

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

# MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

## Thème

*Elaboration et caractérisation du composé  
intermétallique  $MgCu_2$  type  $AB_2$*

Présenté par :  
ZIANI Narjes

Dirigé par :  
Dr. HAFS Ali

### Jury de soutenance :

BENSEBAA Zohra	Président	MCB	Université - El Tarf
GUENFOUD Fatma	Examineur	MCB	Université -El Tarf
HAFS Ali	Rapporteur	MCA	Université -El Tarf

*Année Universitaire: 2020/2021*

## Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de la phase intermétallique  $\text{MgCu}_2$  par la technique SHS (Self propagating High temperature Synthesis) à différentes charges de pressage appliquées. Puis la caractérisation structurale, microstructurale et mécanique d'un composé intermétallique  $\text{MgCu}_2$  fait l'objet. Diverses techniques de caractérisation ont été mises en œuvre dans cette étude ; la DRX, MEB, MO et la dureté Vickers.

**Mots clés :** *Mg- Cu, SHS, propriété structurale, MEB, dureté, MO.*

## Abstract

In this work, we focused on the synthesis of  $\text{MgCu}_2$  phase intermetallic via SHS (Self propagating High Temperature Synthesis) at different pressing loads applied. Then the structural, microstructural and mechanical characterization of an intermetallic compound  $\text{MgCu}_2$  is the subject. Various characterization techniques were implemented in this study; DRX, SEM, MO and Vickers hardness.

**Key-words:** *Mg- Cu, SHS, structural property, MEB, hardness, MO.*



# *Dédicace*

*Merci à dieu tout-puissant de m'avoir donné la force de terminer ce mémoire et de m'accorder le succès*

*C'est avec tous l'ardeur de mes sentiments que je dédie ce mémoire à :  
Mon père « Laarbi » et ma mère « Fatma », source de vie, d'amour et  
d'affection*

*A mon cher frère « Abd Errazak », et chers sœurs « Fahima, Nesma  
, Salima, Karima, nesrine », Mes cousins Nadjoua et Chaïma avec leurs  
enfants (Abdou, Diaa, Wassim, Adem, Rassim, Rahim, Lina, Hasna),  
source de joie et de bonheur.*

*A mon fiancé « Hassan » et leur famille.*

*A mon grand père, ma grand-mère et toute la famille, source d'espoir.*

*A tout mes amis « wissem, Wided, Bassouma, Hayette, » et Toutes mes  
amies de mon cursus universitaïr, Toute personne qui m'a encouragé  
et m'a toujours souhaité le meilleure, A vous lecteur*

# *Remerciements*

*En tout premier lieu, je remercie Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés*

*Toute ma gratitude à mon encadrant Mr. Hafs Ali qui, malgré son occupation, s'est montré toujours disponible et réactif à toutes mes questions. Je le remercie pour son aide à effectuer ce travail. Ce fut un réel plaisir de travailler avec lui.*

*Je tiens à remercier mes parents pour leurs efforts et leurs sacrifices pour mon éducation.*

*Je tiens également à remercier Mme bensbaa zohra pour avoir accepté de présider le jury de soutenance et Mme GUENFOUD Fatma pour avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je n'oublie pas d'exprimer mes profonds remerciements à tous les professeurs qui m'ont accompagné pendant tout mon cursus.*

*Je remercie aussi toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, pour réaliser ce mémoire.*

**Chapitre I :**

*Figure I. 1* : Structure type MgCu<sub>2</sub> ou C15.....09

*Figure I. 2* : Structure type MgZn<sub>2</sub> ou C14.....10

*Figure I. 3* : Structure type MgNi<sub>2</sub> ou C36.....11

*Figure I. 4* : Phénomène d'hydruration qui engendre des contraintes.....13

*Figure I. 5* : Expansion de l'hydruure métallique suivant les trois axes.....13

*Figure I. 6* : Contraintes générées par l'absorption/désorption en fonction du taux de chargement d'hydruure (85%, 95%, 100%).....14

*Figure I. 7* : Processus self-propagating high-temperature synthesis (SHS) .....15

*Figure I. 8* : Synthèse par combustion (a) Ignition de la réaction. (b)-(c)-(d) Propagation du front de combustion.....15

*Figure I.9* : Ignition par plaque chauffante.....17

*Figure I.10* : Ignition par four.....17

*Figure I.11* : Ignition par chalumeu*Figure I.12* : Ignition par le passage d'un courant à travers l'échantillon au réalisée au laboratoire (LEREC) .....17

*Figure I.12* : Ignition par le passage d'un courant à travers l'échantillon.....18

*Figure I. 13* : Méthode SHS : Stades de combustion. I- Réactifs de départ ; II- Zone de pré flamme ; III- Zone de chaleur principale dégagée ; III a- Zone d'après flamme ; IV- Formation de phase et de structure ; V- Refroidissement du produit; VI- Produit de la SHS .....18

*Figure I. 14* : Diagramme de phase Mg-Cu évalué.....22

**Chapitre II :**

*Figure II .1* : Chambre de combustion d'un réacteur SHS à pression constante.....26

*Figure II.2* : Montage SHS (image réelle) .....27

*Figure II.3*: chambre de réaction.....27

<i>Figure II.4 : Système d'amorçage.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure II.5 : balance.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure II.6 : Pulvérisette 6.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure II.7: Pressage uniaxial à froid avec la matrice cylindrique.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure II.8: Echantillon cru après pressage uniaxial. ....</i>	<i>31</i>
<i>Figure II.9: polissage MECAPOL P 230.....</i>	<i>33</i>
<i>Figure II.10 : Diffractomètre Bruker D8 Advance.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure II.11. Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure II. 12. Microscopie électronique à balayage MEB de type Quanta 250– FEI équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). .....</i>	<i>36</i>
<i>Figure II. 13. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon. ....</i>	<i>37</i>
<i>Figure II. 14. (a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) rayon X.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure II .15 : Photo du microscope optique Olympus BX51.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure II. 16: Duromètre Vickers Zwick/ZHV10.....</i>	<i>41</i>
<i>Figure II. 17: Principe de la mesure de dureté par la méthode Vickers.....</i>	<i>42</i>
 <b>Chapitre III :</b>	
<i>Figure III. 1 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage.....</i>	<i>46</i>
<i>Mg-Cu synthétisé par SHS à différente charge de pressage : (a) 7 tonne, (b) 8 tonne, (c)9 tonn (d)10 tonne.</i>	
<i>Figure III. 2 : Images MEB du composé produit par SHS à différente.....</i>	<i>49</i>
<i>charges de compaction (a) 7 tonne , (b)8 tonne , (c) 9 tonne et (d)10tonne</i>	
<i>Figure III. 3 : Images MEB et diagramme EDX du composé obtenu.....</i>	<i>50</i>
<i>par SHS à 10 tonne de pressage. Les indices de domaine est Zone entière1, Pointe1 et Pointe2 dans les images MEB correspondent respectivement à l'alliage Cu-Sb, Cu et la phase MgCu2.</i>	

**Figure III. 4 :** Les empreintes à base carrée de différentes charges pour.....52

*l'alliage Mg-Cu sous forme pastille produit par SHS à 7 tonne de pressage observé en microscope optique*

**Figure III.5 :** Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté.....52

*pour l'alliage Mg-Cu produit par SHS à 7 tonne de pressage*

**Figure III. 6 :** Les empreintes à base carrée de différentes charges pour .....53

*l'alliage Mg-Cu sous forme pastille produit par SHS à 8 tonne de pressage observé en microscope optique*

**Figure III.7 :** Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour .....54

*l'alliage Mg-Cu produit par SHS à 8 tonne de pressage*

**Figure III. 8 :** Les empreintes à base carrée de différentes charges pour .....55

*l'alliage Mg-Cu sous forme pastille produit par SHS à 9 tonne de pressage observé en microscope optique*

**Figure III.9 :** Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour .....56

*l'alliage Mg-Cu produit par SHS à 9 tonne de pressage*

**Figure III. 10 :** Les empreintes à base carrée de différentes charges pour .....57

*l'alliage Mg-Cu sous forme pastille produit par SHS à 10 tonne de pressage observé en microscope optique*

**Figure III.11 :** Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour .....57

*l'alliage Mg-Cu produit par SHS à 10 tonne de pressage*

**Figure III.12 :** Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour .....58

*l'alliage Mg-Cu produit par SHS en fonction de pressage avec la charge appliquée fixée à 2000g.*

**Chapitre I :**

<i>Tableau I.1 : Données cristallographiques de la structure de type MgCu<sub>2</sub></i> .....	09
<i>Tableau I.2 : Données cristallographiques de la structure de type MgCu<sub>2</sub></i> .....	10
<i>Tableau I.3 : Données cristallographiques de la structure de type MgNi<sub>2</sub></i> .....	11
<i>Tableau I.4 : Quelques caractéristiques Cu et Mg</i> .....	21

**Chapitre II :**

<i>Tableau II.1 : Composants du montage SHS</i> .....	26
<i>Tableau II.2 : Quelques caractéristiques et avantages de la méthode SHS</i> .....	29
<i>Tableau II.3 : Caractéristiques des poudres de départ</i> .....	29
<i>Tableau II.4 : Les caractéristiques des échantillons avant la réaction SHS</i> .....	32
<i>Tableau II.5 : Paramètres expérimentaux de la SHS</i> .....	32

**Chapitre III :**

<i>Tableau III.1 : Paramètres cristallins du composé obtenu par SHS de structure MgCu<sub>2</sub>(C15) pressé à 7 tonne</i> .....	47
<i>Tableau III.2 : Taille des grains de chaque pic du composé obtenu par SHS de structure MgCu<sub>2</sub>(C15) pressé à 7 tonne</i> .....	48

# ***SOMMAIRE***

Introduction générale .....	02
-----------------------------	----

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

Introduction.....	05
<b>I.1 Généralités sur les composés intermétalliques.....</b>	<b>05</b>
I.1.1 Les composés de type AB.....	06
I.1.2 Les composés de types AB <sub>5</sub> .....	06
I.1.3 Les composés de type AB <sub>3</sub> .....	06
I.1.4 Composés de type ABC .....	07
I.1.5 Composés de type A <sub>2</sub> B.....	07
I.1.6 Les composés de types AB <sub>2</sub> .....	08
I.1.6.1 Structure type MgCu <sub>2</sub> ou C <sub>15</sub> .....	08
I.1.6.2 Structure type MgZn <sub>2</sub> ou C <sub>14</sub> .....	09
I.1.6.3 Structure type MgNi <sub>2</sub> ou C <sub>36</sub> .....	10
I.1.7 Le stockage d'hydrogène dans les hydrures.....	11
I.7.1 Réaction d'hydrogénation d'un métal : réaction solide-gaz.....	12
I.1.7.2 Contraintes dues à la réaction d'hydruration.....	12
I.1.7.2.1 Le taux d'hydrogénation.....	13
I.1.7.2.2 L'espace d'expansion.....	13
<b>I.2 Synthèse par combustion auto-propagée (SHS) .....</b>	<b>15</b>
I.2.1 Aspect général de la méthode SHS.....	15
I.2.2 Relation entre amorçage et mode de combustion.....	15
II.2.3 Stades de combustion.....	18
II.2.4 Technologies SHS.....	19

<b>I.3 Système Cu-Mg (Cuivre-Magnésium) .....</b>	<b>20</b>
<b>I.3 .1 Rappel généralités.....</b>	<b>20</b>
<b>I.3.1.1 Cuivre.....</b>	<b>20</b>
<b>I.3.1.2 Magnésium.....</b>	<b>20</b>
<b>I.4 .3 Diagramme d'équilibre du système binaire Mg-Cu.....</b>	<b>21</b>
<b>I.4 Conclusion du chapitre.....</b>	<b>23</b>

## **Chapitre II : Procédure expérimentale**

<b>Introduction.....</b>	<b>25</b>
<b>II.1 Dispositif expérimental.....</b>	<b>25</b>
<b>II.1.1 Montage SHS.....</b>	<b>25</b>
<b>II.1.1.1 Introduction.....</b>	<b>25</b>
<b>II.1.1.2 Principe.....</b>	<b>25</b>
<b>II.1.1.3 Montage de la SHS.....</b>	<b>26</b>
<b>II.1.1.4 les avantages de la méthode SHS.....</b>	<b>28</b>
<b>II.1.2 Elaboration des échantillons.....</b>	<b>29</b>
<b>II.1.2.1 Caractéristiques des réactifs de départ.....</b>	<b>29</b>
<b>II.1.2.2 Préparation de la poudre Mg+2Cu .....</b>	<b>29</b>
<b>II.1.2.3. Mélange-Broyage.....</b>	<b>31</b>
<b>II.1.2.4. Compaction.....</b>	<b>31</b>
<b>II.1.2.5 Synthèse par combustion (SHS) .....</b>	<b>32</b>
<b>II.1.2.6. Polissage.....</b>	<b>32</b>
<b>II.2. Les techniques de caractérisations.....</b>	<b>33</b>
<b>II.2.1 Etude structurale par diffractomètre des rayons X (DRX) .....</b>	<b>33</b>
<b>II. 2. 1.1. Principe de diffraction des rayons X.....</b>	<b>34</b>
<b>II.2.2 Microscope électrique à balayage (MEB) .....</b>	<b>35</b>

II.2.2.1. Etude microstructurale par microscope électronique à balayage.....	35
II.2.2.2.Principe de fonctionnement.....	36
II.2.2.3.Types d'interactions électron-matière.....	37
II.2.2.3.1. Les électrons secondaires.....	37
II.2.2.3.2. Les électrons rétrodiffusés.....	38
II.2.2.3.2. Les rayons X.....	38
II.2.3. Microscope optique.....	40
II.2.4. Essais de dureté.....	40
II.3 Conclusion du chapitre.....	43

### **Chapitre III : Résultats et Discussions**

Introduction.....	45
III .1 Etude structurale par diffraction des rayons-X.....	45
II.1.1.Détermination des paramètres cristallins.....	46
III.1.2 Détermination de la taille des grains.....	47
III.2. Analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB).....	48
III.3 Propriétés mécaniques.....	51
III.3.1 Essais de dureté.....	51
III.4 Conclusion du chapitre.....	59
Conclusion Générale.....	61
Références Bibliographiques.....	63



*Introduction générale*

## *Introduction générale*

L'énergie est depuis l'éternité le souci le plus préoccupant de l'humanité à travers le monde. Sa production, sa maîtrise et sa préservation est un défi permanent. Consommer de l'énergie est un besoin qui ne cesse d'augmenter de jours en jours. Cette énergie est issue de sources dites primaires qui sont généralement épuisables telles que les énergies fossiles (le charbon, le pétrole, le gaz naturel, etc...). Le problème n'est pas seulement l'épuisement de ces réserves mais il concerne plutôt l'attention portée, au niveau des politiques énergétiques, aux impacts environnementaux tels que l'émission de gaz à effet de serre. Dès lors et dans la perspective d'un développement durable avec une réduction des émissions nettes de gaz à effet de serre, l'hydrogène semble paré de toutes les vertus car sa combustion ne produit que de l'eau. L'hydrogène semble être la solution miracle pour sortir de la crise énergétique et environnementale actuelle. En effet, l'hydrogène est inépuisable et il est présent partout sous forme d'eau. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique ne sera envisageable que lorsque les problématiques liées à sa production en masse et à son stockage seront résolues. Parmi les méthodes novatrices qui ont le potentiel de devenir les plus favorables au stockage de l'hydrogène il y a les hydrures métalliques.

Les composés intermétalliques de type  $AB_2$  avec la structure de phase de Laves ont attiré une très grande attention pour leur capacités de stockage d'hydrogène importante. Les phases de Laves sont classées en trois structures cristallines : structure hexagonale de type C14 ( $MgZn_2$ ) du groupe d'espace  $P63/mmc$ , structure cubique de type C15 ( $MgCu_2$ ) du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  ( $MgNi_2$ ), et structure C36 de type hexagonale du groupe d'espace  $P63/mmc$ .

Les phases de Laves forment le plus grand groupe de phases intermétalliques avec actuellement plus de 1400 représentants les plus connus [1]. Ils appartiennent tous à la famille des phases de Frank-Kasper [2,3]. Les phases de Laves ont été étudiées intensément afin de comprendre les aspects fondamentaux de la stabilité des phases.

La synthèse à haute température auto-entretenue (SHS) est un domaine de recherche en développement rapide qui donne des composés et des matériaux pratiquement

précieux. Les matériaux de l'SHS sont utilisés dans divers domaines, y compris le génie mécanique et chimique, les industries médicales et des biosciences, aérospatiales et nucléaires. Ce procédé est avantageux car il est principalement peu coûteux et économe en énergie par rapport au procédé classique de frittage à l'état solide. L'SHS implique la combustion d'un mélange de poudre compact dans l'air ou sous atmosphère inerte. Ce procédé fournit suffisamment de chaleur pour que la réaction soit auto-entretenu sans aucun apport d'énergie externe. La réaction se produit sous la forme d'une onde de combustion se propageant à travers le mélange réactionnel entier en le convertissant au produit souhaité.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'élaboration de poudres élémentaires de cuivre et de magnésium mélangées à des proportions respectives de 66% et 33% par la méthode de combustion auto-propagée à haute température SHS sous atmosphère d'argon pressés à 7, 8, 9 et 10 tonne de façon uniaxiale à froid. Les matériaux obtenus par cette technique à différents valeurs de compactages ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie (EDX) et la dureté Vickers.

Le manuscrit est constitué d'une introduction générale, une conclusion générale et trois chapitres. Le premier chapitre est dédié à une brève revue bibliographique dans laquelle sont exposés tour à tour les composés intermétalliques, leurs différents types, leurs structures, et les hydrures métallique, leur réaction d'hydrogénation d'un métal, d'autre part Le mode SHS utilisé pour la synthèse de nos échantillons est aussi exposés dans ce chapitre et enfin le diagramme de phase de compose intermétallique de structure lave  $MgCu_2$  est bien détaillé.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode d'élaboration, des échantillons ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisations.

Le troisième et dernier chapitre est consacré à l'étude de l'effet de compactage sur les propriétés structurales, microstructurales et mécanique de l'alliage Mg-Cu.



*Chapitre I*  
*Etude bibliographique*

# Chapitre I

## Synthèse bibliographique

### Introduction

Les alliages à base intermétallique sont aujourd'hui utilisés pour leurs propriétés de résistance au frottement, de dureté, de résistance à haute température, supérieures à celles d'alliages issus de solutions solides terminales. Nous ne pouvons pas passer sans citer ici un autre domaine d'application inédit, et d'actualité qu'est le stockage de l'hydrogène. Parmi ceux-ci, les composés intermétalliques de type  $AB_2$  avec la structure de phase de Laves ont attiré une très grande attention.

Dans ce chapitre nous présentons une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle nous exposons quelques notions sur les composés intermétalliques qui sont : les composés de type  $AB$ ,  $AB_3$ ,  $AB_2$ ,  $AB_5$ ,  $A_2B$ , et les composés de type  $ABC$ . La méthode de synthèse impliquée dans l'élaboration de nos échantillons : la combustion auto propagée à haute température associées à l'activation mécanique des poudres fait l'objet d'une attention particulière. Enfin, un état de l'art sur les propriétés physiques de l'alliage binaire Mg-Cu fait l'objet du présent travail.

