

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:.....

Série:.....

**MEMOIRE**

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE Doctorat en Sciences

**Thème**

**Etude de l'évolution microstructurale des alliages ou se  
forment les zones de Guinier-Preston**

**Par**

**AZIZI ASSIA**

Soutenu le : / / 2007

**Rapporteur :**

Rouag N.

Univ. Mentouri Constantine

*A mes parents*

*A mon frère et mes soeurs*

*A mon fiancé*

*Le futur appartient à ceux qui croient à la beauté de  
leurs rêves.*

*Eleanor Roosevelt*

# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
------------------------------------	---

## Chapitre I

### *Le phénomène de pré précipitation et de précipitation*

<i>I- Introduction</i> .....	04
<i>II- Le phénomène de pré précipitation</i> .....	05
<i>III- Le phénomène de précipitation</i> .....	07
<i>IV- La précipitation homogène et hétérogène</i> .....	09
<i>V- La germination</i> .....	11
<i>VI- La croissance</i> .....	16
<i>VII- La coalescence</i> .....	17
<i>VIII- Aspect cristallographique des précipités</i> .....	19
<i>IX- Influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques</i> .....	21

## Chapitre II

### *Phénomène de précipitation et de pré précipitation dans les alliages du système Al Mg et Al-Cu*

<i>I- Introduction</i> .....	25
<i>II- Le système Al-Mg</i> .....	25
<i>III- La précipitation dans les alliages Al-Mg</i> .....	27
<i>IV- La séquence de précipitation</i> .....	30
<i>V- Le système Al-Cu</i> .....	30
<i>VII- La précipitation dans les alliages Al-Cu</i> .....	32
<i>VIII- La séquence de précipitation</i> .....	36

## **Chapitre III**

### **Les lacunes métastables**

I-	<i>Introduction.....</i>	39
II-	<i>Généralités sur les lacunes .....</i>	39
III-	<i>Production des lacunes lors de la trempe .....</i>	42
IV-	<i>Condensation des lacunes.....</i>	43
V-	<i>Elimination des lacunes.....</i>	44
VI-	<i>Influence des lacunes sur la formation des zones G.P .....</i>	45
VII-	<i>Influence des lacunes sur la formation des phases métastables .....</i>	47

## **Chapitre IV**

### **Les zones de Guinier –Preston**

I-	<i>Introduction.....</i>	50
II-	<i>Définition des zones de Guinier-Preston.....</i>	50
III-	<i>Germination et croissance des zones de Guinier-Preston.....</i>	51
IV-	<i>Cinétique de formation des zones de Guinier-Preston.....</i>	58
V-	<i>Influence des paramètres de trempe sur la cinétique de formation des zones de Guinier-Preston.....</i>	59
VI-	<i>Cas des alliages Al-Mg et Al-Cu.....</i>	59
VII-	<i>Mécanisme de transformation des zones GP1 en zones GP2.....</i>	61
VIII-	<i>Influence de la formation des zones de Guinier-Preston sur les propriétés physiques.....</i>	61

## **Chapitre V**

### **Matériaux et méthodes expérimentales utilisées**

I-	<i>Alliages utilisés .....</i>	65
II-	<i>Traitements thermiques .....</i>	65
III-	<i>Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....</i>	66
IV-	<i>Analyse dilatométrique différentielle .....</i>	67
V-	<i>Microscopie optique.....</i>	69
VI-	<i>Microscopie électronique à balayage.....</i>	71

VII-	<i>Microscopie électronique à transmission.....</i>	<i>71</i>
VIII-	<i>Microdureté.....</i>	<i>72</i>
IX-	<i>Diffraction des rayons X.....</i>	<i>73</i>

## ***Chapitre VI***

### ***Résultats expérimentaux et discussions***

I-	<i>Formation des zones GP dans le système Al-Cu.....</i>	<i>77</i>
II-	<i>Formation des zones GP dans le système Al-Mg.....</i>	<i>82</i>
III-	<i>Synthèse et discussion des résultats obtenus.....</i>	<i>194</i>

<b><i>Conclusion.....</i></b>	<b><i>198</i></b>
-------------------------------	-------------------

<b><i>Références.....</i></b>	<b><i>201</i></b>
-------------------------------	-------------------

# *Introduction générale*

L'un des objectifs de la métallurgie est de concevoir des matériaux légers, durs et résistants. Parmi les matériaux légers, l'aluminium est beaucoup utilisé. Il est caractérisé par sa faible densité. Les caractéristiques mécaniques de l'aluminium peuvent être améliorées par formation d'alliages comme : Al-Cu, Al-Ag, Al-Zn, Al-Mg..... . Le durcissement structural des alliages d'aluminium est dû à des transformations métallurgiques à la suite des traitements thermiques de mise en solution, de trempe et de revenu, aboutissant à la précipitation de la phase durcissante. Bien que connu dans son principe depuis de très nombreuses années, le durcissement structural des alliages d'aluminium est toujours l'objet d'études métallurgiques.

Le durcissement de l'aluminium est obtenu par l'ajout d'éléments qui modifient plus ou moins sa microstructure soit en entrant en solution solide de substitution (cas du magnésium), soit en formant des précipités hors solutions solides (cas du manganèse), soit en permettant le durcissement structural. Ce dernier phénomène extrêmement important, est le processus par excellence qui permet d'obtenir une résistance mécanique élevée. Ce durcissement structural s'explique par la décomposition en plusieurs étapes de la solution solide sursaturée ; les atomes d'élément d'addition forment de très fins précipités, plus ou moins cohérents avec la matrice d'aluminium.

Un important durcissement est observé dans les alliages du système Al-Mg et Al-Cu mûris à l'ambiante, à cause de la formation des zones de Guinier-Preston (GP). Apparemment ce durcissement se produit même à plus basse température, car ces zones se forment au cours de la trempe.

La pré précipitation dans les alliages Al - Mg a fait l'objet de plusieurs travaux dans le laboratoire de transformation de phase. Betrouche [1] a observé une anomalie (expansion) sur certaines courbes dilatométriques aux premiers stades (à basse température) du vieillissement des échantillons de l'alliage Al-12 % mass. Mg trempés, mûris à l'ambiante ou vieillis à 50 °C, qu'elle a lié à la dissolution des zones GP I ou G.P II (appelées aussi phase  $\beta$ ”).

Bouderba [2] a étudié l'influence de la vitesse de trempe sur le processus de décomposition de la solution solide sursaturée Al-12 % mass. Mg (des deux points de vue cinétique et mécanisme de transition des différentes phases), en utilisant essentiellement la dilatométrie. Pour faire varier la vitesse de trempe il a utilisé différents milieux de trempe : l'azote liquide, l'eau glacée, l'eau à température ambiante, l'eau bouillante et l'air. Il a montré que la séquence de précipitation reste inchangée pour toutes les vitesses de trempe et que les grandes vitesses de trempe permettent d'obtenir une quantité plus importante de zones GP qui se forment au cours de la trempe.

Tellouche [3] a montré que le maintien à basse température augmente la stabilité des zones GP et n'a aucune influence sur la cinétique de précipitation, en utilisant deux importantes méthodes expérimentales assez sensibles à ce genre de transformations de phases : la dilatométrie et l'analyse calorimétrique différentielle. Elle a expliqué la formation des zones GP par la présence des lacunes hors d'équilibre.

Parmi les questions qui restent toujours posées sur la précipitation dans les alliages du système Al-Mg et Al-Cu est celle relative à la formation des zones GP et l'influence des lacunes hors d'équilibre sur leur formation.

L'objectif de cette thèse est de vérifier si les zones GP peuvent se former sans la présence des lacunes hors d'équilibre, après une première pré précipitation et après la formation de des phases métastable et d'équilibre.

En plus de cette introduction, la thèse comprendra un premier chapitre consacré aux généralités sur les phénomènes de pré précipitation et de précipitation (germination, croissance, coalescence, cinétique et séquence). Le second chapitre donne une synthèse des résultats obtenus lors de l'étude de la précipitation dans les alliages du système Al-Mg et Al-Cu. Le troisième chapitre est consacré aux généralités sur les lacunes métastables. Dans le quatrième nous avons présenté la cinétique de formation des zones GP et leur influence sur les propriétés mécaniques ainsi que les différents travaux déjà réalisés sur les alliages du système Al-Mg et Al-Cu. Il sera suivi d'un cinquième chapitre où les matériaux étudiés, les conditions et les méthodes expérimentales utilisées seront détaillées. Dans le sixième chapitre on présentera les résultats expérimentaux obtenus et on essaiera de les discuter et de les interpréter. On clôturera la thèse par une conclusion et une liste détaillée des références bibliographiques.

# *Les phénomènes de pré-precipitation et de precipitation*

## *Sommaire*

<i>I-</i>	<i>Introduction.....</i>	<i>04</i>
<i>II-</i>	<i>Le phénomène de pré-precipitation.....</i>	<i>05</i>
	<i>II-1. La décomposition spinodale.....</i>	<i>05</i>
	<i>II-2. Les zones de Guinier-Preston (GP) .....</i>	<i>07</i>
<i>III-</i>	<i>Le phénomène de precipitation.....</i>	<i>07</i>
<i>IV-</i>	<i>La precipitation homogène et hétérogène.....</i>	<i>09</i>
	<i>IV- 1. Considérations générales.....</i>	<i>09</i>
<i>V-</i>	<i>La germination .....</i>	<i>11</i>
	<i>V- 1 Germination homogène du précipité .....</i>	<i>12</i>
	<i>V- 2 Vitesse de germination homogène.....</i>	<i>12</i>
	<i>V- 3. Germination hétérogène du précipité .....</i>	<i>13</i>
	<i>V- 3. 1. Germination sur les joints et sous-joints de grains.....</i>	<i>13</i>
	<i>V- 3. 2. Germination sur les dislocations .....</i>	<i>14</i>
	<i>V- 3. 2. 1. Les effets directs.....</i>	<i>14</i>
	<i>V- 3. 2. 2. Les effets indirects.....</i>	<i>15</i>
	<i>V- 4 Vitesse de germination hétérogène.....</i>	<i>15</i>
<i>VI-</i>	<i>La croissance .....</i>	<i>16</i>
<i>VII-</i>	<i>La coalescence.....</i>	<i>17</i>
<i>VIII-</i>	<i>Aspect cristallographique des précipités.....</i>	<i>19</i>
<i>IX-</i>	<i>Influence de la precipitation sur les propriétés mécaniques</i>	
	<i>(durcissement structural).....</i>	<i>21</i>

# *Chapitre I*

## *Les phénomènes*

### *de pré précipitation et de précipitation*

#### **I- Introduction**

La précipitation d'une solution solide sursaturée est une transformation caractérisée par une germination et une croissance d'une ou de plusieurs phases. Elle consiste en général en une décomposition de la solution solide sursaturée (la matrice mère) en une nouvelle phase (le précipité) et une nouvelle solution solide (la matrice appauvrie).

Pour déclencher une réaction de précipitation, il faut effectuer les trois étapes suivantes :

- Mise en solution à une température suffisante pour mettre en solution le plus grand nombre possible d'éléments. Cette étape permet de dissoudre les précipités présents, d'éliminer toute ségrégation dans l'alliage et d'arriver à un système monophasé.

- Refroidissement rapide ou trempe pour obtenir une seule phase hors équilibre, dite solution solide sursaturée.

- Maturation ou revenu pendant lesquels se produit la décomposition contrôlée de la solution solide sursaturée.

Au cours du maintien de l'alliage à température ambiante ou à basse température après la trempe, la solution solide sursaturée est donc métastable. Au cours de cette phase, appelée maturation ou vieillissement naturel, l'alliage durcit progressivement et spontanément et la solution solide se décompose pour donner naissance à la formation de petits amas d'atomes de soluté (les zones de Guinier-Preston ou zones GP) en très grande densité (de l'ordre de  $10^{17}$  à  $10^{18}/\text{cm}^3$ ) : c'est la pré précipitation.

## **II- Le phénomène de pré précipitation**

### **II- 1. la décomposition spinodale**

Dans les systèmes binaires constitués par un mélange homogène de deux constituants A et B, il se produit constamment des fluctuations locales de concentration sous l'influence de l'agitation thermique. On peut montrer, en appliquant les lois de la thermodynamique, que l'amplitude moyenne des fluctuations dépend de la valeur de la dérivée seconde de l'enthalpie libre par rapport à la concentration [4]. Si la dérivée seconde est positive, les fluctuations locales de concentration s'accompagnent d'une augmentation locale de l'enthalpie libre, les fluctuations de composition sont de faible amplitude et elles ont tendance à s'amortir. C'est ce qui se passe dans un système en état d'équilibre stable. Lorsque la dérivée seconde est négative toute variation locale de la concentration entraîne une diminution de l'enthalpie libre du système. Dans un tel système, les fluctuations locales de concentration ont tendance à s'amplifier en entraînant progressivement la séparation du système binaire en deux phases. Une transformation de phase qui se produit de manière continue, sans la création initiale d'une interface, est appelée décomposition spinodale. Une telle transformation est représentée schématiquement sur la figure 1, où l'on observe l'évolution progressive d'un système à une phase de composition initiale  $X_b$  vers un système à deux phases qui sont caractérisées respectivement par les compositions  $X'_b$  et  $X''_b$ . On remarque que l'interface entre les deux phases se forme également progressivement. Du point de vue thermodynamique, le système où intervient la décomposition spinodale est un système instable qui évolue spontanément vers un système stable sans passage par une barrière thermodynamique. Dans les systèmes métastables caractérisés par un minimum de l'enthalpie libre, les fluctuations de concentration de faibles amplitudes s'amortissent spontanément comme dans les systèmes stables. Pour que la transformation de phases puisse s'amorcer, il faut que les fluctuations aléatoires de grande amplitude interviennent en entraînant la formation de germes. Dans ce cas, il se forme dès le début de la transformation, une nouvelle phase de composition  $X''_b$  séparée par une interface bien définie de la phase initiale de composition  $X_b$ .

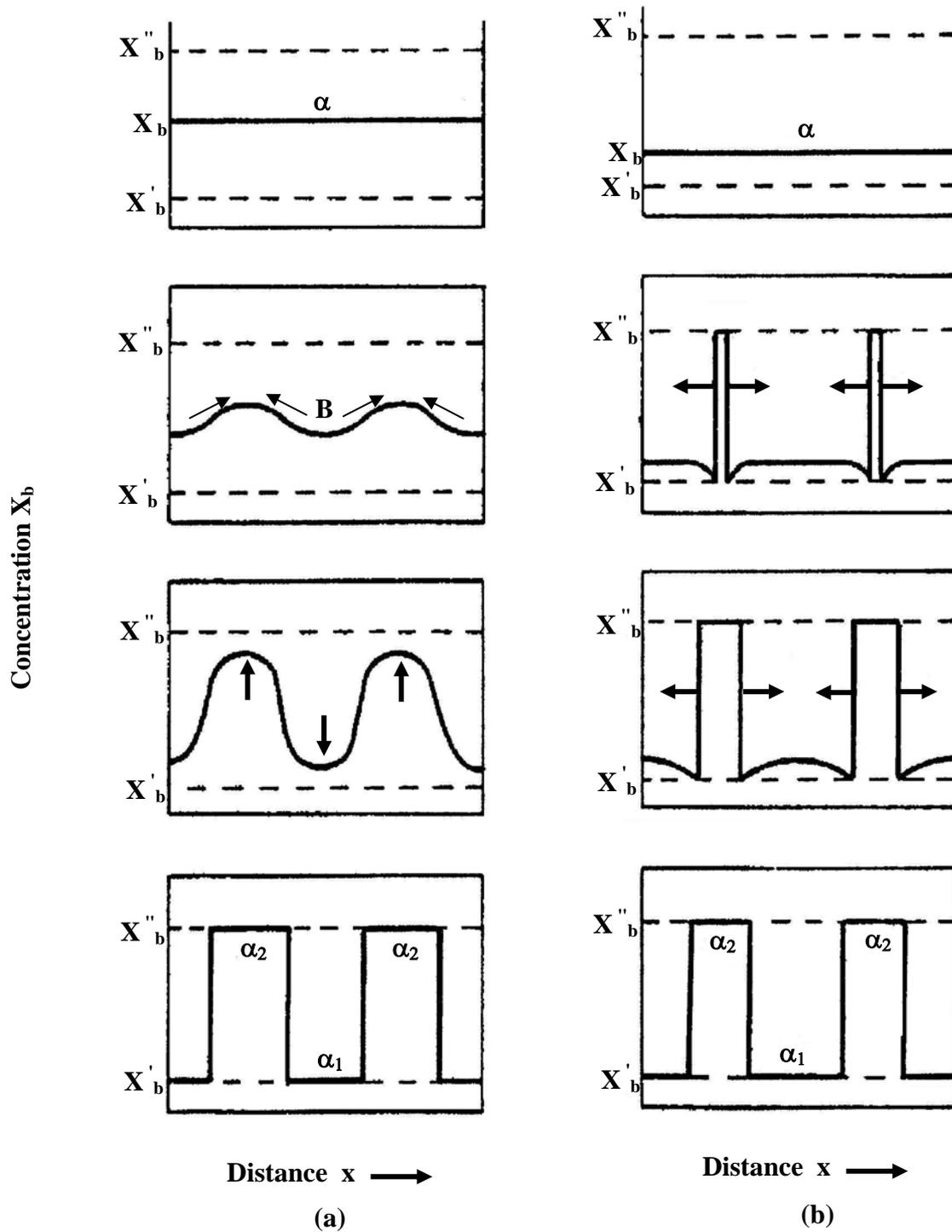


Fig. 1. Représentation schématique des variations locales de composition : (a) de la décomposition spinodale et (b) de la transformation par germination-croissance. Dans les deux diagrammes  $X_b$  représente la composition de la phase initiale  $\alpha$  et  $X'_b$  et  $X''_b$  les compositions des phases finales [4]

## II- 2. Les zones de Guinier-Preston (GP)

Le changement du comportement des alliages au cours de leur utilisation, à cause de la variation de leurs propriétés mécaniques, a été l'objet de plusieurs travaux. Dès 1932 Merica [5] a remarqué qu'il y a changement appréciable de la dureté de certains alliages lors d'une trempe suivie d'un vieillissement. Il a expliqué cela par la formation d'amas d'atomes de soluté au sein de la solution solide ; cette idée a été confirmée après par Guinier et Preston en 1938 [6-7]. Ces amas sont appelés zones de Guinier et Preston (GP) ; ce sont de petits domaines cohérents avec la matrice dont la concentration bien définie en atomes de soluté est plus grande que celle de la matrice, et qui provoquent des distorsions plus ou moins importantes du réseau cristallin.

## III- Le phénomène de précipitation

La précipitation est un phénomène qui ne peut apparaître que dans des solutions solides sursaturées. Ce phénomène complexe est généralement décomposé en deux phases :

- La germination caractérisée par l'apparition de petits cristaux (germes),
- La croissance au cours de laquelle les germes se développent jusqu'à concurrence de la fraction volumique telle qu'elle est définie par la thermodynamique.

Dans une solution solide  $\alpha$ , la germination d'une phase  $\beta$ , 1<sup>er</sup> stade de la précipitation, est sous la dépendance de plusieurs termes d'énergie dont certains sont antagonistes :

- Un terme  $\Delta G^\beta$ , négatif si le système a atteint sa température de transformation : c'est l'enthalpie libre de formation de la nouvelle phase ; ce terme qui tend à faire naître le précipité, augmente avec la sursaturation, c'est-à-dire avec l'écart entre la température thermodynamique de la transformation et la température réelle du matériau. Ce terme constitue la force motrice de la précipitation.
- Des termes positifs, retardateurs du phénomène :
  - $\Delta G^\phi$  : énergie de formation des nouvelles interfaces précipité-matrice.
  - $\Delta G^d$  : énergie de déformation élastique (variation de volume) associée à la formation du germe de précipité dans une matrice et de volume spécifique différent.

La somme de ces termes constitue l'enthalpie libre de la germination :

$$\Delta G = \Delta G^\beta + \Delta G^\phi + \Delta G^d$$

Cette enthalpie libre est fréquemment plus faible au joint de grain [8].

Il existe en général deux types de précipitation :

## Les phénomènes de pré-precipitation et de précipitation

- Le premier connu sous le nom de « précipitation discontinue » lorsqu'au cours de la transformation il y a coexistence de deux régions, l'une où la transformation est complète et l'autre où la solution solide est encore sursaturée. La transformation s'amorce en général sur les joints de grains en développant des cellules qui contiennent des précipités sous forme de lamelles (d'où l'autre appellation précipitation cellulaire). Lors de cette précipitation le paramètre de la maille varie d'une manière discontinue avec deux valeurs distinctes, l'une correspondant à la solution solide encore sursaturée et l'autre à la solution solide d'équilibre (Fig. 2b).

- Le second appelé « précipitation continue », au cours duquel la solution solide sursaturée commence à s'appauvrir d'une manière continue, aléatoire et théoriquement homogène dans toute la matrice. On observera alors un seul paramètre du réseau dont l'évolution sera continue (Fig. 2a).

Cependant, il existe des systèmes d'alliages dans lesquels se produisent les deux types de précipitation (exemple Cu-In et Cu-Sn [9]).

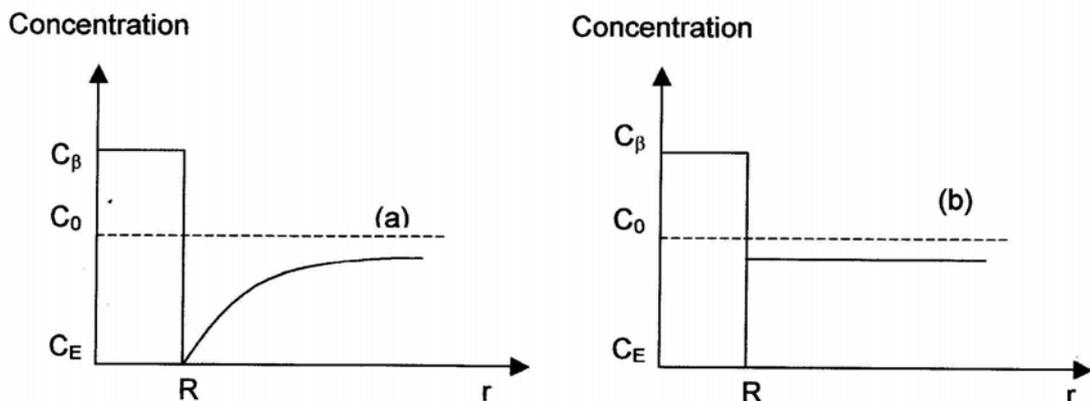
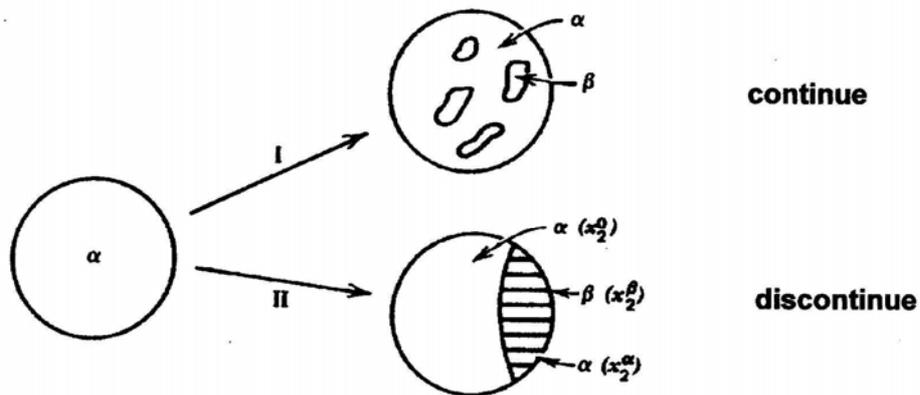


Fig. 2. Illustration schématique des deux types de précipitation

## **IV- La précipitation homogène et hétérogène**

Les processus de précipitation à partir des solutions solides sursaturées, qui font intervenir les phénomènes de diffusion, sont généralement classés en deux catégories principales: précipitations hétérogène et homogène. La précipitation homogène résulte de mécanismes mettant en jeu simultanément, tout au long de la transformation, l'ensemble des atomes concernés ; une des caractéristiques de la transformation homogène est la variation continue du paramètre du réseau de la phase mère durant le vieillissement. Dans le cas de la précipitation hétérogène, le produit de la réaction ne se forme qu'en certains sites ; parfois on confond la précipitation hétérogène et la précipitation discontinue qui n'en est, en fait, qu'un cas particulier.

Hamana et al [10] ont pu observer sur les alliages du système Al-Mg une précipitation continue hétérogène qui donne une nouvelle variation du paramètre du réseau ; à cause de cette hétérogénéité de précipitation, les raies de diffraction sont dédoublées comme dans le cas de la précipitation discontinue et deux paramètres du réseau sont observés. Ainsi, pour la première fois ils ont montré que le paramètre du réseau varie de façon continue mais présente, à un stade intermédiaire de la précipitation, deux valeurs distinctes : l'une représentant la solution solide appauvrie où les précipités se sont formés par germination hétérogène, et l'autre encore sursaturée où les précipités apparaissent plus lentement.

### **IV- 1. 1. Considérations générales**

On distingue en général dans le processus de précipitation trois étapes successives :

- lors de la première étape (la germination), la sursaturation et donc la force motrice sont élevées. La précipitation est suivie à travers deux paramètres, le taux de germination et le rayon de germination (si on suppose le germe sphérique);
- lorsque la sursaturation diminue, il n'y a plus de nouveaux germes créés. On entre dans le régime de croissance où le rayon des précipités existant augmente, leur nombre restant constant ;
- enfin, lorsque la sursaturation est proche de zéro, la force motrice de l'évolution de la microstructure est la diminution de la surface totale des précipités : les plus gros précipités croissent aux dépens des plus petits. C'est le régime de coalescence.

Cependant, il est impossible de distinguer ces différentes étapes entre elles : ce ne sont que des manières différentes de représenter le même phénomène. Il a été effectivement observé expérimentalement que les différents régimes cités ci-dessus apparaissent simultanément, et qu'il faut au moins considérer conjointement, d'un côté la germination et la croissance, de l'autre la croissance et la coalescence [11].

Enfin, un des paramètres clefs de la description de la précipitation est la force motrice chimique (Fig. 3). Dans le cas binaire de la précipitation d'une phase  $\beta$  dans une solution solide  $\alpha$ , la force motrice s'exprime par :

$$\Delta G_{chimique} = -\frac{kT}{v_{\beta}} \left[ c_{\beta} \ln \frac{c_0}{c_{\alpha}} + (1-c_{\beta}) \ln \left( \frac{1-c_0}{1-c_{\alpha}} \right) \right]$$

$v_{\beta}$  volume atomique de la phase  $\beta$

en approximant l'activité chimique par la concentration des espèces (solution idéale). Dans le cas où la concentration en soluté de  $\beta$  est proche de 1, la force motrice s'exprime plus simplement par :

$$\Delta G_{chimique} = -\frac{kT}{v_{\beta}} \ln \frac{c_0}{c_{\alpha}}$$

Bien sûr, cette force motrice diminue dans le cas où la formation du précipité entraîne une déformation élastique.

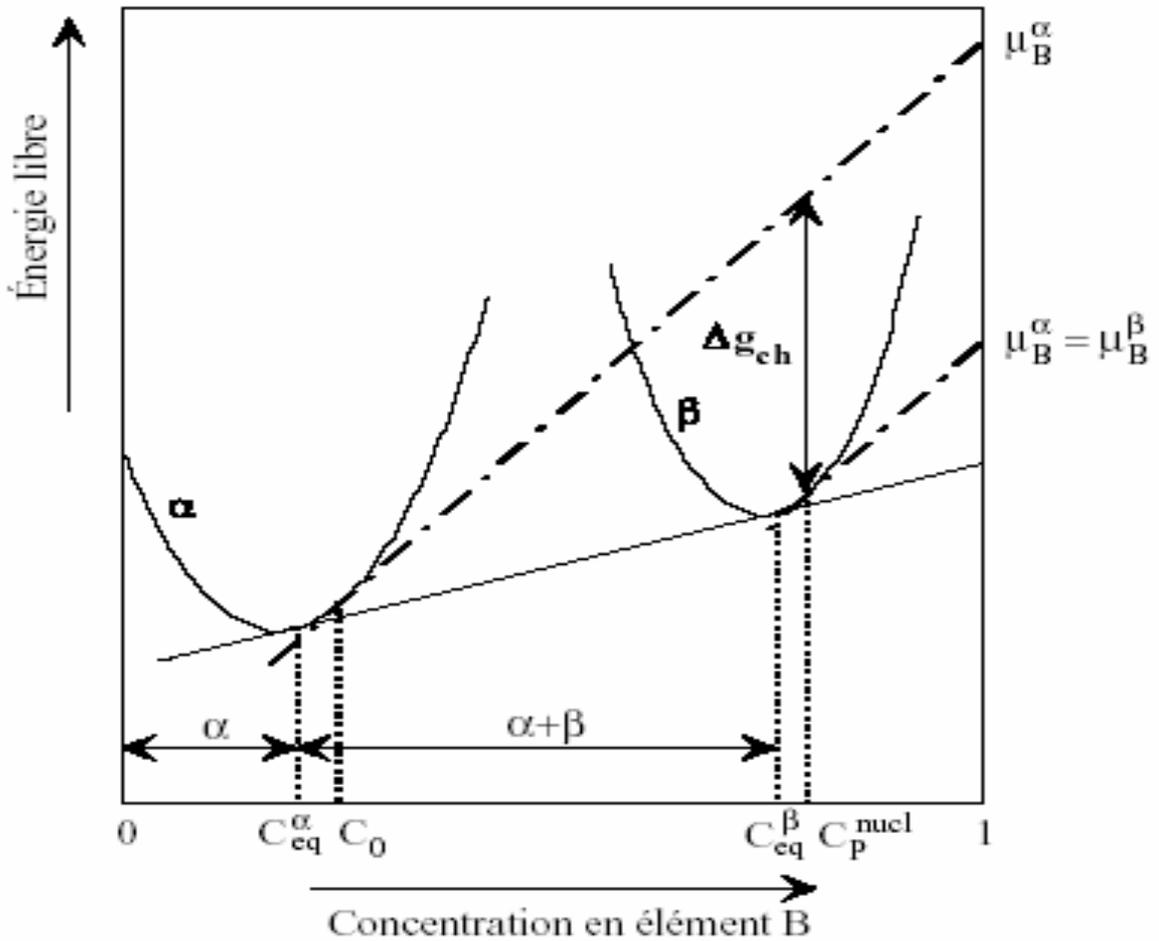


Fig. 3. Variation d'énergie libre de la matrice et du précipité en fonction de la concentration dans un alliage présentant une lacune de miscibilité

## V- La germination

La germination est le phénomène par lequel une nouvelle phase commence à se former au sein de la phase mère. On distingue deux types de germination : la germination homogène et la germination hétérogène. La germination homogène ne peut théoriquement exister que dans un cristal parfait, les endroits où se forment les précipités sont absolument indéterminés et sont distribués au hasard dans la matrice. Au contraire, la germination hétérogène se produit sur les défauts cristallins.

### V- 1. Germination homogène du précipité

Lorsqu'on laisse évoluer une solution solide sursaturée, il se produit des fluctuations de concentration qui conduisent à la formation d'amas de soluté. La formation d'un amas de rayon R produit une modification de l'énergie du système :

$$\Delta G(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta g_v + 4\pi R^2 \gamma$$

Où

- $\Delta G_v$  est la variation d'enthalpie libre volumique ; pour  $T < T_{eq}$   $\Delta G_v$  est négative puisque  $\beta$  est plus stable à cette température que  $\alpha$  ;
- $\gamma$  est l'énergie interfaciale  $\alpha/\beta$ , qui est toujours positive puisqu'elle correspond à la création d'une surface supplémentaire.

Cette variation d'énergie présente un maximum pour un rayon de germe :

$$R^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g_v}$$

qui est le rayon de germination. A ce rayon correspond une énergie d'activation (Fig. 2) :

$$\Delta G^* = \Delta G(R^*) = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{\Delta g_v^2}$$

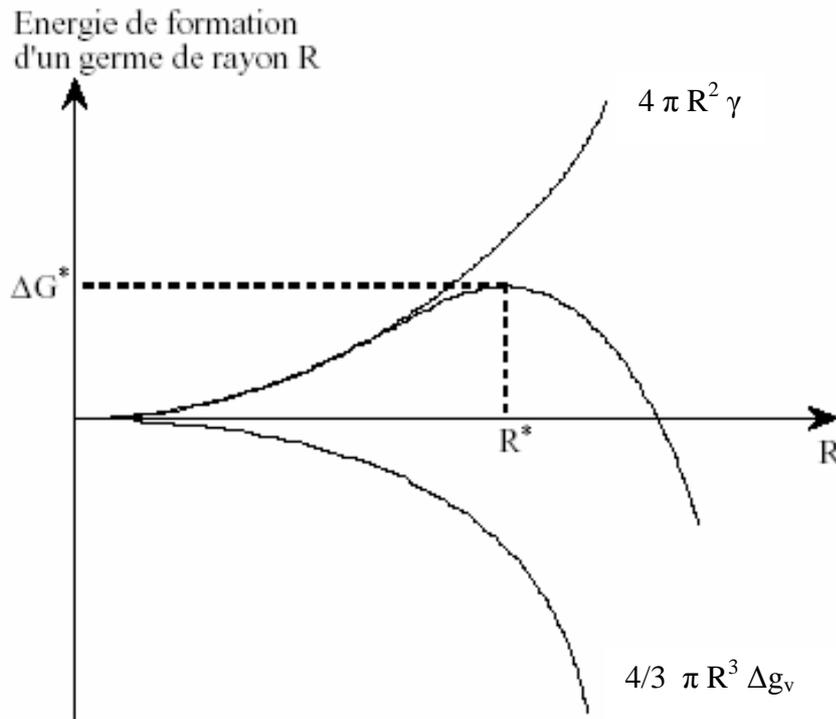
### V- 2. Vitesse de germination homogène

La vitesse de germination I représente le nombre de germes stables formés par unité de volume et par unité de temps. Statistiquement, le nombre d'atomes qui ont une énergie supérieure à l'énergie d'activation de la germination est :

$$n = n_0 \exp(-\Delta G/kT)$$

$n_0$ , étant le nombre d'atomes dans la matrice par unité de volume.

Plus il y a d'atomes dont l'énergie est suffisante pour franchir la barrière d'énergie, plus grande est la probabilité de voir se former un germe ; ce qui veut dire que la vitesse de germination est proportionnelle à  $\exp(-\Delta G/kT)$  ainsi qu'au nombre d'atomes dans la matrice par unité de volume  $n_0$ . Et lorsqu'un atome, une petite molécule, ou un segment de macromolécule se fixe sur le germe



**Fig. 4.** Variation d'énergie libre causée par la formation de germes de rayon R.

en croissance, il doit franchir une barrière de potentiel  $\Delta G^*$  analogue à celle qui intervient dans la diffusion.

D'une manière générale, on peut écrire pour la vitesse de germination l'expression suivante :

$$I = A n_0 \exp(-\Delta G^*/kT) \exp(-\Delta G/kT)$$

A est un facteur qui englobe la fréquence de vibration des atomes et l'aire du germe.

### **V- 3. Germination d'un précipité hétérogène**

La germination démarre presque toujours sur des hétérogénéités de la phase mère qui abaissent l'enthalpie libre de formation des germes en réduisant, soit l'énergie superficielle, soit l'énergie de déformation, soit les deux. Ces hétérogénéités peuvent être des impuretés, des inclusions, des dislocations, des surfaces, ou des joints de grains.

#### **V- 3. 1. Germination sur les joints et sous-joints de grains**

Les joints et sous-joints de grains sont des sites privilégiés de précipitation : d'une part la germination y est plus aisée car ce sont des sites pouvant potentiellement libérer une énergie lors de la germination, et d'autre part le transport de soluté y est nettement plus rapide que dans le volume du matériau massif, permettant une croissance plus rapide des précipités germés. Parmi une

littérature très abondante traitant de ce type de précipitation, citons du point de vue expérimental, les travaux de Holl [12-13], Cornish et Day [14] et Unwin et Nicholson [15], et du point de vue de la modélisation, les travaux de Aaron et Aaronson [16], Speight [17], Ardell [18] et Hoyt [19].

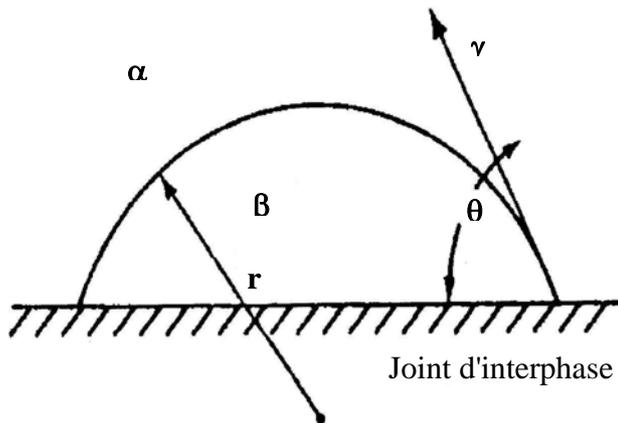
L'effet de ces défauts ne se résume pas à la présence d'une précipitation hétérogène ; outre des puits de soluté (du fait de la précipitation abondante qui s'y développe), ce sont aussi des puits de lacunes, et la combinaison de l'appauvrissement en soluté et lacunes, résulte en l'apparition de zones dénudées en précipités, les PFZ (Precipitate-Free Zone).

L'expression de l'enthalpie libre de formation d'un germe sur un joint de grain  $\Delta G_r^j$  est reliée à celle de formation d'un germe sphérique de même rayon  $r$  dans la matrice  $\Delta G_r^h$ , par la relation suivante :

$$\Delta G_r^j = \frac{1}{2} (2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta) \Delta G_r^h$$

où  $\theta$  est l'angle d'équilibre des tensions.

La figure 5 représente la forme d'un germe sur un joint de grain.



*Fig. 5. La forme d'un germe sur un joint d'interphase*

### **V- 3. 2. Germination sur les dislocations**

On peut classer l'influence de la précipitation sur les dislocations (sur le comportement macroscopique du matériau) en deux catégories :

#### **V- 3. 2. 1. Les effets directs**

Comme nous l'avons vu ci-dessus pour les joints de grains, les dislocations sont des sites de germination hétérogène privilégiés : un germe qui se forme sur une dislocation peut libérer une partie de l'énergie élastique associée au champ de déformation de cette dislocation. De plus, la diffusion des solutés étant beaucoup plus rapide le long des dislocations que dans le cristal massif (en raison du volume libre existant au coeur de la dislocation), les précipités ayant germé sur

celles-ci ont un taux de croissance supérieur à celui des précipités homogènes. Ces deux effets combinés résultent en une précipitation plus précoce et d'une plus grande taille.

La structure atomique locale étant perturbée dans le coeur de la dislocation, la précipitation sur les dislocations peut être d'une nature différente de la précipitation dans le volume. En général, la précipitation sur les dislocations prend une forme plus stable (par exemple germination d'une phase stable par opposition à une phase métastable dans le cristal massif).

### **V- 3. 2. 2. Les effets indirects**

Les dislocations ont également de nombreux effets indirects sur les propriétés globales du matériau.

- Ce sont des puits de lacunes : que ce soit lors de la déformation elle-même ou bien lors d'une maturation à basse température, les lacunes en sursaturation s'annihilent sur les dislocations. Ceci peut avoir un effet sur le comportement du matériau lors de revenus ultérieurs en raison du rôle important joué par les lacunes dans la précipitation des phases intermédiaires du type zone GP.
- Ce sont des puits de solutés : d'une part il peut exister une forte interaction élastique entre les atomes de soluté et les dislocations qui provoque un flux de diffusion vers la dislocation; d'autre part ce premier effet est accentué par la plus grande stabilité des précipités sur les dislocations. Ce flux de soluté diminue la proportion des solutés aptes à précipiter en volume.
- Suivant l'étape du revenu à laquelle est effectuée la déformation, les dislocations introduites peuvent être réparties soit de manière homogène, soit très localisées en bandes de glissement. Dans le premier cas, la présence de ces dislocations pourra avoir pour effet, par exemple, de promouvoir une précipitation dans des régions qui sinon en seraient dépourvues, comme les zones dénudées en précipités, et leur présence est bénéfique. Dans le deuxième cas, l'hétérogénéité de la répartition des dislocations peut se traduire par une hétérogénéité de la précipitation.

### **V- 4. Vitesse de germination hétérogène**

La germination aura lieu rapidement sur les hétérogénéités. Cependant, leur influence sur la vitesse de germination avec laquelle se transforme l'alliage dépend de leur concentration. Pour la germination homogène chaque atome est un site de germination. Par contre dans le cas de la germination sur les joints de grain, seul les atomes dans les joints de grain peuvent participer à ce

processus. Si la concentration des sites de germination hétérogène est  $C_1$ , la vitesse de germination hétérogène est donnée par la relation suivante :

$$I_{\text{hét}} = A C_1 \exp (-\Delta G^*/kT) \exp (\Delta G_{\text{hét}}/kT)$$

## VI- La croissance

D'après le modèle de germination et de croissance, la précipitation à une température de revenu donnée crée une discontinuité de composition à l'interface définie entre la matrice et le précipité de concentration  $x_p$ . Le traitement de revenu provoque la croissance initiale des précipités par drainage du soluté selon un processus régi soit par le transfert du soluté à l'interface entre la matrice et le précipité, soit par la diffusion du soluté dans la matrice, soit par un mode de contrôle mixte. Il s'ensuit l'existence d'un gradient de concentration en soluté dans la matrice à partir de l'interface entre la matrice (de concentration initiale  $x_0$  égale à celle de l'alliage) et le précipité (de concentration  $x_p$ ), caractérisé par une concentration  $x_i$  à l'interface (Fig. 6a) [4].

Le calcul de l'évolution du rayon moyen des précipités repose sur la détermination du gradient de concentration à l'interface précipité/matrice, sachant que la concentration loin du précipité est égale à la concentration moyenne de la matrice. On obtient alors [20-21]:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{x_0 - x_\alpha}{x_p - x_\alpha}$$

L'hypothèse d'une **croissance régie par le transport de soluté à l'interface entre la matrice et le précipité** ne peut s'appliquer strictement qu'aux tout premiers stades de la précipitation, avec des germes de taille critique très petite. Dans ce cas, le gradient de concentration à l'interface est nul ( $x_i = x_0$ ). On montre alors que le rayon  $r$  du précipité augmente linéairement avec le temps  $t$  :

$$r = M' [(x_0 - x_\alpha) / (x_p - x_0)] t$$

$M'$  est un paramètre de mobilité tel que  $rM'/D$  soit adimensionnel, et  $x_\alpha$  concentration de la solution solide en équilibre avec le précipité de concentration  $x_p$  [22].

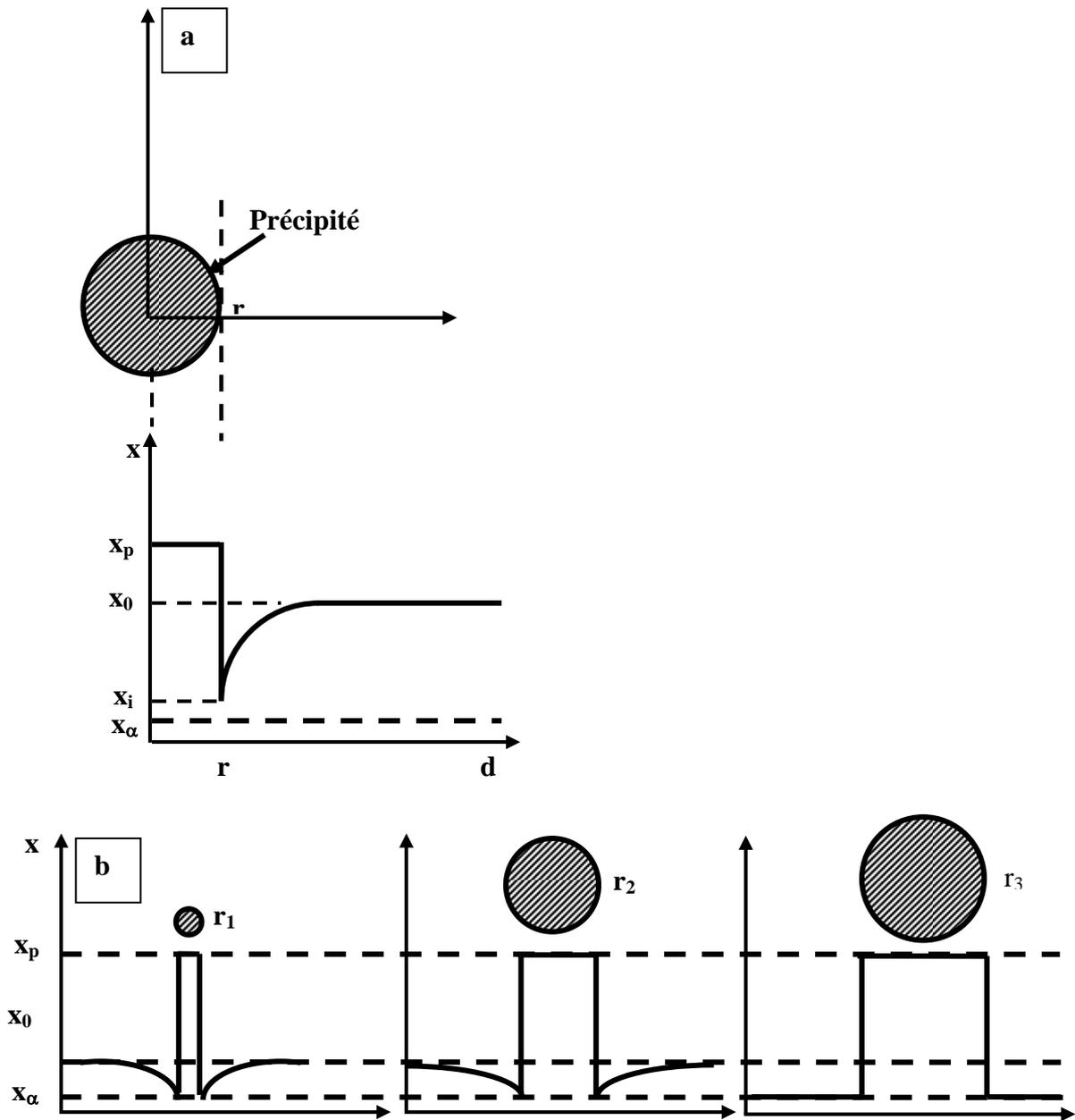
Dans le cas le plus général où **la croissance est contrôlée par la diffusion du soluté dans la matrice** (la réaction d'interface étant très rapide), la concentration à l'interface  $x_i$  est égale à la concentration  $x_\alpha$  de la solution solide en équilibre avec le précipité et la loi de croissance de précipité de rayon  $r$  est parabolique :

$$r = [2D [(x_0 - x_\alpha) / (x_p - x_\alpha)] t]^{1/2}$$

L'extension de ces calculs au cas de précipités de morphologies diverses (plaquettes, sphéroïdes allongés ou aplatis approximant des aiguilles ou des disques) donne dans tous les cas une loi de croissance des précipités (contrôlée par la diffusion du soluté dans la matrice) de type parabolique, la longueur des aiguilles ou l'épaisseur des plaquettes augmentant toujours proportionnellement à la quantité  $(Dt)^{1/2}$ . La poursuite de la croissance des précipités s'effectue par la résorption progressive du gradient de concentration dans la matrice au voisinage de l'interface (Fig. 6b) par diffusion du soluté vers le précipité. Dans le cas de faibles sursaturations en soluté ou de hautes températures de revenu, la croissance peut être hétérogène dans l'espace du fait d'une invasion progressive de la matrice par les précipités, selon un processus qui peut être activé par le champ de contraintes induit par les précipités présentant un écart à la cohérence (notamment dans le cas des précipités  $\theta'$  ou T1, respectivement dans les systèmes Al-Cu et Al-Cu-Li).

