est sorti de la matrice SPS et s'est ensuite solidifié pendant le refroidissement. La perte de matière causée a conduit à l'obtention d'une pièce Ø80 de hauteur 8 mm, inférieure à celle initialement prévue de 20 mm. Cette pièce présente une microstructure et des propriétés mécaniques relativement homogènes en volume.



Figure 4.37 : Photographie de la matrice SPS à la suite du frittage FLP430-60-Ø80.

La Figure 4.38 présente les diffractogrammes RX des échantillons FLP430-60-Ø30 et FLP430-60-Ø80. Leur comparaison révèle trois changements dans le profil de pics pour l'alliage FLP430-60-Ø80 :

- La disparition des pics de précipités $Al_{12}Mg_{17}$, suggérant leur absence ou une très faible quantité de ces précipités dans l'échantillon FLP430-60-Ø80.
- Le déplacement des pics α -Mg vers les petits angles (zoom à droite de la Figure 4.38), indiquant un agrandissement de la maille de Mg.
- L'obtention de pics α -Mg de morphologie plus symétrique (zoom à droite de la Figure 4.38), révélant une solution solide de Mg plus homogène.

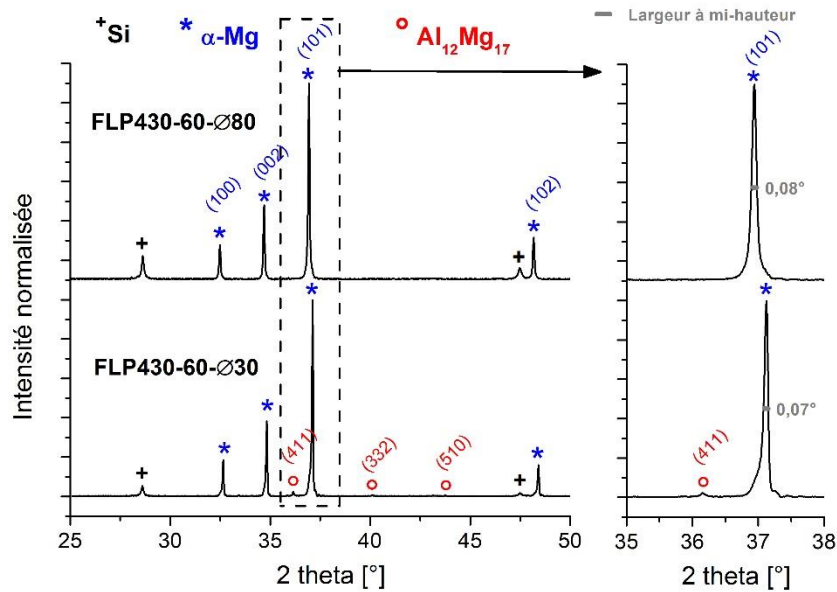


Figure 4.38 : Diffractogrammes RX de l'alliage AZ91 fritté dans les conditions FLP430-60-Ø30 et FLP430-60-Ø80.

Sur la Figure 4.39 sont comparées deux micrographies MEB, relatives aux échantillons FLP430-60-Ø30 et FLP430-60-Ø80. Le contour des particules de Mg n'est plus visible dans la microstructure de l'alliage FLP430-60-Ø80. De plus, cette microstructure comporte de gros pores, ainsi que des précipités $MnAl_4$ de grandes tailles (quelques microns) en nombre plus important que dans l'alliage FLP430-60-Ø30. Ces deux aspects microstructuraux attestent d'un phénomène de fusion accru, avec un phénomène de coalescence accru des précipités $MnAl_4$ et des phénomènes de retassures à la solidification du métal fondu. Enfin, les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ apparaissent beaucoup moins nombreux dans l'alliage FLP430-60-Ø80.

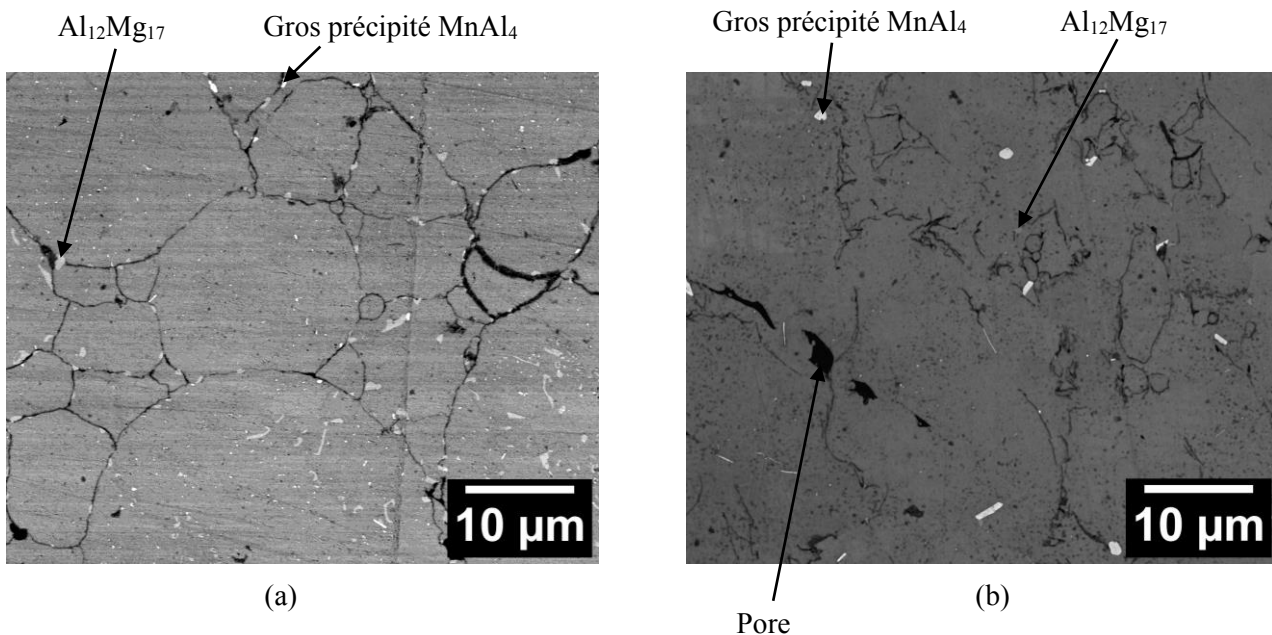


Figure 4.39 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons frittés (a) FLP430-60-Ø30 et (b) FLP430-60-Ø80.

| Condition de frittage | Composition de la solution solide de magnésium | |
|-----------------------|--|----------------|
| | En Al [%m] | En Mg [%m] |
| FLP430-60-Ø30 | $8,8 \pm 0,1$ | $91,2 \pm 0,1$ |
| FLP430-60-Ø80 | $4,4 \pm 0,2$ | $95,6 \pm 0,2$ |

Tableau 4.17 : Composition moyenne de la solution solide de Mg en Al et en Mg des conditions de frittage FLP430-60-Ø30 et FLP430-60-Ø80, évaluée par analyses ponctuelles EDS.

Des analyses ponctuelles EDS ont été réalisées sur les solutions solides de Mg des deux échantillons afin d'évaluer leur composition moyenne en Mg et en Al. Présentée dans le Tableau 4.17, la teneur en Al est observée plus faible dans l'alliage FLP430-60-Ø80 que dans l'échantillon Ø30, avec une réduction d'environ 4%_m. Ces mesures, associées aux observations tirées des diffractogrammes RX (Figure 4.38), mettent en évidence un appauvrissement en Al de l'alliage FLP430-60-Ø80.

La caractérisation microstructurale des échantillons FLP430-60-Ø30 et FLP430-60-Ø80 a été complétée par une analyse EBSD. Illustrées sur les Figures 4.40a et 4.40b, les cartographies d'orientation (figures de pôles inverses selon l'axe de compression z du frittage SPS) obtenues révèlent la présence de plus gros grains avec des morphologies plus irrégulières dans l'alliage FLP430-60-Ø80. Déjà constaté à l'analyse MEB, le contour des particules n'est plus perceptible dans cet échantillon.

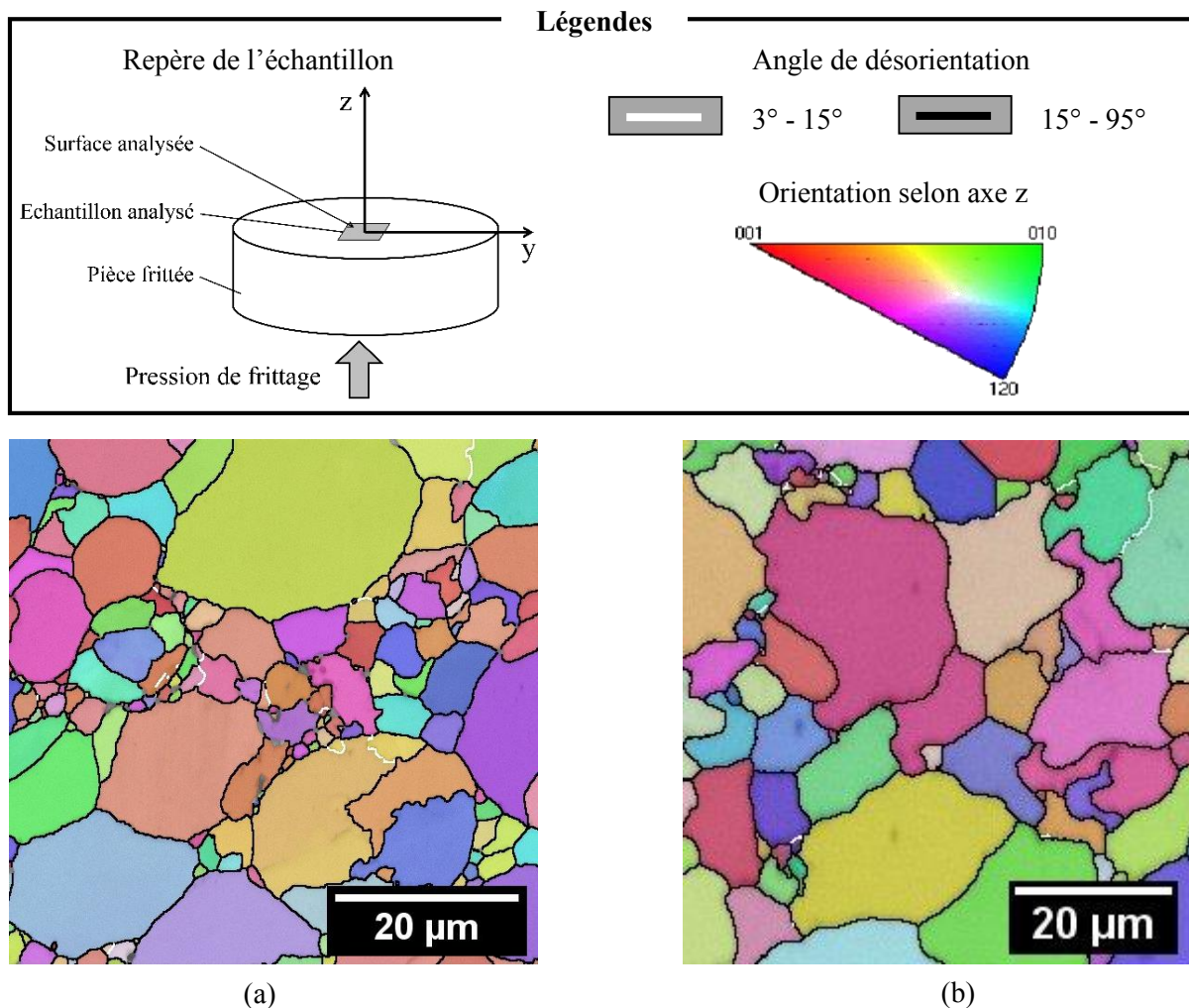


Figure 4.40 : Cartographies d'orientation (figures de pôles inverses selon l'axe de compression z du frittage SPS) obtenues pour les échantillons (a) FLP430-60-Ø30 et (b) FLP430-60-Ø80.

Le Tableau 4.18 présente les tailles de grains et les fractions volumiques de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ pour les deux échantillons. Les données confirment l'augmentation de la taille de grains et la réduction de la teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ pour le matériau FLP430-60-Ø80.

| Condition de frittage | Taille de grains [μm] | Fraction volumique de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ [%] | |
|-----------------------|------------------------------|---|---------------|
| | | Par MEB | Par DRX |
| FLP430-60-Ø30 | $8,7 \pm 0,7$ | $1,7 \pm 0,4$ | $2,0 \pm 0,5$ |
| FLP430-60-Ø80 | $10,4 \pm 0,1$ | $0,5 \pm 0,2$ | $0,9 \pm 0,2$ |

Tableau 4.18 : Caractéristiques microstructurales (taille de grains et fraction de précipités $Al_{12}Mg_{17}$) de l'alliage AZ91 fritté dans les conditions FLP430-60-Ø30 et FLP430-60-Ø80.

L'observation visuelle de la matrice SPS après frittage a montré une formation beaucoup plus importante de liquide à l'échelle Ø80. Associés à cette observation, les résultats d'analyses microstructurales concordent sur une fusion prononcée de l'alliage AZ91 à l'échelle Ø80 :

- Le contour des particules n'est plus visible.
- Sa microstructure se compose d'un nombre important de pores, résultant de probables phénomènes de retassures, ainsi que d'une quantité plus importante de précipités $MnAl_4$ de tailles micrométriques par rapport à l'échantillon Ø30. Cette dernière atteste d'une coalescence accrue de ces précipités.
- Sa taille de grains est supérieure à celle de l'échantillon Ø30.

De plus, l'alliage Ø80 présente un fort appauvrissement en Al et en $Al_{12}Mg_{17}$, confirmant que l'accentuation de la fusion concerne principalement les agrégats eutectiques et les précipités $Al_{12}Mg_{17}$. Celle-ci aurait pour origine l'élévation de l'overshoot de fin de montée à $450^{\circ}C$, passant de $+10^{\circ}C$ pour l'échelle Ø30 à $+40^{\circ}C$ pour l'échelle Ø80.

3.4.2 Propriétés en compression de l'alliage AZ91 fritté en phase liquide à l'échelle Ø80

Les propriétés en compression de l'échantillon FLP430-60-Ø80 ont été évaluées en conditions quasi-statiques et dynamiques.

- En conditions quasi-statiques

La Figure 4.41 expose des photographies d'une éprouvette de l'échantillon FLP430-60-Ø80 avant et après sa sollicitation en compression quasi-statique et les compare à d'autres éprouvettes de l'alliage FLP430-60-Ø30 et des alliages AZ91 de fonderie traités. La fusion prononcée de l'alliage AZ91 à l'échelle Ø80 aboutit à un changement de mode de rupture, passant d'un affaissement en cône observé pour l'échantillon FLP430-60-Ø30 à une rupture par cisaillement, équivalente à celle observée pour les pièces de fonderie.

Le Tableau 4.19 réunit les propriétés de dureté et de compression quasi-statique du matériau FLP430-60-Ø80. L'appauvrissement de l'alliage en Al et l'augmentation de la taille de ses grains conduisent à des valeurs de dureté et de limite d'élasticité YCS (respectivement 58 HV et 133 MPa) très inférieures à celles de l'échantillon Ø30 (respectivement 75 HV et 172 MPa). À l'inverse, il est observé une augmentation de la contrainte UCS et de la déformation ϵ_{UCS} , passant respectivement de 275 MPa et 16,5% pour l'échantillon Ø30 à 321 MPa et 19,9% pour l'échantillon Ø80. Cette augmentation est en lien avec la fusion accrue de l'alliage AZ91. Celle-ci assure une meilleure cohésion du matériau, comme en atteste l'élévation de la capacité au durcissement H_c et le mode de rupture par cisaillement du matériau. Il en résulte une capacité d'absorption d'énergie E_a^c plus élevée, d'une valeur de $49,9 MJ/m^3$ pour l'alliage FLP430-60-Ø80.

L'amélioration de la cohésion apparaît encore plus significative par rapport au meilleur alliage AZ91 fritté du Chapitre 3, P120-Ø30. Des gains de + 43% et de + 20% sont respectivement enregistrés pour ϵ_{UCS} et E_a^c . Cependant, cette amélioration se fait au détriment de la dureté et des propriétés YCS et UCS de l'alliage AZ91, qui connaissent une baisse importante, associée à la croissance des grains et à l'appauvrissement en Al de l'alliage AZ91 fritté en phase liquide.

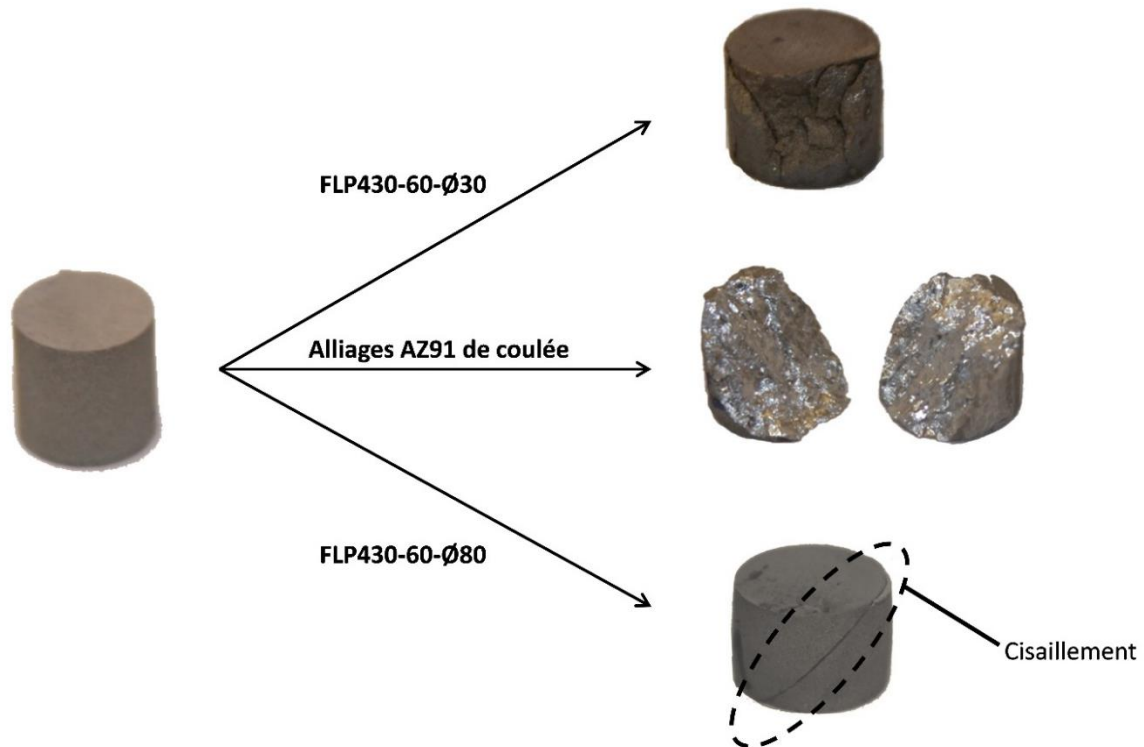


Figure 4.41 : Photographies de l'échantillon FLP430-60-Ø80 avant et après avoir été sollicité en compression quasi-statique, comparé à l'échantillon FLP430-60-Ø30 et aux alliages AZ91 de coulée.

| Matériau | Dureté [HV5] | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H_c | E_a^c [MJ/m ³] |
|--|--------------|-----------|-----------|----------------------|-------------|------------------------------|
| FLP430-60-Ø30 | 75 ± 1 | 172 ± 5 | 275 ± 5 | 16,5 ± 1,0 | 0,60 ± 0,05 | 36,2 ± 2,9 |
| FLP430-60-Ø80 | 58 ± 1 | 133 ± 2 | 321 ± 7 | 19,9 ± 0,9 | 1,41 ± 0,07 | 49,9 ± 3,4 |
| P120-Ø30 | 88 ± 1 | 217 ± 5 | 374 ± 3 | 13,9 ± 0,3 | 0,72 ± 0,04 | 41,6 ± 1,2 |
| AZ91-T4 | 56 ± 1 | 87 ± 1 | 269 ± 5 | 22,6 ± 0,4 | 2,08 ± 0,07 | 46,7 ± 1,9 |
| AZ91-T6 | 76 ± 4 | 137 ± 4 | 283 ± 4 | 12,4 ± 0,2 | 1,07 ± 0,06 | 27,4 ± 0,3 |
| Gain-Perte de l'échantillon FLP430-60-Ø80 par rapport à | | | | | | |
| P120-Ø30 | - 34% | - 39% | - 14% | + 43% | - | + 20% |
| AZ91-T4 | + 3% | + 34% | + 18% | - 22% | - | + 12% |
| AZ91-T6 | - 24% | - 3% | + 13% | + 60% | - | + 82% |

Tableau 4.19 : Dureté et propriétés en compression quasi-statique des échantillons FLP430-60-Ø30 et FLP430-60-Ø80, en comparaison du meilleur alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (P120-Ø30) et des alliages AZ91 de coulée analysés.

Toutefois, malgré cette baisse, la limite d'élasticité YCS de l'échantillon FLP430-60-Ø80 se maintient à une valeur équivalente à celle de l'alliage AZ91 de coulée traité T6, et ce grâce à une taille de grains plus fine, 10 μm en comparaison de 200 μm (Chapitre 3 – Tableau 3.1). Le maintien d'une fine taille de grains et

l'amélioration de la cohésion, permise par le frittage en phase liquide, conduisent à une capacité au durcissement H_c supérieure pour le matériau FLP430-60-Ø80 que pour l'alliage AZ91-T6. Il en résulte des gains respectifs de +13%, +60% et +82% pour UCS, ϵ_{UCS} et E_a^c

Par rapport à l'alliage AZ91-T4 de coulée, seule la déformation ϵ_{UCS} a été obtenue avec une valeur plus faible (-22%) pour l'échantillon FLP430-60-Ø80. Le reste des propriétés en compression quasi-statique a été amélioré, notamment l'énergie maximale absorbée E_a^c avec une augmentation de +12%.

- En conditions dynamiques :

Des essais de compression dynamique ont été réalisés sur quatre éprouvettes cylindriques Ø6 x 6 [mm], prélevées à différents emplacements de la pièce frittée FLP430-60-Ø80, en utilisant le dispositif « Split Hopkinson Pressure Bar » (Annexe 1). Trois des quatre éprouvettes n'ont pas connu de rupture après leur sollicitation. La vitesse de déformation appliquée de 10^3 s^{-1} et les longueurs de projectiles disponibles ne permettaient pas d'atteindre des déformations vraies supérieures à 20-25%. L'alliage semble donc avoir une déformation à la rupture supérieure à cet intervalle de valeurs.

Illustré sur la Figure 4.42, la quatrième éprouvette s'est rompue par cisaillement. L'absence de rupture pour trois des quatre éprouvettes et la rupture par cisaillement pour la quatrième contrastent avec la rupture par fragmentation des échantillons frittés base magnésium des précédentes études (Chapitre 3 – Partie 3.2 et Chapitre 4 – Partie 2.2.3). Le changement dans le mode de rupture révèle une cohésion du matériau fortement améliorée par le frittage en phase liquide, tel qu'il a été réalisé à l'échelle Ø80.

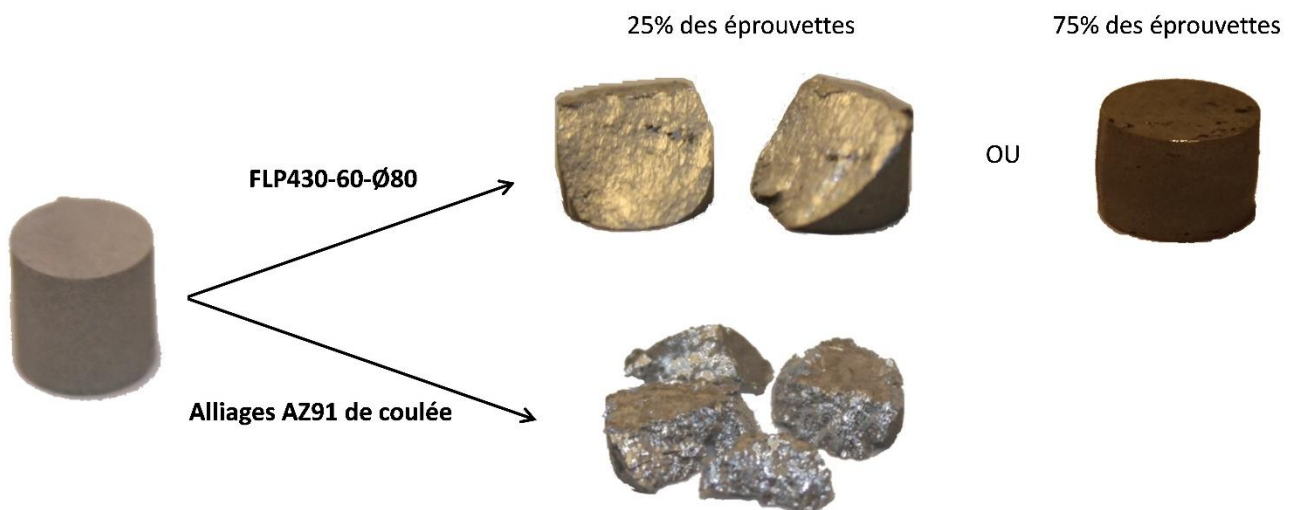


Figure 4.42 : Photographies des éprouvettes FLP430-60-Ø80, avant et après leur sollicitation en compression dynamique, en comparaison des alliages AZ91 de coulée.

La Figure 4.43 présente les courbes de compression dynamique obtenues pour les éprouvettes de l'alliage FLP430-60-Ø80 et les compare à celles moyennées des alliages AZ91 de fonderie. Le Tableau 4.20 rassemble les propriétés extraites de ces courbes. Les contraintes d'écoulement des éprouvettes rompues et non rompues ont été considérées pour la détermination de la contrainte UCS de l'alliage FLP430-60-Ø80; l'écroutissage mécanique devenant nul à partir d'une déformation vraie de 13%. Pour sa déformation ϵ_{UCS} , elle a été considérée supérieure à la moyenne des déformations maximales subies par les quatre éprouvettes. Idem pour sa capacité d'absorption d'énergie E_a^c .

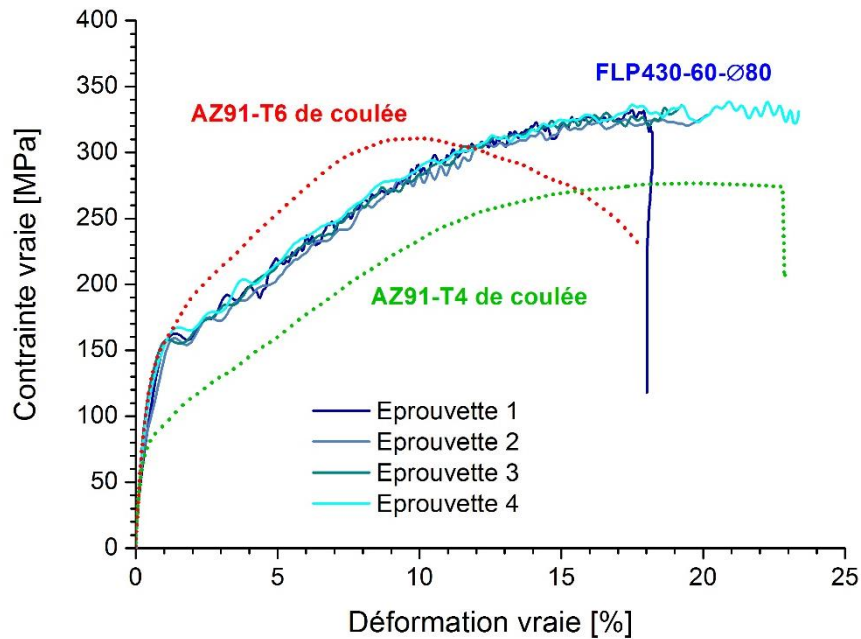


Figure 4.43 : Courbes de compression en conditions dynamiques des éprouvettes de l'alliage AZ91 fritté dans la condition FLP430-60-Ø80 en comparaison de celles moyennées des alliages AZ91 de coulée analysés.