### I.1 Généralités sur les composés intermétalliques

Les composés intermétalliques auxquels nous nous intéressons sont obtenus en combinant les deux types d'éléments A et B qui peuvent former des hydrures de stabilité intermédiaire à pression et à température ambiante. Les caractéristiques des composés intermétalliques  $AB_n$  vont dépendre de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stoechiométrie du composé. L'indice n peut varier entre  $n=1$  et  $n=5$ . Nous pouvons citer quelques classes des composés intermétalliques qui sont : les composés de type  $AB$ ,  $AB_3$ ,  $AB_2$ ,  $AB_5$ ,  $A_2B$ , et les composés de type  $ABC$ .

Ces matériaux sont prometteurs et peuvent être utilisés dans différents domaines. Nous pouvons citer quelques exemples, une des classe de ces intermétalliques sont destinés aux applications à haute températures, grâce à leur propriétés mécaniques et à la résistance à la corrosion et à l'oxydation qui les caractérisent. Par ailleurs, des travaux entrepris

dernièrement ont révélé des propriétés supraconductrices de ces composés. Nous ne pouvons pas passer sans citer ici un autre domaine d'application inédit, et d'actualité qu'est le stockage de l'hydrogène. D'autre part, des alliages à base de Magnésium ont été développés pour répondre à certains critères de légèreté dans le domaine de l'automobile, et aussi pour des applications de revêtements [4].

### **I.1.1 Les composés de type AB**

Les composés de formule AB cristallisent dans des structures de type CsCl cubique ou CrB orthorhombique dont le groupe d'espace est Pm3m ou Cmc m successivement. Ces intermétalliques sont appliqués dans le domaine du stockage de l'hydrogène car ils forment généralement des hydrures stables à température ambiante. Le premier composé de type AB, étudié pour ses propriétés d'absorption de l'hydrogène a été ZrNi [5].

### **I.1.2 Les composés de types AB<sub>5</sub>**

Les composés de type AB<sub>5</sub> dits phases de Haucke cristallisent dans la structure hexagonale de type CaCu<sub>5</sub> dont le groupe d'espace est P6/mmm. Les composés intermétalliques binaires et ternaires de type AB<sub>5</sub>, cristallisent dans 34 différents types structuraux, mais la plupart des composés de stoechiométrie AB<sub>5</sub> optent principalement pour deux types de structures : une structure hexagonale de type CaCu<sub>5</sub> et une structure cubique de type AuBe<sub>5</sub>.

Ces composés présentent un excellent comportement en milieu potassique (utilisation en électrochimie) et des capacités très proches de ce que laissent prévoir les caractéristiques mesurées en réaction solide-gaz.

### **I.1.3 Les composés de type AB<sub>3</sub>**

Ces composés cristallisent dans une structure rhomboédrique de type PuNi<sub>3</sub>, structure qui contient un empilement de structure de type CaCu<sub>5</sub> et MgZn<sub>2</sub> dont les groupes d'espaces sont P6/mmm et P63/mmc successivement. Ces dernières années, de nombreuses études ont montré un réel intérêt pour le stockage de l'hydrogène dans les composés de type AB<sub>3</sub> [6].

Les composés AB<sub>3</sub> synthétisés jusqu'à présent ont montré des propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène importantes grâce au fait qu'ils contiennent une

partie des unités  $AB_2$ . On peut supposer que ce type de composés, peut devenir plus intéressant pour le stockage d'hydrogène que ceux de type  $AB_5$ . Les principales études actuelles consistent à substituer l'élément A par du Mg ou du Ca.

#### **I.1.4 Composés de type ABC :**

Les composés de type ABC cristallisent dans une structure orthorhombique de type  $TiNiSi$  dont le groupe d'espace est  $Pnma$ . L'hydruration de ces composés a une grande influence sur la structure cristalline et sur les propriétés magnétiques.

Les propriétés physiques des intermétalliques  $CeTX$  ( $T =$  élément de transition,  $X =$  élément  $np^1$  ou  $np^2$  avec  $np^1$  : les éléments qui se trouvent dans le groupe IIIA et  $np^2$  : les éléments qui se trouvent dans le groupe IVA) dépendent de la force d'hybridation entre les électrons 4f du cérium et ceux de la bande de conduction.

L'insertion d'hydrogène dans ces composés modifie à la fois le volume molaire et la densité d'états au niveau de Fermi, et donc la force d'hybridation [7].

#### **I.1.5 Composés de type $A_2B$**

Les composés avec la formule générale  $A_2B$  [8], cristallisant dans la structure de type  $PbFCl$ , ont été étudiés de manière exemplaire par des méthodes expérimentales et théoriques afin de démontrer la complexité de la liaison chimique dans ces phases intermétalliques.

La structure  $PbFCl$  est adoptée par environ 540 composés connus. Parmi les composés intermétalliques appartenant à la famille  $A_2B$ , le système magnésium nickel présente des propriétés d'absorption réversible de l'hydrogène intéressantes.

Reily et al. ont étudié des propriétés d'hydrogénation de  $Mg_2Ni$  à la fin des années 60. Ce composé réagit avec l'hydrogène pour former  $Mg_2NiH_4$ . Cependant, l'hydrure formé est très stable avec une pression de plateau d'environ 2 bar à 548 K et la cinétique de réaction est lente pour des températures inférieure à 440 K.

Le travail que nous allons entreprendre, va porter sur une des classe des composés intermétalliques que nous avons cité au part avant, en l'occurrence les composés  $AB_2$  communément appelés phases de Laves. Pour cette raison, nous allons étudier en détails la classe  $AB_2$ .

## I.1.6 Les composés de types AB<sub>2</sub>

L'appellation phases de Laves des composés intermétalliques AB<sub>2</sub> est issue du nom de Monsieur Laves Fritz qui fut le premier à les décrire. Ces phases sont caractérisées par un mélange en proportion spécifique de deux éléments métalliques, ce qui les distingue des intermétalliques conventionnels. Elles représentent des structures compactes ordonnées avec comme formule chimique AB<sub>2</sub> pour les composés stoechiométriques et un rapport idéal des rayons  $r_A/r_B = (3/2)^{1/2}$ . Ces phases forment alors une structure périodique cristalline à différencier des structures des éléments constitutifs. Ces composés sont classés uniquement sur la base de la géométrie. Les phases de Laves cristallisent dans trois structures possibles définies comme suit dans la désignation Strukturbericht : cubique C15, hexagonale C14, et double- hexagonale C36.

Les deux dernières sont des formes uniques de l'arrangement hexagonal, mais partagent la même structure de base. En général, les atomes B sont ordonnés sous forme de tétraèdres autour des atomes A.

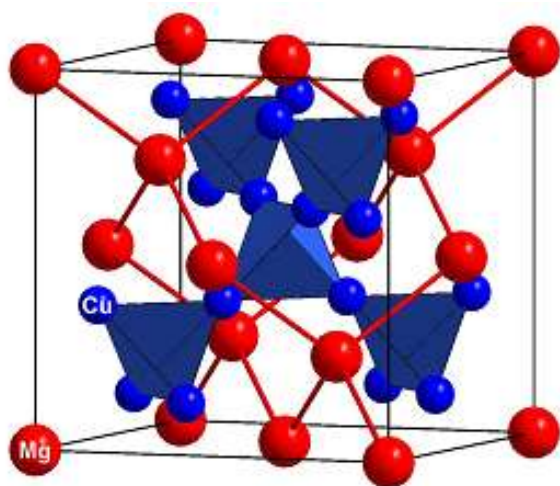
Pour la structure cubique, Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joint entre eux par les sommets. Les atomes A occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres formant entre eux un réseau de type diamant.

Les phases de Laves forment une très grande famille et de nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles.

Comme nous l'avons mentionné, les composés AB<sub>2</sub> adoptent trois formes cristallographiques : la structure cubique C15 dite MgCu<sub>2</sub>, la structure hexagonal C14 dite MgZn<sub>2</sub> et la structure double hexagonal C36 appelée MgNi<sub>2</sub>.

### I.1.6.1 Structure type MgCu<sub>2</sub> ou C15

Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joint entre eux par les sommets. Les atomes A occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres formant entre eux un réseau de type diamant. Le réseau est cubique à faces centrées et il y a 8 motifs AB<sub>2</sub> par maille. La représentation de cette structure est présentée en figure I.1.



**Figure I. 1 :** Structure type  $MgCu_2$  ou C15

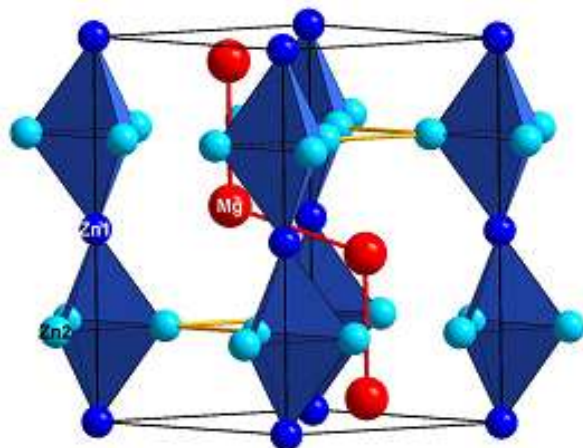
Les positions atomiques sont données dans le tableau I.1 en description centrosymétrique (l'origine est placée au centre de symétrie c'est-à-dire décalée de  $1/8 \ 1/8 \ 1/8$  par rapport à la figure I. 1).

**Tableau I.1 :** Données cristallographiques de la structure de type  $MgCu_2$ .

Structure type : $MgCu_2$ (C15)				
Groupe d'espace : $Fd-3m$				
Paramètres de maille : $a = 6,99 \text{ \AA}$				
Atome	Site	x	y	z
A	8a	1/8	1/8	1/8
B	16d	1/2	1/2	1/2

### I.1.6.2 Structure type $MgZn_2$ ou C14

Ce réseau est hexagonal. Les atomes B s'arrangent toujours en tétraèdres mais ces tétraèdres sont alternativement joints par les bases et par les sommets. Il y a cette fois 4 motifs par maille (figure I.2).



**Figure I. 2 :** Structure type  $MgZn_2$  ou C14

Les positions atomiques idéales pour cette structure compacte sont données dans le tableau I.2.

**Tableau I.2 :** Données cristallographiques de la structure de type  $MgCu_2$ .

Structure type : $MgZn_2$ (C14)				
Groupe d'espace : $P63/mmc$				
Paramètres de maille : $a = 5,2 \text{ \AA}$ $c = 8,6 \text{ \AA}$				
Atome	Site	x	y	z
A	4f	1/3	2/3	1/16
B1	2a	0	0	0
B2	6h	-1/6	-2/6	1/4

### I.1.6.3 Structure type $MgNi_2$ ou C36

Cette structure est une combinaison de deux structures hexagonales. Dans le réseau la maille est doublée selon c par rapport à la structure C14.

On retrouve les chaînes des tétraèdres qui existent dans la structure C14 mais ces chaînes ne sont pas infinies et sont décalées les unes par rapport aux autres (figure I.3).

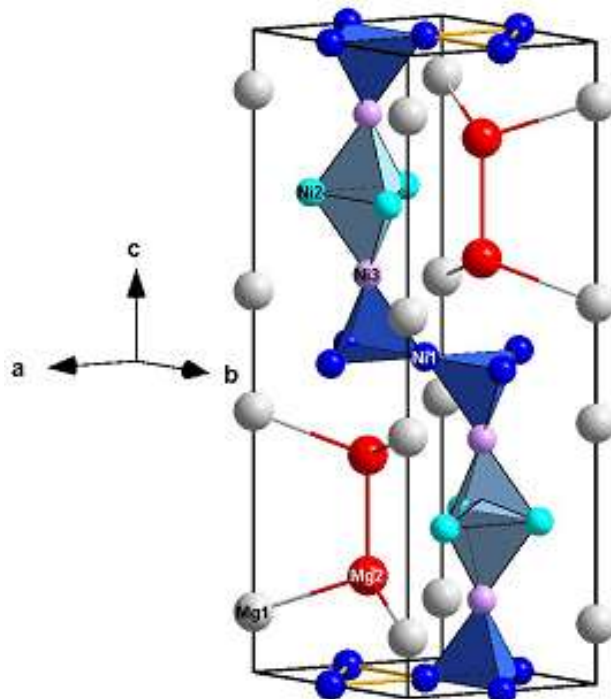


Figure I. 3 : Structure type MgNi<sub>2</sub> ou C36

Tableau I.3 : Données cristallographiques de la structure de type MgNi<sub>2</sub>.

Structure type : MgNi <sub>2</sub> (C36)				
Groupe d'espace : P63/mmc				
Ordre de grandeur des paramètres de maille : a = 4,8 Å c = 15,8 Å				
Atome	Site	x	y	z
A1	4e	0	0	1/6
A2	4f	1/3	2/3	-1/6
B1	4f	1/3	2/3	1/8
B2	6g	1/2	0	0
B3	6h	1/6	2/6	1/4

### I.1.7 Le stockage d'hydrogène dans les hydrures

Ils existent des différents types d'hydrures que l'on peut former avec différents éléments de la classification périodique. On peut distinguer 2 familles principales : les alliages métalliques où l'hydrogène se trouve dans les sites interstitiels formés par les

métaux et les hydrures de métaux autres que de transition, type alanates ou borohydrures. On s'intéressera dans cette étude particulièrement aux alliages métalliques

A partir de ces familles de composés, 2 catégories sont distinguées :

- les hydrures « réversibles » qui sont le plus souvent classés en fonction de leur température de fonctionnement et de leur capacité (composés intermétalliques, solutions solides, hydrures complexes...)
- les hydrures « irréversibles » à partir desquels l'hydrogène est généré soit par décomposition thermique soit par réaction chimique. (Cette catégorie est également dénommée « hydrure chimique »).

### I.7.1 Réaction d'hydrogénation d'un métal : réaction solide-gaz

La forte réactivité de l'hydrogène avec les éléments de la classification périodique donne lieu à de multiples hydrures. Dans la plupart des cas, ces composés sont obtenus par la réaction directe entre l'hydrogène et ces éléments :

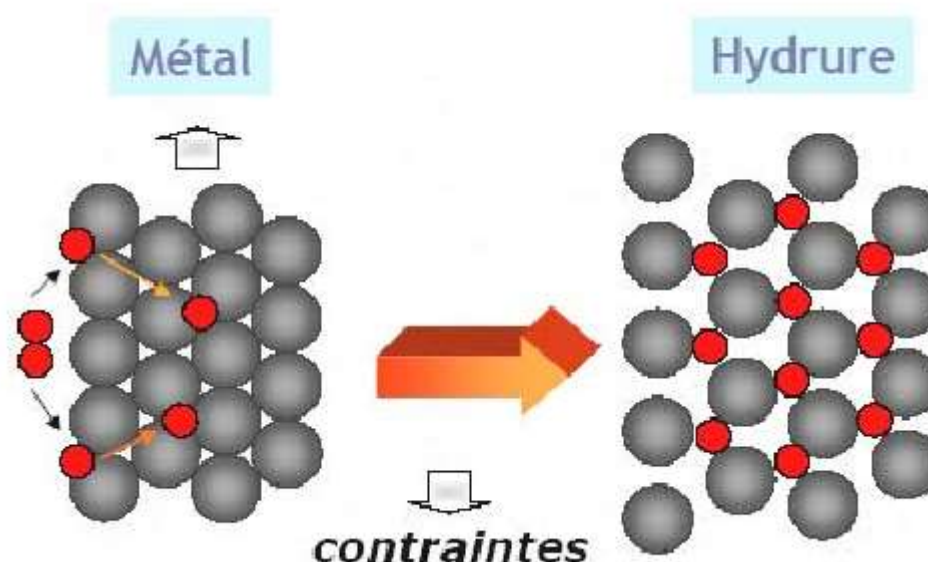


**M** : métal ou alliage

**X** : Coefficient (entier ou non) correspondant à la teneur en hydrogène de l'hydrure

### I.1.7.2 Contraintes dues à la réaction d'hydruration

Lorsque l'hydrogène est absorbé par le composant métallique, celui-ci connaît une expansion (dilatation) de 10 à 35% de son volume selon le type de matériau. Chaque grain de poudre voit donc son volume augmenter et le matériau pulvérulent se dilate globalement. Le réservoir doit donc pouvoir supporter cette expansion afin d'éviter tout risque de rupture mécanique de l'enveloppe (figureI.4) (figureI.5).



*Figure I. 4 : Phénomène d'hydruration qui engendre des contraintes. [9]*



*Figure I. 5 : Expansion de l'hydrure métallique suivant les trois axes. [10]*

L'expansion de la poudre se comporte comme un métal et non pas comme un liquide. Cette expansion dépend bien sûr de la nature du matériau mais est aussi liée à plusieurs autres phénomènes que l'on va détailler.

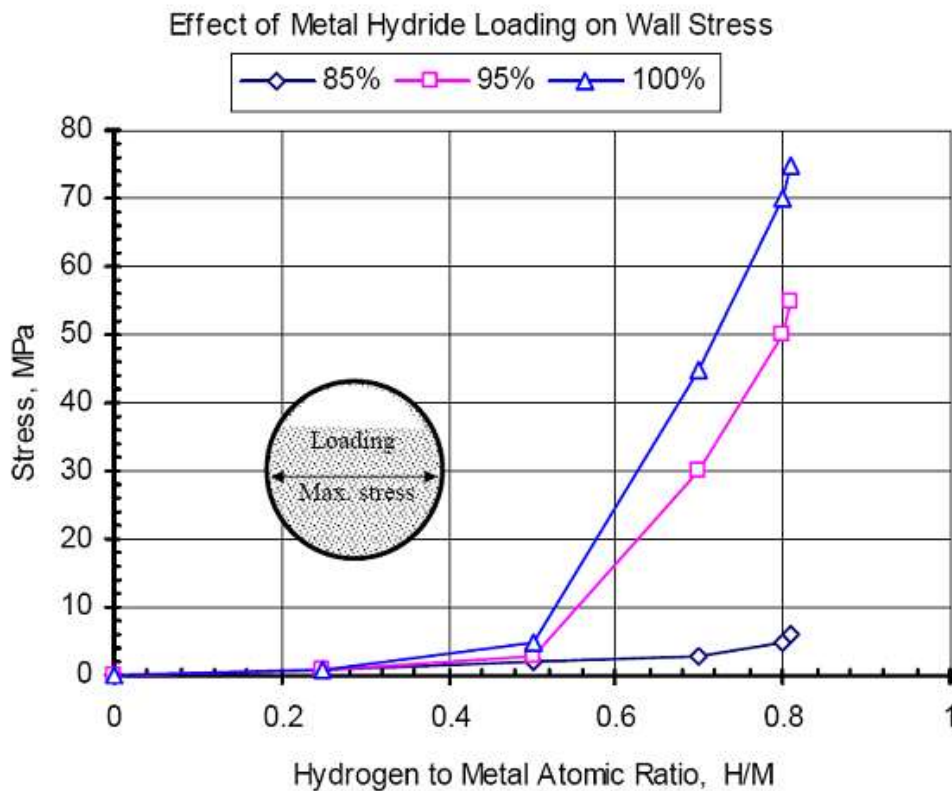
### **I.1.7.2.1 Le taux d'hydrogénation**

La figure I.6 présente les contraintes exercées par un hydrure sur les parois d'un réservoir cylindrique. On voit que ces contraintes varient en fonction du taux d'hydrogénation (nombre d'atomes d' $H_2$  / nombre d'atomes de métal).

