50376 1966 84

UNIVERSITE de LILLE

FACULTE des SCIENCES

MEMOIRE



pour l'obtention du

DIPLOME d'ETUDES SUPERIEURES

de Sciences Physiques

CONTRIBUTION à l'ETUDE de la

RECRISTALLISATION du MAGNESIUM

par Pierre BECUWE

Jury:

2

Président : Monsieur TRIDOT Examinateurs : Monsieur MARION Monsieur MONTARIOL

Lille, le 23 Juin 1966

Je prie Monsieur le Professeur MONTARIOL, qui m'a permis de réaliser ce travail, d'accepter mes remerciements les plus vifs.

Je suis reconnaissant à Monsieur TRIDOT d'avoir bien voulu assurer la Présidence du Jury et à Monsieur MARION d'avoir accepté d'en faire partie.

Je remercie également mes collègues du Laboratoire de Métallurgie et plus particulièrement Claude BOUCHERON qui a dirigé et complété mes recherches par l'observation microscopique et la diffraction des Rayons X. CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA

RECRISTALLISATION DU MAGNESIUM

- 1 -

BUT DU DIPLOME :

Le Laboratoire de Métallurgie de la Faculté des Sciences de Lille étudie les propriétés physiques du Magnésium de haute pureté obtenu par la méthode de la zone fondue et en particulier la recristallisation de ce métal.

- 2 -

Le but principal de ce travail a été l'étude de la cinétique de recristallisation d'un Mg de zone fondue de teneur 99,9944 % fortement écroui par laminage.

Nous avons procédé à cette étude pour deux échantillons de même pureté laminés à des températures différentes.

PRINCIPE DE L'ETUDE :

Nous avons utilisé la mesure de la résistivité électrique qui est désormais une technique classique pour étudier la recristallisation d'un métal.

- 3 -

Elle découle de la règle de MATTHIESSEN.

D'après cette règle, la résistivité ρ_{τ} d'un métal à la température T est la somme de 3 termes :

 $p_T = p_i + p_a + p_e$

 Q_i = résistivité idéale due à la diffusion des électrons par agitation thermique.

Qa traduit l'influence des atomes étrangers dans le réseau cristal-

 ρ_{e} est dû aux perturbations du réseau par écrouissage.

Seul ρ_i dépend de la température. ρ_a et ρ_e en sont pratiquement indépendants.

La variation du terme ρ_e peut donc nous renseigner sur le degré d'écrouissage du métal ou inversement sur son état recristal-lisé.

Si nous faisons subir à un métal fortement écroui des recuits à température suffisamment élevée, le terme ρ_e diminue, ρ_i et ρ_a restant pratiquement constants. Cela entraîne une variation de ρ_T , variation faible car ρ_e est très petit devant ρ_i à température ambiante.

Pour améliorer la sensibilité, on diminue ρ_{i} en mesurant la résistivité à basse température.

En réalité, nous mesurons la résistance ${\rm R}^{}_{\rm T}$ qui dépend de la

géométrie de l'échantillon de Magnésium. Pour éliminer le facteur géométrique, nous faisons le rapport de deux valeurs de R_T à deux températures différentes, sauf dans des cas particuliers. Les mesures sont effectuées à des températures suffisamment basses pour que le métal n'évolue pas pendant la mesure.

La température la plus basse choisie T_{N_2} est la température d'ébullition de l'Azote liquide soit 77° K. La seconde température est T_0 , température de la glace fondante, à laquelle l'agitation thermique est importante donc ρ_i est grand devant ρ_e

Le rapport $\rho = \frac{R_{N2}}{R_o}$ varie alors dans le même sens que ρ_e car R_{N_o} décroit plus vite que R_o lorsque ρ_e diminue.

Les valeurs du rapport ρ nous renseignent donc sur le déroulement de la recristallisation du métal.

TECHNIQUE DE MESURE DES RESISTIVITES :

La méthode utilisée pour mesurer les résistances est le montage en pont double de THOMSON - KELVIN décrit précédemment par CATTEAU (1). Celui-ci permet de mesurer des résistances de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} avec une précision de $2^{0/00}$.