La comparaison des Tableaux 4.19 et 4.20 met en évidence une sensibilité positive à la vitesse de déformation de l'échantillon FLP430-60-Ø80. L'ensemble de ses propriétés en compression (YCS , UCS et ϵ_{UCS}) augmente. Sa fine taille de grains préservée assurerait probablement l'activation des systèmes de glissement non basaux, tandis que ses faibles teneurs en solutés et en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ atténueraient certainement les phénomènes de vieillissement dynamique et de cisaillement adiabatique (Chapitre 3 – Partie 3).

| Matériau | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H_c | E_a^c [MJ/m ³] |
|--|-----------|-----------|----------------------|-------------|------------------------------|
| Alliages AZ91 frittés | | | | | |
| FLP430-60-Ø80 | 154 ± 4 | 336 ± 3 | > 20,2 ± 1,2 | 1,18 ± 0,05 | > 54,5 ± 3,3 |
| 380°C, 5 min, Ø30 | 235 ± 2 | 372 ± 1 | 14,8 ± 0,2 | 0,59 ± 0,01 | 46,3 ± 0,6 |
| Alliages AZ91 de fonderie | | | | | |
| AZ91-T4 | 87 ± 4 | 277 ± 11 | 22,6 ± 0,8 | 2,18 ± 0,17 | 50,0 ± 4,2 |
| AZ91-T6 | 142 ± 1 | 311 ± 1 | 10,6 ± 0,2 | 1,19 ± 0,01 | 26,1 ± 0,7 |
| Gain - Perte de l'échantillon FLP430-60-Ø80 par rapport à | | | | | |
| 380°C, 5 min, Ø30 | - 34% | - 15% | > + 36% | - | > + 18% |
| AZ91-T4 | + 47% | + 19% | - | - | > + 17% |
| AZ91-T6 | + 8% | + 8% | > + 91% | - | > + 109% |

Tableau 4.20 : Propriétés en compression dynamique de l'échantillon FLP430-60-Ø80, en comparaison du meilleur alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (380°C, 5 min, Ø30) et des alliages AZ91 de coulée analysés.

La comparaison de l'échantillon FLP430-60-Ø80 avec le meilleur alliage AZ91 fritté du Chapitre 3 (380°C, 5 min, Ø30) en compression dynamique permet de mettre en évidence les améliorations/dégradations apportées par le frittage en phase liquide en compression dynamique. Outre le fait que l'alliage ne fragmente plus à l'impact, le frittage en phase liquide réalisé à l'échelle Ø80 conduit à des gains supérieurs de 36% et 18% sur les propriétés ϵ_{UCS} et E_a^c par rapport à l'alliage fritté du Chapitre 3. Mais de la même manière que pour les

propriétés en compression quasi-statique, ces gains de cohésion s'accompagnent d'une baisse des propriétés YCS et UCS.

Malgré cette baisse, l'alliage FLP430-60-Ø80 reste compétitif en présentant une limite d'élasticité YCS et une contrainte UCS supérieures aux alliages de fonderie, avec un gain de +8% pour les deux propriétés par rapport à l'alliage AZ91-T6 (Tableau 4.20). Leur supériorité est attribuée à la préservation d'une fine taille de grains et l'augmentation de la capacité au durcissement H_c , devenue équivalente à celle de l'AZ91-T6. De plus, l'amélioration de la cohésion, apportée par le frittage en phase liquide à l'échelle Ø80, a été telle que la déformation ϵ_{UCS} et l'énergie absorbée E_a^c sont devenues en conditions dynamiques équivalentes voire supérieures à celles de l'AZ91-T4 de coulée (Tableau 4.20).

3.4.3 Comportement en traction de l'alliage AZ91 fritté en phase liquide

Malgré la hauteur diminuée de l'échantillon FLP430-60-Ø80, causée par son frittage en phase liquide, il a été possible d'y prélever trois éprouvettes planes pour sa caractérisation en traction. La Figure 4.44 donne les courbes de traction de ces trois éprouvettes, sollicitées à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} . Le Tableau 4.21 réunit les propriétés extraites de ces courbes.

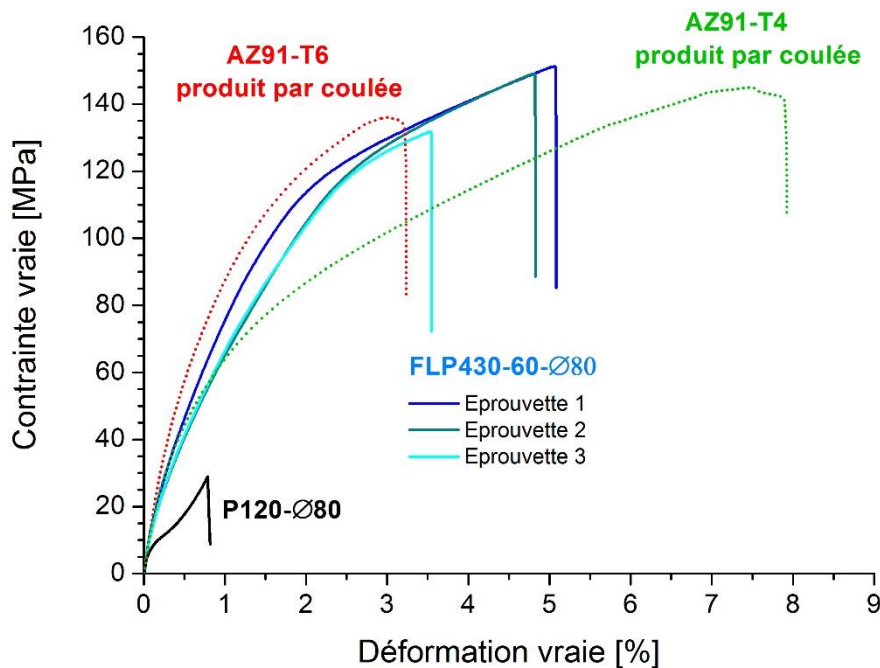


Figure 4.44 : Courbes de traction obtenues pour l'échantillon fritté FLP430-60-Ø80, comparées à celles moyennées de l'alliage AZ91 fritté P120-Ø80 du Chapitre 3 et des alliages AZ91 de fonderie analysés.

| | UTS [MPa] | ϵ_{UTS} [%] | E_a^t [MJ/m ³] |
|-------------------|-----------|----------------------|------------------------------|
| P120-Ø80 | 32 ± 4 | 0,8 ± 0,1 | 0,13 ± 0,03 |
| FLP430-60-Ø80 | 144 ± 5 | 4,5 ± 0,4 | 4,5 ± 0,6 |
| AZ91-T4 de coulée | 154 ± 7 | 7,8 ± 0,6 | 8,5 ± 1,0 |
| AZ91-T6 de coulée | 139 ± 2 | 3,2 ± 0,2 | 3,2 ± 0,3 |

Tableau 4.21 : Propriétés mécaniques en traction de l'échantillon fritté FLP430-60-Ø80, en comparaison de celles de l'alliage AZ91 fritté P120-Ø80 du Chapitre 3 et des alliages AZ91 de coulée analysés.

Le comportement en traction de l'alliage FLP430-60-Ø80 confirme l'amélioration de la cohésion perçue en compression (Chapitre 4 - Partie 3.4.2). Le matériau rompt pour des contraintes ($144 \text{ MPa} \pm 5$) et des déformations ($4,5\% \pm 0,4$) très supérieures à celles obtenues pour l'échantillon fritté P120-Ø80 de la Partie 4 du Chapitre 3 (Figure 4.44). Ces dernières deviennent semblables à celles des deux alliages AZ91 de fonderie analysés.

La Figure 4.45 présente trois micrographies MEB du faciès de rupture en traction de l'alliage fritté en phase liquide. Contrairement aux alliages et composites frittés précédemment (Chapitre 3 – Partie 4 et Chapitre 4 – Partie 2.2.4), la rupture n'est plus interparticulaire. L'observation de cupules indique une rupture ductile, en accord avec l'amélioration de la cohésion.

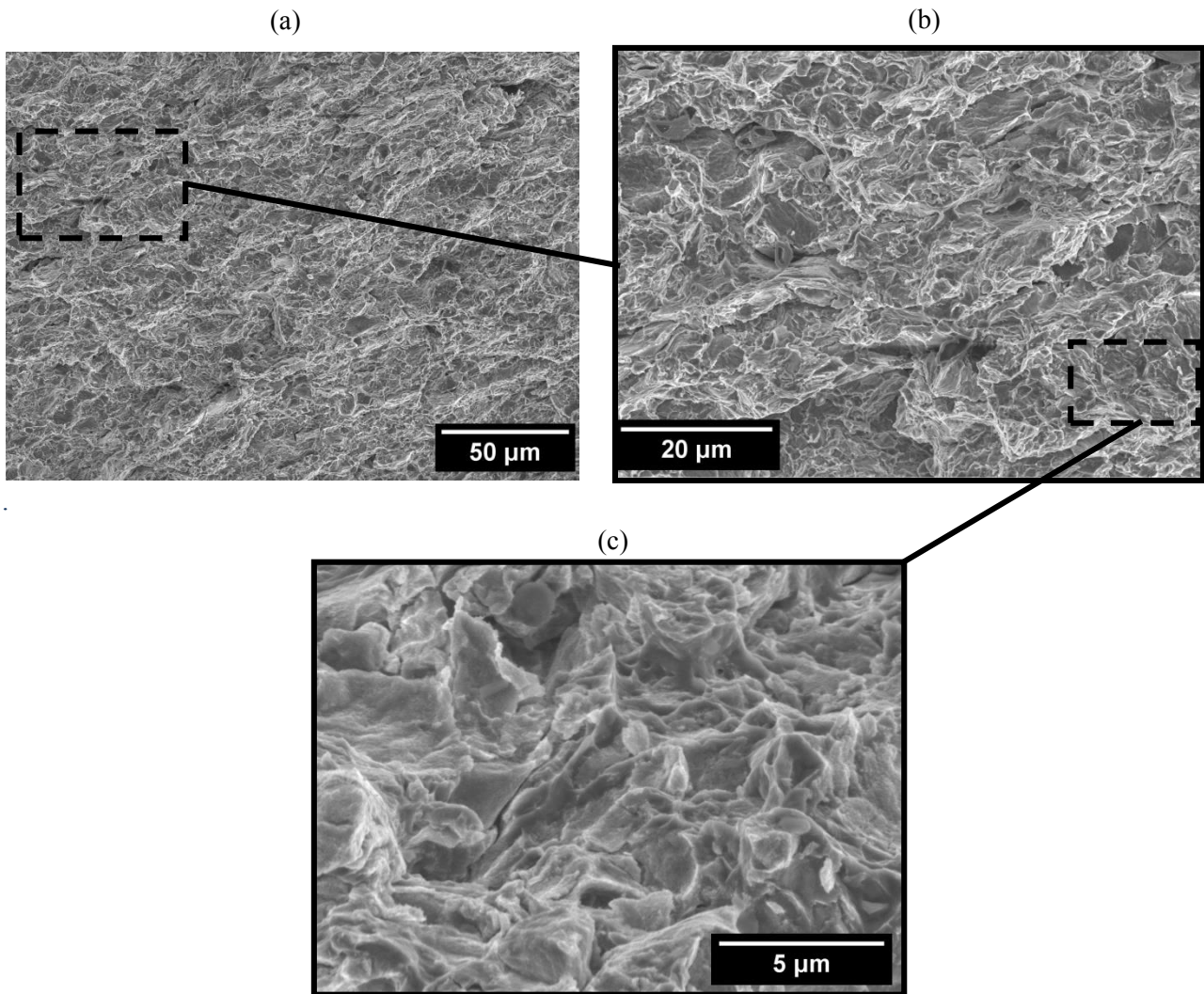


Figure 4.45 : Micrographies MEB (électrons secondaires) des faciès de rupture en traction de l'échantillon FLP430-60-Ø80, prises à grandissement (a) x500, (b) x1500 et (c) x6500.

3.5 Conclusion

Le contrôle de la microstructure de l'alliage AZ91 par les paramètres de frittage SPS a permis l'établissement d'un frittage en phase liquide. L'application d'une rampe de montée de $60^\circ\text{C}/\text{min}$ à 450°C a conduit à la fusion locale des agrégats eutectiques et des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, ainsi que d'une possible faible part de phase $\alpha\text{-Mg}$

aux contacts particules-particules. Ajouté en amont de la montée en température, le palier de précipitation in situ de 60 min à 200°C a permis la formation de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ supplémentaires, dont une partie a consécutivement fondu lors de la montée en température, accroissant le volume de liquide formé. La partie des précipités non fondus a servi d'obstacle au mouvement des joints de grains, préservant une fine taille de grains dans le matériau final.

Soumis à la pression de frittage de 60 MPa, le liquide, issu de la fusion, a migré dans le matériau. Une part s'en est même extraite et s'est retrouvée en dehors de la matrice de frittage. Le liquide étant riche en Al, son éjection a induit un appauvrissement de l'alliage en Al, plus ou moins important suivant le volume de liquide évacué.

La migration du liquide dans le matériau a entraîné la génération de discontinuités dans la couche d'oxyde. Le liquide restant dans l'alliage est venu mouiller les particules solides et former des ponts à ces discontinuités, qui se sont solidifiés au refroidissement. La solidification du liquide, riche en Al, a conduit à la formation de gros précipités $Al_{12}Mg_{17}$ et de domaines à structure lamellaire eutectique au niveau des ponts interparticulaires.

La production d'une pièce Ø80 a souligné la difficulté de reproduire à l'identique le frittage en phase liquide d'une échelle de production à une autre. A cause d'un overshoot de fin de montée plus important (+40°C au lieu de +10°C), la fusion de l'alliage AZ91 a été accentuée pour l'échantillon Ø80, entraînant une fraction de liquide beaucoup plus importante, dont une grande part est sortie du matériau. Par rapport à l'échantillon Ø30, il en a résulté un alliage AZ91, nommé FLP430-60-Ø80, plus appauvri en Al, avec une microstructure présentant une plus grande taille de grains et une teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ réduite.

Le frittage en phase liquide a permis une amélioration de la cohésion fortement dépendante du volume de liquide généré. Alors qu'à l'échelle Ø30 la cohésion a connu une très faible amélioration, elle s'est grandement améliorée à l'échelle Ø80 par la fusion plus prononcée de l'alliage. L'amélioration s'est faite au détriment de la dureté et de la limite d'élasticité YCS. Ces propriétés en compression sont devenues plus faibles que celles des alliages AZ91 frittés en phase solide (Chapitre 3), tout en restant très compétitives par rapport aux alliages AZ91 de fonderie.

Toutefois, le frittage en phase liquide, tel qu'il a été réalisé à l'échelle Ø80, a conduit à une amélioration significative de la cohésion et des propriétés qui lui sont directement liées. Cette amélioration s'est traduite par des changements de mode de rupture en compression et une hausse des déformations ϵ_{UCS} par rapport aux alliages AZ91 frittés en phase solide (Chapitre 3).

En compression quasi-statique, le mode de rupture de l'alliage fritté est passé d'un affaissement en cône, témoignant d'une décohésion des particules, à une rupture ductile par cisaillement, semblable à celle des pièces de fonderie. L'échantillon FLP430-60-Ø80 a présenté une déformation ϵ_{UCS} peu éloignée (-22%) de l'alliage AZ91-T4 de coulée (le plus ductile) tout en ayant une contrainte UCS supérieure (+60%) à l'alliage AZ91-T6 de coulée (le plus dure).

En compression dynamique, la grande majorité des éprouvettes de l'alliage fritté en phase liquide (75%) n'ont pas rompu sous l'impact, contrastant avec la fragmentation des alliages frittés en phase solide. La ductilité en dynamique de l'alliage est apparue équivalente, voire supérieure, à l'alliage AZ91-T4. L'échantillon FLP430-60-Ø80 a également montré une sensibilité positive à la vitesse de déformation, augmentant l'ensemble de ses propriétés en compression dynamique. Un gain de +8% a été obtenu pour YCS et UCS par rapport l'alliage AZ91-T6. Il est très intéressant de noter que c'est au niveau de l'énergie absorbée que le gain mécanique est le plus important, avec des valeurs supérieures de +109% et de +17% par rapport aux alliages AZ91-T6 et T4.

En traction, l'échantillon FLP430-60-Ø80 a montré une rupture ductile, en opposition à la rupture interparticulaire des alliages frittés en phase solide. De plus, cette rupture a eu lieu pour des contraintes et déformations moyennes (144 MPa et 4,5%) très supérieures à celles observées (32 MPa et 0,8%) pour l'alliage AZ91 fritté en phase solide dans le Chapitre 3. L'amélioration de la cohésion est telle, que les valeurs de contrainte et de déformation à la rupture sont également devenues supérieures à celles de l'alliage AZ91-T6 (139 MPa et 3,2%).

En dépit de très bons résultats mécaniques, il convient de reconnaître que le frittage en phase liquide apparaît malgré tout limité dans son potentiel industriel. Sa dépendance vis-à-vis du phénomène d'overshoot, difficile à contrôler, le rend difficilement reproductible.

4 Conclusion du chapitre 4

Le Chapitre 3 avait mis en évidence la faible cohésion des alliages AZ91 frittés par SPS. Ce Chapitre 4 avait pour objectifs d'identifier la cause de cette faible cohésion et de proposer des solutions pour l'améliorer.

La couche d'oxyde, présente en continu autour des particules de Mg, a été identifiée être la cause de cette faible cohésion. Reconnu dans la littérature, la couche d'oxyde ne permettrait pas un bon contact entre les particules de Mg et ferait obstacle au mécanisme de diffusion. En s'inspirant de méthodes expérimentées dans la littérature, trois approches originales, utilisant uniquement les paramètres de frittage SPS et/ou l'ajout de particules de SiC, ont été étudiées afin d'améliorer la cohésion du matériau.

Les deux premières approches ont visé une rupture mécanique de la couche d'oxyde au cours du frittage SPS (fixé à 360°C pendant 5 min). Tandis que la première a consisté à appliquer une forte pression de frittage quasi-statique (condition HP), la seconde a couplé cette forte pression à l'ajout de particules de SiC (condition HP-SiC).

L'augmentation seule de la pression de frittage (de 60 MPa à 230 MPa) a généré un écrouissage localisé à l'interface d'une partie des particules de Mg. Soumis au cycle thermique, l'érouissage s'est accompagné d'une recristallisation de grains α -Mg et d'une précipitation intragranulaire de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ sur les réseaux de dislocations restants. Ces phénomènes ont conduit à des changements microstructuraux locaux aux interfaces des particules écrouies, qui se sont traduits par la présence de grains et de précipités plus fins que le reste de l'alliage. A cause de leur caractère local, ces changements n'ont pas eu d'impacts significatifs en termes de propriétés mécaniques, comme en ont témoigné les faibles différences de dureté et de limite d'élasticité en compression. Par ailleurs, la forte compression quasi-statique n'a pas eu l'effet escompté de rompre la couche d'oxyde. Celle-ci est restée continue et par conséquent aucune amélioration n'a été perçue dans la cohésion du matériau.

Couplé à l'augmentation de la pression de frittage, l'ajout de particules de SiC, à un taux de 5%_m dans l'alliage AZ91, a induit une fusion locale de l'alliage AZ91 en supplément des phénomènes rencontrés sous forte pression. Avec une résistivité électrique plus élevée que l'alliage AZ91, le SiC s'oppose localement au courant électrique, entraînant un échauffement local plus important à son voisinage. Suffisamment élevé, l'échauffement induit une fusion des particules métalliques situées à proximité. Ainsi formé, le liquide migre dans la couche d'oxyde adjacente, créant des discontinuités dans celle-ci, et forme après solidification des ponts entre les particules de Mg.

L'ajout de particules de SiC sous forte charge a conduit à une amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté, s'accroissant avec le temps de frittage. Contrairement à un mécanisme de rupture imaginé de la couche d'oxyde, l'amélioration de la cohésion a été permise par des mécanismes de toute autre nature. Elle a été attribuée à un renforcement des liaisons entre les particules de Mg, généré par les ponts interparticulaires issus de la fusion locale, et par des liaisons mécaniques SiC-AZ91 créées par un possible ancrage mécanique. L'amélioration de la cohésion s'est principalement traduite par une augmentation des propriétés en traction, ainsi que par une hausse importante de la déformation ϵ_{UCS} en compression quasi-statique et dynamique. Elle présente l'intérêt de s'effectuer en parallèle d'une augmentation de la dureté, de YCS et de UCS de l'alliage, au travers d'une fine taille de grains préservée et d'un renforcement associé à l'ajout de particules dures. De plus, il a été montré que l'augmentation de ces propriétés pouvait être accrue en introduisant un palier de précipitation in situ post-frittage, sans que cela nuise à la ductilité du composite.

Toutefois, l'amélioration de la cohésion est apparue limitée. Une rupture interparticulaire est demeurée en compression dynamique et en traction. Néanmoins, il est très intéressant d'observer que les composites frittés sous ces conditions possèdent une capacité d'absorption d'énergie en compression quasi-statique et dynamique

supérieure à l'alliage AZ91-T4 (le plus ductile), avec des gains de 30 à 40%, les rendant ainsi prometteurs pour des pièces de structures dans les transports. A cette propriété, s'ajoutent une dureté et des propriétés YCS et UCS en quasi-statique et dynamique très supérieures à l'alliage AZ91-T6 de fonderie (le plus dure), avec des gains allant de 18% à 94%.

La troisième approche étudiée a reposé sur l'établissement d'un frittage en phase liquide, en générant une fusion partielle de l'alliage AZ91. L'application d'une rampe de montée de 60°C/min à 450°C a conduit à la fusion locale des agrégats eutectiques et des précipités $Al_{12}Mg_{17}$, ainsi que d'une possible faible part de phase α -Mg aux contacts particules-particules. Ajouté en amont de la montée en température, le palier de précipitation in situ de 60 min à 200°C a permis la formation de précipités $Al_{12}Mg_{17}$ supplémentaires, dont une partie a consécutivement fondu lors de la montée en température, accroissant le volume de liquide formé.

Soumis à la pression de frittage de 60 MPa, le liquide, issu de la fusion, a migré dans le matériau. Une part s'en est même extraite et s'est retrouvée en dehors de la matrice de frittage. Le liquide étant riche en Al, son éjection a induit un appauvrissement de l'alliage en Al, plus ou moins important suivant le volume de liquide évacué.

La migration du liquide dans le matériau a entraîné la génération de discontinuités dans la couche d'oxyde. Le liquide restant dans l'alliage est venu former des ponts liquides à ces discontinuités, qui se sont solidifiés au refroidissement. La solidification du liquide, riche en Al, a conduit à la formation de gros précipités $Al_{12}Mg_{17}$ au niveau des ponts interparticulaires.

La production d'une pièce Ø80 a souligné la difficulté de reproduire à l'identique le frittage en phase liquide d'une échelle de production à une autre. A cause d'un overshoot de fin de montée plus important, la fusion de l'alliage AZ91 a été accentuée, entraînant une fraction de liquide beaucoup plus importante pour l'échantillon Ø80, dont une grande partie est sortie du matériau. Par rapport à l'échantillon Ø30, il en a résulté un alliage AZ91, nommé FLP430-60-Ø80, plus appauvri en Al, avec une microstructure présentant une plus grande taille de grains et une teneur en précipités $Al_{12}Mg_{17}$ réduite.

Le frittage en phase liquide a permis une amélioration de la cohésion fortement dépendante du volume de liquide généré. Alors qu'à l'échelle Ø30 la cohésion a connu une très faible amélioration, elle s'est grandement améliorée à l'échelle Ø80 par la fusion prononcée de l'alliage. Contrairement à l'ajout de SiC, l'amélioration s'est faite au détriment de la dureté et de la limite d'élasticité YCS. Ces propriétés sont devenues plus faibles que celles des alliages AZ91 frittés en phase solide (Chapitre 3), tout en restant très compétitives par rapport aux alliages AZ91 de fonderie.

Quant à l'amélioration de la cohésion, elle s'est révélée supérieure à celle induite par le SiC sous forte charge. Elle s'est traduite notamment par l'absence de rupture d'une grande majorité des éprouvettes en compression dynamique ainsi que par une rupture ductile en traction. Outre des propriétés en compression quasi-statique et dynamique supérieures à l'alliage AZ91-T6, l'alliage fritté en phase liquide a présenté des contraintes et déformations à la rupture en traction intermédiaires à celles des alliages AZ91 de coulée traitées T6 et T4.

En dépit de très bons résultats mécaniques, le frittage en phase liquide apparaît malgré tout limité dans son potentiel industriel. Sa dépendance vis-à-vis du phénomène d'overshoot, difficile à contrôler, le rend difficilement reproductible.

5 Références

- [1] P. Burke, C. Petit, S. Yakoubi et G. J. Kipouros, *Thermal effects of calcium and yttrium additions on the sintering of magnesium powder*, Livre "Magnesium Technology 2011", John Wiley & Sons, 2011, pp. 481-484.
- [2] P. Burke, *Investigation of the Sintering Fundamentals of Magnesium Powders*, Thèse de doctorat, Dalhousie University, 2011.
- [3] G. Straffelini, A. P. Nogueira, P. Muterlle et C. Menapace, *Spark plasma sintering and hot compression behaviour of AZ91 Mg alloy*, Materials Science and Technology, 27, 2011, pp. 1582-1587.
- [4] M. Wolff, T. Ebel et M. Dahms, *Sintering of Magnesium*, Advanced Engineering Materials, 12, 2010, pp. 829-836.
- [5] B. Zheng, D. Ashford, Y. Zhou, S. N. Mathaudhu, J.-P. Delplanque et E. J. Lavernia, *Influence of mechanically milled powder and high pressure on spark plasma sintering of Mg–Cu–Gd metallic glasses*, Acta Materialia, 61, 2013, pp. 4414-4428.
- [6] R. N. Lumley, T. B. Sercombe et G. M. Schaffer, *Surface oxide and the role of magnesium during the sintering of aluminum*, Metallurgical and Materials Transactions A, 30, 1999, pp. 457-463.
- [7] S. H. Huo, M. Qian, G. B. Schaffer et E. Crossin, *Chapter 21 - Aluminium powder metallurgy*, Livre "Fundamentals of aluminium metallurgy", Woodhead Publishing, 2011, pp. 655-701.
- [8] A. Das, *Spark Plasma Sintering of Magnesium Matrix Composites*, Thèse de doctorat, Faculty of the Graduate College of the Oklahoma State University, 2012.
- [9] V. E. Ivanov, V. F. Zelenskii, S. I. Faifer, S. M. Zhdanov, V. I. Maksimenko et V. I. Savchenko, *Sintered Magnesium and Magnesium-Beryllium Alloys*, Sintered Materials and Components, 1965, pp. 46-53.
- [10] B. Zheng, O. Ertorer, Y. Li, Y. Zhou, S. N. Mathaudhu, C. Y. A. Tsao et E. J. Lavernia, *High strength, nano-structured Mg–Al–Zn alloy*, Materials Science and Engineering: A, 528, 2011, pp. 2180-2191.
- [11] J. Shen, H. Imai, B. Chen, X. Ye, J. Umeda et K. Kondoh, *Deformation mechanisms of pure Mg materials fabricated by using pre-rolled powders*, Materials Science and Engineering: A, 658, 2016, pp. 309-320.
- [12] R. Anish, M. Sivapragash et G. Robertsingh, *Compressive behaviour of SiC/ncsc reinforced Mg composite processed through powder metallurgy route*, Materials & Design, 63, 2014, pp. 384-388.
- [13] F. Wa, F. Wen-bin et S. Hong-fei, *Bulk Mg–3Al–Zn alloy with ultrafine grain size produced by powder metallurgy*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 2011, pp. 4887-4890.
- [14] W. Xie, Y. Liu, D. S. Li, J. Zhang, Z. W. Zhang et J. Bi, *Influence of sintering routes to the mechanical properties of magnesium alloy and its composites produced by PM technique*, Journal of Alloys and Compounds, 431, 2007, pp. 162-166.
- [15] M. Rashad, F. Pan et M. Asif, *Room temperature mechanical properties of Mg–Cu–Al alloys synthesized using powder metallurgy method*, Materials Science and Engineering: A, 644, 2015, pp. 129-136.
- [16] G. Straffelini, L. D. Da Costa, C. Menapace, C. Zanella et J. M. Torralba, *Properties of AZ91 alloy produced by spark plasma sintering and extrusion*, Powder Metallurgy, 56, 2013, pp. 405-410.