### **I.1.7.2.2 L'espace d'expansion**

Les contraintes induites par l'expansion peuvent être supportées par un réservoir mais celles-ci peuvent engendrer des déformations sur les parois. En remplissant un réservoir (tube en acier inoxydable 304 L de 7,62 cm de diamètre) avec du  $LaNi_{4,25}Al_{0,75}$

dont l'expansion est de 25%, les contraintes induites par cette expansion dépendent du taux de chargement de poudre dans le cylindre. Si le réservoir est complètement chargé (100%), il n'y a pas d'espace libre permettant l'expansion de la poudre, les contraintes en périphérie (contraintes maximales : Max stress sur la figure I.6) peuvent donc atteindre 70 MPa. Par contre, lorsque le chargement est de 85%, on a un espace libre correspondant aux 2/3 de l'expansion théorique du matériau. On obtient des contraintes d'environ 5 MPa soit 14 fois moins. Ainsi, une bonne répartition de l'espace libre d'expansion permet de limiter les contraintes sur les parois du réservoir.



**Figure I. 6** : Contraintes générées par l'absorption/désorption en fonction du taux de chargement d'hydrure (85%, 95%, 100%) [11].

## I.2. Synthèse par combustion auto-propagée (SHS)

### I.2.1 Aspect général de la méthode SHS

La méthode SHS (self-propagating high- temperature synthesis) consiste à amorcer une réaction chimique exothermique par un apport local de chaleur dans un mélange de réactifs sous forme de poudre libre ou compactée. Cette méthode puissante présente plusieurs avantages pratiques et économiques, suffisants pour supplanter les procédés conventionnels : temps d'élaboration très court, grande pureté, basse consommation d'énergie et un équipement réduit. L'énergie dégagée est suffisante pour que la réaction s'auto entretient jusqu'à la transformation totale des réactifs [12] (figure I.7) [13].

Donc, si on amorce la réaction non pas dans l'ensemble d'un échantillon, mais sur l'une de ces extrémités, la réaction amorcée va dégager une chaleur importante, chauffer l'intérieur de l'échantillon, faire réagir une couche supplémentaire, qui elle-même chauffera une autre couche un peu plus à cœur de l'échantillon et nous avons donc une onde de chaleur, parallèle à une onde de réaction chimique, qui va se propager tout au long de l'échantillon jusqu'à transformation complète des réactifs [14] . La synthèse peut également se faire sous air [15], sous vide [13] et sous gaz inerte (argon) [16, 17] ou réactif [13, 18].

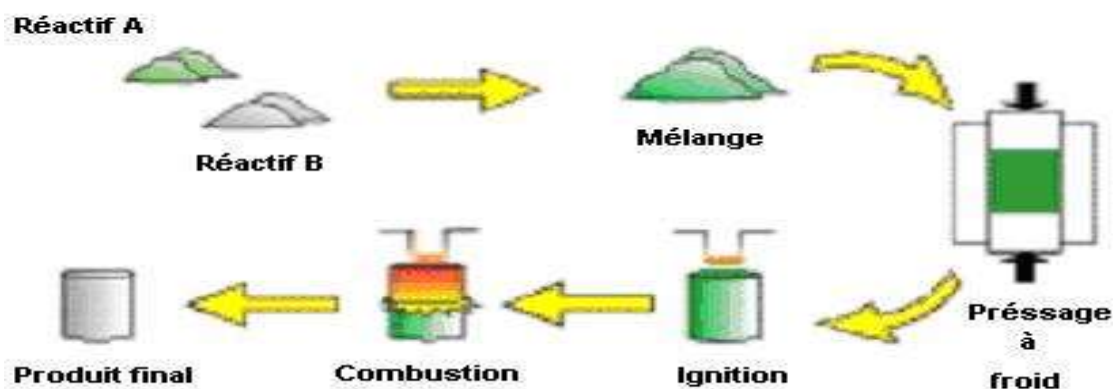


Figure I. 7 : Processus *self-propagating high-temperature synthesis* (SHS) [13].

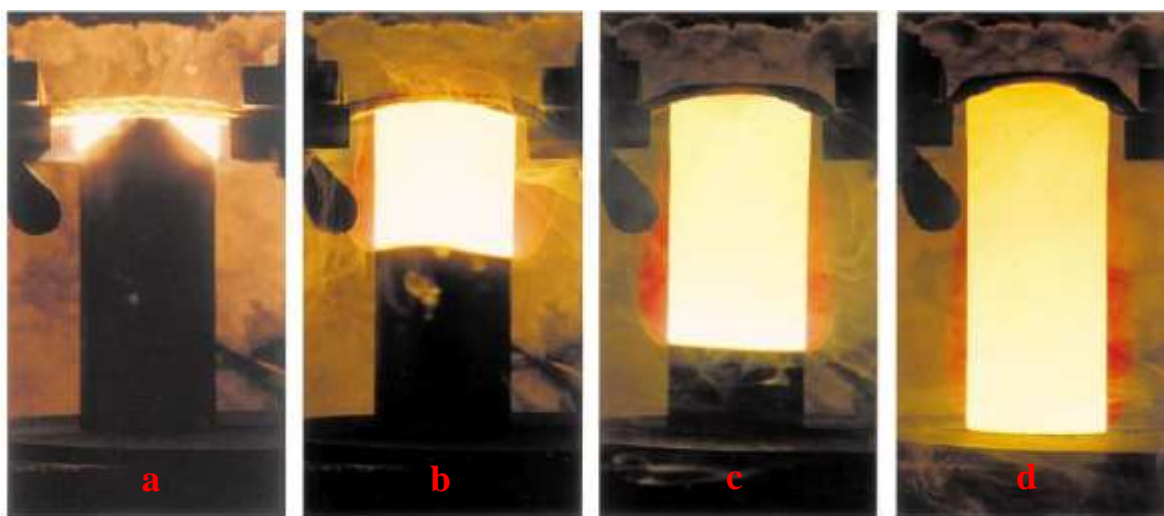
### I.2.2 Relation entre amorçage et mode de combustion

La réaction est normalement lancée de la surface témoin avec un flux de chaleur ou énergie rayonnante (filament en métal réfractaire tel que W ou Ta, rayon laser [13], plaque

de graphite [12]). D'après la référence [19], un fil de tungstène a permis d'atteindre une température de l'ordre de  $2426.85^{\circ}\text{C}$  à partir d'une surface d'ignition de  $1.2\text{ cm}^2$  [19]. Contrairement à la température adiabatique  $T_{ad}$ , la température d'ignition  $T_{ig}$  n'est pas facile à calculer. Elle représente une valeur très complexe strictement liée aux détails du mécanisme de la réaction [13] figure I.8 [20]. On doit noter que la température d'ignition varie considérablement pour la même réaction selon le procédé d'ignition et les conditions d'ignition sont déterminées de manière empirique [13]. L'ignition du processus combustion solide (CS) est obtenue quand une petite mais significative couche de poudre de réactif est chauffée rapidement au-dessus d'une température où le taux de la réaction chimique est suffisamment élevé pour obtenir un dégagement de la chaleur plus important que la dissipation [13].

1) Si le temps de chauffage est considérablement court par rapport au temps de la réaction : des interactions considérables solides -solides peuvent se produire entre les réactifs pendant le chauffage, réduisant la possibilité d'ignition de processus de combustion dû à la présence de la couche isolante à l'interface entre les particules de poudre [13].

2) Si le taux de chauffage est excessivement élevé, seulement la couche située à la surface du compact qui peut être chauffée et aucun processus d'auto propagation n'est observé, en raison du dégagement global limité de la chaleur. Dans ce cas-ci la fusion de quelques domaines de l'échantillon et même la vaporisation des réactifs peuvent être observées sans ignition.



**Figure I. 8** : Synthèse par combustion (a) Ignition de la réaction. (b)-(c)-(d) Propagation du front de combustion [20].

3) Si le taux de chauffage est élevé par rapport au taux de processus chimique, mais il est inférieur à la conductivité thermique de l'échantillon, ce dernier sera donc entièrement chauffé et en même temps. Dans cette situation, le processus chimique va débuter en même temps dans le volume du spécimen. Ce régime est généralement indiqué par combustion de volume [13] ou explosion thermique [21, 22]. La méthode d'élaboration dite explosion thermique est une variante de la SHS [21] et dans ce cas, l'amorçage de la réaction se fait par différentes méthodes suivant les figures I.9.10.11.12.

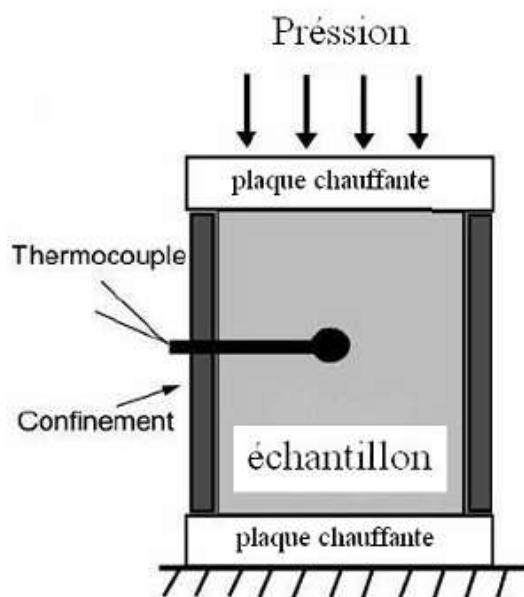


Figure I.9 : Ignition par plaque chauffante [23].

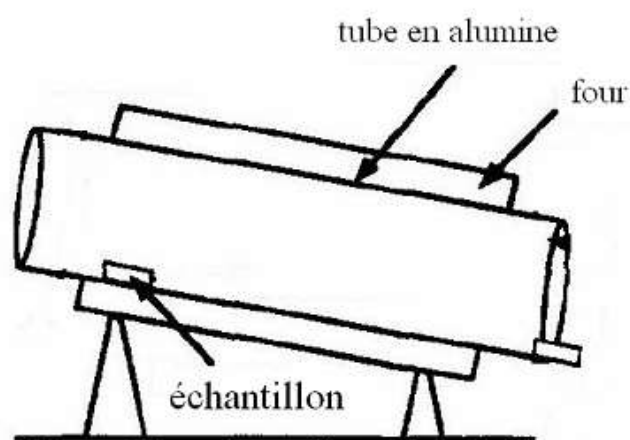


Figure I.10 : Ignition par four [21]

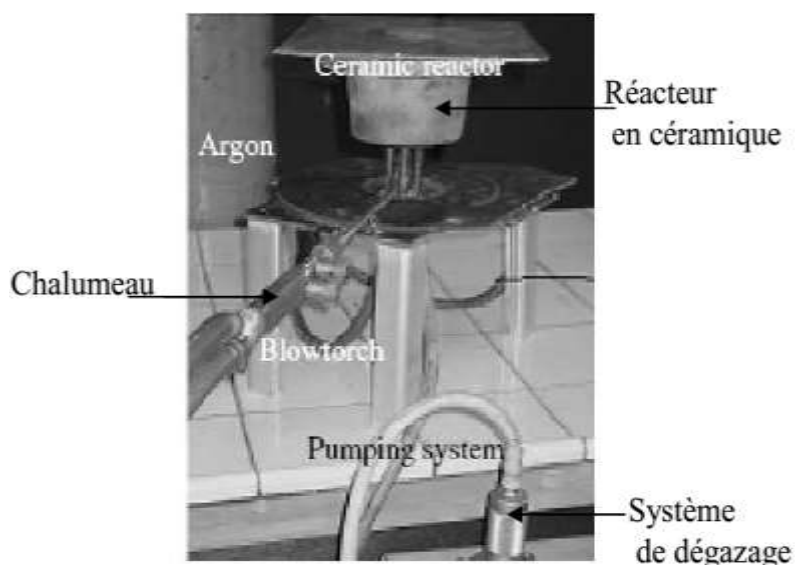
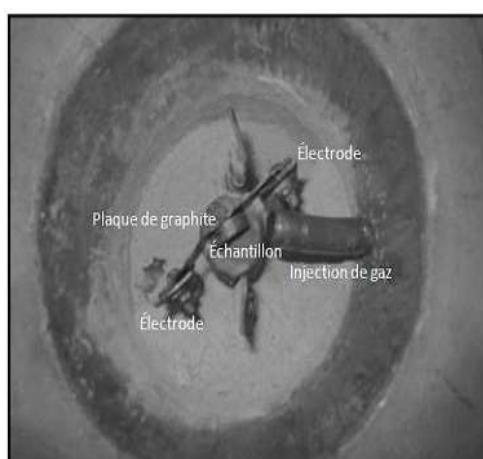
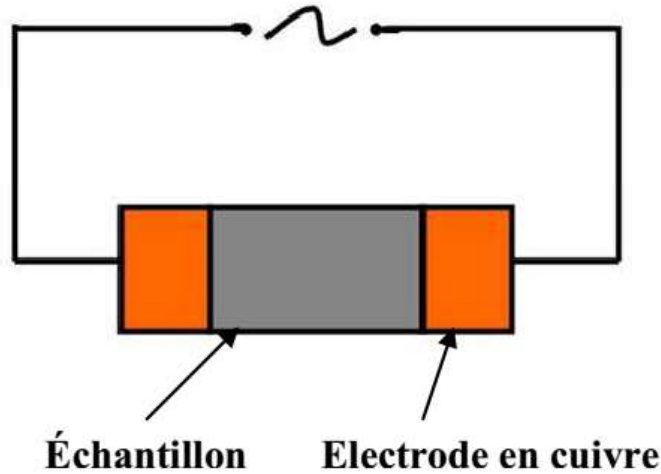


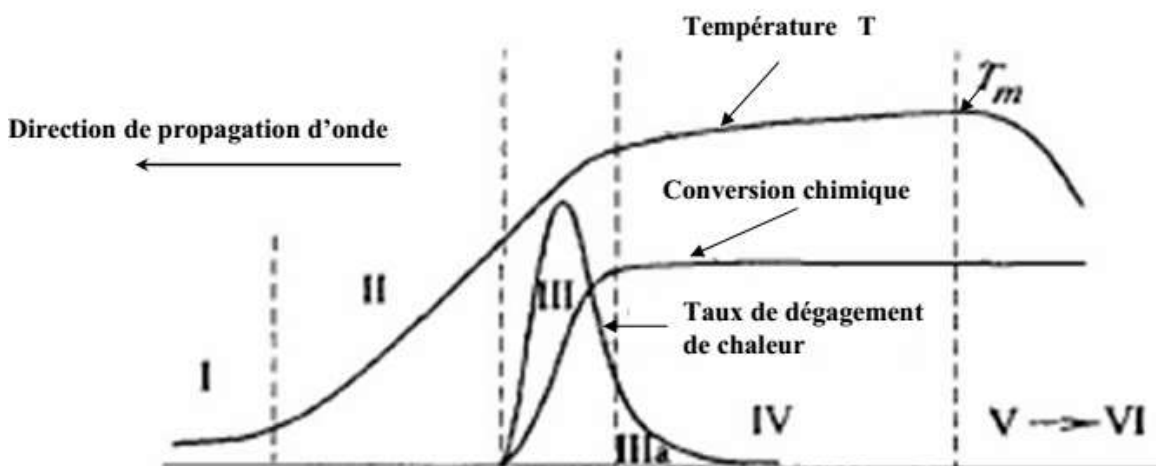
Figure I.11 : Ignition par chalumeau réalisée au laboratoire (LEREC) [24]



*Figure I.12 : Ignition par le passage d'un courant à travers l'échantillon [25].*

### II.2.3 Stades de combustion

Dans la zone de pré flamme, un transfert thermique intense s'effectue, mais la conversion des réactifs ne se produit pas dans cette zone [26]. La zone de la postcombustion est aussi importante que la zone de la conversion chimique (le dégagement de la chaleur). L'ampleur de la conversion chimique à ce stade peut être appréciable. Notons que des transformations de phase et de structure dans les produits de combustion, peuvent se produire également après l'accomplissement des réactions chimiques. Ces processus déterminent la structure des produits et jouent un rôle important dans la formation des propriétés des matériaux synthétisés (figure I.13) [26].



*Figure I. 13 : Méthode SHS : Stades de combustion. I- Réactifs de départ ; II- Zone de pré flamme ; III- Zone de chaleur principale dégagée ; III a- Zone d'après flamme ; IV- Formation de phase et de structure ; V- Refroidissement du produit; VI- Produit de la SHS [26].*

Dans la dernière étape : Le refroidissement des produits de combustion, ne détermine pas seulement la durée du procédé de production mais peut également influencer la structure des échantillons synthétisés. Si le temps de refroidissement est très court (la flamme s'éteint), le produit restera non équilibré (le réseau cristallin n'aura pas le temps de se former). Dans certains cas, le produit peut être tout à fait amorphe [26].

## II.2.4 Technologies SHS

La technologie SHS est un procédé qui permet la production de matériaux solides au moyen des réactions chimiques auto-entretenues [26]. Les technologies SHS possèdent les

caractéristiques spécifiques suivantes [26] :

- la conservation de l'énergie : seule la chaleur de la réaction chimique (au lieu d'une source

externe) fournit l'énergie nécessaire à la synthèse.

- des temps de réaction courts.

- équipement simple : les fours à haute température ne sont pas nécessaires ; une extensibilité

facile : des volumes plus importants fournissent des conditions proches de l'adiabatique, ce qui conduit à un degré de conversion plus élevé.

- produit de haute pureté : les températures élevées purgent les poudres de toute impureté volatile adsorbée ou présente dans les réactifs.

- des conditions de synthèse uniques : les gradients de température élevée, combinés à des vitesses de refroidissement rapides dans l'onde de combustion, peuvent former des microstructures uniques, qui ne peuvent pas être obtenues par des méthodes conventionnelles.

- Température allant jusqu'à : 1500-4000 °C.

- taux de chauffage jusqu'à 106 deg/s.

- épaisseur de la zone réactionnelle : 0.1-5 mm.

- vitesse de propagation : 0.1- 15 cm. s<sup>-1</sup>.

- puissance initiale d'amorçage : 40-500 W.

- Impuretés brûlées : oxygène, azote et organique.

## **I.3 Système Cu-Mg (Cuivre-Magnésium)**

### **I.3 .1 Rappel généralités**

#### **I.3.1.1 Cuivre**

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Le cuivre pur est plutôt mou, malléable, et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche. C'est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages [27].

#### **I.3.1.2 Magnésium**

Le magnésium est l'élément chimique de numéro atomique 12, de symbole Mg. Le magnésium est un métal léger, résistant et très réactif. On le trouve dans la nature, principalement à l'état de carbonate, tels que la magnésite et la dolomite, et de sels solubles. Son oxyde, la magnésie, est la forme la plus commune utilisée. Les usages du magnésium métal sont le moulage, les alliages base-aluminium et la désulfuration de la fonte et de l'acier. La magnésie est principalement utilisée dans les réfractaires, dans les engrais et en chimie [28]. Le tableau I.4 résume les principales caractéristiques du cuivre et du magnésium.