## **VII- La coalescence**

Considérons un alliage contenant une phase  $\beta$ , précipitée dans une phase  $\alpha$ . Quand l'alliage est porté à haute température, on constate que le nombre de particules diminue, pendant que leur taille augmente : les particules de grandes dimensions se développent aux dépens des plus petites. Cette transformation nécessite la diffusion des atomes périphériques des petites particules vers les régions voisines des grandes particules ; la soustraction du soluté au voisinage des petites particules a pour effet de dissoudre ces dernières. La force motrice de la transformation est la tendance du système à réduire son énergie libre en diminuant la surface totale des cristaux. Les dn moles de B correspondent à la variation (Fig. 7)  $dC=C_p-C_G$ .



**Fig. 6 :** Profil de concentration autour d'un précipité pendant le régime de croissance  
 a- croissance du précipité contrôlée par transport de soluté à l'interface précipité/matrice et par diffusion du soluté dans la matrice sursaturée.  
 b- évolution du profil pour une croissance du précipité contrôlée par diffusion du soluté dans la matrice sursaturée.

- $x_i$  Concentration de soluté à l'interface précipité/matrice
- $x_0$  Concentration initiale de soluté de la matrice
- $x_p$  Concentration de soluté du précipité
- $x_\alpha$  Concentration de soluté de la matrice à l'équilibre
- $d$  distance
- $r$  rayon du précipité sphérique

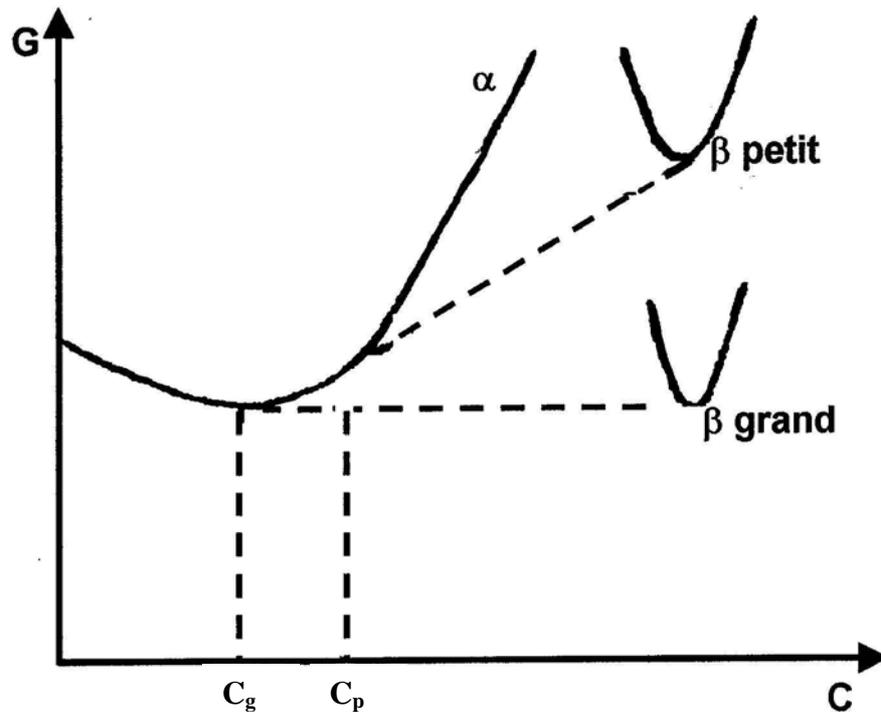
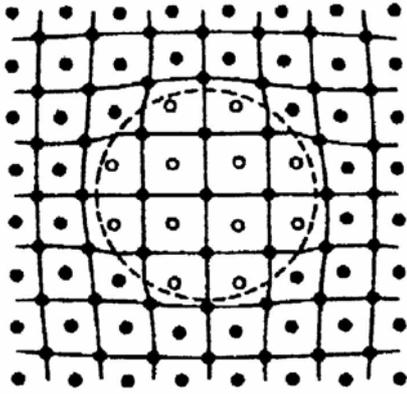


Fig. 7. L'origine de la force motrice de la coalescence des précipités [22]

### VIII- Aspect cristallographique des précipités

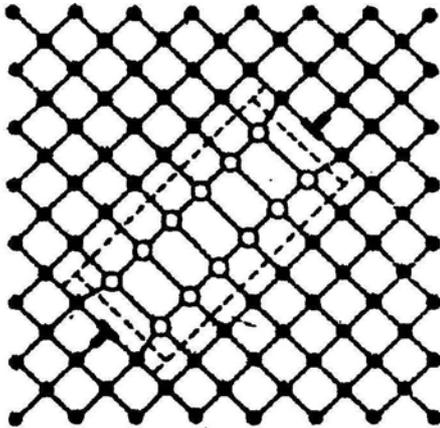
Une autre caractéristique importante de la précipitation structurale est l'existence presque systématique de relations d'orientation cristallographiques préférentielles entre la matrice et les précipités formés par précipitation homogène ou par précipitation hétérogène sur les dislocations, les joints de sous-grain, voire sur certains joints de grains ou de phase présentes dans la matrice. Cela se traduit notamment par des relations d'épitaxie, c'est-à-dire relations de parallélisme entre les plans ou les directions cristallographiques de la matrice et ceux des précipités [4]; et suivant la classification de Hornbogen [23] il existe trois types de précipités :

**Les précipités cohérents** : qui ont une interface cohérente avec la phase mère, c'est-à-dire que le plan d'atomes constituant l'interface, indépendamment de leur nature chimique, est commun aux deux cristaux. Une condition nécessaire pour la cohérence est que les deux cristaux possèdent des plans cristallographiques dans lesquels la configuration et l'espacement des atomes soient identiques ou presque identiques (Fig. 8).



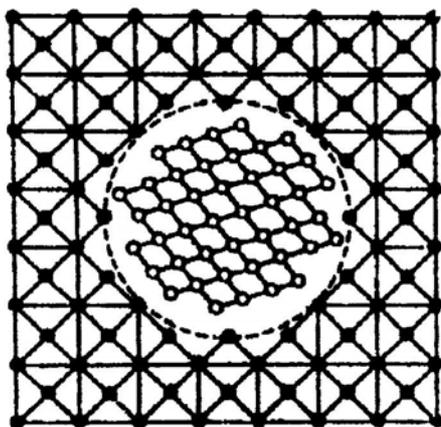
*Fig. 8. Précipités entièrement cohérents*

**Les précipités semi-cohérents :** dans ce cas l'interface entre les précipités et la matrice est constituée de région de cohérence totale, séparées par des réseaux de dislocations (Fig. 9)



*Fig. 9. Précipités semi-cohérents*

**Les précipités incohérents :** ces précipités forment une interface avec la matrice à travers laquelle il n'existe aucune continuité du réseau cristallin ; la structure et la composition changent brusquement de celle caractéristique de l'une des phases, à celle correspondant à la phase adjacente sur une distance de quelques atomes (Fig. 10)



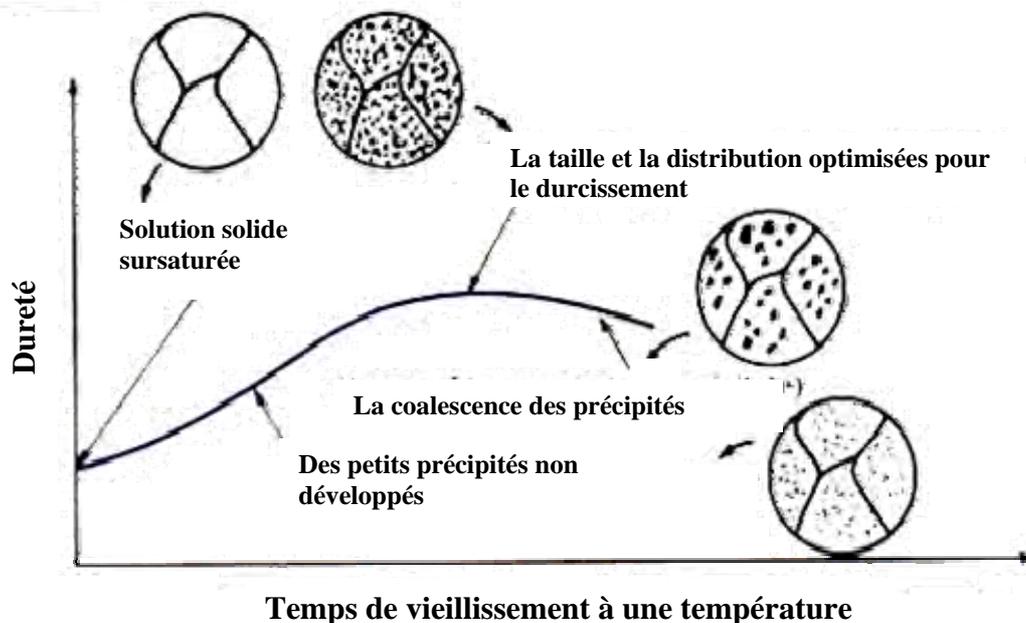
*Fig. 10. Précipités incohérents*

## **IX- Influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques (durcissement structural)**

Une fois que l'on connaît l'évolution de la précipitation au cours du revenu d'un alliage, il est nécessaire de relier l'état de cette précipitation aux propriétés qui nous intéressent, c'est-à-dire et principalement, les propriétés mécaniques.

Le retour à l'état d'équilibre normal des solutions solides sursaturées, se fait par précipitation fine des constituants sursaturés, ce qui augmente leur résistance à la déformation.

La vitesse de précipitation est naturellement très faible, mais elle augmente avec la température et, comme elle varie selon la composition chimique, on distingue les alliages qui durcissent à froid, c'est à dire à la température ambiante pendant plusieurs jours et ceux qui durcissent à chaud, c'est à dire à des température de 120 °C (dans le cas des alliages du système Al-Cu). Le durcissement structural par revenu est défini comme étant l'augmentation de la dureté après trempe avec le prolongement du temps de vieillissement ; ce phénomène ne peut être observé que si la solubilité des atomes de soluté dans le solvant augmente avec la température. Ce caractère est attaché surtout aux alliages d'aluminium où l'intérêt pratique réside dans le fait d'avoir un matériau léger et doté de hautes propriétés mécaniques, surtout la dureté. L'évolution des propriétés mécaniques des alliages d'aluminium est pratiquement toujours conditionnée par les mêmes étapes dans le durcissement de la structure. Ces trois états successifs sont l'état sous-vieilli, bien vieilli et sur-vieilli. Cette séquence provoque une augmentation puis une diminution des caractéristiques de résistance, les propriétés de ductilité varient en sens inverse (Fig. 11).



*Fig. 11. Evolution schématique de la dureté et de la résistance mécanique d'un alliage à durcissement structural pendant le vieillissement [24].*

Il peut être réalisé par un traitement thermique effectué en trois étapes (Fig. 12):

- chauffage à une température suffisamment élevée  $T_1$ , suivant l'alliage pour mettre les éléments d'addition en solution solide,
- refroidissement rapide ou trempe pour maintenir la solution solide sursaturée à la température ambiante,
- le durcissement de l'alliage peut être obtenu par simple maturation à la température ambiante ou par revenu, c'est à dire chauffage à une température  $T_2$ , selon l'alliage.

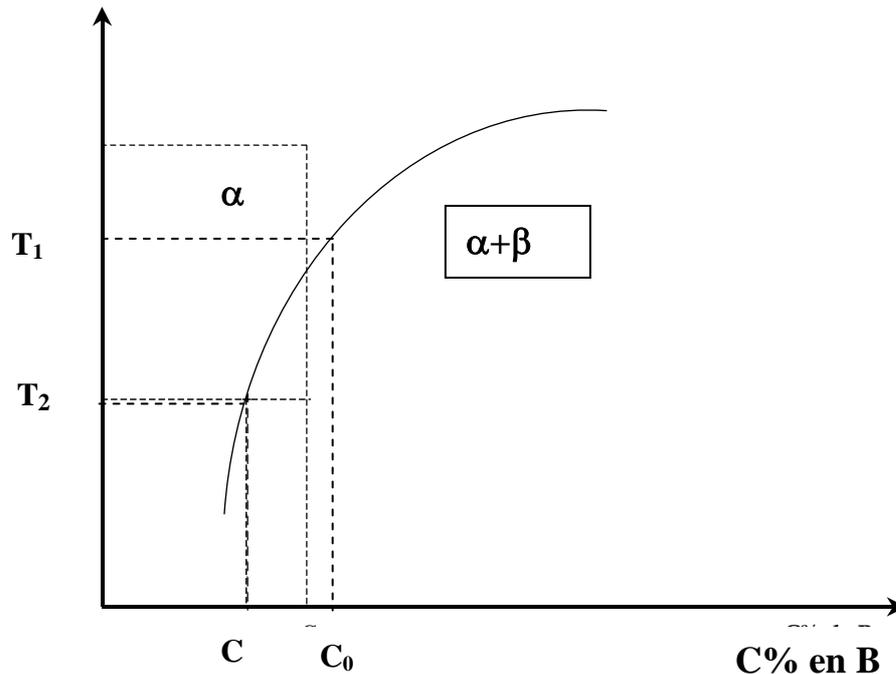


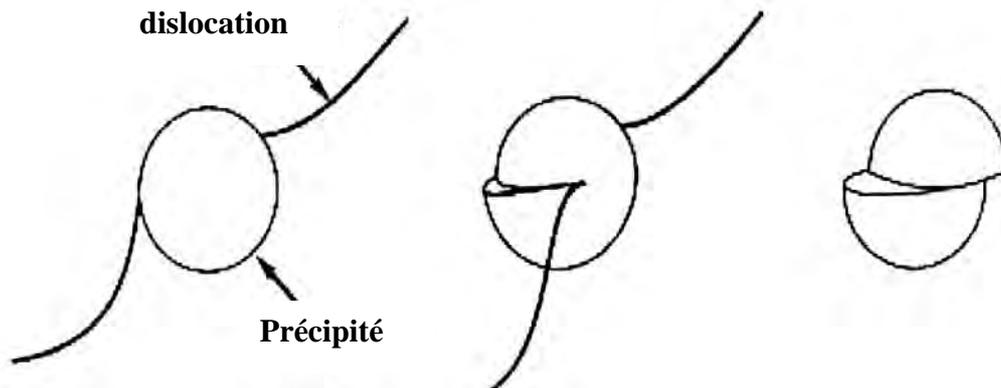
Fig. 12. Courbe de solubilité d'un métal B dans un métal A.

Au début du vieillissement l'alliage est durci principalement par les atomes de soluté de la solution solide sursaturée. Quand les zones GP se forment, les atomes de soluté commencent à disparaître de la solution solide et le durcissement de la solution solide disparaît aussi.

Les déformations autour des zones GP I et GP II qui assurent leur cohérence avec la matrice, génèrent des contraintes qui empêchent le mouvement de dislocation. La formation de ces zones ne correspond généralement pas au maximum de durcissement de l'alliage ; en effet, l'évolution des propriétés mécaniques avec la durée de revenu à une température modérée est relativement complexe et dépend des phases métastables présentes dans l'alliage.

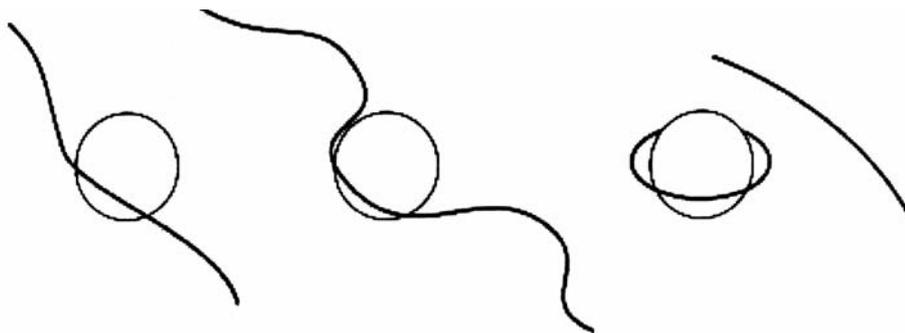
La phase d'équilibre offre généralement peu d'intérêt du point de vue des propriétés mécaniques (particules grossières très dispersées). Les précipités s'opposent directement au passage des dislocations, mais leurs efficacités sont limitées; d'une part les dislocations peuvent les cisailer

et d'autre part, elles peuvent les contourner. La résistance au cisaillement dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels la résistance au cisaillement du précipité lui-même. En fait, la contrainte de cisaillement augmente avec la durée de vieillissement car la distance entre précipités diminue ; au contraire le contournement est plus facile quand les précipités sont distants les uns des autres. Pour franchir un réseau d'obstacles, une ligne de dislocation peut donc rester quasiment rectiligne (cas des obstacles faibles) en cisillant les précipités qu'elle rencontre (Fig. 13), ou se développer entre les précipités individuels (cas des obstacles durs).



*Fig. 13. Schéma représentant le cisaillement d'un précipité par une dislocation et la création de deux nouvelles interfaces.*

Si la contrainte de dislocations n'est pas suffisante pour cisiller l'obstacle, la dislocation prend alors une configuration semi-circulaire instable et progresse, en se recombinaut derrière l'obstacle et en laissant une boucle de dislocation autour de celui-ci (Fig. 14) [25].



*Fig. 14. le mécanisme de contournement d'Orowan.*

Le mécanisme mis en jeu (cisaillement ou contournement) dépendra de la cohérence des précipités (continuité du plan de glissement entre les précipités et la matrice), de leur taille et de leur fraction volumique (qui est liée à la distance entre les obstacles).

# Précipitation dans les alliages Al-Mg et Al-Cu

## Sommaire

I-	Introduction.....	25
II-	Le système Al-Mg.....	25
II- 1.	Diagramme d'équilibre du système Al-Mg.....	25
III-	La précipitation dans les alliages Al-Mg.....	27
III-1.	Zones de Guinier-Preston et $\beta'$ .....	27
III-1.1	1 Structure des zones de Guinier-Preston.....	27
III-2.	Précipitation de la phase intermédiaire $\beta'$ .....	28
III-2. 1.	Structure de la phase $\beta'$ .....	28
III-2. 2.	Stabilité de la phase $\beta'$ .....	29
III-3.	Précipitation de la phase d'équilibre $\beta$ .....	29
III-3. 1	Structure de la phase $\beta$ .....	29
IV-	La séquence de précipitation.....	30
V-	Le système Al-Cu.....	30
V- 1.	Diagramme d'équilibre du système Al-Cu.....	30
VI-	La précipitation dans les alliages Al-Cu.....	32
VI- 1.	Pré précipitation.....	32
VI- 1. 1.	Les zones GP.....	32
VI- 1. 2.	Phase $\theta''$ .....	33
VI- 2.	Précipitation de la phase intermédiaire $\theta'$ .....	33
VI- 3.	Précipitation de la phase d'équilibre $\theta$ .....	34
VII-	La séquence de précipitation.....	36

# Chapitre II

## La précipitation dans les alliages Al-Mg et Al-Cu

### I- Introduction

L'aluminium et ses alliages jouent un rôle très important dans l'industrie, Ils occupent la deuxième place dans la construction de différentes pièces après le fer. Cette importance est due à leur faible densité et température de fusion, ce qui facilite l'obtention de différents complexes. Grâce à leur bonne conductivité électrique (4<sup>ème</sup> rang après l'argent, le cuivre et l'or), l'aluminium et ses alliages sont largement utilisés dans la fabrication des conducteurs massifs du courant électrique (lignes d'alimentation et câbles de haute tension).

### II- Le système Al-Mg

Les alliages Al-Mg ont des propriétés de fonderie très médiocres. Les alliages de magnésium sont recherchés pour leur bonne usinabilité mais surtout pour leur très grande résistance à la corrosion.

#### II. 1 Diagramme d'équilibre du système Al-Mg

Plusieurs études moyennant diverses méthodes expérimentales ont été faites sur le système binaire Al-Mg [26, 27]. Une précipitation caractérisée par le passage graduel par une série d'états intermédiaires métastables entre l'état initial et l'état final a été mise en évidence :



où SSS est la solution solide sursaturée,  $\beta'$  la phase métastable semi-cohérente,  $\beta$  la phase d'équilibre incohérent

A partir du diagramme d'équilibre, du côté riche en aluminium (Fig. 1), on remarque une solubilité suffisamment grande du magnésium dans l'aluminium [28] :

- 1.4 % en poids Mg à 20 °C
- 17.9% en poids Mg à 450°C

L'augmentation de cette solubilité avec la température dans ce domaine peut donner lieu après homogénéisation (généralement à 430 °C) suivie d'une trempe, à une précipitation à partir d'une solution solide sursaturée. La construction des diagrammes TTT de ce système binaire [29] illustre bien les domaines de température de vieillissement où apparaissent les diverses phases intermédiaires (Fig. 2)

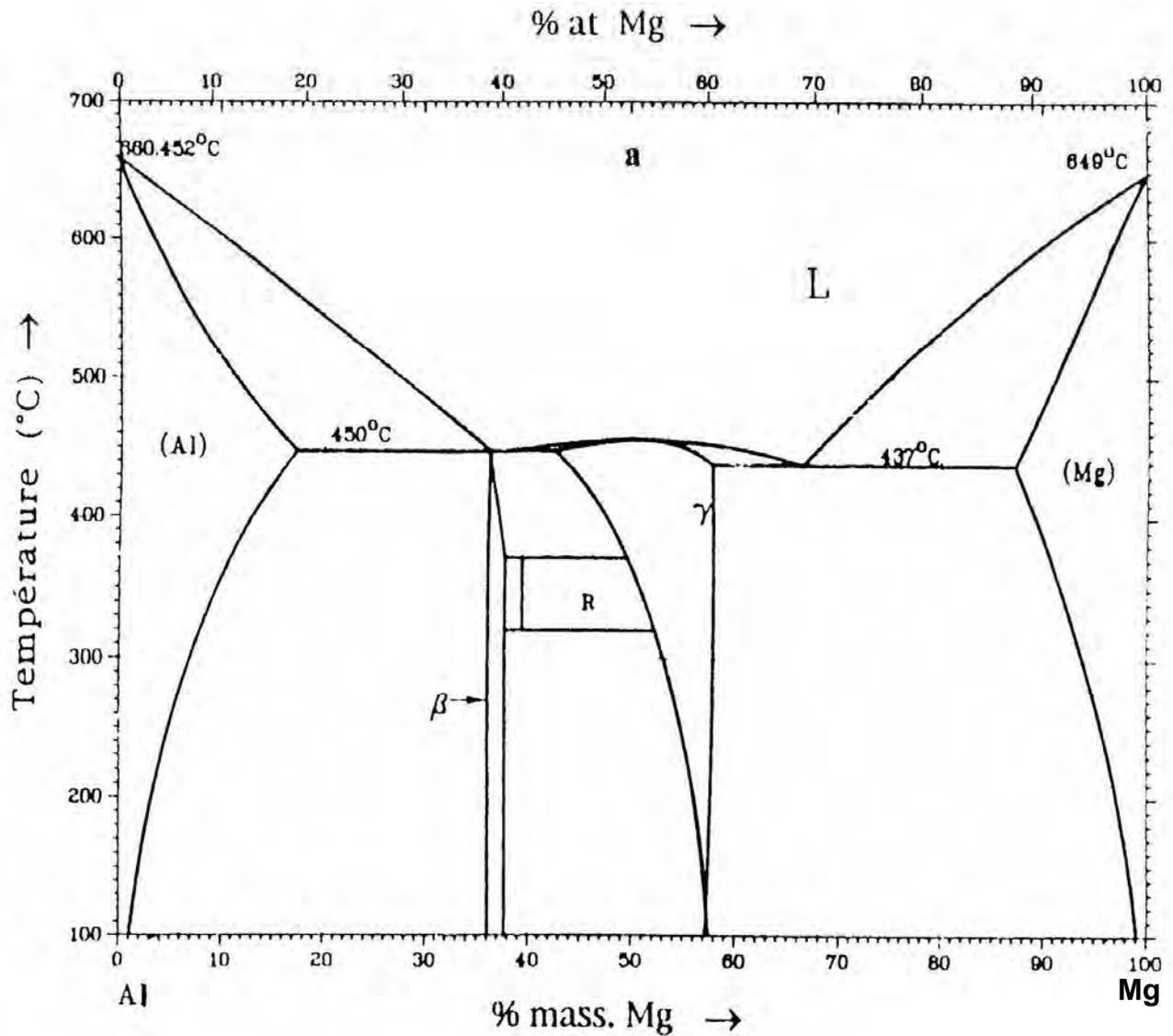
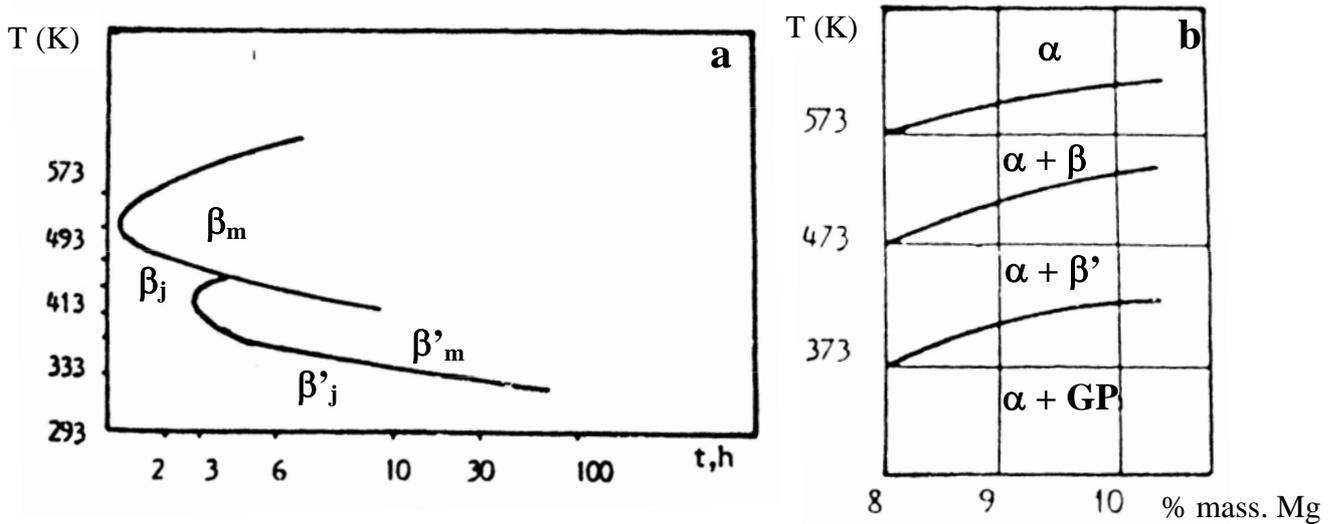


Fig. 1. Diagramme d'équilibre Al-Mg [30].



*Fig. 2. Diagrammes TTT (a) et cinétique (b) du système Al-Mg. L'indice m signifie que la phase se forme dans la matrice et l'indice j dans les joints de grain*

### III- La précipitation dans les alliages Al-Mg

#### III. 1. Pré-précipitation : les zones GP et la phase $\beta''$

L'apparition des zones GP dans la matrice est accompagnée par un changement très important des propriétés de l'alliage. Les zones GP sont dans ce cas des petits domaines cohérents dont la concentration en atomes de soluté est plus grande que celle de la matrice et qui provoquent des distorsions plus ou moins importantes du réseau cristallin.

##### III- 1. 1. Structure des zones de Guinie-Preston

Dans les alliages Al-Mg les zones GP ont la forme de plaquettes fines allongées suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ , d'une épaisseur d'une ou deux couches atomiques.

La croissance ultérieure par vieillissement prolongé, transforme les zones GPI en particules sphériques dites zones GP II, avec un diamètre de 8 à 10 nm [31, 32]. Cependant, ces zones GP II ont une structure bien déterminée et elles cristallisent suivant la structure ordonnée  $L1_2$ , dans laquelle les atomes Al et Mg sont alignés alternativement dans la périodicité tridimensionnelle le long de la direction  $\langle 110 \rangle$ . Ces particules ont la composition  $\text{Al}_3\text{Mg}$  [33-36] c'est pour cette raison que l'on peut les considérer comme étant une phase à part entière dite  $\beta''$ , contrairement aux zones GPI.

## **III-2. Précipitation de la phase intermédiaire $\beta'$**

Aux températures intermédiaires (typiquement 150 °C- 200°C) apparaît la phase métastable  $\beta'$  qui se forme par germination et croissance sur les hétérogénéités structurales surtout sur celles qui résultent de la condensation de lacunes figées après trempe. Dans les alliages Al-Mg, le meilleur durcissement est obtenu lorsque la quantité de la phase  $\beta'$  est suffisamment grande [37, 38].

### **III-2. 1. Structure de la phase $\beta'$**

La phase  $\beta'$  possède une structure hexagonale de paramètre  $a= 1,002$  nm et  $c=1,632$  nm [39, 40] avec une composition chimique qui ne se distingue pas de celle de la phase stable  $\beta(\text{Al}_3\text{Mg}_2)$ .

Entre la phase  $\beta'$  de structure hexagonale et la matrice de structure CFC il apparaît une interface cohérente, de telle manière que le plan de correspondance soit  $\{0001\}$  du précipité avec le plan  $\{111\}$  de la matrice et que la direction  $\langle 2110 \rangle$  du précipité soit parallèle à la direction  $\langle 110 \rangle$  de la matrice.

La microstructure des alliages Al-Mg trempés dans l'eau et vieillis à 150 °C montre un aspect assez intéressant de cette phase intermédiaire : seules certaines orientations sont prises par les particules de cette phase (qui apparaissent sous forme d'aiguilles). Cette structure est identique à celle connue sous le nom de « structure de Widmanstätten » [41, 42].

Des études assez récentes [43, 44] ont montré que cette structure résulte de la germination semi-cohérente de la phase transitoire. Les lamelles de la phase  $\beta'$  sont allongées dans la direction  $\langle 110 \rangle_{\text{Al}}$  ou  $\langle 120 \rangle_{\text{Al}}$  et le plan d'accrolement des précipités sur la matrice est le plan  $\{100\}_{\text{Al}}$ .

Contrairement aux zones GP qui prennent place d'une façon homogène, la phase  $\beta'$  se développe presque exclusivement sur les défauts de structure. Eikum et al. [45] et Susiki et al. [46] ont rapporté que les boucles de dislocation ne jouent aucun rôle dans le processus de germination de la phase  $\beta'$ , puisque la densité de précipités devient très faible malgré les mêmes conditions de vieillissement.

D'un autre côté un apport d'hydrogène dans l'alliage, par homogénéisation sous vapeur d'eau, provoque l'augmentation de la densité de précipités, en favorisant la formation de regroupement de lacunes qui agissent comme sites de germination de la phase  $\beta'$  [47].

### III-2. 2. Stabilité de la phase $\beta'$

La stabilité de la phase  $\beta'$  reste mal déterminée, certains auteurs la situent entre 100 °C et 200°C (Fig. 3a) [32, 49], mais Hamana et al. [27] ont mentionné son existence même à 250 °C et à 300°C et l'ont décrite comme étant de haute stabilité thermique.

### III-3. Précipitation de la phase d'équilibre $\beta$

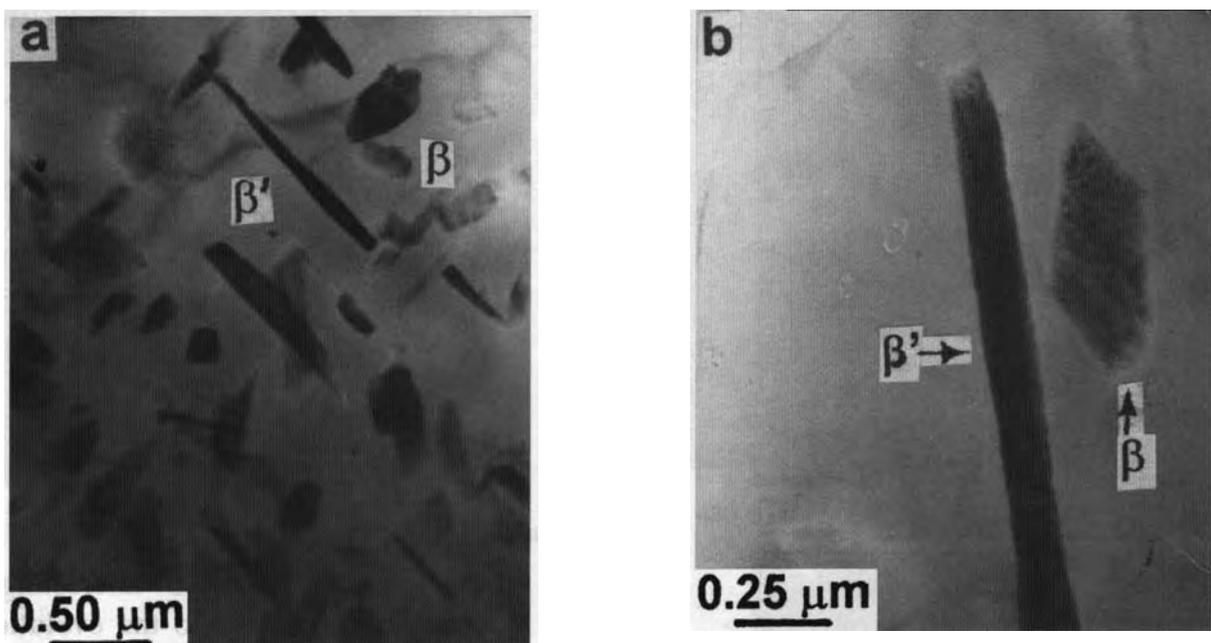
C'est la phase d'équilibre du système Al-Mg. On peut l'obtenir par un refroidissement suffisamment lent des alliages Al-Mg conformément au diagramme d'équilibre. Cependant, lorsque on effectue un vieillissement à des températures au-dessus de 250 °C, la phase  $\beta$  apparaît directement (Fig. 3b) sans que le système passe par les autres phases intermédiaires [28, 33, 49].

#### III-3. 1 Structure de la phase $\beta$

La phase d'équilibre  $\beta$  a une structure CFC complexe, avec  $a = 2,824$  nm et avec des relations d'orientations établies par Bernole [39] :

$$(001)_{Al} // (001)_{\beta} \text{ et } \langle 110 \rangle_{\beta} // \langle 100 \rangle_{Al} .$$

La précipitation de la phase  $\beta$  est néfaste pour l'alliage, car sa présence diminue la résistance à la corrosion sous fatigue et la corrosion intergranulaire [50]. En effet, la germination de la phase  $\beta$  s'opère préférentiellement sur les joints de grains, ce qui provoque une faiblesse de l'alliage vis-à-vis de la corrosion intergranulaire [51]



*Fig. 3. Micrographies électroniques en transmission d'un alliage Al- 12 % mass. Mg trempé et vieilli 5h à 200 °C (a) et 1h à 250 °C [52].*

#### **IV- Séquence de précipitation**

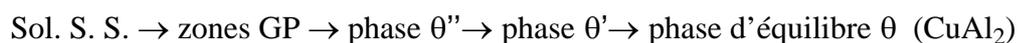
Les premiers stades de la précipitation dans les alliages Al-Mg vieillis au-dessous de 100 °C, ont été étudiés par microscopie électronique à transmission (MET) [31, 45], par microscopie électronique à haute résolution (MEHR) [53], par des mesures de résistivité [33, 54, 55], par analyse calorimétrique différentielle (DSC) [37, 53, 55, 56], par dilatométrie [58, 59], par diffusion des neutrons au faibles angles [58, 60], et par des mesures de modules d'élasticité [54]. Les mesures de DSC et de résistivité laissent apparaître des points de ressemblance avec celles effectuées dans d'autres systèmes, dans lesquels elles ont été interprétées comme étant dues aux zones GP. Après un vieillissement à la température ambiante, les mesures de résistivité montraient une augmentation de cette dernière au cours du vieillissement, et des essais de DSC laissaient apparaître un pic, plus ou moins complexe, de dissolution. En effet, le pic de dissolution semblait être constitué de deux pics superposés [37, 38, 46] dont l'allure et la proportion de l'un par rapport à l'autre changeaient avec les conditions de vieillissement (températures et durées) ; le premier pic représente la dissolution des zones GP et le second celui d'une autre phase dite  $\beta''$ . La formation de cette phase s'accompagne d'une baisse de la résistivité.

A partir de 100 °C commence la formation de la phase  $\beta'$  qui s'accélère à 150 °C. La quantité formée à 200 °C augmente, mais devient de plus en plus instable. Au delà de 250 °C on commence à obtenir la phase d'équilibre  $\beta$  directement sans passer par les phases métastables.

#### **V- Le système Al-Cu**

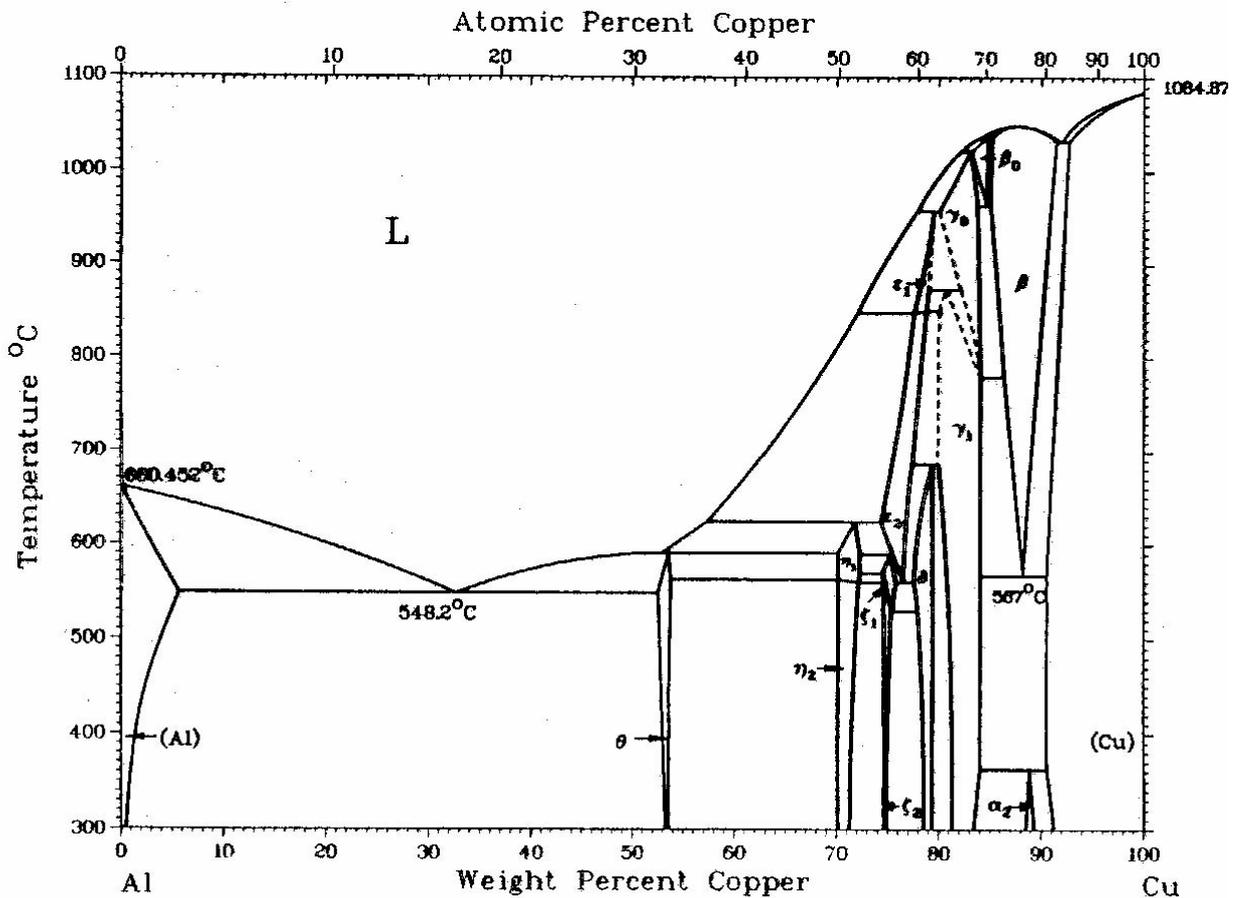
##### **V- 1. Diagramme d'équilibre du système Al-Cu**

L'aspect de la courbe de miscibilité dans le système binaire Al-Cu du côté riche en Aluminium (Fig. 4), laisse prévoir une précipitation au sein de la solution solide sursaturée dans ce domaine. Cette précipitation a effectivement été largement étudiée par diverses méthodes expérimentales qui confirmèrent son aspect continu, ainsi qu'une succession d'étapes métastables apparaissant pendant cette réaction, jusqu'à une phase d'équilibre  $\theta$ . La séquence de précipitation est [61] :

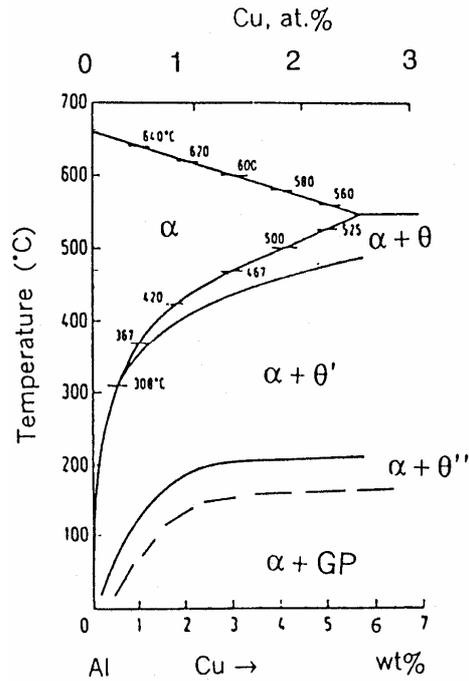


D'après Martin [62], pour les basses températures il y a d'abord formation des zones GP qui évoluent rapidement en phase  $\theta''$  dans la matrice avec laquelle elles sont cohérentes. La croissance de ces particules fait augmenter les contraintes élastiques dues à la cohérence et aux distorsions du réseau qui en résultent. Quand ces dernières atteignent la valeur de la résistance au cisaillement de

la matrice, la cohérence est rompue et une dislocation d'accommodation se forme. Sur cette dislocation une particule de phase  $\theta'$  peut germer. Devenant plus stable, une telle particule  $\theta'$  croît aux dépens de  $\theta''$ . Quand les particules  $\theta'$  se développent, un nombre croissant de dislocations interfaciales (d'accommodation) se forment et dès que leur densité atteint une certaine valeur, l'interface de  $\theta'$  devient incohérente. Un germe de phase  $\theta$  peut alors commencer à se former. De la même façon la phase stable  $\theta$  croîtra aux dépens de la phase métastable  $\theta'$  présente dans la matrice, de telle sorte qu'après un vieillissement prolongé seule la phase  $\theta$  subsiste conformément aux données du diagramme d'équilibre. En conclusion, chaque phase de la séquence de précipitation apparaît à des intervalles de températures bien déterminés (Fig. 5) et se forme aux dépens de celle qui la précède.



*Fig. 4. Diagramme d'équilibre Al-Cu*



*Fig. 5. Partie du diagramme d'équilibre du système Al-Cu riches en Al avec les domaines d'apparition des différentes phases.*

## **VI- La précipitation dans les alliages Al-Cu**

### **VI-1. Pré précipitation :**

#### **VI-1. 1. Les zones GP**

Les zones GP [6, 7] sont formées de disques, d'atomes de Cu, de l'ordre 40 –200 Å de diamètre, plans et parallèles aux plans {100} de la matrice [30, 64], notés {100}<sub>Al</sub> (Figs. 6, 7a et 8). Elles seraient constituées soit de monocouches [65], soit de couches superposées pouvant contenir jusqu'à 50 % d'atomes de cuivre (25 à 45 % d'après Hono et al. [66]). Ces particules ont un diamètre moyen de 10 nm et l'épaisseur d'un seul plan atomique. On trouve cependant, pour un traitement thermique donné, une grande disparité de taille. L'effet de taille des atomes (cuivre plus petit que l'aluminium:  $a_{Cu}/a_{Al} = 3,61/4,05 = 0,89$ ) provoque la contraction des plans atomiques sur les zones GP mais ces zones sont cohérentes avec la matrice. La densité de zones GP est de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

### VI- 1. 2. La phase $\theta''$

La phase  $\theta''$  (ou GP II), précipite sous forme de plaquettes parallèles aux plans {100} de la matrice, soit par précipitation homogène en présence des zones GP, soit par précipitation hétérogène sur les zones GP. Elle se présente sous la forme de plans riches en Cu (toujours dans les plans {100} de la matrice) séparés par deux (GP II(2)) ou trois (GP II(3)) plans riches en Al (Fig. 7, 8 et 9) [4]. Cette phase est toujours cohérente mais les contraintes élastiques internes sont plus importantes que dans le cas des zones GP. Elle est en partie responsable du maximum de durcissement des alliages du système Al-Cu.

Al	2.1	7.9Å
5/6 Al – 1/6 Cu	1.85	
Cu	1.85	
5/6 Al – 1/6 Cu	2.1	
Al		

(a)

Cu	1.82	7.68Å
Al	2.02	
Al	2.02	
Al	1.82	
Cu		

(b)

**Fig. 6.** Diagrammes schématiques des modèles de structure de la phase  $\theta''$ , d'après Guinier [67, 68] (a) et d'après Gerold [65] (b).

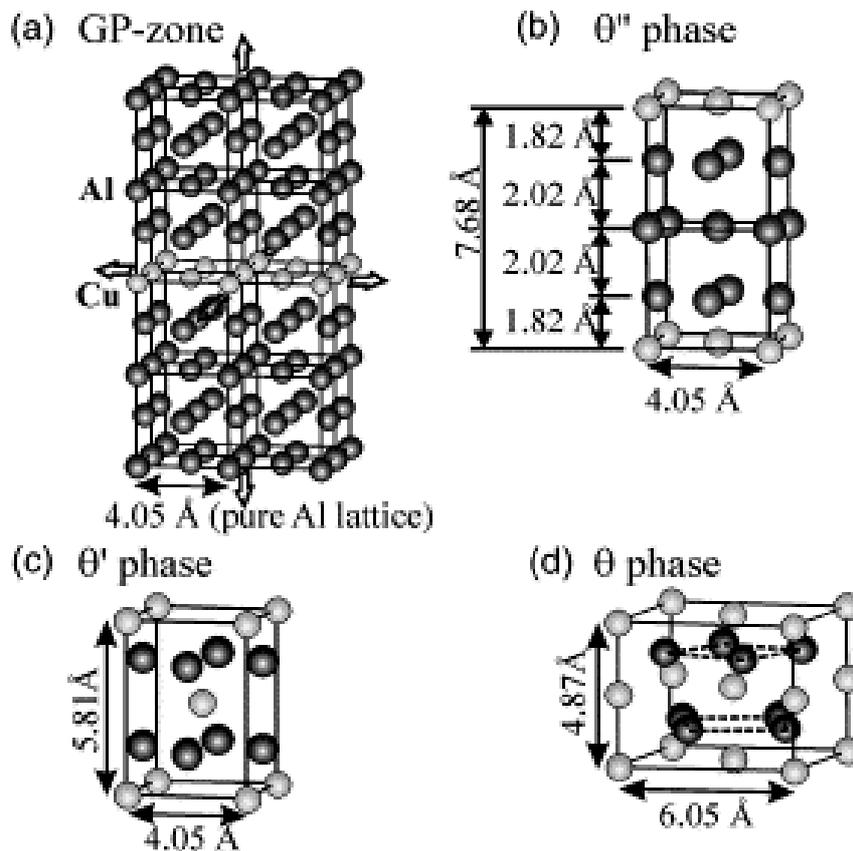
### VI- 2. Précipitation de la phase intermédiaire $\theta'$

La phase  $\theta'$  se présente sous forme de plaquettes dont les grandes faces sont cohérentes et parallèles aux plans {100} de la matrice (Fig. 7,9-10). Cette phase a une structure quadratique avec  $a = 0,404$  nm et  $c = 0,581$  nm, un groupe d'espace  $I4/mmm$  et les sites d'Al et de Cu ont la symétrie  $\bar{4}m2$  et  $4/mmm$  respectivement.