- [17] C. H. Cáceres, C. J. Davidson, J. R. Griffiths et C. L. Newton, *Effects of solidification rate and ageing on the microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy*, Materials Science and Engineering: A, 325, 2002, pp. 344-355.
- [18] L. A. Dobrzański, T. Tański, L. Čížek et Z. Brytan, *Structure and properties of magnesium cast alloys*, Journal of Materials Processing Technology, 192–193, 2007, pp. 567-574.
- [19] B. L. Mordike et P. Lukač, *Chapter 3 - Physical Metallurgy*, Livre "Magnesium Technology", Springer, 2006, pp. 63-108.
- [20] Y. Waseda, E. Matsubara et K. Shinoda, *Chapter 4 - Diffraction from Polycrystalline Samples*, Livre "X-ray Diffraction Crystallography", Springer, 2011, pp. 107-168.
- [21] H. Grimmer, *The distribution of disorientation angles if all relative orientations of neighbouring grains are equally probable*, Scripta Metallurgica, 13, 1979, pp. 161-164.
- [22] W. Pantleon, *Disorientations in dislocation structures*, Materials Science and Engineering: A, 400–401, 2005, pp. 118-124.
- [23] T. Al-Samman et G. Gottstein, *Dynamic recrystallization during high temperature deformation of magnesium*, Materials Science and Engineering: A, 490, 2008, pp. 411-420.
- [24] S. E. Ion, F. J. Humphreys et S. H. White, *Dynamic recrystallisation and the development of microstructure during the high temperature deformation of magnesium*, Acta Metallurgica, 30, 1982, pp. 1909-1919.
- [25] J. B. Clark, *Age hardening in a Mg-9 wt.% Al alloy*, Acta Metallurgica, 16, 1968, pp. 141-152.
- [26] A. Deschamps, F. Livet et Y. Bréchet, *Influence of predeformation on ageing in an Al-Zn-Mg alloy—I. Microstructure evolution and mechanical properties*, Acta Materialia, 47, 1998, pp. 281-292.
- [27] G. Greffier, *Matériaux pour résistances électriques*, Techniques de l'ingénieur, D2620, 1996.
- [28] J.C. Delomel, *Résistivité des métaux et alliages*, Techniques de l'ingénieur, K710, 2009.
- [29] M. Chaouch, *Etude des propriétés physiques et mécaniques de mortiers et bétons calcaires*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996.
- [30] Y. Li et K. T. Ramesh, *Influence of particle volume fraction, shape, and aspect ratio on the behavior of particle-reinforced metal–matrix composites at high rates of strain*, Acta Materialia, 46, 1998, pp. 5633-5646.
- [31] D. G. Lee, Y. G. Kim, D. H. Nam, S. M. Hur et S. Lee, *Dynamic deformation behavior and ballistic performance of Ti–6Al–4V alloy containing fine α_2 (Ti₃Al) precipitates*, Materials Science and Engineering: A, 391, 2005, pp. 221-234.
- [32] A. S. M. I. H. Committee, *Phase Diagrams*, Livre "ASM Speciality Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys", A.S.M. International, 1999, pp. 37-43.
- [33] M. Perguleryuz, *Chapter 5 - Alloying behavior of magnesium and alloy design*, Livre "Fundamentals of magnesium alloy metallurgy", Woodhead Publishing, 2013, pp. 152-196.

- [34] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel et M. Herrmann, *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments*, Advanced Engineering Materials, 16, 2014, pp. 830-849.
- [35] G. Ji, T. Grosdidier, N. Bozzolo et S. Launois, *The mechanisms of microstructure formation in a nanostructured oxide dispersion strengthened FeAl alloy obtained by spark plasma sintering*, Intermetallics, 15, 2007, pp. 108-118.
- [36] X. Song, X. Liu et J. Zhang, *Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 89, 2006, pp. 494-500.
- [37] Z.-H. Zhang, Z.-F. Liu, J.-F. Lu, X.-B. Shen, F.-C. Wang et Y.-D. Wang, *The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge*, Scripta Materialia, 81, 2014, pp. 56-59.

Chapitre 5 : Renforcement de l'alliage AZ91 par l'ajout de SiC

Le Chapitre 5 est dédié à l'étude du renforcement de l'alliage AZ91 fritté par SPS, par l'ajout de particules de SiC à taux variables. L'introduction de renforts particuliers de SiC a deux principaux objectifs :

- Améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91, qui limitent actuellement son utilisation comme matériau de structures dans les transports, en particulier sa rigidité, sa dureté, sa limite d'élasticité et sa résistance mécanique (Chapitre 1 – Partie 1.3). Le Chapitre 3 a montré que le procédé SPS, appliqué à une poudre atomisée, permettait une augmentation de trois de ces propriétés (dureté, limite d'élasticité et résistance mécanique), en préservant une taille de grains fine et en contrôlant le durcissement par précipitation de l'alliage. L'ajout de particules de SiC devrait permettre une amélioration supplémentaire de ces propriétés et une augmentation de la rigidité de l'alliage AZ91, tout en conservant sa ductilité et sa faible densité.
- Associer à l'alliage métallique ductile des particules dures et abrasives, pour former un matériau composite alternatif aux systèmes de protection balistique actuels (Chapitre 1 – Partie 1.3). Les particules de SiC aurait pour rôle d'éroder le projectile, limitant sa pénétration dans le matériau, tandis que l'alliage AZ91 serait chargé d'absorber l'énergie d'impact et de contenir les fragments issus du projectile.

Dans le chapitre présent, l'influence du taux de particules de SiC est étudié sur la densification, la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91.

La poudre d'alliage AZ91 et la poudre de SiC, obtenue après tamisage (Chapitre 2 – Partie 1.2.2), ont été mélangées à différents ratios massiques, compris entre 0 et 20%_m de SiC. Les mélanges de poudres ont été frittés dans la même condition SPS. Afin d'identifier uniquement la contribution mécanique des particules de SiC dans l'alliage, les paramètres de frittage ont été choisis de façon à minimiser la présence de précipités Al₁₂Mg₁₇. En s'appuyant sur les études réalisées dans le Chapitre 3, il a été décidé de travailler à 500°C, pendant 5 min, avec une rampe de montée de 20°C/min et une pression de 60 MPa. Le Tableau 5.1 rassemble les mélanges de poudres AZ91-SiC étudiés avec leur condition de frittage.

| Composition | Densité théorique (donnée par la loi des mélanges) | Paramètres de frittage | | | |
|--|--|------------------------|-----------------------|-------------|-------|
| | | Pression | Montée en température | Température | Temps |
| 100 % _m AZ91 | 1,81 | 60 MPa | 20°C/min | 500°C | 5 min |
| 97,5% _m AZ91 + 2,5% _m SiC | 1,84 | 60 MPa | 20°C/min | 500°C | 5 min |
| 95% _m AZ91 + 5% _m SiC | 1,88 | 60 MPa | 20°C/min | 500°C | 5 min |
| 92,5% _m AZ91 + 7,5% _m SiC | 1,91 | 60 MPa | 20°C/min | 500°C | 5 min |
| 90% _m AZ91 + 10% _m SiC | 1,95 | 60 MPa | 20°C/min | 500°C | 5 min |
| 85% _m AZ91 + 15% _m SiC | 2,02 | 60 MPa | 20°C/min | 500°C | 5 min |
| 80% _m AZ91 + 20% _m SiC | 2,09 | 60 MPa | 20°C/min | 500°C | 5 min |

Tableau 5.1 : Composition, densité théorique et condition de frittage SPS de l'alliage AZ91 fritté avec différents taux de SiC.

Le chapitre 5 sera divisé en deux parties :

- La première partie abordera l'influence de la distribution des particules de SiC sur la densification et la microstructure de l'alliage AZ91.
- La seconde partie portera sur le renforcement mécanique induit par les particules de SiC. Les propriétés mécaniques des composites frittés ont été déterminées en compression quasi-statique et dynamique pour chacune des fractions de SiC. A partir des résultats expérimentaux, les mécanismes de renforcement seront analysés en s'appuyant sur des modèles analytiques.

Une conclusion terminera ce chapitre au sein de laquelle il sera résumé l'apport mécanique des particules de SiC sur l'alliage AZ91, au travers de changements microstructuraux et de mécanismes de renforcement, ainsi que les limitations que ces particules entraînent en termes de cohésion lorsqu'elles sont ajoutées en quantités excessives.

1 Microstructure des composites AZ91-SiC

1.1 Observation et caractérisation des microstructures

La densité des matériaux frittés a été mesurée par la méthode d'Archimède (Chapitre 2 – Partie 3.1.2). A partir de la densité mesurée (réelle) de chacun des matériaux a été déterminée leur densité relative, en rapportant leur densité mesurée à leur densité théorique (donnée par la loi des mélanges). Ainsi définie, la densité relative caractérise le taux de densification de l'alliage AZ91 fritté et de ses composites. Les modes de détermination des densités mesurées, relatives et théoriques sont présentés dans la Partie 3.1.2 du Chapitre 2.

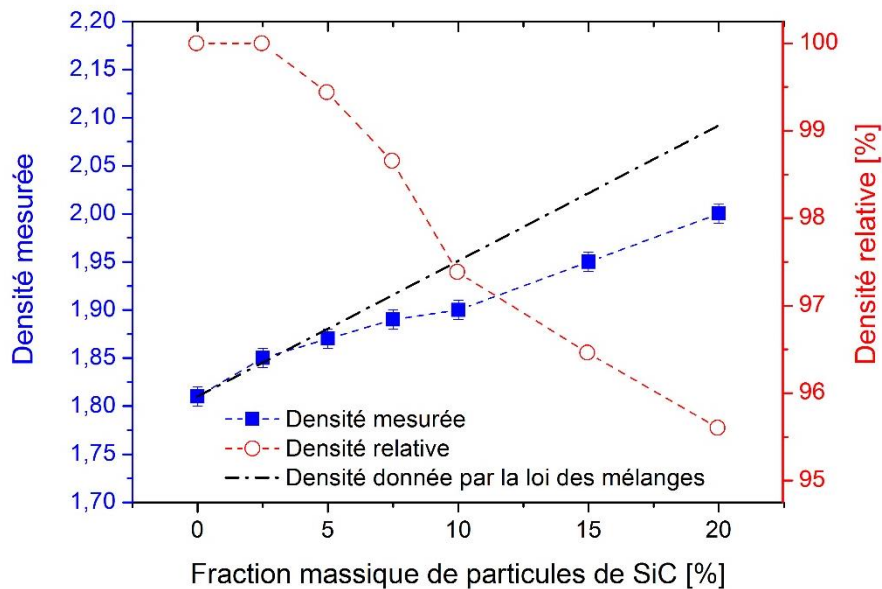


Figure 5.1 : Evolution des densités mesurées et relatives des composites frittés par SPS (60 MPa, 500°C, 5 min) en fonction du taux de particules de SiC.

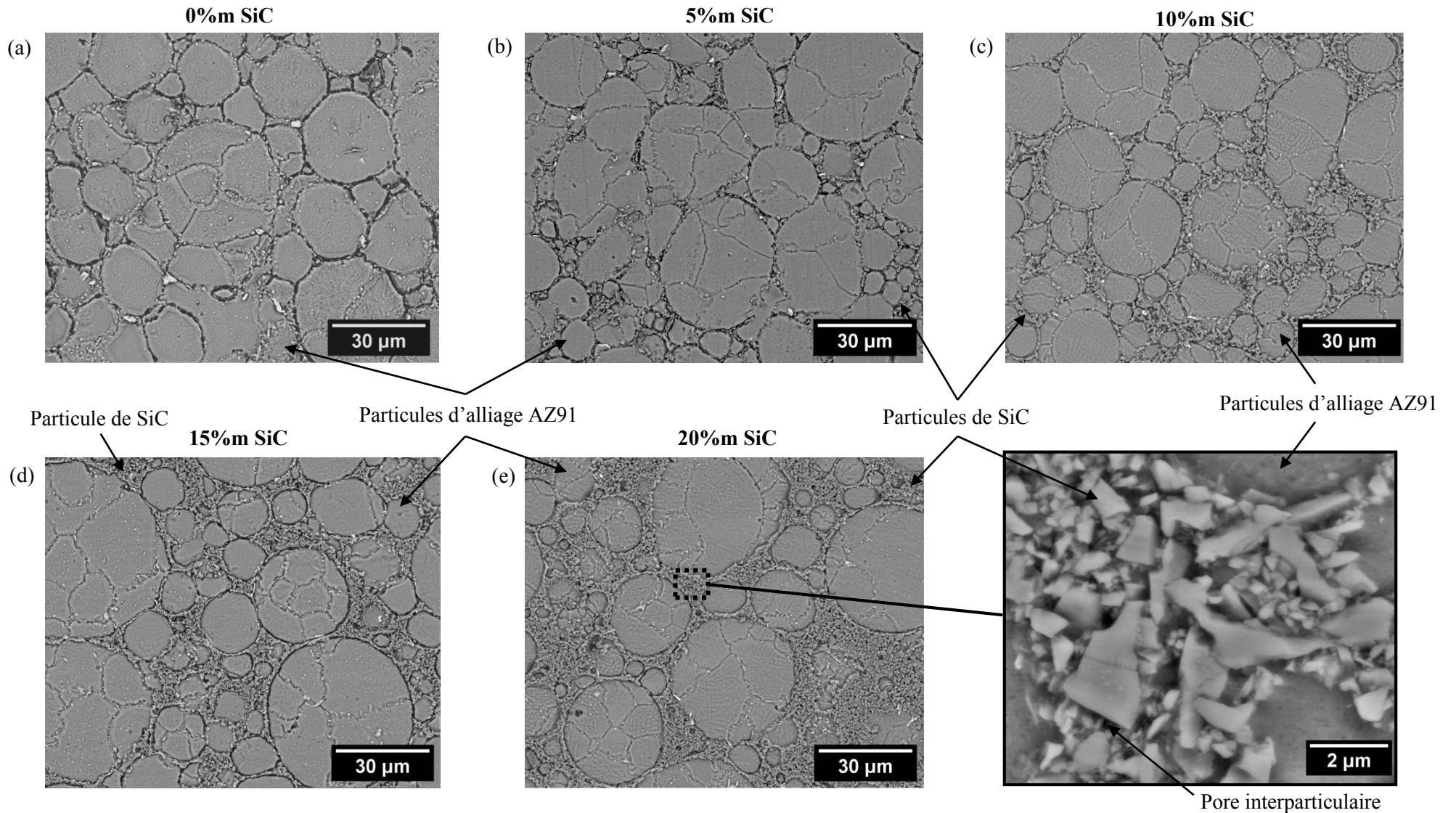


Figure 5.2 : Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés avec attaque chimique) de l’alliage AZ91 fritté par SPS (60 MPa, 500°C, 5 min), renforcé à différents taux de particules de SiC : (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15% et (e) 20%.

Dans la Figure 5.1 sont représentées les densités mesurées et relatives des composites obtenus après frittage SPS en fonction de leur taux de SiC. La densité de l'alliage AZ91 augmente logiquement avec l'ajout du SiC, qui présente une densité supérieure à celle de l'alliage (3,21 vs 1,81). Cependant, son évolution apparaît ne plus suivre la loi des mélanges à partir de 5%*m* de SiC. Pour les fractions supérieures à 5%*m* de SiC, les composites ont une densité inférieure à celle donnée par la loi des mélanges. Cette observation se retrouve dans l'évolution de leur densité relative. Jusqu'à 2,5%*m* de SiC, la condition de frittage appliquée conduit à un matériau de densité relative proche de 100%. A partir de 5%*m*, la densité relative diminue pour atteindre une valeur proche de 95% pour 20%*m* de SiC.

La Figure 5.2 regroupe des micrographies MEB obtenues pour l'alliage AZ91 fritté à 500°C, renforcé à 0%*m*, 5%*m*, 10%*m*, 15%*m* et 20%*m* de SiC. Ces micrographies permettent d'apprécier la distribution des particules de poudre de SiC dans les composites. Celles-ci sont localisées sous forme d'agglomérats autour des particules métalliques ; la taille des agglomérats augmentant avec la fraction de SiC. A 15%*m*, la distribution des particules de SiC devient totalement connective et forme un réseau continu céramique dans le composite. Le zoom effectué sur la Figure 5.2e montre que les agglomérats de SiC sont pourvus de pores interparticulaires. Ces derniers s'expliquent par une température de frittage insuffisante pour assurer la formation de cous de frittage entre les particules de poudre de SiC; le frittage du SiC s'effectuant généralement entre 2000°C et 2100°C [1].

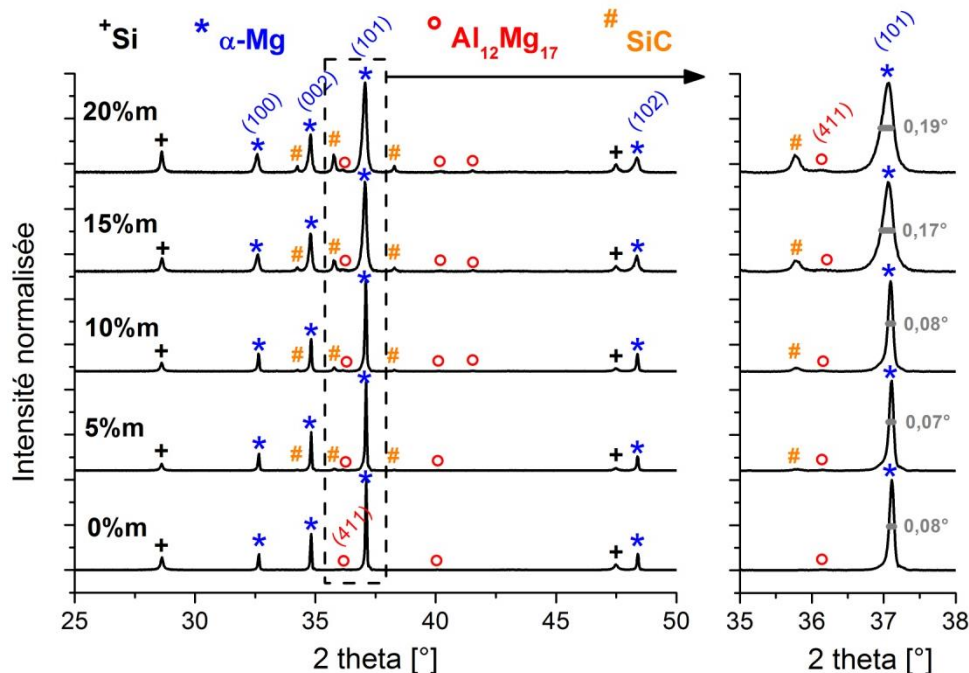


Figure 5.3 : Diffractogrammes RX de l'alliage AZ91 fritté par SPS (500°C, 5 min), renforcé à différents taux de particules de SiC : 0%*m*, 5%*m*, 10%*m*, 15%*m* et 20%*m*.

La Figure 5.3 présente les diffractogrammes RX obtenus pour l'alliage AZ91 fritté, renforcé à 0%*m*, 5%*m*, 10%*m*, 15%*m* et 20%*m* de SiC. L'ajout des renforts de SiC fait logiquement apparaître des pics de SiC, dont l'intensité augmente avec la fraction massique de SiC. Les deux familles de pics, relatives à la phase α -Mg et aux précipités $Al_{12}Mg_{17}$, sont observées pour l'alliage et ses composites, avec des intensités relatives de pic semblables pour chacune des familles. Un élargissement des pics de la phase α -Mg est constaté pour les diffractogrammes RX des composites à 15%*m* et 20%*m* de SiC en comparaison des autres échantillons.

La Figure 5.4 est une micrographie MEB à fort grandissement, qui montre deux particules d'alliage AZ91 au contact de renforts de SiC, contenus dans le composite fritté à 15%_m de SiC. Sur cette micrographie a été réalisée une cartographie EDS, localisant les éléments Mg (bleu), Al (rouge), Si (jaune) et C (orange), qui composent principalement l'alliage AZ91 et le SiC. Du Mg et de l'Al sont observés autour des particules de SiC. Cependant, aucune région combinant les éléments de l'alliage (Mg ou Al) avec ceux du SiC (Si ou C) n'est visible.

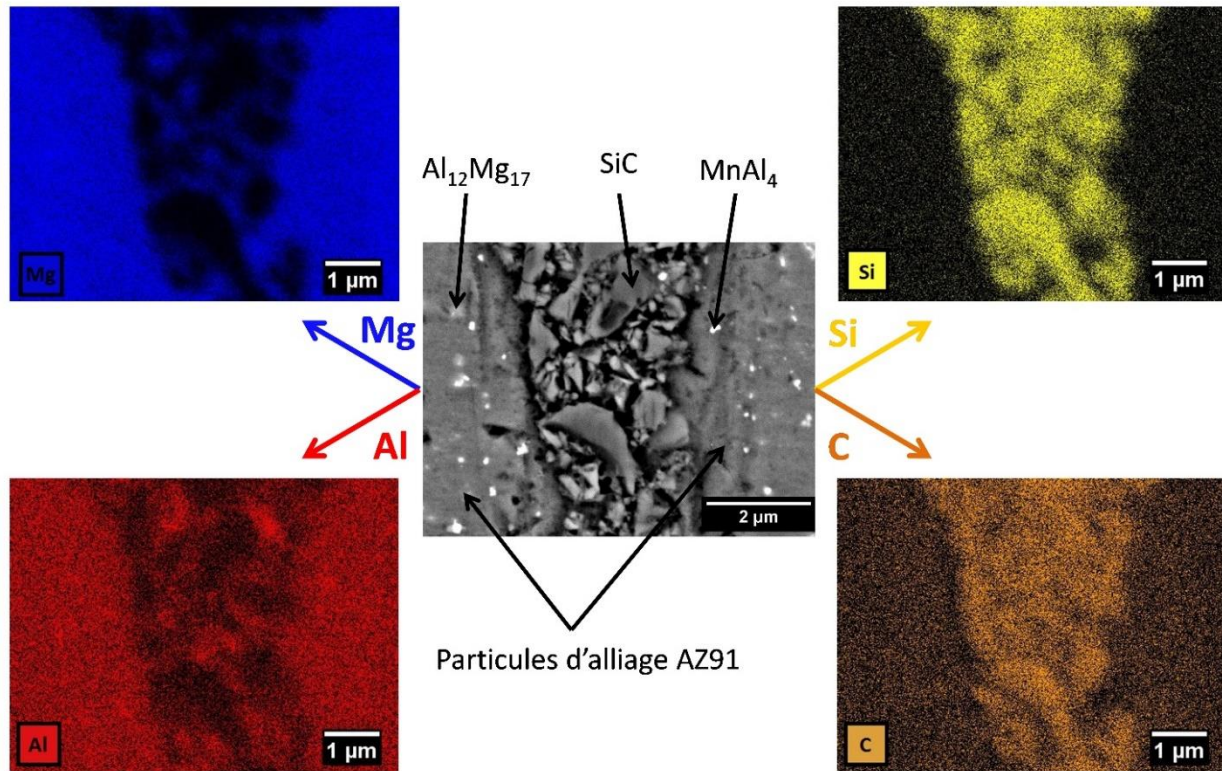


Figure 5.4 : Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) et cartographie EDS de l'alliage AZ91 fritté à 500°C pendant 5 min, renforcé à 15%_m de SiC.

La Figure 5.5 présente des cartographies EBSD d'orientation (figures de pôles inverses selon l'axe de compression z du frittage SPS) obtenues pour l'alliage AZ91 fritté et ses composites à 10%_m et 20%_m de SiC. Les points gris sur les cartographies représentent des pixels non indexés, qui correspondent essentiellement au SiC, qui a été volontairement laissé non indexé. Alors qu'aucune macule n'a été observée dans la microstructure des alliages AZ91 frittés (Figure 5.5a + échantillons Ref et HP dans la Partie 2 du Chapitre 4) et des composites à faibles fraction de SiC (échantillon HP-SiC dans la Partie 2 du Chapitre 4), les cartographies EBSD révèlent la présence de macles dans la microstructure des composites contenant 10%_m et 20%_m de SiC. Elles se situent dans des grains d'orientations diverses. Elles se caractérisent par un angle de désorientation compris entre 86° et 91° sur un axe de famille $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ par rapport au grain avoisinant. Il est connu dans la littérature que cet intervalle d'angle de désorientation sur des axes de famille $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ se rapporte à des macles de Mg de type $\{10\bar{1}2\}$ [2]. Le nombre de macles semble être plus important dans le composite à 10%_m de SiC que dans celui à 20%_m. Par ailleurs, il est également observé la présence de petits grains α -Mg isolés et localisés dans les agglomérats de SiC (cercle en pointillés oranges – Figures 5.5d et 5.5e). La quantité de ces grains apparaît augmenter avec le taux de SiC. Leur taille est très inférieure à celle des particules de Mg et par conséquent ces grains ne peuvent correspondre à des particules de Mg isolées. Au voisinage des agglomérats de SiC, les particules métalliques, apparaissent posséder des contours en dents de scie (indiqués par des flèches noires en pointillés).

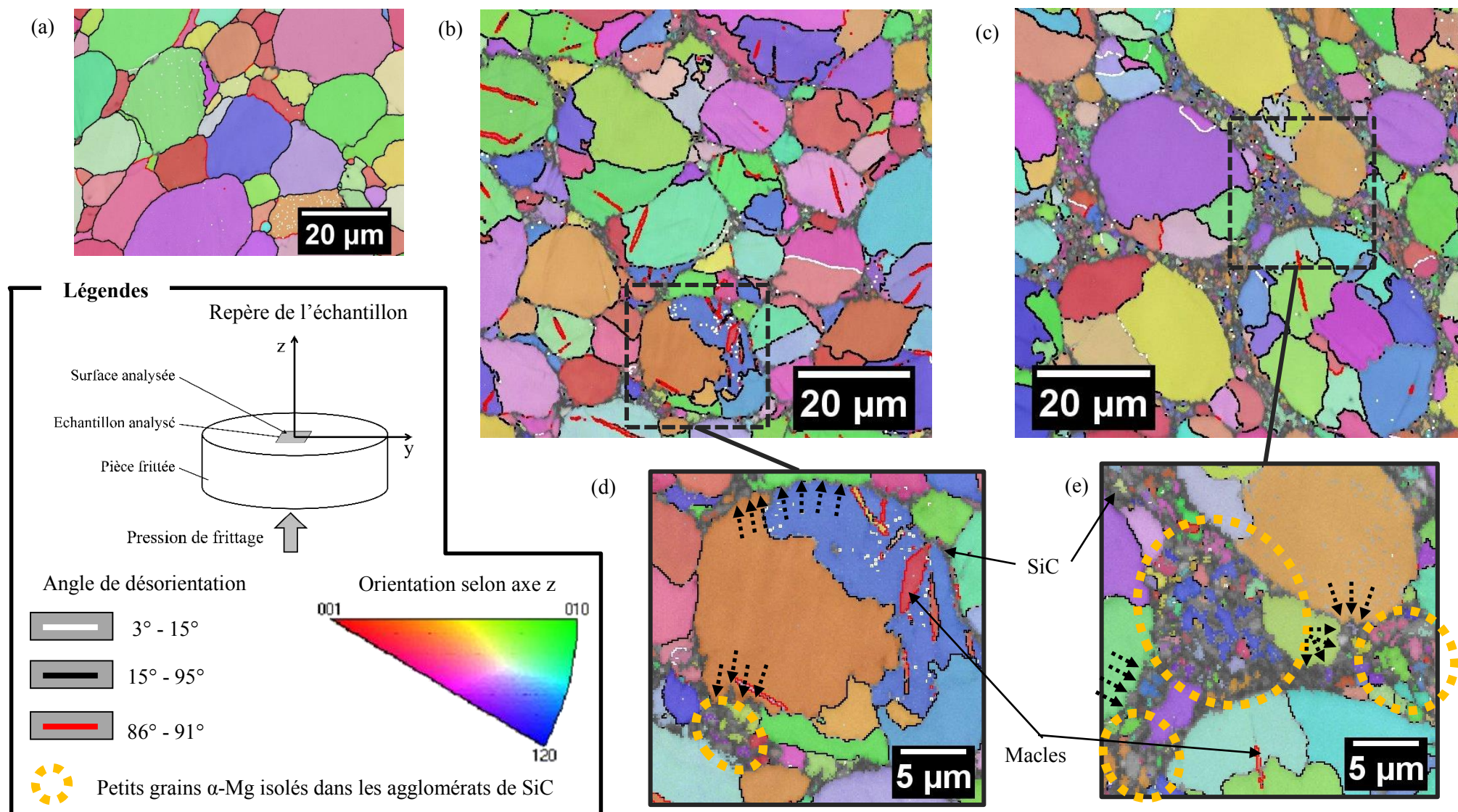


Figure 5.5 : Cartographies d'orientation (figures de pôles inverses selon l'axe de compression z pendant le frittage) de la phase α -Mg dans l'alliage AZ91 fritté à 500°C et renforcé à (a) 0%, (b) et (d) 10%, (c) et (e) 20% de SiC.