**Tableau I.3.** Quelques caractéristiques Cu et Mg

Propriétés	Élément	
	Cu	Mg
Structure électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup>
Numéro atomique	29	12
Température de fusion (°C)	1 085	650
Masse volumique	8,96 g·cm <sup>-3</sup> à (20 °C)	1,738 g·cm <sup>-3</sup> (20 °C)
Rayon atomique (nm)	0,135	0,150
Structure cristallographique	cubique face centré	Hexagonal compact
Résistivité à 300 K (Ωcm)	17 × 10 <sup>-9</sup>	43 × 10 <sup>-9</sup>
Dureté	3	2,5

### I.4 .3 Diagramme d'équilibre du système binaire Mg-Cu

Le système Mg-Cu a été évalué par nayeb Hachemi et Clark [29] (figure I.14). Cette évaluation est basée sur les travaux de Jones [30], Sederman [31], et Bagnoud et Feschotte [32]. Le diagramme d'équilibre du système Mg-Cu présente deux composés intermétalliques : le composé stœchiométrique Mg<sub>2</sub>Cu, de structure orthorhombique, qui fond de manière congruente à 841K ; et le composé non stœchiométrique MgCu<sub>2</sub> (Fcc), structure de type C15, avec une plage d'homogénéité étroite qui s'étend des deux côtés de la composition stœchiométrique d'environ 64,7 à 69 at.% de Cu (où en stœchiométrie, le composé MgCu<sub>2</sub> fond de manière congruente à 1070 K) ; les phases terminales sont : les deux solutions solides ; la solution solide terminale de Mg (cph), qui a une solubilité limitée de Cu dans Mg; et la solution solide terminale de Cu (fcc), avec une solubilité solide maximale de 6,93 at.% de Mg (93,07 at.% Cu) ; et le liquide (L). Trois réactions eutectiques ont été obtenues comme suit :

- $L \leftrightarrow (Mg) + Mg_2Cu$  : À la composition 14.5 at.% de Cu et à la température de 758K
- $L \leftrightarrow Mg_2Cu + MgCu_2$  : À la composition 42 at% de Cu et à 825K.
- $L \leftrightarrow MgCu_2 + (Cu)$  : à la composition 76.9 at.% de Cu et à 998K.

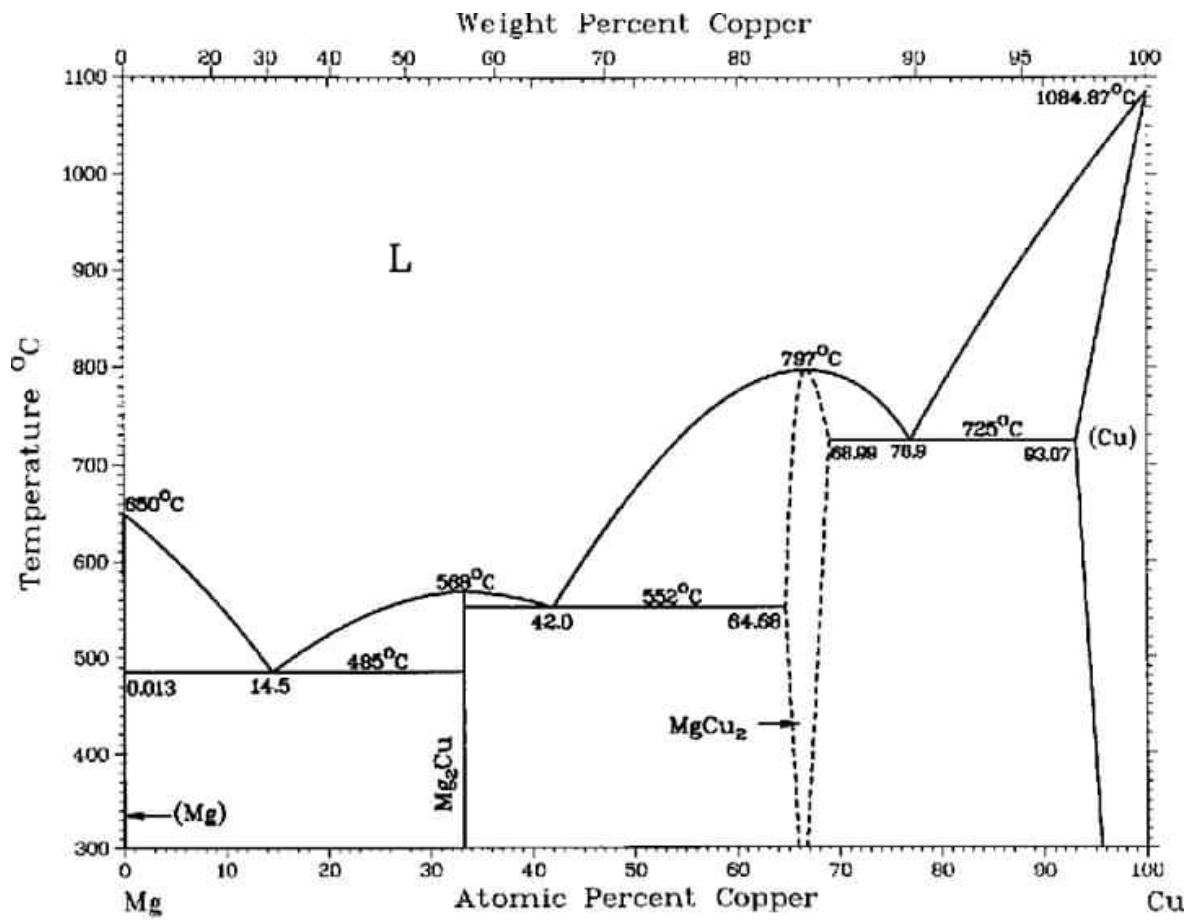
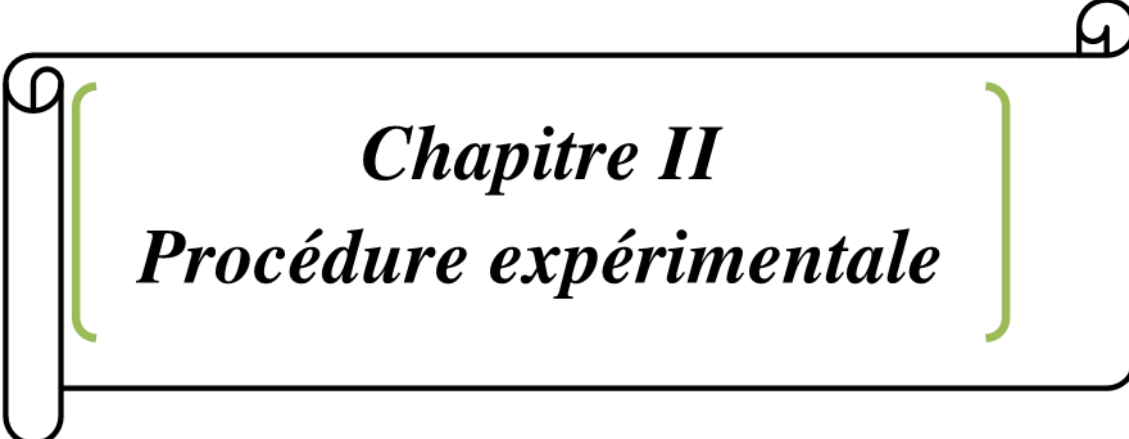


Figure I. 14 : Diagramme de phase Mg-Cu évalué [29].

## **I.4 Conclusion du chapitre**

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une revue bibliographique décrivant un bref survol des généralités sur les composés intermétalliques de type  $AB_n$  ( $n$  varier entre  $n=1$  et  $n=5$ ) employés pour le stockage de l'hydrogène. Concernant la synthèse, nous avons présenté la technique SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) et les mécanismes supposés impliqués dans ce type de processus et enfin sur les propriétés cristallographiques et physiques de la phase  $MgCu_2$ , leurs domaine de formation et aussi les caractéristiques de leurs éléments de base.



*Chapitre II*  
*Procédure expérimentale*

## Chapitre II

# Procédure expérimentale

### Introduction

Dans ce chapitre, nous aborderons tous les détails expérimentaux liés à la préparation des poudres et la synthèse des échantillons par combustion auto-propagée ou SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis). Nous décrivons également la technique de synthèse et de caractérisation utilisées dans l'analyse des produits.

### II.1 Dispositif expérimental

#### II.1.1 Montage SHS

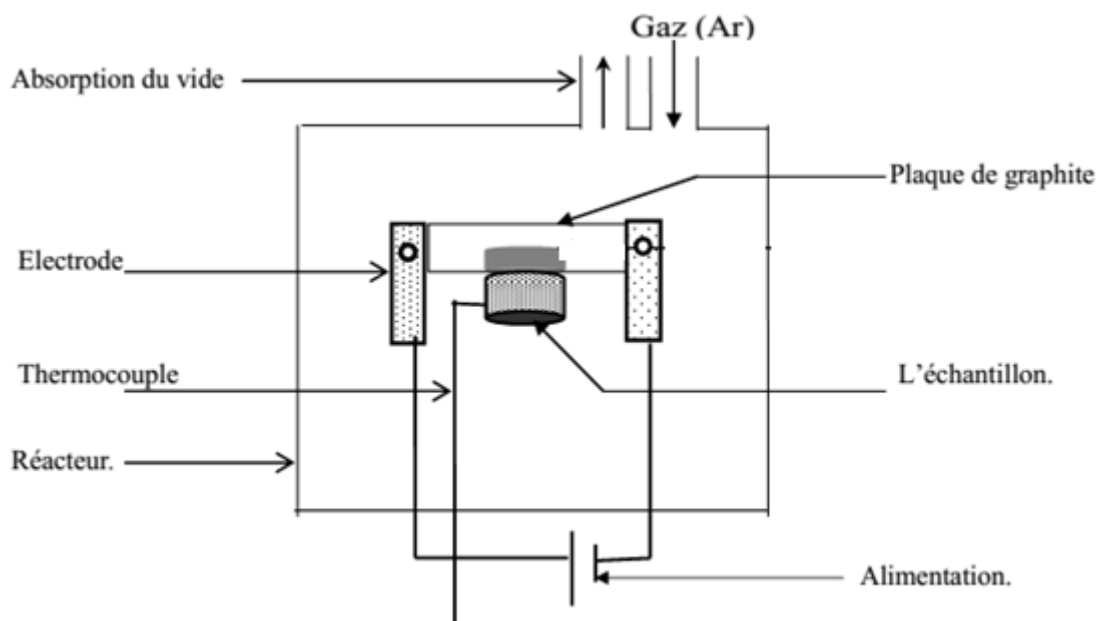
##### II.1.1.1 Introduction

Le procédé SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis), plus connu sous le nom de synthèse par combustion, est caractérisé par une propagation auto-entretenu d'une onde de combustion le long de l'échantillon qui se manifeste par un transfert thermique couche par couche jusqu'à, en principe, la transformation complète des produits de départ.

##### II.1.1.2 Principe

Certaines réactions chimiques entre les solides sont suffisamment exothermiques pour que la chaleur libérée permette à ces réactions de s'entretenir par la propagation rapide d'une onde combustion. Ces réactions propagées sont appelées SHS (figure II .1).

La réaction est initiée en chauffant une petite région de l'extrémité de l'échantillon, la chaleur nécessaire pour démarrer la réaction est relativement faible et peut être fournie par une plaque de graphite. Une fois la réaction amorcée, une chaleur importante chauffe l'intérieur de l'échantillon et fait réagir une autre couche supplémentaire. Cette dernière chauffera une autre couche un peu plus au cœur de l'échantillon et nous avons donc une onde de chaleur parallèle à l'onde de réaction chimique, qui va se propager tout au long de l'échantillon jusqu'à transformation complète des réactifs [33-35].



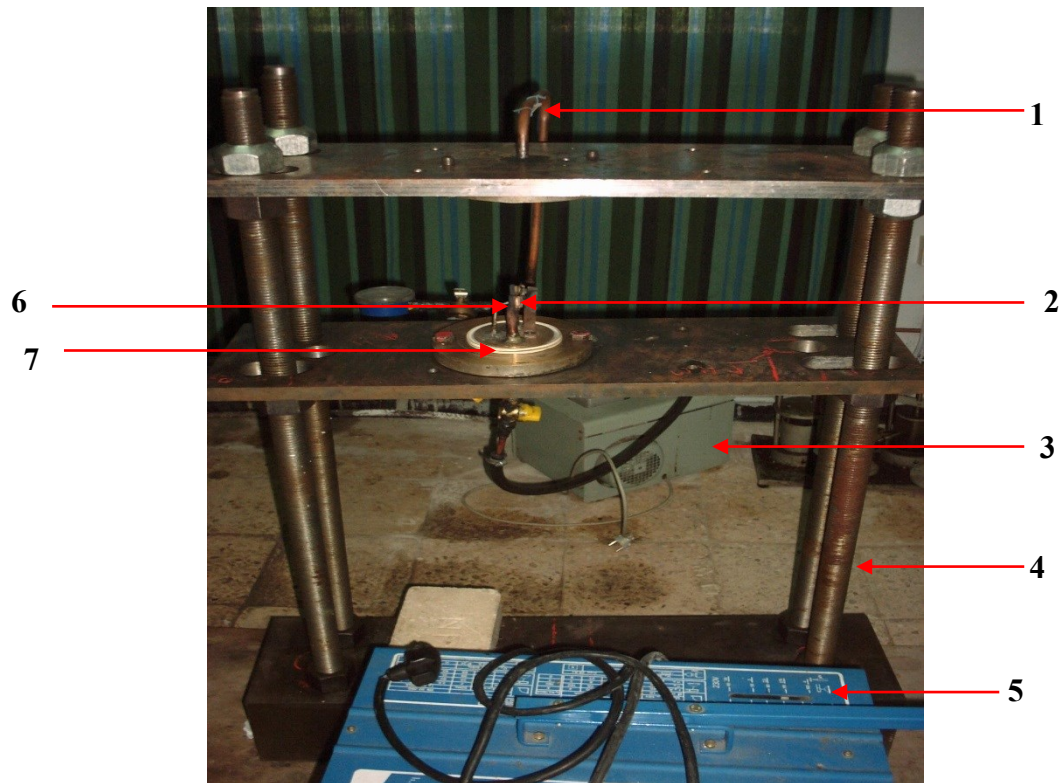
**Figure II .1 :** Chambre de combustion d'un réacteur SHS à pression constante.

### II.1.1.3 Montage de la SHS

La figure II .2 montre le montage de la SHS (Self-propagating High- temperature Synthesis), les éléments de ce dispositif sont représentés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1 :** Composants du montage SHS

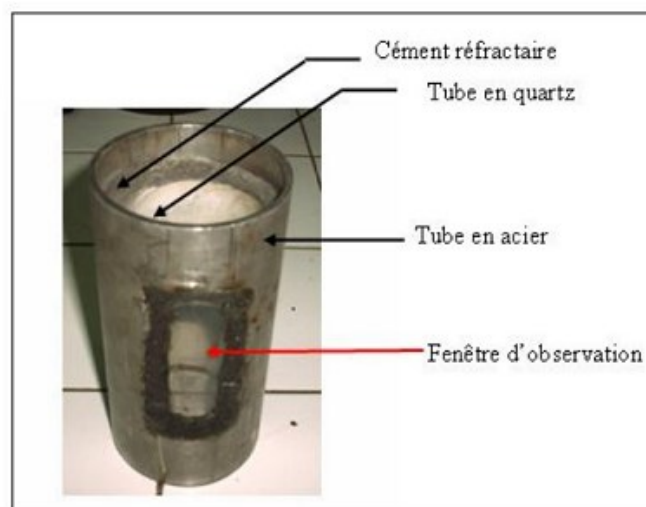
Numéro	Composant
1	Tube pour pompe
2	Porte échantillon
3	Pompe à vide
4	Tige de fixation filetée
5	Générateur de courant
6	Electrode
7	Joint



**Figure II.2 :** Montage SHS (image réelle)

Le dispositif SHS contient les parties suivantes :

- Une pompe à vide.
- Une chambre de réaction en acier inoxydable réfractaire et un tube de quartz pour assurer l'isolation thermique et éviter qu'une explosion ne se produise pendant la combustion (figure II.3). La chambre contient un hublot pour observer l'amorçage et la combustion.



**Figure II.3:** chambre de réaction

- Un système d'amorçage composé d'une plaque de graphite connectée à deux électrodes branchées à un générateur de courant (figure II.4).
- Le porte échantillon : un fil de tungstène ou une plaque céramique.



*Figure II.4 : Système d'amorçage*

#### **II.1.1.4 les avantages de la méthode SHS**

Cette méthode puissante présente plusieurs avantages pratiques et économiques, suffisants pour supplanter les procédés conventionnels : temps d'élaboration très court, grande pureté, basse consommation d'énergie et un équipement réduit. L'énergie dégagée est suffisante pour que la réaction s'auto entretient jusqu'à la transformation totale des réactifs [36-39]. Les avantages de la méthode SHS sont représentés dans le tableau II.2.

**Tableau II-2 : Quelques caractéristiques et avantages de la méthode SHS**

Température jusqu'à	1500C° à 4000C°
Taux de chauffage (vitesse)	Plus que 10 <sup>6</sup> deg/s
Gradient de température jusqu'à	Plus de 10 <sup>7</sup>
Epaisseur de la zone réactionnelle	0.1-5 mm
Vitesse de propagation	0.1-15 cm/s
Puissance initiale d'amorçage	40-420w
Durée de l'impulsion d'amorçage	0.05-10s
Impuretés brûlées	Azote-Oxygène-Organique

## II.1.2 Elaboration des échantillons

### II.1.2.1 Caractéristiques des réactifs de départ

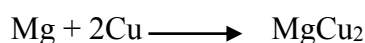
Les poudres : magnésium et cuivre ont été choisies pour leurs faibles granulométries et leurs grandes puretés. Ce choix a été fait afin d'assurer une bonne réactivité des poudres. Les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II-3.

**Tableau II-3 : Caractéristiques des poudres de départ.**

Elément	Taille des particules	Pureté%	Forme	Référence et caractéristiques
Mg	< 50 µm	99.98	Poudre	ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co. USA.
Cu	< 45 µm	99.84	Poudre	ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Co. USA.

### II.1.2.2 Préparation de la poudre Mg+2Cu :

En utilisant les éléments comme réactifs de départ, la synthèse de la phase MgCu<sub>2</sub> s'effectue à partir de la stœchiométrie suivante :



La pesée des poudres a été effectuée selon la stœchiométrie précédente avec une précision de  $10^{-4}$  g en utilisant une balance électronique de type OHAUS (modèle Analytical Plus) (figureII.5).



*Figure II.5 : balance*

### II.1.2.3. Mélange-Broyage

Les poudres ont été broyées et homogénéisées en utilisant une vitesse de rotation (300 trs/min) dans une jarre en agate sous argon. Le broyage est réalisé on se servant d'une Pulverizette 6 Fritsch (figure II-6). Cette opération est effectuée en alternance 30 minutes de broyage et 15minutes de pause afin d'éviter l'échauffement.