Les techniques de mesure sont les mêmes que celles utilisées par CATTEAU.

Précision de la mesure du rapport ρ : $\rho = \frac{R_{N2}}{Ro}$ Ro $\sim 10^3$ J2 $R_{N2} \sim 10^2$ J2

 $R = 0,1 \ \Omega$ lecture sur le pont

.../...

- 4 -

d'où
$$\frac{A_{Ro}}{Ro} = 10^{-4}$$
 et $\frac{A_{R}}{R_{N2}} = 10^{-3}$
$$\frac{A_{P}}{P} \leq \frac{A_{R}}{R_{N2}} + \frac{A_{Ro}}{Ro} = 10^{-3} + 10^{-4}$$
$$\frac{A_{P}}{P} \leq 1,1 \quad 10^{-3}$$

Pour le métal étudié ρ est de l'ordre de 0,1700 (valeur maximale). D'où $\Delta \rho$ maximum = 2. 10⁻⁴

Le rapport de résistivité ρ est donc déterminé à 2 unités près sur le dernier chiffre significatif donné.

PREMIERE PARTIE :

ETUDE PRELIMINAIRE

I - OBTENTION ET MODE D'ECROUISSAGE :

Le Magnesium est obtenu par la méthode de la Zone fondue. Les travaux ont été effectués au Laboratoire de Métallurgie de la Faculté des Sciences de Lille par VANBERSCHARGHE à partir du Magnésium commercial bidistillé refondu dans un creuset de Tantale.

Après dix passages de zone sur un barreau de Magnésium bidistillé, on obtient dans la partie centrale du lingot un Magnésium de titre 99,9944 %.

Le tableau I précise la teneur en impuretés principales du métal de départ et du métal purifié.

Les concentrations sont exprimées en partie par million ou ppm.

1 ppm = 0,0001 % en poids.

IMPURFTES	Magnésium de Zone Fondue	Magnésium Bidistillé
Fe	30	95
As.	0,0103	0,104
SD	0,023	1,025
Со	0,04	0,12
Zn	2,28	80
Ba	0 , 102	0,36
Ca	3	36
Cu	0,08 - 0,065	1,25
Mn	0,31	0,25 - 0,40
Total	Total 55,83 ppm	
Teneur	99 , 9944 %	99,9786 %
TABLEAU I		



Le Magnésium est écroui par laminage dans les conditions suivantes :

On pa**rt** d'un bloc qu'on lamine par passes croisées à 350° C jusqu'à 5,75 mm d'épaisseur. Après ce corroyage préliminaire, on effectue un recuit d'une heure à 350° C et on décape le plateau avant de procéder à un laminage unidirectionnel jusqu'à 1,85 mm à 250° C par passes de 0,15 mm environ. Puis on lamine toujours à 250° C par passes de 1 à 2/100 mm jusqu'à 50/100 mm.

Le laminage terminal de 0,5 mm à 0,2 mm se fait sans réchauffage intermédiaire en partant de 250° C.

Aussitôt la dernière passe de laminage effectuée, le Magnésium est plongé dans l'Azote liquide pour éviter toute évolution à la température ambiante.

Taux de réduction au laminage :

Le taux de réduction est défini par : $e_0 - e_0$

e = épaisseur initiale

e = épaisseur finale

Dans le cas présent, il est de 96,5 %.

II - RECUITS ISOCHRONES A TEMPERATURE CROISSANTE :

Nous avons procédé à une étude préliminaire par recuits isochrones à température croissante.

1°) <u>Mode opératoire et principe</u> : On découpe un ruban de Magnésium, les extrémités servant aux contacts électriques sont nettoyées par abrasion. Le ruban est ensuite monté sur un porteéchantillon. Toutes ces opérations sont effectuées dans l'Azote

....