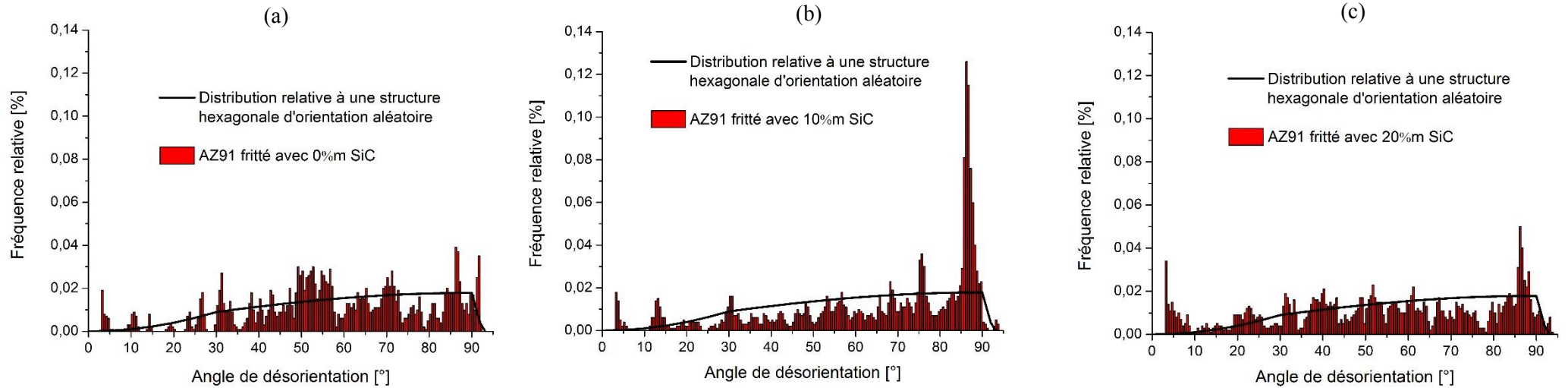


Figure 5.6 : Distributions des angles de désorientation dans l'alliage AZ91 fritté à 500°C et renforcé à (a) 0%, (b) 10% et (c) 20% de SiC. Elles sont comparées à celle théorique d'une structure hexagonale d'orientation aléatoire [3].

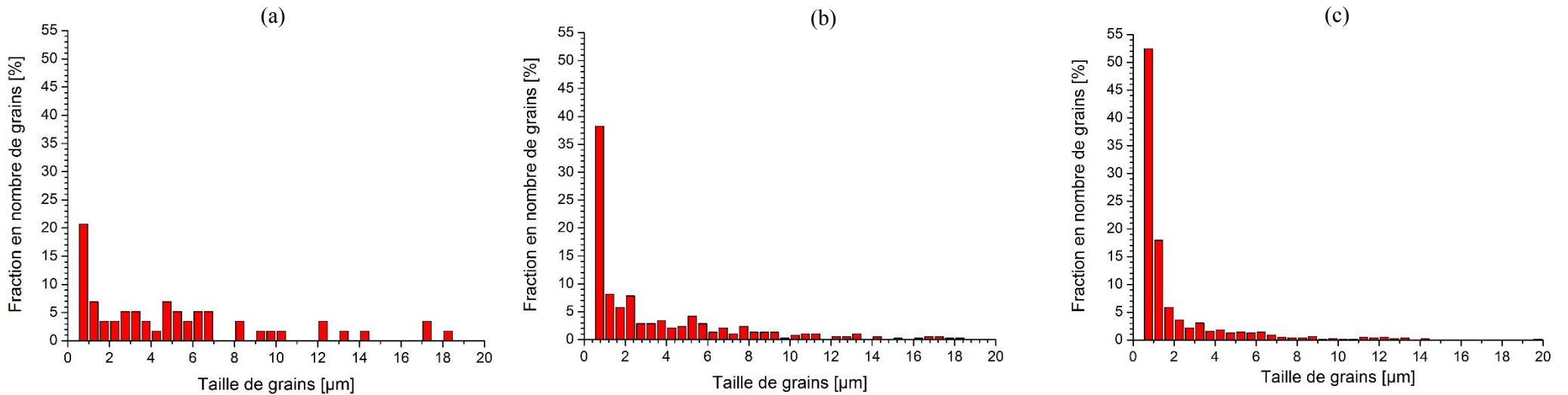


Figure 5.7 : Distributions des tailles de grains évaluée par EBSD dans l'alliage AZ91 fritté à 500°C et renforcé à (a) 0%, (b) 10% et (c) 20% de SiC.

A partir de ces cartographies EBSD, la distribution des angles de désorientation et la distribution des tailles de grains ont été déterminées pour les trois échantillons. Sur la Figure 5.6, les distributions des angles de désorientation associent l'ajout de particules de SiC à une forte élévation des pics aux angles $86^\circ - 91^\circ$, relatifs aux macles de type $\{10\bar{1}2\}$, précédemment observées dans la microstructure des composites. L'élévation de ces pics se réduit lorsque le taux de SiC passe de 10%_m à 20%_m et cette réduction se fait en accord avec la présence plus faible de macles observées entre les Figures 5.5b et 5.5c. Une autre population de pics, d'intensités plus faibles que celle entre 86° et 91° , est observée pour le composite à 10%_m de SiC entre 70° et 80° . Cet intervalle d'angles de désorientation ne correspond à aucun système de maclage connu [2]. De plus, la localisation de cette population d'angles a été analysée sur la cartographie EBSD et cette analyse a montré qu'elle était associée à des joints de grains. Enfin, des pics de faibles intensités sont également observés aux bas angles de désorientation, entre 3° et 15° , pour les trois échantillons. L'intensité de ces pics fluctue peu entre les échantillons. Les joints à faibles désorientations sont généralement associés à des cellules de dislocation [4]. Par conséquent, l'apparition de ces pics nous informe sur la présence d'une faible quantité résiduelle de dislocations dans les trois échantillons.

Les analyses EBSD ont été effectuées avec un pas de 150 nm. Il est possible que d'autres types de macles que celui identifié, soient présents dans les échantillons composites, mais qu'en présentant une taille inférieure au pas d'analyse, ces macles n'aient pas été détectées.

Comparées dans la Figure 5.7, les distributions de tailles de grains des trois échantillons indiquent une fraction croissante de grains de tailles inférieures ou égales à $1,5 \mu\text{m}$ avec l'ajout du SiC et l'élévation de son taux.

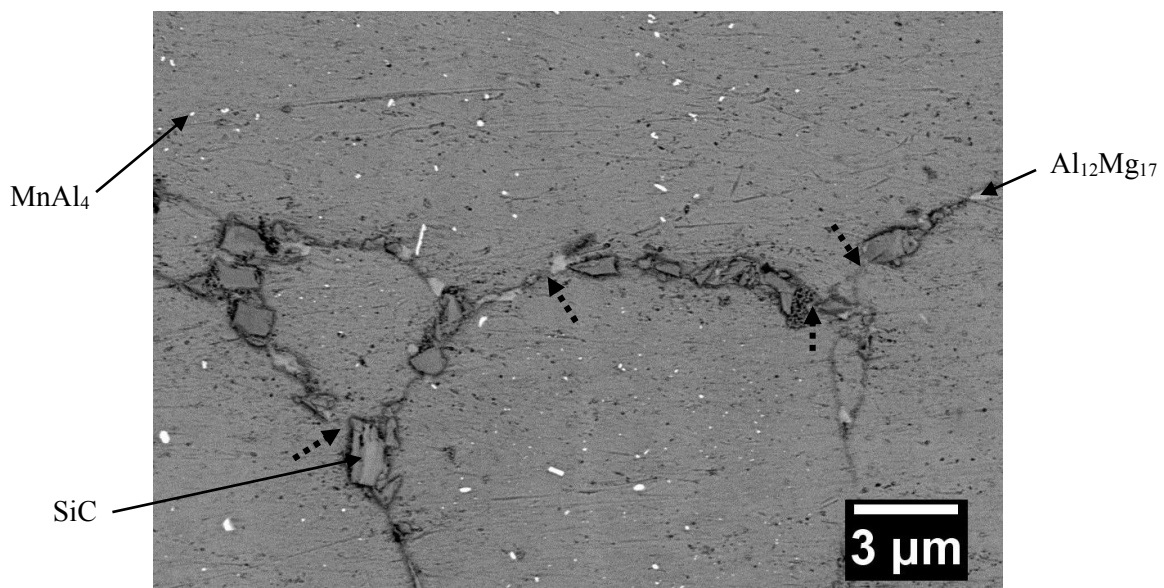


Figure 5.8 : Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) du composite 95%_m AZ91 - 5%_m SiC fritté à 500°C, mettant en évidence des cous de frittage (flèches noires en pointillés) entre les particules de Mg à proximité des particules de SiC.

La Figure 5.8 présente une micrographie MEB à fort grandissement du composite à 5%_m de SiC fritté à 500°C. Des jonctions ponctuelles (flèches noires en pointillés) sont constatées entre les particules de Mg à proximité des particules de SiC. Egalement observées dans la Partie 2.1 du Chapitre 4, ces jonctions ont été attribuées à la création de discontinuités locales dans la couche d'oxyde, causées par une fusion locale de l'alliage AZ91.

Concernant les précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ contenus dans les particules d'alliage AZ91, leur fraction volumique et leur taille sont respectivement présentées dans les Figures 5.9a et 5.9b en fonction du taux de SiC des composites. Les deux graphiques montrent des teneurs et des tailles de précipités proches pour l'ensemble des composites.

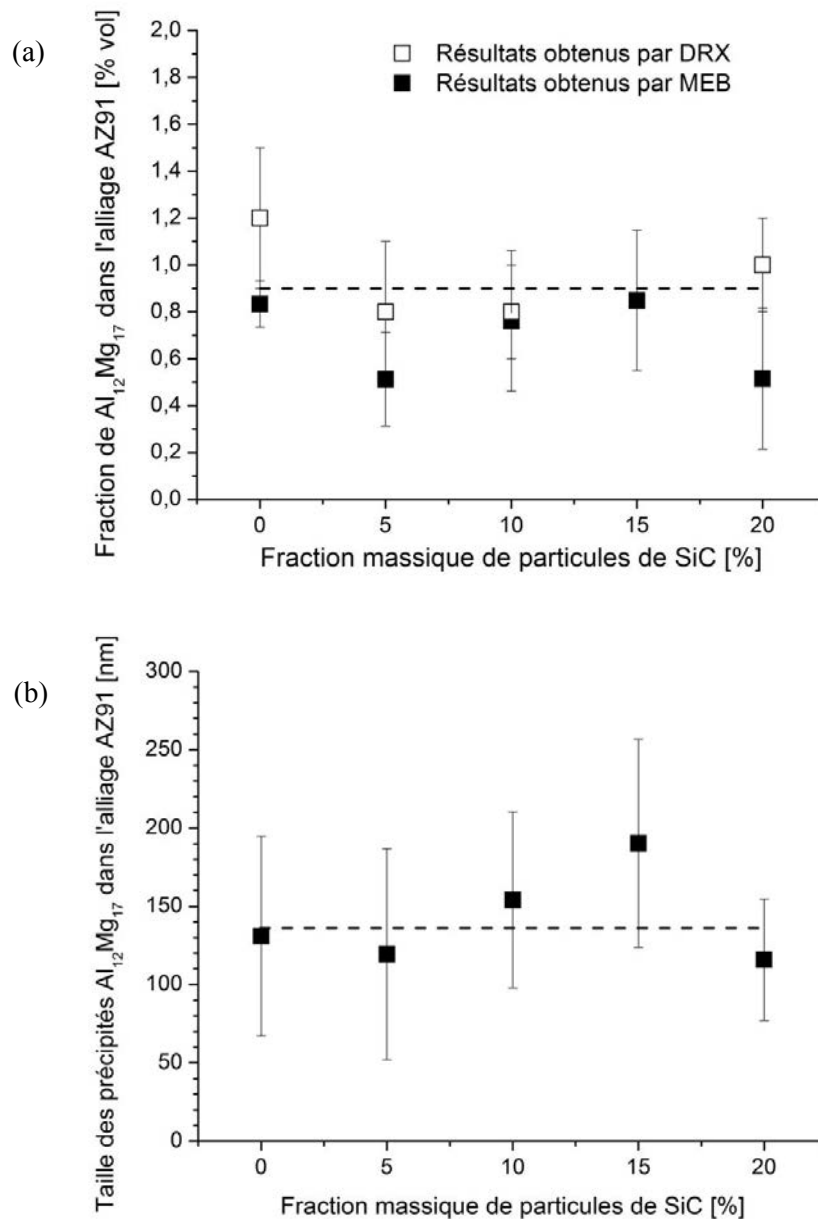


Figure 5.9 : Evolution de la fraction volumique et de la taille des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ dans l'alliage AZ91 en fonction du taux de particules de SiC des échantillons composites frittés.

1.2 Discussion des mécanismes de formation des microstructures dans les composites

Ajoutées et mélangées à la poudre d'alliage AZ91, les particules de SiC sont distribuées autour des particules métalliques sous forme d'agglomérats (Figure 5.2), pourvus de pores interparticulaires (zoom sur Figure 5.2e). A taux de SiC croissants, la taille et le nombre des agglomérats augmentent. A partir de 15%_m de SiC, la

distribution des particules céramiques devient connective et forme un réseau continu céramique dans le composite (Figures 5.2d et 5.2e).

L'ajout de SiC, de densité supérieure à l'alliage AZ91, est logiquement accompagné d'une augmentation de la densité de l'alliage (Figure 5.1). A partir de 5%_m de SiC, la densification des composites devient incomplète, attestée par une densité relative inférieure à 100% (Figure 5.1). Ce manque de densification s'intensifie avec le taux de particules de SiC et a pour origine la combinaison de trois phénomènes :

- Les pores interparticulaires dans les agglomérats de SiC, augmentant avec la taille et le nombre de ces agglomérats de SiC, et donc avec le taux de SiC.
- La distribution des renforts de SiC autour des particules métalliques, qui réduit la surface de contact entre les particules de Mg, limitant la formation de cous de frittage entre ces dernières. Cette limitation est d'autant plus grande que la fraction de SiC est importante.
- La fusion locale de l'alliage AZ91 (expliquée dans le paragraphe ci-dessous) à proximités des particules de SiC, qui peut être à l'origine d'éventuelles retassures dans les composites à hautes fractions de SiC, pour lesquels le phénomène de fusion est le plus important.

Les analyses microstructurales ont fait ressortir deux phénomènes résultant de l'ajout de particules de SiC dans l'alliage AZ91 :

- Une fusion locale de l'alliage AZ91

Une fusion locale de l'alliage AZ91 a été mise en évidence par la création de discontinuités locales dans la couche d'oxyde (Figure 5.8), les contours dentelés des particules d'alliage AZ91 (flèches en pointillés sur les Figures 5.5d et 5.5e), ainsi que par les petits grains α -Mg situés dans les agglomérats de SiC (Figures 5.4, 5.5d et 5.5e). Cette fusion locale a déjà été observée pour le composite HP-SiC dans la Partie 2.1 du Chapitre 4. Son origine a été attribuée à la résistance électrique plus élevée du SiC en comparaison de celle du Mg. Les particules de SiC induisent des échauffements locaux, menant à la fusion de l'alliage à leur voisinage. La dentelure des joints de particules métalliques atteste d'un état semi-liquide de l'alliage au niveau de son interface avec le SiC. La part la plus fluide de l'alliage s'extirpe de la couche d'oxyde et migre vers les agglomérats de SiC, formant après refroidissement les petits grains α -Mg. L'augmentation du taux de SiC conduit à un plus grand nombre d'interfaces AZ91-SiC, généralisant la fusion de l'alliage à un nombre plus important de zones. Il en résulte ainsi une population plus importante de petits grains α -Mg avec un taux de SiC croissant (Figure 5.7). La présence de ces petits grains avec ceux initiaux de la poudre entraîne des hétérogénéités de tailles de cristallites, s'accroissant avec le nombre de petits grains. Ces hétérogénéités sont à l'origine de l'élargissement des pics DRX pour les composites à fractions de SiC supérieures à 10%_m (Figure 5.3) [5].

Malgré l'état partiellement liquide de l'alliage AZ91 résultant de ces fusions locales, les analyses DRX (Figure 5.3) et EDS (Figure 5.4) n'ont pas révélé de phases secondaires constituées d'une association d'éléments de SiC et d'éléments de l'alliage AZ91. Ceci suggère une absence d'interaction chimique entre les deux matériaux, qui aurait pour principale origine la grande stabilité de la poudre de SiC, dépourvue d'éléments libres de Si et de C (Chapitre 2 – Partie 1.2.3).

- Un écrouissage des particules métalliques

La présence de macles dans les composites à 10%_m et 20%_m de SiC (Figure 5.5) a mis en évidence un écrouissage de l'alliage AZ91. Ce phénomène aurait deux origines possibles : (i) le chargement de l'alliage par sa mise en contact forcé avec les particules de SiC plus dures, et (ii) les différences de coefficients de dilatation thermique de ces deux matériaux. Cette dernière est une source d'écrouissage très répandue dans les Composites à Matrice Métallique (CMM) à renforts céramiques [6, 7]. Les différences de coefficients de dilatation initient des contraintes thermiques importantes aux interfaces renforts/matrice au cours des rampes de montée ou de descente en température des procédés d'élaboration des composites [6, 7]. Le SiC et l'alliage AZ91 possèdent des valeurs très différentes de coefficient de dilatation, respectivement $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [1, 8] et $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [9, 10].

Ainsi au cours de la chauffe, l'alliage se dilate beaucoup plus que le SiC et la dilatation du métal se retrouve bloquée par les particules de SiC à son contact. Les contraintes thermiques générées σ_T [Pa] peuvent être estimées par l'Equation 5.1, qui considère la loi de Hooke avec comme déformation élastique, la dilatation thermique du matériau ε_T . Cette déformation est déterminée par le produit du coefficient de dilution du Mg α ($2,7 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) par la différence de température ΔT subie par l'alliage AZ91 pendant la chauffe. Ici, les composites ont connu une montée en température de 20°C à 500°C, correspondant à $\Delta T = 480^\circ\text{C}$.

$$\sigma_T = E \varepsilon_T = E \alpha \Delta T \quad (5.1)$$

En considérant le module d'Young E du Mg de 45 GPa, les contraintes thermiques dans l'alliage AZ91 s'élèvent à 605 MPa. Supérieures à la limite d'élasticité de l'alliage (148 MPa à température ambiante), ces contraintes contribuent à l'écrouir. Des dislocations et des macles se forment en conséquence. Tandis qu'une fois formées les macles peuvent difficilement disparaître, les dislocations, quant à elles, peuvent être éliminées par des mécanismes de diffusion et d'annihilation [11]. Leur faible quantité résiduelle dans les composites pourrait ainsi s'expliquer par leur élimination en température. Les dislocations disparaîtraient aussitôt qu'elles se formeraient. Par ailleurs, il est constaté qu'un nombre inférieur de macles se forme lorsque le taux de SiC augmente, suggérant que l'écrouissage de l'alliage devient moins important avec un taux de SiC croissant. Deux raisons peuvent l'expliquer. D'une part, il a été montré que la fusion de l'alliage s'accroît avec le taux de SiC et réduirait ainsi les contraintes dans l'alliage pour les composites à hautes fractions de SiC. D'autre part, il a été observé que les particules de SiC sont distribuées dans l'alliage sous formes d'agglomérats pourvus de pores interparticulaires (Figure 5.2). Le volume de ces agglomérats augmente avec le taux de SiC. Ainsi, plus les particules de SiC sont nombreuses, plus elles sont amenées à se réarranger sous la pression de frittage. Leur réarrangement a pour effet de réduire les contraintes aux interfaces AZ91-SiC.

Au regard des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, l'ajout de particules de SiC a semblé n'avoir aucun impact sur leur taille et leur teneur dans l'alliage AZ91 (Figure 5.9). Il a été montré dans la Partie 1.2 du Chapitre 3 que les précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, présents dans l'alliage fritté à 500°C, se forment au cours du refroidissement post-frittage. Se produisant au cours du frittage, la fusion locale de l'alliage ne peut donc avoir d'effet sur la précipitation. Quant à l'écrouissage, il est connu que les dislocations qu'il implique sont susceptibles de servir de sites de précipitation [12, 13]. Cependant, le faible nombre de dislocations formées, suggéré par l'analyse EBSD (Figure 5.6), ne permet vraisemblablement pas d'induire une modification dans la précipitation de la phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$.

2 Renforcement mécanique induit par les particules de SiC

Cette partie porte sur le renforcement mécanique induit par l'ajout de particules de SiC sur l'alliage AZ91. Celui-ci a été évalué à l'aide d'essais de dureté et de compression en conditions quasi-statiques et dynamiques. Dans une première section seront étudiées les propriétés des composites en conditions quasi-statiques, tandis qu'une seconde traitera de celles en conditions dynamiques.

2.1 Propriétés mécaniques des composites en conditions quasi-statiques

La dureté et les propriétés en compression quasi-statique des différents composites AZ91-SiC frittés par SPS sont réunis dans le Tableau 5.2.

| Matériau fritté par SPS | Dureté [HV5] | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H_c | E_a^c [MJ/m ³] |
|-------------------------|--------------|-----------|-----------|----------------------|-------------|------------------------------|
| AZ91 | 70 ± 1 | 148 ± 1 | 227 ± 1 | 12,4 ± 0,1 | 0,52 ± 0,03 | 22,2 ± 0,5 |
| 97,5%AZ91 + 2,5%SiC | 77 ± 1 | 161 ± 1 | 287 ± 2 | 13,9 ± 0,5 | 0,78 ± 0,02 | 31,8 ± 1,6 |
| 95%AZ91 + 5%SiC | 80 ± 1 | 175 ± 2 | 317 ± 1 | 15,1 ± 0,2 | 0,82 ± 0,02 | 38,6 ± 0,6 |
| 92,5%AZ91 + 7,5%SiC | 86 ± 1 | 175 ± 3 | 332 ± 1 | 14,1 ± 0,5 | 0,89 ± 0,02 | 37,6 ± 1,6 |
| 90%AZ91 + 10%SiC | 91 ± 1 | 189 ± 2 | 369 ± 2 | 12,7 ± 0,8 | 0,95 ± 0,02 | 37,2 ± 1,3 |
| 85%AZ91 + 15%SiC | 101 ± 1 | 220 ± 2 | 400 ± 2 | 11,6 ± 0,6 | 0,82 ± 0,02 | 36,9 ± 2,4 |
| 80%AZ91 + 20%SiC | 116 ± 1 | 224 ± 2 | 435 ± 1 | 11,0 ± 0,1 | 0,94 ± 0,02 | 37,6 ± 0,1 |

Tableau 5.2 : Dureté et propriétés en compression quasi-statique de l'alliage AZ91 et de ses composites frittés par SPS.

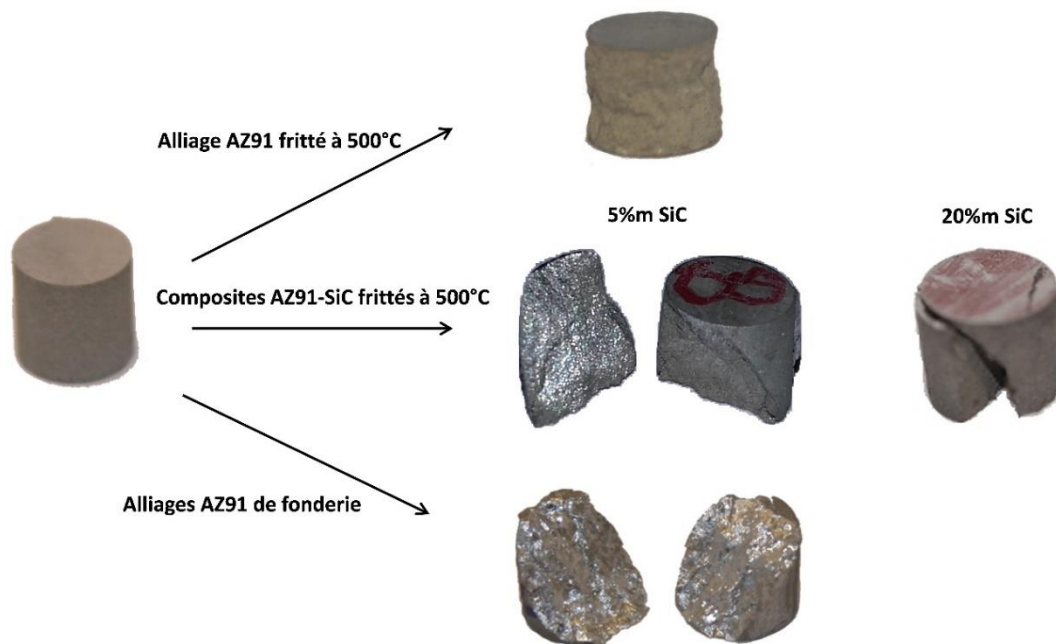


Figure 5.10 : Photographies des échantillons d'alliage AZ91 fritté et de ses composites avant et après avoir été sollicités en compression quasi-statique. Leur rupture est comparée à celle des alliages AZ91 de coulée conventionnels testés.

La Figure 5.10 compare les ruptures en compression quasi-statique des échantillons frittés à différents taux de SiC avec ceux des alliages AZ91 de coulée. Déjà observé dans la Partie 1.3 du Chapitre 3, l'alliage AZ91, fritté à 500°C, présente un affaissement en cône, typique des matériaux granulaires tels que le béton [14].

Discuté dans la Partie 1.3 du Chapitre 3, cet affaissement témoigne d'un manque de cohésion du matériau. Avec l'ajout de particules de SiC, le mode de rupture de l'alliage change pour devenir celui observé pour les alliages AZ91 de fonderie, soit un mode de rupture par cisaillement. Déjà observé dans la Partie 2 du Chapitre 4 pour les composites HP-SiC, ce changement de mode de rupture suggère une amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 induite par l'introduction des particules de SiC.

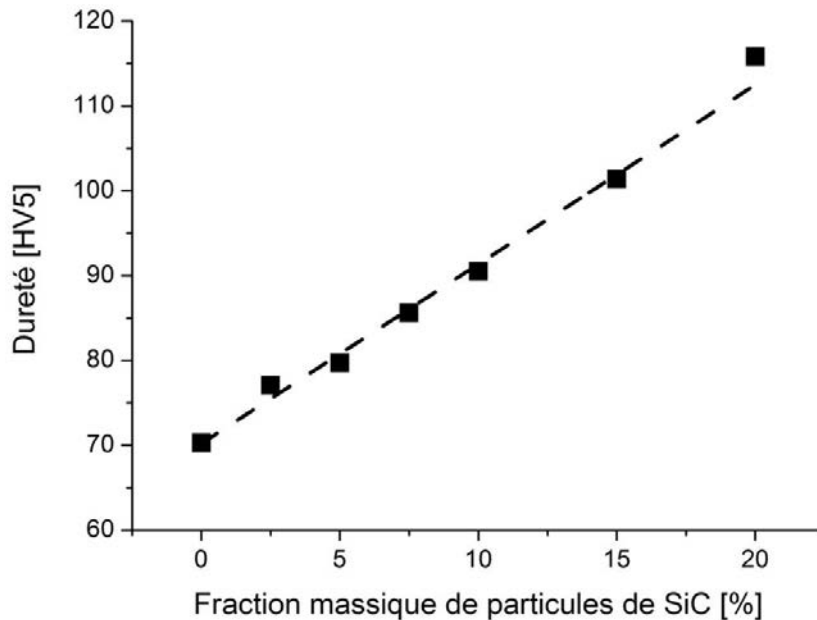


Figure 5.11 : Evolution de la dureté des composites frittés par SPS en fonction du taux de particules de SiC.