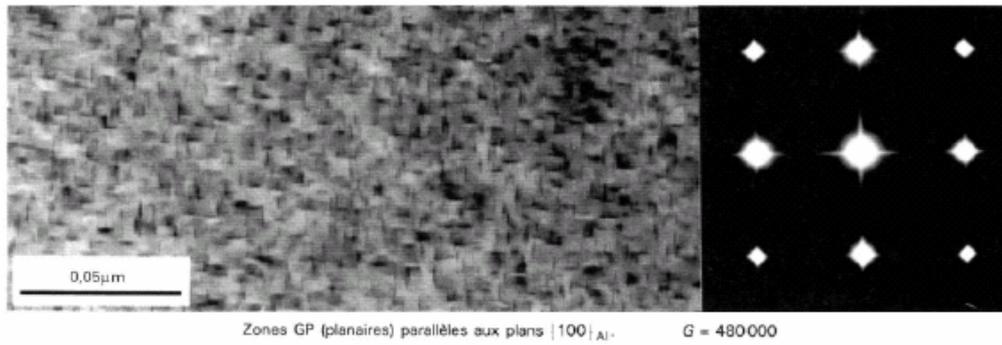
Les petites faces sont semi-cohérentes et présentent des dislocations de Misfit de type  $b=a/2\langle 100 \rangle$ . L'énergie d'interface est de l'ordre de 0,1 à 0,2 J.m<sup>-2</sup> [4]. Dans la figure 8 on observe la structure de la phase  $\theta'$  proposée par Silcock [69]. Elle est co-responsable du maximum de durcissement avec la phase  $\theta''$ .

### VI- 3. La précipitation de la phase d'équilibre $\theta$ (Al<sub>2</sub>Cu)

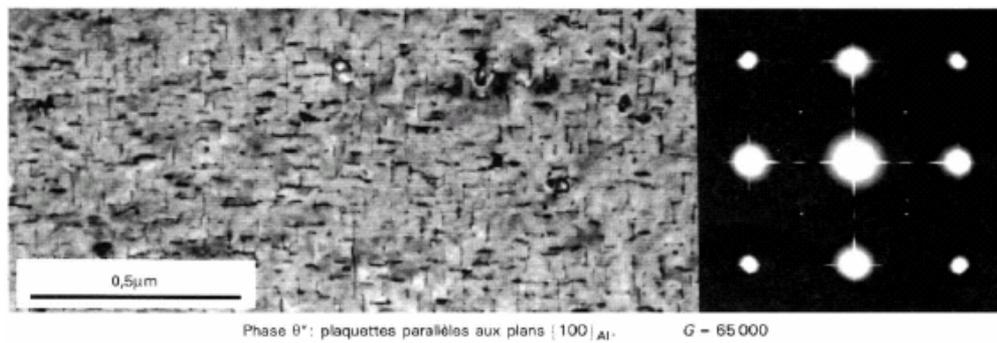
Enfin, la phase  $\theta$  de stoechiométrie Al<sub>2</sub>Cu est la phase d'équilibre. Elle présente une structure quadratique centrée de paramètres  $a=0,607$  nm et  $c=0,487$  nm (Fig. 7), où les atomes de Cu dans les sites  $\pm(0, 0, 1/4)$ , alors que les atomes d'Al à  $\pm(u, u + 1/2, 0), \pm(u + 1/2, \bar{u}, 0)$  avec  $u = 0,1581$ [30], avec le groupe d'espace suivant I4/mcm. Elle est totalement incohérente. L'énergie d'interface est de l'ordre de 1 à 2 J.m<sup>-2</sup> [4].



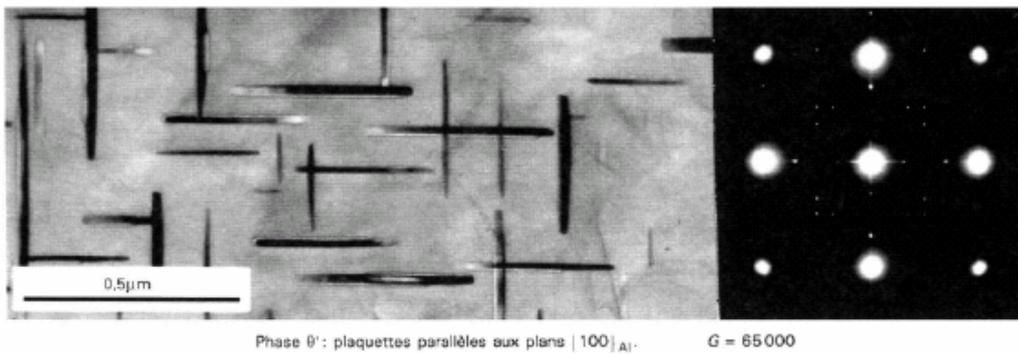
**Fig. 7.** Structure cristalline de (a) les zones GP, (b) la phase  $\theta''$ , (c) la phase  $\theta'$  et (d) la phase  $\theta$  [65].



**Fig. 8.** Micrographies électroniques en transmission d'un alliage Al- 4,5 % mass. Cu trempé et vieilli 24h à 100 °C [70].



**Fig. 9.** Micrographies électroniques en transmission d'un alliage Al- 4,5 % mass. Cu trempé et vieilli 24h à 180 °C [70].



**Fig. 10.** Micrographies électroniques en transmission d'un alliage Al- 4,5 % mass. Cu trempé et vieilli 24h à 250 °C [70].

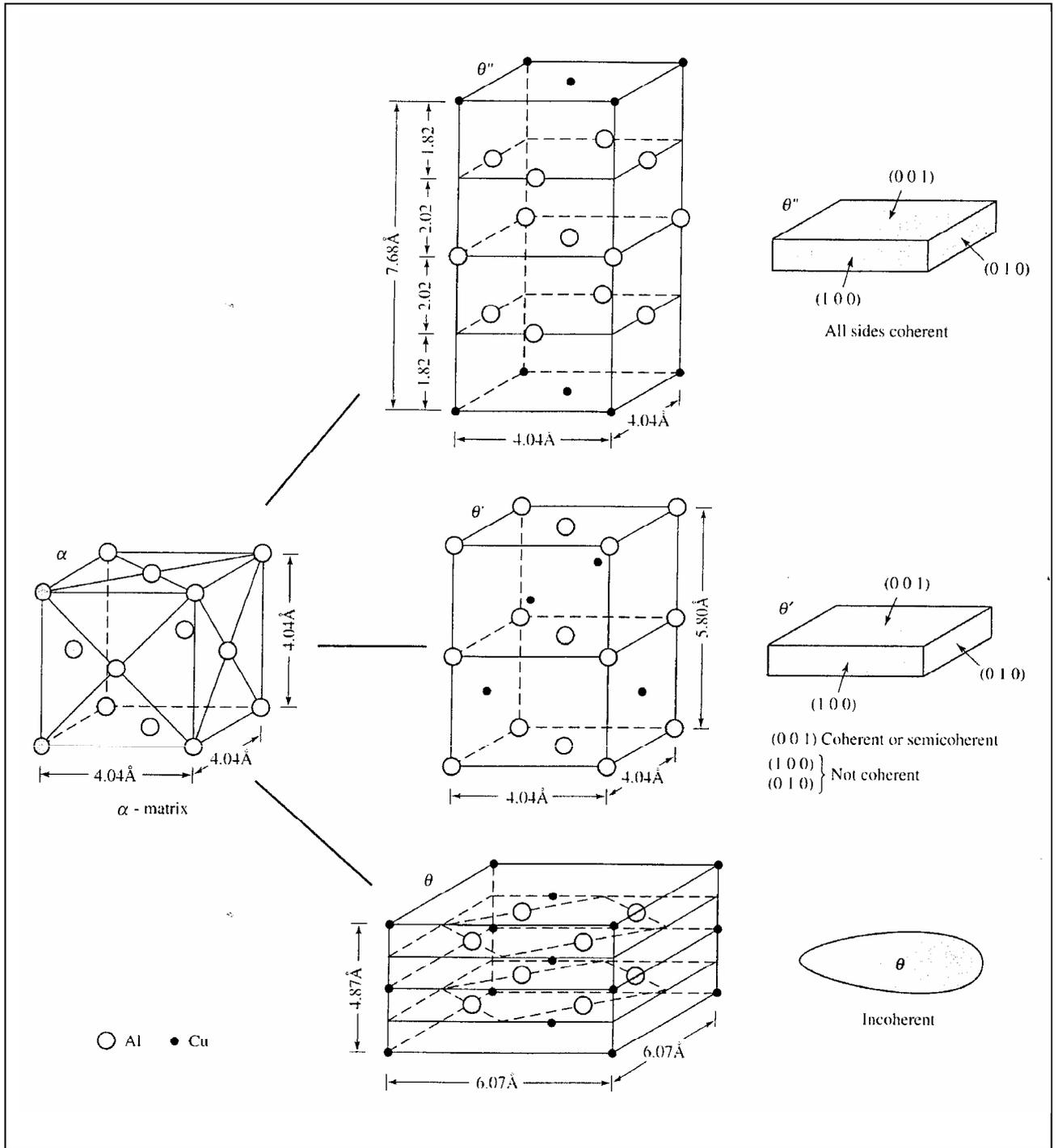


Fig. 11. Structure cristalline et morphologie des phases du système Al-Cu. La structure cristalline des phases est comparée avec celle la matrice d'aluminium [71].

## VII- Séquence de précipitation

Les zones GP se forment par décomposition de la solution solide à température ambiante ou à température de revenu modéré ( $< 150^{\circ}\text{C}$ ). Certains travaux [72] tendraient à montrer que la

solution solide n'est jamais totalement aléatoire et que les germes existent aussi bien à l'état trempé qu'à la température de mise en solution. *Sato et al.* [73] confirment que les atomes de Cu s'assemblent sous forme de plaquettes dès les premières minutes de maturation. La formation rapide des zones GP s'explique par la sursaturation en lacunes consécutive à la trempe ( $10^8$  fois la concentration d'équilibre à température ambiante [74] qui multiplie le coefficient d'hétérodiffusion du cuivre dans l'aluminium par un facteur du même ordre de grandeur [70]. La croissance de ces zones est, à l'inverse, lente et s'effectue par coalescence [73].

Pour des températures de revenu supérieures à 100 °C, il peut y avoir co-précipitation de la phase  $\theta''$ . À partir de 190°C, on dépasse le solvus du domaine d'existence des zones GP (figure 5) et la phase  $\theta''$  précipite directement. Pour des températures situées entre ces deux limites, cette phase apparaît plus ou moins rapidement après quelques jours à 130°C, quelques dizaines d'heures à 150°C. La distinction de cette phase avec les zones GP n'est pas évidente pour tous les auteurs, nombre d'entre eux la considérant simplement comme une croissance des zones par empilement progressif de plans riches en cuivre [76-78]. La phase  $\theta'$  précipite de façon hétérogène sur les dislocations, les précipités de la phase  $\theta$  et aux joints de grain [25].

Il faut quand même noter l'existence d'une autre explication du passage d'une phase à une autre dans ce système Al-Cu. En effet, d'après MARTIN [62] pour les basses températures il y a d'abord formation des zones GP qui évoluent rapidement en phase  $\theta''$  dans la matrice avec laquelle elles sont cohérentes (Figs. 7 et 8). La croissance de ces particules fait augmenter les contraintes élastiques dues à la cohérence et aux distorsions du réseau qui en résultent. Quand ces dernières atteignent la valeur de la résistance au cisaillement de la matrice, la cohérence est rompue et une dislocation d'accommodation se forme. Sur cette dislocation une particule de phase  $\theta'$  peut germer. Devenant plus stable, une telle particule  $\theta'$  croîtra aux dépens de  $\theta''$ . Quand les particules  $\theta'$  se développent, un nombre croissant de dislocations interfaciales (d'accommodation) se forment et dès que leur densité atteint une certaine valeur, l'interface de  $\theta'$  devient incohérente. Un germe de la phase  $\theta$  peut alors commencer à se former. De la même façon la phase stable  $\theta$  croîtra aux dépens de la phase métastable  $\theta'$  présente dans la matrice, de telle sorte qu'après un vieillissement prolongé seule la phase  $\theta$  subsiste conformément aux données du diagramme d'équilibre.

En conclusion, chaque phase de la séquence de précipitation apparaît à des intervalles de températures bien déterminés (Fig. 5) et se forme toujours aux dépens de celle qui la précède.

# *Les lacunes métastables*

## *Sommaire*

<i>I-</i>	<i>Introduction.....</i>	<i>39</i>
<i>II-</i>	<i>Généralités sur les lacunes .....</i>	<i>39</i>
<i>III-</i>	<i>Production des lacunes lors de la trempe .....</i>	<i>42</i>
<i>IV-</i>	<i>Condensation des lacunes.....</i>	<i>43</i>
<i>V-</i>	<i>Elimination des lacunes trempées .....</i>	<i>44</i>
<i>VI-</i>	<i>Influence des lacunes sur la formation des zones GP .....</i>	<i>45</i>
<i>VII-</i>	<i>Influence des lacunes sur la formation des phases métastables .....</i>	<i>47</i>

# *Chapitre III*

## *Les lacunes métastables*

### **I- Introduction**

Le recuit d'homogénéisation suivi d'une grande vitesse de refroidissement même à une sursaturation en lacunes qui deviennent hors d'équilibres, la lacune étant le défaut correspondant à l'absence d'un atome en un site normalement occupé [79]. Les lacunes hors d'équilibre jouent un grand rôle dans les processus de précipitation des solutions solides sursaturées, surtout lors des premiers stades de décomposition.

### **II- Généralités sur les lacunes**

Dans un cristal parfait les atomes sont arrangés suivant un réseau périodique. Dans un cristal réel cette périodicité est altérée par la présence d'imperfections. Parmi ces imperfections il y a les lacunes qui sont des défauts ponctuels définis comme étant le manque d'atomes dans des sites normaux du réseau.

En thermodynamique statistique, on peut démontrer qu'un cristal ne peut être exempt de lacunes qu'au zéro absolu, et qu'au delà de cette température le cristal contiendra forcément une certaine concentration de lacunes qui seront en équilibre thermodynamique (ce qui n'est pas le cas, par exemple, d'une dislocation ou d'un joint de grain qui ne peuvent pas faire partie d'un cristal en équilibre thermodynamique) ; cela vient du fait que l'énergie du cristal est distribuée d'une manière statistique sur ses atomes, ce qui veut dire qu'il existera toujours (par la nature même de l'argumentation statistique) une certaine fraction d'atomes qui auront une énergie suffisante pour pouvoir quitter leur emplacement et créer ainsi des lacunes.

A chaque lacune introduite dans le cristal, l'énergie libre totale augmente d'une quantité  $\Delta G_l$  qui est l'énergie libre de formation d'une lacune, composée d'un terme d'énergie de

formation  $E_f$  et d'un terme dû à l'entropie de formation  $-T\Delta S_f$  ; ainsi, en considérant un métal avec une structure CFC, si on enlève un atome de sa place pour créer une lacune, on doit fournir une énergie pour casser les 12 liaisons qu'il avait avec ses 12 proches voisins ; ensuite cet atome doit être emmené quelque part dans le métal pour ne pas perdre de la matière en créant une lacune. Si on le laisse à l'intérieur on aura formé un interstitiel en plus de la lacune. Pour éviter donc la formation d'un interstitiel on doit ramener l'atome arraché vers la surface dans le plus simple des cas. Suivant la position qu'il peut avoir sur la surface il formera en moyenne 6 liaisons avec ses proches voisins. Finalement, pour créer une lacune on aura dépensé un travail équivalent à 6 liaisons atomiques. Cependant, de cette manière l'énergie de formation est surestimée, car il faut prendre en considération le gain en énergie survenant après les réarrangements des électrons et des atomes autour de la lacune. Le deuxième terme - entropie de formation - dans l'énergie libre de formation, représente le changement de la configuration des modes de vibrations des atomes et des électrons autour de la lacune, c'est pour ça qu'elle est parfois dite entropie de vibration. Considérons maintenant un cristal dans lequel on va introduire non pas une seule lacune mais plusieurs à la fois ; l'énergie libre du cristal augmentera d'une quantité égale à  $\Delta G_l$  fois le nombre de ces lacunes. Toutefois, il y a un terme d'entropie qui résulte des différentes manières avec lesquelles on peut arranger ces lacunes sur tous les sites du réseau, et ce terme, dit entropie de configuration, va contribuer à modérer l'augmentation de l'énergie libre du cristal qui survient lors de l'introduction des lacunes ; par la suite, la minimisation de cette énergie libre nous donnera la concentration des lacunes à l'équilibre thermodynamique et à une température donnée T :

$$n_l = \exp\left(-\frac{\Delta G_l}{kT}\right) = \exp\left(\frac{S_f}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \quad (11)$$

Le terme  $\exp\left(\frac{S_f}{k}\right)$  est de l'ordre de l'unité, aussi on écrit souvent cette relation en ne conservant que le 2<sup>ème</sup> terme :

$$n_l = \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \quad (12)$$

Il apparaît clairement que la concentration des lacunes est nulle au zéro absolu et augmente rapidement avec la température.

Lorsqu'on a une certaine concentration en lacune dans un métal, qui sont en mouvement continu, il est inévitable d'avoir des rencontres entre lacunes qui, par la suite, seront plus stables en restant ensemble. Lorsqu'il s'agit de deux lacunes, on dit que c'est une bilacune, trois lacunes c'est une trilacune..., plus généralement on dit qu'on a un cluster qui est un rassemblement de lacunes. En effet, si on considère l'énergie de formation d'une lacune, comme on l'a vu plus haut dans un métal CFC, il faut casser 12 liaisons et créer 6, et c'est le même bilan pour une deuxième lacune ; cependant, si on faisait en sorte que la deuxième lacune soit voisine de la première, on n'aurait à casser que 11 liaisons au lieu de 12, puisque la 12<sup>ème</sup> est déjà cassée lorsqu'on a créé la première lacune. Ce qui veut dire que l'on a un gain en énergie qui représente l'énergie de liaison des deux lacunes. De la même manière on peut conduire ce raisonnement pour 3 lacunes, 4 lacunes..., pour illustrer le gain en énergie lors de ces rassemblements. Toutefois, il y a un autre terme dans la variation de l'énergie libre totale du cristal, qui résulte de l'entropie de configuration. Ainsi si on réunit plusieurs lacunes ensemble on institue un certain ordre dans la distribution des lacunes, ce qui diminue l'entropie et augmente, par la même occasion, l'énergie du cristal et c'est ce qui limite la concentration de ces clusters. Sinon, à l'équilibre thermodynamique, on aurait un grand cluster qui contiendrait toutes les lacunes ; en fait, l'équilibre est atteint pour une minimisation de l'énergie libre totale, et un calcul analogue au premier nous donne, par exemple pour les bilacunes, une concentration :

$$n_2 = \frac{1}{2} z \exp\left(-\frac{E_F^{(2)}}{kT}\right) \quad (13)$$

$n_2$  étant la concentration des bilacunes,  $z$  le nombre des proches voisins,  $E_F^{(2)} = 2E_F^{(1)} - B$  représente l'énergie de formation d'une bilacune,  $E_F^{(1)}$  l'énergie de formation d'une lacune et  $B$  est l'énergie de liaison de la bilacune. Ainsi dans un métal CFC, le rapport entre les deux concentrations des lacunes et des bilacunes s'écrit :

$$n_{(2)} = 6n_{(1)}^2 \exp\left(\frac{B}{kT}\right) \quad (14)$$

On voit que la proportion des bilacunes peut être négligée devant celle des lacunes isolées. De la même manière on peut démontrer que la proportion des clusters de plus grande taille est encore

plus négligeable à l'équilibre thermodynamique et leur concentration en général est proportionnelle à une puissance croissante de celle des lacunes isolées.

### **III- Production des lacunes lors de la trempe**

Les lacunes peuvent être produites dans un alliage par trois méthodes importantes qui sont : la trempe, la déformation plastique et l'irradiation par des particules de haute énergie.

En partant de la formule donnant la concentration des lacunes à l'équilibre thermodynamique (équation (12)), nous voyons clairement que cette concentration augmente rapidement avec la température. La concentration d'équilibre est réalisée et maintenue dans un cristal, par la diffusion de/et vers les différentes surfaces qu'elles soient internes ou externes du cristal.

Les lacunes, à cause de leur grande mobilité, sont produites et détruites continuellement dans ces surfaces, et par conséquent, leur concentration dans le cristal est maintenue en équilibre dynamique. A toute température, la vitesse d'établissement d'un nouvel équilibre est déterminée par le libre parcours moyen entre les puits et les sources de lacunes, l'énergie de migration et la température. L'équilibre est toujours atteint plus vite lorsqu'on augmente la température que lorsqu'on l'abaisse, du fait que la mobilité des lacunes croît exponentiellement avec la température.

Le but de la trempe, lors d'un traitement avant le vieillissement de l'alliage, est de maintenir l'état monophasé et de provoquer un état sursaturé en élément(s) d'addition(s) ; cependant, parallèlement à cette sursaturation, on provoque par la trempe une autre sursaturation, celle en lacunes ; cette sursaturation en lacunes dépend fortement des paramètres de la trempe dont les plus importants sont  $T_h$  (la température à laquelle sont produites les lacunes, c'est à dire la température d'homogénéisation),  $T_f$  (la température finale de la trempe, c'est à dire la température du milieu trempant), et la vitesse de la trempe  $V$  (qui dépend aussi du milieu de trempe).

Ainsi, plus  $T_h$  est élevée plus importante sera la proportion de lacunes produites et plus grande sera la sursaturation après trempe ; de même plus basse est  $T_f$  plus faible sera la mobilité des lacunes à la fin de la trempe et moindre sera leur élimination dans différents puits ; enfin, plus élevée est la vitesse de trempe, plus grande sera la concentration de lacunes retenues, car en refroidissant le matériau la concentration d'équilibre diminue et les lacunes en surplus tentent de disparaître. Pour freiner ce retour à l'équilibre il faut réduire la mobilité de ces lacunes le plus rapidement possible en descendant en température le plus vite possible.

Un autre point très important dans le comportement des lacunes lors de la trempe est le fait de voir apparaître les clusters de différentes tailles. On sait que la concentration des clusters est très négligeable par rapport à celle des lacunes isolées à l'équilibre thermodynamique. Cependant, lors du processus de trempe il se trouve que la formation de clusters est stimulé. En effet, raisonnons encore une fois sur le surplus en énergie libre dû à la présence des lacunes ; lors de la trempe, la température diminue ce qui veut dire que la contribution du terme de l'entropie de configuration  $-T\Delta S$  va diminuer, ce qui laisse une prépondérance à l'énergie de formation dans la détermination de la plus stable configuration. Ainsi, on voit apparaître de plus en plus de clusters car ils réduisent, de la manière qu'on a expliquée plus haut, le surplus d'énergie de formation due aux lacunes.

D'un autre côté, le processus de trempe produit toujours dans le matériau des contraintes qui sont dues aux gradients thermiques qui apparaissent à cause des différences vitesses de refroidissement entre l'intérieur et l'extérieur de l'échantillon. Au delà d'une certaine vitesse de trempe, les contraintes thermiques deviennent suffisamment grandes et elles peuvent causer des déformations plastiques, ce qui se traduit par une création de dislocations et leur mise en mouvement en même temps que celles déjà existantes. Durant leur mouvement les défauts sont créés suivant un processus non thermodynamique, et les dislocations elles-mêmes se comportent comme des puits de lacunes (par le mécanisme de montée).

#### **IV- Condensation des lacunes**

Lors d'une trempe d'un métal à partir d'une température élevée, on arrive à garder pratiquement la même concentration en lacunes que celle d'avant trempe qui est loin de celle de l'équilibre ; ces lacunes sont en mouvement continu, elles se rencontrent et deviennent plus stables en restant ensemble : c'est la formation des "clusters". Ainsi si on réunit plusieurs lacunes on institue un certain ordre dans leur distribution, ce qui permet la diminution de l'entropie et en même temps l'augmentation de l'énergie du cristal et limite la concentration des clusters. Sinon à l'équilibre on aurait un grand cluster qui contiendrait toutes les lacunes. D'autres lacunes se désintègrent avec les différents puits comme les dislocations existantes déjà ou bien les joints de grains (surtout les joints généraux qui sont considérés comme des puits parfaits pour l'absorption des défauts ponctuels).

La trempe à partir d'une température d'homogénéisation ou immédiatement après, mène à la formation de deux types d'amas [80] : un rassemblement des atomes de soluté en zones GP,

et un rassemblement des lacunes en différentes configurations, soit des boucles de dislocations, soit des tétraèdres (suivant la vitesse de solidification [81]) ; ces condensations nécessitent une sursaturation critique en lacunes pour leurs formations et une température critique qui dépend de la température d'homogénéisation. Les deux réactions sont interdépendantes par l'intermédiaire de la diffusion des atomes de soluté et des lacunes. Avec la prolongation du temps de maintien à température ambiante, les zones GP grossissent et s'ordonnent. Lors d'une trempe sévère (up-quenching) les zones GP se dissolvent partiellement ou complètement suivant la température de trempe qui est soit au-dessus soit au-dessous du solvus des zones GP.

Dans la plus part des alliages d'aluminium la formation de clusters en lacunes peut avoir lieu durant la trempe ; ces clusters grossissent lentement aux basses températures. Ils sont plus stables durant une trempe sévère (up-quenching) que les zones GP et forment des sites de germination semi-cohérente ou incohérente : il a été observé la précipitation de la phase  $\beta$  sur ces clusters dans les alliages Al-Mg, lors d'une trempe sévère au dessus de la température de solvus des zones GP et la précipitation de  $\beta'$  sur les tétraèdres [81]. Westengen et al. [82] ont montré que dans le système Al-Mg-Si, ces clusters servent comme des sites de germination de la phase d'équilibre  $\beta$  qui diffère de celle qui a germé sous autres conditions ; on peut donc en conclure que ces clusters ont un certain caractère cristallographique et peuvent même contenir des atomes de soluté. Van Rooyan et al. [83] ont calculé l'énergie d'activation de dissolution des zones GP et l'ont trouvé plus faible que celle de leur formation : cela est dû à l'émission des lacunes à partir des boucles de dislocations parce que la dissolution s'opère aux hautes températures (87 –107 °C) où les boucles deviennent instables. C'est pour cette raison que les dislocations sont considérées comme des puits temporaires. D'autres auteurs ont mentionné le grossissement des clusters à 220 °C ainsi que leur taille et leur densité qui varient avec la distance au joint de grain [84].

## **V- Elimination des lacunes trempées**

Suite à une trempe, les lacunes en sursaturation qui représentent un surplus d'énergie, rendent le cristal instable du point de vue thermodynamique, ce qui implique qu'elles doivent être annihilées. Il existe deux moyens pour éliminer les lacunes :

- ❖ la recombinaison,
- ❖ la disparition dans les différents puits.

Les lacunes peuvent disparaître par recombinaison dans le cas de l'existence d'auto-interstitiels, ce qui ne peut être le cas lorsqu'il s'agit de lacunes produites par trempe, puisque à la température d'homogénéisation la proportion des auto-interstitiels est parfaitement

négligeable devant celle des lacunes, et cela est dû à la grande énergie d'activation nécessaire pour former un auto-interstitiel par rapport à celle qu'il faut pour former une lacune. Il ne reste donc plus que le deuxième mécanisme qui est celui de la disparition dans les différents puits.

Les puits de lacunes peuvent être divisés en deux classes :

- ❖ puits permanents,
- ❖ puits temporaires.

Un puits permanent est un puits qui, en absorbant une lacune, n'augmente pas son énergie; les surfaces libres, les joints de grains peuvent être considérés comme étant des puits permanents.

Un puits temporaire est un puits qui, en absorbant une lacune, augmente son énergie. Les rassemblements de lacunes à l'intérieur de la matrice sont des puits temporaires tels les boucles de dislocations qui restent les puits temporaires typiques qu'on observe dans l'aluminium et ses alliages [85, 86].

L'apparition des rassemblements de lacunes dans un alliage trempé se fait très rapidement, ce qui représente le premier stade avant d'atteindre l'équilibre entre lacunes et boucles de dislocations ; par exemple dans l'aluminium pur trempé Kiritani [85] a démontré que les boucles de dislocations apparaissent au bout de quelques secondes seulement. En fait, la vitesse avec laquelle apparaissent ces rassemblements et leur nombre sont d'autant plus élevés que la sursaturation en lacunes est élevée à la fin de la trempe et que la température de la trempe est basse. En effet, plus on descend en température, plus la mobilité des lacunes est réduite, ce qui fait qu'elles n'ont pas le temps de migrer très loin et elles doivent se rassembler au bout de quelques sauts seulement ; ce qui nous donne une grande densité de rassemblement de lacunes dans un espace très réduit et cela très vite après la trempe. Par la suite, le vieillissement ultérieur à des températures plus élevées, ne va pas diminuer le nombre de ces puits d'une façon significative mais il aura une influence sur la taille de ces boucles [87]. C'est là le deuxième stade après l'établissement de l'équilibre entre les lacunes et les puits temporaires, qui est beaucoup plus lent que le premier. Ce dernier point revêt une grande importance lorsqu'on évoquera la germination hétérogène des précipités.

## **VI- Influence des lacunes sur la formation des zones GP**

Les zones GP apparaissent en général à des températures inférieures à  $T_M / 2$ ,  $T_M$  étant la température du solidus de l'alliage. La diffusion des atomes de solutés due aux lacunes de l'équilibre thermique à ces températures est très lente. D'un autre côté, la formation des zones

GP nécessite une grande vitesse de diffusion des atomes de soluté au vu des grandes vitesses avec lesquelles les zones GP apparaissent. En réalité, le seul moyen pour permettre aux atomes de soluté de diffuser avec une vitesse aussi élevée à des températures aussi basses, serait de les mettre en présence d'une grande concentration de lacunes ; une condition qui sera, en fait, assurée par les lacunes en sursaturation qui ont été figées lors de la trempe. En effet, le coefficient de diffusion d'un atome de soluté peut s'écrire en première approximation de la façon suivante :

$$D_i = A \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \cdot B_i \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \cdot C_i \exp\left(-\frac{E_{Mi}}{kT}\right) \quad (15)$$

Le 1<sup>er</sup> facteur représente la concentration des lacunes sans considérer l'effet des atomes de soluté. Le 2<sup>nd</sup> terme représente le rapport entre la concentration des lacunes autour d'un atome de soluté et la concentration des lacunes dans la matrice,  $E_B$  étant l'énergie de liaison entre un atome de soluté et une lacune. Le produit des deux premiers termes représente, en réalité, la concentration moyenne de lacunes autour d'un atome de soluté. Le 3<sup>ème</sup> terme représente la mobilité apparente de la paire (atome de soluté-lacune). Quand on est en présence d'un excès de lacunes le 1<sup>er</sup> terme est remplacé par la concentration de ces lacunes  $C_v$ , qui est indépendante de la diffusion ou de la température de vieillissement, c'est à dire :

$$D_i = C_v B_i C_i \exp\left(-\frac{E_B + E_{Mi}}{kT}\right) \quad (16).$$

Ainsi, l'alliage Al-4 % mass. Cu après une trempe de 500 °C contient une concentration égale à  $10^{-4}$  en lacunes, alors qu'à l'équilibre thermique il ne contiendrait que  $10^{-12}$ , par conséquent on peut s'attendre à une stimulation de la vitesse de diffusion par un rapport de  $10^8$ . Cette partie très précoce de la réaction qui correspond au rassemblement des atomes de solutés, est appelée réaction rapide « fast reaction » et représente le stade primaire de la formation des zones GP

Cependant, dans le cas de l'alliage Al-4 % mass. Cu, la détection des zones GP par diffraction des rayons X (DRX) ou par microscopie électronique à transmission (MET), ne peut se faire qu'après un vieillissement prolongé à température ambiante, ou bien un vieillissement à une température voisine de 100 °C. On a démontré que toutes les lacunes en sursaturation dans

l'aluminium trempé disparaissent pratiquement après quelques heures à la température ambiante [87]. Par conséquent, il doit y avoir un mécanisme par lequel la sursaturation en lacunes soit maintenue. Cette partie de la transformation qui prend plus de temps est appelée réaction lente « slow reaction ».

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la durée de vie des lacunes nécessaires pour assurer cette réaction, les deux plus probables mécanismes sont :

- ❖ une concentration en excès des lacunes persiste en équilibre avec les boucles de dislocations, ou avec les autres formes de regroupement de lacunes ;
- ❖ les lacunes sont piégées par les zones GP, ensuite elles sont libérées lentement [88].

### **VII- Influence des lacunes sur la formation des phases métastables**

Pour que la précipitation soit stimulée par l'effet des lacunes en sursaturation, il est indispensable qu'un pré-vieillissement à une basse température soit effectué, c'est à dire que l'échantillon doit être maintenu à la température de la trempe au moins pour quelques secondes ; ensuite il peut être vieilli à la température voulue. Pour expliquer cette stimulation de la germination, deux mécanismes ont été proposés :

- ❖ les atomes de solutés se regroupent en clusters aidés en cela par les lacunes en sursaturation. Dans le cas des alliages avec zones GP, ces clusters peuvent être les zones GP elles-mêmes. Par la suite, ces clusters se transforment en précipités aux températures de précipitation.
- ❖ Les lacunes elles-mêmes qui se rassemblent sous différentes formes durant le pré-vieillissement, vont se comporter comme des sites préférentiels de germination.

On peut rencontrer les deux mécanismes dans les différents alliages à durcissement par précipitation. Ainsi des chercheurs [89] ont démontré que dans un alliage Al-Cu, la stimulation de la précipitation de la phase  $\theta'$  est beaucoup plus prononcée lors d'une trempe directe que lors d'une trempe étagée, bien qu'il ait été vieilli d'une manière à obtenir une taille et une densité similaires des zones GP formées dans les deux cas ; un résultat qui pousse à privilégier le mécanisme du rassemblement des lacunes.

Dans le cas d'un alliage Al-Zn-Mg, une étude [90] a démontré que lors d'un vieillissement après une trempe directe vers la température de précipitation, c'est à dire sans passer par la température ambiante et sans un pré-vieillissement, la précipitation était beaucoup moins prononcée que lors d'un vieillissement après trempe à l'ambiante suivie d'un pré-vieillissement. Dans le 1<sup>er</sup> cas la germination se fait de préférence sur des boucles de dislocation qui sont très espacées, ainsi que le long des dislocations et avec un temps d'incubation très long. Dans le 2<sup>ème</sup>

cas les précipités apparaissent sur les boucles de dislocations qui sont plus denses, et ceci lorsqu'il n'y a pas de pré-vieillissement ; et lorsqu'il y a un pré-vieillissement la nouvelle phase prend place sur les zones GP

Un autre exemple concerne cette fois-ci un alliage sans zones GP, qui est Al-Si. Des chercheurs [91] ont pu démontrer que le mécanisme du rassemblement des atomes de soluté était improbable dans la stimulation de la précipitation, et dans ce cas aussi ils appuient le mécanisme dû au rassemblement des lacunes.

Ainsi on peut dire que dans le cas du mécanisme mettant en jeu le rassemblement des lacunes en sursaturation, le fait de pré-vieillir laisse le temps aux lacunes de former les sites privilégiant la germination hétérogène pouvant prendre des formes diverses. Dans le cas où il n'y a pas de pré-vieillissement les rassemblements de lacunes n'ont pas le temps de se former ; par la suite en ramenant l'échantillon à la température de vieillissement, les lacunes vont voir leur mobilité augmentée, ce qui diminue le nombre et la densité des sites préférentiels de germination.

# *Les zones de Guinier – Preston*

## *Sommaire*

<i>I-</i>	<i>Introduction.....</i>	<i>50</i>
<i>II-</i>	<i>Définition des zones de Guinier-Preston.....</i>	<i>50</i>
<i>III-</i>	<i>La germination et la croissance des zones de Guinier-Preston.....</i>	<i>51</i>
<i>IV-</i>	<i>Cinétique de formation des zones de Guinier-Preston.....</i>	<i>58</i>
<i>V-</i>	<i>Influence des paramètres de trempe sur la cinétique de formation des zones de Guinier-Preston.....</i>	<i>59</i>
<i>VI-</i>	<i>Cas des alliages Al-Mg et Al-Cu.....</i>	<i>59</i>
<i>VII-</i>	<i>Mécanisme de transformation des zones GP1 en zones GP2.....</i>	<i>61</i>
<i>VIII-</i>	<i>Influence de la formation des zones de Guinier-Preston sur les propriétés physiques.....</i>	<i>61</i>

## *Chapitre IV*

# *Les zones de Guinier –Preston*

### **I- Introduction**

Les changements les plus importants des propriétés mécaniques lors de la précipitation des alliages à durcissement structural, se produisent sans que des effets microstructuraux puissent être observés par le microscope optique ; ces changements de propriétés résultent de l'apparition de domaines riches en atomes de soluté appelés zones de Guinier-Preston (GP) [6, 7]. Ces zones qui se forment dans les alliages binaires à base d'aluminium sont maintenant bien connues, tant du point de vue thermodynamique que cristallographique grâce aux très nombreux travaux qui leur ont été consacrés ; ce sont de petits domaines cohérents dont la concentration bien définie en atomes de soluté, est plus grande que celle de la matrice et qui provoquent des distorsions plus au moins importantes du réseau cristallin [92]. La concentration dans les zones GP est définie par une lacune de miscibilité métastable. L'existence d'une telle lacune fut mise en évidence pour la première fois par Gérold [65] dans le système Al-Zn par mesure de diffusion centrale des rayons X.

### **II- Zones de Guinier-Preston**

Considérons les alliages binaires à base d'aluminium avec des concentrations bien définies en éléments d'addition ; ces alliages sont vieillis à des températures dans le domaine monophasé ( $\alpha$ ) pendant un temps suffisant pour permettre la dissolution des précipités. Si l'alliage est refroidi lentement ou bien s'il subit une transformation isotherme, on obtient une courbe de type TTT pour la germination et la croissance de la phase indiquée par le diagramme d'équilibre ; cependant si la solution est refroidie rapidement par trempe dans l'eau, le nez de la courbe TTT n'est pas déterminé. Dans ce cas l'observation de la microstructure par microscopie optique montre un état bien homogène. Cependant l'étude de la résistance, du paramètre de réseau et de la résistivité électrique de l'état trempé montre une variation de ces paramètres avec le temps, ce qui indique l'existence de précipités qui provoquent l'augmentation de la résistance.

L'étude par diffraction des rayons X et par microscopie électronique montre que la cause de ce durcissement est la formation d'un grand nombre de petits « clusters » (rassemblement d'atomes) ; ces « clusters » sont complètement cohérents et formés sur la structure CFC de la

matrice. Ces clusters sont appelés zones de Guinier [6] et Preston [7] (zones GP). Les zones GP se forment donc rapidement et même durant la trempe dans certains alliages, ensuite elles vont croître et coalescer avec le temps au dessus de la température ambiante. Ces clusters ont 20 Å de diamètre et une distance de 40 Å, ce qui donne  $10^{18}$  particules/cm<sup>3</sup> ou bien  $10^{12}$  particules/cm<sup>2</sup>, c'est à peu près la densité des dislocations correspondant à un simple vieillissement. Avec l'augmentation du temps de vieillissement, les petits clusters se dissolvent et les atomes de soluté participent à la formation de grands clusters, ce qui diminue le nombre total des zones et augmente leur diamètre moyen; leur composition moyenne et leur volume total restent constants et la composition en atomes de soluté est indépendante de la composition de l'alliage, ce qui indique qu'elles sont moins stables que les phases indiquées par le diagramme d'équilibre [93]. Les zones GP ont été découvertes pour la première fois en 1938 dans les alliages Al-Cu [94] ; elles sont de petits rassemblements d'atomes minoritaires qui se forment durant les premières étapes de durcissement de certains alliages. Elles sont en forme de disque d'épaisseur monoatomique dans les alliages Al-Cu. Mérica en 1932 [5] a remarqué qu'il y'a changement appréciable de la dureté de certains alliages lors d'une trempe suivie d'un vieillissement, alors que les précipités ne sont pas encore visibles. Il a expliqué ce phénomène en supposant que quelques atomes identiques se rassemblent dans la solution solide mais il a remarqué cependant que la diffusion nécessaire à leur formation était opposée aux gradients de concentration, ce qui, à l'époque, était surprenant. Cette idée a été confirmée par Guinier [6] et Preston [7] en 1938; ils ont étudié la diffraction des rayons X au voisinage des taches de bragg et ils ont remarqué une asymétrie dans la diffusion générale qui vient de l'interférence entre la diffusion due aux défauts de structure et celle due à une distorsion du réseau associé à ces défauts. Darken [97], Becker [95] et Dehlinger [96] justifièrent cette diffusion « ascendante » et montrèrent que le coefficient de diffusion peut être négatif dans certaines régions des diagrammes de phase ; les frontières de telles régions peuvent être déduites à partir du concept de stabilité de Gibbs [98] qui définit la limite de la région instable par le lieu des points tels que  $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial C^2}\right)_{T,P} = 0$ ,  $F$  représentant l'énergie libre molaire de la solution solide de composition  $C$  ; cette limite est appelé la courbe spinodale.

### **III- La germination et la croissance des zones de Guinier-Preston**

La résistance d'un alliage à durcissement structural est inversement proportionnelle à la distance entre les précipités ; ainsi la formation d'un précipité très fin conduit à un alliage de haute résistance.

Les zones GP sont les particules les plus fines des précipités ; si elles doivent être expliquées par la théorie de la germination et la croissance, elles doivent donc résulter d'une vitesse très élevée de germination homogène, ce qui est qualitativement conformé au fait qu'elles sont complètement cohérentes avec la matrice. L'énergie de l'interface entre la zone et la matrice est ainsi tout à fait basse.

A une grande sursaturation la somme ( $\Delta G_V + \Delta G_E$ ) a une importante valeur négative et la taille critique de ces clusters  $r^*$  peut se rapprocher des proportions atomiques, ( $\Delta G_V$  étant la variation d'enthalpie libre volumique et  $\Delta G_E$  la variation d'enthalpie libre du déformation).

Pour approcher la germination dans ces alliages où elle implique seulement un changement de composition, considérons l'énergie libre d'un système monophasé qui sera séparé en deux phases l'une riche en atomes A et l'autre en atomes B lors du refroidissement (Fig. 1). Une petite fluctuation de concentration au voisinage de la composition initiale homogène  $C_0$  conduit respectivement à des compositions  $C_0 + \Delta C$  et  $C_0 - \Delta C$  ; pour obtenir une équation de changement d'énergie libre par unité de volume de ces deux régions pendant ce processus, le premier développement de  $G(C)$  au voisinage de la concentration  $c = c_0$  donne :

$$G(C_0 + \Delta C) = G(C_0) + G'(C_0)\Delta C + G''(C_0)\frac{(\Delta C)^2}{2} \dots\dots(1)$$

pour  $C = C_0$   $G''(C_0) = \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} \dots\dots(2)$

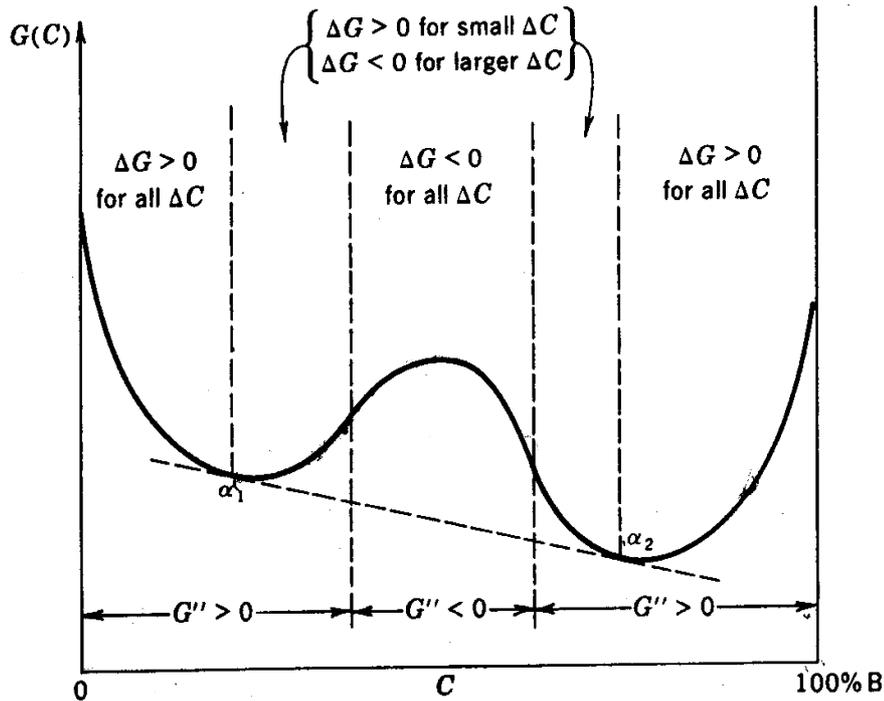


Fig. 1. La courbe  $G(C)$  dans les systèmes avec une lacune de miscibilité qui montre les différents types de fluctuations qui diminuent l'énergie libre du système dans les différentes régions

Le changement d'énergie libre pour n'importe quelle réaction est l'énergie libre de l'état final moins l'énergie libre de l'état initiale :

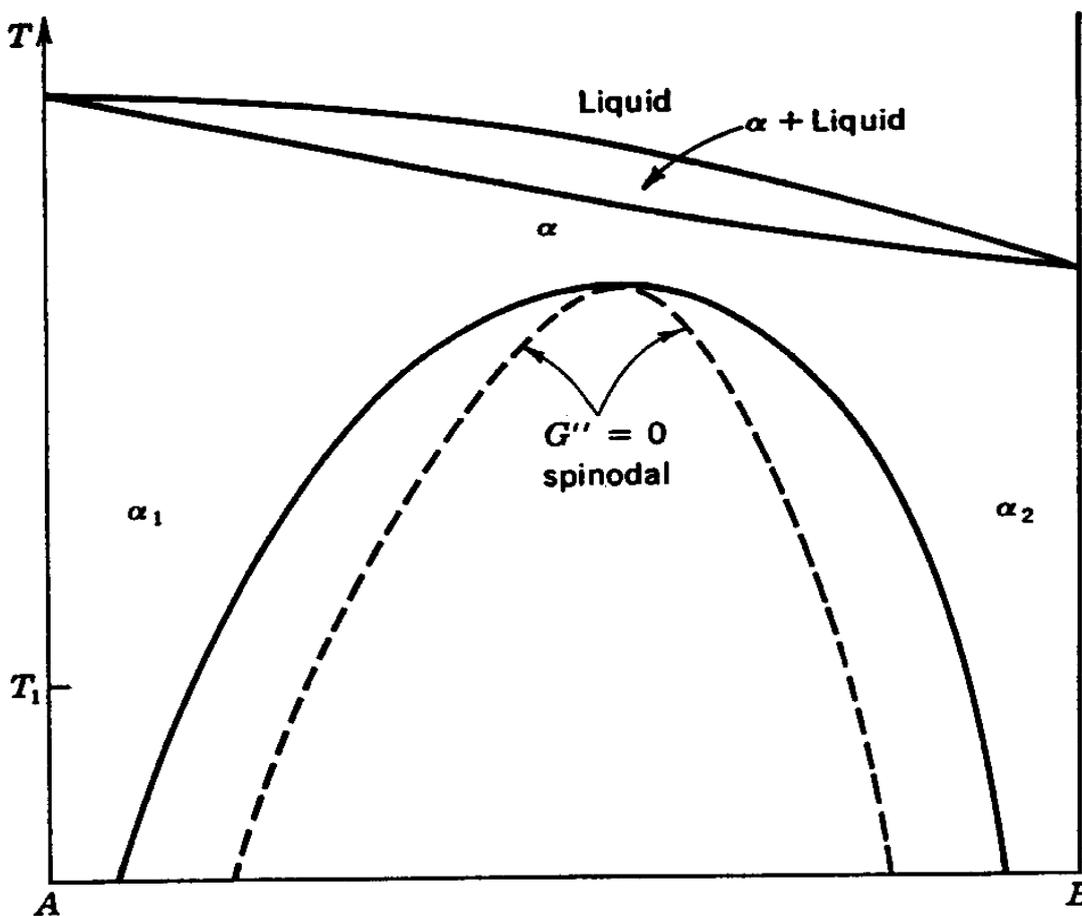
$$\Delta G = G(C_0 + \Delta C) + G(C_0 - \Delta C) - 2G(C_0) \dots\dots(3)$$

$$\Delta G = G''(C_0)(\Delta C)^2 \dots\dots\dots(4)$$

La stabilité de divers alliages homogènes dans le système montré dans la figure 1 présente différentes catégories pour des compositions proches de A pur et de B pur où  $G'' > 0$  l'énergie libre du système est augmentée par n'importe quelle fluctuation de composition C et nous savons également que l'énergie libre augmente avec les grandes fluctuations de compositions.