- 9 -

liquide afin d'éviter une évolution parasite. Dans ce cas, les mesures de résistance sont faites à une seule température (77° K) car l'échantillon n'est pas démonté de son porteur. On soumet un échantillon brut de laminage à des recuits cumulatifs d'une durée donnée en faisant croître la température entre chaque mesure. Nous avons choisi des durées courtes : 1 minute, 2 minutes, 4 minutes. En opérant ainsi, nous pouvons espérer séparer les différents phénomènes qui peuvent se produire lors des recuits tels que : élimination des défauts ponctuels (migration des lacunes), perfectionnement des microcristallites résultant de l'écrouissage par montée de dislocations, recristallisation et grossissement du grain (2).

D'après Saada (3), la probabilité de mouvement d'un défaut est proportionnelle à : exp $\left(\begin{array}{c} - W \\ k \end{array}\right)$

W étant l'énergie d'activation caractéristique du phénomène et k la constante de Boltzmann. Dans le cas général, l'énergie d'activation n'est constante que dans certains intervalles de température. Dans ces intervalles, on peut dire qu'un mécanisme unique et bien déterminé joue un rôle prépondérant.

Nous avons également effectué cette étude sur le métal bidistillé afin de mettre en évidence l'effet de la purification sur le domaine de température de recristallisation. La gamme de température explorées va de - 75° C à + 200° C, l'intervalle étant de 15° C.

De - 75° C à O° C, on utilise la circulation extérieure d'un cryostat Lauda du type UK 80. La Méthanol du cryostat

circule dans un serpentin de cuivre immergé dans un vase de Dewar rempli de Méthanol qui contient un tube de cuivre plein d'Hexane dans lequel on plonge le porte-échantillon. La technique de recuit pour les températures supérieures à O° C a été décrite precédemment (1).

2°) <u>Résultats</u>. Pour le métal bidistillé, nous avons porté sur la courbe de la figure 1 le pourcentage d'évolution de la résistance $\frac{\Delta R}{R}$ · $\Delta R = R$ initiale - R à l'instant t et R = R initiale en fonction de la température. La durée des recuits est de 4 minutes. Les valeurs portées sont les valeurs moyennes du pourcentage d'évolution de deux échantillons identiques montés sur le même porteéchantillon et subissant de ce fait le même traitement thermique. Nous avons opéré de la même façon pour le Magnésium de zone fondue et ceçi pour des durées de recuit de 1 minute, 2 mn et 4 mn.

Les valeurs trouvées permettent de tracer les courbes de la figure (2). Aux erreurs de mesure près, les courbes isochrones 1, 2 et 4 mn ont la même allure. On note cependant un léger décalage, l'état d'évolution du métal pour des recuits isochrones de 4 mn étant le plus avancé.

Nous avons ensuite tracé sur la figure (3) les courbes dérivées obtenues à partir de la courbe de la figure (1) et de la courbe (III) de la figure (2) : Nous portons en fonction de la température la variation de pourcentage d'évolution correspondant à une élévation de température de 10° C.

Pour le métal de zone fondue, le pic est dissymétrique. Le maximum se situe dans le domaine 20° C - 40° C. Après un ralentissement brutal, le phénomène se poursuit lentement.

Pour le métal bidistillé, le maximum est à 90° C, il est moins







accusé et plus étalé. Il est précédé d'un premier saut situé dans le même domaine de température que l'évolution globale du métal de Zone fondue.

Les courbes montrent que la purification a fait passer le pic de recristallisation de 90° C à 30° C.

Rappelons que les courbes dérivées des isochrones une heure d'un autre Magnésium bidistillé et du métal de Zone fondue correspondant avaient la même allure (1). Les pics de restauration et de recristallisation étaient séparés (O° C et 220° C respectivement), pour le Magnésium bidistillé et confondus pour le Mg de Zone fondue (à O° C).

Nous pouvons supposer que pour le métal de zone fondue, les mouvements des défauts ponctuels et des dislocations se produisent simultanément avec une prépondérance plus ou moins marquée de l'un ou l'autre suivant la température. Le phénomène dont l'énergie d'activation est la plus faible commence à se manifester à plus basse température, sa probabilité étant supérieure à celle des autres phénomènes.