*Figure II.6 : Pulvérisette 6*

### II.1.2.4. Compaction

Les poudres sont compactées uni axialement à froid dans une presse de marque Specac Pastilleuse de laboratoire GS25011. Sa capacité maximale est de 25 tonnes. La matrice utilisée est cylindrique avec un contre poinçon et un poinçon en acier inoxydable (figure II-7). L'ensemble est placé dans la presse uni axiale où se fait la compaction en exerçant un effort sur le poinçon supérieur. La densité en cru a été déterminée selon la relation  $d=m/v$  où  $m$  est la masse de l'échantillon et  $v$  est son volume. Les échantillons obtenus sont cylindriques de 20 mm de diamètre et d'environ 2 mm de hauteur et sont densifiés à 80 % (figure II. 8). Les caractéristiques des échantillons avant la réaction SHS sont montrées dans le tableau II- 4.



*Figure II.7: Pressage uniaxial à froid avec la matrice cylindrique*



*Figure II.8: Echantillon cru après pressage uniaxial.*

**Tableau II-4 :** Les caractéristiques des échantillons avant la réaction SHS

N°	Masse (g)	Broyage(h)	Pression (ton)	h (mm)	Φ (mm)
1	3	1h	10	2,12	20,18
2	3	1h	9	2,16	20,08
3	3	1h	8	2,19	20,13
4	3	1h	7	2,16	20,15

### II.1.2.5 Synthèse par combustion (SHS)

Les échantillons de  $MgCu_2$  ont été synthétisés sous un vide primaire par une pomme rotative de (21 psi) pendant 30min, après en introduire le sous flux d'argon à une pression de 1,5 bar pendant 10 min avec une vitesse de refroidissement naturellement dans le réacteur (sous flux d'argon 1,5 bar).les paramètres expérimentaux de la réaction SHS sont représentés dans le tableau II-5.

**Tableau II-5 :** Paramètres expérimentaux de la SHS

N°	La distance entre le graphite et l'échantillon (mm)	Temps d'ignitions (s)	Intensité d'ignition (A)	Temps de réaction (s)
1	2	Très rapide	60	immédiat
2	2	/	60	/
3	2	/	60	/
4	2	/	60	/

### II.1.2.6. Polissage

Le polissage est une composante de la finition des pièces métalliques mécaniques ou de décoration par laquelle on s'attache non seulement à respecter les côtes imposées, mais en plus à obtenir un bel aspect, un fini ou un état de surface de haute qualité. En effet, pour pouvoir observer les détails microscopiques, de la structure, il faut éliminer les rayures. Cette opération est effectuée par Polisseuse manuelle Ø 200 à 250 mm de marque MECAPOL P 230 avec une vitesse variable 20 à 600 trs/min (figure II.9).



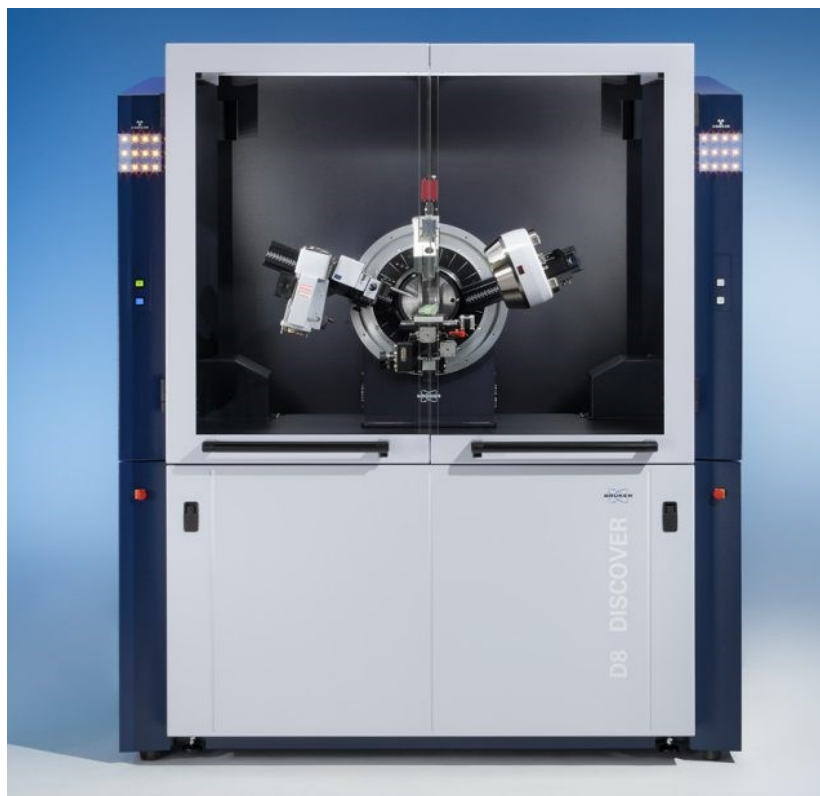
*Figure II.9: polissage MECAPOL P 230*

## **II.2. Les techniques de caractérisations**

### **II.2.1 Etude structurale par diffractomètre des rayons X (DRX)**

La diffraction de rayons x est une technique simple, facile à mettre en œuvre et non destructive ; elle est largement utilisée pour l'étude microstructurale des poudres obtenues par broyage haute énergie. L'application classique de la diffraction de rayons X ne requiert que la mesure des distances inter-réticulaires et des intensités relatives. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller.

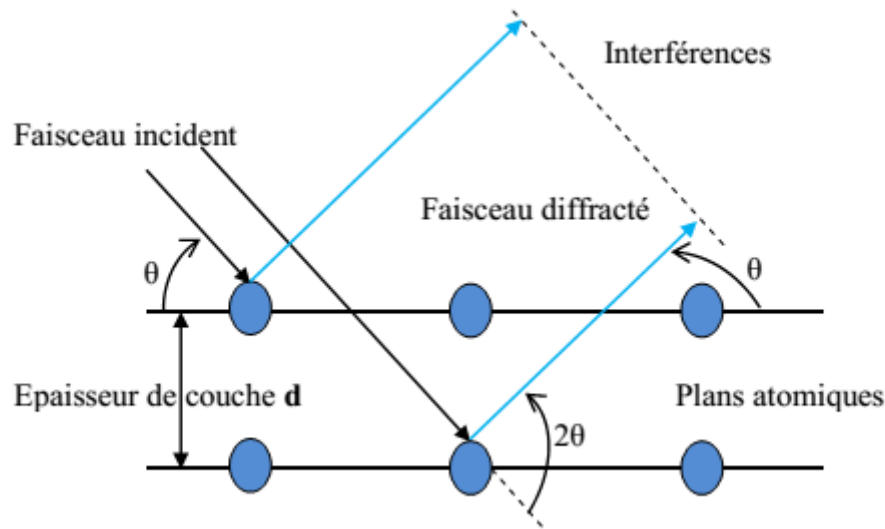
Le diffractomètre utilisé au cours de ce travail est de de type Bruker D8 Advance (figure. II.10) existant au Centre De Recherche En Technologies Industrielles -CRTI- Pôle de Chéraga Alger.



*Figure II.10 : Diffractomètre Bruker D8 Advance.*

### **II. 2. 1.1. Principe de diffraction des rayons X**

La technique de diffraction des rayons X est un processus principal pour caractériser les matériaux. Elle donne des renseignements sur l'état de cristallisation, l'orientation préférentielle, les paramètres de maille et sur l'existence des contraintes (tension ou compression). Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source, avec l'échantillon à analyser. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . L'identification des phases cristallines par diffraction rayons X est rendue possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilement. Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier (figure II.11).



**Figure II.11.** Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée, de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , responsable de la diffraction sous l'angle  $\theta$  et vérifiant la loi de Bragg [40,41] :

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Où ;

$\lambda$  (nm) : longueur d'onde monochromatique

$n$  : ordre de diffraction ;

$d_{hkl}$  (nm) : distance inter réticulaire des plans ;

$h, k, l$  : sont les indices de Miller

$\theta$  (°) : angle de diffraction.

L'identification des phases se fait par comparaison des spectres expérimentaux de diffraction RX et les spectres théoriques (fichiers ASTM). Cette comparaison permet d'indexer les différentes raies de diffraction obtenues.

## II.2.2 Microscope électrique à balayage (MEB)

### II.2.2.1. Etude microstructurale par microscope électronique à balayage

Les échantillons d'alliages élaborés, ont été caractérisés par un microscope électronique à balayage MEB (Scanning Electron Microscopy, SEM en anglais) de type Quanta 250– FEI (figure II. 12) équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) disponible au niveau du laboratoire de génie des matériaux de l'école

nationale supérieure des mines et de la métallurgie Annaba. L'observation des échantillons nous a permis d'avoir des informations sur la morphologie (forme, taille). Ce microscope comme le montre la figure II. 12, est essentiellement constitué : d'un canon à électrons, un système de lentilles, un système de pompage, des détecteurs et un platine porte-objet.



*Figure II. 12. Microscopie électronique à balayage MEB de type Quanta 250– FEI équipé d'un détecteur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).*

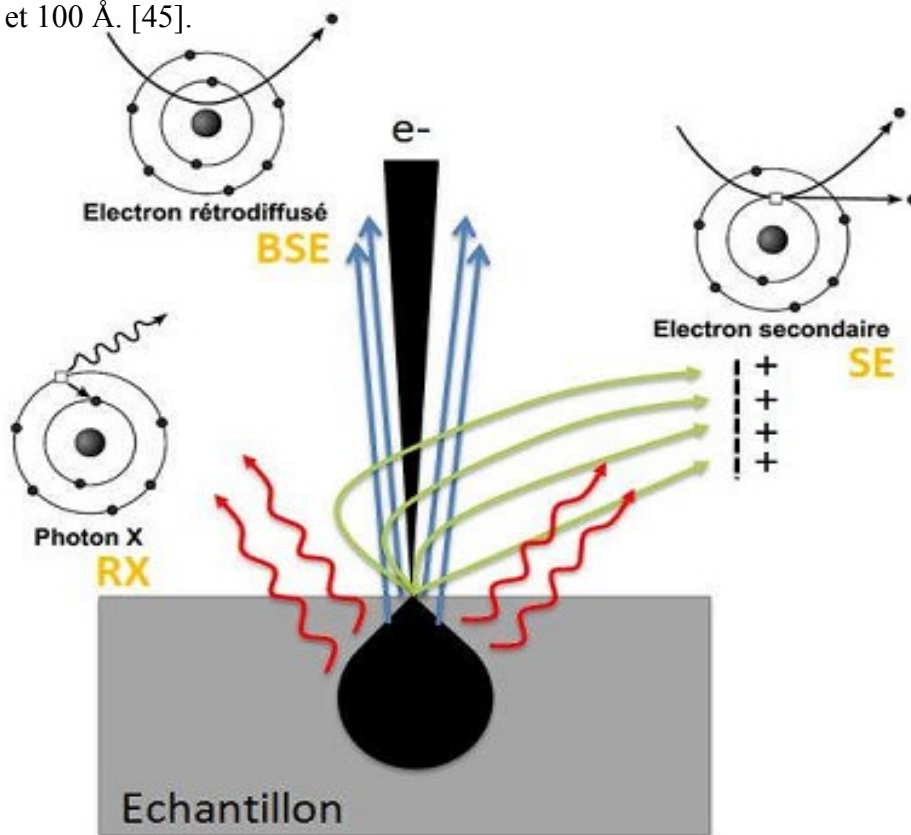
### **II.2.2.2.Principe de fonctionnement**

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par des lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [42,43]. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau incident d'électrons et l'échantillon sont : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (Voir la figure. II. 13).

Dans le MEB, l'échantillon est soumis à un faisceau primaire d'électrons délivrés par un canon thermoélectronique d'énergie de quelques dizaines de KeV. Suivant le système de détection disponible, l'image est réalisée soit avec des électrons secondaires, auquel cas le

contraste obtenu sera de nature morphologique, soit avec des électrons rétrodiffusés et le contraste sera alors associé à la nature chimique du matériau analysé [44].

En plus des fonctions d'observation, en général, la microscopie électronique à balayage est équipée d'un spectromètre à rayon d'énergie dispersive (EDX). Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'ondes  $\lambda$  comprises entre 0.1 et 100 Å. [45].



*Figure II. 13. Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon.*

### II.2.2.3. Types d'interactions électron-matière

#### II.2.2.3.1. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par des chocs inélastiques (avec perte d'énergie) entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon (figure II. 14 a) [45]. Ils ont une énergie inférieure à 50 eV et proviennent d'une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Ces

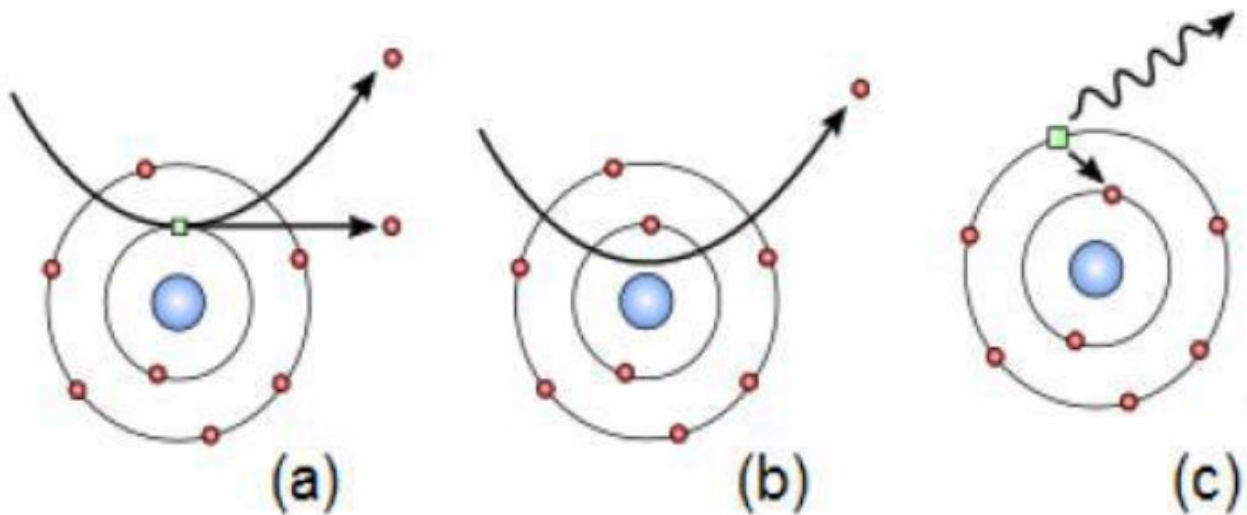
électrons fournissent une information sur la topographie de l'échantillon. La détection de ces électrons permet d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu de renseignements sur le contraste de phase [46].

#### **II.2.2.3.2. Les électrons rétrodiffusés**

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre les électrons incidents et les noyaux d'atomes de l'échantillon (figure II. 14 b). Il ressort sans perte d'énergie, c'est un processus d'interaction élastique. Leur énergie est beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires et allant jusqu'à 30 KeV. En outre, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes composant l'échantillon. Les atomes les plus légers (ceux ayant un nombre faible de protons) réémettront moins d'électrons que les atomes plus lourds. Cette caractéristique permettra une analyse qualitative d'un échantillon en électrons rétrodiffusés [46].

#### **II.2.2.3.2. Les rayons X**

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne proche de noyau, il est remplacé par un électron d'une couche supérieure, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune (figure II. 14. c). Ce remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'étude de ces rayons suivant leurs énergies (EDX, Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ou leurs longueurs d'onde (WDX, Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy) permet d'obtenir des informations quantitatives de la composition chimique de l'échantillon [46].

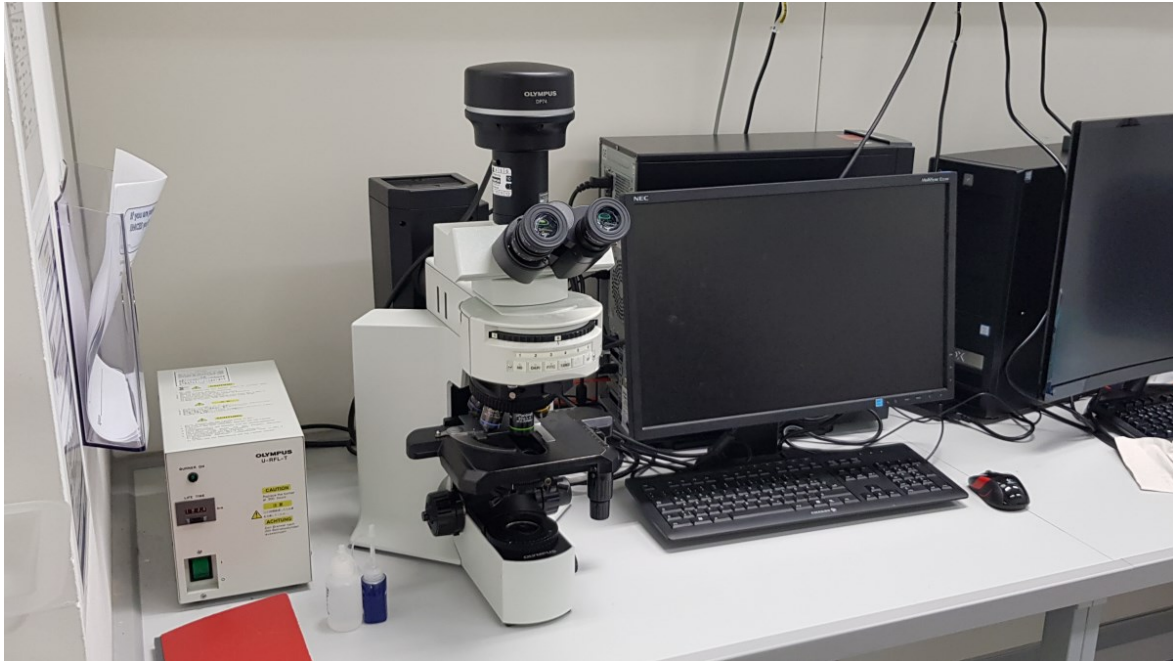


*Figure II. 14. (a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) rayon X.*

### II.2.3. Microscope optique

Avec un instrument réglé correctement, le microscope optique permet un examen des structures métallographiques. Pour chaque opération, la surface à examiner subit au préalable une préparation par polissage et, le plus souvent, par attaque chimique.

Le microscope optique permet la mise évidence des joints de grains, de la taille des grains, des macles de recuit... dans notre étude le microscope fonctionnent en lumière polarisée et il est lié à un ordinateur accompagné d'une carte mémoire (figure II.15). Ceci nous a permis de faire des photos de la surface des échantillons de  $\text{MgCu}_2$  (études réalisées au laboratoire LEREC l'appareil utilisé est un microscope à double faisceau).