Entre les compositions  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  l'énergie libre de n'importe quel alliage homogène diminue jusqu'à une valeur minimale par une grande fluctuation qui divise l'alliage en deux régions de compositions  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , cependant dans ce domaine il reste deux types de comportement, dans la région externe  $G''$  est positive et n'importe quelle petite fluctuation augmentera l'énergie libre du système. Quoiqu'une plus grande fluctuation donne  $\Delta G$  négative, dans ces régions il existe une barrière de germination parce que les fluctuations de composition deviennent plus importantes avant de diminuer l'énergie libre.

Le comportement est différent pour des compositions où  $G'' < 0$ , et la composition pour laquelle  $G'' = 0$  est appelée la composition spinodale. La figure 2 montre le diagramme d'équilibre associé à la figure 1 dans laquelle la spinodale est tracée en fonction de la température. Considérons un alliage homogène et trempé à une température  $T_1$ , la discussion ci-dessus indique qu'une fluctuation appréciable de composition est nécessaire pour former un germe supercritique pour les alliages dont la composition se trouve dans le domaine biphasé mais en dehors de la spinodale ; cependant à l'intérieur de la spinodale n'importe quelle fluctuation de composition est suffisante pour former un germe critique.



*Fig. 2. Diagramme de phase cohérent et spinodale [95]*

### III- 1. Décomposition spinodale

A l'intérieur de la spinodale non seulement  $\Delta G$  est négative pour n'importe quelle petite fluctuation mais on remarque aussi l'augmentation de la magnitude de  $\Delta G$  avec l'augmentation

de  $\Delta C$ , l'augmentation de  $\Delta C$  étant due à la diffusion des atomes de soluté à partir des régions de faible concentration vers les régions de forte concentration.

La figure 3 montre l'augmentation de l'amplitude de la fluctuation sinusoïdale de la composition qui résulte de la diffusion dans le sens contraire du gradient de concentration ; ceci est admissible dans les solutions où  $G'' < 0$ . Dans une solution stable  $G''$  est toujours positive et le flux de diffusion se produit dans le sens du gradient de concentration puisque celui-ci diminue l'énergie libre du système. L'amplitude de fluctuation de composition augmente avec le temps et après un certain temps la matrice sera divisée en deux régions avec des compositions d'équilibre indiquées par le diagramme d'équilibre; cette distribution est indiquée par la courbe  $t_3$ .

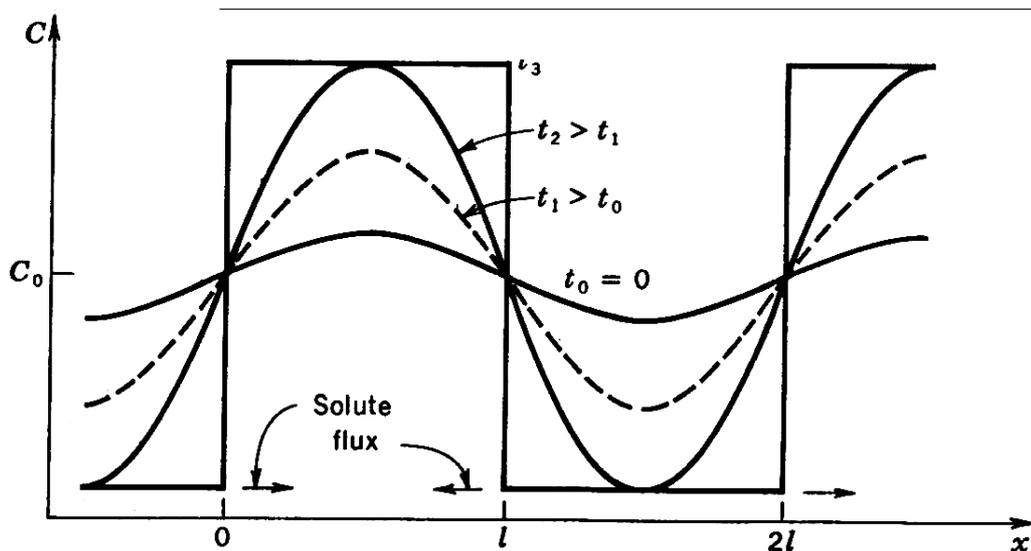
On parle souvent de coefficient de diffusion négatif dans le cas de  $G'' < 0$ , ce qui est tout à fait conforme à l'équation :

$$J = -D \frac{dC}{dx} = -MC \frac{d\mu}{dx} \dots\dots(5) \quad \text{Où } M \text{ est la mobilité et } \mu \text{ est le potentiel chimique du}$$

composant indiqué :

$$D = MC \frac{d\mu}{dC} = MC(1-C)G'' \dots\dots(6)$$

où la relation thermodynamique  $\frac{d\mu}{dC} = (1-C)G'' \dots\dots(7)$  a été employée.



**Fig. 3.** L'augmentation de l'amplitude de fluctuation avec le temps dans le cas où  $G'' < 0$

La vitesse du développement de ces fluctuations est déterminée par la vitesse de diffusion des atomes de soluté, ce qui nous donne :

$$C(x,t) = C(x,0) \exp \frac{-\pi D t}{\lambda^2} \dots\dots(8)$$

Mais maintenant  $D < 0$ ,  $G'' < 0$ , l'équation indique le temps  $t$  qui varie comme  $\lambda^{-2}$  de sorte que les fluctuations de longueur d'onde plus faibles se développent beaucoup plus rapidement que les fluctuations de longueur d'onde plus grande.

Dans un cristal réel, il faut étudier la croissance des clusters dans les trois dimensions, mais il est plus simple de traiter seulement une seule dimension et les résultats qualitatifs seront identiques. Ce modèle de décomposition spinodale expliquerait la formation rapide des petits clusters cohérents, cependant il omet deux facteurs importants qui affectent les limites de compositions et de température à partir desquelles la solution homogène est stable. Dans la solution solide sursaturée, l'énergie des paires de même espèce est inférieure à celle des paires différentes ; ainsi les régions contenant un gradient de concentration ont une énergie plus élevée que les régions homogènes puisque le nombre des voisins d'espèces différentes augmente avec le gradient de concentration. Cette énergie correspond à l'énergie de surface entre les clusters et la matrice environnante. La concentration de ces interfaces par unité de volume est proportionnelle à  $\lambda^{-1}$  et le gradient est proportionnel à  $\frac{\Delta C}{\lambda}$ , cependant  $\Delta C$  peut être positive ou négative alors que l'énergie des proches voisins différents est toujours positive et l'énergie interfacielle est égale  $\alpha \left( \frac{\Delta C}{\lambda} \right)^2$ , où  $\alpha$  est une constante positive proportionnelle à la différence entre l'énergie des paires les plus proches voisins de même espèce et celle des différentes espèces ; la variation d'énergie libre pour la formation des petites fluctuations devient :

$$\Delta G = (\Delta C)^2 \left( G'' + \frac{\alpha}{\lambda^2} \right) \dots\dots(9) \text{ ce qui indique que même si } G'' < 0 \text{ à une température donnée, les}$$

fluctuations peuvent diminuer l'énergie libre du système sauf si  $\lambda^2 > \frac{-G''}{\alpha}$  [94].

L'approche de la spinodale développée par Hillert [99] montre que cette longueur critique tend vers l'infini et les tensions superficielles empêchent que la décomposition ne s'effectue à une très petite échelle ; les fluctuations vont donc croître suivant une longueur d'onde privilégiée.

### III- 2. La germination des précipités cohérents à l'extérieur de la spinodale

La nouveauté de la décomposition spinodale est que l'énergie diminue par n'importe quelle fluctuation. Considérons maintenant la précipitation dans les compositions en dehors de la spinodale puisque  $\Delta G$  dans ce domaine est positive pour n'importe quel type de fluctuation. Une barrière d'énergie finie existe et la plupart des petites fluctuations s'amortissent avec le temps ; néanmoins, la germination peut se produire avec une vitesse finie. La figure 4 indique la barrière d'énergie qui doit être surmontée pour la formation d'une fluctuation super critique de composition dans un alliage initialement homogène de composition  $C_1$ .

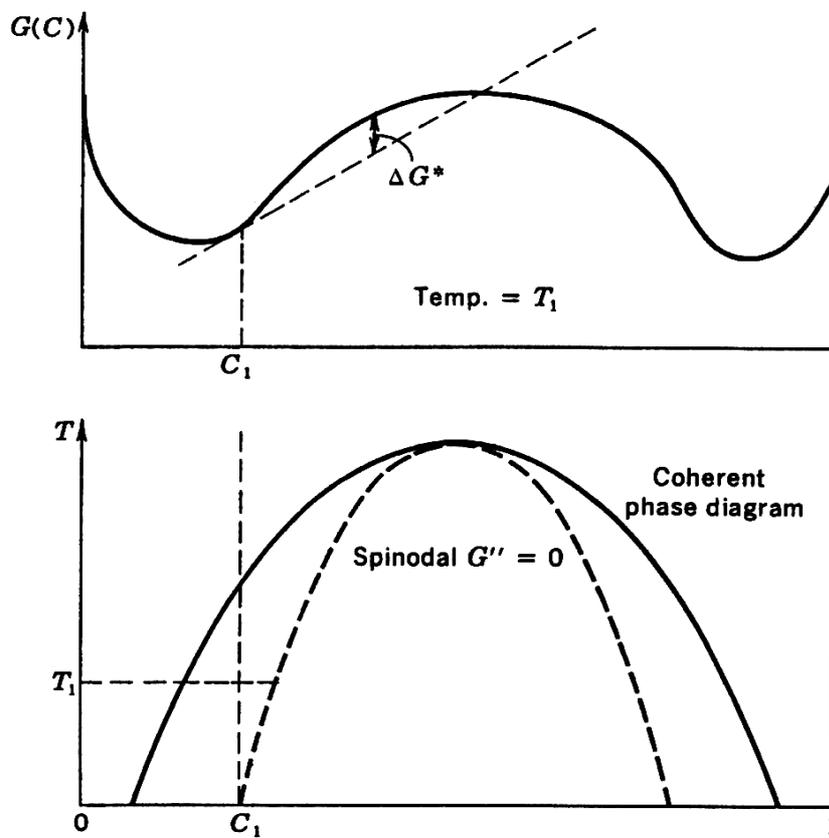


Fig. 4. La barrière d'énergie qui doit être surmontée pour former un germe supercritique dans un alliage de composition  $C_1$

La barrière d'énergie qui doit être surmontée lors de la formation des zones GP dans un alliage Al-Zn doit être très petite parce que les zones GP se forment avec un temps d'incubation négligeable. Dans les alliages Al-Cu un temps d'incubation fini est observé spécialement après réversion et refroidissement jusqu'à la température ambiante. Ceci indique une barrière de germination comme celle qui peut être attendue, puisque la concentration maximum en cuivre

qui peut être dissoute dans  $\alpha$  conduit toujours à des solutions qui sont proches de la limite du domaine de miscibilité zones GP-matrice. Il faut noter que la discussion de la germination et de la décomposition spinodale donnée s'applique seulement à ces systèmes dans lesquelles la précipitation est totalement cohérente, ce qui n'est pas toujours le cas. Des précipités aux différentes structures cristallines et/ou une appréciable différence de densité de la matrice peuvent probablement germer sur les hétérogénéités tels que les joints de grains ou les dislocations [93].

#### **IV- Cinétique de formation des zones GP**

Les très nombreuses lacunes créées lors d'une trempe à haute température, et qui sont en excès par rapport à la valeur d'équilibre, sont considérées comme étant responsables des grandes vitesses de formation des zones GP.

Un modèle pour le mécanisme de formation et de croissance des zones GP sphériques basé sur la diffusion du complexe soluté – lacune vers les zones a été proposé [100]. Sous certaines conditions physiques favorables, quand le complexe atteint l'interface zones–matrice, la lacune libère le soluté et se dirige vers la matrice pour y heurter d'autres atomes de soluté et donner naissance à de nouveaux complexes. La cinétique de formation de ces zones est déduite à partir de la variation de la résistivité électrique en fonction du temps de maintien ; trois stades apparaissent sur la courbe :

- 1- une période d'incubation qui correspond à la réaction durant laquelle apparemment rien ne se passe,
- 2- une augmentation rapide de  $\rho$  qui a été expliquée comme étant la formation des clusters de soluté juste après trempe par la décomposition spinodale [31] et qui est stimulée par la grande concentration des lacunes figées après trempe ; cette partie de la réaction qui correspond à la formation des « clusters » étant appelée réaction rapide,
- 3- avec le prolongement du temps de maintien, la sursaturation en atomes de soluté et en lacunes diminue et la résistivité continue son augmentation lentement , cette étape correspond au grossissement des zones assuré par la diffusion des atomes de soluté et la coalescence des clusters qui sont thermodynamiquement plus stables. Ce dernier stade de transformation est appelé la réaction lente qui est assurée par des lacunes fournies par l'un ou l'autre des deux mécanismes ou les deux en même temps : soit elles sont piégées par les zones GP ensuite libérées lentement, soit une certaine concentration de ces lacunes persiste en équilibre avec les boucles de dislocation ou autres configurations possibles de condensation des lacunes [87].

## **V- Influence des paramètres de trempe sur la cinétique de formation des zones de Guinier-Preston**

Le but de la trempe, lors d'un traitement avant le vieillissement de l'alliage, est de maintenir l'état monophasé et provoquer un état sursaturé en élément(s) d'addition(s) ; cependant, parallèlement à cette sursaturation en soluté(s), on provoque par la trempe une autre sursaturation, celle en lacunes ; cette sursaturation dépend fortement des paramètres de la trempe dont les plus importants sont  $T_h$  (la température à laquelle sont produites les lacunes, c'est à dire la température d'homogénéisation),  $T_f$  (la température finale de la trempe, c'est à dire la température du milieu trempant), et la vitesse de la trempe (qui dépend aussi du milieu de trempe). Ainsi, plus  $T_h$  est élevée plus importante sera la proportion des lacunes produites et plus grande sera la sursaturation après trempe ; de même plus basse est  $T_f$ , plus faible sera la mobilité des lacunes à la fin de la trempe et moindre sera leur élimination dans différents puits ; enfin, plus élevée est la vitesse de trempe plus grande sera la concentration des lacunes retenues, car en refroidissant le matériau la concentration d'équilibre diminue et les lacunes en surplus tentent de disparaître. Pour freiner ce retour à l'équilibre il faut réduire la mobilité de ces lacunes le plus rapidement possible en descendant en température le plus vite possible ; ce qui est confirmé par Boudierba [2] qui utilisa la dilatométrie pour étudier l'effet des différentes vitesses de trempe sur la précipitation de l'alliage Al-12 % mass. Mg. Il remarqua qu'après trempe dans l'azote liquide, une importante expansion apparaît sur la courbe dilatométrique, ce qui témoigne de la formation (au cours de la trempe) et de la dissolution (au cours de l'essai dilatométrique) d'une grande quantité de zones GP.

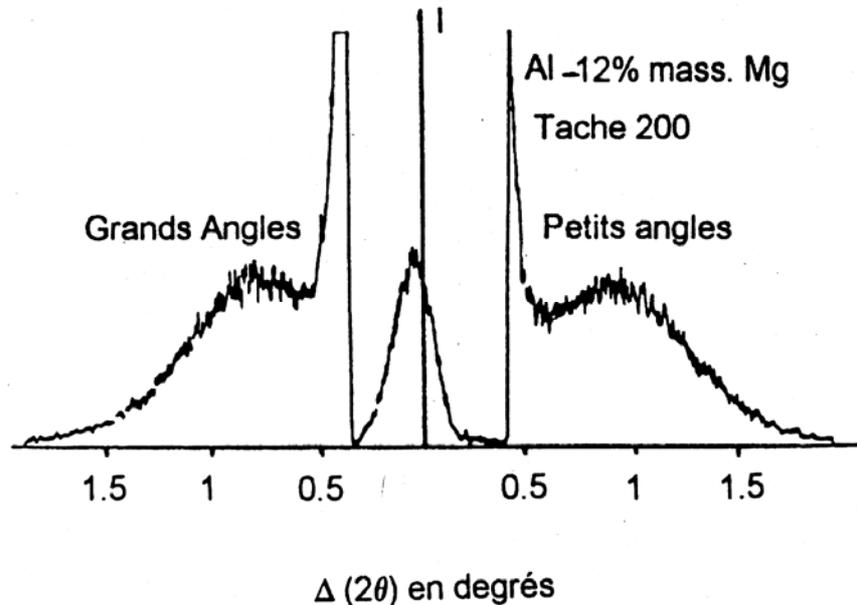
## **VI- Cas des alliages Al-Mg et Al-Cu**

Les difficultés rencontrées dans l'étude de ces zones dans les alliages du système Al-Mg proviennent essentiellement des deux raisons suivantes :

- la proximité des numéros atomiques de l'aluminium et du magnésium qui entraîne une très faible différence de densité électronique entre zone et matrice,
- la limite supérieure de leur domaine d'existence pour les concentrations de l'ordre de 10% Mg, qui est voisine de la température ambiante [101].

En 1971 à l'aide de la diffusion des rayons X aux grands angles, Dager [102] a étudié la répartition de l'intensité des rayons X aux grands angles de part et d'autre de la tache de Bragg pour un alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé une heure à 450 °C, trempé dans l'eau glacée

puis vieilli deux mois à la température ambiante. Cette étude a permis à la même équipe de chercheurs de proposer un modèle de zones GP de forme isotrope ayant une structure interne ordonnée et une concentration voisine de 25 % en atomes de magnésium, dans une matrice appauvrie contenant au plus de 8 % en atomes de magnésium [32] (Fig. 5) ; ce modèle a été confirmé tout de suite après par des mesures de diffusion centrale de neutrons [103].



**Fig. 5.** Répartition de l'intensité diffusée au voisinage du nœud (200) par un alliage Al-12% Mg vieilli à 20°C [32].

Les résultats obtenus jusqu'à 1982, supposent que les zones GP formées dans les alliages 5-Mg, aux premiers stades de maintien à basse température ont une forme sphérique avec un certain ordre. Leur structure détaillée n'est pas claire à cause de la petite différence des amplitudes de diffraction entre les atomes Al et Mg et la petite fraction volumique des zones formées au début du maintien.

Sato et al. [31] ont observé par MEHR des fluctuations de concentration et la formation de petits clusters riches en atomes de soluté, sous forme de fines plaquettes d'un ou deux plans atomiques d'épaisseur ; leur structure est modulée et de périodicité suivant [100] ; ils apparaissent sur le cliché de diffraction comme des satellites au voisinage de la tache de Bragg, après le mûrissement de 24 h de l'alliage Al-10 % mass. Mg avec la prolongation du temps de maintien, elles grossissent et deviennent sphériques de diamètre 4 nm avec une structure ordonnée, ce qui explique l'apparition des taches de surstructure sur le cliché de diffraction, caractéristiques d'une structure ordonnée  $L1_2$ , de composition  $Al_3Mg$ . Bernole et al. [104] par diffraction X, pour les zones de forme sphérique dans Al-10 % mass. Mg maintenu à température

ambiante pendant 3 ans, ont conclu que les zones ont la composition 50 % Mg de structure AuCu, alors que Dager et al. [34, 102], par diffraction des RX et des neutrons, ont montré que les zones sphériques ont une structure AuCu<sub>3</sub> de composition 25% Mg ; cette morphologie des zones GP est considérée inutilisable si on tient compte de la classification de Guinier [105] : les zones G.P. ont la forme plate parce que la différence entre la taille des atomes Al-Mg est de 10 %. Alors que dans les alliages Al-Zn-Mg la forme des zones GP est fonction de la température de maintien [106] ; lors du mûrissement les zones GP sont sphériques et complètement cohérentes avec les plans (100) de la matrice ; par contre le vieillissement à 100 °C mène à la formation de zones GP parallèles aux plans (111) de la matrice avec un certain ordre interne.

## **VII- Mécanisme de transformation des zones GP I en zones GP II**

La transformation des zones GP I en GP II a été mise en évidence par plusieurs méthodes expérimentales : Nozato et al. [56] ont observé sur les courbes des essais de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), pour Al-12,5% at. Mg vieilli à 40 °C pendant différents temps de maintien, un changement de l'allure de deux pics endothermiques successifs, attribués à la dissolution des zones GP ; le premier est dû à la décomposition d'une ou deux fines particules δ'' d'ordre à courte distance Al<sub>3</sub>Mg ou AlMg (différentes des zones GP I) de stabilité thermique 323 K, et le deuxième est dû à la dissolution de particules sphériques δ' d'ordre à longue distance Al<sub>3</sub>Mg ou AlMg de stabilité thermique 363K. Nebti et al. [107] en utilisant la même technique expérimentale, ont montré que les zones GP se forment dans l'alliage Al-12 % mass. Mg à 0 °C, grossissent à 20 °C puis se transforment en β'' à 45 °C, ce qui explique le dédoublement du pic endothermique ; cette transformation continue lentement car le dédoublement existe même après six mois de vieillissement, ce qui témoigne de la coexistence des deux types de zones GP Starink et al. [48] par MET et DSC ont observé non seulement la formation des zones GP I, lors de la trempe, mais leur transformation en particules sphériques β'' de structure L1<sub>2</sub> dans les alliages Al-16 et 14 % at. Mg.

## **VIII- Influence de la formation des zones de Guinier-Preston sur les propriétés physiques**

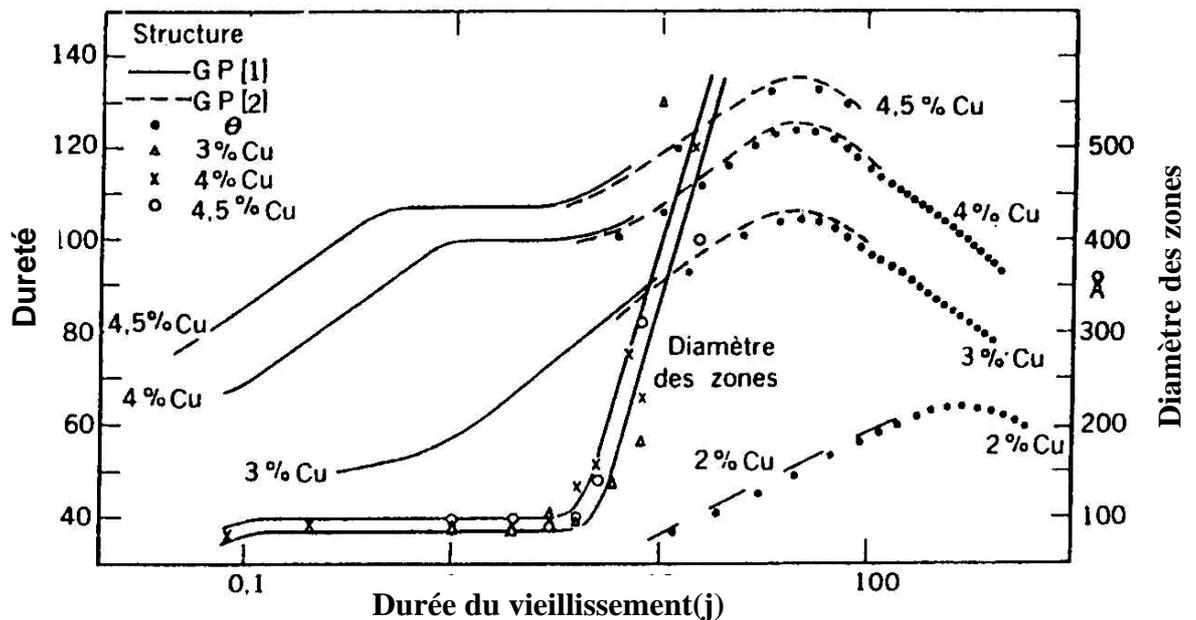
L'effet de maintien à la température ambiante sur les propriétés physiques des alliages à durcissement structural a été largement étudié. Il cause une augmentation de la résistivité

électrique et de la dureté ; cette dernière est due à l'existence d'obstacles au mouvement des dislocations. Les obstacles ordinaires sont les « clusters » ou les précipités fins formés dans le matériau par trempe puis vieillissement.

A cause de leurs cohérence avec la matrice et de leurs constantes élastiques qui sont différentes de celles de la matrice, les zones GP créent un champ de contraintes élastique qui peut soit attirer les dislocations soit les repousser ; dans les deux cas ceci aura pour effet une force d'obstacles pour que la dislocation arrive soit à franchir la répulsion soit à se libérer de l'attraction.

Guyler et Parkhouse ont mis en évidence une augmentation de la dureté des alliages Al-Cu en deux paliers suivie d'une diminution au cours de vieillissement effectué à des températures inférieures à 100 °C. Silcock et al [108] ont attribué le premier palier en dessous de 100 °C à la présence des zones de Guinier- Preston. Le deuxième palier est dû à l'apparition des zones dites GP2 et la chute de la dureté est due à la croissance de la phase d'équilibre.

Hardy et Heal [109] ont étudié la variation de la dureté en fonction du temps, de plusieurs alliages Al-Cu après trempe et revenu à 130 °C ; ils ont remarqué une augmentation de la dureté en deux étapes jusqu'à un maximum suivie d'une diminution. La dureté maximum est atteinte lorsque la quantité des zones GP II est maximum (Fig. 6). La diminution de la dureté est due à la formation de la phase intermédiaire  $\theta'$ .



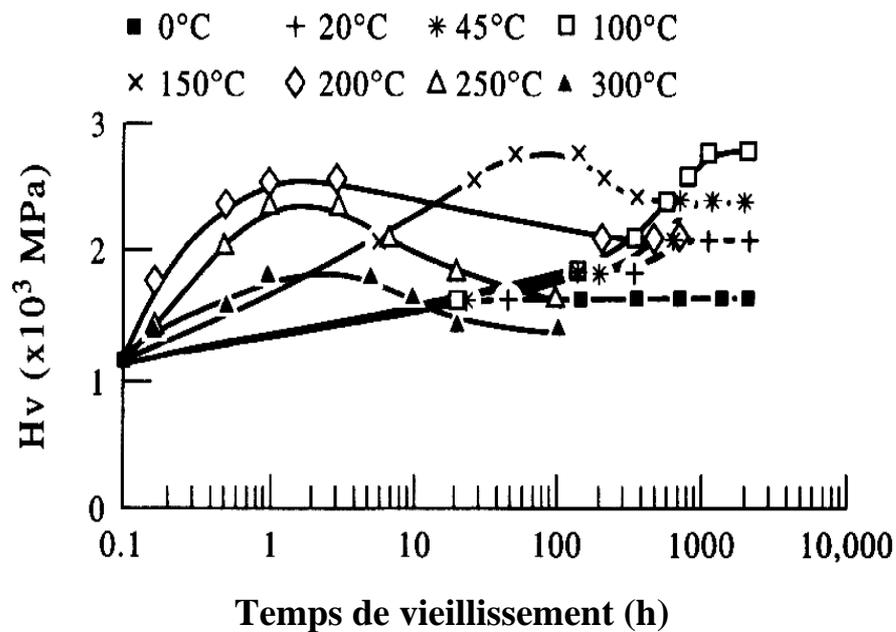
*Fig. 6. Variation de dureté en fonction du temps dans plusieurs alliages aluminium- cuivre vieillis à 130 °C [109].*

Toutefois, lorsque les zones GP II ne se forment pas (forte teneur en cuivre associée à une température de revenu élevée), le maximum est atteint lorsque la quantité  $\theta'$  est maximum ; la formation de la phase  $\theta$  diminue la dureté.

Des mesures de microdureté effectuées pour des alliages Al-12% mass. Mg homogénéisés, trempés puis vieillis à différentes températures [107] montrent que la microdureté dépend de la température de vieillissement (Fig. 7).

Nebti et al. ont remarqué qu'à l'exception des températures inférieures ou égales à 100 °C, la dureté augmente initialement à partir d'une valeur d'équilibre (1160 MPa) jusqu'à un maximum puis diminue. Ils ont ensuite observé que la dureté qui résulte de la formation des zones GP est relativement faible en comparaison avec celle qui résulte de la formation de  $\beta'$  qui précipite juste après la température de dissolution des zones GP.

Sorbo [110] et Turnbull [111] ont montré que la variation rapide de la résistivité après trempe est due à l'intervention de la sursaturation en lacunes dans le processus de ségrégation dont la vitesse se trouve ainsi considérablement augmentée. Enfin, le stade d'évolution lente qui suit la variation rapide du début de vieillissement, indique selon Turnbull et Corma [112], que la sursaturation en lacunes a diminué, mais n'a pas disparu complètement car le coefficient de diffusion mesurable au cours de ce stade reste encore très supérieur au coefficient théorique calculé par une concentration en lacunes à l'équilibre ; le maximum de la résistivité est attribué à une taille critique des zones GP.



**Fig. 7.** La variation de la microdureté ( $p=25$  g) pour un alliage Al-12% mass. Mg vieilli à différents temps et températures [107].

# *Matériaux et Méthodes expérimentales utilisées*

## *Sommaire*

<i>I- Alliages utilisés.....</i>	<i>65</i>
<i>II- Traitements thermiques.....</i>	<i>65</i>
<i>III- Méthodes expérimentales utilisées.....</i>	<i>66</i>
<i>III- 1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....</i>	<i>66</i>
<i>III- 2. Analyse dilatométrique différentielle .....</i>	<i>67</i>
<i>III- 3. Microscopie optique.....</i>	<i>69</i>
<i>III- 4. Microscopie électronique à balayage .....</i>	<i>71</i>
<i>III- 5. Microscopie électronique à transmission .....</i>	<i>71</i>
<i>III- 6. Microdureté.....</i>	<i>72</i>
<i>III- 7. Diffraction des rayons X.....</i>	<i>73</i>

# *Chapitre V*

## *Matériau étudié et méthodes expérimentales utilisées*

Cette partie est consacrée aux techniques utilisées dans la caractérisation des microstructures et des propriétés mécaniques des différents alliages étudiés.

### **I- Alliages utilisés**

Dans ce travail on utilise deux types d'alliage à base d'aluminium, Al-12 % mass. Mg et Al- 3,5 % mass. Cu où la précipitation est toujours continue. Les compositions initiales en éléments d'addition sont données dans le tableau 1.

Tableau 1

<b>Alliage</b>	<b>Al</b>	<b>Mg</b>	<b>Cu</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
Al- 12% mass. Mg	87.90	11.95	0.03	0.07	0.04	0.01
Al- 3.5% mass. Cu	96.49	0.00	3.47	0.00	0.02	0.02

Ces alliages ont été préparés par fusion conventionnelle.

### **II- Traitements thermiques**

Dans le but d'obtenir des solutions solides sursaturées, les alliages ont été portés à 430°C pendant 17h pour Al-Mg et à 520°C pendant 7 h pour Al-Cu (domaines monophasés des deux systèmes) afin de dissoudre tout le magnésium et le cuivre dans leurs solutions solides et ensuite trempés rapidement dans l'eau froide.

Des vieillissements isothermes (à des températures comprises entre 150 et 450 °C) et anisothermes des solutions solides ainsi sursaturées ont ensuite été effectués pour différentes

durées de maintien, afin de suivre les mécanismes de décomposition de la phase sursaturée  $\alpha$  et son évolution dans les différents domaines de température.

### **III- Méthodes expérimentales utilisées**

#### **III- 1. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)**

Les températures et les enthalpies de transformation sont déterminées grâce à l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC = Differential Scanning Calorimetry). Le système de thermoanalyse SETARAM de type DSC 131 permet des balayages en température entre -150 et 700 °C à vitesse constante comprise entre 0,001 et 50 °C/min. Les échantillons sont découpés en lames cylindriques (6 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur avec un poids d'environ 120 mg), ensuite traités thermiquement et posés dans un creuset standard d'aluminium. La vitesse de balayage utilisée est de 5 °C/min. La détermination des points de transformation et de l'enthalpie sont effectués par l'intégration de l'aire du pic de transformation.

La figure 1 présente une photo de la DSC131 de marque SETARAM.



*Fig. 1. DSC 131 SETARAM*

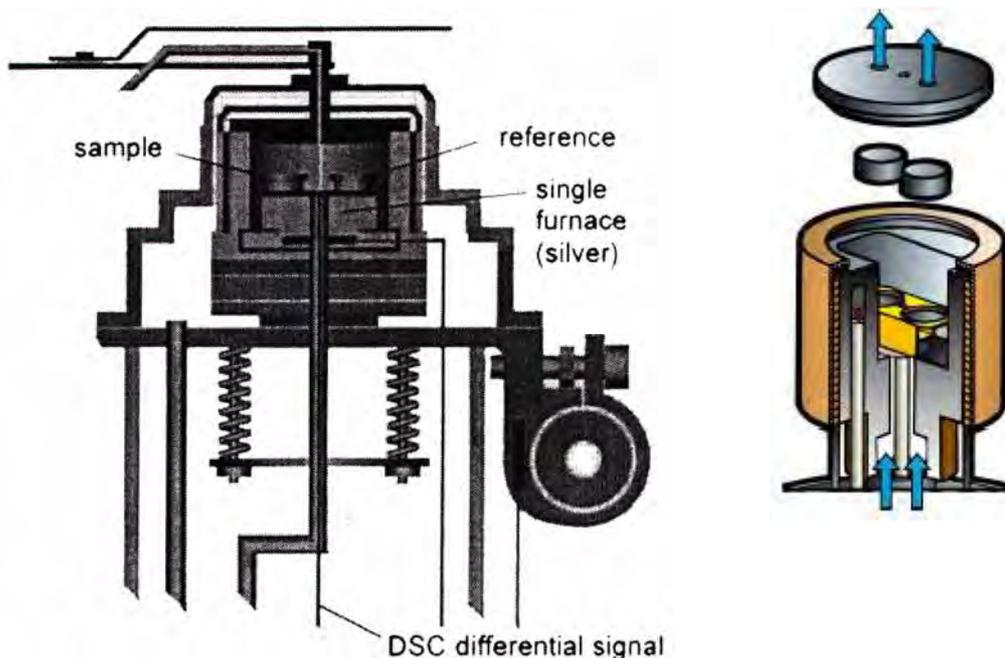
#### **Principe de fonctionnement de la DSC**

La Calorimétrie Différentielle à Balayage permet de mesurer les libérations et les absorptions de flux d'énergie qui ont lieu dans un échantillon durant un cycle thermique. Ces variations de flux sont représentatives des modifications microstructurales [113]. Dans ce type d'appareil, on mesure un déséquilibre électrique : différence de puissance électrique fournie pour maintenir la même température entre la référence et l'échantillon. L'appareil employé est une DSC à flux de chaleur dans laquelle l'échantillon et la référence sont placés dans une même enceinte (Fig. 2) [114]. Une différence de température est mesurée entre l'échantillon et la référence à l'aide de thermocouples.

Lors d'une réaction exothermique (formation d'une phase) la courbe DSC enregistre un pic situé au dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), elle enregistre un pic au dessous de la ligne de base.

Le cycle thermique se compose d'une montée en température jusqu'à 430°C pour les alliages du système Al-Mg et 520 °C pour les alliages du système Al-Cu, à une vitesse de 5 °C/min, un maintien à cette dernière température pendant 5 minutes puis un refroidissement avec une vitesse égale à 2 °C/min durant le premier cycle et 1 °C/min durant le second. Les vitesses de refroidissement sont plus faibles pour éviter une trempe relative de l'échantillon et permettre ainsi un retour vers la concentration d'équilibre des lacunes.

Les essais peuvent être réalisés sous air ou sous atmosphère (argon).



*Fig. 2. Coupe verticale du Calorimètre Différentiel à Balayage [114]*

### **III- 2. Dilatométrie**

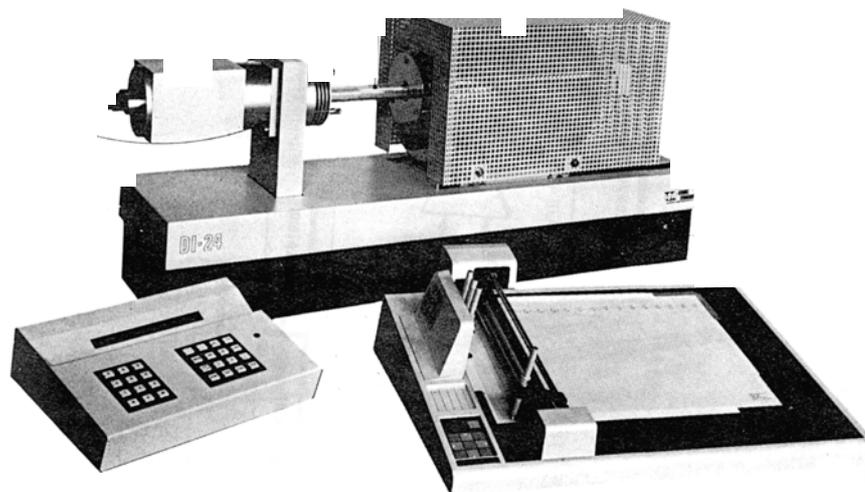
Les effets de la stabilisation martensitique, les précipitations et les transformations de phases sont généralement étudiés par dilatométrie. Contrairement au calorimètre SETARM de type DSC131 qui ne peut pas être employé à des températures supérieures à 700 °C, le dilatomètre Adamel L'homergy DI24 (Fig. 3) fonctionne dans une gamme de température de 25 à 1600 °C et de vitesse contrôlée entre 0,5 et 9 °K/min. Les échantillons sont sous forme parallélépipédique (25 x 5 x 5 mm<sup>3</sup>). L'allongement linéaire est détecté par un capteur avec une

tige en silice. La température est mesurée avec l'aide d'un thermocouple Pt-PtRh placé près de l'échantillon. Les mesures sont enregistrées par ordinateur [115].

La dilatométrie est une méthode physique largement utilisée pour caractériser le comportement thermique des matériaux, non seulement sur leur dilatabilité mais aussi en ce qui concerne les diverses évolutions structurales dont ils peuvent être le siège.

Elle est très sensible au phénomène de précipitation et peut même donner des informations d'ordre macroscopique sur des processus qui se produisent à l'état microscopique. Elle permet de suivre les évolutions structurales à partir de la mesure, en fonction de la température, des variations dimensionnelles relatives ( $\Delta L/L_0$ ) des échantillons susceptibles d'être le siège de transformations de phases qui peuvent induire des variations de volume spécifique de la matrice, donc des variations dimensionnelles. L'information qu'elle apporte est beaucoup plus complète puisqu'elle reflète l'apport et la contribution de tout le matériau, contrairement, par exemple, à la microscopie électronique à transmission ou à l'analyse par microsonde qui reste localisées à une région très réduite de l'échantillon. Il faut noter la sensibilité de la dilatométrie à des variations dimensionnelles très faibles dues, entre autre, aux changements de structures qui se produisent dans le matériau étudié au niveau atomique.

Ainsi, les principaux types d'évolutions structurales susceptibles d'être rencontrés dans un diagramme d'équilibre peuvent être caractérisés tels que le franchissement d'une courbe limite séparant un domaine monophasé d'un domaine biphasé, la traversée d'un palier correspondant à une transformation invariante, l'évolution du type ordre- désordre ou bien une précipitation à partir d'une solution solide sursaturée.



*Fig. 3. Dilatomètre différentiel ADAMEL LHOMARGY de type DI24 [115].*

Le traitement thermique effectué dans le dilatomètre consiste en un chauffage avec une vitesse égale à 2 °C/min de la température ambiante jusqu'à 430°C pour les alliages du système Al-Mg et 520 °C pour les alliages du système Al-Cu, un maintien à cette dernière température pendant 5 minutes puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante avec une vitesse toujours égale à 2 °C/min dans le cas du premier cycle et 1 °C/min dans le cas du deuxième (toujours pour éliminer les lacunes hors d'équilibre).

Les essais peuvent être réalisés sous air, sous vide primaire ou sous atmosphère (argon).

### **III- 3. Microscopie optique**

L'étude de la microstructure a comme objectif de vérifier les effets des traitements thermiques. Les échantillons sont observés avec un microscope optique OLYMPUS BX51M. La préparation métallographique des échantillons consiste en :

#### **a- Polissage**

Un polissage mécanique avec du papier abrasif (500, 800, 1000 et 1200), disposé sur les disques d'une polisseuse. La vitesse et le temps de polissage pour chaque échantillon sont respectivement de 250 rotations par minute et de 1 minute. Après chaque polissage les échantillons sont nettoyés de tout résidus à l'aide d'un solvant approprié tel que l'éthanol et séché à l'air comprimé.

Le polissage de finition est un polissage à la pâte diamantée répartie à l'aide d'un diluant sur le disque. Les granulométries utilisées sont 9 et 3 µm.

#### **b- Attaque chimique**

L'attaque a pour but de révéler et de différencier les divers constituants de l'échantillon. Cette différenciation des constituants est basée au moins sur l'un des effets suivants :

##### **b. 1. Dissolution superficielle**

La solubilité des différents constituants dans les réactifs spécifiques n'étant pas la même, l'attaque plus ou moins profonde affecte le degré de polissage, donc le pouvoir réflecteur. Ainsi, une surface oblique par rapport à la lumière incidente renverra la faisceau hors de l'objectif et donc apparaîtra sombre, contrairement à une surface normale aux rayons incidents [116].

### **b- 2. Coloration**

Le réactif chimique peut former sur la surface de l'un des constituants un film transparent très mince. La coloration apparente est fonction de l'épaisseur du film [116].

### **b- 3. Dépôt d'un précipité**

Le réactif peut provoquer une précipitation sur un constituant déterminé, par exemple le cuivre d'un sel cuivreux précipite sur le fer. L'attaque obscurcit en général les limites de grains, car la solubilité du métal est plus grande à l'interface des différents grains. La différence de teinte d'un grain à l'autre est produite par une attaque différentielle, fonction de l'orientation du grain par rapport au plan du polissage (anisotropie cristalline)

Avant l'étude micrographique, il faut procéder à une attaque chimique, afin d'obtenir des différences de coloration suivant les zones. Le réactif utilisé est constitué respectivement de [117]:

#### **❖ Al-Mg :**

- Eau distillée : 87 ml,
- Acide fluorhydrique : 05 ml,
- Acide chlorhydrique : 09 ml,
- Acide nitrique : 23 ml.

Les échantillons sont plongés environ une minute dans cette solution, puis sont à nouveau nettoyés à l'éthanol et séchés avec de l'air comprimé.



*Fig. 4. Microscope optique de type Olympus BX51M.*

### **III- 4. Microscopie électronique à balayage**

Afin de bien mettre en évidence certaines sous structures et pour des observations plus faciles qu'en microscopie optique, surtout pour des grossissements assez élevés, on a eu recours à un microscope électronique à balayage (MEB) à émission thermo-électrique (FEI Quanta), qui nous a donné de bons résultats grâce à sa grande profondeur de champ, liée à une faible ouverture du faisceau primaire.

### **III- 5. Microscopie électronique à transmission**

Le microscope électronique à transmission (MET) a été utilisé pour une étude fine de nos échantillons. Il fournit essentiellement, des renseignements sur les hétérogénéités à l'échelle de quelques Ångstrom : dislocations, limite de grains, inclusions, précipités et sous - grains. Cependant l'accès à ce type d'appareil a été très limité, ce qui a réduit le nombre d'observations.

On a pu par focalisation du système de projection obtenir sur films photographiques soit des images de la structure des échantillons, soit des diagrammes de diffraction. Dans notre étude on a utilisé un microscope électronique à transmission Jeol de type JEM 200 CX.

La préparation des lames minces est effectuée en deux étapes :

- ❖ abrasion et polissage mécanique pour avoir des amincissements de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ ,
- ❖ amincissement électrolytique pour réaliser des amincissements localisés.

La composition chimique des bains électrolytiques utilisés est :

❖ **Pour Al-Mg :**

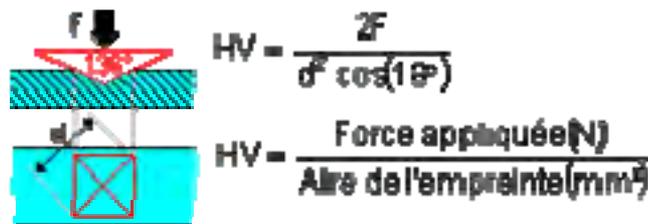
- Acide perchlorique 20 % ;
- Méthanol 80 % ;
- Tension 10 à 20 Volts ;
- Température -30 °C.

### III- 6. Microdureté

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

#### 1- La dureté Vickers

Elle est déterminée à partir du quotient de la force d'essai et de la surface d'une empreinte rémanente qui est produit sur l'éprouvette par un diamant pyramidal avec surface de base carrée et angle dièdre de 136°, avec une force d'essai présélectionnée et une durée d'action déterminée.

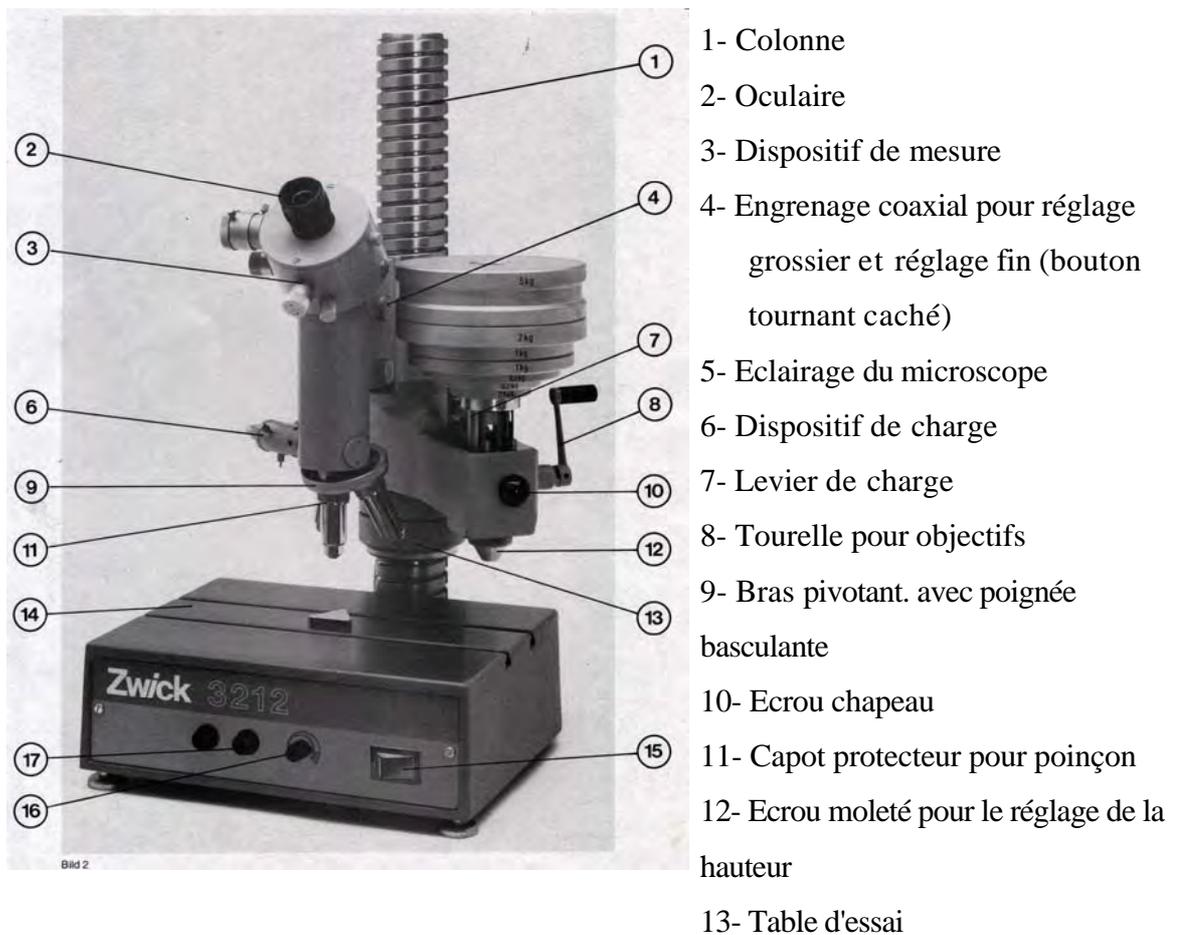


$$S = \frac{1}{2} \times \frac{d^2}{\sin \frac{136^\circ}{2}} \quad \text{d'où :} \quad H_v = 1,8544 \frac{P}{d^2}$$

Le pénétrateur de type Vickers est utilisé pour les essais de dureté et les essais de microdureté. Les essais de dureté correspondent à des charges comprises entre 5 et 100 kilogrammes force et les essais de microdureté correspondent à des charges inférieures à 1000 g et relatent la dureté sur des domaines microscopiques. Nous avons utilisé une charge de 300

grammes force ; les microduretés  $Hv_{0,3}$  nous permettent de définir la dureté des constituants de la microstructure en présence.