La courbe II de la figure 3 nous montre que dans le domaine O° C à 40° C, la vitesse d'évolution est maximale. Nous allons calculer l'énergie d'activation apparente Q dans ce domaine. Si cette énergie est constante, nous pourrons affirmer qu'un mécanisme unique intervient dans ce domaine et que Q est l'énergie d'activation correspondant à ce mécanisme.

DEUXIEME PARTIE :

Calcul de l'énergie d'activation du phénomène de recristallisation du métal purifié par fusion de zone. Nous avons suivi en fonction du temps la diminution du rapport de résistivité $\rho = \frac{R_{N2}}{Ro}$ lors de recuits à trois températures 0° C, 20° C et 40° C.

Les courbes isothermes obtenues sont tracées sur la figure 6.

On applique au phénomène la cinétique d'Avrami (4) : $V = Vo \exp (-At^{n})$

V étant le volume de métal écroui subsistant après un recuit de durée t.

On peut écrire X = exp (-Atⁿ) en posant $\frac{V}{Vo}$ = X

La relation de Vant'Hoff permet de calculer la constante de vitesse K d'une réaction dépendant d'une énergie d'activation. $K = B \exp \left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad B = c^{te}$ d'où v = D exp $\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad V =$ vitesse de recristallisation $D = c^{te}$

Or
$$v = -\frac{dX}{dt}$$

 $\frac{dX}{dt} = Ant^{n-1} \exp(-At^n) = -Ant^{n-1} X$
donc $\frac{dX}{dt} = \frac{n}{t} X \log X$ car $\log X = -At^n$
d'où $v = -\frac{n}{t} X \log X = D \exp(\frac{-Q}{RT})$
 $\frac{V}{Vo} = X$ étant fixé (donc pour ρ donné)
On a D exp $\frac{-Q}{RT} = -\frac{n}{t} E$ $E = C^{te}$ négative (V $\langle Vo \rangle$)
D exp $\frac{-Q}{RT} = (-E) \frac{n}{t}$
Log $t = \frac{Q}{RT} + Cte$
Les courbes log $t = f(\frac{1}{T})$ doivent donc être des droites dont la

pente est proportionnelle à l'énergie d'activation Q.

- 14 -

2°) <u>Résultats</u>:

Pour différentes valeurs de ρ variant de 0,1480 à 0,1534, nous avons noté les logarithmes des temps mis pour atteindre ces valeurs aux températures 0° C, 20° C et 40° C. Nous avons alors porté Log t $\pm f(\frac{1}{T})$ sur la figure (5)

Les valeurs de Q sont données dans le tableau II

9	Q Kcal/at.	g
0,1480	18,95 -	1 kcal
0,1490	18,65	**
0,1500	18,6	17
0,1510	18,25	"
0,1520	18,7	**
0,1534	17,5	11

On trouve des valeurs de Q sensiblement constantes, mais augmentant quand ρ diminue.

Les études par diffraction des rayons X effectuées par Boucheron montrent une apparition des germes au bout de huit minutes de recuit à O° C et au bout de 2 mn à 15° C (figure 5 bis).

Nous pouvons donc supposer que le phénomène de recristallisation, dû vraisemblablement au mouvement des dislocations (2), joue un rôle prépondérant de O° C à 40° C, bien qu'il ne soit pas unique, et que son énergie d'activation est de 18,4 \pm 1 kcal/at. g (0,80 \pm 0,04 e V).





8 mn à 0°C

TROISIEME PARTIE :

Influence de la température de laminage sur la recristallisation.

I - Principe et buts de cette étude :

Afin d'étudier l'influence de la température de laminage sur la recristallisation, nous avons effectué des recuits isothermes sur deux échantillons de Magnésium de zone fondue de titre 99,9944 % laminés à des températures différentes.

Une part du métal est laminée dans les mêmes conditions que dans la première partie de cette étude et une deuxième part est laminée de la façon suivante :

Les opérations préliminaires sont identiques jusqu'à une épaisseur de 4,75 mm. Le plateau est alors recuit une heure à 350° C et décapé ; on procède ensuite à un laminage unidirectionnel par passes d'environ 2 % jusqu'à 0,17 mm sans réchauffage. L'écrouissage est donc réalisé à la température ambiante (20° C).