Représentée sur la Figure 5.11, la dureté des composites croît linéairement lorsque la fraction de SiC augmente, allant de 70 HV à 0%_m à 116 HV à 20%_m. Illustrées sur la Figure 5.12a, la limite d'élasticité YCS et la contrainte maximale UCS en compression quasi-statique suivent un comportement également linéaire, allant respectivement de 148 MPa et 227 MPa à 0%_m, à 224 MPa et 435 MPa à 20%_m. Sur la Figure 5.12b, la déformation ϵ_{UCS} évolue en deux stades en fonction de la fraction de particules de SiC : elle croît entre 0%_m et 5%_m pour atteindre une valeur maximale de 15,1%, puis diminue progressivement entre 5%_m et 20%_m.

La Figure 5.12c présente l'évolution de la capacité au durcissement H_c des composites frittés en fonction de leur fraction de SiC. Il est observé que l'ajout à 2,5%_m de particules de SiC entraîne une augmentation de H_c de 0,5 à 0,8, et que H_c se maintient entre 0,8 et 1 à plus fort taux de renforts. L'augmentation de H_c avec l'ajout des particules de SiC est en lien avec l'amélioration de la cohésion observée par le changement dans le mode de rupture des matériaux frittés (Figure 5.10). Dans la Partie 2 du Chapitre 4, il a été montré que l'ajout des particules de SiC pouvait induire une amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté au moyen de deux phénomènes : un ancrage mécanique et une fusion locale de l'alliage AZ91. Les analyses microstructurales de la Partie 1 de ce chapitre indiquent que la fusion locale de l'alliage AZ91 a également lieu pour les composites étudiés ici. Par ailleurs, les essais de traction dans la Partie 2.2.4 du Chapitre 4 ont montré que le SiC peut renforcer le lien entre les particules métalliques via un phénomène d'ancrage mécanique. La pression utilisée pour les composites HP-SiC frittés (230 MPa) dans le Chapitre 4 était très élevée et a favorisé cet ancrage. Malgré une pression de frittage plus faible dans cette partie de l'étude (60 MPa), la température de frittage plus élevée (500°C) et la fusion locale de l'alliage rendent vraisemblable l'incrustation des particules de SiC dans les particules métalliques. Il est ainsi cohérent d'imaginer que le phénomène d'ancrage mécanique s'applique également aux composites frittés ici.

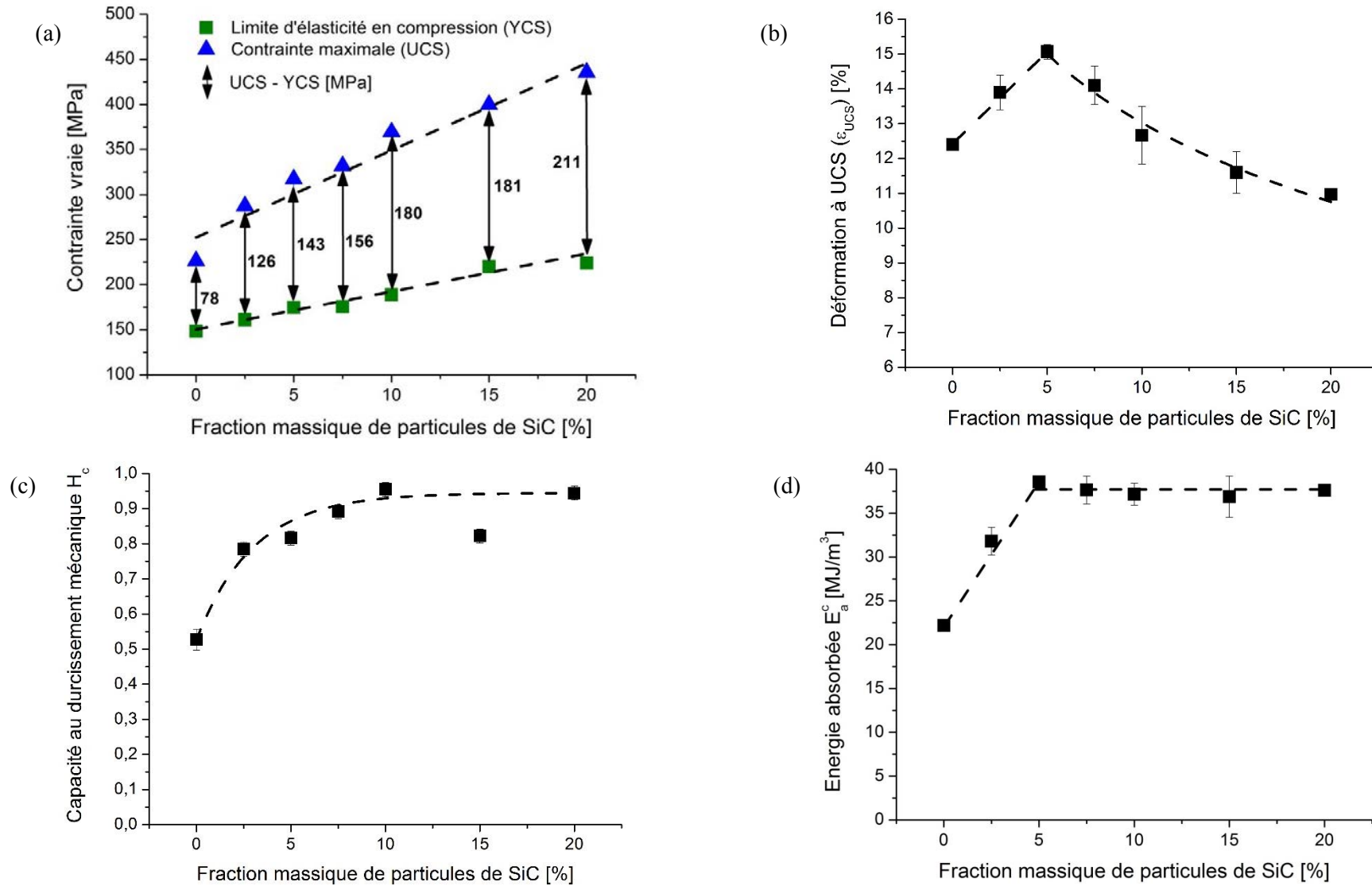


Figure 5.12 : Propriétés mécaniques en compression quasi-statique des composites frittés par SPS en fonction du taux de particules de SiC : (a) YCS et UCS, (b) déformation à UCS (ϵ_{UCS}), (c) capacité au durcissement H_c et (d) énergie absorbée E_a^c .

Ainsi l'amélioration de la capacité au durcissement à 2,5%_m serait due à une amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 permise par l'effet simultané d'une fusion locale de l'alliage et d'un probable ancrage mécanique. Dans la Partie 1 de ce chapitre, il a été montré qu'au-delà de 5%_m de SiC, la densification des composites devient incomplète et que des agglomérats de SiC apparaissent. Le nombre et la taille des agglomérats augmentent avec le taux de SiC et entraînent une fragilisation croissante des composites. En parallèle, l'ajout croissant de particules de SiC accroît le nombre d'interface AZ91-SiC, aidant à l'amélioration de la cohésion du matériau par fusion et ancrage mécanique. Ainsi, la fragilisation croissante des composites par la présence d'agglomérats se verrait compensée par l'accentuation des phénomènes de fusion et d'ancrage mécanique, expliquant ainsi le maintien de H_c entre 5%_m et 20%_m de SiC.

L'amélioration et le maintien de la capacité au durcissement, conjugués à l'augmentation linéaire de YCS, expliquent l'augmentation progressive de UCS avec le taux de renforts. Quant à ϵ_{UCS} , son augmentation entre 0%_m et 5%_m peut être expliquée par l'obtention de matériaux denses, faiblement pourvus d'agglomérats, possédant une capacité au durcissement améliorée. Au-delà de 5%_m, la forte présence d'agglomérats fragilise le composite, qui malgré sa capacité au durcissement maintenue, voit sa ductilité en compression diminuée. Le nombre et la taille croissants des agglomérats avec le taux de renforts causent la diminution progressive de ϵ_{UCS} . Intimement liée à UCS et à ϵ_{UCS} , l'énergie absorbée en compression E_a^c (Figure 5.12d) augmente logiquement entre 0%_m et 5%_m pour atteindre un plateau asymptotique autour d'une valeur de 38 MJ/m³, résultant de l'augmentation de UCS compensée par la décroissance de ϵ_{UCS} sur le même intervalle.

Alors que l'augmentation progressive de la dureté des composites est reliée à l'introduction d'une fraction croissante de particules céramiques dures, l'évolution de YCS repose sur un plus grand nombre de mécanismes de renforcement susceptibles de se produire (Chapitre 1 - Partie 1.3.1). Sa croissance linéaire pourrait permettre de suggérer que le renforcement particulaire de l'alliage AZ91 pourrait suivre une forme de loi des mélanges. Afin de le vérifier, les modèles de Voigt et de Reuss (Chapitre 1 – Partie 1.3.1.1) ont été appliqués en utilisant respectivement les Equations 5.2 et 5.3 [15], et en considérant la limite d'élasticité de l'alliage AZ91 fritté à 500°C et celle moyenne du SiC- α rapportée dans la littérature. Ces propriétés sont présentées dans le Tableau 5.3.

$$\sigma_c = \sigma_m f_m + \sigma_r f_r \quad (5.2)$$

$$\sigma_c = \left(\frac{f_m}{\sigma_m} + \frac{f_r}{\sigma_r} \right)^{-1} \quad (5.3)$$

Où σ_c , σ_m et σ_r représentent les propriétés mécaniques relatives au composite, à la matrice et au renfort, tandis que f_m et f_c désignent les fractions volumiques relatives à la matrice et au renfort.

| | YCS [MPa] |
|---|----------------------------|
| AZ91 fritté par SPS (60 MPa, 500°C, 5min) | 148 |
| Renfort de SiC (SiC- α) [8, 16, 17] | 1725-2500, 2780-3680, 4600 |
| | Moyenne : 3000 |

Tableau 5.3 : Limites d'élasticité YCS de l'alliage AZ91 fritté et des renforts de SiC considérées dans les modèles de Voigt et de Reuss.

La Figure 5.13 trace les évolutions de YCS obtenues par les modèles de Voigt et de Reuss, et les compare à celle des valeurs expérimentales. Les valeurs expérimentales se situent entre les deux modèles, supérieures aux valeurs prédites par Reuss et inférieures à celles de Voigt. Elles sont néanmoins plus proches du modèle de Reuss, avec un écart qui tend à croître avec le taux de renforts. Le modèle de Reuss suppose une contrainte uniforme dans le composite [15], qui l'amène à considérer que le renforcement de l'alliage résulte uniquement

d'un transfert de charge total entre les renforts et la matrice. La supériorité des valeurs expérimentales à celles de ce modèle suggère par conséquent que le renforcement de l'alliage AZ91 ci-présent n'est pas uniquement dû au transfert de charge. Il y aurait un ou plusieurs mécanismes de renforcement qui s'y ajouteraient et qui s'accroîtraient avec la fraction de SiC.

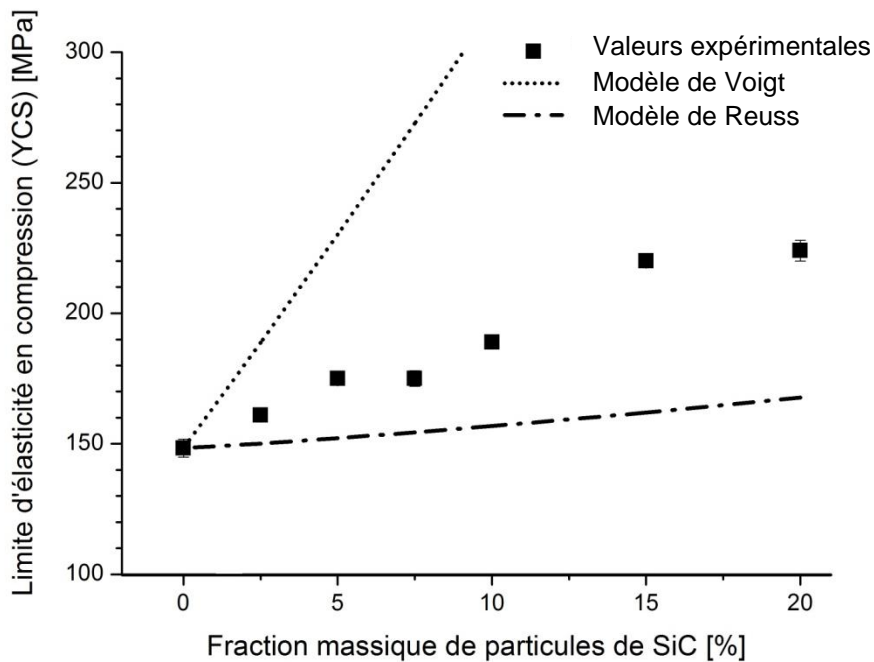


Figure 5.13 : Evolution de la limite d'élasticité YCS des composites frittés selon les modèles de Voigt et de Reuss, en comparaison des valeurs expérimentales.

Mis en évidence dans la Partie 1 de ce chapitre, l'ajout de particules de SiC génère un écrouissage des particules métalliques à leur interface. Celui-ci a été supposé provenir principalement des différences de coefficients de dilatation thermique entre le Mg et le SiC. Le modèle analytique, proposé par Ramakrishnan [18], considère le renforcement par écrouissage en plus de celui par transfert de charge. Dans ce modèle, l'écrouissage est supposé se produire pendant le refroidissement post-élaboration du composite, via des contractions thermiques inégales entre les renforts et la matrice, fortement liés entre-eux. Bien que supposé se produire pendant la chauffe (Chapitre 5 – Partie 1), l'écrouissage de l'alliage AZ91 ne serait pas éloigné de celui considéré par Ramakrishnan. En effet, après s'être écroui pendant la chauffe, l'alliage ne devrait pas connaître d'écrouissage supplémentaire pendant le refroidissement. Observés dans la Partie 2.2 de ce chapitre, les faciès de rupture des composites en compression dynamique révéleront une rupture par décohésion aisée des particules, mettant en évidence une faible liaison AZ91-SiC. De plus, le refroidissement est effectué en retirant la pression de frittage, affaiblissant les contacts entre les deux matériaux. Ainsi, ces deux points laissent penser qu'un écrouissage supplémentaire de l'alliage ne pourrait se faire pendant le refroidissement.

Le modèle de Ramakrishnan [18] est exprimé par l'Equation 5.4 où k_{tc} et k_d sont des facteurs respectivement relatifs au renforcement par transfert de charge et à celui résultant des différences de coefficients de dilatation. Ces deux facteurs ont été déterminés à partir des Equations 5.5, 5.6 et 5.7, en utilisant les données du Tableau 5.4, relatives aux conditions de frittage des composites et aux matériaux les composant. Des informations complémentaires sur l'établissement des expressions et sur les différents paramètres associés sont données dans la Partie 1.3.1.2 du Chapitre 1.

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} (1 + k_{tc})(1 + k_d) \quad (5.4)$$

$$k_{tc} = \frac{\Delta\sigma_{tc}}{\sigma_{ym}} = \frac{0,5 f_r \sigma_{ym}}{\sigma_{ym}} \quad (5.5)$$

$$k_d = \frac{\Delta\sigma_d}{\sigma_{ym}} = \frac{1,25 G b \sqrt{\rho_d}}{\sigma_{ym}} \quad (5.6)$$

$$\rho_d = \frac{12 (\alpha_m - \alpha_r) \Delta T f_r}{b d_r (1 - f_r)} \quad (5.7)$$

| Paramètre | Considération | Valeur |
|--|---|---|
| Limite d'élasticité de la matrice σ_{ym} | YCS de l'alliage AZ91 fritté dans les mêmes conditions que les composites | 148 MPa |
| Module de cisaillement de la matrice G | Module de cisaillement de l'alliage AZ91 | 16,7 GPa |
| Norme du vecteur de Burger b | Vecteur de Burger relatif au plan de cisaillement basal | 0,3196 nm [19] |
| Coefficient de dilatation thermique de la matrice α_m | Coefficient de dilatation thermique du Mg | $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [9, 10] |
| Coefficient de dilatation thermique des renforts α_r | Coefficient de dilatation thermique du SiC | $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [1, 8] |
| Diamètre moyen équivalent des renforts particuliers d_r | Diamètre moyen équivalent des particules de SiC | 1 μm |
| Fraction volumique de renforts f_r | Fraction massique de renforts de SiC convertie en fraction volumique | De 2,5% m à 20% m |
| Gap de température encouru au cours du procédé d'élaboration | Différence entre la température de frittage (500°C) et la température ambiante (20°C) | 480°C |

Tableau 5.4 : Données employées dans le modèle de Ramakrishnan, relatives aux conditions d'élaboration des composites ainsi qu'aux matériaux les composant.

La Figure 5.14 présente les valeurs de YCS résultantes du modèle de Ramakrishnan pour chacun des composites, et les compare aux valeurs expérimentales. Entre 2,5% m et 10% m de SiC, le modèle est en accord avec les données expérimentales. A partir de 15% m , un écart est observé. Il coïncide avec l'élargissement des pics DRX de la Figure 5.3, attribué à la présence abondante de petits grains α -Mg dans les agglomérats de SiC, issus de la fusion locale de l'alliage AZ91. En effet, le modèle prend en compte l'écroutissage de la matrice de Mg et le renforcement par transfert de charge du SiC, mais néglige toute modification de la taille de grains dans la matrice. Il sous-estime ainsi la limite d'élasticité YCS des composites ayant connu un affinement de la taille moyenne de grains dans leur matrice.

Par conséquent, pour les composites à fractions de SiC comprises entre 2,5% m et 10% m , l'augmentation de YCS est due aux mécanismes de renforcement par transfert de charge et par écroutissage de l'alliage AZ91 via les différences de coefficients de dilatation. Pour les fractions supérieures, le nombre croissant d'interfaces AZ91-SiC accentue la fusion locale de l'alliage, qui génère suffisamment de petits grains α -Mg pour induire un mécanisme de renforcement supplémentaire par affinement de grains.

Au regard des résultats, le composite à 5% m de SiC apparaît posséder les propriétés optimales en compression quasi-statique, tout en limitant l'augmentation de la densité de l'alliage à 3%.

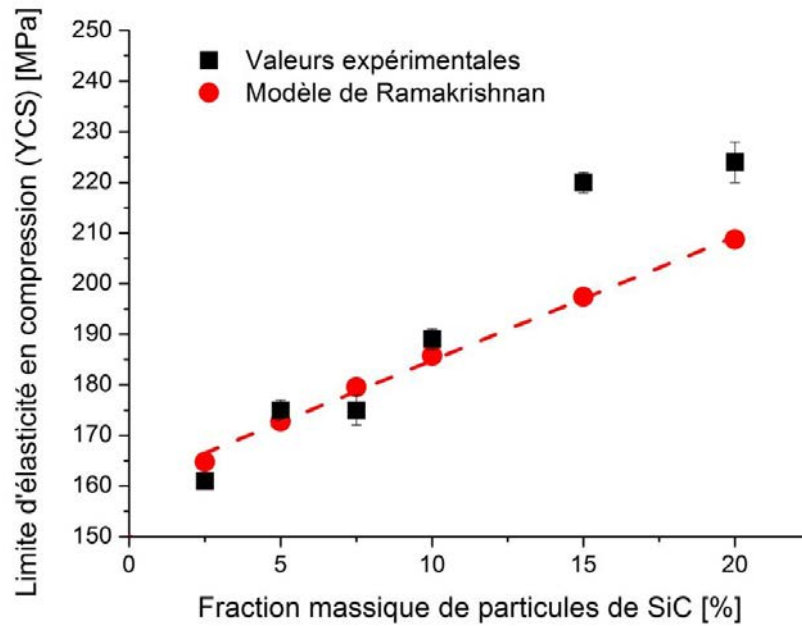


Figure 5.14 : Limite d'élasticité en compression quasi-statique (YCS) des composites frittés en fonction du taux de particules de SiC. Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles données par le modèle de Ramakrishnan.

2.2 Propriétés en compression dynamique des composites

Le Tableau 5.5 réunit les propriétés en compression dynamique des composites AZ91-SiC frittés par SPS.

| Matériau fritté | YCS [MPa] | UCS [MPa] | ϵ_{UCS} [%] | H_c | E_a^c [MJ/m ³] |
|--------------------------------------|-----------|-----------|----------------------|-------|------------------------------|
| AZ91 | 181 ± 4 | 221 ± 4 | 11,8 ± 0,3 | 0,22 | 23,3 ± 0,8 |
| 95% <i>m</i> AZ91 + 5% <i>m</i> SiC | 205 ± 1 | 293 ± 3 | 10,9 ± 0,5 | 0,43 | 27,7 ± 2,1 |
| 90% <i>m</i> AZ91 + 10% <i>m</i> SiC | 222 ± 4 | 337 ± 3 | 11,4 ± 0,2 | 0,52 | 33,1 ± 0,7 |
| 85% <i>m</i> AZ91 + 15% <i>m</i> SiC | 257 ± 2 | 377 ± 3 | 10,8 ± 0,3 | 0,47 | 35,6 ± 0,7 |
| 80% <i>m</i> AZ91 + 20% <i>m</i> SiC | 280 ± 3 | 423 ± 2 | 11,2 ± 0,2 | 0,51 | 41,9 ± 1,1 |

Tableau 5.5 : Propriétés en compression dynamique de l'alliage AZ91 et de ses composites frittés par SPS.

La Figure 5.15 illustre les ruptures en compression dynamique de l'alliage AZ91 fritté et de ses composites, et les compare aux alliages AZ91 de fonderie. L'ensemble des matériaux se fragmente à l'impact. Comme constaté pour les alliages AZ91 frittés de la Partie 3 du Chapitre 3 et les composites HP-SiC de la Partie 2 du Chapitre 4, la fragmentation de l'alliage AZ91 fritté et de ses composites est plus importante, quelle que soit leur fraction de SiC, par rapport aux matériaux de fonderie.

La Figure 5.16 présente des images MEB du faciès de rupture du composite à 15%*m* de SiC. Ces images révèlent une rupture interparticulaire, qui est en accord avec les observations faites pour les alliages AZ91 frittés dans la Partie 3 du Chapitre 3 et les composites HP-SiC dans la Partie 2 du Chapitre 4. Celle-ci atteste d'un manque de cohésion des composites frittés, au travers d'une liaison interparticulaire demeurée faible. Ainsi, comme pour les composites HP-SiC du Chapitre 4, l'amélioration de la cohésion, observée en compression quasi-statique (Chapitre 5 - Partie 2.1) et permise par l'introduction des particules de SiC, ne semble pas suffisante pour impacter le mode de rupture en compression dynamique de l'alliage AZ91 fritté.

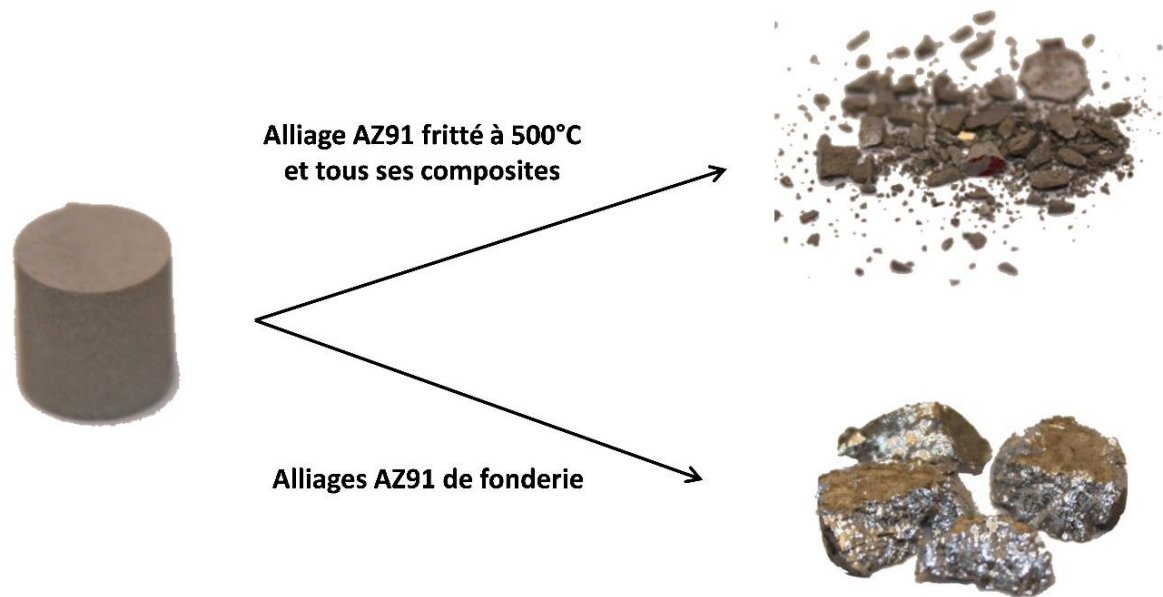


Figure 5.15 : Photographies des échantillons d'alliage AZ91 fritté et de ses composites avant et après avoir été sollicités en compression dynamique. Leur rupture est comparée à celle des alliages AZ91 de coulée conventionnels testés.

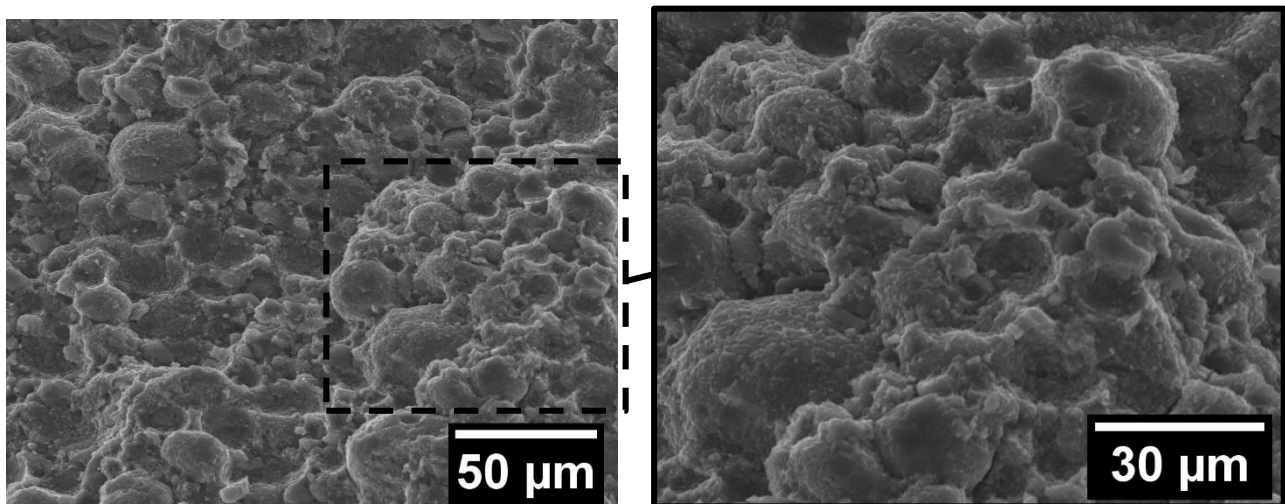


Figure 5.16 : Micrographies MEB (électrons secondaires) du faciès de rupture en compression dynamique du composite fritté à 15% de SiC.

Sur la Figure 5.17a, sont observées les évolutions de YCS et de UCS en conditions dynamiques en fonction du taux de SiC. Ces propriétés augmentent linéairement avec la fraction de SiC, allant respectivement de 181 MPa et 221 MPa à 0%*m*, à 280 MPa et 423 MPa à 20%*m*. A cette figure est associée la Figure 5.17b donnant une déformation ϵ_{UCS} restant relativement constante, autour d'une valeur de 11%, pour les différentes fractions de SiC. Quant à la capacité au durcissement H_c , illustrée sur la Figure 5.17c, elle augmente de 0,2 à 0,4 avec l'ajout de 5%*m* de SiC, puis se maintient autour de 0,5 entre 5%*m* et 20%*m*.