Les mesures de microdureté ont été faites par la méthode Vickers à l'aide d'un microduremètre semi-automatisé Zwick de type B3212002 à la fin de chaque traitement thermique. Dix mesures sont à chaque fois prises avant de déterminer la moyenne correspondant à chaque état thermique.



*Fig. 5. Microduremètre semi automatique du type ZWICK à pénétration Vickers*

### **III- 7. Diffraction des rayons X**

Les variations du paramètre du réseau cristallin de l'alliage étudié en fonction de la durée de vieillissement à une température donnée, ont été suivies par diffraction des rayons X aux grands angles. On a utilisé un diffractomètre à poudre automatisé (Siemens D8 Advance) pour

enregistrer les spectres de diffraction des rayons X avec une anticathode de cuivre ( $I = 20 \text{ mA}$  et  $V = 40 \text{ Kv}$ ).

Les résultats ainsi obtenus sont d'une grande précision. En effet, les valeurs du paramètre  $a$  du réseau cristallin de la matrice sont obtenues en utilisant la relation de Bragg :  $2d \sin \theta = \lambda$  qui permet d'estimer l'erreur commise sur les mesures qui est de l'ordre du  $1/1000$  aux grands angles.



*Fig. 6. Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance*

# Résultats expérimentaux et interprétations

## Sommaire

I- La formation des zones GP dans le Système Al-Cu.....	77
I- 1. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle.....	77
I- 2. Résultats de l'analyse dilatométrique différentielle.....	78
I- 3. Mesures de microdureté.....	81
II- La formation des zones GP dans le Système Al-Mg.....	82
II- 1. Formation des zones GP après une 1 <sup>ère</sup> pré précipitation.....	82
II- 1. 1. Résultats de l'analyse dilatométrique .....	82
a-. Cas de l'échantillon trempé.....	82
b-. Cas des échantillons congelés .....	84
c-. Cas des échantillons vieillis à 25 °C .....	92
II- 1. 2. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle .....	107
a-. Cas de l'échantillon trempé.....	107
b-. Cas des échantillons congelés.....	107
c-. Cas des échantillons vieillis à 25 °C .....	118
II- 1. 3. Mesures des mesures de microdureté Vickers.....	125
b-. Cas des échantillons congelés.....	125
c-. Cas des échantillons vieillis à 25 °C .....	127
II. 1. 4. Etude métallographique.....	129
II. 1. 5. Résultats de la diffraction des rayons X.....	136
II- 2. Formation des zones GP après la formation de la phase semi cohérente $\beta'$ .....	139
II- 2. 1. Résultats de l'analyse dilatométrique.....	139
II- 2. 2. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle .....	147
II- 2. 3 Etude métallographique.....	157
II- 2. 4 Mesures de microdureté Vickers.....	163

---

---

## *Résultats expérimentaux et interprétations*

<i>II- 2. 5 Résultats de la diffraction des rayons X.....</i>	<i>165</i>
<i>II- 3. Formation des zones GP après la formation de la phase incohérente <math>\beta</math>.....</i>	<i>167</i>
<i>II- 3. 1. Résultats de l'analyse dilatométrique.....</i>	<i>167</i>
<i>II- 3. 2. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle .....</i>	<i>174</i>
<i>II- 3. 3 Etude métallographique.....</i>	<i>181</i>
<i>II- 3. 4 Mesures de microdureté Vickers.....</i>	<i>189</i>
<i>II- 3.5 Résultats de la diffraction des rayons X.....</i>	<i>192</i>
<i>III- Synthèse et discussion des résultats obtenus.....</i>	<i>194</i>

# *Chapitre VI*

## *Résultats expérimentaux et interprétations*

### **I- La formation des zones GP dans le système Al-Cu**

Notre étude a porté sur l'alliage Al-3.5% mass. Cu.

#### **I- 1. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle**

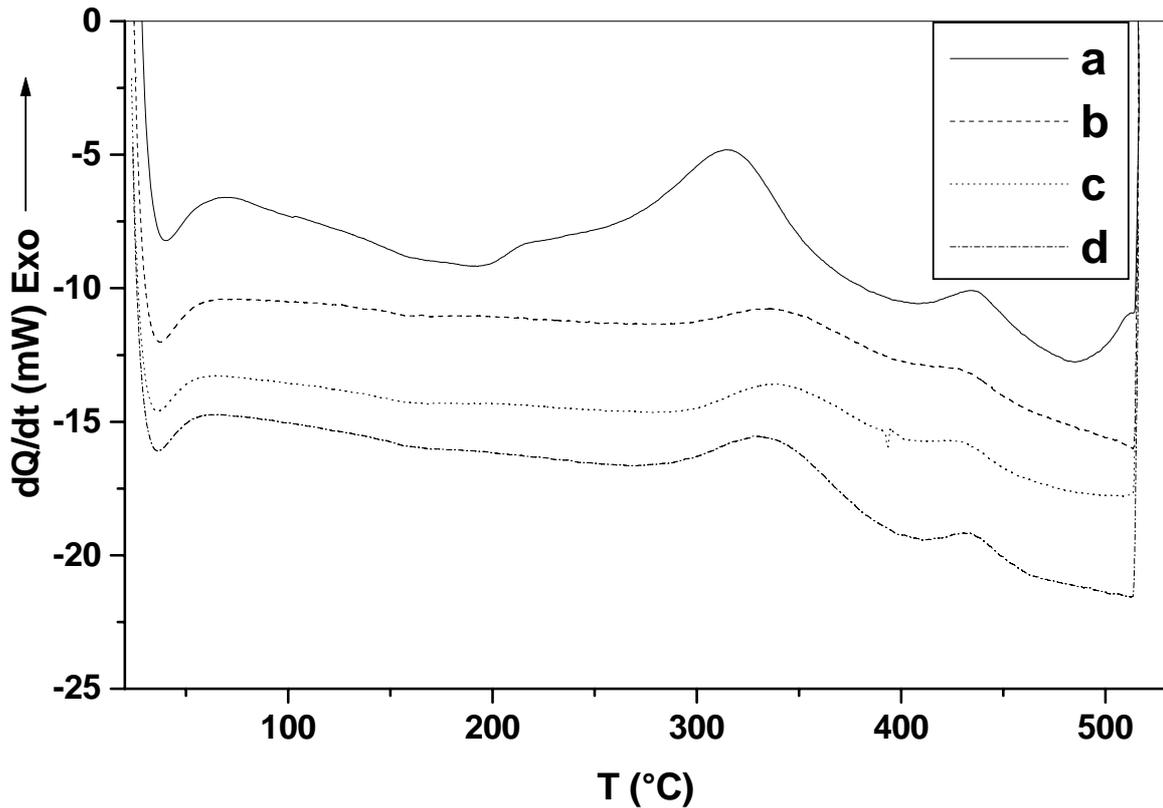
La courbe DSC obtenue durant le chauffage de 30 à 520 °C, avec une vitesse de 5 °C/min, pour un échantillon homogénéisé 7h à 520 °C et trempé, présente trois pics (Fig. 1a):

- un premier pic endothermique dédoublé dans l'intervalle de température [66- 225 °C] dû à la dissolution des zones GP (GP 1) et la phase  $\theta''$  (GP 2) formés au cours et / ou après la trempe,
- un pic exothermique dans l'intervalle de température [225- 351 °C] avec un maximum situé vers 308 °C lié à la précipitation des deux phases  $\theta'$  et  $\theta$ ,
- un second pic endothermique dédoublé dans l'intervalle [351, 512 °C] représentant la dissolution des phases évoquées précédemment ( $\theta'$  et  $\theta$ ).

Le même cycle de chauffage effectué sur le même échantillon après un maintien à 25 °C pendant 4 mois (Fig. 1b) donne une courbe un peu différente de celle de l'état précédent car elle est composée de deux pics seulement :

- un pic exothermique entre [291, 384 °C] correspondant à la précipitation des deux phases  $\theta'$  et  $\theta$ ,
- un pic endothermique dans l'intervalle [384, 517 °C] traduisant la dissolution des phases précipitées à partir de 384 °C.

Les mêmes effets sont observés après un maintien de 6 et 12 mois (Fig. 1c et 1d).



*Fig. 1. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-3,5 % mass. Cu homogénéisé, trempé (a) ayant subi deux essais de DSC et ensuite vieilli à 25 °C pendant 4 mois (b), 6 mois (c) et 12 mois (d).*

## I- 2. Résultats de l'analyse dilatométrique

Sur la courbe de chauffage de l'échantillon homogénéisé et trempé (Fig. 2), on observe une anomalie dans l'intervalle de température [226-458°C], composée d'une expansion avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 250°C et d'une contraction avec un minimum de la courbe dérivée vers 390 °C. L'expansion ne peut être liée qu'à la précipitation de la phase  $\theta'$  et la contraction doit être attribuée à la transformation de  $\theta'$  en phase  $\theta$  et/ou à la dissolution de cette dernière.

Les courbes dilatométriques des échantillons maintenus à 25 °C pendant 4, 6 et 12 mois sont présentées dans la figure 3. L'examen de la courbe dérivée du segment de chauffage montre qu'aucun changement n'est observé.

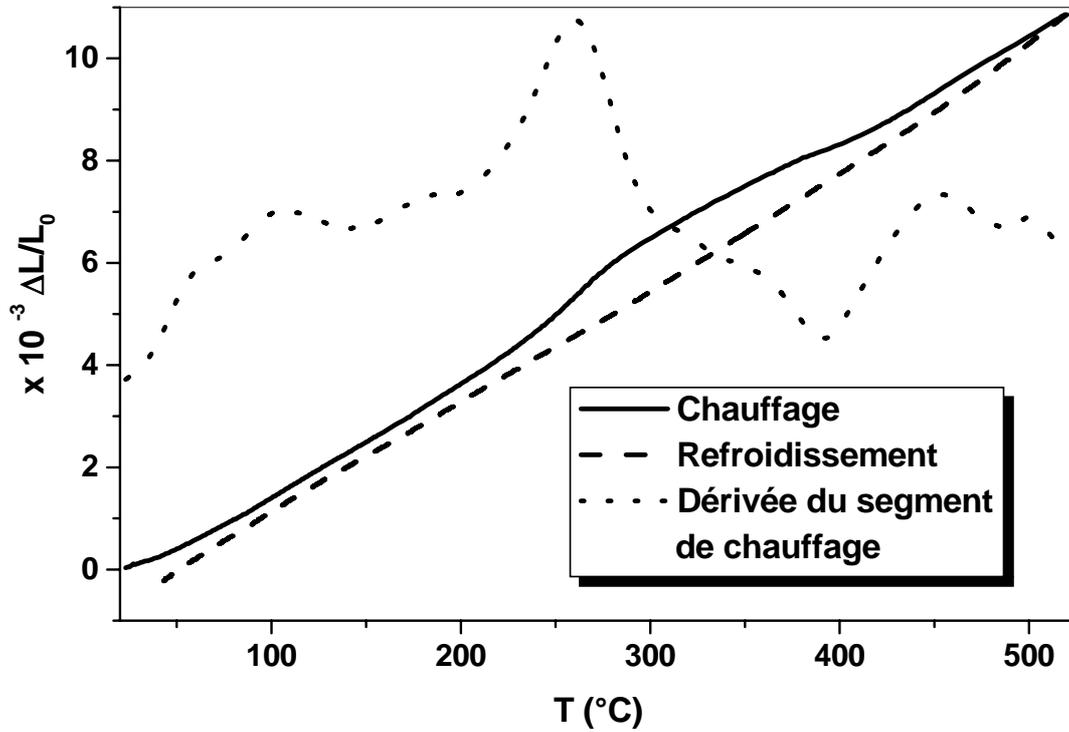
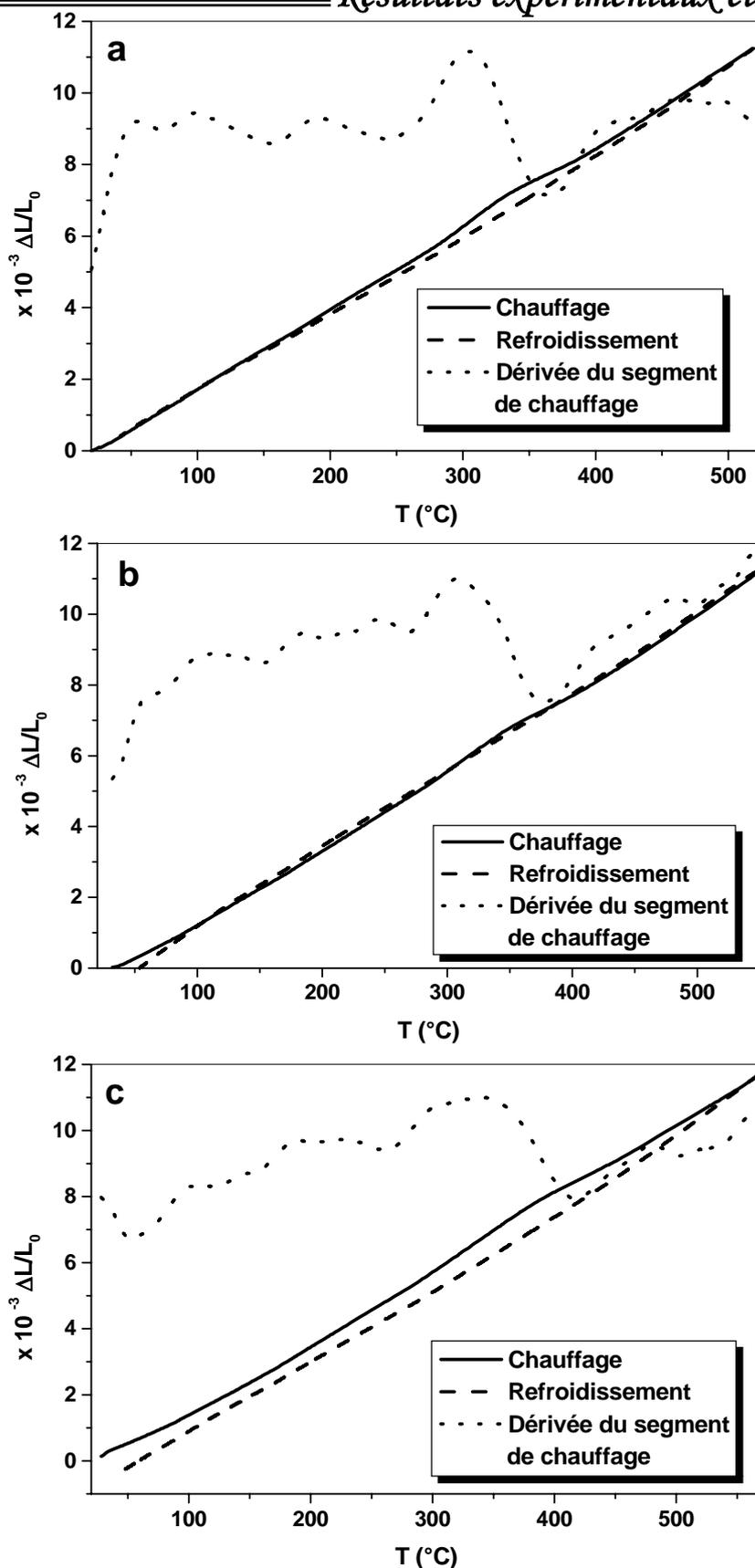


Fig. 2. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-3,5 % mass. Cu homogénéisé 7 h à 520 °C et trempé.

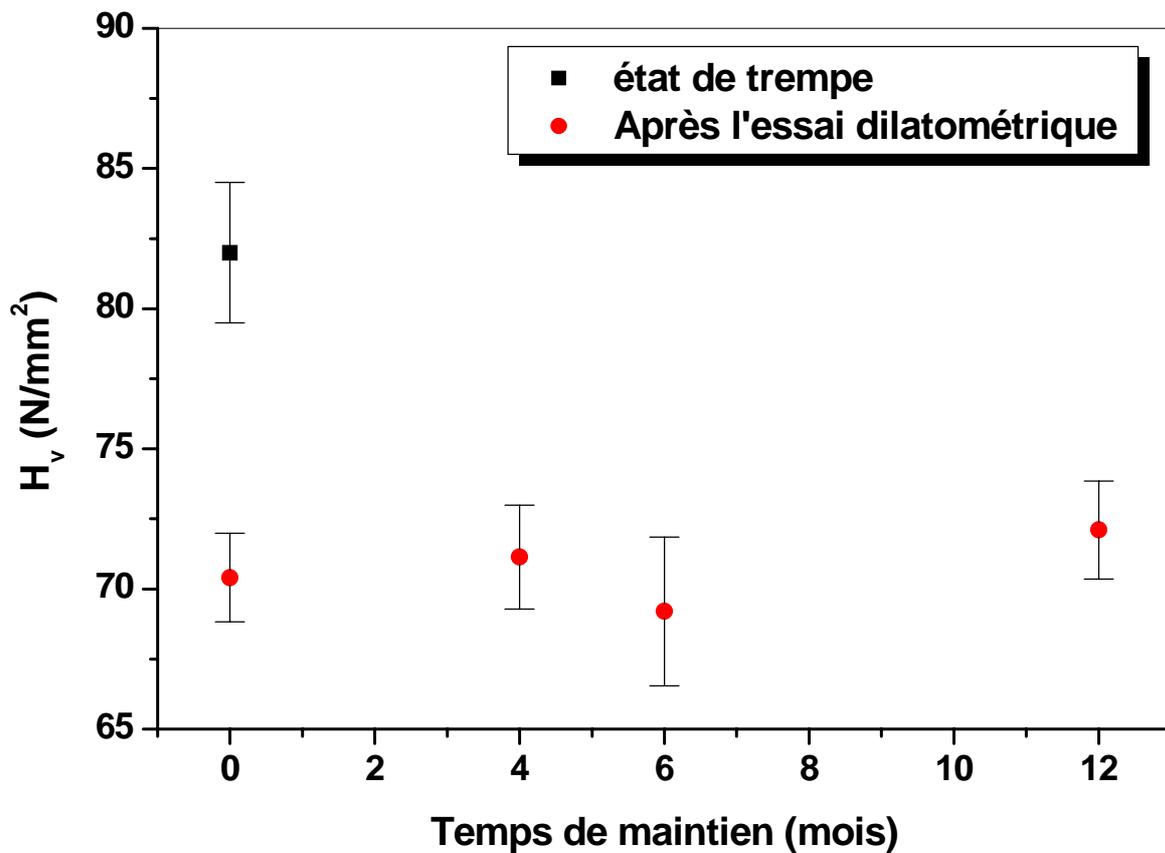


**Fig. 3.** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'échantillon Al-3,5 % mass. Cu homogénéisé 7 h à 520 °C, trempé et ayant subi deux essais dilatométriques et vieilli à 25 °C pendant 4 mois (a), 6 mois (b) et 12 mois (c).

### I- 3. Résultats des mesures de microdureté

L'évolution de la microdureté en fonction du temps de maintien à la température ambiante (25 °C) après l'essai dilatométrique est présentée sur la figure 4.

La valeur de microdureté des échantillons trempés est supérieure à celle obtenue après l'analyse dilatométrique dont la valeur est presque la même pour les différents temps de maintien à 25 °C ; cela veut dire qu'à la fin de l'essai dilatométrique et pendant le maintien, l'état microstructural est pratiquement le même.



*Fig. 4. Variation de la microdureté d'un alliage Al- 3,5 % mass. Cu en fonction du temps de maintien à 25 °C.*

## **II- La formation des zones GP dans le Système Al-Mg**

### **II- 1. Formation des zones GP après une 1<sup>ère</sup> pré précipitation**

#### **II- 1. 1. Résultats de l'analyse dilatométrique**

L'étude de l'état de trempe servira de référence aux études ultérieures.

##### **a- Cas de l'échantillon trempé**

La courbe dilatométrique du cycle complet et la courbe dérivée du segment de chauffage de l'échantillon homogénéisé et trempé sont présentées sur la figure 5a.

Au début du cycle il apparaît une petite anomalie (expansion) attribuée généralement à la dissolution des zones GP [37], qui débute à 40 °C et prend fin à 80 °C, avec un maximum de la courbe dérivée vers 59 °C.

La deuxième anomalie, très importante cette fois-ci, est une expansion qui débute à 211 °C et prend fin à 285 °C avec un maximum de la courbe dérivée vers 252 °C, attribuée à la précipitation de la phase  $\beta'$  et/ou  $\beta$  [52].

La troisième anomalie est très importante elle aussi. C'est une contraction qui suit immédiatement la fin de l'expansion due à la précipitation ; elle débute à 285 °C et prend fin à 410 °C avec un minimum de la courbe dérivée vers 355 °C ; elle est attribuée à la dissolution de la phase  $\beta'$  et/ou  $\beta$  [37,48, 52, 118, 119].

Il faut quand même remarquer l'absence d'une quelconque anomalie à la fin de l'essai (quand la température de l'échantillon atteint la température ambiante après refroidissement) : aucune expansion ou contraction « résiduelle » n'est observée.

Un deuxième essai réalisé juste après le premier (Fig. 5b) montre que la deuxième expansion diminue d'intensité et les pics de la courbe dérivée sont décalés vers les plus hautes températures avec la disparition de la première expansion due à la dissolution des zones GP.

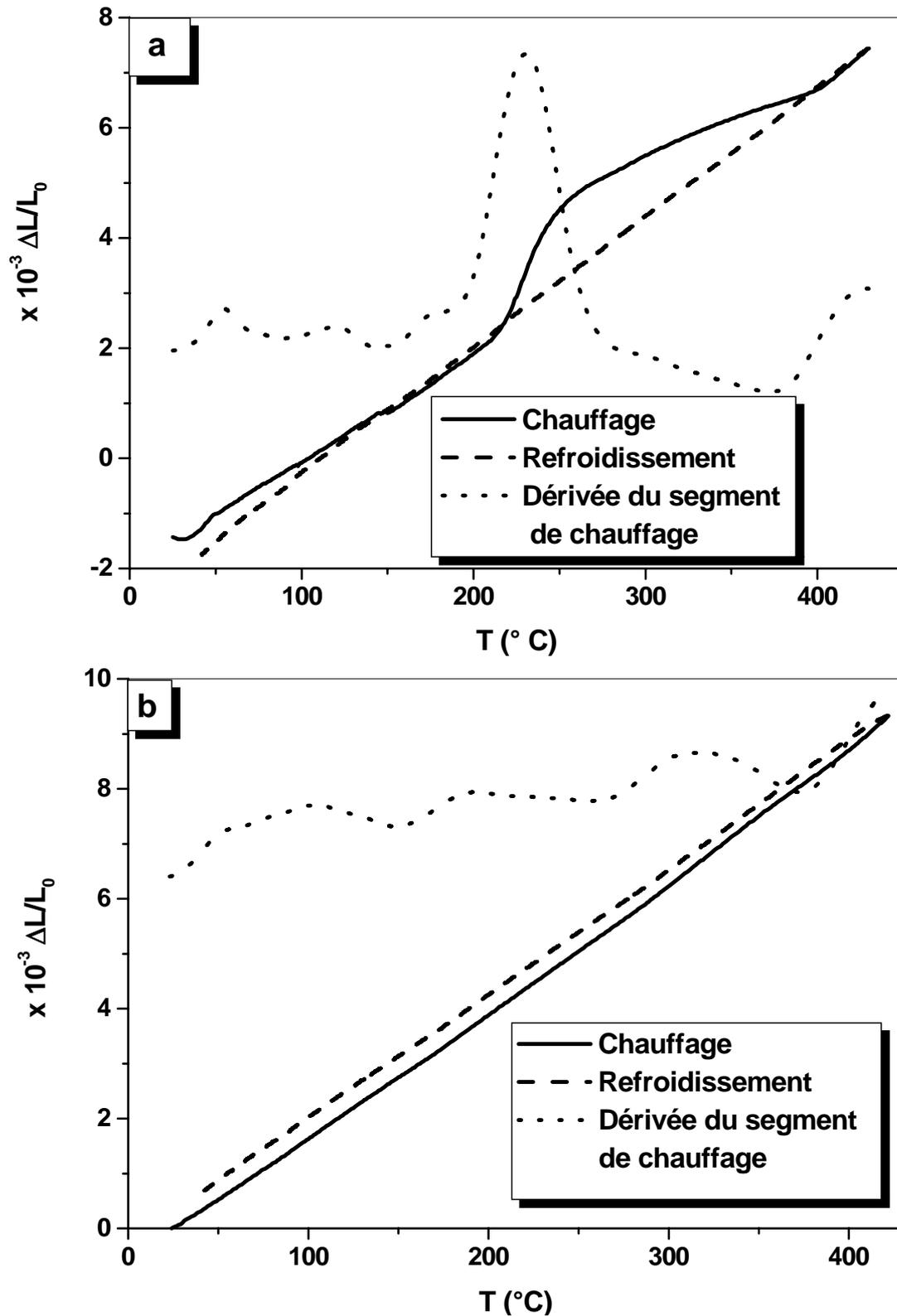


Fig. 5. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C et trempé : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

## **b- Cas des échantillons congelés**

Les différentes courbes dilatométriques des échantillons congelés et ayant subis deux essais dilatométriques avec une vitesse de chauffage et de refroidissement égale à 2 °C/min pour le 1<sup>er</sup> cycle et une vitesse de refroidissement égale à 1 °C/min pour le 2<sup>ème</sup> cycle, ensuite maintenus au congélateur pendant différents temps (plus de 12 mois), ont la même allure que celle de l'état de trempe.

On essaiera de déterminer le temps de maintien optimal (juste nécessaire) pour la formation ou bien la réapparition des zones GP après les deux essais dilatométriques. Pour cela des échantillons homogénéisés et trempés à l'eau ont été vieillis à -15 °C pendant 6 mois puis ont subi deux essais dilatométriques successifs (Fig. 6). Ces échantillons ont été ensuite vieillis à -15 °C pendant différents temps durant lesquels on a vérifié la réapparition de ces zones.

La réalisation d'un troisième essai dilatométrique après 6 mois de maintien (Fig. 7a) montre la disparition de la première expansion avec un décalage de la deuxième vers les hautes températures et l'essai dilatométrique réalisé juste après (Fig. 7b) mène aux mêmes observations. Cependant un maintien pendant 12 mois (Fig. 8a) fait apparaître une légère expansion aux basses températures dans l'intervalle [40-80 °C] avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 66 °C ; cette expansion est bien sûr due à la dissolution des zones GP qui se sont formées au cours de ce maintien. Ces résultats sont inattendus parce que les lacunes hors d'équilibre responsables de la formation des zones GP, sont éliminées normalement au cours des deux cycles dilatométriques et le refroidissement plus lent à partir de 430 °C.

Un 4<sup>ème</sup> cycle réalisé juste après (Fig. 8b) montre une seule expansion suivie d'une contraction avec l'absence de la première expansion parce que les zones GP sont totalement dissoutes au cours du 3<sup>ème</sup> cycle.

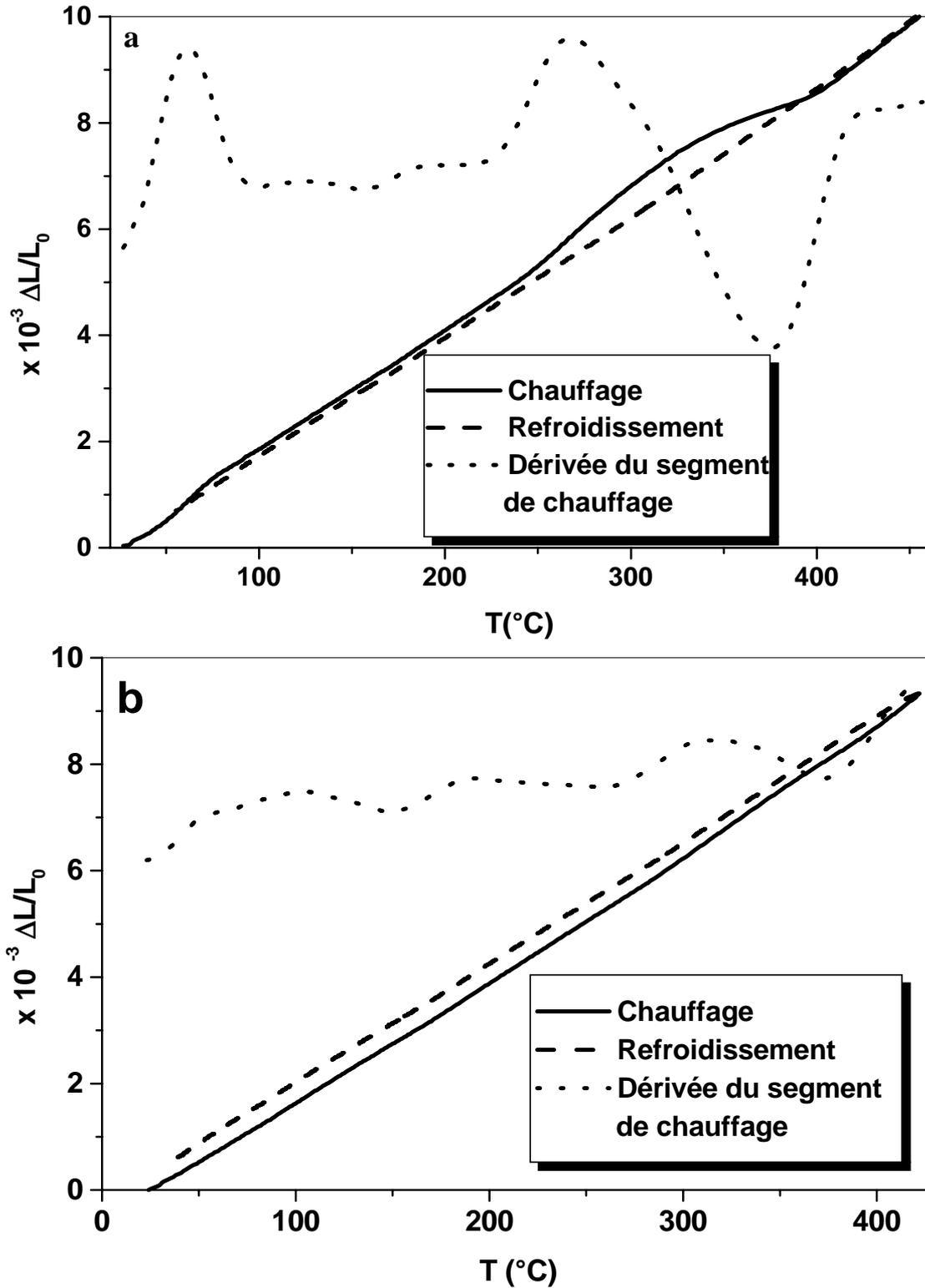


Fig. 6. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et maintenu 6 mois à -15 °C : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

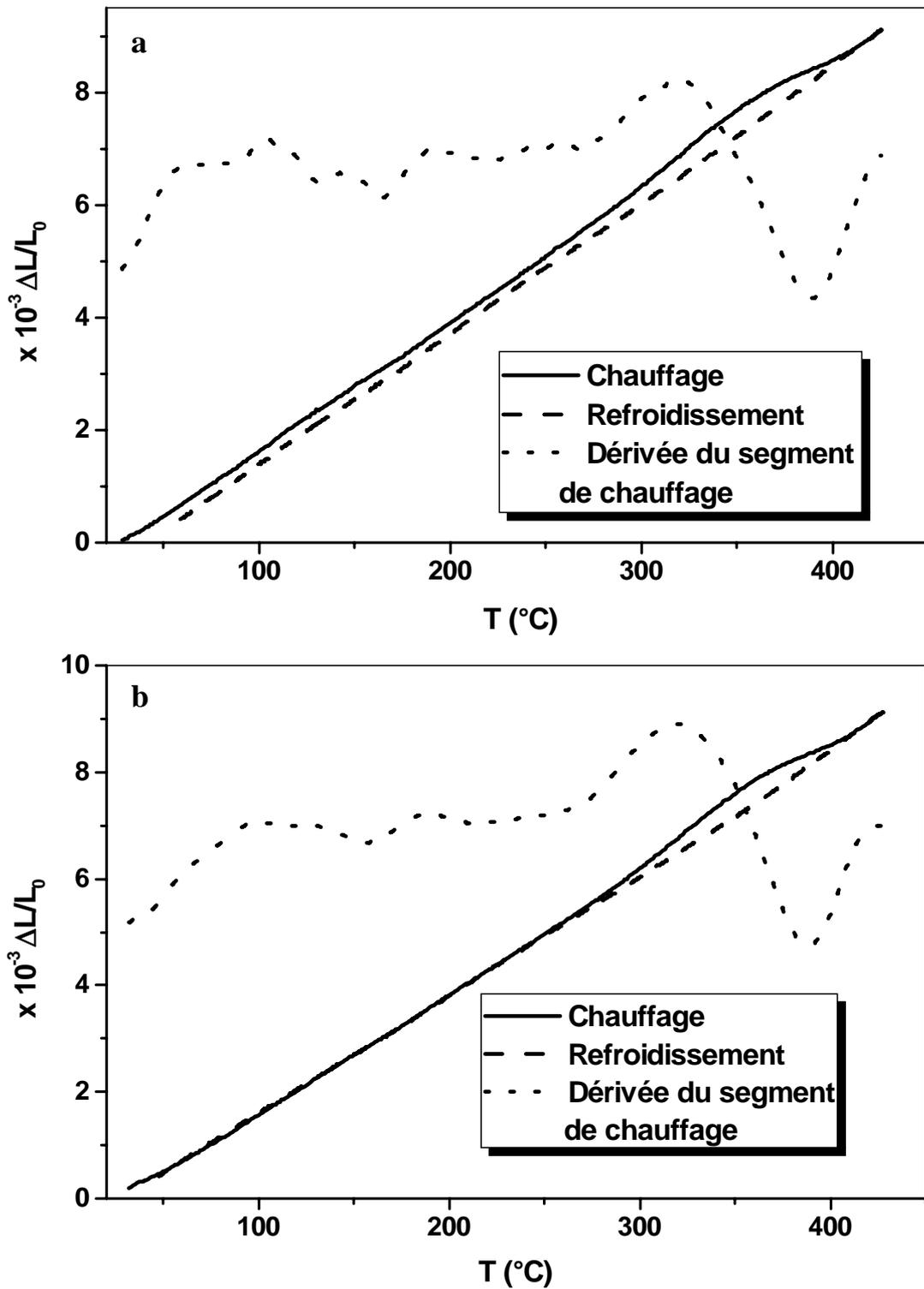
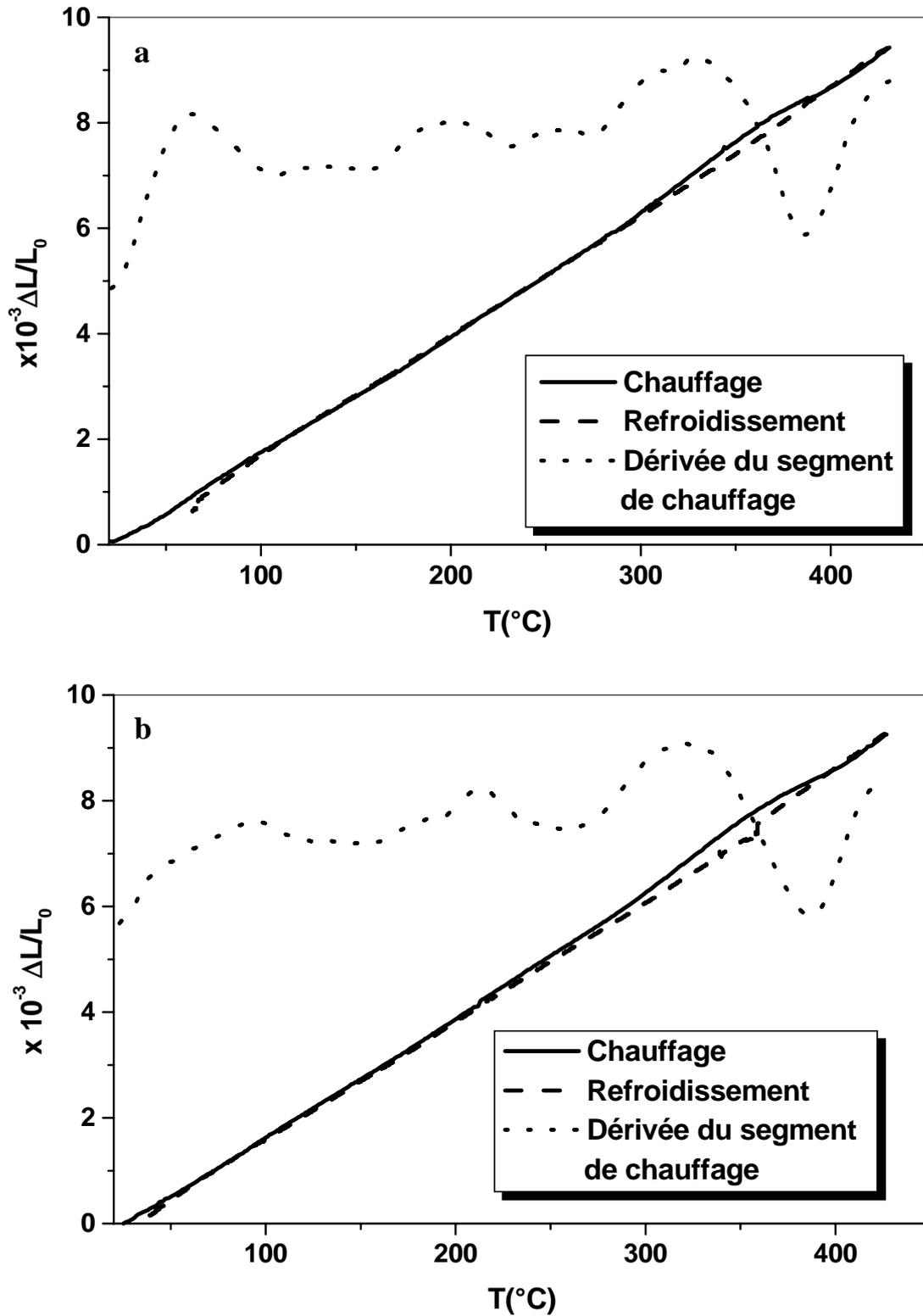


Fig. 7. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé + 6 mois à -15 °C + 2 essais dilatométriques + 6 mois à -15 °C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).



**Fig. 8.** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé + 6 mois à  $-15^{\circ}C$  + 2 essais dilatométriques + 12 mois à  $-15^{\circ}C$ : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

---

---

## *Résultats expérimentaux et interprétations*

Après 15 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$  on observe la formation d'une grande quantité de zones GP (Fig. 9a), l'expansion liée à leur dissolution étant assez importante. Les zones GP formées après 24 et 30 mois de maintien (Fig. 9) sont plus stables et plus nombreuses car l'expansion due à leur dissolution se décale vers les hautes températures et devient plus importante [37,118].

Les premiers cycles thermiques mènent toujours à une dissolution complète des zones GP et aucun effet lié à une nouvelle dissolution n'apparaît lors des deuxièmes essais effectués juste à la fin des premiers (Fig. 10). Cela veut dire qu'elles ne se forment pas du tout entre les premiers et deuxièmes essais.

Cependant, un nouveau maintien pendant 12 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$ , de ces mêmes échantillons (Fig. 11), mène aussi à une nouvelle formation des zones GP [120], on remarque sur la courbe dérivée :

- une première expansion liée à la dissolution des zones GP,
- une deuxième expansion plus importante liée à la précipitation des phases  $\beta'$  et  $\beta$ ,
- une contraction suivant directement cette dernière expansion liée à la dissolution de ces deux dernières phases.

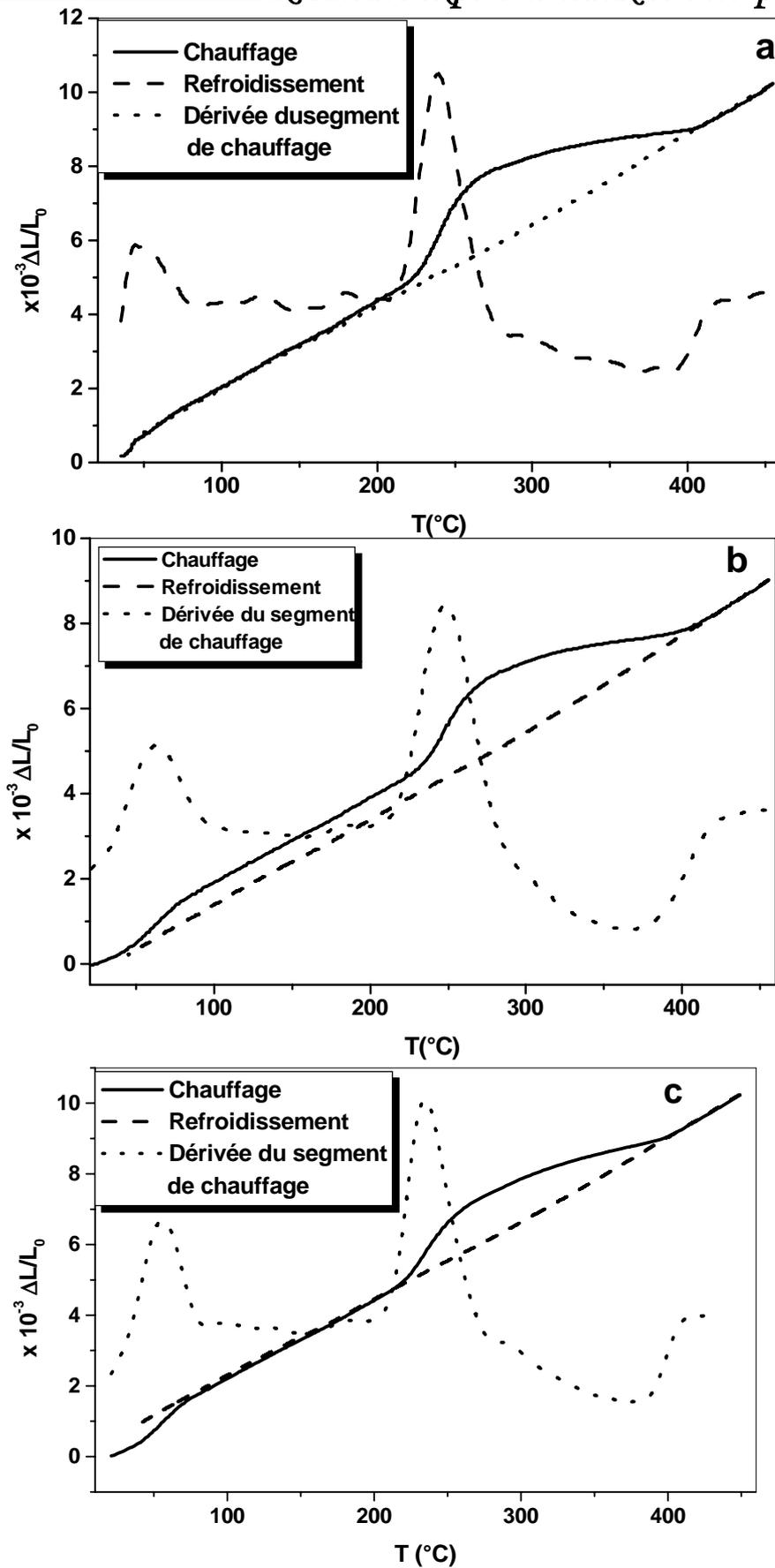


Fig. 9. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage des échantillons Al-12 % mass. Mg homogénéisés, trempés et vieillis à  $-15^{\circ}\text{C}$  pendant (a) 15 mois, (b) 24 mois et (c) 30 mois.

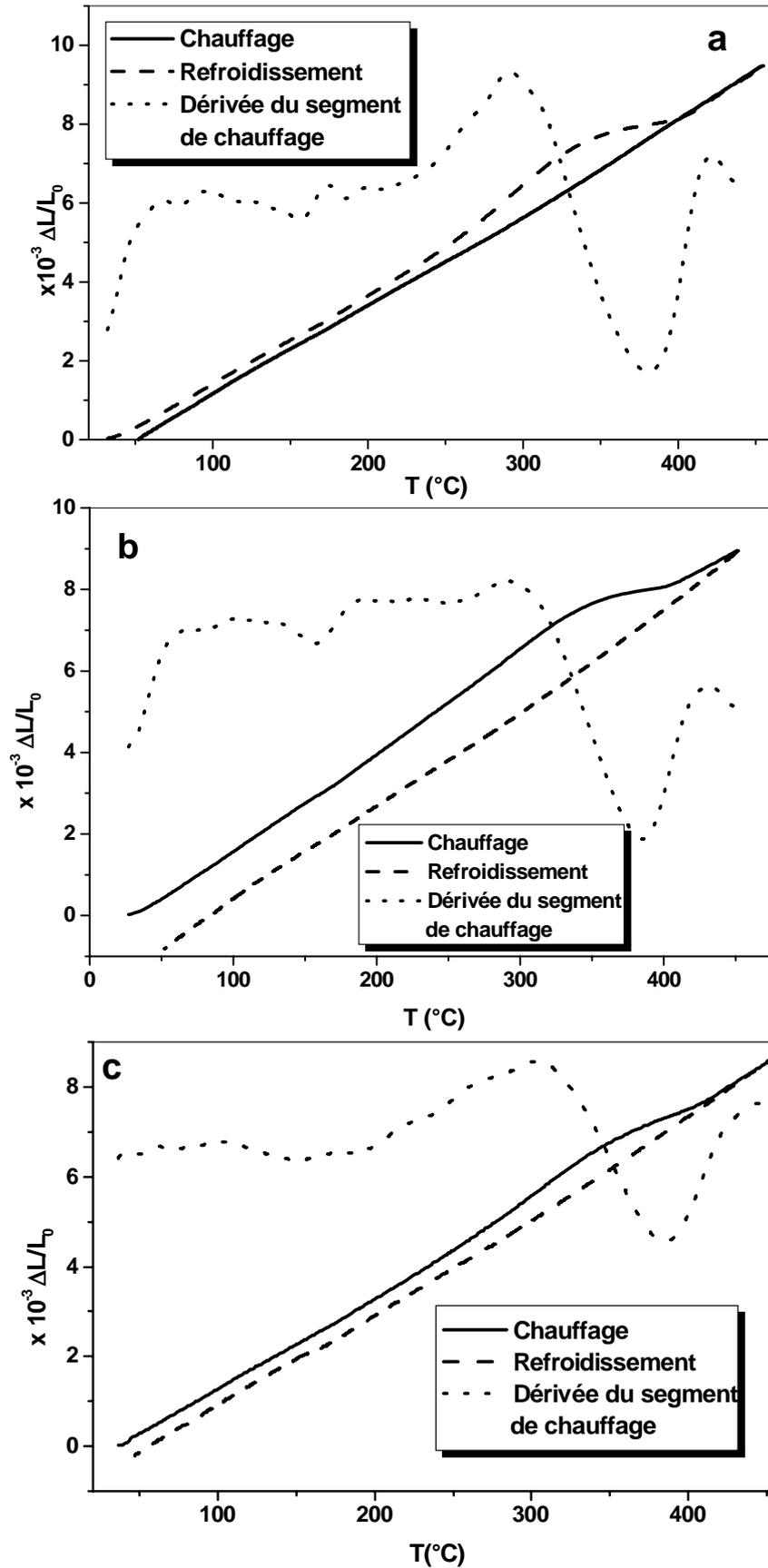
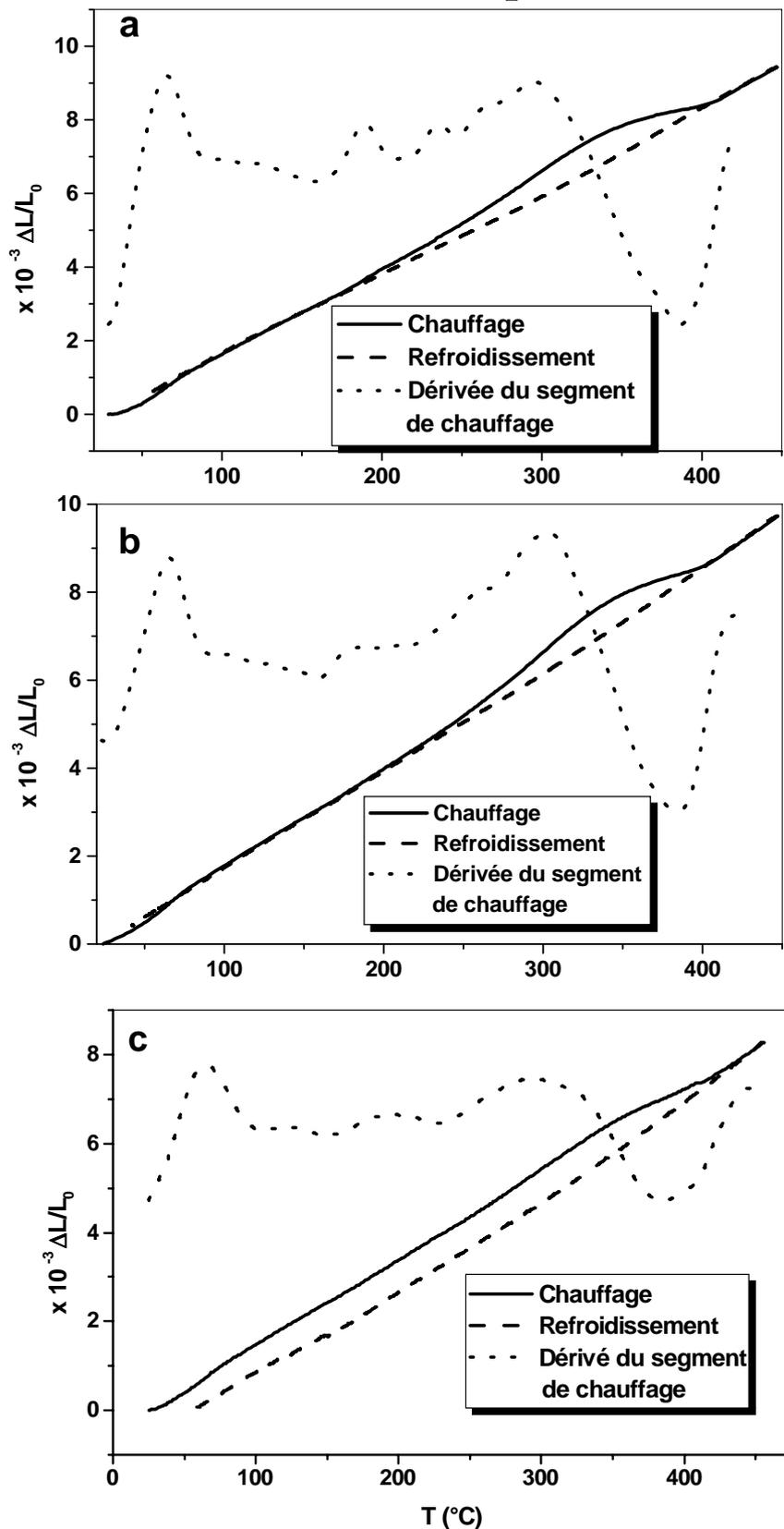


Fig. 10. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage des deuxièmes essais dilatométriques des échantillons Al-12 % mass. Mg homogénéisés, trempés et vieillis à  $-15^{\circ}\text{C}$  pendant (a) 15 mois, (b) 24 mois et (c) 30 mois.