Taux de réduction au laminage :

Le taux (96,5 %) est identique à celui de l'échantillon laminé à 250° C.

II - Etude par recuits isothermes du Magnésium laminé à 250° C

Nous avons suivi en fonction du temps de recuit la diminution du rapport de résistivité $\rho = \frac{R_{N2}}{Ro}$. L'introduction d'une deuxième température de mesure de la résistance électrique est due au fait qu'il est parfois nécessaire de démonter le ruban de Magnésium de son porte-échantillon afin de le décaper chimiquement au niveau des contacts électriques, ce qui entraine une variation du facteur géométrique de l'échantillon.

1°) Résultats : Les températures de recuit sont comprises entre

•••/•••

- 60° C et + 200° C. Les résultats obtenus permettent de tracer les courbes de la figure (6)

$$\rho = f (log t)$$

L'échelle logarithmique des temps est rendue nécessaire par la longue durée des recuits isothermes (jusqu'à 110 000 mn).

2°) Calcul des énergies d'activation apparentes :

Nous procédons de la même façon que précédemment pour des valeurs de ρ variant de 0,1300 à 0,1650. Les courbes log t = $f(\frac{1}{T})$ sont tracées sur la figure 6 bis. Elles permettent de calculer les énergies d'activation apparentes données dans le tableau III.

			(B	3U
P	Q kcal/at.g	P	Q kcal/at.g	UE
0,1650	13,5	0,1450	20,3	
0,1640	14,4	0,1440	20,5	
0,1600	16,1	0,1430	21,6	
0,1570	16,5	0,1420	21,2	
0,1520	18,7	0,1350	23,2	
0,1500	18,4	0,1300	26,8	
0,1480	19			

TABLEAU III

Energies d'activation apparentes du Magnésium laminé à 250° C





Nous avons porté sur la figure (7) les valeurs de Q en fonction du rapport de résistivité ρ (courbe I).

Nous observons une augmentation continue de l'énergie d'activation apparente au fur et à mesure que ρ diminue, comme l'observe SHARP (5). On peut donc conclure que les divers processus ne sont pas séparés, ce que montraient déjà les courbes isochrones et leurs dérivées (figures 2 et 3).

III - Etude par recuits isothermes du Magnésium laminé à 20° C :

1°) <u>Résultats</u>:

Les courbes de la figure (8) représentent les variations de Q en fonction de Log t pour les différentes températures de recuit.

2°) Calcul des énergies d'activation apparentes :

Nous avons comme precédemment tracé les courbes log t = $f(\frac{1}{T})$ (figure 8 bis) qui nous ont permis de calculer les valeurs de Q portées dans le tableau IV, ρ variant de 0,1310 à 0,1710.

9	Q kcal/at.g	6	Q kcal/at.g
0,1710	8,9	0,1600	19,9
0,1700	10,35	0,1560	22,3
0,1690	12,2	0,1520	24,2
0,1680	13,7	0,1460	22,4
0,1660	13,8	0,1450	. 22,4
0,1646	15,8	0,1400	24 , 4
0,1640	19,3	0,1360	23,8
0,1620	19,9	0,1310	23,1
		<u> </u>	

TABLEAU IV

Energies d'activation apparentes du Magnésium laminé à 20° C.

- 19 -







Comme pour l'échantillon laminé à 250° C, nous avons alors porté Q en fonction de ρ sur la figure 7 (courbe II).

Les valeurs calculées de l'énergie d'activation apparente, d'abord faibles, augmentent rapidement (quand ρ décroit de 0,1700 à 0,1600 Q augmente de 9 kcal à 20 kcal) puis plus lentement à mesure que l'évolution se poursuit (quand ρ décroit de 0,1600 à 0,1400 Q augmente de 20 kcal à 24 kcal).

Le laminage ayant été effectué à température plus basse, on a conservé un plus grand nombre de défauts, ce qui est concrétisé par un rapport de résistivité initial plus élevé.