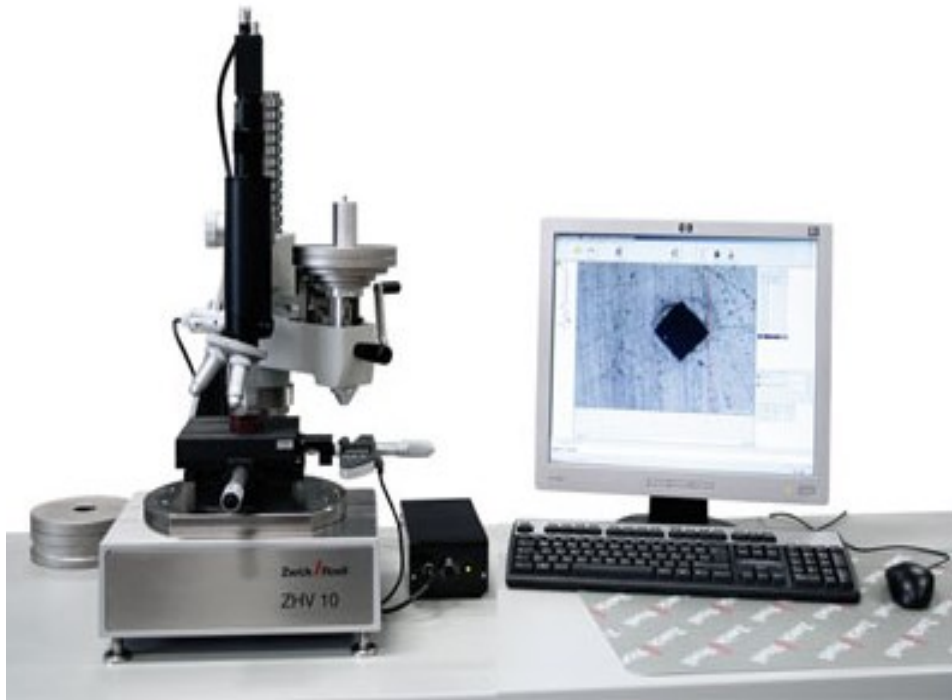


*Figure II.15 : Photo du microscope optique Olympus BX51*

#### **II.2.4. Essais de dureté**

Il s'agit des essais les plus couramment pratiqués. Le principe est toujours identique : un pénétrateur indéformable laisse une empreinte dans le matériau à tester. On mesure les dimensions de l'empreinte et on en déduit la dureté. Dans une première approche, on peut relier de manière assez simple la limite d'élasticité  $R_e$  avec la surface de l'empreinte : plus l'objet pénétrant s'enfonce, plus la surface  $S$  de pression s'agrandit, donc la force  $F$  étant constante, plus la contrainte diminue. Lorsque la contrainte n'est plus suffisante pour déformer plastiquement le solide à tester, l'objet pénétrant s'arrête, et on a donc : la dureté c'est un moyen de contrôle non destructif, utilisé en contrôle final car il est possible d'obtenir, à partir d'un indice de dureté, une bonne approximation de la résistance à la traction.

Les mesures obtenues ce fait à différent charge par la machine à Duromètre Vickers/Zwick/ZHV 10(ALFAPIPE EL HADJAR) par l'indice HV qui signifie de dureté Vickers (figure II. 16) pilotée par un ordinateur PC avec exploitation automatique dans le logiciel d'essais testXpert V7.01 qui se distingue notamment par sa simplicité d'usage et son adaptabilité aux conditions d'essais les plus variées. Des poids allant de 0.2 à 10 kg (ou jusqu'à 30 kg) et objectifs interchangeables selon agrandissements et plages d'images sont proposés pour les deux versions. L'incertitude qui en résulte, pour la gamme de duretés mesurées, est alors de  $\pm 5 H_v$ .



**Figure II. 16:** Duromètre Vickers Zwick/ZHV10

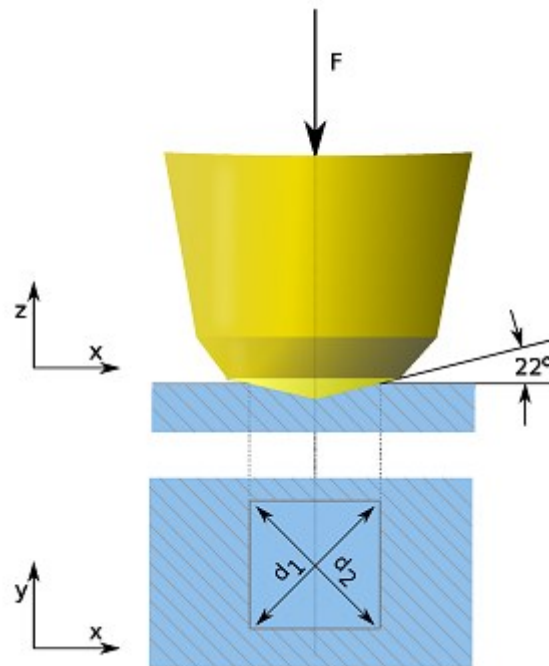
Le principe de mesure de la dureté Vickers (figure II. 17) se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à  $136^\circ$ . L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur  $d$  en effectuant la moyenne de  $d_1$  et  $d_2$ . C'est ( $d$ ) qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées.

La dureté Vickers HV est le quotient de la charge d'essai  $F$  par l'aire de l'empreinte de diagonale moyenne  $d$ , c'est-à-dire :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2}$$

- $H_v$  : dureté Vickers
- $d_1$  et  $d_2$  : mesure de l'empreinte réalisée à  $90^\circ$  (2 diagonales du carré de l'empreinte) (mm)
- $F$  : charge d'essai (N)

- $g$  : accélération de la pesanteur



**Figure II. 17:** Principe de la mesure de dureté par la méthode Vickers

### **II.3 Conclusion du chapitre**

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail la méthode de l'élaboration des échantillons  $\text{MgCu}_2$  à l'aide du procédé SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis). Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX et la microscopie optique (MO). Les essais mécaniques sont ensuite présentés, le processus Vickers HV est utilisé notamment de mesurer de la dureté.

Les résultats obtenus de cette étude sont présentés dans le troisième chapitre.

A decorative horizontal scroll graphic with a black outline and a light green shadow. The scroll is unrolled in the middle, with the top and bottom edges curving upwards at the ends. The text is centered within the unrolled portion.

***Chapitre III***  
***Résultats et Discussions***

## Chapitre III

# Résultats et Discussions

### Introduction

Comme nous l'avons cité dans le chapitre précédent, nous avons utilisé une techniques d'élaboration plus connu sous le nom de synthèse par combustion SHS (Self-propagating High- temperature Synthesis), ou le matériau  $MgCu_2$ , est chauffé a une petite région de l'extrémité, une fois la réaction amorcée une chaleur importante, chauffe l'intérieur de l'échantillon.

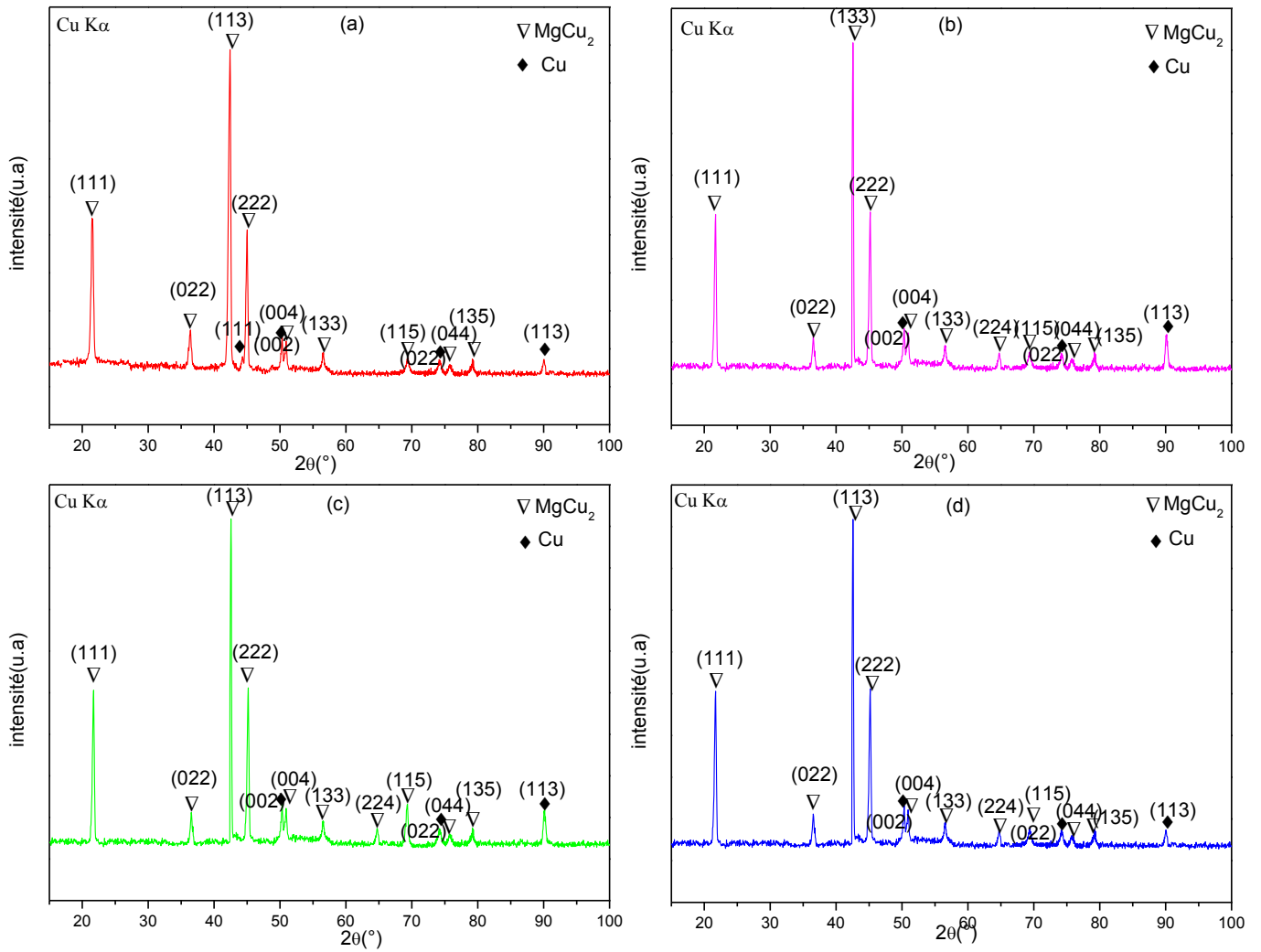
Dans ce chapitre nous présenterons et discuterons les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation.

### III .1 Etude structurale par diffraction des rayons-X

La figure III.1 présente les résultats de l'analyse par diffraction de rayons X réalisée sur les échantillons des produits obtenus par SHS (Self-propagating High- temperature Synthesis) pressés : (a) 7 (tonne), (b) 8 (tonne), (c)9 (tonne) (d) 10 (tonne). Nous avons amorcé par une plaque de graphite tous les échantillons en utilisant une intensité de courant de 100 ampères. Les quatre spectres montrent la coexistence des deux phases  $MgCu_2$  et Cu. L'indexation des pics de diffractions ont été faite à l'aide du logiciel X'Pert HighScore qui contient une base de données correspondante aux cartes JCPDS des différents matériaux existants.

On remarque, clairement, d'après la figure III.1 et la comparaison entre les spectres de DRX de (a), (b), (c) et (d) montrent que la cristallinité de la phase  $MgCu_2$  qu'avec l'augmentation de pressage est plus intenses et avec une prédominance que ceux de Cu, Ce qui démontre que la réaction entre les éléments Mg, Cu est presque complète.

On peut observer l'absence d'un petit pic caractéristique de la phase  $MgCu_2$  qui correspond la raie (224) pour l'échantillon synthétisé par SHS est pressé à 7 tonne (figure III.1.a) qui expliquer que Mg et Cu non réagis convenablement. Par conséquent, l'apparition ce pic pour des échantillons pressé à 8 tonne, 9 tonne et 10 tonne.



**Figure III. 1 :** Diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage Mg-Cu synthétisé par SHS à différente charge de pressage : (a) 7 tonne, (b) 8 tonne, (c) 9 tonne (d) 10 tonne.

### II.1.1. Détermination des paramètres cristallins

Pour chaque type de structure cristalline la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille moyens. Par exemple, le paramètre de maille des matériaux déstructure cubique est relié aux indices (h, k, l) et à la position des pics  $d_{h,k,l}$  par la relation suivante[37]:

$$\mathbf{a} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{II.1}$$

a : est le paramètre de maille.

(hkl) : les indices de Miller pour le plan considéré.

Plan hkl	$2\theta_{hkl}$	$d_{hkl}$	a (Å°)	a moy (Å°)
(111)	21,64	4,10144	7,09549	7,06814
(022)	36,36	2,46867	6,98245	
(113)	42,42	2,12874	7,06023	
(222)	44,96	2,01413	6,97715	
(004)	50,91	1,79202	7,16808	
(133)	56,65	1,6232	7,07536	
(115)	69,41	1,3529	7,02987	
(044)	75,84	1,25316	7,08894	
(135)	79,37	1,20616	7,13573	

**Tableau III.1** : Paramètres cristallins du composé obtenu par SHS de structure  $MgCu_2(C15)$  pressé à 7 tonne

Ces résultats sont bon accord avec la littérature pour notre phase  $MgCu_2(C15)$  pressé à 7 tonne et produit par SHS.

### III.1.2 Détermination de la taille des grains

La taille des grains a pu être estimée à partir des largeurs à mi-hauteur et de la relation de deby Scherrer. Il est possible, en utilisant le diagramme de diffraction des rayons-X de relier l'élargissement à mi-hauteur des raies à la taille moyenne des cristallites par la relation suivante :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{III.2})$$

D: taille moyenne de cristallites.

$\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X.

$\theta$ : Angle de diffraction.

K: constante (K=0.9).

$\beta$ : est la largeur à mi-hauteur.

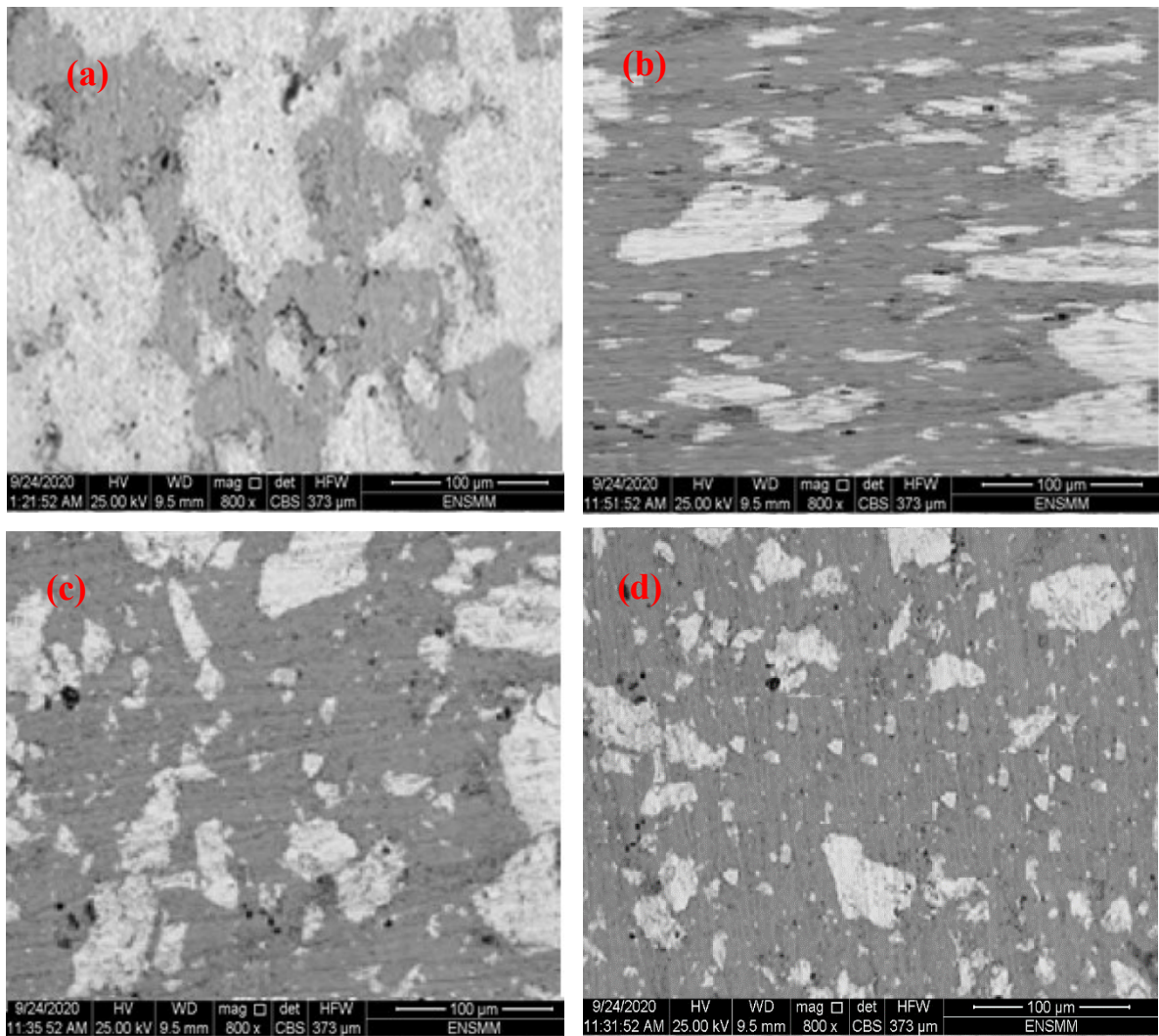
Plan hkl	Taille des grains (nm)	Taille moyenne des grains (nm)
(111)	47.15	45.52
(022)	40.09	
(113)	50.28	
(222)	45.85	
(004)	40.34	
(133)	57.45	
(115)	38.33	
(044)	43.00	
(135)	47.21	

**Tableau III.2 :** Taille des grains de chaque pic du composé obtenu par SHS de structure  $MgCu_2(C15)$  pressé à 7 tonne

### III.2. Analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB)

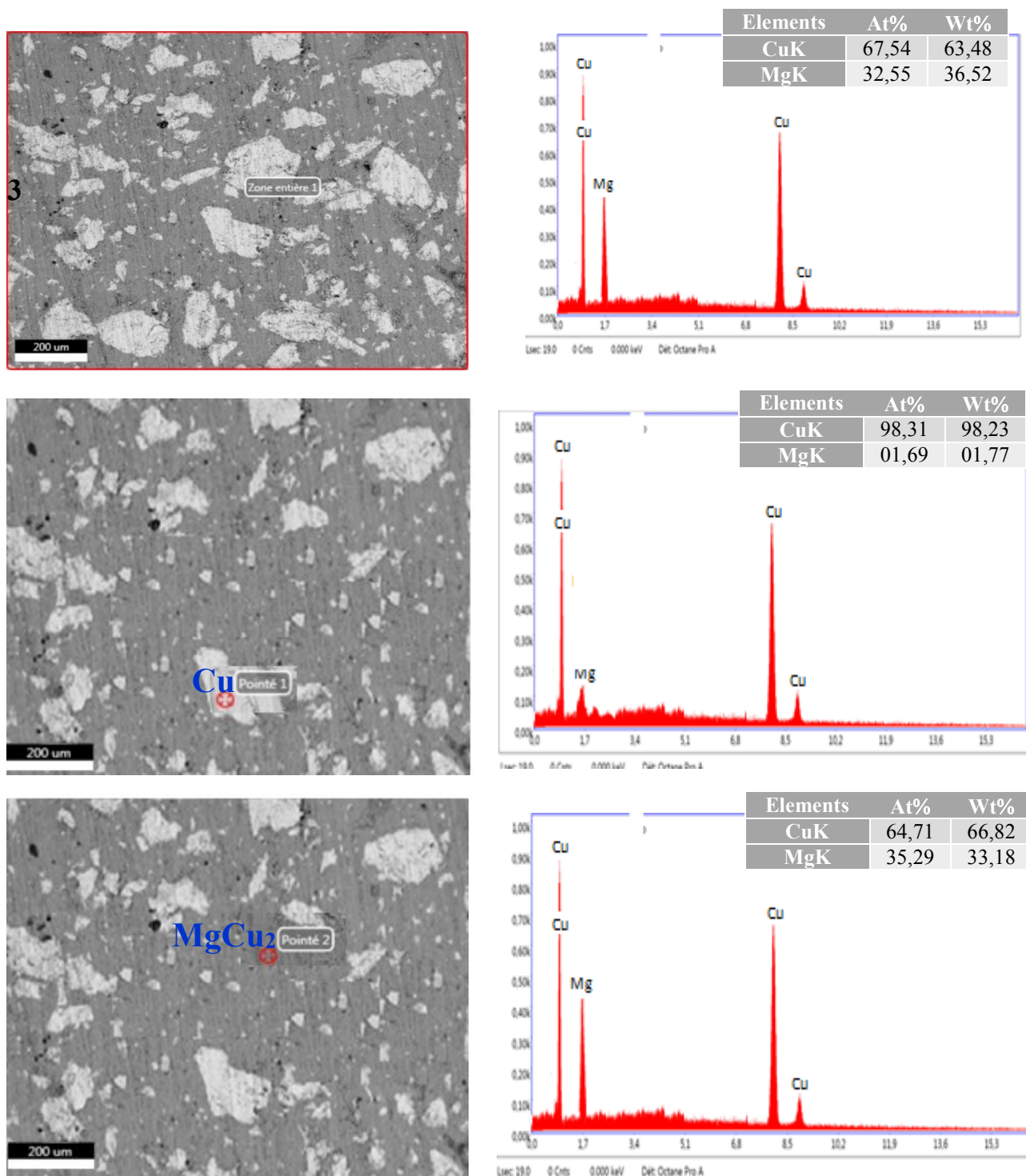
La figure III. 2 représente les micrographies obtenues par la microscopie électronique à balayage d'un alliage binaire Mg-Cu de composition Cu-33.33%atm. Mg produits par la technique SHS à différent chargé de pressage, 7tonne, 8 tonne , 9 tonne et 10 tonne.