Excepté pour la déformation ϵ_{UCS} , ces propriétés en compression dynamique ont une évolution semblable à celle observée en conditions quasi-statiques (Figure 5.17). Par ailleurs, à l'exception de la limite d'élasticité YCS, leurs valeurs en dynamique sont toutes inférieures à celles obtenues en conditions quasi-statiques (Figure 5.17 et comparaison des Tableaux 5.2 et 5.5).

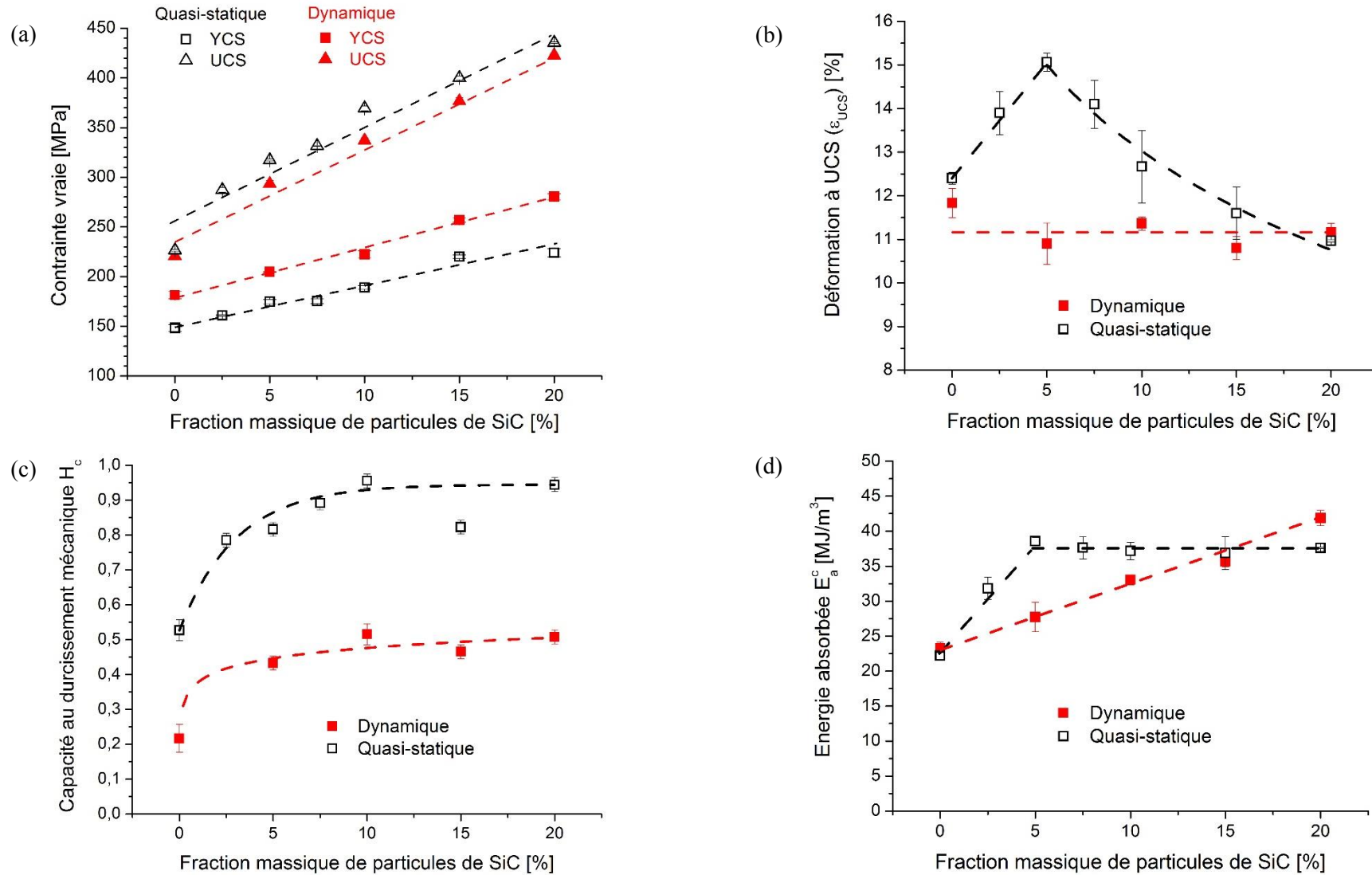


Figure 5.17 : Propriétés mécaniques en compression quasi-statique et dynamique des composites frittés par SPS en fonction du taux de particules de SiC : (a) YCS et UCS, (b) déformation à UCS (ϵ_{UCS}), (c) capacité au durcissement H_c et (d) énergie absorbée E_a^c .

Reconnu dans la littérature, la sensibilité à la vitesse de déformation des CMM dépend de la sensibilité de leur matrice métallique. Si cette dernière est positive, celle du composite le sera. Ainsi, l'augmentation en dynamique de la limite d'élasticité YCS des composites frittés ci-présents provient de la sensibilité positive du Mg à la vitesse de déformation [20].

De manière intéressante, il faut noter que la contrainte maximale UCS des composites étudiés diminue systématiquement avec la vitesse de déformation. L'amplitude de cette diminution est la même quel que soit le taux de SiC. Or, il avait été observé une augmentation de cette propriété en dynamique pour les composites HP-SiC dans le Chapitre 4. Elle avait été rapportée à la sensibilité positive à la vitesse de déformation de l'alliage AZ91 fritté à 360°C au regard de UCS (Chapitre 3 – Partie 3.2). Ici, les composites ont été frittés à 500°C. Il a été observé dans la Partie 1.2 du Chapitre 3 que l'élévation de la température de frittage de 360°C à 500°C entraîne une croissance des grains et un enrichissement de la matrice de Mg en solutés via une mise en solution des précipités $Al_{12}Mg_{17}$. Ces différences microstructurales ont abouti à des évolutions différentes de UCS avec la vitesse de déformation. Tandis que pour l'alliage fritté à 360°C, elle augmente entre $10^{-3} s^{-1}$ et $10^3 s^{-1}$, elle diminue pour l'alliage fritté à 500°C. Discutées dans la Partie 3.2 du Chapitre 3, ces différences de sensibilité ont été supposées dues à une compétition entre trois phénomènes : (i) l'adoucissement thermique généré par l'échauffement adiabatique, (ii) le vieillissement dynamique induit par les solutés, et (iii) l'activation de systèmes de glissement supplémentaires non basaux. Alors que les petits grains et précipités favoriseraient l'activation des systèmes de glissement, devenant ainsi prédominante pour l'alliage fritté à 360°C, l'adoucissement thermique et le vieillissement dynamique domineraient dans l'alliage fritté à 500°C, expliquant la sensibilité négative à la vitesse de déformation de ce dernier au regard de UCS. Cette sensibilité négative se retrouve de manière cohérente dans les composites frittés ici.

De la réduction de UCS en dynamique découle logiquement une diminution en dynamique de H_c . Quant à la déformation ϵ_{UCS} , sa stabilité en compression dynamique avec le taux de SiC contraste avec son augmentation constatée avec l'ajout de SiC pour les composites HP-SiC dans le Chapitre 4. Celle-ci avait été supposée due à une amélioration de la cohésion permise par une fusion locale avérée de l'alliage AZ91, un probable ancrage mécanique des particules de SiC dans le métal, et une possible réduction de l'échauffement adiabatique via une fracturation des particules de SiC. Outre la température de frittage, les composites étudiés ici et les composites HP-SiC se différencient par leur pression de frittage, respectivement de 60 MPa et de 230 MPa. Il est possible que la diminution de la pression de frittage aboutisse à de plus faibles liaisons mécaniques AZ91-SiC, amenuisant le phénomène d'ancrage mécanique. Cela conduit à une amélioration de la cohésion plus limitée pour les composites étudiés ici que pour les composites HP-SiC. Il en résulte logiquement une déformation ϵ_{UCS} plus faible en dynamique pour les premiers que pour les seconds. De plus, la stabilité de ϵ_{UCS} pour l'alliage AZ91 fritté à 500°C et ses composites suggère également que la rupture en compression dynamique des composites est ici essentiellement dépendante de la ductilité de l'alliage. Ce qui est cohérent avec une supposée plus faible liaison mécanique AZ91-SiC.

En accord avec la Figure 5.17d, l'augmentation de UCS, combinée à une valeur quasi-constante de ϵ_{UCS} , aboutit en condition dynamique à une amélioration progressive de la capacité d'absorption d'énergie E_a^c avec un taux de particules de SiC croissant.

En compression dynamique, les meilleures propriétés sont obtenues pour le composite à 20%*m* de SiC. A cette fraction, le renforcement de l'alliage s'accompagne d'une augmentation importante de sa densité (+15%). Dans ce contexte et malgré une amélioration mécanique moins importante, le composite à 5%*m* de SiC reste très intéressant, d'autant plus qu'il permet des propriétés optimales en compression quasi-statique (Chapitre 5 – Partie 2.1).

3 Conclusion du Chapitre 5

Le Chapitre 5 a porté sur l'influence du taux de particules de SiC, étudié entre 0 et 20%_m, sur la densification, la microstructure et le renforcement mécanique de l'alliage AZ91 fritté. Pour percevoir uniquement l'impact mécanique du SiC, le frittage SPS a été réalisé sous une pression de 60 MPa avec une température de 500°C maintenue pendant 5 min.

Ajoutées et mélangées à la poudre d'alliage AZ91, les particules de SiC sont distribuées autour des particules métalliques sous forme d'agglomérats, pourvus de pores interparticulaires. A taux de SiC croissants, la taille et le nombre des agglomérats augmentent. A partir de 15%_m de SiC, la distribution des particules céramiques devient connective et forme un réseau céramique continu dans le composite.

L'ajout de particules de SiC a été à l'origine de deux phénomènes majeurs, localisés aux interfaces SiC/AZ91 :

- Une fusion locale de l'alliage AZ91 (déjà observée dans la Partie 2 du Chapitre 4)

Avec une résistance électrique plus élevée, les particules de SiC s'opposent localement au courant électrique, induisant une élévation locale en température. Suffisamment importante, cette dernière entraîne une fusion locale de l'alliage AZ91. Le liquide ainsi formé migre au travers de la couche d'oxyde et forme des ponts entre les particules de Mg. Ce liquide, en migrant dans les agglomérats de SiC, génère, après solidification, des petits grains α -Mg isolés. Ce phénomène de fusion s'est logiquement accentué avec une augmentation de la fraction de particules de SiC.

- Un écrouissage des particules d'alliage AZ91

La présence de macles dans les particules de Mg, composant les composites, a été mise en évidence. Elle est issue d'un écrouissage mécanique de l'alliage AZ91 au chauffage, qui aurait comme principale origine les différences de coefficients de dilatation thermique entre le SiC et l'alliage AZ91. Une diminution de cet écrouissage a été constatée entre 10%_m et 20%_m de SiC à cause du réarrangement des particules de SiC plus nombreuses et à l'accentuation du phénomène de fusion, réduisant tous deux les contraintes dans l'alliage.

Malgré la fusion locale de l'alliage AZ91, aucune interaction chimique n'a été observée entre les éléments du SiC et ceux de l'alliage AZ91. Celle-ci s'explique par la grande stabilité de la phase SiC. Quant aux teneurs et tailles des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ dans la matrice métallique, elles n'ont pas été modifiées par l'ajout des particules de SiC.

L'ajout de SiC, de densité supérieure à l'alliage AZ91, s'est logiquement accompagné d'une augmentation de la densité de l'alliage. A partir de 5%_m de SiC, le nombre important de pores interparticulaires dans les agglomérats de SiC, la réduction des surfaces de contact entre les particules de Mg et la présence possible de retassures provenant de la fusion locale de l'alliage ont conduit à une densification incomplète du composite. La densité relative est devenue inférieure à 100% et a progressivement décliné à fractions de SiC croissantes.

En termes de propriétés mécaniques, l'ajout de particules de SiC, plus dures que l'alliage AZ91, a conduit à une augmentation progressive de la dureté du composite. Concernant ses propriétés en compression quasi-statique, la limite d'élasticité augmente également avec le taux de SiC en présentant deux comportements distincts. Entre 2,5%_m et 10%_m de SiC, il a été montré à l'aide d'un modèle analytique et en accord avec les analyses microstructurales que son augmentation repose sur deux mécanismes de renforcement : le transfert de charge et l'écrouissage de l'alliage dû aux différences de coefficients de dilatation entre le Mg et le SiC. A partir de 15%_m de SiC, un troisième mécanisme de renforcement s'ajoute et celui-ci est associé à la présence,

devenue importante, de petits grains α -Mg issus de la fusion locale de l'alliage. Associée à un possible ancrage mécanique, la fusion locale du métal permet une amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté, mise en évidence par le changement de mode de rupture des échantillons ; passant d'un affaissement en cône, typique des matériaux granulaires, à une rupture par cisaillement, semblable à celle des alliages AZ91 de coulée. Outre le changement de mode rupture, l'amélioration de la cohésion a été visible par l'augmentation simultanée de la capacité au durcissement H_c et de la déformation ϵ_{UCS} avec l'ajout de SiC. Au-delà de 5%*m*, la déformation ϵ_{UCS} diminue progressivement avec la fraction de particules de SiC. Ceci est dû à la densification incomplète du composite, à la taille et au nombre d'agglomérats de SiC qui deviennent critiques et contribuent à fragiliser le matériau. Ainsi, le taux de 5%*m* de SiC permet d'aboutir à des propriétés en compression quasi-statique optimales, avec une amélioration des propriétés de l'alliage fritté tout en limitant une augmentation de sa densité à 3%.

En compression dynamique, les composites ont montré des tendances proches de celles de l'alliage AZ91 fritté qui les compose en terme de sensibilité à la vitesse de déformation (Chapitre 3 – Partie 3). Leur limite d'élasticité a augmenté avec la vitesse de déformation, tandis que leurs autres propriétés UCS et ϵ_{UCS} ont subi une diminution. Leur diminution a été supposée d'une part due à la prédominance des phénomènes d'adoucissement thermique (causé par l'échauffement adiabatique) et de vieillissement dynamique (induit par les solutés) se produisant dans l'alliage fritté à 500°C, devant l'activation des systèmes de glissement non basaux. D'autre part, en comparaison des composites HP-SiC du Chapitre 4 frittés sous 230 MPa, les liaisons mécaniques AZ91-SiC demeureraient plus faibles dans les composites frittés ici sous 60 MPa, amenuisant le phénomène d'ancrage mécanique. En effet, observée en compression quasi-statique avec l'ajout de particules SiC, l'amélioration de la cohésion n'a pas été perçue en compression dynamique. Les composites ont montré une rupture prononcée par fragmentation et des déformations ϵ_{UCS} similaires à celle de l'alliage fritté. Il est ainsi apparu que les composites, étudiés dans cette partie, ont la même ductilité en dynamique que l'alliage fritté qui les compose. Autrement dit, il a été permis d'accroître les propriétés YCS, UCS et E_a^c de l'alliage en dynamique avec l'ajout de SiC, jusqu'à 20%*m*, tout en maintenant sa ductilité. Dans ce contexte, les meilleures propriétés en compression dynamique ont été obtenues pour un taux de 20%*m* de SiC.

Comparativement, en conduisant à un composite dense, quasiment dépourvu d'agglomérats, avec des propriétés en compression quasi-statique optimales et une amélioration importante des propriétés en compression dynamique de l'alliage AZ91, le taux de 5%*m* de SiC apparaît le plus intéressant pour renforcer l'alliage AZ91 tout en limitant l'augmentation de sa densité et en améliorant sa ductilité au travers d'un phénomène de fusion locale.

4 Références

- [1] P. Goursat, *Chapitre 7 - Céramiques non-oxydes*, Livre "Matériaux et processus céramiques", HERMES Science Publications, 2001, pp. 253-284.
- [2] M. D. Nave et M. R. Barnett, *Microstructures and textures of pure magnesium deformed in plane-strain compression*, Scripta Materialia, 51, 2004, pp. 881-885.
- [3] H. Grimmer, *The distribution of disorientation angles if all relative orientations of neighbouring grains are equally probable*, Scripta Metallurgica, 13, 1979, pp. 161-164.
- [4] W. Pantleon, *Disorientations in dislocation structures*, Materials Science and Engineering: A, 400-401, 2005, pp. 118-124.
- [5] Y. Waseda, E. Matsubara et K. Shinoda, *Chapter 4 – Diffraction from Polycrystalline Samples*, Livre "X-Ray Diffraction Crystallography", Springer, 2011, pp. 107-168.
- [6] N. Chawla et K. K. Chawla, *Monotonic Behavior*, Livre "Metal Matrix Composites", Springer, 2013, pp. 163-226.
- [7] R. J. Arsenault et N. Shi, *Proceedings of the International Conference on Low Energy Dislocation Structures Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion*, Materials Science and Engineering, 81, 1986, pp. 175-187.
- [8] *Silicon Carbide*, www.makeitfrom.com, Consulté le 15/06/2016.
- [9] *Magnesium alloy*, www.matweb.com, Consulté le 12/06/2016.
- [10] *Magnesium alloys*, www.makeitfrom.com, Consulté le 12/06/2016.
- [11] F.J. Humphreys et M. Hatherly, *Chapter 6 – Recovery after deformation*, Livre "Recrystallization and related annealing phenomena", Elsevier, 2004, pp. 169-215.
- [12] J. B. Clark, *Age hardening in a Mg-9 wt.% Al alloy*, Acta Metallurgica, 16, 1968, pp. 141-152.
- [13] A. Deschamps, F. Livet et Y. Bréchet, *Influence of predeformation on ageing in an Al-Zn-Mg alloy—I. Microstructure evolution and mechanical properties*, Acta Materialia, 47, 1998, pp. 281-292.
- [14] M. Chaouch, *Etude des propriétés physiques et mécaniques de mortiers et bétons calcaires*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996.
- [15] R. Hill, *Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 11, 1963, pp. 357-372.
- [16] *Silicon Carbide*, www.ferroc ceramic.com, Consulté le 08/06/2016.
- [17] *Silicon Carbide - Alpha SiC*, www.matweb.com, Consulté le 09/06/2016.
- [18] N. Ramakrishnan, *An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites*, Acta Materialia, 44, 1996, pp. 69-77.
- [19] B. Bhattacharya et M. Niewczas, *Work-hardening behaviour of Mg single crystals oriented for basal slip*, Philosophical Magazine, 91, 2011, pp. 2227-2247

[20] Y. Li et K. T. Ramesh, *Influence of particle volume fraction, shape, and aspect ratio on the behavior of particle-reinforced metal–matrix composites at high rates of strain*, Acta Materialia, 46, 1998, pp. 5633-5646.

Conclusion générale et Perspectives

Ces travaux de thèse sont inscrits dans une problématique d'allègement de structures des moyens de transports civils et militaires, incluant les systèmes de blindage associés. Ils ont porté sur le développement par frittage SPS d'alliages de Mg AZ91 seuls et renforcés par des particules micrométriques de SiC.

Le développement de ces alliages a été réalisé sur deux échelles de production : des cylindres Ø30 x 7 [mm] et des cylindres Ø80 x 20 [mm]. Excepté pour le frittage en phase liquide, le changement d'échelle de production n'a pas posé de problèmes majeurs en termes de reproductibilité. Pour les deux échelles, les pièces frittées ont présenté des microstructures et des propriétés mécaniques relativement homogènes. A paramètres d'élaboration identiques, à l'exception de petites différences dans les fractions et tailles des précipités $Al_{12}Mg_{17}$ issus du refroidissement, causées par des différences de massivité des pièces, les pièces Ø30 et Ø80 ont montré des microstructures très proches. En termes de propriétés mécaniques, un allongement du temps de frittage a paru nécessaire pour que les pièces Ø80 présentent la même cohésion que celles Ø30 en raison d'un volume de matière plus important à densifier.

Le développement des alliages AZ91 et de leurs composites a été axé autour de trois objectifs :

- Un contrôle microstructural de l'alliage AZ91 afin de bénéficier des bienfaits mécaniques d'une fine taille de grains et d'un durcissement par précipitation de la phase $Al_{12}Mg_{17}$.
- Une amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté, connu pour posséder des liaisons interparticulaires faibles, en raison de la présence d'une couche d'oxyde en surface de ses particules.
- Un renforcement mécanique de l'alliage AZ91 par l'ajout de particules de SiC.

Afin de mettre en valeur les bénéfices apportés par le frittage SPS, les matériaux élaborés ont été comparés aux alliages AZ91 produits par fonderie et traités suivant les traitements thermiques communs de mise en solution (T4) et de précipitation (T6).

Contrôle microstructural de l'alliage AZ91 et ses conséquences sur les propriétés mécaniques

A partir d'une poudre atomisée d'alliage AZ91, il a été montré que le frittage SPS permettait l'obtention d'alliages AZ91 denses présentant une microstructure fine, tout en assurant le contrôle des transformations de phase se produisant dans l'alliage. La précipitation et la mise en solution de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ ont été maîtrisées au cours du frittage, en adaptant la température et le temps de frittage. Cette maîtrise a été réalisée en accord avec les prédictions thermodynamiques du diagramme de phase binaire Al-Mg. Les précipités $Al_{12}Mg_{17}$ ont montré une grande faculté à faire obstacle au mouvement des joints de grains. Leur contrôle a ainsi contribué à limiter la croissance des grains pendant le frittage. Ce point s'est révélé essentiel au travers de l'estimation des renforcements mécaniques de Hall-Petch et d'Orowan, montrant le rôle prépondérant de la taille de grains dans la détermination de la limite d'élasticité de l'alliage. Grâce à une taille de grains bien plus fine, les alliages AZ91 frittés ont présenté des duretés, limites d'élasticité (YCS) et contraintes maximales (UCS) en compression très supérieures aux alliages de même composition produits par fonderie.

Du contrôle microstructural permis par l'ajustement des paramètres de frittage SPS a été émise l'idée d'incorporer un traitement de précipitation in situ, de 1 à 2 h à 200°C à la suite du frittage, afin de bénéficier pleinement du potentiel mécanique de l'alliage tout en réduisant les coûts de traitement. En co-formant des

précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ équiaxes et lamellaires, cette précipitation in situ s'est révélée efficace tout en préservant la fine taille de grains obtenue par frittage (autour de $7\ \mu\text{m}$). Elle a eu pour conséquence d'augmenter la dureté et la limite d'élasticité YCS de l'alliage, au détriment de sa ductilité.

La taille de grains et la teneur en précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ainsi que la sursaturation de la solution solide se sont révélées extrêmement importantes dans la sensibilité à la vitesse de déformation de l'alliage AZ91 fritté, sollicité en compression aux vitesses de déformation de $10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ et de $1000\ \text{s}^{-1}$. Alors que sa limite d'élasticité YCS a systématiquement augmenté avec la vitesse de déformation, sa contrainte maximale UCS et sa déformation à cette contrainte (ϵ_{UCS}) ont montré une sensibilité fortement dépendante de sa taille de grains, de sa teneur en phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ et de la concentration en solutés de la solution solide. Une augmentation de ces propriétés a été observée avec la présence de grains et de précipités fins, tandis qu'une diminution a eu lieu lorsque les grains devenaient plus grossiers et s'accompagnaient d'une importante teneur en précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ lamellaires ou d'une matrice de Mg riche en solutés.

Les ruptures interparticulaires en compression des alliages AZ91 frittés et leur déformation ϵ_{UCS} limitée ont suggéré un manque de cohésion, qui a été confirmé par leur très faible tenue en traction. La couche d'oxyde, présente en continue autour des particules de Mg, est la cause de ce manque de cohésion.

Amélioration de la cohésion des alliages AZ91 frittés

En s'inspirant de méthodes expérimentées dans la littérature, trois approches originales, utilisant uniquement les paramètres de frittage SPS et/ou l'ajout de particules de SiC, ont été étudiées afin d'améliorer la cohésion du matériau fritté.

L'une d'entre-elles repose sur l'établissement d'un frittage en phase liquide, en générant une fusion partielle de l'alliage AZ91. L'application d'une rapide rampe de montée en température à 450°C a conduit à la fusion locale des agrégats eutectiques et des précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, ainsi que d'une possible fusion partielle de la phase $\alpha\text{-Mg}$, située à proximité des points de contact entre les particules de poudre. Ajouté en amont de la montée en température, le traitement de précipitation in situ à 200°C a permis la formation de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ supplémentaires, dont une partie a consécutivement fondu lors de la montée en température, accroissant le volume de liquide formé. Soumis à la pression de frittage de $60\ \text{MPa}$, le liquide, issu de la fusion, a migré dans le matériau, créant des discontinuités dans la couche d'oxyde et formant après solidification des ponts entre les particules. Toutefois, la migration du liquide s'est accompagnée également d'une éjection d'une partie du liquide en dehors de la matrice SPS. Le liquide éjecté étant riche en Al, cela a induit un appauvrissement de l'alliage en Al, plus ou moins important suivant la quantité éjectée.

Le frittage en phase liquide a permis une amélioration de la cohésion fortement dépendante du volume de liquide généré. Il a montré une grande dépendance vis-à-vis du phénomène d'overshoot, se produisant en fin de montée en température. Alors qu'un overshoot de $+10^\circ\text{C}$ a entraîné une amélioration modeste de la cohésion, son augmentation involontaire à $+40^\circ\text{C}$ a conduit à une fusion prononcée de l'alliage, améliorant fortement sa ductilité. L'amélioration s'est faite au détriment de la dureté et de la limite d'élasticité YCS à cause d'un appauvrissement de l'alliage en Al et d'une forte augmentation de sa taille de grains. Certes plus faibles que celles des alliages AZ91 frittés en phase solide, la dureté et la limite d'élasticité de l'alliage fritté en phase liquide (FLP430-60-Ø80) sont toutefois restées très compétitives par rapport aux alliages AZ91 de fonderie. L'amélioration de la cohésion s'est notamment traduite par l'absence de rupture d'une grande majorité des éprouvettes en compression dynamique ainsi que par une rupture ductile en traction. Outre des propriétés en compression quasi-statique et dynamique supérieures à l'alliage AZ91-T6, l'alliage fritté en phase liquide (FLP430-60-Ø80) présente des contraintes et déformations à la rupture en traction intermédiaires par rapport à celles des alliages AZ91 de coulée traités T6 et T4. En dépit de ces très bons résultats mécaniques,

le frittage en phase liquide apparaît malgré tout limité dans son potentiel industriel. Sa dépendance vis-à-vis du phénomène d'overshoot, difficile à contrôler, le rend difficilement reproductible.

Les deux autres approches étudiées ont visé une possible rupture de la couche d'oxyde en appliquant une forte pression quasi-statique de frittage et en la couplant à l'ajout de particules dures de SiC.

L'augmentation seule de la pression de frittage (de 60 MPa à 230 MPa) a généré un écrouissage localisé à l'interface d'une partie des particules de Mg. Soumis au cycle thermique, l'écrouissage s'est accompagné d'une recristallisation partielle des grains α -Mg et d'une précipitation intragranulaire de la phase $Al_{12}Mg_{17}$ sur les réseaux de dislocations restants. Ces phénomènes ont conduit à des changements microstructuraux locaux qui ont eu un impact limité sur les propriétés mécaniques. Par ailleurs, la forte compression quasi-statique n'a pas eu l'effet escompté de rompre la couche d'oxyde. Celle-ci est restée continue et par conséquent aucune amélioration n'a été perçue dans la cohésion du matériau.

Ajoutées et mélangées à la poudre d'alliage AZ91, les particules de SiC, de densité supérieure à celle de l'alliage, ont logiquement induit une augmentation de la densité de l'alliage. Les particules céramiques sont distribuées autour des particules métalliques sous forme d'agglomérats, pourvus de pores interparticulaires. A taux de renforts croissants, la taille et le nombre des agglomérats augmentent. A partir de 15%_m de SiC, la distribution des particules céramiques devient connective et forme un réseau céramique continu dans le composite. De cette distribution est ressortie une limitation de la densification de l'alliage s'accroissant avec le taux de SiC et devenant significative au-delà de 5%_m.