**Fig. 11.** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli (a) 15 mois à  $-15^\circ\text{C}$  +2 essais dilatométriques successifs +12 mois à  $-15^\circ\text{C}$ , (b) 24 mois à  $-15^\circ\text{C}$  +2 essais dilatométriques successifs + 12 mois à  $-15^\circ\text{C}$  et (c) 30 mois à  $-15^\circ\text{C}$  + 2 essais dilatométriques successifs +12 mois à  $-15^\circ\text{C}$ .

### **c- Cas des échantillons maintenu à 25 °C**

Pour pouvoir comparer l'évolution structurale durant le mûrissement à la température ambiante avec celle observée lors du vieillissement au congélateur, nous avons effectué les mêmes étapes de traitements.

La courbe de chauffage d'un échantillon homogénéisé, trempé et ayant subi deux essais dilatométriques, puis maintenu un mois à la température ambiante (Fig. 12a), présente une anomalie entre 40 et 420 °C. Cette dernière est composée d'une première expansion peu importante avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 70 °C, qui est due à la dissolution des zones GP, une seconde plus importante dont le pic de la courbe dérivée est situé vers 320 °C et une contraction comprise entre 350 et 420 °C avec un minimum de la courbe dérivée situé vers 380 °C.

Un deuxième essai réalisé juste après le premier (Fig. 12b) montre :

- la disparition de la première expansion, ce qui traduit la dissolution totale des zones GP au cours du premier cycle,
- le décalage du maximum de la deuxième expansion vers les hautes températures par rapport à celui du premier cycle.

Les mêmes observations ont été faites après un mûrissement de 6 mois à la température ambiante (Fig. 13).

Le prolongement du temps de maintien à cette température de 8 à 20 mois (Figs. 14 et 15) mène à l'augmentation de l'amplitude de l'expansion due à la dissolution des zones GP, qui apparaît pratiquement dans le même intervalle de température.

La courbe dilatométrique enregistrée au cours du chauffage d'un échantillon homogénéisé, trempé et maintenu 24 mois à la température ambiante (Fig. 16a) présente la même allure que celle de l'état de trempé mais avec un pic de la courbe dérivée de l'expansion (dissolution des zones GP) plus étalé ; le deuxième cycle de ce même échantillon (Fig. 16b) mène à la disparition de ce pic et au décalage des autres pics de la courbe dérivée vers les hautes températures [120].

Un troisième cycle réalisé après 12 mois de mûrissement à la température ambiante (Fig. 17a) montre la réapparition de l'expansion due à la dissolution des zones GP dans le même intervalle de température. La grande expansion débute vers 240 °C avec un pic de la courbe dérivée situé vers 310 °C suivie d'une contraction.

Un 4<sup>ème</sup> cycle réalisé juste après (Fig. 17b) sur ce même échantillon, mène toujours à la disparition du pic dû à la dissolution des zones GP.

Les mêmes effets sont observés, si le temps de maintien est prolongé jusqu'à 20 mois (Fig. 18). Cependant, on note l'augmentation de l'amplitude de la première expansion.

Le prolongement du temps de mûrissement à 32 mois (Fig. 19a) provoque une augmentation de la quantité des zones GP car l'expansion liée à leur dissolution devient plus importante et elle se trouve décalée vers les hautes températures, ce qui signifie aussi l'augmentation de la stabilité thermique de ces zones GP [52, 118].

Les deuxièmes essais effectués juste à la fin des premiers, montrent la disparition de l'expansion liée à la dissolution de ces zones GP (Fig. 19b).

Le mûrissement pendant 14 mois à cette température d'un échantillon ayant subi deux essais dilatométriques après un maintien de 32 mois à la température ambiante (Fig. 20), donne de nouveau le pic de dissolution des zones GP, ce qui témoigne de leur formation durant ce deuxième maintien bien que les lacunes en sursaturation aient été annihilées lors des premiers et deuxièmes essais. Cette expansion devient plus importante et décalée vers les hautes températures quand le temps de maintien est augmenté (20 mois) (Fig. 21). Le décalage du pic de dissolution des zones GP vers les hautes température s'accroît avec le prolongement du temps de maintien, mais l'anomalie attribuée à la précipitation et à la dissolution des phases  $\beta'$  et  $\beta$  apparaît pratiquement dans le même intervalle de température avec une augmentation de l'amplitude de la contraction. Les mêmes effets sont observés après un maintien de 30 mois à la température ambiante (Fig. 22).

Cependant, le segment de chauffage des courbes de dilatation du quatrième essai effectué sur le même échantillon après 30 mois de mûrissement montre la réapparition de l'expansion due à la dissolution des zones GP (Fig. 23).

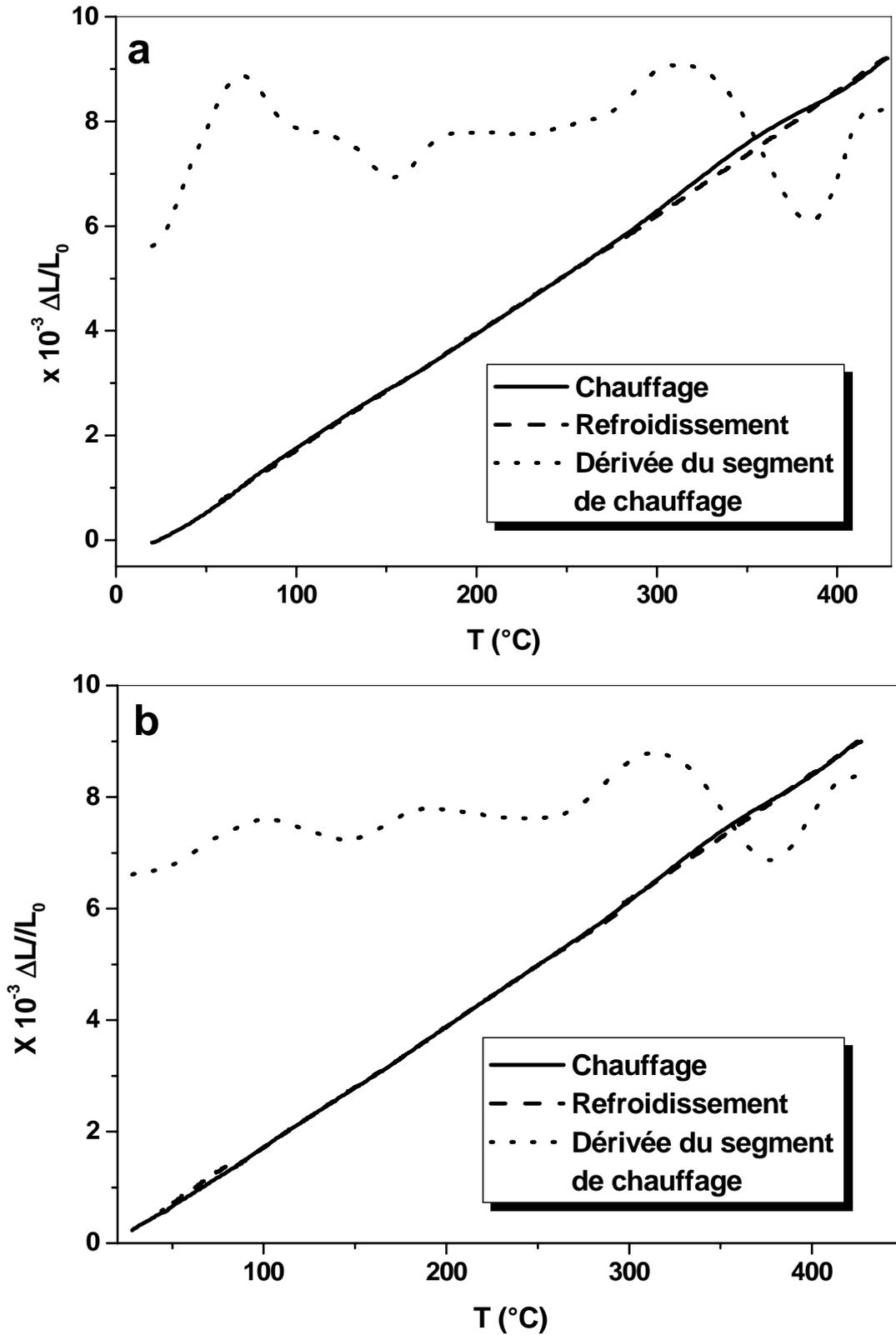
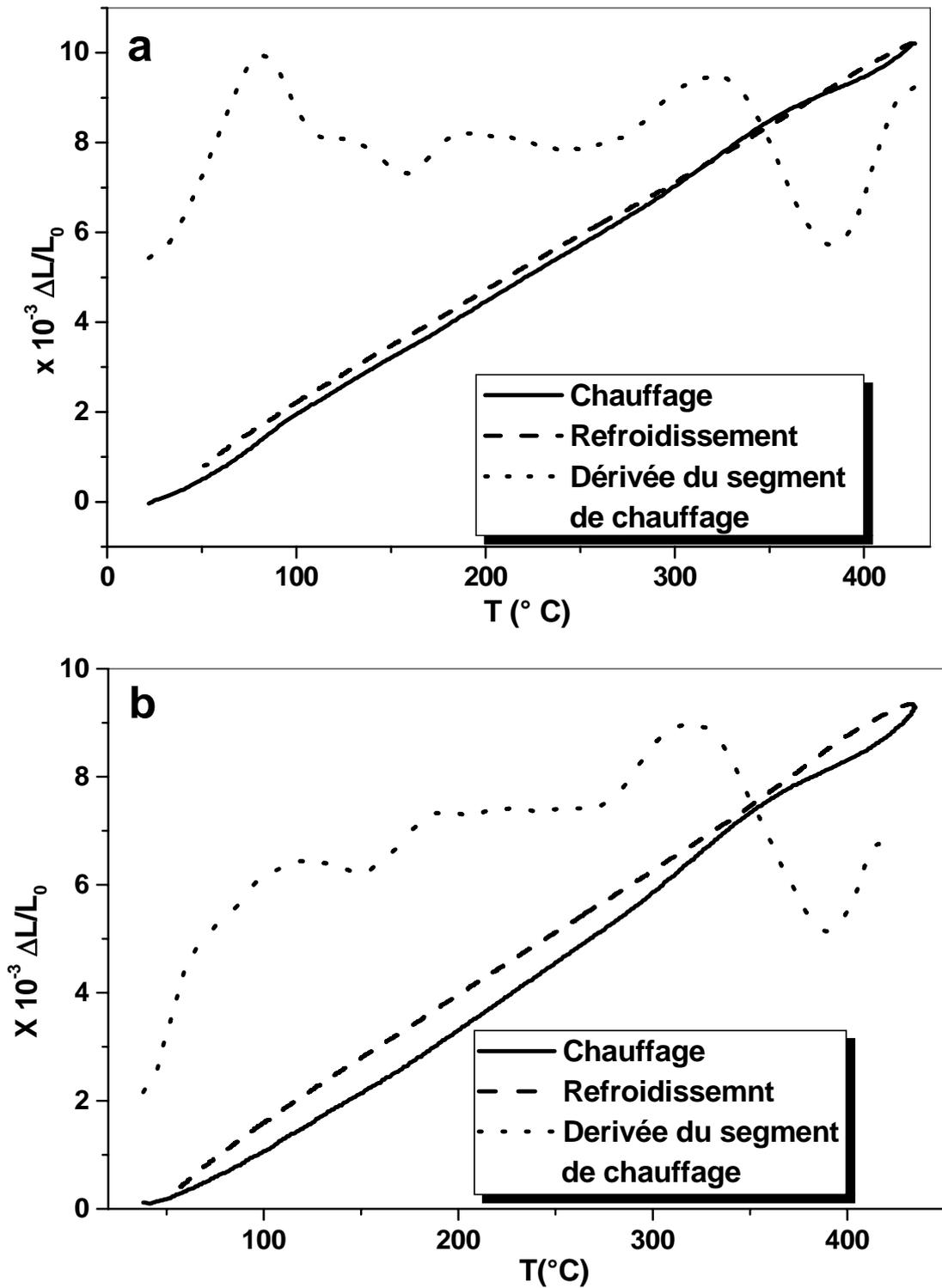
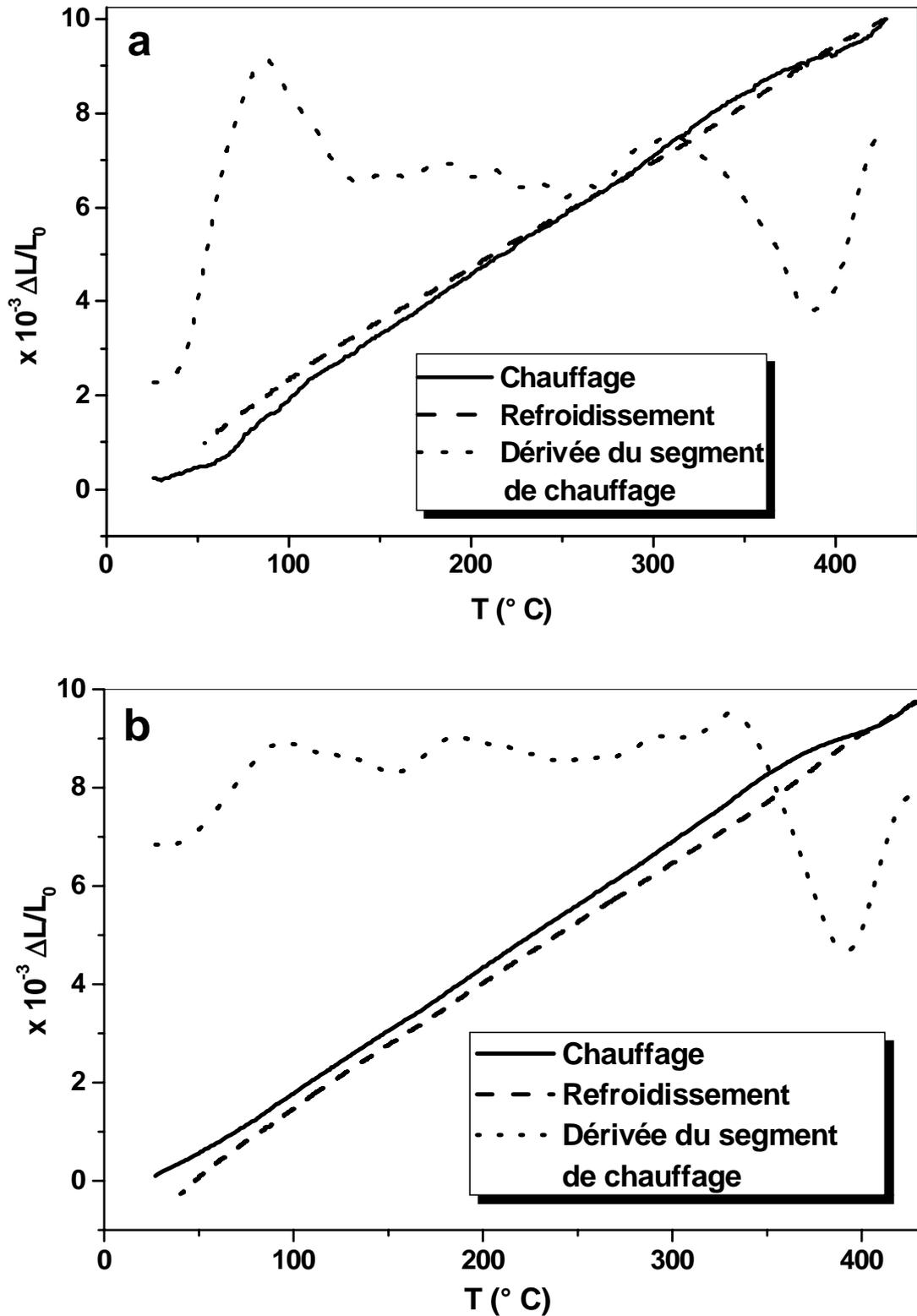


Fig. 12. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et ayant subi deux essais dilatométriques puis vieilli 1 mois à la température ambiante : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle.



**Fig. 13.** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430°C, trempé et ayant subi deux essais dilatométriques ensuite mûri 6 mois à la température ambiante : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).



**Fig. 14.** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430°C, trempé et ayant subi deux essais dilatométriques ensuite mûri 8 mois à la température ambiante : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

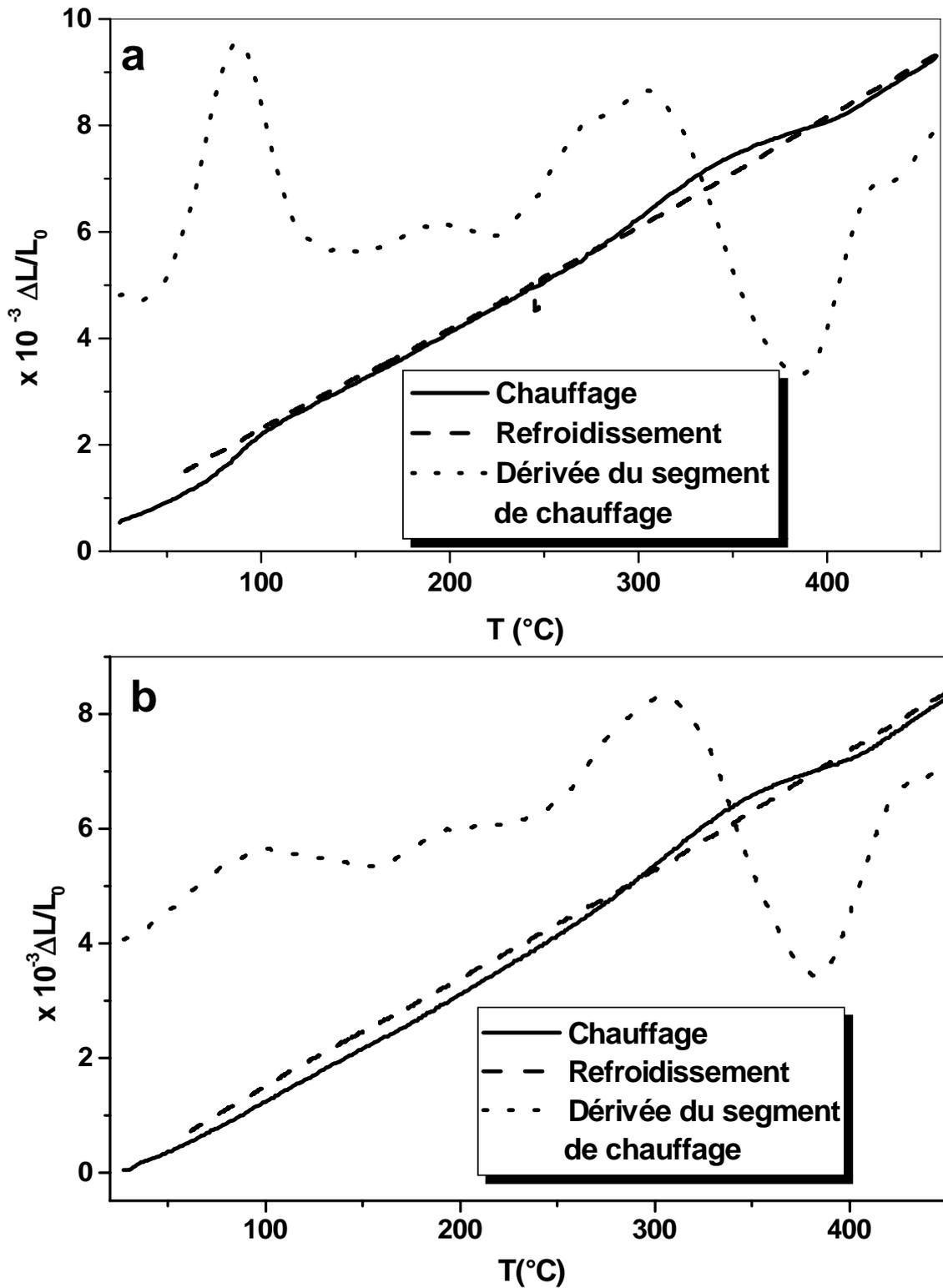


Fig. 15. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430°C, trempé et ayant subi deux essais dilatométriques ensuite mûri 20 mois à la température ambiante : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

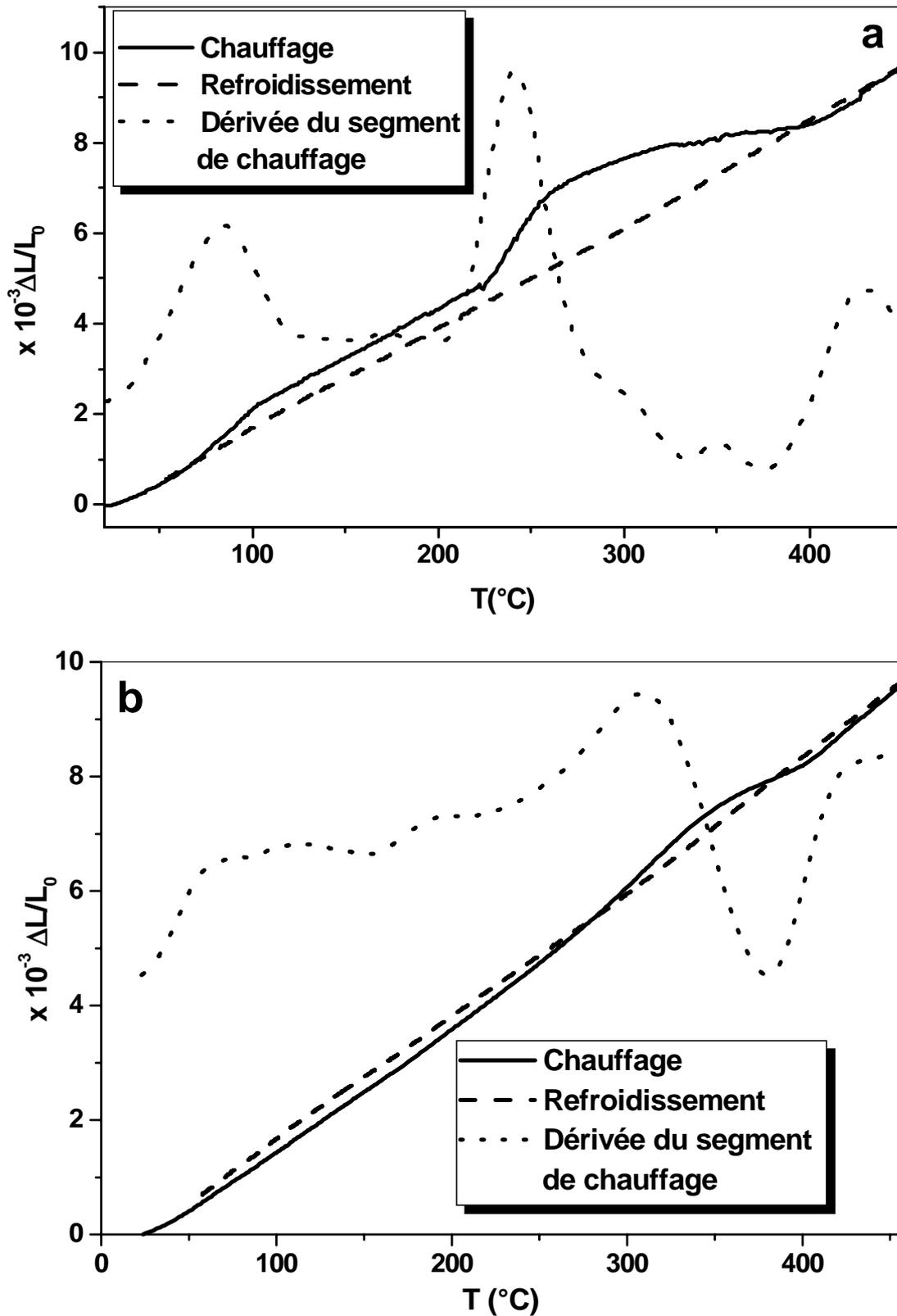


Fig. 16. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé + 24 mois à 25 °C : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

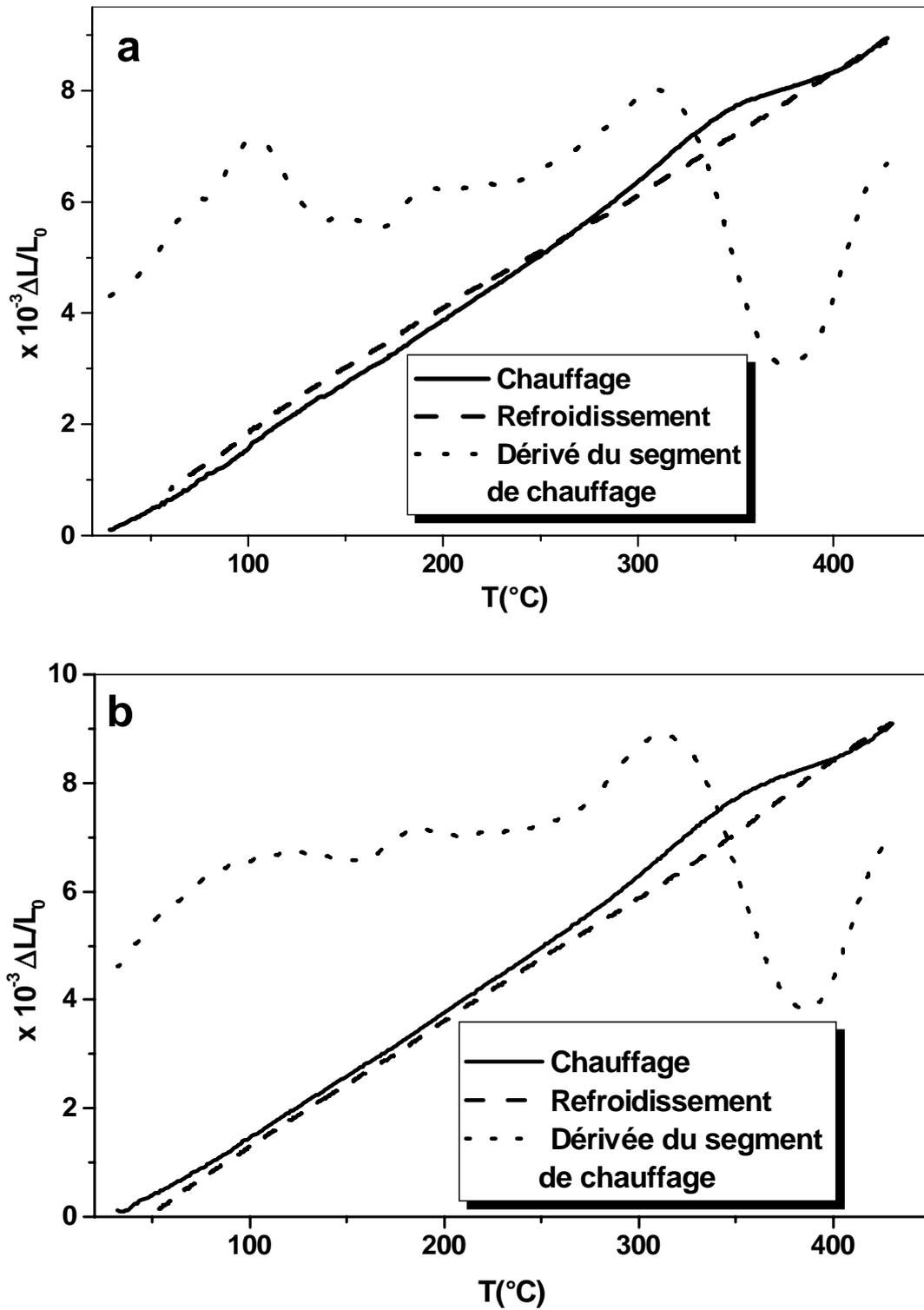


Fig. 17. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé + 24 mois à 25 °C + 2 essais dilatométriques + 12 mois à 25 °C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

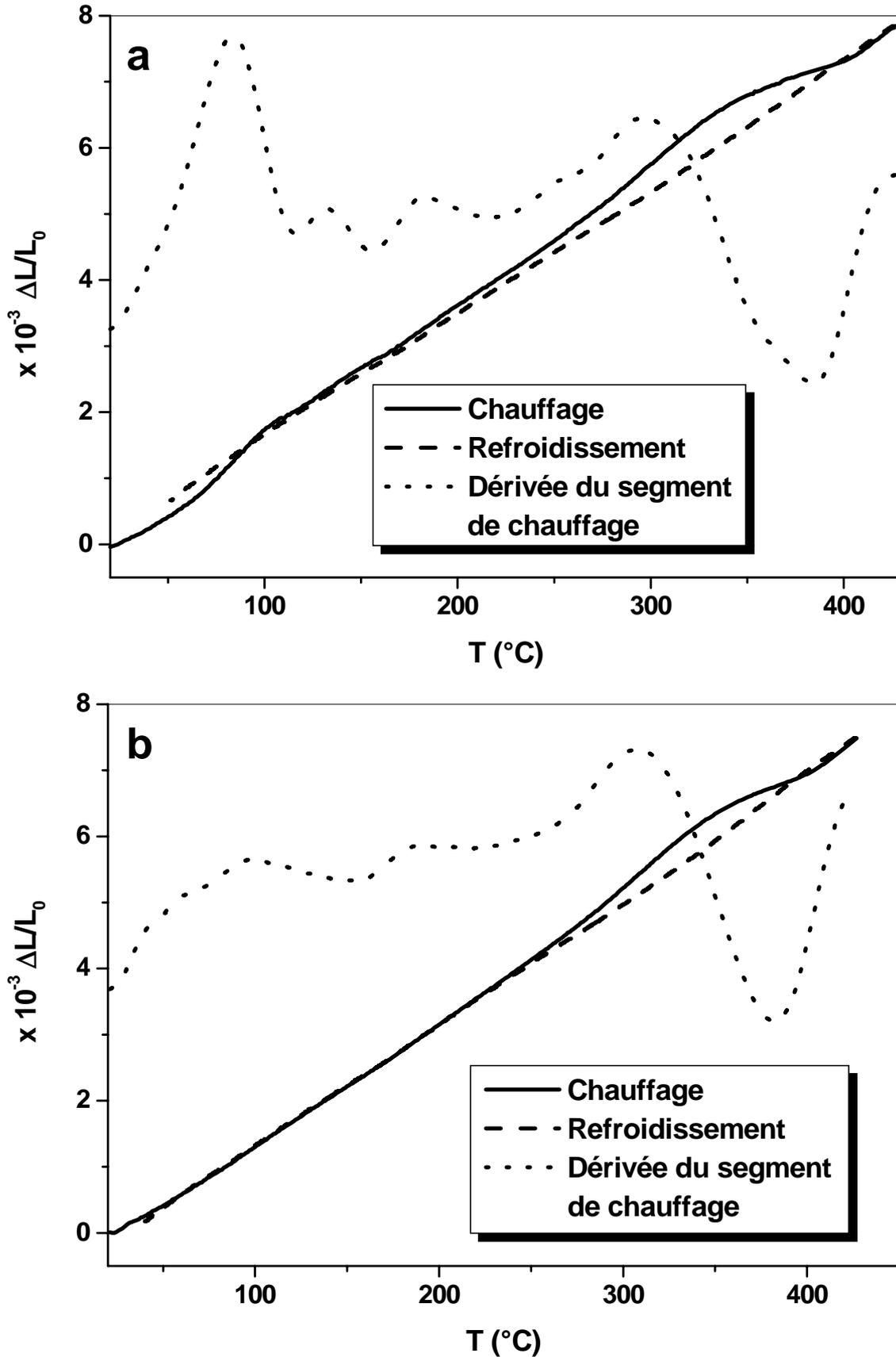


Fig. 18. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé + 24 mois à 25°C + 2 essais dilatométriques + 20 mois à 25 °C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

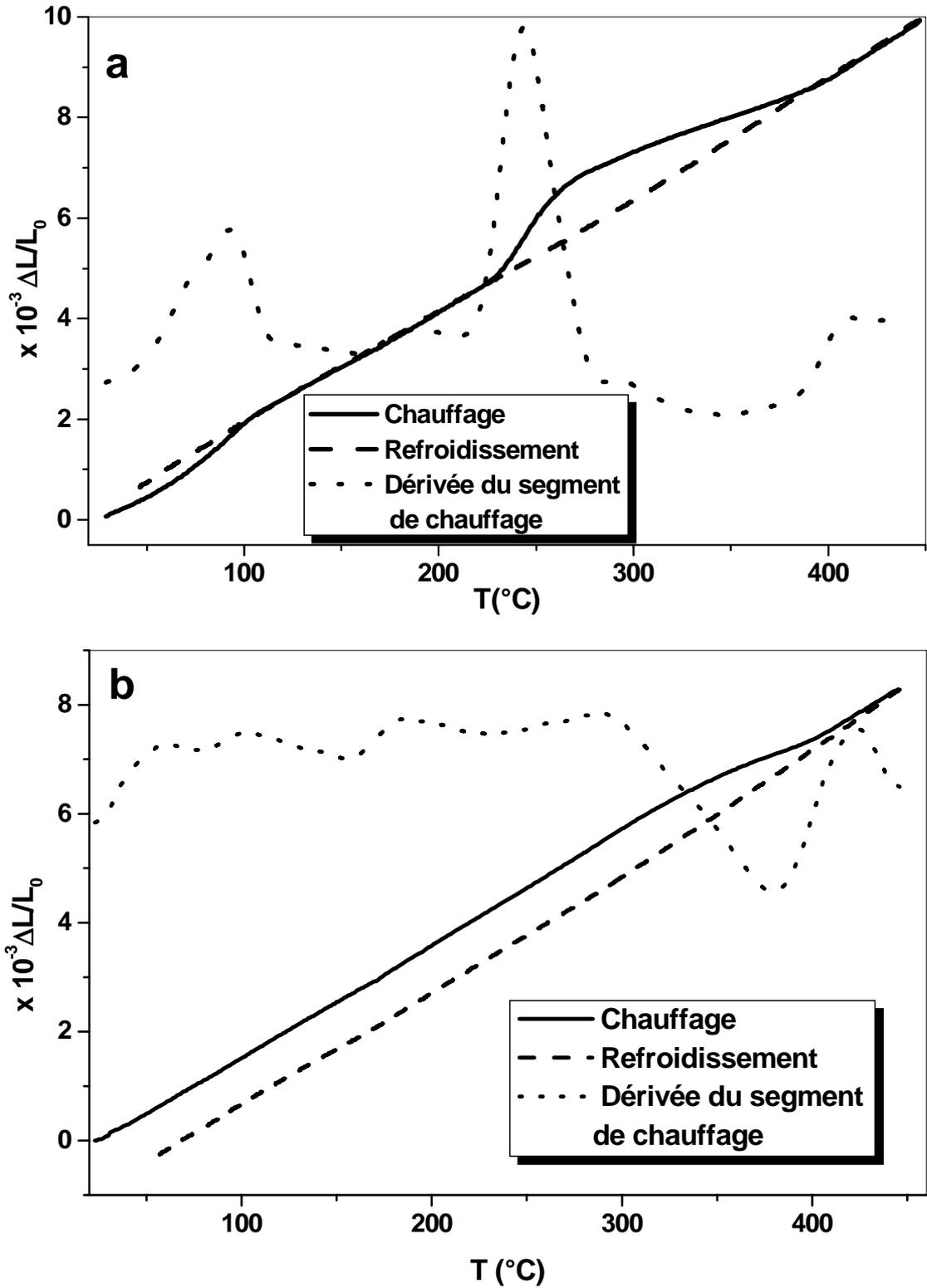


Fig. 19. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé + 32 mois à 25°C : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

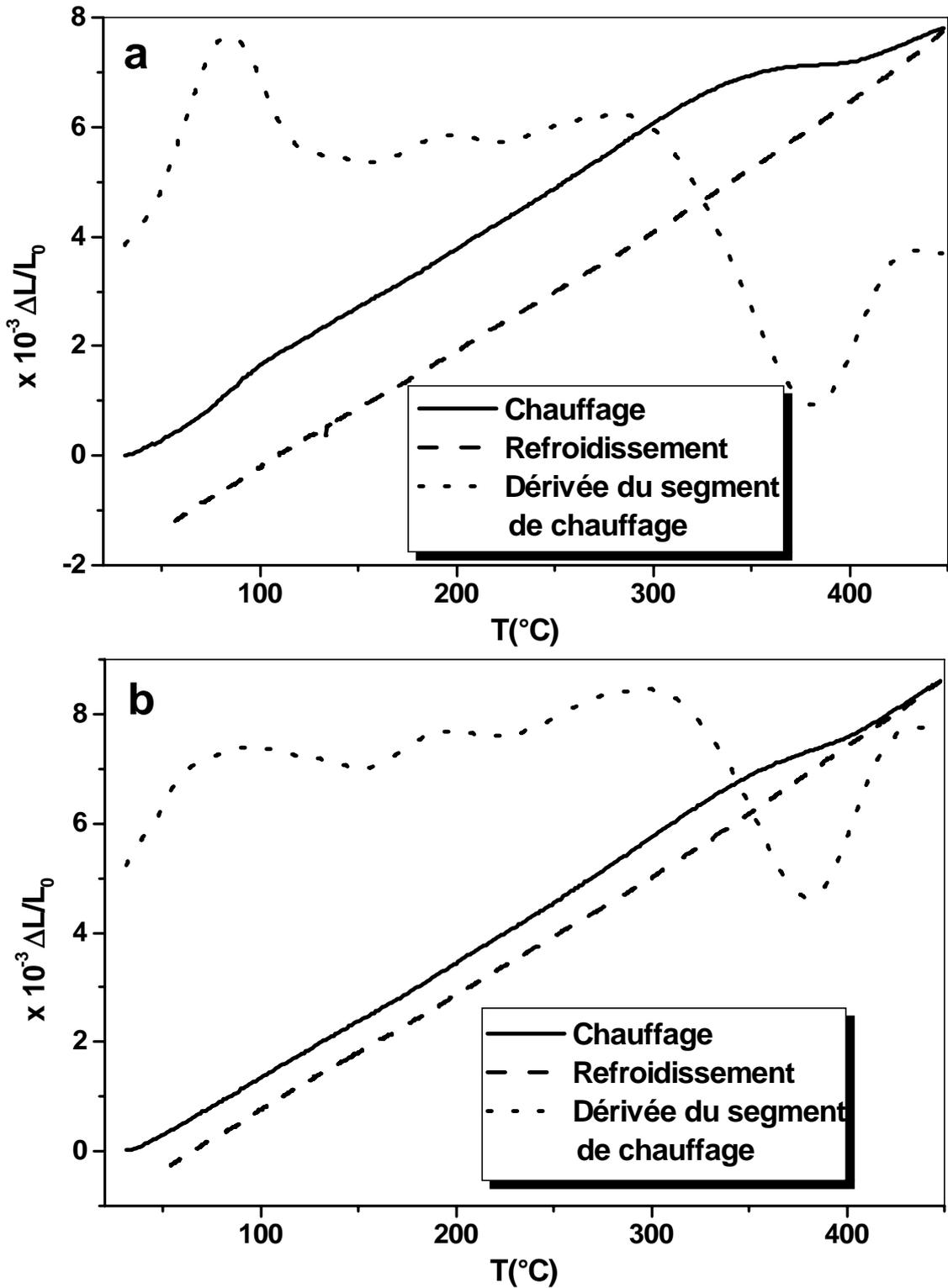


Fig. 20. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé + 32 mois à  $25^{\circ}C$  + 2 essais dilatométriques + 14 mois à  $25^{\circ}C$ : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

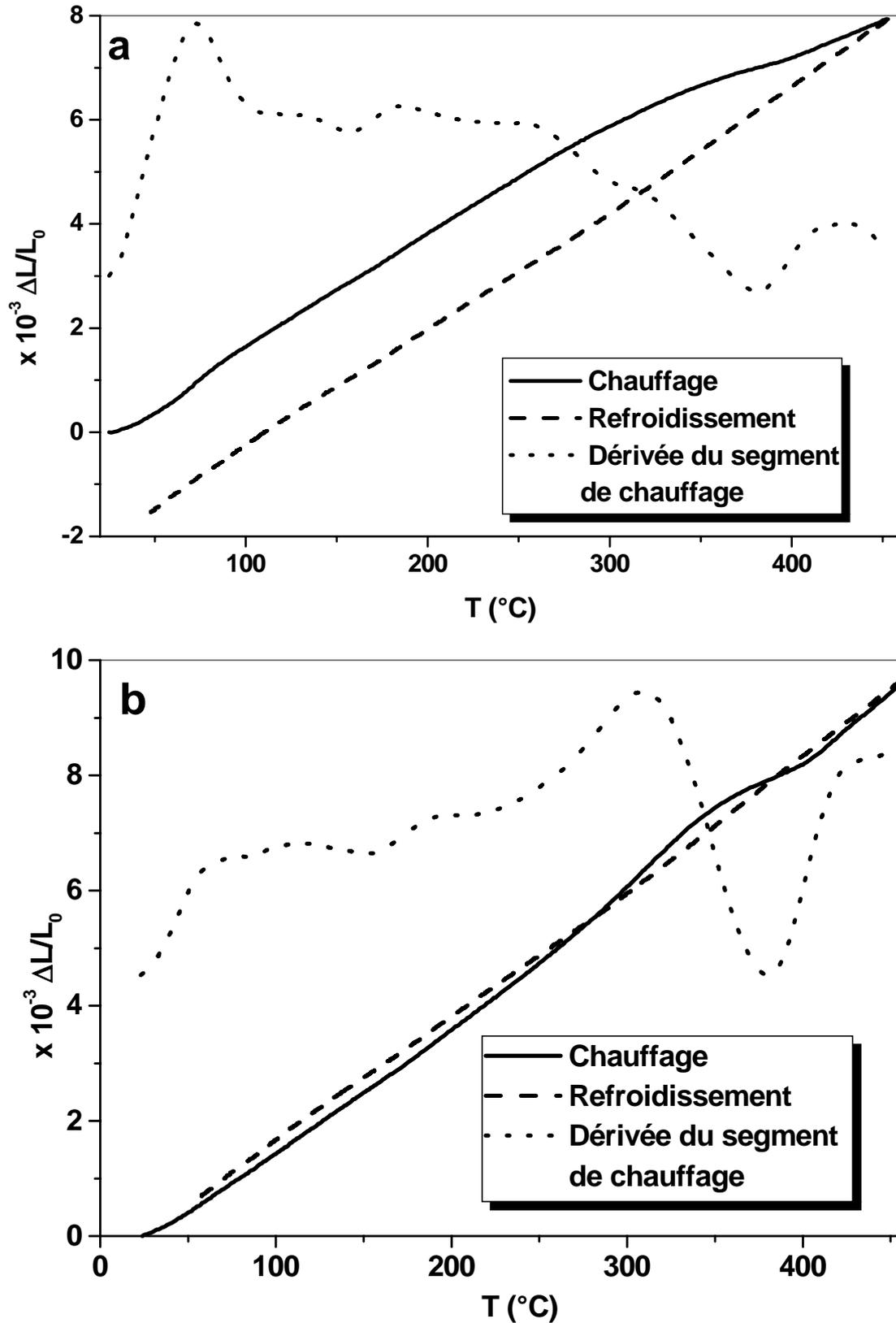


Fig. 21. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé + 32 mois à 25 °C + 2 essais dilatométriques + 20 mois à 25 °C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