La variation rapide de Q constatée au début de l'évolution suggère le développement de plusieurs phénomènes presque concomitants, tandis que la variation plus lente qui suit laisse supposer qu'un phénomène unique est prépondérant, les phénomènes précédents étant pratiquement terminés.

CATTEAU (1) avait observé de même une augmentation de l'énergie d'activation apparente pour un autre Magnésium de Zone fondue, Q augmentant de 19 kcal/at.g à 33 kcal/at.g quand p décroissait de 0,1520 à 0,1340.

IV - Température de recristallisation :

A partir des courbes isothermes, nous avons déduit les courbes isochrones de durée 2 mn, 4 mn, 8 mn, 60 mn, 1 000 mn, 10 000 mn et pour une durée qui correspond à la fin de l'évolution décelable à chaque température (lim). Ces courbes ont été portées sur la figure (9) pour le métal laminé à 250° C et sur la figure (10) pour le métal laminé à 20° C.

Elles nous permettent de montrer l'arbitraire de la définition





de la température de recristallisation habituellement employée : On accepte en effet comme température de recristallisation la température à laquelle la moitié de l'excès de résistivité créé par l'écrouissage est éliminée.

Il est évident que suivant la durée des recuits isochrones, cette température sera assez différente : Plus le recuit est court, plus la température de recristallisation définie comme indiqué ci-dessus est élevée. Il convient donc de préciser la durée des mecuits lorsqu'on définit une tempérquire de recristallisation. Ainsi pour le métal laminé à 200° C, on déduit les valeurs suivantes du réseau de courbes isochrones (tableau V).

TABLEAU V

Durée de recuit mn	Température de recristallisation conventionnelle.
2	63 ° C
4	55° C
8.	48 ° C
60	+ 25° C
1 000	2° C
10 000	- 12 ° C
lim	- 25° C

Pour le métal laminé à 20° C, on trouve les taleurs du tableau VI

Durée des recuits (mn)	Température de recristallisation conventionnelle
2	35° C
4	30° C
8	20° C
60	+ 3° C
1 000	- 10° C
10 000	- 22° C
lim	~ 33° C
	1

TABLEAU VI

On constate que le métal laminé à 20° C voit sa température de recristallisation abaissée par rapport à celle du métal laminé à 250° C, l'écart étant le plus grand pour les recuits les plus courts.

En outre, quand la température de laminage est plus basse, l'ensemble des phénomènes accompagnant la recristallisation se produisent dans un intervalle de températures plus restreint.

- 22 -



Nous avons étudié la résistivité électrique à basse température après laminage d'un Magnésium bisublimé et d'un Magnésium purifié par fusion de zone.

L'évolution au cours de recuits isochrones cumulatifs de courte durée s'opère en deux stades successifs pour le métal bidistillé. Ces deux stades sont confondus pour le métal de zone fondue par suite de l'abaissement de la température de recristallisation.

Grâce à des recuits isothermes, nous avons calculé une énergie d'activation de recristallisation pour le Magnesium purifié qui est valable seulement dans le domaine de température où la vitesse d'évolution est maximale. La valeur trouvée est de 0,8 ± 0,04 eV. Si l'on considère l'ensemble de la transformation, on note que l'énergie d'activation apparente augmente à mesure que l'évolution se poursuit, puisque plusieurs processus se superposent.

Un abaissement de la température de laminage augmente le nombre de défauts introduits ce qui se traduit par une plus grande résistivité électrique et entraîne une évolution plus rapide au cours des recuits de recristallisation.

Nous avons pu montrer que la définition d'une température de recristallisation est seulement conventionnelle et que la durée de recuit doit être bien spécifiée ; cette définition permet alors de comparer des métaux de puretés différentes ou déformés dans des conditions différentes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - J. P. CATTEAU - D. E. S. Lille (1965)

(2) - O. DIMITROV - Thèse Paris (1960)

(3) - G. SAADA dans B. JAOUL - Etude de la plasticité et applications aux Métaux (Dunod) p. 522

(4) - AVRAMI - J. Chem. Phys, 8 (1940), 212

(5) - J. V. SHARP ; A. MITCHELL et J. W. CHRISTIAN - Acta Met.

13,965 (sept 1965)