Les micrographies (a) , (b), (c) et (d) de la figure III.2 révèlent également la présence des deux phases la phase intermétallique  $MgCu_2$  et Cu. La phase intermétallique  $MgCu_2$  subit une forte croissance des grains et forme finalement de grosses particules de couleur gris foncée à partir de 8 tonne de pressage, par contre pour le pressage de 7 tonne la phase intermétallique est prédominante équivalente. Les grains de la phase Cu considérés comme impuretés, semblent plus claire, en raison que la réaction entre Cu et Mg n'a pas réagi complètement [47]. Ces résultats sont en accord avec les caractérisations par DRX.



**Figure III. 2 :** Images MEB du composé produit par SHS à différentes charges de compaction (a) 7 tonne , (b) 8 tonne , (c) 9 tonne et (d) 10 tonne

La figure III.3 présente Les images MEB et les spectres de microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) pour les domaines Zone entière1, Pointe1 et Pointe2, réalisé sur le produit obtenu par la technique SHS à 10 tonne de pressage.



**Figure III. 3 :** Images MEB et diagramme EDX du composé obtenu par SHS à 10 tonne de pressage. Les indices de domaine est Zone entière1, Pointe1 et Pointe2 dans les images MEB correspondent respectivement à l'alliage Mg-Cu, Cu et la phase  $MgCu_2$ .

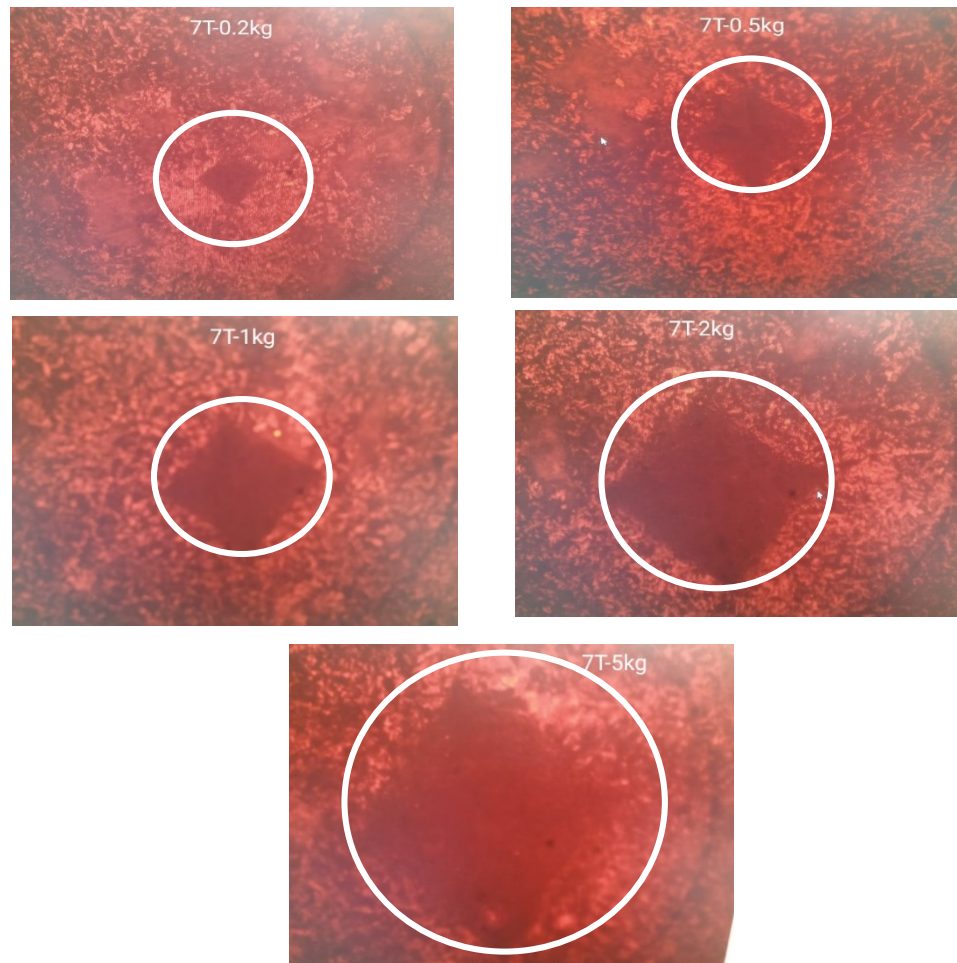
L'analyse EDS dans la Zone entière1, nous donne une répartition massique de 32% de Mg et 68% de Cu, avoisinant une répartition atomique de l'ordre de 36% Mg et 64% Cu. Ces

résultats sont analogues au % atomique de notre alliage Cu 66.66%-Mg 33.33%. Par contre l'analyse EDS d'une pointe 1 de la région grise claire caractéristique de la phase Cu donne en % atomique : 98% Cu et 2% Mg , en raison d'une plus faible teneur en Mg, et sont présentes en plus petites quantités [48-51]. Aussi, les résultats d'analyse EDS d'une pointe 2 de la région grise foncée qui sont en % atomique de l'ordre de 32% Mg et 68% Cu reflète parfaitement la phase  $MgCu_2$ . Ces Résultats en concordance avec les mesures effectuées par rayons X concernant la formation totale de chaque composé au cours de la réaction de frittage. Il est très important de noter aussi qu'aucun pic supplémentaire n'a été observé dans les spectres EDX. Ceci indique l'absence des impuretés et que la contamination par le processus de frittage et de l'atmosphère sont non mesurable.

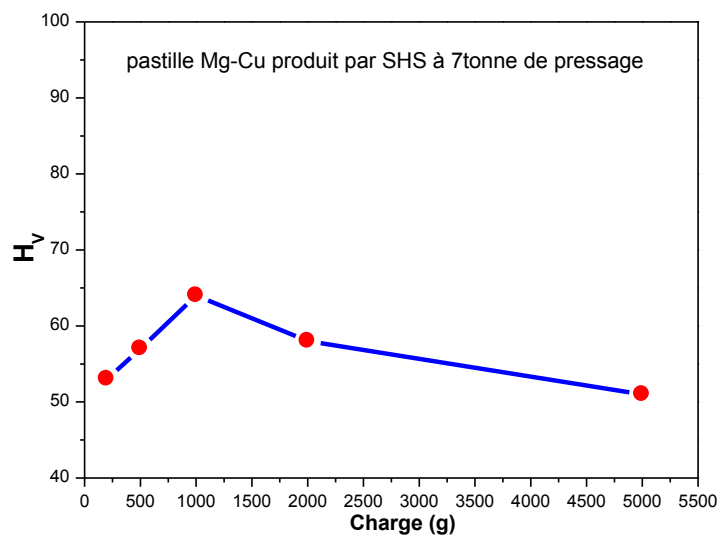
### **III.3 Propriétés mécaniques**

#### **III.3.1 Essais de dureté**

Des essais de dureté Vickers ont été réalisés sur un Duromètre Vickers Zwick/ZHV10. Pour toutes les essais, des charges de 200g, 500g, 1000g, 2000g et 5000g ont été utilisées avec un temps de maintien de 10s pour l'alliage Cu-Sb sous forme pastille dans des zones différentes de la surface à analyser. Les échantillons ont tous été polis mécaniquement jusqu'à obtenir un poli miroir par polisseuse manuelle Ø 200 à 250 mm de marque MECAPOL P 230 avec une vitesse variable 20 à 600 trs/min.



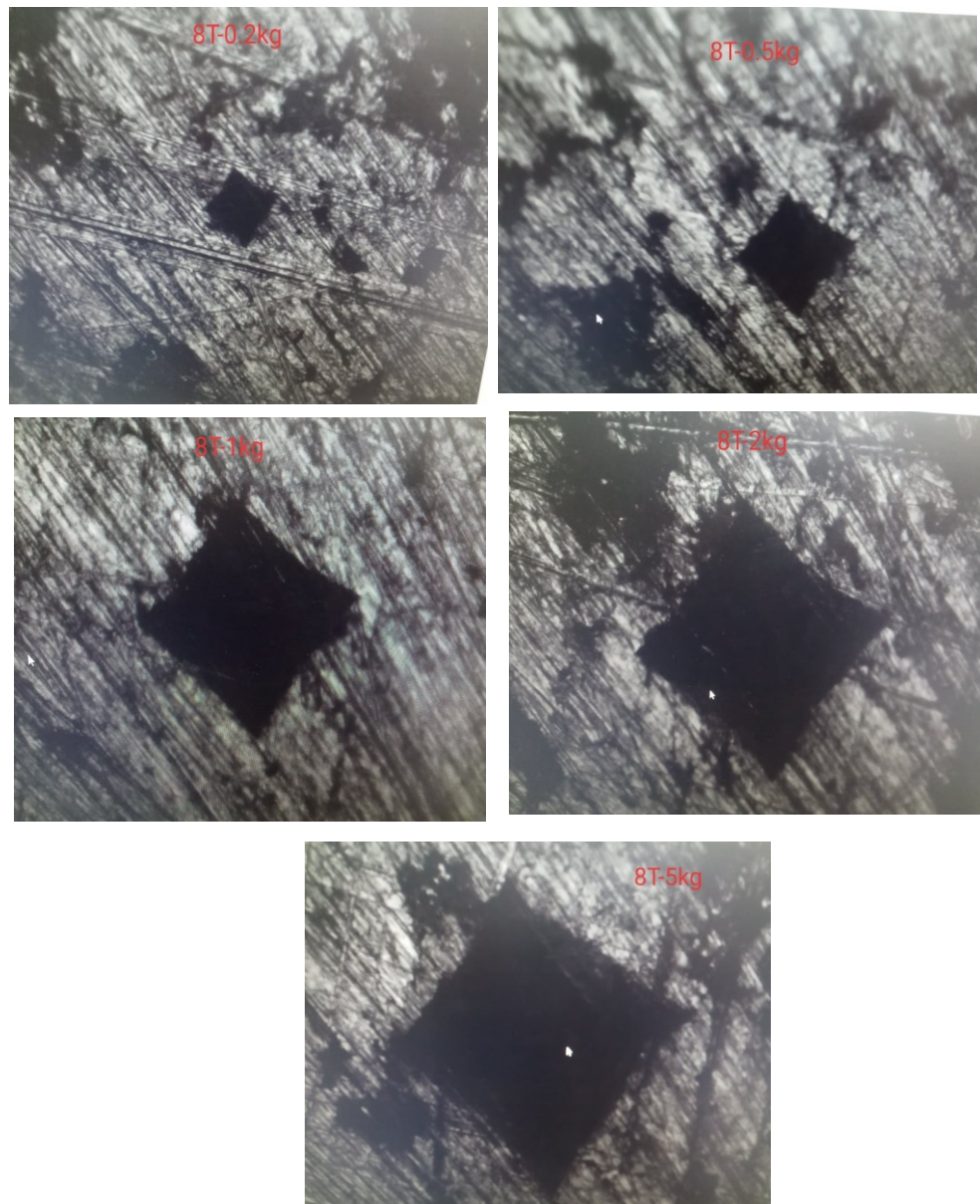
**Figure III. 4 :** Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l’alliage Mg-Cu sous forme pastille produit par SHS à 7 tonne de pressage observé en microscope optique.



Charge (g)	H <sub>V</sub>
200	53
500	57
1000	64
2000	58
5000	51

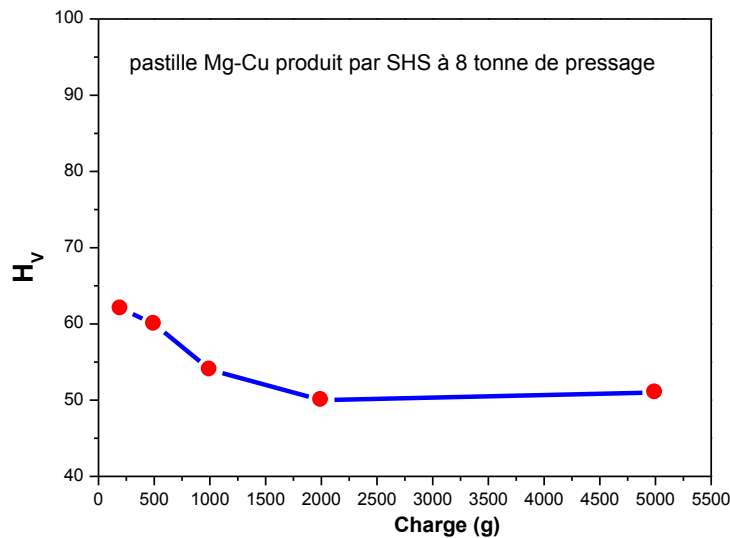
**Figure III.5 :** Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour l’alliage Mg-Cu produit par SHS à 7 tonne de pressage

Les images de la figure III.4 illustrent l'évolution de l'empreinte de dureté effectuée à température ambiante avec l'augmentation de la charge. Nous constatons l'agrandissement de la taille de l'empreinte avec l'accroissement de la charge, une petite augmentation de la dureté et après une diminution jusqu'à une valeur de 51 HV (figure III.5). D'après ces valeurs de HV mesurées sur l'échantillon de Mg-Cu après l'application d'une plusieurs charges, montrent que ce matériau est fragile.



**Figure III. 6 :** Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage Mg-Cu sous forme pastille produit par SHS à 8 tonne de pressage observé en microscope optique

Des essais de dureté effectués à température ambiante ont été réalisés à différentes charges pour l'alliage Mg-Cu produit par SHS à 8 tonne de pressage, chaque charge induit un changement de l'empreinte montré dans la figure III.6. Nous constatons l'agrandissement de la taille de l'empreinte avec l'accroissement de la charge, signifiant la diminution de la dureté (figure III.7).



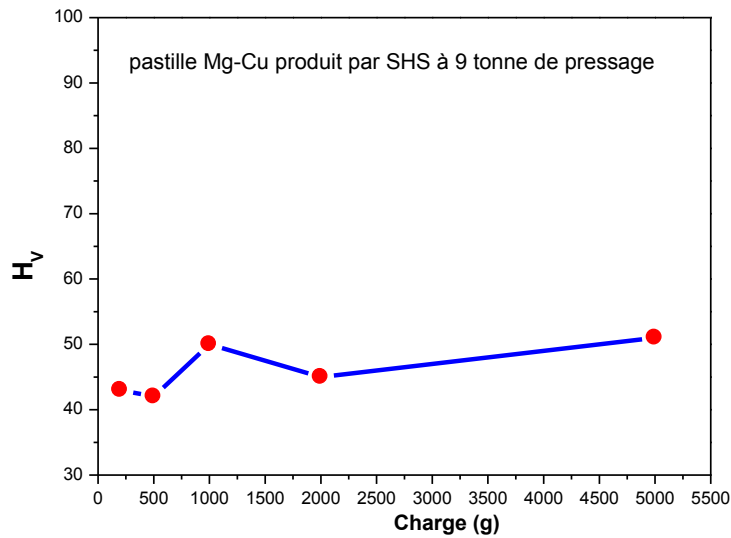
Charge (g)	H <sub>v</sub>
200	62
500	60
1000	54
2000	50
5000	51

**Figure III.7 :** Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour l'alliage Mg-Cu produit par SHS à 8 tonne de pressage

La figure III.8 présente des données expérimentales d'essais de dureté effectués à température ambiante avec différentes charges, fait sur la pastille cylindrique de l'alliage Mg-Cu produit par SHS à 9 tonne de pressage. Il est intéressant de noter que l'agrandissement de l'empreinte est dû à l'augmentation de la charge. D'après la figure II.9 On observe une augmentation jusqu'à 50 Hv suivie d'une diminution de 45 Hv et terminant par une augmentation de 56 Hv, ces résultats est faible qui donne à notre matériau un caractère fragile.