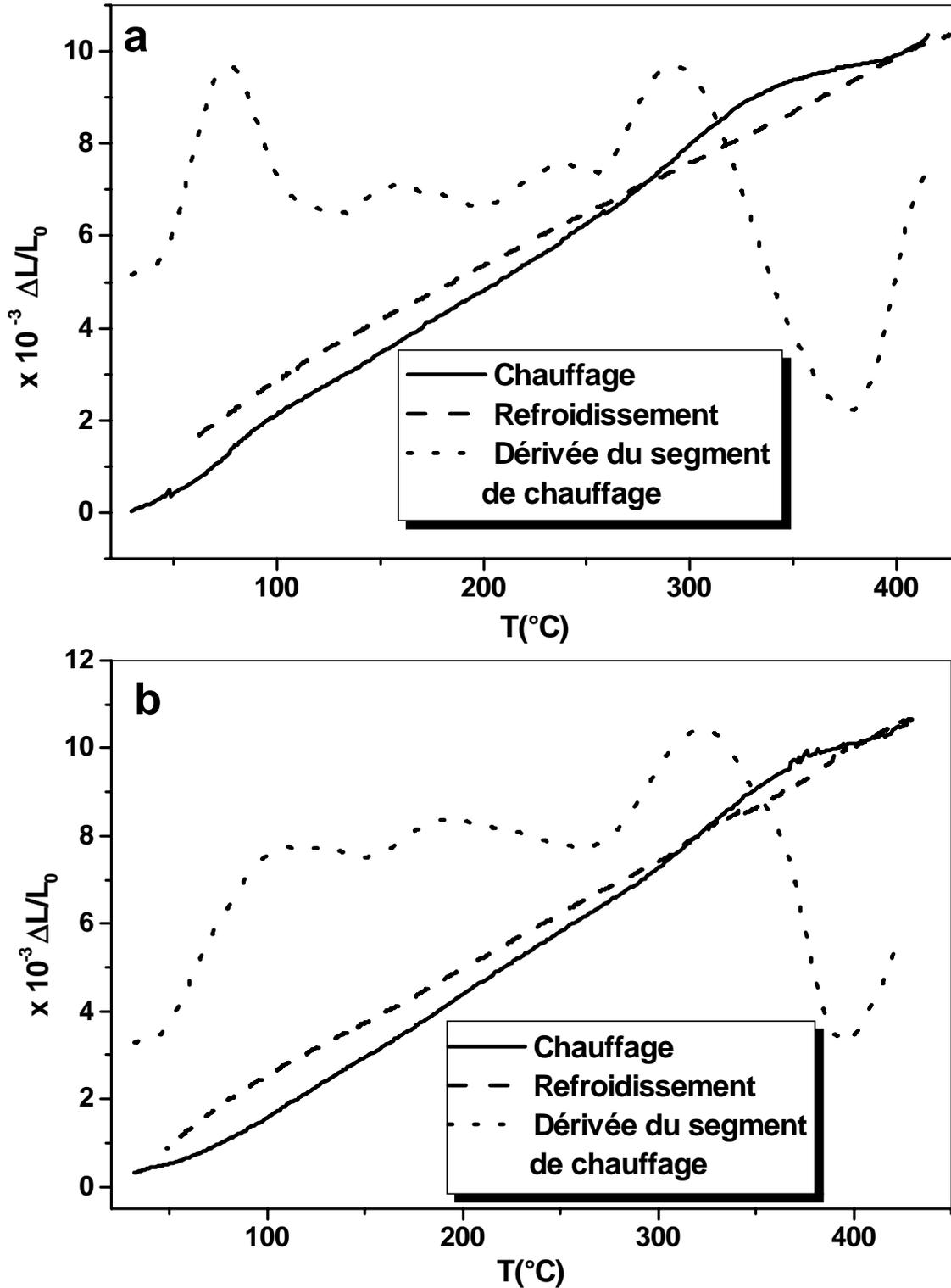
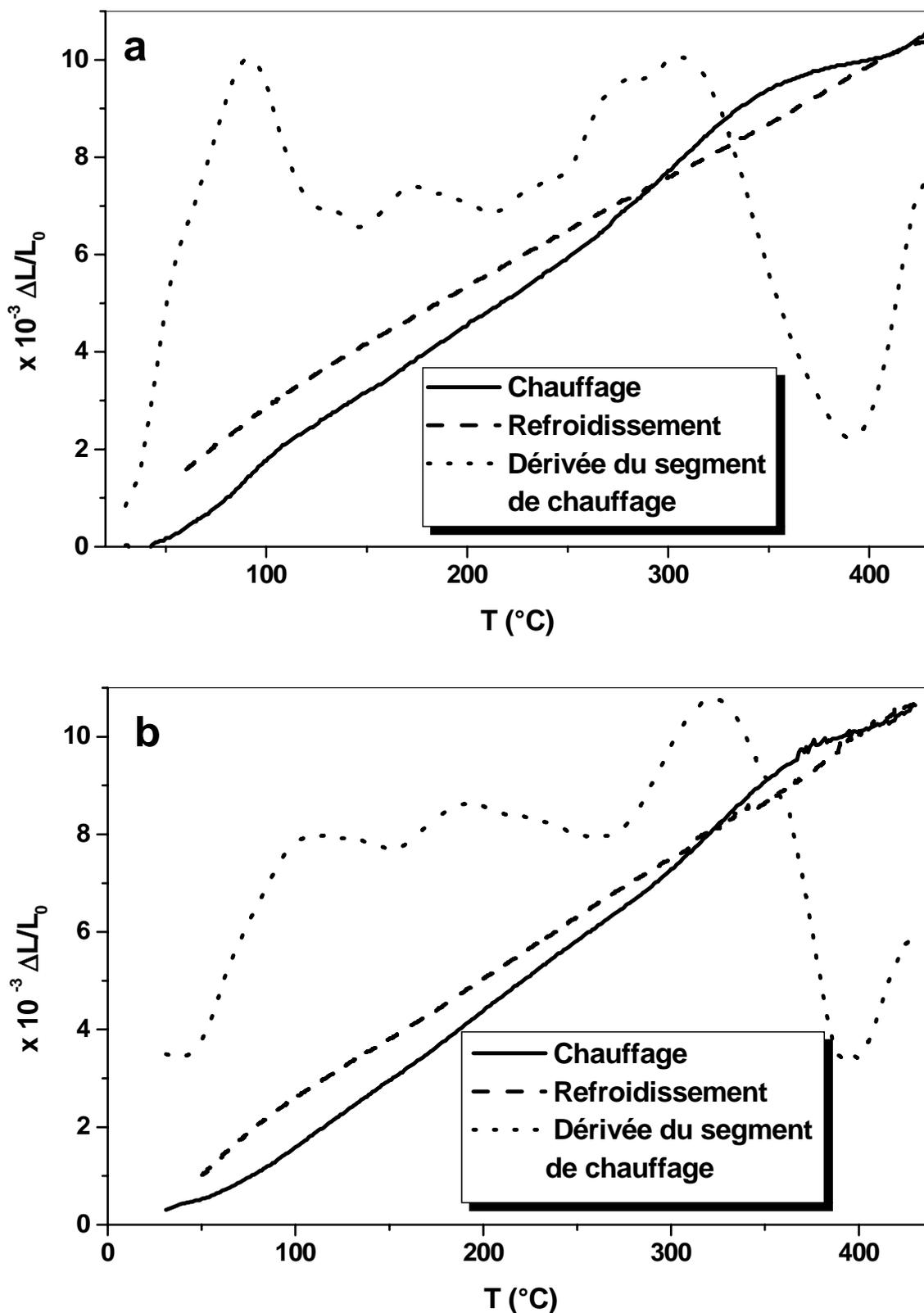
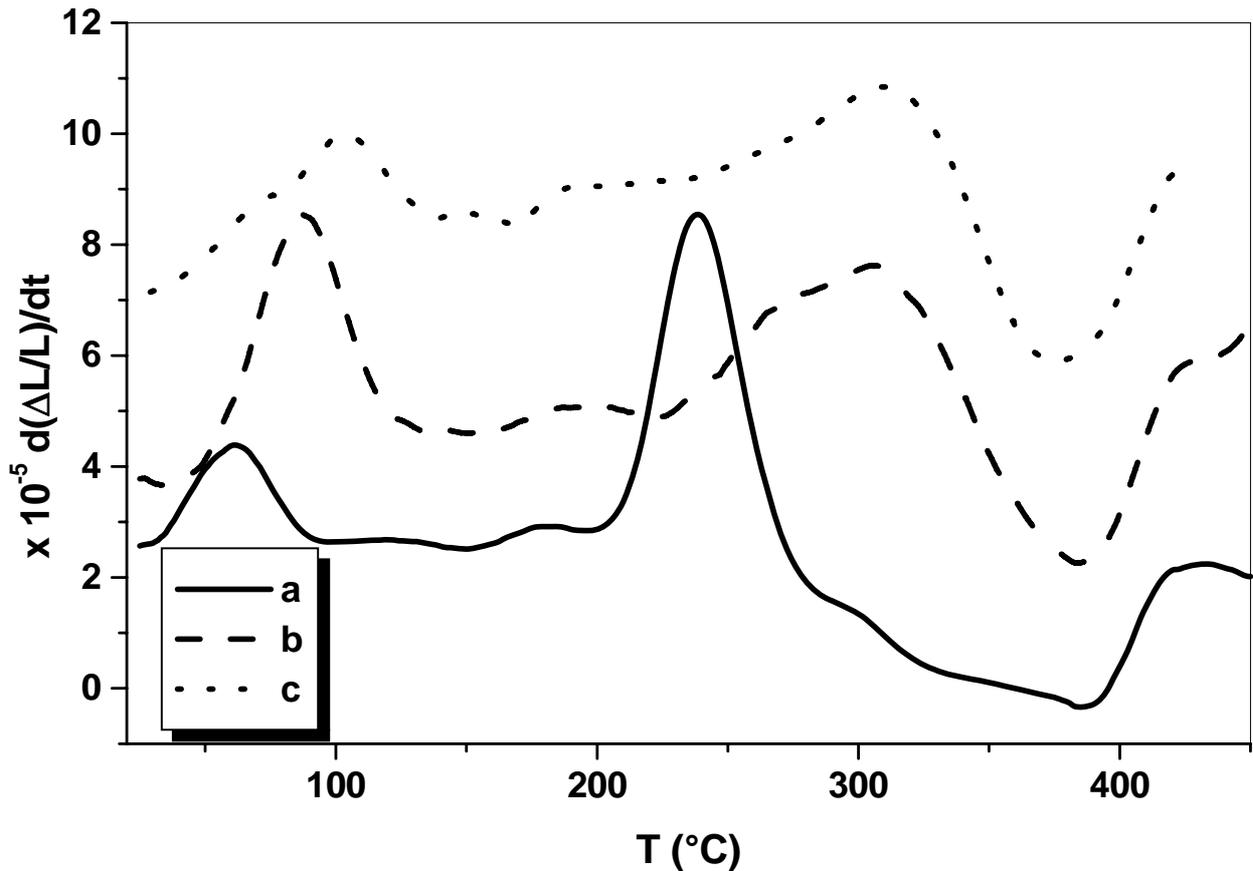


Fig. 22. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé + 32 mois à 25 °C + 2 essais dilatométriques + 30 mois à 25 °C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).



**Fig. 23.** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé + 32 mois à 25 °C + 2 essais dilatométriques + 20 mois à 25 °C + 2 essais dilatométriques + 30 mois à 25 °C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

D'après les résultats présentés sur la figure 24 on remarque, après un maintien de 20 mois à la température ambiante, que le vieillissement à cette température avant les deux essais dilatométriques mène au décalage de l'expansion due à la dissolution des zones GP vers les hautes températures par rapport à des échantillons homogénéisés, trempés et ayant subi deux essais dilatométriques successifs et ensuite mûris pendant 20 mois, alors que la deuxième expansion apparaît toujours dans le même intervalle de température.



**Fig. 24.** Courbes dérivées du segment de chauffage  $d(\Delta L/L_0)/dt=f(T)$  d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et soumis à :

- a. 20 mois à 25°C (1<sup>er</sup> cycle).
- b. 2 essais dilatométriques + 20 mois à 25 °C (1<sup>er</sup> cycle).
- c. 24 mois à 25 °C+ 2 essais dilatométriques+ 20 mois à 25 °C (1<sup>er</sup> cycle).

## **II- 1. 2. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle**

Pour mieux comprendre l'évolution structurale lors des essais dilatométriques, nous avons réalisé les mêmes traitements thermiques en DSC. Le cycle thermique utilisé consiste en un chauffage jusqu'à 430 - 450 °C, suivi d'un maintien de 5 à 10 minutes à cette température et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec une vitesse égale à 5 °C/min pour le premier cycle et de 1 °C/min pour le deuxième cycle.

### **a- Cas de l'échantillon trempé**

La courbe obtenue durant le chauffage de 20 à 430 °C avec une vitesse de 5 °C/min pour un échantillon de l'alliage Al-12 % mass Mg homogénéisé 17 h à 430 °C et trempé (Fig. 25) présente deux pics endothermiques et un pic exothermique.

Le premier pic endothermique est dû à la dissolution des zones de Guinier-Preston formées juste après trempe [48, 118].

Le pic exothermique présente un épaulement dû à la précipitation des deux phases ( $\beta'$  et  $\beta$ ). Enfin, le second pic endothermique qui suit immédiatement le pic exothermique représente la dissolution de ces deux mêmes phases  $\beta'$  et  $\beta$ .

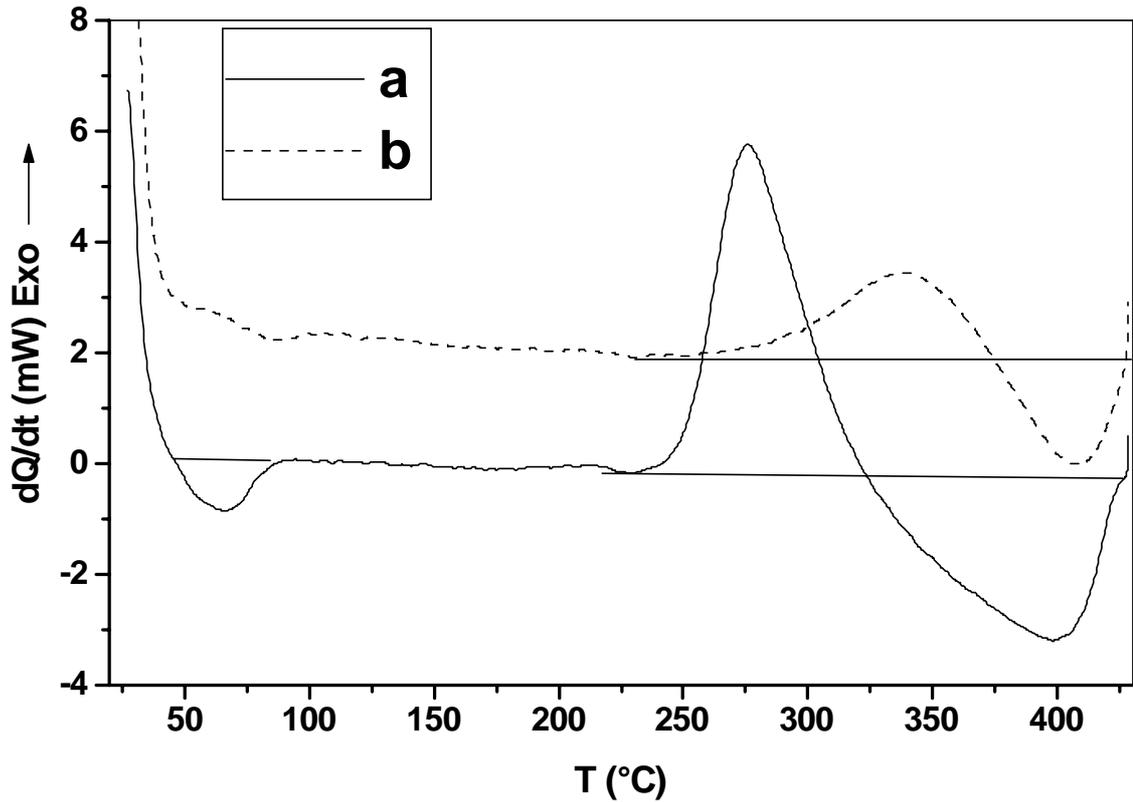
### **b- Cas des échantillons congelés**

La courbe de DSC obtenue durant le chauffage avec une vitesse 5 °C/min d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli pendant 6 mois à -15 °C (Fig. 26a) a la même allure que celle de l'état de trempe. Le premier pic endothermique apparaît entre 41 et 107 °C avec un minimum situé vers 76 °C, le pic exothermique apparaît dans l'intervalle [266, 355 °C] avec un maximum vers 321 °C suivi directement d'un pic endothermique. Le deuxième cycle réalisé juste après (Fig. 26b) mène à la disparition du 1<sup>er</sup> pic endothermique avec le décalage des autres pics vers les hautes températures.

Un troisième cycle réalisé après 6 mois de maintien à -15 °C (Fig. 27a) donne une courbe sans le pic de dissolution des zones GP mais avec un pic exothermique et un pic endothermique qui sont dus respectivement à la formation et à la dissolution des phases  $\beta'$  et/ou  $\beta$ .

Les mêmes effets ont été observés après un maintien de 8 et 10 mois à -15 °C (Fig. 27b). Cependant, après 12 mois de maintien après les essais DSC, on observe (Fig. 28) un pic endothermique dans l'intervalle [50, 103 °C] dû à la dissolution des zones GP, comme il a été déjà remarqué sur les courbes dilatométriques dans le même domaine de température (par la présence d'une expansion) ; on note aussi l'existence d'un pic exothermique complexe plus étalé

(superposition de deux pics) suivi directement d'un pic endothermique. Les mêmes effets sont observés après 16 mois de vieillissement à  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



*Fig. 25. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé et trempé : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b)*

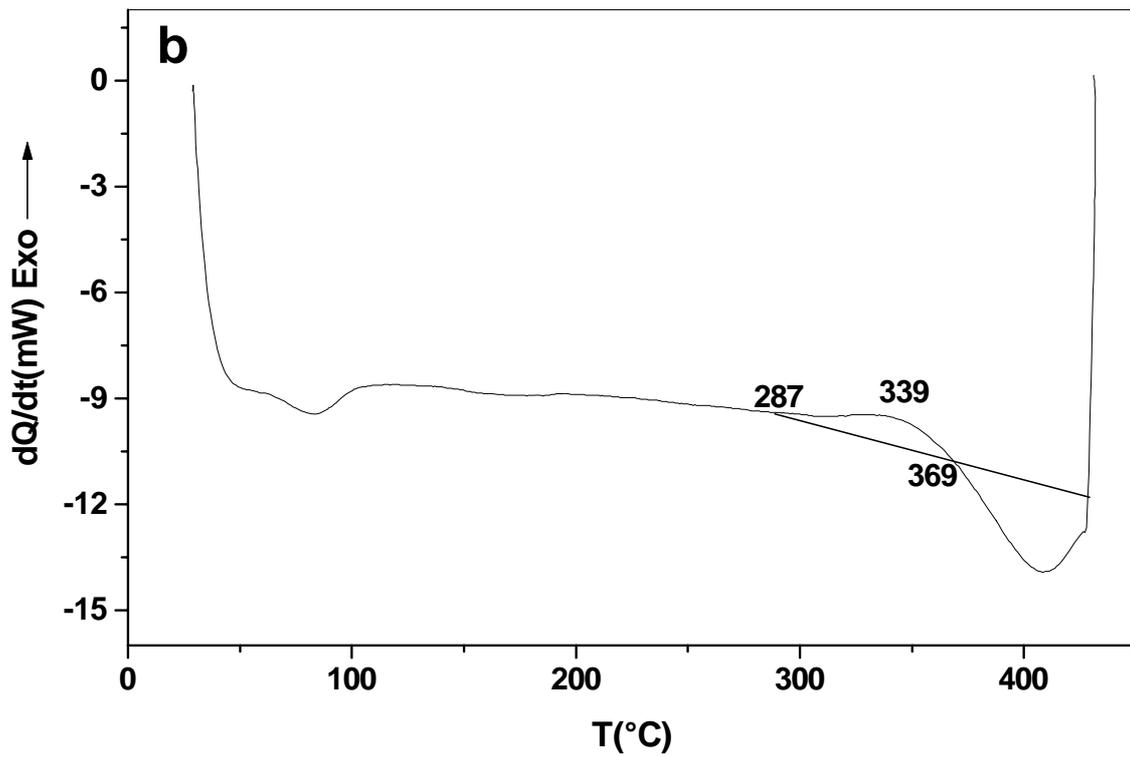
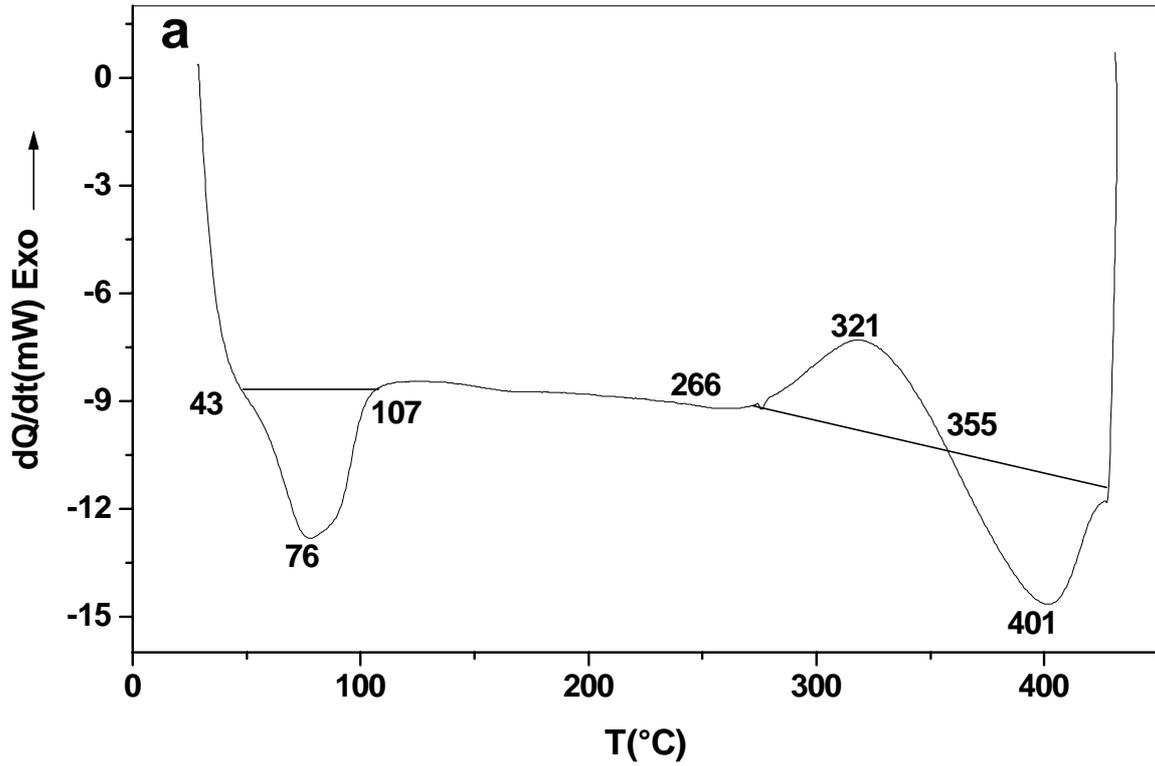


Fig. 26. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 6 mois à  $-15$  °C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b)

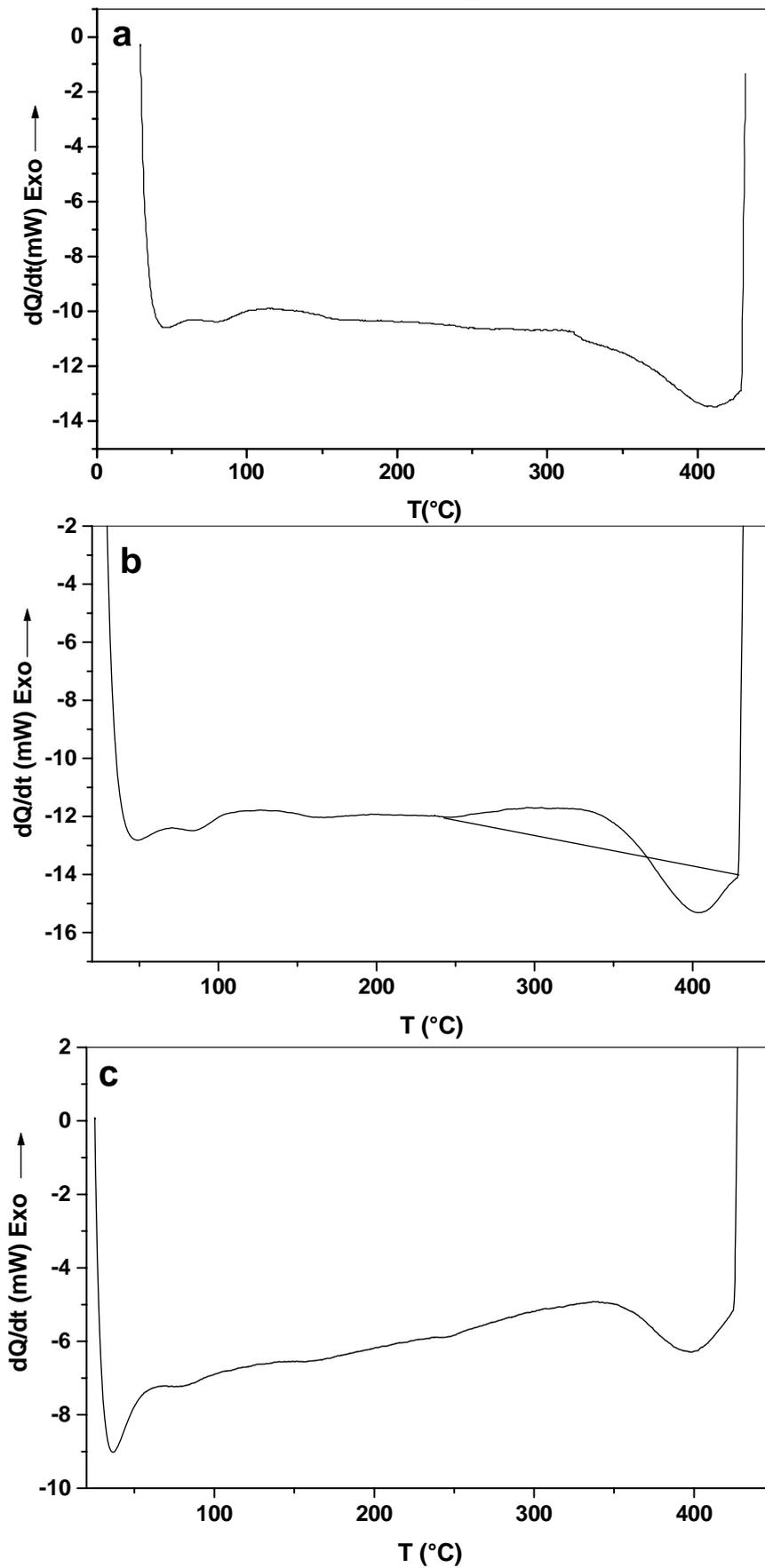


Fig. 27. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 6 mois à  $-15$  °C, ayant subi deux essais de DSC et ensuite vieilli à  $-15$  C pendant : (a) 6 mois, (b) 8 mois et (c) 10 mois.

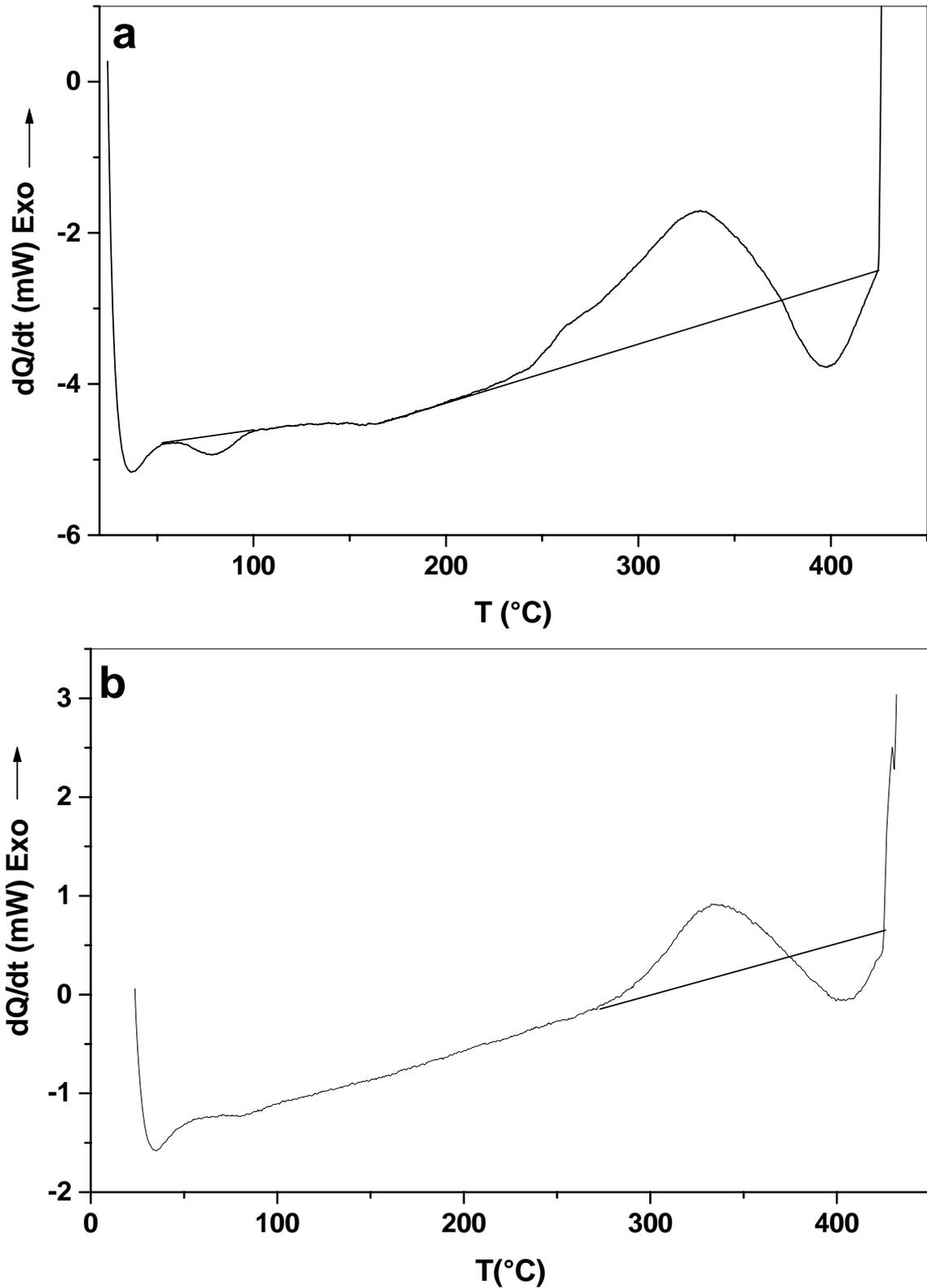


Fig. 28. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 6 mois à  $-15$  °C, ayant subi deux essais de DSC et un vieillissement de 12 mois à  $-15$  C : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

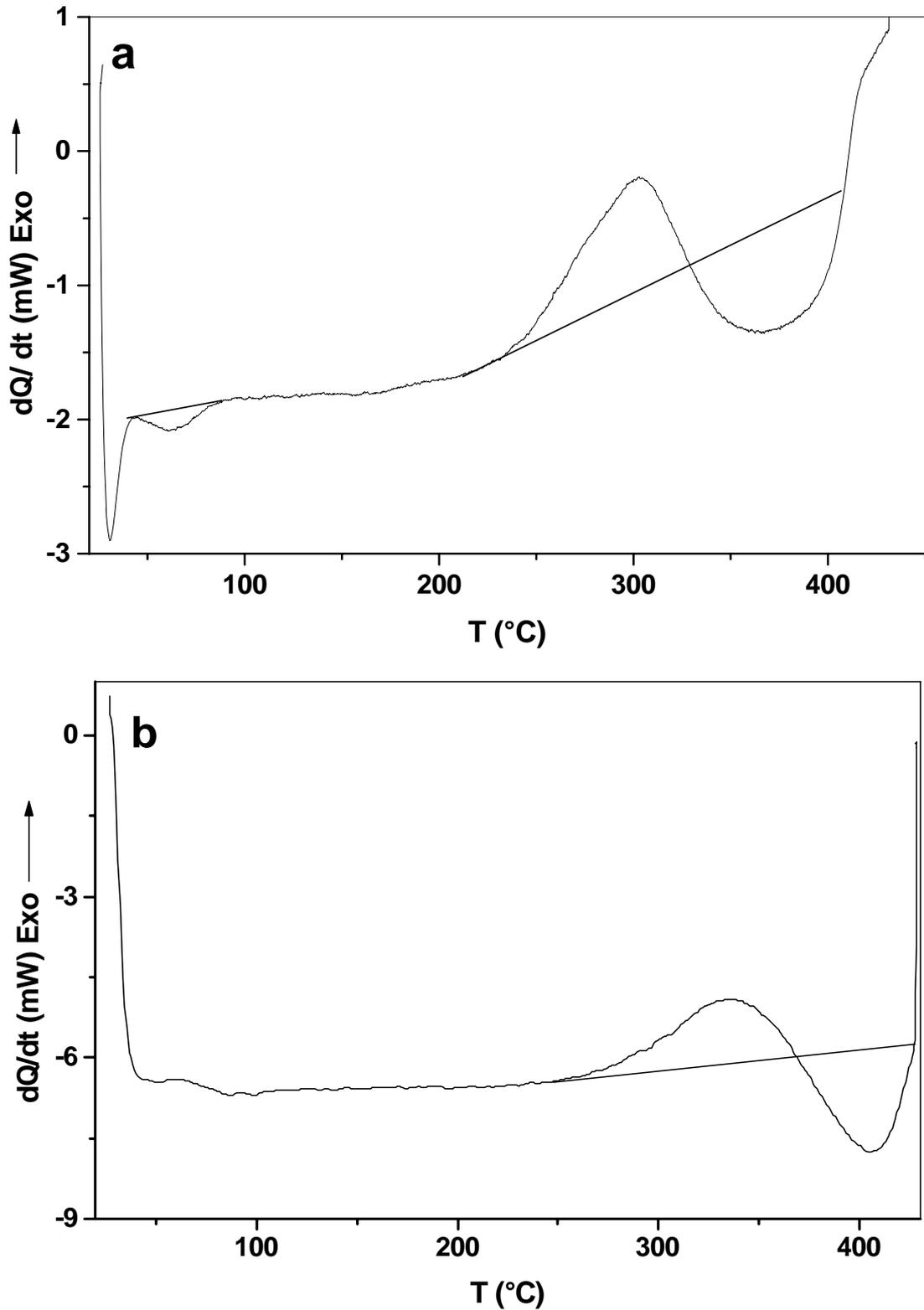
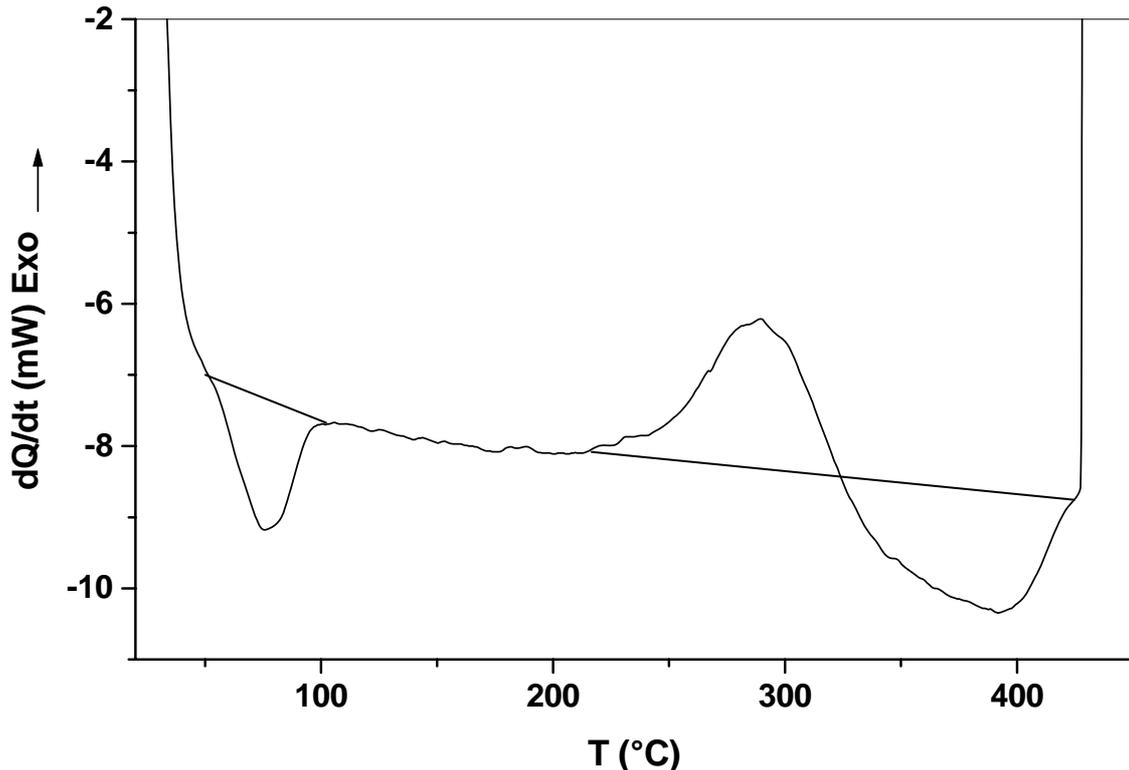


Fig. 29. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 6 mois à  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ayant subi deux essais de DSC et un vieillissement de 16 mois à  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b)

La courbe de DSC d'un échantillon vieilli 24 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$  (Fig. 30) présente trois effets qui prennent place pratiquement dans les mêmes intervalles de températures que ceux observés lors des essais dilatométriques:

- un premier effet endothermique dû à la dissolution des zones GP,
- un pic exothermique dû à la précipitation des phases  $\beta'$  et  $\beta$  situé vers  $201^{\circ}\text{C}$ ,
- un pic endothermique le suivant directement, lié à la dissolution de ces deux dernières phases.



*Fig. 30. Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 24 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$ .*

La courbe de DSC du deuxième essai ne présente aucune anomalie particulière (Fig. 31a). Le maintien de ce même échantillon pendant 20 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$  (Fig. 31b) permet de nouveau la formation des zones GP (réapparition de nouveau de l'effet endothermique attribué à leur dissolution).

Ces résultats confirment bien ceux de l'analyse dilatométrique et la possibilité de la formation des zones GP sans les lacunes de trempé.

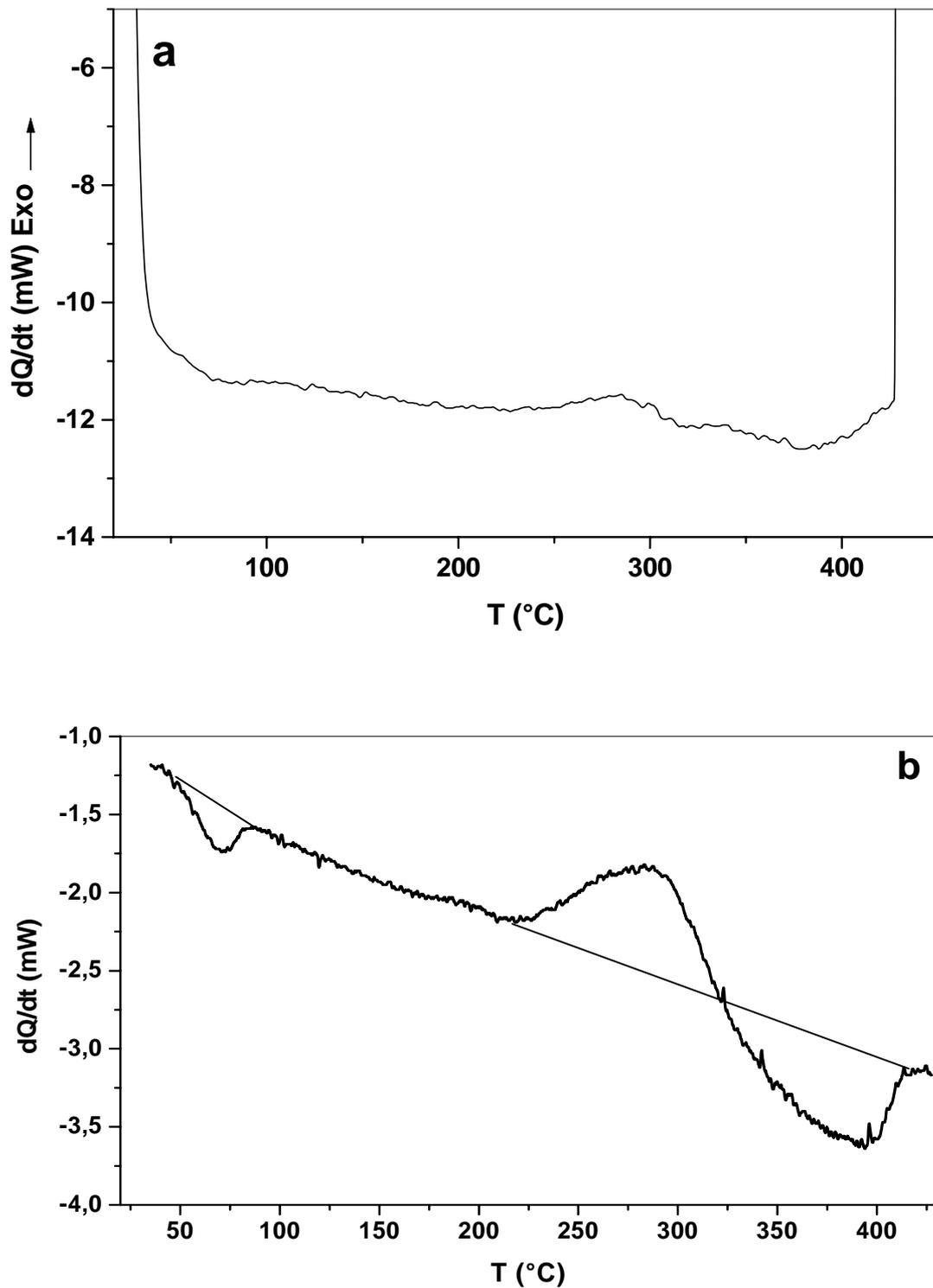


Fig. 31. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 24 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$  :

a- 2<sup>ème</sup> cycle

b- 3<sup>ème</sup> cycle après un maintien de 20 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$ .

---

---

## *Résultats expérimentaux et interprétations*

Le prolongement du temps de mûrissement à 30 mois (Fig. 32a) mène à un grossissement des zones GP car le pic endothermique lié à leur dissolution devient plus important et il se trouve décalé vers les hautes températures ; ceci nous renseigne sur l'augmentation de la stabilité thermique de ces zones GP [48, 118]. Le deuxième pic exothermique est lié à la formation des phases  $\beta'$  et/ou  $\beta$  et le pic endothermique à leur dissolution dans la matrice.

Un deuxième cycle, plus lent, a été appliqué au même échantillon, immédiatement après le refroidissement précédent, pour vérifier les suggestions faites ci-dessus. En effet, le pic exothermique de la dissolution des zones GP au cours de chauffage a disparu (Fig. 32b).

Le troisième essai effectué sur le même échantillon après 12 mois de mûrissement montre la réapparition du pic dû à la dissolution des zones GP (Fig. 33) ; ceci témoigne de leur formation de nouveau durant ce deuxième maintien bien que les lacunes de trempe soient annihilées lors des premiers et deuxièmes essais.

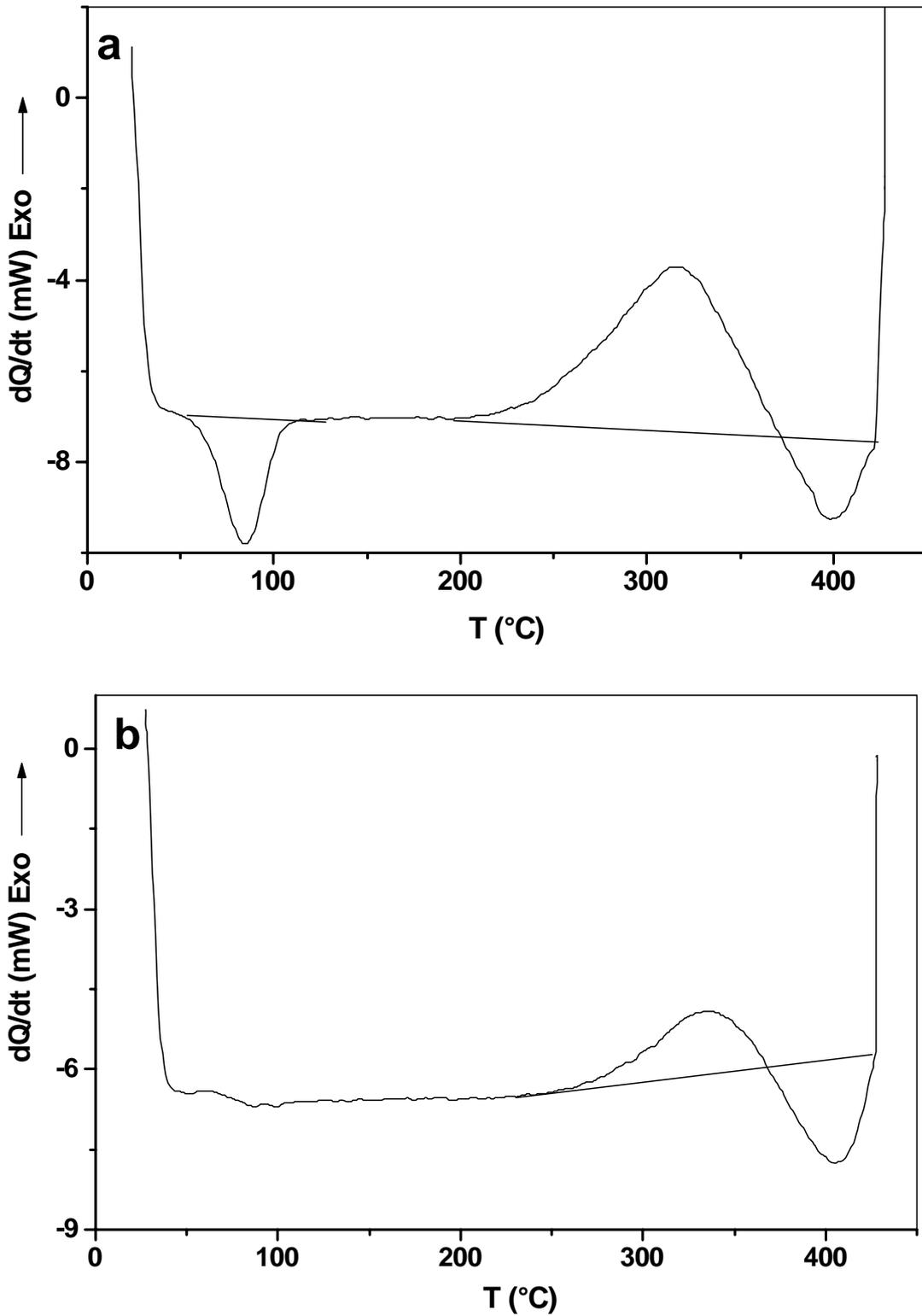


Fig. 32. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon de l'alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 30 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$  : (a) 1<sup>er</sup> cycle et (b) 2<sup>ème</sup> cycle.

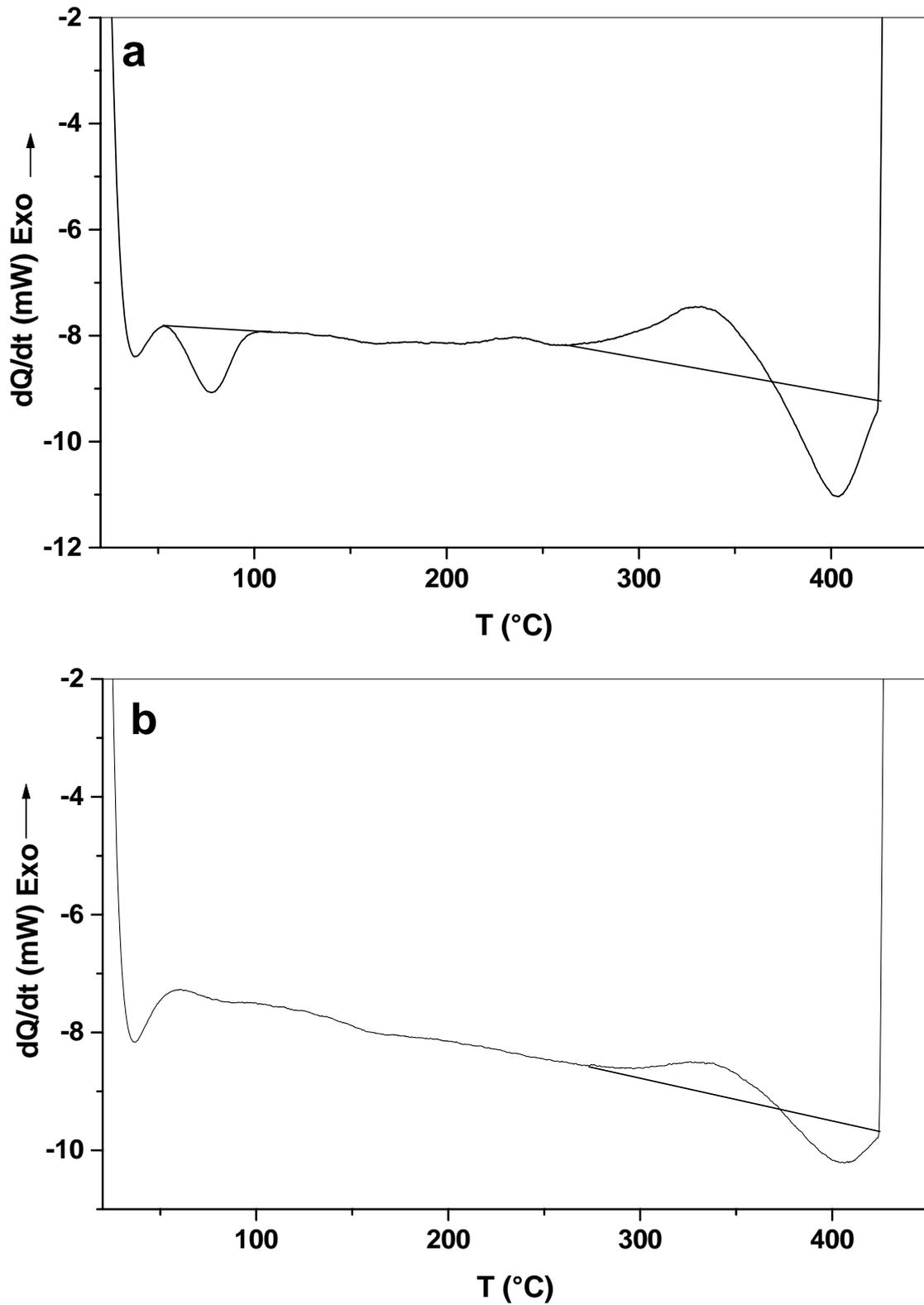


Fig. 33. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 30 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$ , ayant subi deux essais de DSC et un vieillissement de 12 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$  : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

### **c- Cas des échantillons vieillis à 25 °C**

La courbe de DSC obtenue au cours du chauffage avec une vitesse de 5°C/min d'un échantillon Al- 12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et ayant subi deux essais de DSC puis vieilli un mois (Fig. 34) présente deux pics endothermiques et un pic exothermique. Le premier pic endothermique situé entre 50 et 106 °C est dû à la dissolution des zones GP formées au cours de maintien d'un mois, après les deux cycles thermiques de DSC avec des vitesses de refroidissement assez faibles. Ce qui nous permet de dire que les zones GP peuvent se former après un mois de vieillissement sans la présence des lacunes hors d'équilibre. Un pic exothermique apparaît entre 210 et 350 °C et correspond à la formation des phases  $\beta'$  et/ou  $\beta$  suivi directement d'un pic endothermique dû à leur dissolution.