L'ajout de SiC a été à l'origine de phénomènes d'écrouissage et de fusion locale de l'alliage AZ91, tous deux localisés aux interfaces SiC/AZ91. L'écrouissage a été principalement attribué aux différences de coefficients de dilatation thermique existant entre les deux matériaux. Quant à la fusion locale de l'alliage, elle a été reliée à la résistance électrique plus élevée du SiC par rapport à celle du Mg. Le SiC s'oppose localement au courant électrique, entraînant un échauffement local plus important à son voisinage. Suffisamment élevé, l'échauffement induit une fusion des particules métalliques situées à proximité. Ainsi produite, la fusion locale de l'alliage a conduit à générer des discontinuités dans la couche d'oxyde et à former ainsi des ponts entre les particules de Mg.

Couplé à l'augmentation de la pression de frittage, l'ajout d'une fraction de 5%_m de SiC a conduit à une amélioration de la cohésion de l'alliage AZ91 fritté. Contrairement à un mécanisme de rupture imaginé de la couche d'oxyde, l'amélioration de la cohésion a été permise par des mécanismes de toute autre nature. Elle a été attribuée à un renforcement des liaisons entre les particules de Mg, généré par les ponts interparticulaires issus de la fusion locale, et par des liaisons mécaniques SiC-AZ91 d'un possible ancrage mécanique. L'amélioration de la cohésion s'est principalement traduite par une augmentation des propriétés en traction, ainsi que par une hausse importante de la déformation ϵ_{UCS} en compression quasi-statique et dynamique. Toutefois, elle est apparue plus limitée que celle obtenue par frittage en phase liquide. Que ce soit en compression dynamique ou en traction quasi-statique, la rupture observée est interparticulaire.

Renforcement mécanique de l'alliage AZ91 par l'ajout de particules de SiC

Outre ses effets positifs sur la cohésion, l'ajout de SiC a contribué à renforcer l'alliage AZ91 en augmentant sa dureté et ses propriétés mécaniques YCS et UCS en compression quasi-statique et dynamique. Les mécanismes de renforcement ont été étudiés en fonction du taux de SiC ajouté. Pour des taux compris entre 0 et 10%_m, le renforcement se limite à l'écrouissage de l'alliage et au mécanisme par transfert de charge. Introduit à des taux supérieurs, la fusion locale de l'alliage, induite par le SiC, devient très importante et conduit

à la formation abondante de petits grains α -Mg (de tailles inférieures à 1,5 μm) dans les agglomérats de SiC. Il en résulte un renforcement supplémentaire par affinement des grains.

Grâce à une cohésion améliorée combinée à un renforcement mécanique, les composites, frittés sous forte charge avec 5% m de SiC (HP-SiC-P60 et HP-SiC-120-Ø80), ont présenté une capacité d'absorption d'énergie en compression quasi-statique et dynamique supérieure à celle de l'alliage AZ91-T4 (le plus ductile). A cette propriété, s'ajoutent une dureté ainsi que des propriétés mécaniques YCS et UCS en compression quasi-statique et dynamique très supérieures à l'alliage AZ91-T6 de fonderie (le plus dure). Il est intéressant de noter que ces propriétés élevées ont été obtenues en limitant l'augmentation de la densité de l'alliage AZ91 à +3%.

Perspectives pour les alliages AZ91 élaborés et leurs composites

Les alliages AZ91 et leurs composites ont été développés ici dans une perspective de les employer dans des systèmes de blindage. Afin de percevoir leur potentiel d'utilisation, leurs performances balistiques ont été estimées à partir du modèle de Rosenberg et al. [1], présenté dans l'Annexe 3. Ce modèle s'applique à des métaux ductiles et considère uniquement la contrainte maximale UCS en compression dynamique dans le calcul de l'estimation. L'estimation des performances balistiques a été établie en considérant comme menace, une balle perforante 7,62 Otan, couramment employée par les forces spéciales de l'OTAN.

La performance balistique retenue pour cette étude est la propriété « vitesse balistique limite V_{50} ». Celle-ci correspond à la vitesse du projectile pour que celui-ci ait 50% de chance de perforer le matériau. Elle est définie pour une épaisseur donnée de matériau. Ici, il a été considéré une épaisseur de 20 mm afin de se rapprocher des estimations faites par Rosenberg et al. dans le cas d'alliages d'aluminium [1]. Plus la vitesse V_{50} est grande, plus la réponse du matériau à la menace est élevée. La vitesse V_{50} a été associée à la masse surfacique A_D du matériau, afin de prendre en compte l'impact du matériau sur l'allègement ou l'alourdissement du système de blindage. Des informations complémentaires sur le modèle, les propriétés V_{50} et A_D ainsi que sur les paramètres utilisés se trouvent dans l'Annexe 3.

L'estimation de la vitesse V_{50} a été réalisée pour quatre matériaux sélectionnés parmi l'ensemble des alliages et composites synthésés :

- Deux alliages AZ91 frittés :
 - o P120-Ø30 correspondant au meilleur alliage AZ91 fritté en phase solide (échelle Ø30).
 - o FLP430-60-Ø80 représentant l'alliage AZ91 fritté en phase liquide avec la meilleure cohésion (échelle Ø80).
- Deux composites AZ91 - 5% m SiC :
 - o HP-SiC-120-Ø80 représentant le composite fritté sous forte charge avec la meilleure cohésion (échelle Ø80).
 - o HP-SiC-P60-Ø30 correspondant au composite fritté sous forte charge auquel a été réalisé un traitement de précipitation in situ post-frittage (échelle Ø30).

La Figure C.1 présente le graphique de la vitesse V_{50} de ces alliages AZ91 (étoiles oranges) et composites (cercles pleins verts) en fonction de leur masse surfacique A_D . Ils sont comparés aux alliages AZ91 de fonderie traités T4 et T6, ainsi qu'aux alliages d'aluminium 5083 et 7075, utilisés actuellement dans les systèmes de blindage et dont les propriétés ont été extraites de l'article de Rosenberg et al. [1].

[1] Z. Rosenberg, R. Kositski et E. Dekel, *On the perforation of aluminum plates by 7.62 mm APM2 projectiles*, International Journal of Impact Engineering, 97, 2016, pp. 79-86.

Il est constaté que les alliages AZ91 frittés présentent potentiellement une résistance balistique supérieure à celle des alliages AZ91 de coulée. Ce potentiel augmente pour les composites AZ91-SiC frittés, tout en restant proche de la masse surfacique de l'alliage AZ91. Ces composites présentent une résistance balistique estimée légèrement supérieure à celle de l'alliage d'aluminium 5083, tout en réduisant de 35% la masse du blindage. Ils se rapprochent ainsi du blindage idéal, demandant la combinaison d'une résistance balistique maximale avec une masse surfacique minimale.

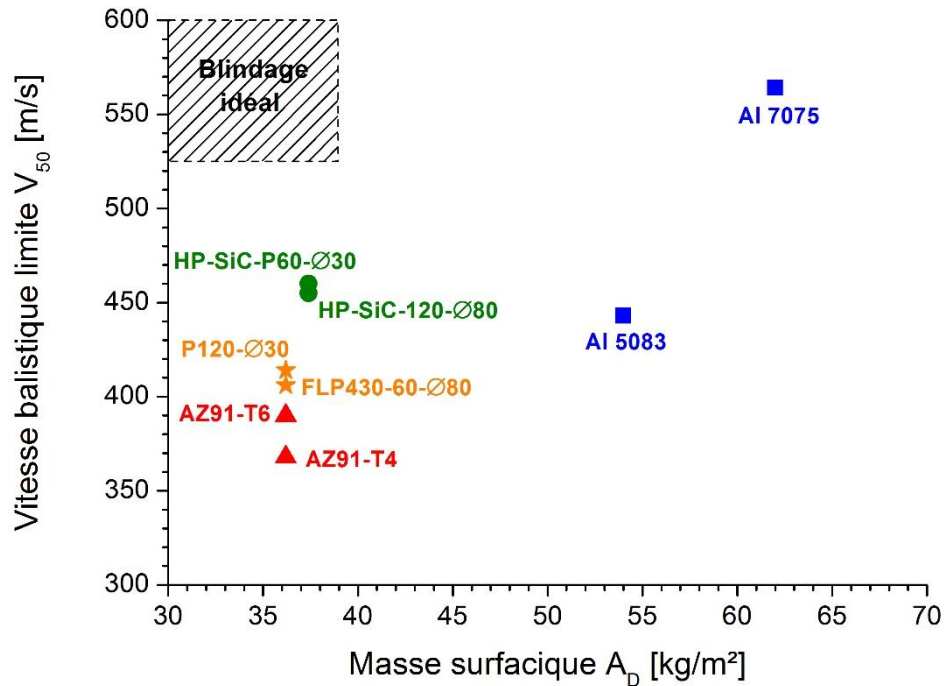


Figure C.1 : Vitesse balistique limite V_{50} d'alliages AZ91 et de composites élaborés par frittage SPS dans ces travaux de thèse, en fonction de leur masse surfacique A_D . Ils sont comparés aux alliages AZ91 de fonderie thermiquement traités ainsi qu'à deux alliages d'aluminium de fonderie actuellement utilisés dans les blindages.

Ainsi, combinant légèreté et haute résistance mécanique, les alliages AZ91 renforcés à 5%*m* de SiC, frittés sous forte charge, apparaissent prometteurs pour entrer dans la composition de systèmes de blindage et donc aussi de pièces de structure pour les transports. Leur potentiel demande bien entendu à être vérifié par des essais en conditions réelles. Il serait notamment nécessaire de vérifier si leur cohésion n'apparaît pas encore suffisamment limitée. Auquel cas, il faudrait continuer à travailler sur son amélioration.

Perspectives des approches procédés mises en place

Outre le cas applicatif de l'alliage AZ91, ces travaux de thèse ont apporté de meilleures connaissances sur les possibilités du frittage SPS à contrôler la microstructure d'un alliage métallique, ainsi que les transformations de phase associées. Il a été montré qu'un traitement in situ pouvait être intégré pour certains alliages dans le cycle de frittage, permettant ainsi de réunir les étapes de production et de post-traitement en une seule. Ce qui représente un gain de temps et une économie d'argent.

Par ailleurs, il a été démontré que le métal fritté par SPS pouvait être sujet à des fusions locales, alors même que la température de frittage était maintenue en dessous de la température de fusion de l'alliage homogénéisé. Deux origines de fusions locales ont été mises en évidence. D'une part, l'ajout de particules de résistance électrique plus élevée que le métal. D'autre part, la fusion de phases secondaires à plus bas points de fusion

que la solution solide de l'alliage, générée par une rapide montée en température. Ces deux points viennent enrichir un débat de longue date sur l'occurrence ou non de fusions locales au cours du frittage SPS. De plus, apparues bénéfiques pour le frittage de l'alliage AZ91, ces fusions locales pourraient l'être également pour d'autres matériaux difficiles à densifier. Ces travaux donnent ainsi deux approches permettant de les induire, avec pour chacune leurs avantages et leurs inconvénients.

Annexe 1 : Caractérisation dynamique par le dispositif « Split Hopkinson Pressure Bar (SHPB) »

La technique « Split Hopkinson Pressure Bar (SHPB) » permet la caractérisation mécanique de matériaux dans un domaine de vitesses de déformation dynamique compris entre 10^2 et 10^4 s⁻¹. A partir de mesures de propagation d'ondes élastiques, cette technique permet d'aboutir à des courbes contrainte-déformation du matériau testé. Dans cette étude, le dispositif SHPB a été employé dans sa configuration en compression. L'équipement associé sera présenté, ainsi que le principe de la méthode et l'approche théorique conduisant à l'obtention de courbes contrainte-déformation à partir des mesures de propagation d'ondes.

1 Equipement du dispositif SHPB en compression

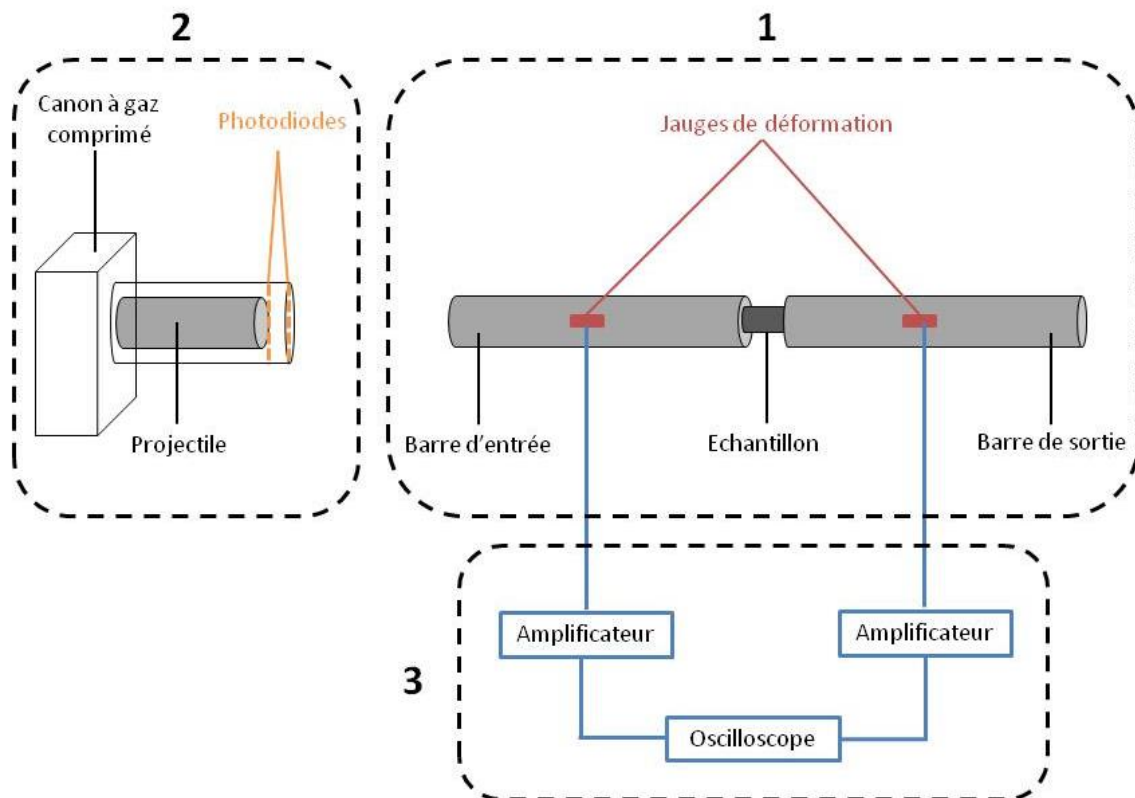


Figure A1.1 : Représentation schématique du dispositif SHPB en compression : (1) ensemble de barres, (2) système de chargement et (3) système d'acquisition de signaux.

La Figure A1.1 illustre schématiquement le dispositif SHPB en compression. Celui-ci se compose de trois principaux éléments [1, 2] :

- 1- Un ensemble de barres, composé d'une barre d'entrée et d'une barre de sortie, généralement constituées du même matériau et possédant le même diamètre, ainsi qu'une impédance identique. Ces barres doivent être parfaitement alignées sur le même axe que le système de chargement. Elles sont installées de manière à pouvoir se mouvoir librement et uniquement sur leur axe d'alignement. Leur longueur suffisamment grande, leur parfait alignement avec le système de chargement et leur liberté de déplacement sur l'axe assurent une propagation unidimensionnelle des ondes de compression. Entre

ces barres est inséré l'échantillon à tester. Le matériau des barres est choisi dépendamment du matériau à tester ; les barres doivent présenter une limite d'élasticité plus élevée que la résistance mécanique du matériau étudié afin d'éviter que les barres puissent se déformer plastiquement au cours de l'essai.

- 2- Un système de chargement, constitué d'un canon à air comprimé dans lequel est inséré un projectile. La pression de l'air comprimé dans le canon est ajustable. Une fois cette pression ajustée, l'air est libéré, projetant et accélérant le projectile dans le tube du canon avant d'impacter la barre d'entrée. La vitesse d'impact est mesurée à l'aide de photodiodes, espacées d'une distance connue, à l'extrémité du canon. Le projectile est de même diamètre et généralement du même matériau que les barres (ou d'un matériau différent possédant une impédance identique), mais de longueur variable. Sa longueur est choisie en association avec la pression du canon dans le but d'atteindre une vitesse de déformation recherchée dans l'échantillon.
- 3- Un système d'acquisition de signaux, utilisant des jauges de déformation, collées à la surface des barres d'entrée et de sortie, permettant la mesure des déformations causées par le passage des ondes élastiques au cours de l'essai. A cause de leur faible intensité, les signaux enregistrés par les jauges, sont généralement amplifiés à l'aide d'un amplificateur, avant d'être mesurés par le biais d'un oscilloscope.

2 Principe et approche théorique permettant la caractérisation mécanique de l'échantillon

Lors d'un choc entre deux corps, une onde de contrainte est générée et propagée. Elle peut être composée de deux natures d'ondes : des ondes transversales et des ondes longitudinales [1]. L'alignement parfait des barres avec le projectile, ainsi que la longueur importante des barres favorisent une propagation unidimensionnelle d'ondes uniquement longitudinales [3]. Ce type de propagation d'ondes conduit à une simplification de l'approche mathématique, permettant d'aboutir aux courbes de contrainte-déformation par le traitement des ondes.

Lorsque le projectile impacte la barre d'entrée, une onde de contrainte incidente est générée et se propage jusqu'à l'interface de la barre avec l'échantillon. A ce niveau, une partie de l'onde incidente est réfléchiée et une autre partie est transmise à l'échantillon. L'épaisseur de l'échantillon étant très faible comparée à la longueur des barres, la déperdition des ondes dans l'échantillon est considérée négligeable. Ainsi, il est supposé que l'onde transmise se retrouve intégralement dans la barre de sortie. La Figure A1.2 schématise la propagation de ces ondes. Due à la haute limite d'élasticité des barres, ces ondes entraînent des déformations uniquement élastiques dans les barres. La jauge de déformation 1 collée sur la barre d'entrée mesure les déformations dues aux ondes incidente et réfléchiée, respectivement notées ϵ_i et ϵ_r . De la même manière, la jauge de déformation 2 placée sur la barre de sortie enregistre la déformation causée par l'onde transmise, désignée par ϵ_t . La Figure A1.3 donne un exemple typique de signaux enregistrés.

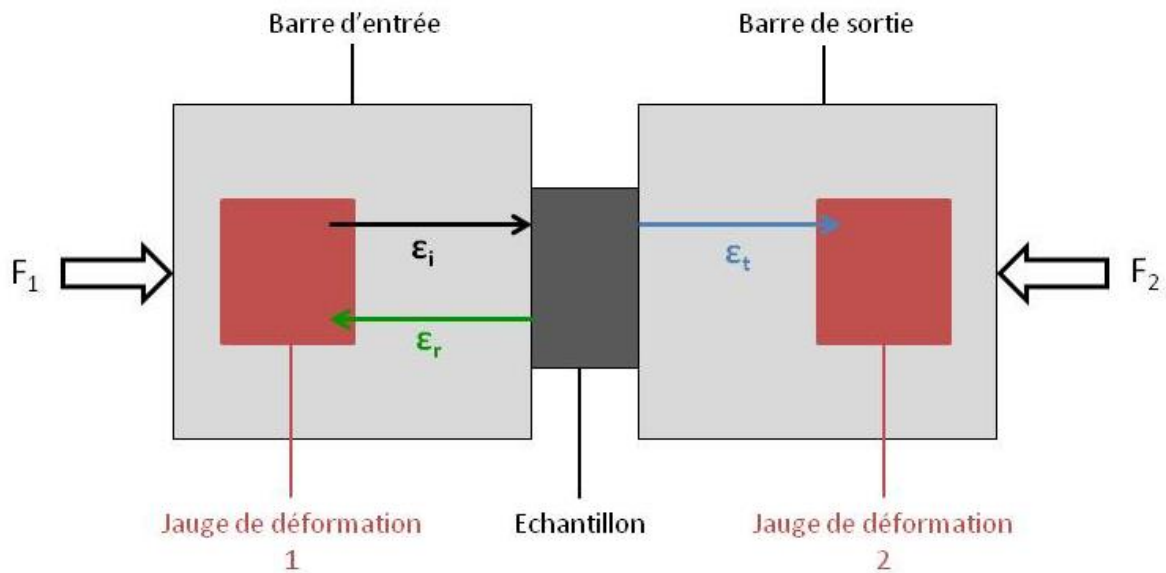


Figure A1.2 : Schéma de la propagation des ondes dans les barres et l'échantillon. ϵ_i , ϵ_r et ϵ_t renvoient respectivement aux ondes incidente, réfléchie et transmise. F_1 et F_2 désignent les forces exercées par ces ondes respectivement dans les barres d'entrée et de sortie.

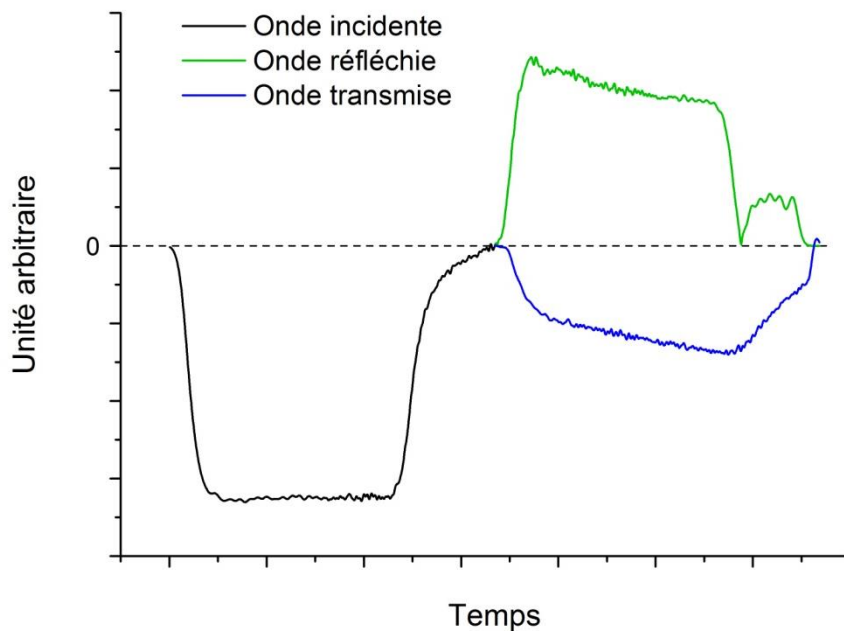


Figure A1.3 : Exemple type de signaux mesurés par les jauges de déformation au cours d'un essai.

En considérant uniquement élastiques les déformations générées par les ondes, la loi de Hooke peut s'appliquer pour exprimer la force exercée dans chacune des barres par l'onde mécanique [4]. Ces barres possédant un même diamètre et étant constituées du même matériau, elles présentent un module d'Young E et une section A_b identiques. Cette section A_b peut être considérée fixe au cours de la durée de l'essai, étant donné que son évolution dimensionnelle est négligeable, du fait que les barres possèdent une longueur importante et que leur

déformation est uniquement élastique. Concernant la barre d'entrée, la force résulte des déformations dues aux ondes incidente ε_i et réfléchie ε_r . L'Equation A1.1 exprime cette force, notée F_1 , au cours du temps de l'essai.

$$F_1(t) = A_b E (\varepsilon_i(t) + \varepsilon_r(t)) \quad (A1.1)$$

Au regard de la barre de sortie, la force exercée sur elle provient de l'onde transmise générant une déformation ε_t . Cette force F_2 est donnée par l'Equation A1.2 au cours du temps de l'essai.

$$F_2(t) = A_b E \varepsilon_t(t) \quad (A1.2)$$

Ces deux forces F_1 et F_2 sont illustrées dans la Figure A1.2. L'échantillon se trouvant entre les deux barres, la force s'exerçant sur lui résulte de la moyenne des forces F_1 et F_2 émanant des barres d'entrée et de sortie [4]. Cette force F_{ech} est formulée par l'Equation A1.3.

$$F_{ech}(t) = \frac{F_1(t) + F_2(t)}{2} \quad (A1.3)$$

En supposant une déformation uniforme de l'échantillon, on aboutit à un équilibre des forces au sein de l'échantillon exprimé par l'Equation A1.4 [1].

$$F_1(t) = F_2(t) \quad (A1.4)$$

Ce qui permet d'en déduire l'Equation A1.5.

$$\varepsilon_i + \varepsilon_r = \varepsilon_t \quad (A1.5)$$

En combinant les Equations A1.3 et A1.5, la force exercée dans l'échantillon peut être exprimée de la manière suivante :

$$F_{ech}(t) = A_b E \varepsilon_t(t) \quad (A1.6)$$

A partir de l'Equation A1.6, la contrainte σ_{ech} générée dans l'échantillon peut être calculée en prenant en considération la section de l'échantillon A_{ech} à chaque instant de l'essai.

$$\sigma_{ech}(t) = \frac{F_{ech}(t)}{A_{ech}(t)} = \frac{A_b}{A_{ech}(t)} E \varepsilon_t(t) \quad (A1.7)$$

L'Equation A1.7 permet ainsi de tracer la courbe contrainte-déformation relative au matériau testé en compression dynamique.

Pour l'ensemble des essais de compression dynamique effectués dans les travaux de cette thèse, le traitement des signaux a été réalisé suivant cette approche mathématique en utilisant le logiciel David [5].

3 Références

- [1] P. Acquier, *Densification de matériaux pulvérulents par le procédé innovant de frittage FAST DCRS (Dynamic Compaction Resistance Sintering)*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [2] W. Chen et B. Song, *Chapter 1 - Conventional Kolsky bars*, Livre "Split Hopkinson (Kolsky) Bar: Design, Testing and Applications", Springer, 2011, pp. 1-36.
- [3] W. Chen et B. Song, *Chapter 2 - Testing Conditions in Kolsky Bar Experiments*, Livre "Split Hopkinson (Kolsky) Bar: Design, Testing and Applications", Springer, 2011, pp. 37-76.

[4] M. A. Kaiser, *Advancements in the Split Hopkinson Bar Test*, Mémoire de master, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute 1998.

[5] *Logiciel David*, www.sites.google.com/site/hopkinsonbars/home, Consulté le 10/08/2016.

Annexe 2 : Présentation du procédé de consolidation « Dynamic Compaction Resistance Sintering (DCRS) »

Le procédé DCRS (Dynamic Compaction Resistance Sintering) est un dispositif de frittage résistif sous charge (FAST), analogue au Spark Plasma Sintering, qui offre la possibilité de réaliser une compaction dynamique du matériau à fritter, par l'intermédiaire d'un impact ponctuel ou de plusieurs impacts successifs, au cours du cycle de frittage. Ce dispositif a été mis en place à l'Institut de recherches de Saint-Louis (ISL) par Acquier et al. [1, 2].

1 Description du dispositif

Le procédé DCRS associe un système de frittage résistif à un dispositif classique de barres d'Hopkinson (en anglais «Split Hopkinson Pressure Bar » SHPB) (Annexe 1). Un schéma de principe de ce procédé, extrait du manuscrit de thèse de P. Acquier [1], est donné dans la Figure A2.1. L'équipement du DCRS se compose d'un dispositif SHPB classique dont les principales composantes sont [1] : (1) le système de chargement avec lanceur pour la réalisation de la compaction dynamique, (2) les barres de compaction (d'entrée et de sortie) au contact des pistons de part et d'autre de la matrice contenant l'échantillon et (3) le système d'acquisition et d'enregistrement des données relatives aux ondes mécaniques parcourant les barres et à la vitesse du projectile. Le montage SHPB a été modifié au niveau de l'extrémité de la barre de sortie qui a été encastrée, dans le but d'appliquer un chargement uni-axial quasi-statique et dynamique sur l'échantillon [1]. Ce montage SHPB est associé à un système de frittage FAST constitué [1] : (4) d'un groupe de pompage ou d'injection de gaz, (5) d'un groupe hydraulique autorisant le chargement uni-axial quasi-statique, (6) d'une enceinte fermée avec atmosphère contrôlée où a lieu le frittage du matériau, ainsi que (7) d'un générateur électrique fournissant le dispositif en courant électrique.