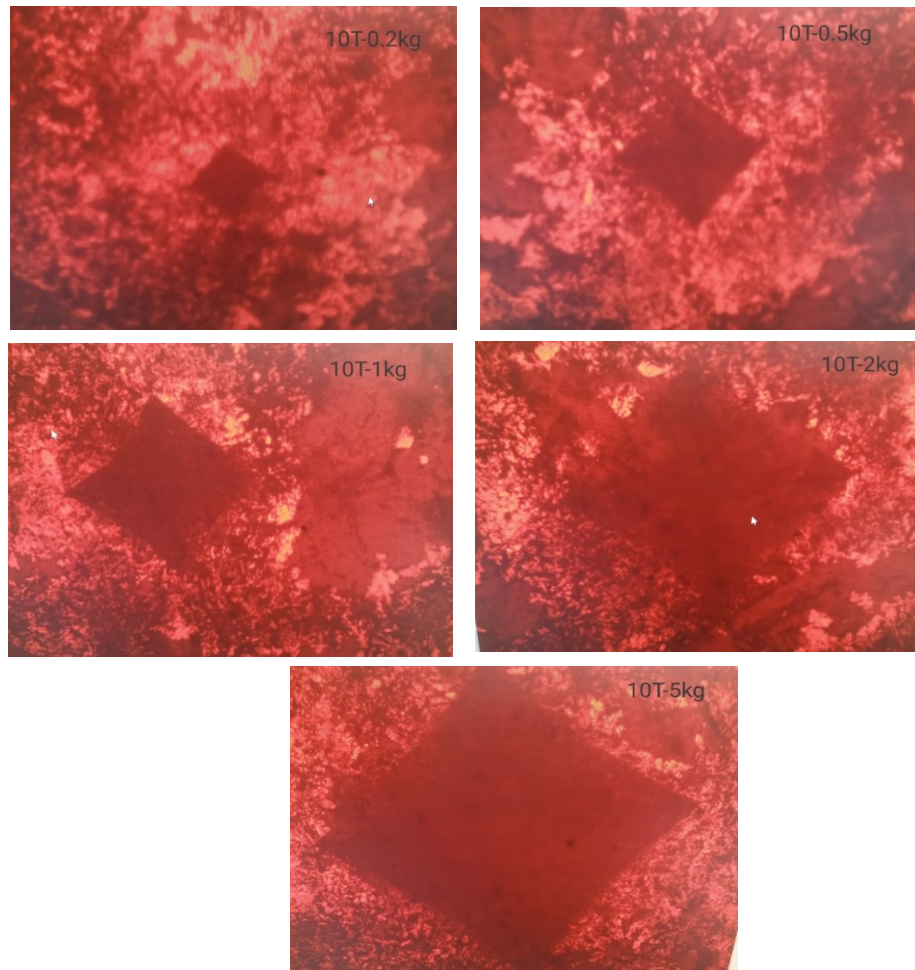
**Figure III. 8 :** Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage Mg-Cu sous forme pastille produit par SHS à 9 tonne de pressage observé en microscope optique



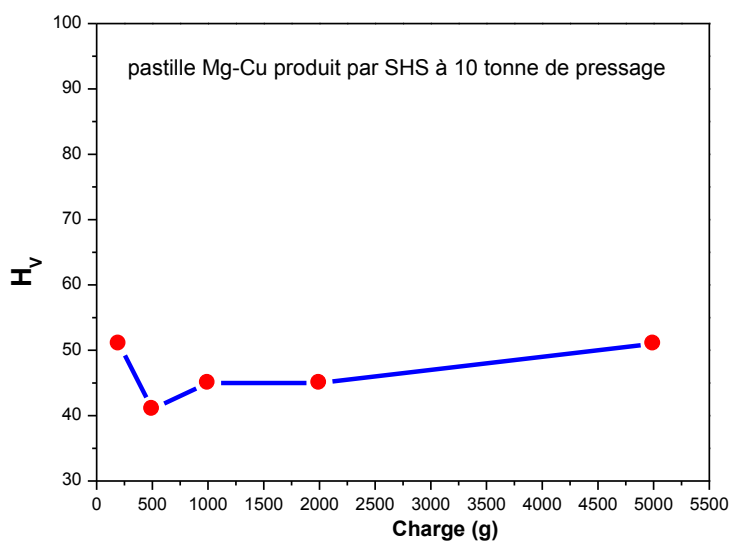
Charge (g)	H <sub>V</sub>
200	43
500	42
1000	50
2000	45
5000	56

**Figure III.9 :** Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour l'alliage Mg-Cu produit par SHS à 9 tonne de pressage

Des essais de dureté effectués à température ambiante ont été réalisés pour l'alliage Mg-Cu produit par SHS à 10 tonne de pressage pour différentes charges, chaque charge induit un changement de l'empreinte montré dans la figure III.10. Nous constatons l'agrandissement de la taille de l'empreinte avec l'accroissement de la charge, signifiant diminution de la dureté (figure III.11).

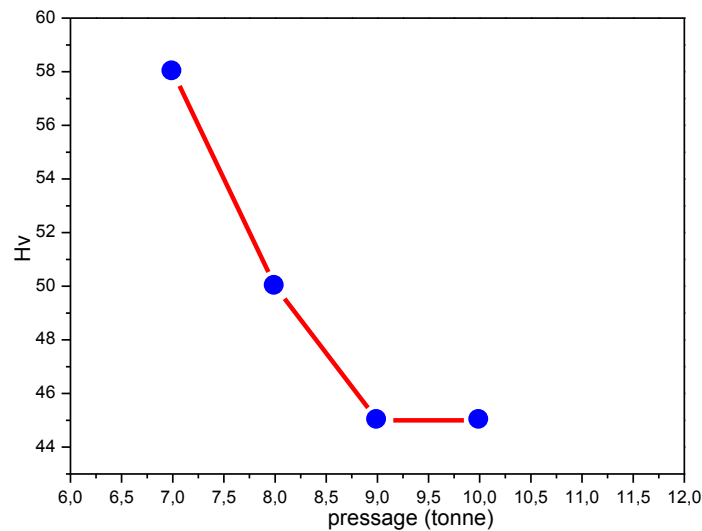


**Figure III. 10** : Les empreintes à base carrée de différentes charges pour l'alliage Mg-Cu sous forme pastille produit par SHS à 10 tonne de pressage observé en microscope optique



Charge (g)	H <sub>V</sub>
200	51
500	41
1000	45
2000	45
5000	49

**Figure III.11** : Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour l'alliage Mg-Cu produit par SHS à 10 tonne de pressage



**Figure III.12 :** Courbe de charge-HV obtenue par essais de dureté pour l'alliage Mg-Cu produit par SHS en fonction de pressage avec la charge appliquée fixée à 2000g.

La variation de Hv en fonction de pressage avec la charge appliquée fixée à 2000g de notre alliage Mg-Cu produit par SHS est présentée sur la figure III.12. On observe une diminution de Hv jusqu'à 9 tonne de pressage, suivie d'une légère augmentation. Signifiant que le pressage à influence sur la dureté.

Un modèle élastoplastique proposé par Tabor permet de relier un essai d'indentation à une courbe de compression. Il a en effet montré qu'en associant l'indentation à une déformation moyenne  $\epsilon_x$  on peut alors relier la dureté à la contrainte  $\sigma_x$ , correspondant alors à  $\epsilon_x$  de déformation sur la courbe de compression, grâce à la relation :

$$\sigma = \frac{H_V(GPA)}{3}$$

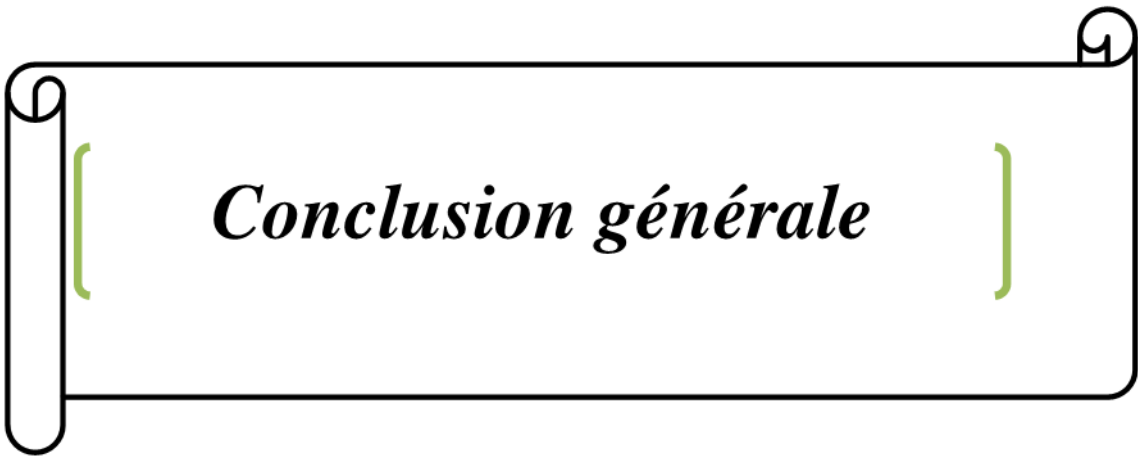
Essais de dureté à donner la valeur de 49 HV pour une masse de 3 Kg avec de pressage est 10 tonne. En utilisant la loi de Tabor on devrait alors trouver une contrainte de  $\sigma_x$

$$\sigma = \frac{H_V}{3} = \frac{0.49}{3} = 0,16GPA = 0,16 \times 1000 = 160MPA$$

Il est néanmoins intéressant de noter que cette valeur est relativement proche de celle mesurée par compression de ZHOU Dian-wu et CORKILL J L [52,53], et donc que la loi de Tabor peut être grossièrement vérifiée dans notre cas.

### **III.4 Conclusion du chapitre**

L'élaboration de l'alliage Mg-Cu a été réalisée avec succès, à l'aide de la technique SHS, pour des variantes de pressages : 7 tonne, 8 tonne, 9 tonne et 10 tonne. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) et étudiés les propriétés mécaniques par les essais de dureté.



***Conclusion générale***

## *Conclusion Générale*

La poudre d'alliage Mg – 66,66 at.% Cu pressé a différente charge de pressage 7 tonne,8 tonne,9 tonne et 10 tonne ont été synthétisée par la réaction SHS initiées par le courant fort (100 A) laissé passer pendant 180 s. ce procédé de réaction a donné les produits contenant un élément pur de Cu et un mélange de MgCu<sub>2</sub> préalablement caractérisés par XRD, MEB et EDX. Afin d'obtenir la phase intermétallique MgCu<sub>2</sub>, cela signifie que la réaction SHS suivie d'une solidification rapide peut être utilisée comme méthode efficace pour obtenir la phase intermétallique.

Enfin, Nous avons montré à partir des essais mécaniques (dureté Vickers) que les résultats obtenues de cette essais effectués sur des échantillons synthétisés par la technique SHS à 7tonne ,8tonne ,9tonne et 10tonne nous a permis de conclure que notre matériau est fragile.



*Références  
Bibliographiques*

## Références

- [1] F. Stein, M. Palm and G. Sauthoff, *Intermetallics* 12 (2004) 713.
- [2] F.C. Frank and J.S. Kasper, *Acta Cryst.* 11 (1958) 184.
- [3] F.C. Frank and J.S. Kasper, *Acta Cryst.* 12 (1959) 483.
- [4] B.L. Mordike and T. Ebert. *Mater Sci Eng A*, 302 (2001), pp. 37–45. [SD-008]
- [5] .G.G.Libowitz ,H.F. Hayes ,T.R.P.Gibb. *Phys.Chem.*,62(1958)76.
- [6] Cristina Iuliana (Pertrache) STAN, PHASE ET NOUVEAUX COMPOSES A BASE DE MAGNESIUM POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE ,24/10/2008.
- [7] Bernard CHEVALIER et Jean-Louis BOBET, Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T=Mn, Ni, Cu ; X=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) ,24/09/2004, N d'ordre : 2849
- [8] [doxa.scd.univ-paris12.fr/theses/th0405792-Chapitre1.pdf](http://doxa.scd.univ-paris12.fr/theses/th0405792-Chapitre1.pdf). 1. L'accumulateur Nickel Métal-Hydrure (Ni-MH).
- [9] [http://www.lcmtr.cnrs.fr/web\\_hydrures/hydrogene-siteweb.pdf](http://www.lcmtr.cnrs.fr/web_hydrures/hydrogene-siteweb.pdf)
- [10] N.T. Stetson, *Metal Hydride Storage Systems* Ovonic, NFPA Hydrogen Technology Safety Issues Research, NFPA Headquarters Quincy, 2005.
- [11] S.T. McKillip, C.E. Bannister, Stress analysis of hydride bed vessels used for tritium storage, *Fusion Technology*, vol 21, 1011-1016, 1992.
- [12] Dominique Vrel, synthèse de matériaux céramiques par combustion auto - entretenue de poudres. Modélisation et application au carbure de titane. Thèse, Paris Nord, 1995.
- [13] Umberto Anselmi -Tamburini, Filippo Maglia, Giorgio Spinolo, Z.A. Munir, and Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials, *Chimica & Industria* - December 2000, Science and Technology.
- [14] D. Vrel, M.-f. Beaufort, self-propagating high-temperature synthesis (SHS) : le point des recherches en France,
- [15] Wissem RAMDANE, Elaboration et densification des matériaux cermets à granulométrie inférieure à 50 µm par la méthode SHS, thèse Magister, Université Annaba, 2004.
- [16] A.O. Kunrath , I.E. Reimanis , J.J. Moore, Combustion synthesis of TiC–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> composites, *Journal of Alloys and Compounds* 329 (2001) 131–135.

- [17] L. Chen, G. Groboth and E. Kny. Thermophysical Propagating of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC<sub>x</sub> (X =0- 1) Composites Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) 1999 Trans Tech Publications ,Switzerland.
- [18] Q. Dong , Q. Tang , W.C. Li , D.Y. Wu , The effect of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on TiO<sub>2</sub>-Al-C, combustion synthesis system, Materials Letters 55 (2002) 259– 264.
- [19] D. C. halvereson, improving the uniformity in combustion-synthesized titanium carbide, Journal of materials science, vol.30, (1995), 3697-3703.
- [20] Nikhil Karnatak, Sylvain Dubois, Effet de l'activation mécanique sur la synthèse de carbure de titane par combustion auto propagée, matériaux 2002.
- [21] Sy-Chyi Lin, James T. Richardson, Dan Luss, Physica C 260 (1996) 321-326.
- [22] V.A.Knayazik and all, High –Temperature Interaction in the Ta-C System Under Electrothermal Explosion Conditions, Journal of Materials Synthesis and Processing, Vol.1No.2, 1993, 85-92.
- [23] Zlotnikov et al. Processing of dense bulk MgB<sub>2</sub> superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 3517-3522.
- [24] B. Bendjemil, J. Bougdira, N. Segheri, W. Ramdane, A. Hafs, S. Habes, and D. Vrel ; Quasi-Crystalline Al<sub>70</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub> by Thermal Explosion: Effect of AlCu Doping on Magnetic Properties; International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2007, Vol. 16, No. 4, pp. 225–230.
- [25] O.Yamada and all, Self –propagating high-temperature synthesis of the SiC, J. Mater.Res.1 (2), Mar/Apr 1986, 275-280.
- [26] A.G. Merzhanov, combustion processes that synthesize materials, journal of materials processing technology 56 (1996) 222-241.
- [27] Catherine Arminjon, section 2, Le cuivre, le bronze, le laiton, dans l'article « Arts du métal », Encyclopædia Universalis, Corpus 14, 2002, p. 963-977.
- [28] <https://www-techniques-ingenieur-fr.snd11.arn.dz/base-documentaire/materiaux-th11/elaboration-et-recyclage-des-metaux-non-ferreux-42370210/metallurgie-du-magnesium-m2350/>
- [29] Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J.B. Bull. Alloy Phase Diagrams,Vol 5, pp. 36-43, (1984).
- [30] W.R.D. Jones, J. Inst. Met., 46, pp. 395-419, (1931).
- [31] V.G. Sederman, Philos. Mag., 18, pp. 343-352, (1934).

- [32] P. Bagnoud and P. Feschotte, *Z. Metallkd.*, 69, pp.114-120, (1978).
- [33] Hafs, A., Benaldjia, A., and Hafs, T., Superconducting Nb<sub>3</sub>Al by combustion synthesis: Structural characterization. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 2016, vol. 25, no. 3, pp. 159–165.
- [34] S Hamdi, A Hafs, T Hafs, Cu–Sb Solder Alloy by Combustion Synthesis: Structural Characterization and Magnetic Properties, *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.*, , 2021, Vol. 30, No. 1, pp. 30–35.
- [35] B. Bendjemil, , N. Segheri, , W. Ramdane, , A. Hafs, D. Vrel. SHS Quenching as a Route to Bulk Glassy Fe<sub>34</sub>Co<sub>34</sub>B<sub>10</sub>Si<sub>14</sub>Nb<sub>8</sub> Alloys. *Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth.*, 16(4): 231–234, 2007.
- [36] Z.A. Munir, J.B. Holt, VCH, New York, (1990), p 1.
- [37] A.G. MERZHANOV, in "Combustion and Plasma Synthesis of High temperature Materials", edited by Z. A. Munir and J. B. Holt (VCH, New York, 1990) p. 1.
- [38] I. P. BOROVIKSKAYA, A. G. MERZHANOV, A. N. PITYULIN and V. S. SKEKHT, in "Combustion Process in Chemical Technology and Metallurgy", edited by A. G. Merzhanov (Chernogolovka, 1975) p. 113.
- [39] N.P. NOVIKOV, I.P. BOROVIKSKAYA and A. G. MERZHANOV, in "Combustion Process in Chemical Technology and Metallurgy", edited by A. G. Merzhanov (Chernogolovka, 1975)p. 174
- [40] Eberhart J.P, *Analyse Structurale ET Chimique des Matériaux*, édition DUNOD paris (1997).
- [41] Lupan O., Pauporté T., Chow L., Viana B., Pellé F., Ono L.K., Cuenya B.R .Heinrich H, *Appl.Surf. Sci.* 256 (2010) 1895-1907.
- [42] Richardt C., Evans A, *Encyclopedia of materials characterizations*, Divison of read publishing USA
- [43] Ermakov A.E., Yurchikov E.E., Barinov V.A., *Phys. Met Metallogr.* 1981, 52(6), (508).
- [44] Bodea S., Thèse de doctorat. Université Josèphe Fourier de Grenoble I (2000)
- [45] Martin J.L. George A, *caractérisation expérimentale des matériaux II*, P.P UNIV Romandes .1998.
- [46] BASSEZ M.P, *les microscopes électroniques*, Université de Strasbourg, 2012.
- [47] Jiahong Dai, Bin Jiang, Jianyue Zhang, Qingshan Yang, Zhongtao Jiang, Hanwu Dong, and Fusheng Pan, *Diffusion Kinetics in Mg-Cu Binary System*, *JPEDAV* (2015) 36:613–619.

- [48] ZHOU Dian-wu, XU Shao-hua, ZHANG Fu-quan, PENG Ping, LIU Jin-shui. First-principles calculations of structural stabilities and elastic properties of AB<sub>2</sub> type intermetallics in ZA62 magnesium alloy [J]. *Acta Metall Sinica*, 2010, 46(1): 97–103. (in Chinese).
- [49] CORKILL J L, COHEN M L. Structural, bonding and electronic properties of IIA–IV antifluorite compounds [J]. *Phys Rev B*, 1993, 48: 17138–17144.
- [50]. Zhai, W., Wang, B.J., Lu, X.Y., and Wei, B., Rapid solidification mechanism of highly undercooled ternary Cu<sub>40</sub>Sn<sub>45</sub>Sb<sub>15</sub> alloy, *Appl. Phys. A*, 2015, vol. 121, pp. 273–281. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9430-7>
- [51]. Lee, C., Lin, C.Y., and Yen, Y.W., The 260°C phase equilibria of the Sn–Sb–Cu ternary system and interfacial reactions at the Sn–Sb/Cu joints, *Intermetallics*, 2007, vol. 15, no. 8, pp. 1027–1037. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.12.002>
- [52]. Chen, S., Zi, A., Gierlotka, W., Yang, C., Wang, C., Lin, S., and Hsu, C., phase equilibria of Sn–Sb–Cu system, *Mater. Chem. Phys.*, 2012, vol. 132, pp. 703–715. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.088>
- [53]. Liu, X.J., Wu, C., Yang, M.J., Zhu, J.H., Yang, S.Y., Shi, Z., Lu, Y., Han, J.J., and Wang, C.P., Phase equilibria in the Cu–Sn–Sb ternary system, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2018, vol. 39, pp. 820–831. <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0681-9>