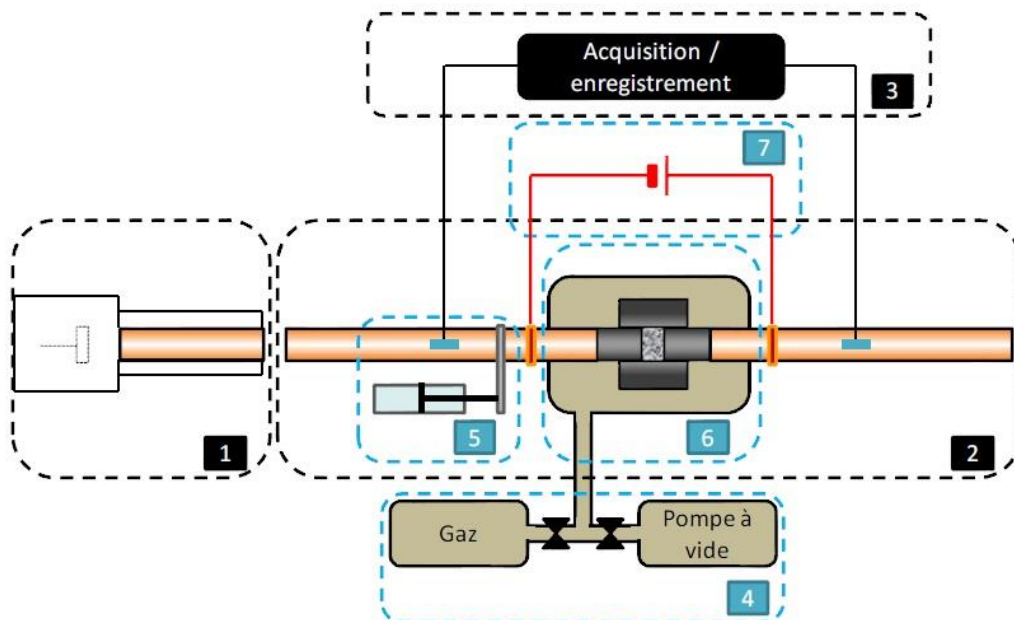


Figure A2.1 : Schéma de principe du DCRS. Eléments du SHPB en noir : (1) système de chargement, (2) barres de compaction, (3) partie acquisition et enregistrement des données. Adaptation du système de frittage FAST en bleu : (4) groupe de pompage ou d'injection de gaz, (5) groupe hydraulique, (6) enceinte atmosphérique, (7) générateur électrique. [1]

La Figure A2.2 présente l'enceinte atmosphérique par le biais d'un plan et d'une vue de dessus. Celle-ci a été conçue dans le but de réunir les exigences suivantes [2] :

- Chauffé sous vide ou sous atmosphère contrôlée.
- Contrôle fin du cycle thermique.
- Point chaud localisé au niveau du matériau à fritter.

Cette enceinte accueille les barres métalliques de compaction du dispositif SHPB en les laissant libres de mouvement sur leur axe d'alignement, tout en assurant une parfaite étanchéité. Un ensemble matrice-piston, généralement en graphite, est inséré entre les barres pour la mise en forme du matériau. Le refroidissement des barres et de la matrice est réalisé par conduction thermique au moyen de deux refroidisseurs à circulation d'eau, situés aux extrémités des barres. Ce positionnement des refroidisseurs permet de confiner le point chaud au centre de la matrice où se trouve le matériau à fritter. Les côtés, ainsi que le dessous de l'enceinte, sont constitués de parois métalliques hermétiques et refroidies par un système de circulation d'eau froide. L'enceinte est fermée hermétiquement à l'aide d'un couvercle fixé par un système de vissage. Un groupe de pompage ou d'injection de gaz permet d'effectuer des cycles sous vide dynamique ou sous balayage de gaz (Ar, N₂ ...) en légère surpression.

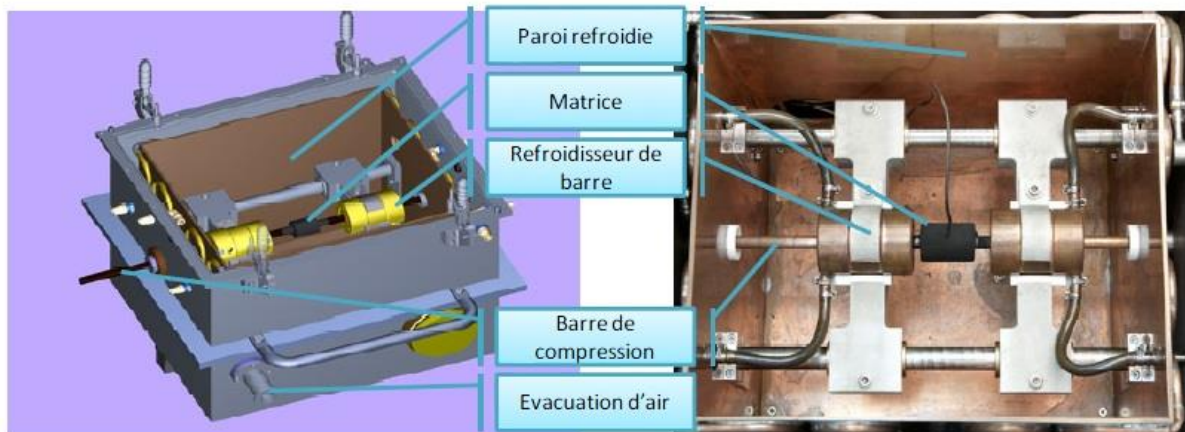


Figure A2.2 : Plan (gauche) et vue de dessus de l'intérieur (droite) de l'enceinte atmosphérique [1].

2 Mode de fonctionnement du procédé DCRS

Une quantité donnée de la poudre à fritter est introduite dans une matrice de frittage, qui est ensuite insérée entre les barres de compaction. Le groupe hydraulique est activé afin d'appliquer une compression uni-axiale sur la barre d'entrée, qui assure le contact entre les barres et les pistons de la matrice, et qui pré-compacte la poudre.

Le cycle thermique de frittage est réalisé sous un chargement uni-axial, régulé par l'opérateur au moyen d'une interface informatique. La chauffe du matériau est obtenue par effet Joule, résultant du passage du courant électrique fourni par le générateur électrique, relié aux barres par des connecteurs électriques. La température du matériau est mesurée via un thermocouple inséré dans un trou au centre de la matrice ou via un pyromètre dont le faisceau laser est orienté sur la surface centrale de la matrice. La régulation de la température est assurée automatiquement par une interface de contrôle et un régulateur PID.

La densification du matériau est suivie par une mesure en temps réel de son retrait longitudinal, au moyen d'un capteur laser positionné sur un support fixe, associé à un récepteur fixé sur la barre d'entrée.

La compaction dynamique est réalisée grâce au montage SHPB (Annexe 1), dont les paramètres sont ajustables par une interface informatique. La vitesse du projectile est mesurée pour chaque impact en bouche du canon à l'aide de deux photodiodes écartées d'une distance connue. L'onde élastique de compression créée par l'impact du projectile sur la barre d'entrée, ainsi que sa transmission dans la barre de sortie et sa réflexion sont enregistrées par le système d'acquisition du SHPB. Leur acquisition permet de déterminer les contraintes subies par l'échantillon lors de l'impact. Cette compaction dynamique peut être effectuée avant et pendant le cycle de frittage et peut être répétée successivement avec un laps de temps donné entre chaque impact, nécessaire pour recharger le lanceur.

3 Possibilités apportées par le procédé DCRS

Le procédé DCRS tel qu'il est conçu, permet de produire des cylindres de diamètre 12 mm avec une large gamme de variables opératoires [2] :

- Une température maximale de cycle de 2000°C.
- Des vitesses de montée entre 1°C/min et 1000°C/min pour des matériaux conducteurs.
- Des vitesses de descente entre 1°C/min et quelques centaines de °C/min pour des matériaux conducteurs.
- Une atmosphère contrôlée (sous vide dynamique ou sous flux gazeux).
- Une compression uni-axiale quasi-statique comprise entre 1 MPa et 100 MPa.
- Des sollicitations dynamiques générées par une vitesse de projectile allant jusqu'à 30 m/s.

4 Emploi du DCRS dans cette étude de thèse

Dans ces travaux de thèse, le DCRS a été utilisé pour deux cas de figure :

- 1^{er} cas :

Le DCRS a été employé pour induire des vitesses de refroidissement très élevées, dans le but de confirmer un phénomène de précipitation se produisant dans l'alliage AZ91 lors de son refroidissement lent à la fin du cycle de frittage SPS. Afin de maximiser la vitesse de refroidissement, un échantillon déjà fritté dans des conditions parfaitement définies, a été placé entre les deux barres du dispositif. Un traitement thermique, équivalent au cycle de frittage SPS de référence, a été effectué. Une comparaison des teneurs en précipités entre l'échantillon ayant été traité avec le DCRS et celui fritté par SPS a été par la suite réalisée au moyen d'analyses DRX et MEB. Les résultats relatifs à cette étude sont présentés dans la Partie 1.2 du Chapitre 3.

- 2^{ème} cas :

Le DCRS a été utilisé afin d'étudier l'influence de la compaction dynamique sur la densification et la consolidation de la poudre atomisée d'alliage AZ91. Le manque de cohésion du matériau fritté, mis en évidence dans le Chapitre 3, aurait pour origine la couche d'oxyde en périphérie des particules qui ferait obstacle à la formation de cous de frittage entre les particules, conduisant à de faibles liaisons interparticulaires et donc à une cohésion limitée de l'alliage fritté (Chapitre 4 – Partie 1). La compaction dynamique en début de frittage pourrait permettre de rompre cette couche superficielle d'oxyde et ainsi favoriser la diffusion atomique et la consolidation.

5 Références

- [1] P. Acquier, *Densification de matériaux pulvérulents par le procédé innovant de frittage FAST DCRS (Dynamic Compaction Resistance Sintering)*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [2] P. Acquier, S. Lemonnier, N. Allain-Bonnasso, A. Rusinek, T. Grosdidier et E. Barraud, *Development of the Dynamic Compaction Resistance Sintering (DCRS): A new process for powder consolidation combining electric current and dynamic loading*, Journal of Materials Processing Technology, 216, 2015, pp. 447-454.

Annexe 3 : Estimation des performances balistiques

Cette annexe présente les propriétés couramment employées pour caractériser la performance balistique d'un matériau de blindage, ainsi qu'un modèle permettant d'estimer cette performance à partir des propriétés en compression dynamique du matériau.

1 Vitesse balistique limite comme indice de performance balistique

La vitesse balistique limite V_{50} (en anglais « ballistic limit velocity ») est généralement employée pour caractériser la résistance d'un blindage (mono ou multi-composé) à la pénétration d'un projectile de calibre donné [1]. Elle définit la vitesse du projectile pour laquelle le blindage a 50% de probabilité d'être perforé [1]. Une méthode économique pour l'établir consiste à faire varier la vitesse de propulsion du projectile jusqu'à ce que la cible étudiée soit perforée par trois fois à trois différentes vitesses, se trouvant au plus près de trois valeurs de vitesse ne permettant pas sa perforation [1]. La vitesse moyenne résultant de ces 6 vitesses de propulsion représente la vitesse balistique limite V_{50} du blindage [1]. Ce mode de détermination est résumé schématiquement par la Figure A3.1.

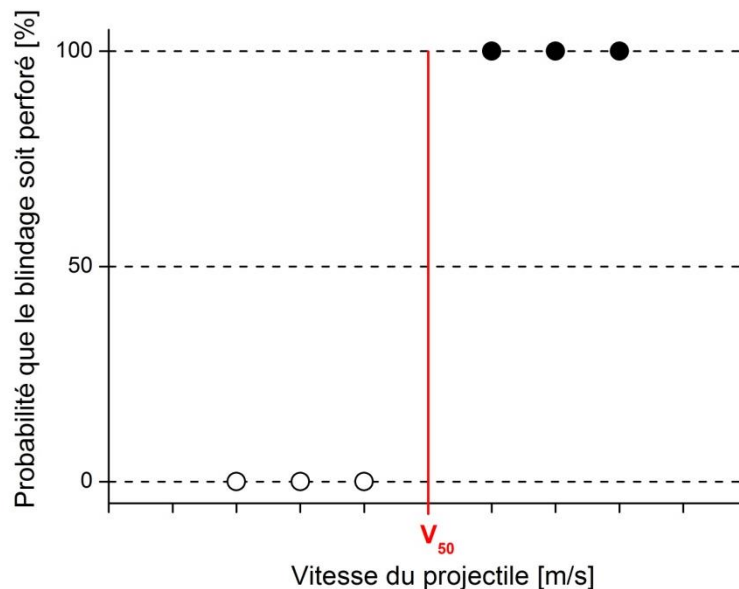


Figure A3.1 : Représentation schématique du mode de détermination de la vitesse balistique limite V_{50} .

2 Estimation de la vitesse balistique limite à partir de propriétés dynamiques

2.1 Modèle de Rosenberg et al.

Rosenberg et al. [2] ont établi un modèle permettant d'estimer la vitesse balistique limite d'un matériau de blindage à partir de sa résistance en compression dynamique. Ce modèle entre dans le cadre d'une plaque ductile, formée d'un métal (dans leur étude l'aluminium), soumise à l'impact d'un projectile conique rigide. Pour être au plus près de la réalité, ce projectile est considéré être composé d'une ogive rigide surmontée d'une chemise tendre, tel que les balles perforantes sont communément constituées.

Ce modèle suppose que la perforation du matériau s'effectue par la formation et l'élargissement ductile d'un trou dans la plaque, sans qu'il n'y ait de phénomène d'écaillage [2]. Ce mécanisme de perforation implique l'existence d'une contrainte stationnaire σ_r (évoluant dans le temps), que le matériau exerce sur le projectile pour s'opposer à sa pénétration. Par soucis de simplification, Rosenberg et al. [2] ont supposé cette contrainte indépendante du temps. A partir d'une série de simulations numériques, Rosenberg et al. [2] se sont rendus compte que la contrainte σ_r pouvait être reliée à la résistance en compression dynamique Y [Pa] du matériau, et ce en fonction du rapport de l'épaisseur de la plaque H [m] sur le diamètre du projectile D [m] :

$$- \text{ Pour } \frac{H}{D} \geq 1 : \sigma_r = Y \left(2 + 0,8 \ln \left(\frac{H}{D} \right) \right) \quad (\text{A3.1})$$

$$- \text{ Pour } \frac{1}{3} \leq \frac{H}{D} \leq 1 : \sigma_r = 2Y \quad (\text{A3.2})$$

$$- \text{ Pour } \frac{H}{D} \leq \frac{1}{3} : \sigma_r = Y \left(\frac{2}{3} + 4 \frac{H}{D} \right) \quad (\text{A3.3})$$

La résistance en compression dynamique Y est considérée comme correspondante à la contrainte d'écoulement du matériau sollicité en compression, mesurée pour une déformation de 0,3 à une vitesse de déformation de 1000 s^{-1} [2].

A la contrainte σ_r [Pa] est associé un travail W qui est dépendant du diamètre D du projectile [m] et de l'épaisseur H de la plaque [m]. Il a pour expression l'Equation A3.4 [2].

$$W = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \sigma_r H \quad (\text{A3.4})$$

Le modèle de Recht-Ipson [2] relie ce travail W [J] à la vitesse balistique limite V_{50} [m/s] par l'expression A3.5, en considérant uniquement la contribution de l'ogive rigide composant le projectile.

$$V_{50} = \left(\frac{2W}{M} \right)^{0,5} \quad (\text{A3.5})$$

Avec M , la masse du projectile [kg].

Rosenberg et al. [2] ont déterminé de manière empirique un facteur correcteur, permettant de prendre en compte l'effet de la chemise du projectile sur sa pénétration dans le blindage. L'expression A3.6 donne la vitesse limite balistique V_{50} en considérant l'ensemble du projectile (ogive + chemise).

$$V_{50} = 0,93 \left(\frac{2W}{M} \right)^{0,5} \quad (\text{A3.6})$$

2.2 Paramètres considérés dans notre étude

Le modèle de Rosenberg et al. [2] a été employé dans ces travaux de thèse afin d'évaluer les performances balistiques des matériaux élaborés par SPS et de conclure sur leur applicabilité dans le domaine balistique. L'utilisation de ce modèle a supposé que les matériaux élaborés respectaient les considérations faites par Rosenberg et al. [2], notamment la perforation ductile du matériau par la balle en l'absence de phénomène d'écaillage.

Pour leur évaluation a été considéré :

- Une balle perforante 7,62 Otan couramment employée par les forces spéciales de l'OTAN. Sa masse est de 9,33 g pour un diamètre de 7,82 mm [3].
- La contribution de l'ensemble du projectile (chemise + ogive) dans la pénétration de la cible.

- Une cible d'épaisseur 20 mm, correspondant à la taille des échantillons élaborés.
- La contrainte maximale en compression dynamique UCS pour la résistance en compression dynamique Y ; le magnésium et ses composants rompant généralement pour une déformation inférieure à 0,3.

En guise de comparaison, les performances balistiques des alliages AZ91 de fonderie (AZ91-T4 et AZ91-T6) et de certains matériaux de blindages actuels (alliages d'aluminium Al 5083 et Al 7075) ont été estimées suivant le même modèle et les mêmes considérations. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie « Conclusion générale et Perspectives » de ce mémoire.

3 Considération de la masse du blindage

Pour comparer les systèmes de blindage en termes de performance et de légèreté, il est courant d'associer à leur vitesse balistique limite V_{50} , une masse surfacique A_D , appelée en anglais « areal density » [1]. Celle-ci correspond à la masse du blindage rapportée à sa surface [1]. Elle a pour unité $[\text{kg}/\text{m}^2]$ et se détermine à l'aide de l'Equation A3.7, pour un blindage monocomposé [1].

$$A_D = \frac{\rho A t}{A} = \rho t \quad (\text{A3.7})$$

Avec ρ , la masse volumique du matériau $[\text{kg}/\text{m}^3]$, A, l'aire de la section de la plaque étudiée $[\text{m}^2]$ et t, son épaisseur $[\text{m}]$.

Si le blindage est constitué de plusieurs matériaux disposés en couches successives, la masse surfacique globale A_D de ce système correspond à la somme des masses surfaciques A_D^i relatives à chaque couche i, tel qu'il est exprimé dans l'Equation A3.8 [1].

$$A_D = \sum_1^n A_D^i = \sum_1^n \rho_i t_i \quad (\text{A3.8})$$

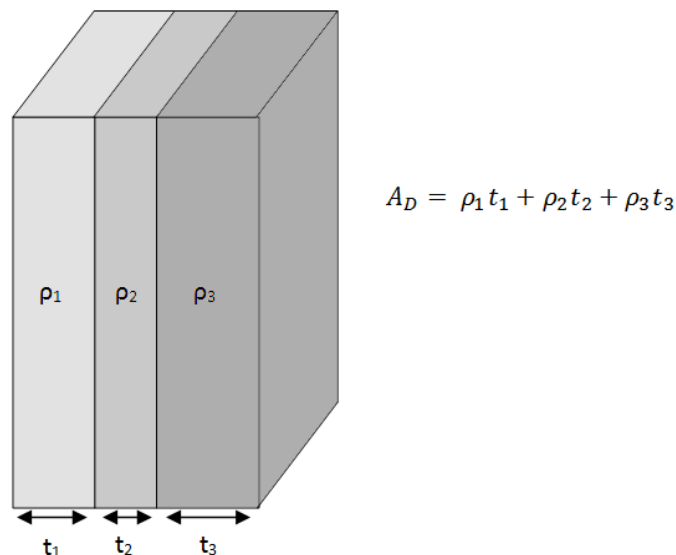


Figure A3.2 : Schéma de principe expliquant la détermination de la masse surfacique A_D d'un blindage composé de 3 couches d'épaisseurs et de matériaux différents.

La Figure A3.2 donne un exemple de détermination de la masse surfacique pour un blindage composé de 3 couches d'épaisseurs et de matériaux différents.

La masse surfacique permet d'évaluer la performance des blindages en considérant leur masse : le but étant que le blindage soit le plus résistant possible à la pénétration du projectile, tout en étant le plus léger. En termes de propriétés balistiques, cet objectif se traduit par la combinaison d'une vitesse balistique limite V_{50} maximale avec une masse surfacique A_D minimale. Le blindage idéal, réunissant ces propriétés, se situe en haut à gauche du graphique de la vitesse balistique limite en fonction de la masse surfacique. Cette zone est matérialisée par un cadre en pointillés sur la Figure A3.3. L'un des objectifs de ces travaux de thèse est d'élaborer un matériau se rapprochant au plus près de ce cadre.

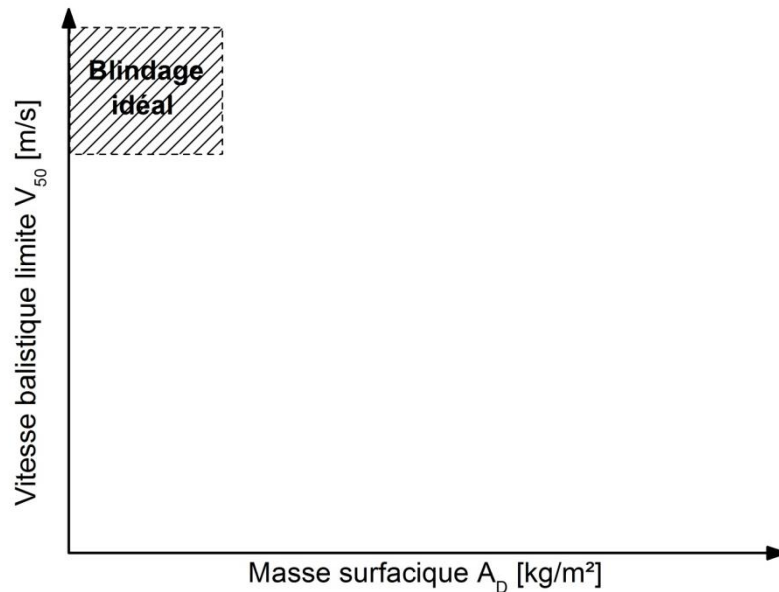


Figure A3.3 : Positionnement du blindage idéal sur le graphique de la vitesse balistique limite V_{50} en fonction de la masse surfacique A_D .

4 Références

- [1] P. J. Hazell, *Ceramic Armour: Design and Defeat Mechanisms*, Argos Press, 2006.
- [2] Z. Rosenberg, R. Kositski et E. Dekel, *On the perforation of aluminum plates by 7.62 mm APM2 projectiles*, International Journal of Impact Engineering, 97, 2016, pp. 79-86.
- [3] 7,62 x 51 mm Otan, fr.wikipedia.org/wiki/7,62_x51_mm_Otan, Consulté le 05/11/2016.

Valorisation des résultats de thèse

Communications orales en conférence

M. Mondet, E. Barraud, S. Lemonnier, N. Allain et T. Grosdidier, *Elaboration de composites base magnésium par frittage SPS*, Matériaux 2014, Montpellier, 2014.

M. Mondet, E. Barraud, S. Lemonnier, N. Allain et T. Grosdidier, *Elaboration et consolidation d'alliages de magnésium par frittage SPS*, STPMF, Nancy, 2015.

M. Mondet, E. Barraud, S. Lemonnier, N. Allain et T. Grosdidier, *Microstructure and mechanical properties of magnesium based composites produced by SPS sintering*, ICCS 18, Lisbonne, 2015.

M. Mondet, E. Barraud, S. Lemonnier, N. Allain et T. Grosdidier, *Optimisation des propriétés mécaniques de l'alliage de magnésium AZ91 élaboré par frittage SPS à partir d'une poudre atomisée métastable*, La métallurgie, quel avenir !, Saint-Etienne, 2016.

M. Mondet, E. Barraud, S. Lemonnier, N. Allain et T. Grosdidier, *Development and optimisation by Spark Plasma Sintering of the AZ91 magnesium alloy from a metastable as-atomised powder*, ic-cmtp4, Miskolc-Lillafüred, 2016.

Publications scientifiques

M. Mondet, E. Barraud, S. Lemonnier, J. Guyon, N. Allain et T. Grosdidier, *Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy developed by Spark Plasma Sintering*, Acta Materialia, 119, 2016, pp. 55-67.

M. Mondet, E. Barraud, S. Lemonnier, N. Allain et T. Grosdidier, *Optimisation of the mechanical properties of a Spark Plasma Sintered (SPS) magnesium alloy through a post-sintering in-situ precipitation treatment*, Journal of Alloys and Compounds, 698, 2017 pp. 259-266.

Le sujet de thèse s'inscrit dans une problématique d'allègement de structures des moyens de transport civils et militaires. Actuellement, les pièces de structures métalliques de ces moyens sont principalement composées d'alliages d'aluminium et d'aciers. Avec une densité inférieure et des propriétés mécaniques spécifiques similaires à ces métaux, l'alliage de magnésium AZ91 représente une solution de substitution prometteuse. En dépit de son durcissement structural par précipitation, ses propriétés mécaniques relativement faibles limitent son emploi actuel comme matériau de structure. Une amélioration de ces propriétés pourrait être permise au travers d'un affinement de la microstructure et d'un renforcement par l'ajout de particules céramiques. La métallurgie des poudres, en particulier le procédé Spark Plasma Sintering (SPS), permettrait d'allier ces deux voies d'amélioration en produisant un composite à fine microstructure avec un renforcement particulaire contrôlé.

Cette thèse a pour objectifs le développement par SPS d'alliages AZ91, l'optimisation de leurs propriétés mécaniques par un contrôle de leur microstructure et l'étude de leur renforcement potentiel par l'ajout de particules de SiC. Le contrôle microstructural a été réalisé par l'intermédiaire des paramètres du procédé SPS et a porté principalement sur la densification de l'alliage, sa taille de grains et sa teneur en précipités. La caractérisation mécanique des matériaux produits a été composée d'essais de dureté, d'essais de compression en conditions quasi-statiques et dynamiques, ainsi que d'essais de traction. Les essais de traction ont été réalisés à l'issue d'un changement d'échelle de production, passant de pièces cylindriques Ø30 mm à des pièces Ø80 mm. Outre la réalisation d'essais de traction, le changement d'échelle a permis d'étudier la reproductibilité des conditions de production. Alors que l'optimisation mécanique des matériaux frittés a porté sur leurs propriétés en compression, les essais de traction ont permis d'évaluer leur cohésion et leur ductilité. Afin de montrer les améliorations permises par l'affinement microstructural et le renforcement particulaire, les matériaux élaborés par SPS ont été comparés à des alliages AZ91 produits par fonderie.

Mots clés: Alliage de magnésium, Métallurgie des poudres, Spark Plasma Sintering, Contrôle microstructural, Propriétés mécaniques.

The present PhD thesis falls within a structure lightweighting issue in the transport field for civil and military applications. Today, the metallic structural parts in transports are mainly composed of aluminum alloys and steels. With an inferior density and similar specific mechanical strength to these metals, the AZ91 alloy appears to be a promising alternative. Despite its precipitation strengthening, its relative low mechanical properties limit its current use as engineering material. An improvement could be reached via microstructure refinement and ceramic particle strengthening. Powder metallurgy, involving Spark Plasma Sintering (SPS), will be used as an effective way to improve the AZ91 properties using these two approaches.

AZ91 alloys were produced by SPS and reinforced by SiC particles. Their mechanical properties were optimized by microstructure control. This control was carried out by adjusting the SPS processing parameters to optimize the alloy densification, its grain size and its precipitate content. The mechanical properties of the materials were evaluated via hardness testing, compression tests in quasi-static and dynamic conditions as well as quasi-static tensile tests. The tensile tests were carried out after an up-scaling of the production process from Ø30 mm cylindrical pieces to Ø80 mm pieces. In addition to the tensile tests, the up-scaling step allowed to study the repeatability of the process conditions. While the mechanical optimization of the SPS processed materials was paid on their compressive properties, their tensile properties gave information on their cohesion and ductility. In order to highlight the mechanical improvement got by microstructure refinement and particle strengthening, the SPS processed materials were compared with cast AZ91 alloys.

Keywords: Magnesium alloy, Powder metallurgy, Spark Plasma Sintering, Microstructure control, Mechanical properties.