Le prolongement du temps de maintien après les deux cycles de DSC de l'échantillon homogénéisé et trempé (Fig. 35) mène à l'augmentation de l'amplitude de pic de dissolution des zones GP, alors que le pic exothermique est décalé vers les hautes températures suivi par un pic endothermique.

La courbe de DSC obtenue après 24 mois de maintien à la température ambiante (Fig. 36a), a la même allure que celle de l'état de trempé. Un deuxième cycle réalisé juste après (Fig. 36b) mène à la disparition du 1<sup>er</sup> pic endothermique avec le décalage des autres pics vers les hautes températures.

Un troisième essai réalisé après 12 mois de mûrissement à cette température (Fig. 37a) montre:

- la réapparition du premier pic endothermique dû à la dissolution des zones GP formées au cours de ce maintien,
- un pic exothermique entre 213 et 359 °C avec un maximum vers 300 °C,
- un pic endothermique dans l'intervalle de température [259, 430 °C] avec un pic situé vers 395 °C.

Le prolongement du temps de maintien jusqu'à 20 mois (Fig. 38) mène toujours à la réapparition de l'effet de la dissolution des zones GP, sans la présence des lacunes hors d'équilibre qui sont en principe éliminées pendant le deuxième cycle de DSC. Cependant, on note l'augmentation de l'amplitude du premier pic exothermique.

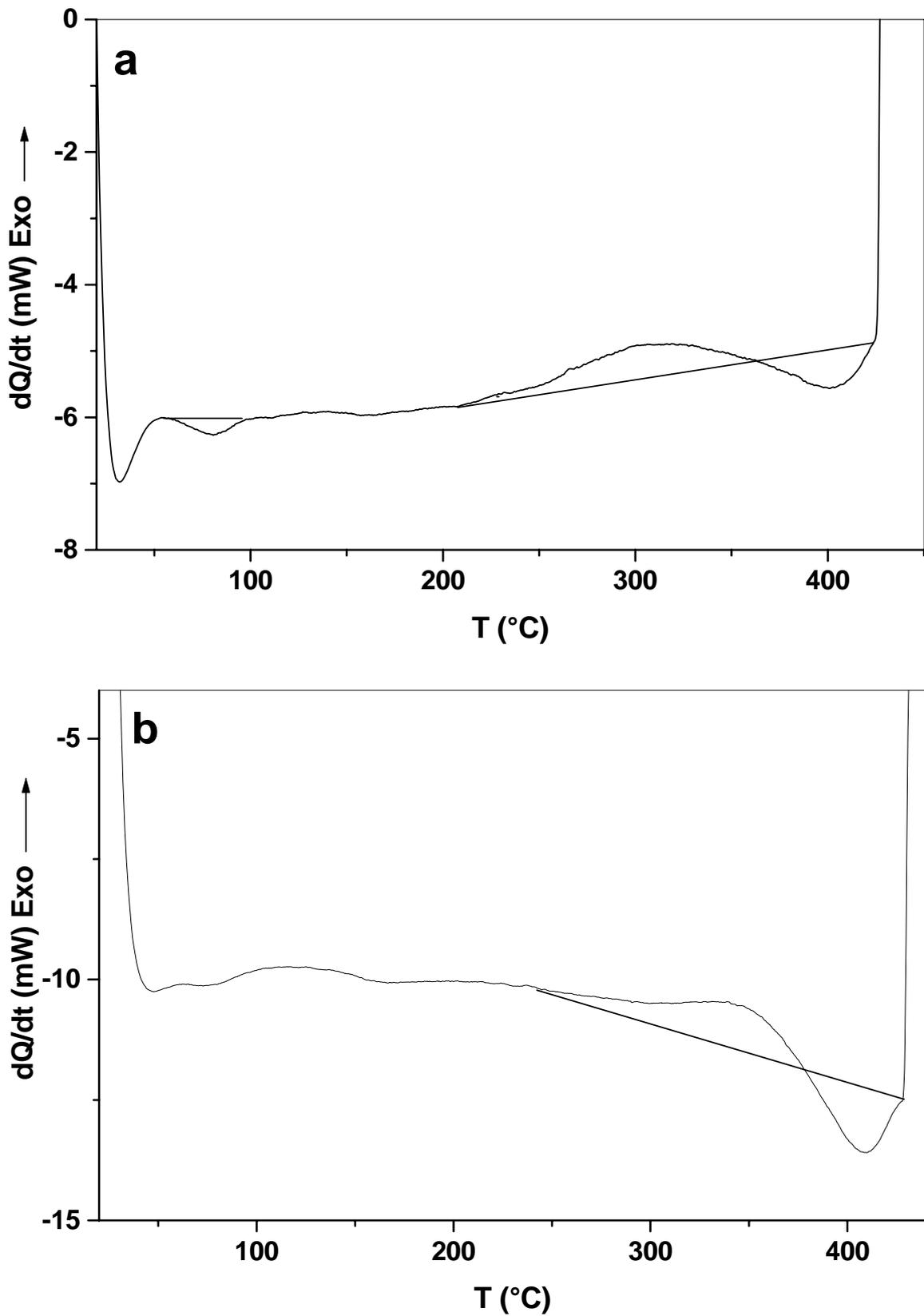


Fig. 34. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et ayant subi deux essais de DSC ensuite vieilli 1 mois à la température ambiante: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

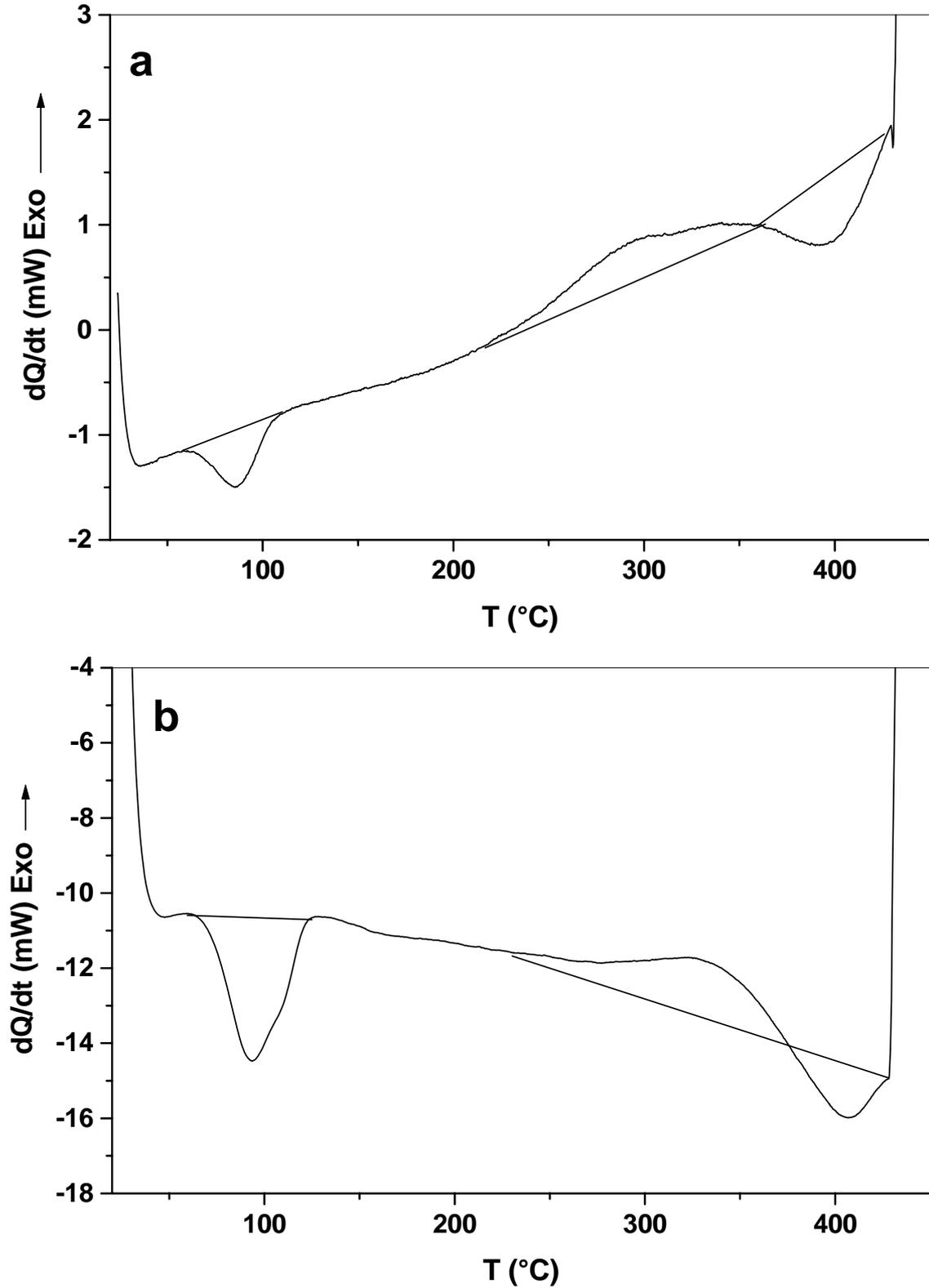


Fig. 35. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et ayant subi deux essais de DSC ensuite vieilli à la température ambiante: pendant (a) 6 mois et (b) 21 mois.

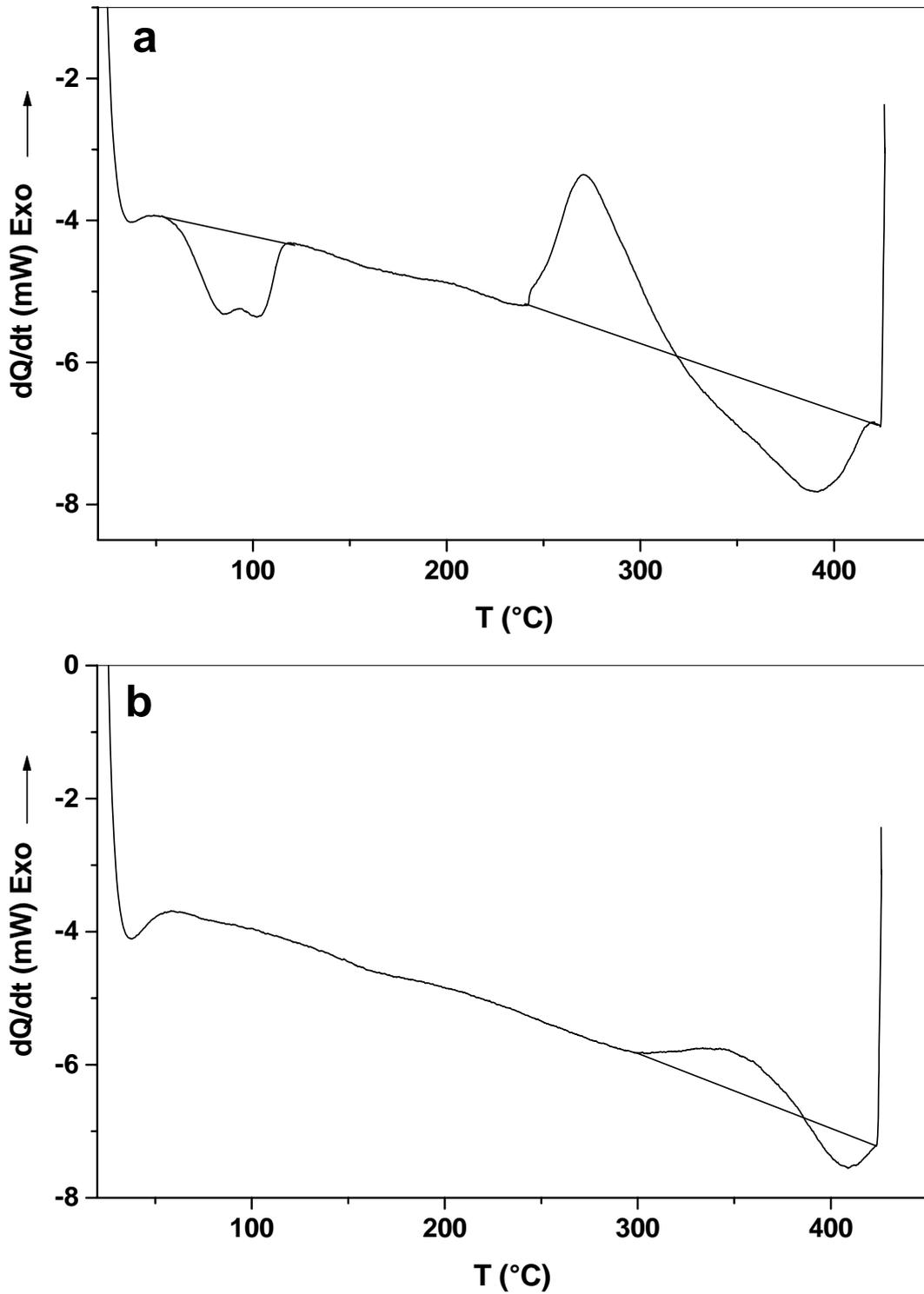


Fig. 36. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli 24 mois à la température ambiante: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

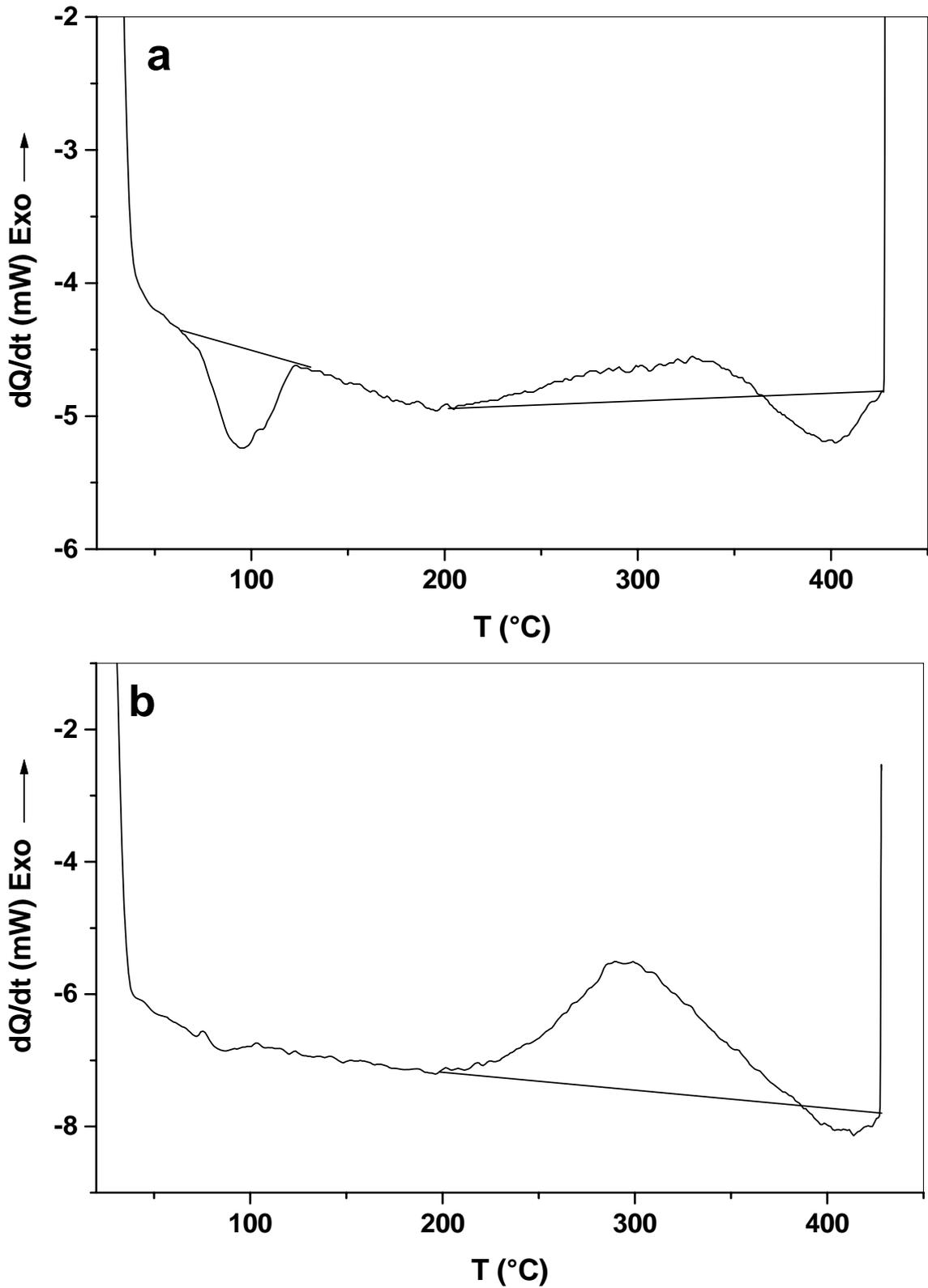


Fig. 37. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 24 mois à 25 °C, ayant subi deux essais de DSC et un vieillissement de 12 mois à 25 °C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

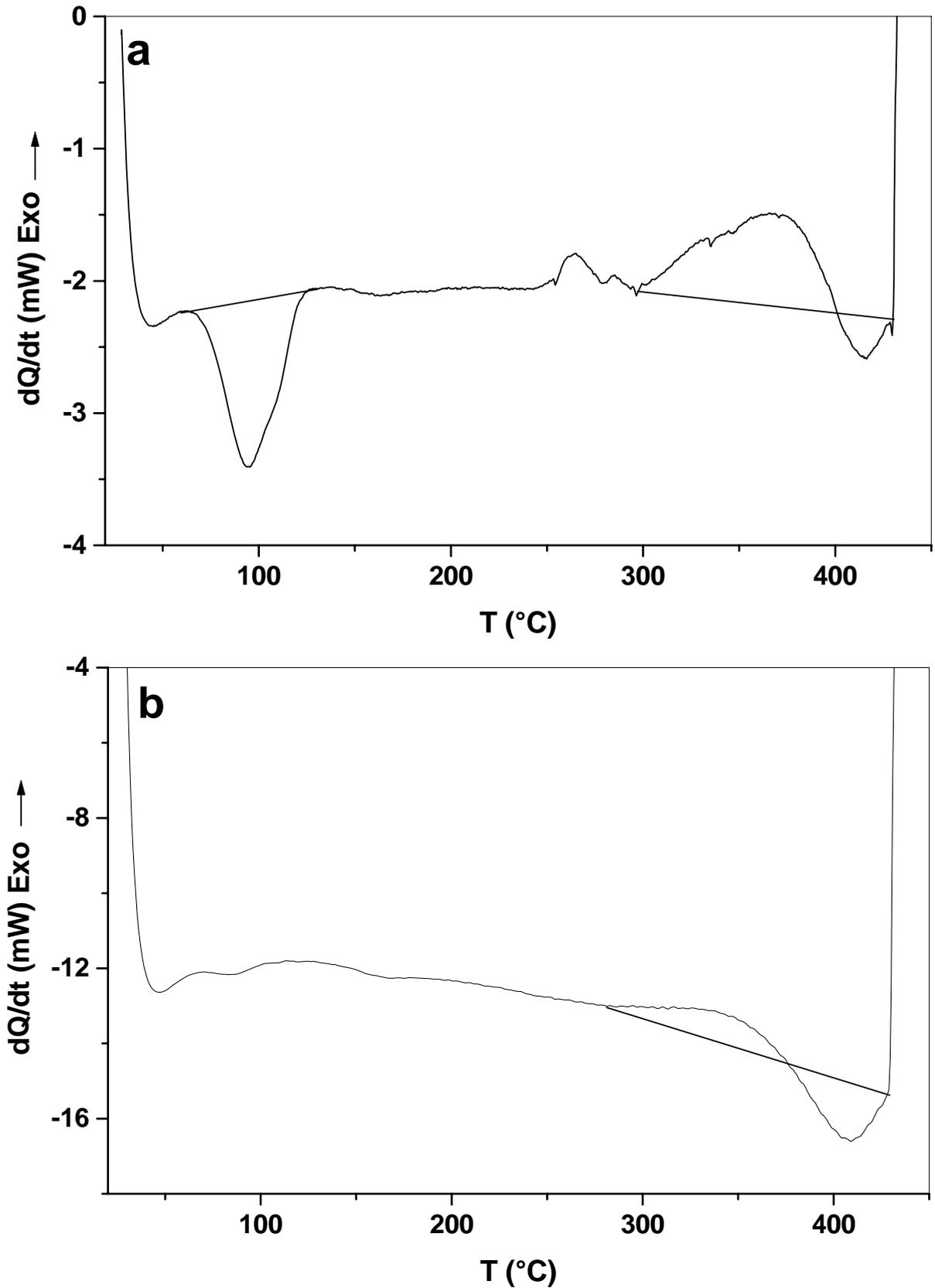
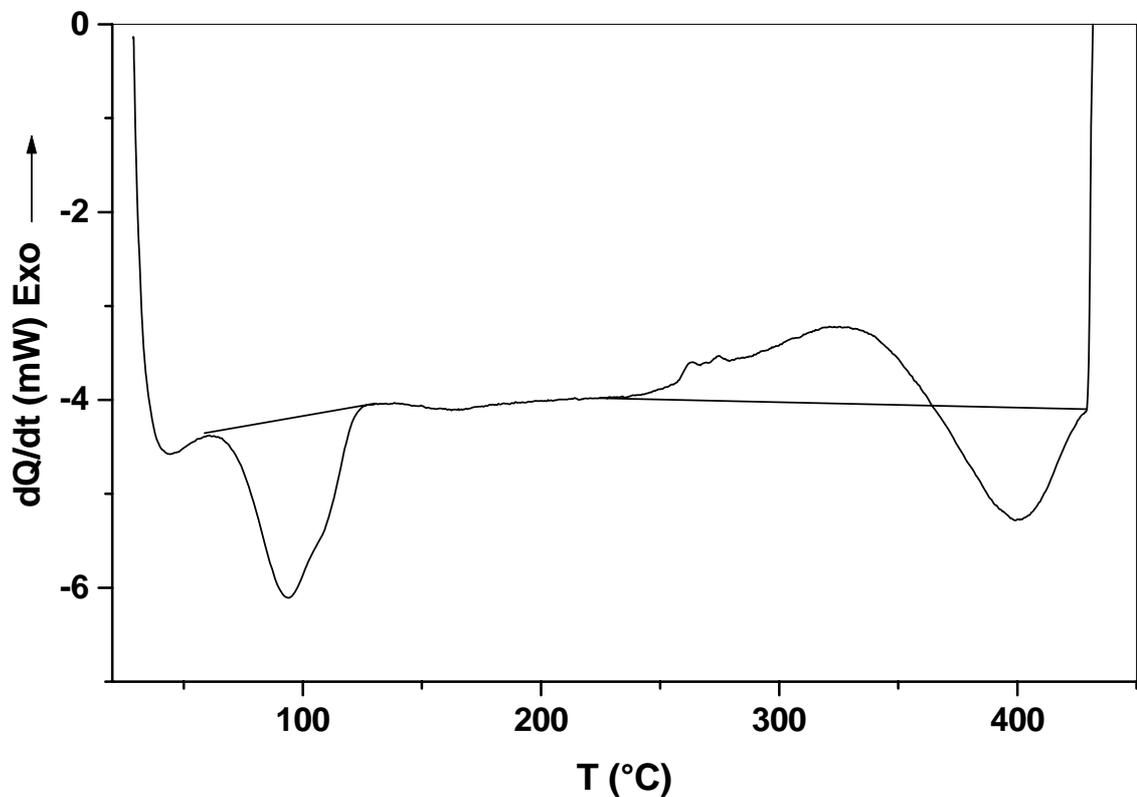


Fig. 38. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 24 mois à  $-15^{\circ}C$ , ayant subi deux essais de DSC et un vieillissement de 20 mois à  $-15^{\circ}C$ : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

Après un maintien de 30 mois à la température ambiante (Fig. 39) imposé au même échantillon, on observe sur la courbe de DSC trois pics, deux pics endothermiques et un pic exothermique :

- le pic endothermique apparaissant entre 60 et 120 °C avec un minimum situé vers 93 °C est dû à la dissolution des zones GP,
- le pic exothermique dans l'intervalle [240-360 °C] avec un maximum situé vers 326 °C est lié à la formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$ ,
- le deuxième pic endothermique suivant directement le pic exothermique est lié à la dissolution des phases  $\beta'$  et  $\beta$ .



*Fig. 39. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 24 mois à 25 °C, ayant subi deux essais de DSC, un vieillissement de 20 mois à 25 °C+ 2 essais DSC+ 30 mois à 25 °C.*

## II- 1. 3. Résultats des mesures de microdureté

### a- Cas des échantillons congelés

La variation de la microdureté Vickers ( $H_v$ ) a été suivie en fonction des différents traitements effectués sur des échantillons qui ont été vieillis à  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ , et qui ont subi deux essais dilatométriques avec des vitesses de refroidissement assez faibles ( $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et maintenus ensuite à  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats présentés dans la figure 40 montrent que la dureté de 15 mois à  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  ( $H_v = 145\text{ N/mm}^2$ ) est plus importante que celle de l'état de trempe ( $H_v = 132\text{ N/mm}^2$ ), ce qui est dû à la formation d'une quantité importante de zones GP durant le maintien [120].

Après les deux essais dilatométriques on observe une diminution remarquable de la dureté due à la dissolution des zones GP et à la formation de la phase d'équilibre au cours du refroidissement lent ; cependant le maintien pendant 12 mois à  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  provoque de nouveau l'augmentation de la dureté, ce qui confirme la nouvelle formation des zones GP même après l'élimination des lacunes hors d'équilibre.

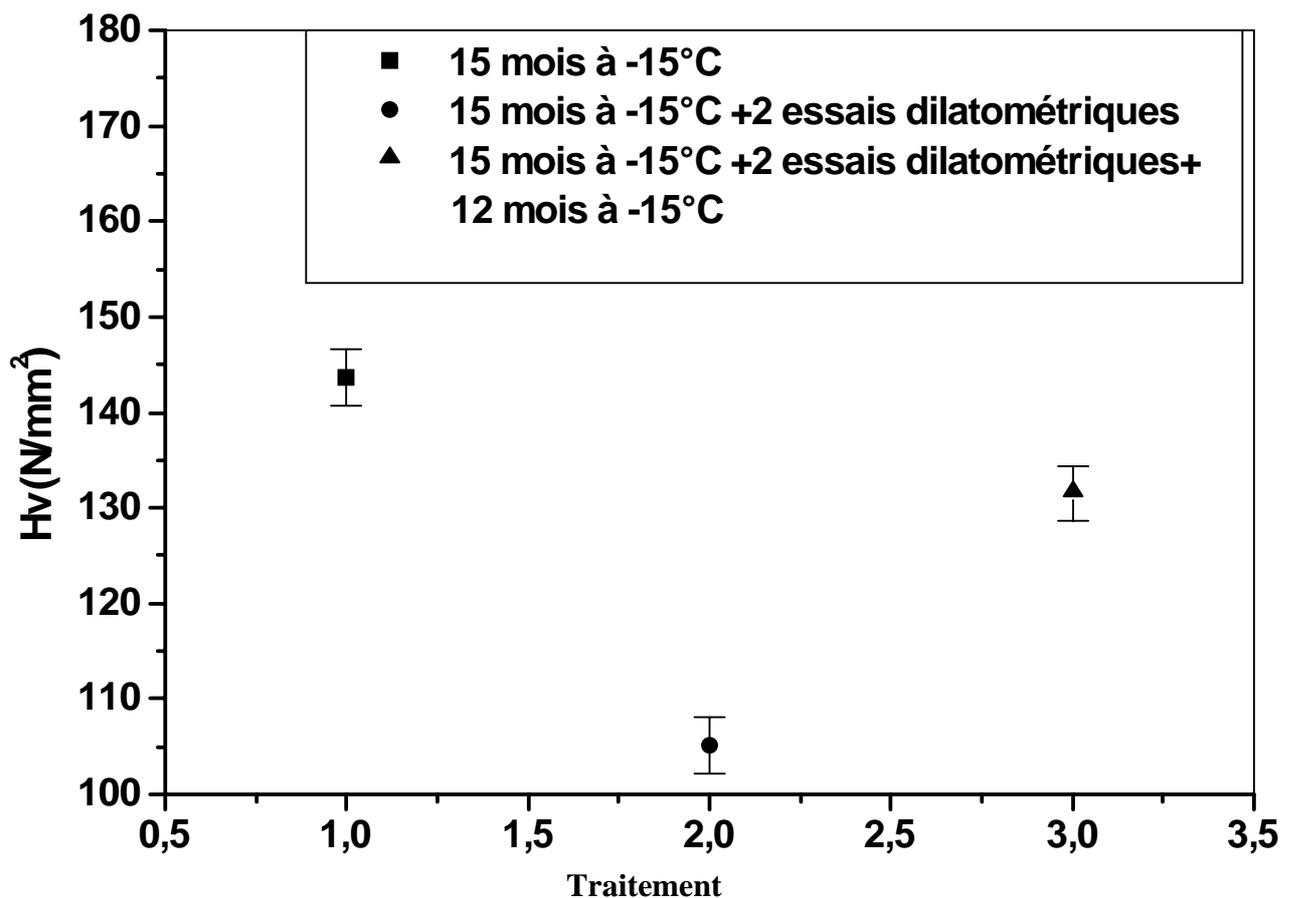


Fig. 40. Variation de la microdureté d'un alliage Al- 12 % mass. Mg en fonction des différents traitements.

L'alliage maintenu pendant 24 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$  présente une microdureté élevée (Fig. 41) à cause de la création des champs de contraintes (distorsions du réseau au cours de la formation des zones GP) qui freinent le mouvement des dislocations. Deux essais de chauffage successifs dans le dilatomètre mènent à la dissolution des zones GP, ce qui provoque une chute normale de la microdureté. Par contre le maintien pendant 12 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$  mène de nouveau à une augmentation de la microdureté, à cause de la formation de nouvelles zones G.P. Ces résultats sont en bon accord avec ceux des analyses dilatométrique et calorimétrique.

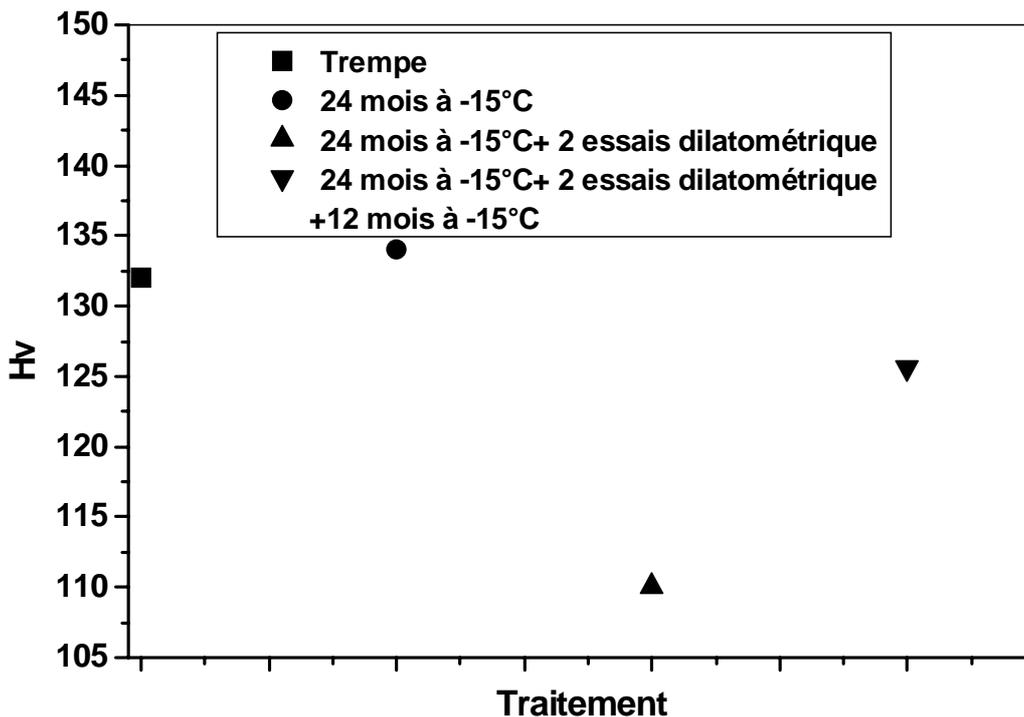


Fig. 41. Variation de la microdureté d'un alliage Al- 12 % mass. Mg en fonction des différents traitements.

Dans le but de suivre la variation de la microdureté en fonction des différentes durées de maintien après les deux essais dilatométriques d'un échantillon homogénéisé et trempé, on a effectué plusieurs mesures (Fig. 42) et on a trouvé que la microdureté reste pratiquement inchangée pour les durées de maintien inférieures à 12 mois.

Cependant, pour les durées supérieures ou égale à 12 mois on note l'augmentation de la dureté, ce qui montre que les zones GP ne se forment qu'après 12 mois de maintien à  $-15^{\circ}\text{C}$

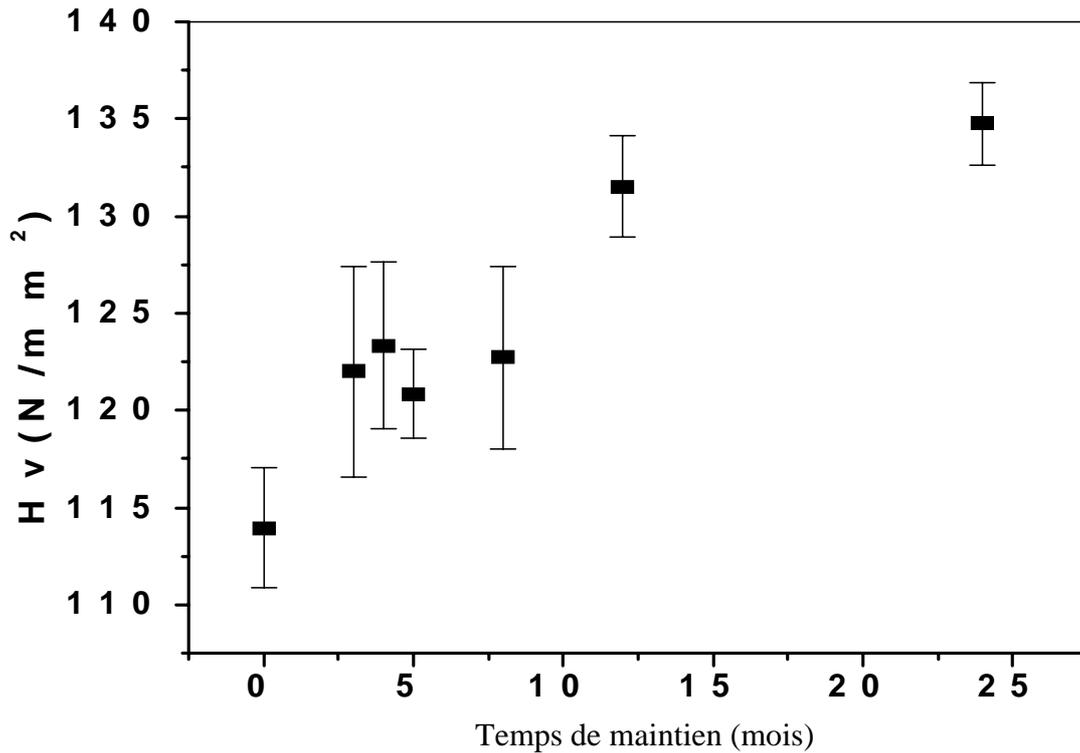


Fig. 42. Variation de la microdureté d'un alliage Al-12 % mass. Mg après deux essais thermiques réalisés dans le dilatomètre en fonction de différentes durées de maintien.

#### b- Cas des échantillons maintenus à 25 °C

Les mesures de la microdureté effectuées sur des échantillon mûris à la température ambiante (Figs. 43 et 44) montrent qu'il y a une augmentation de la dureté après un mois de maintien pour un échantillon homogénéisé et trempé et ayant subi deux essais dilatométriques, ce qui confirme les résultats obtenus par les analyses dilatométrique et calorimétrique.

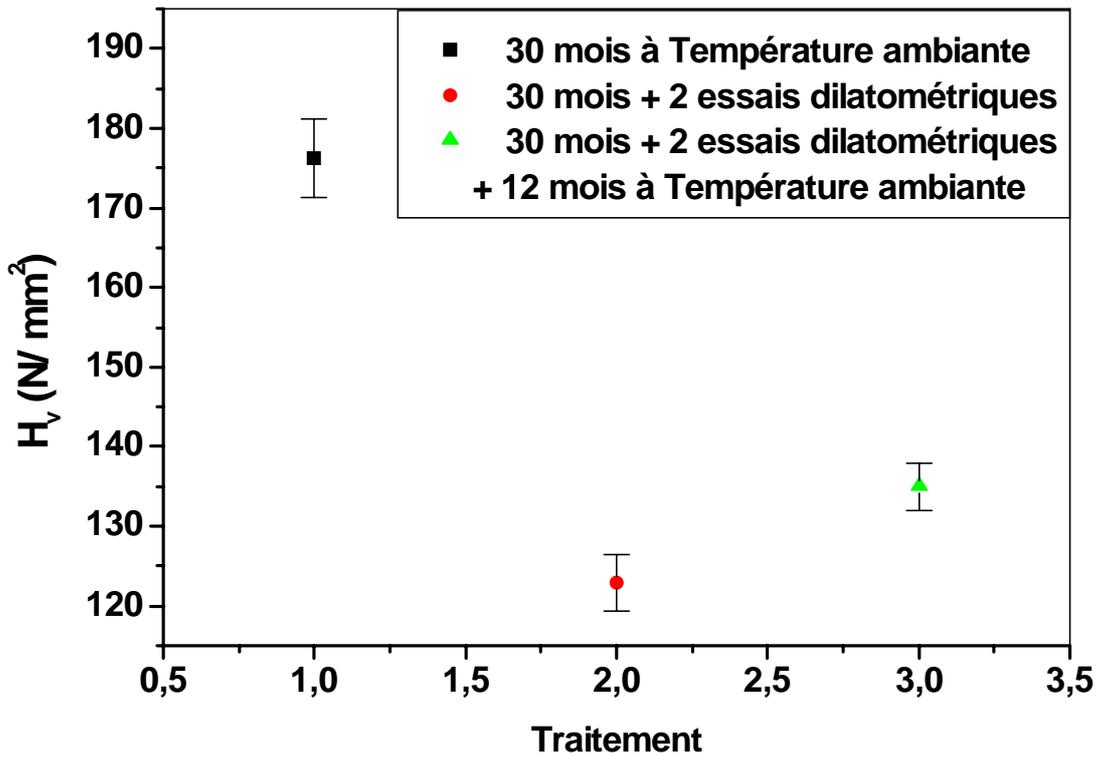


Fig. 43. Variation de la microdureté d'un alliage Al-12 % mass. Mg en fonction des différents traitements.

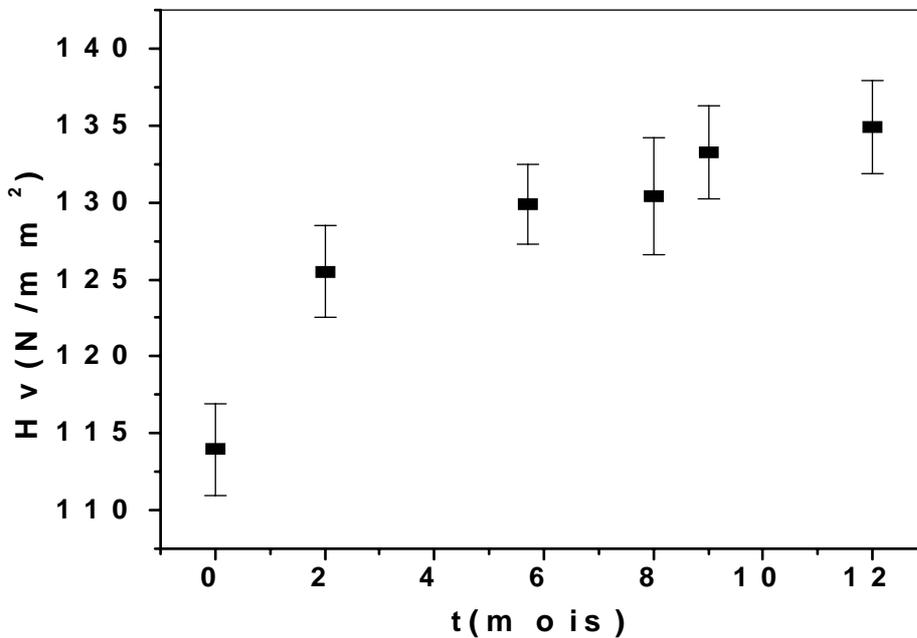
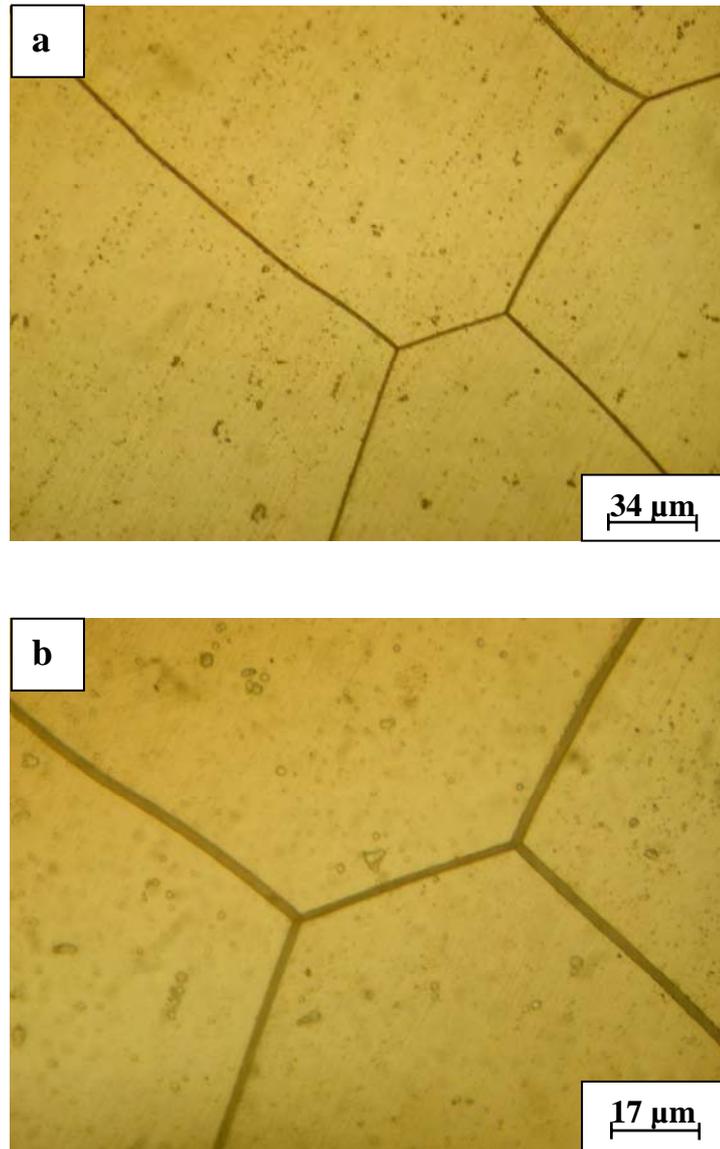


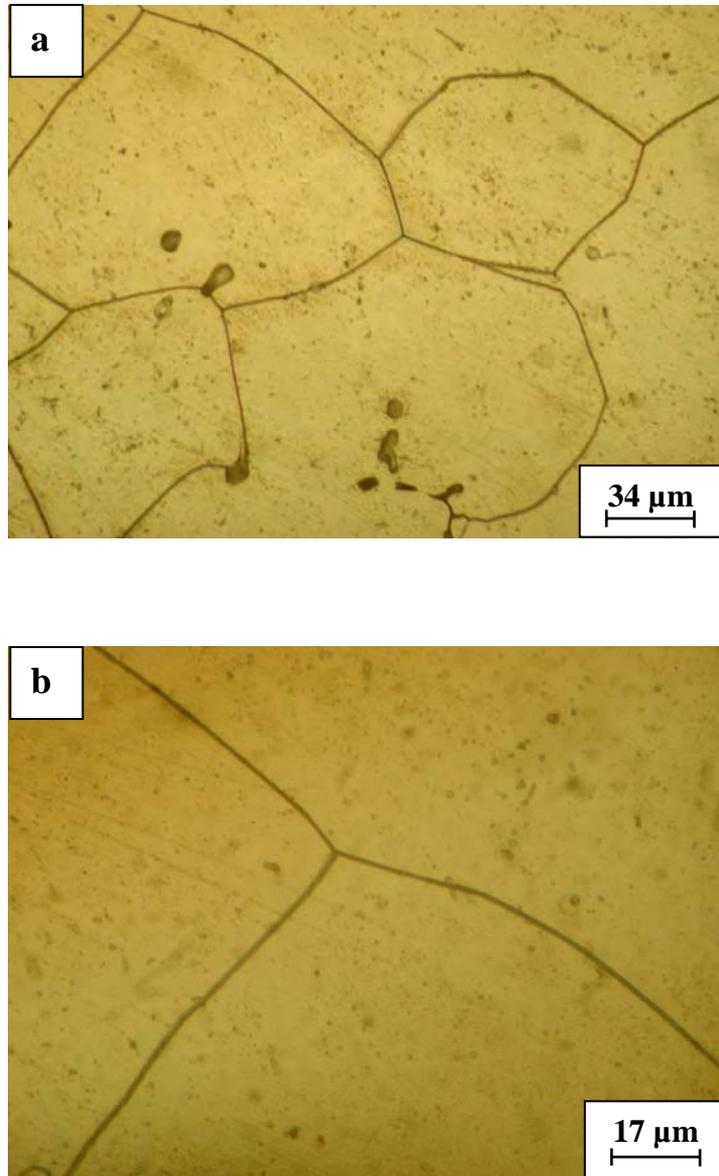
Fig. 44. Variation de la microdureté d'un alliage Al-12 % mass. Mg après deux essais dilatométriques en fonction des différentes durées de maintien.

### III- 1. 4. Etude métallographique

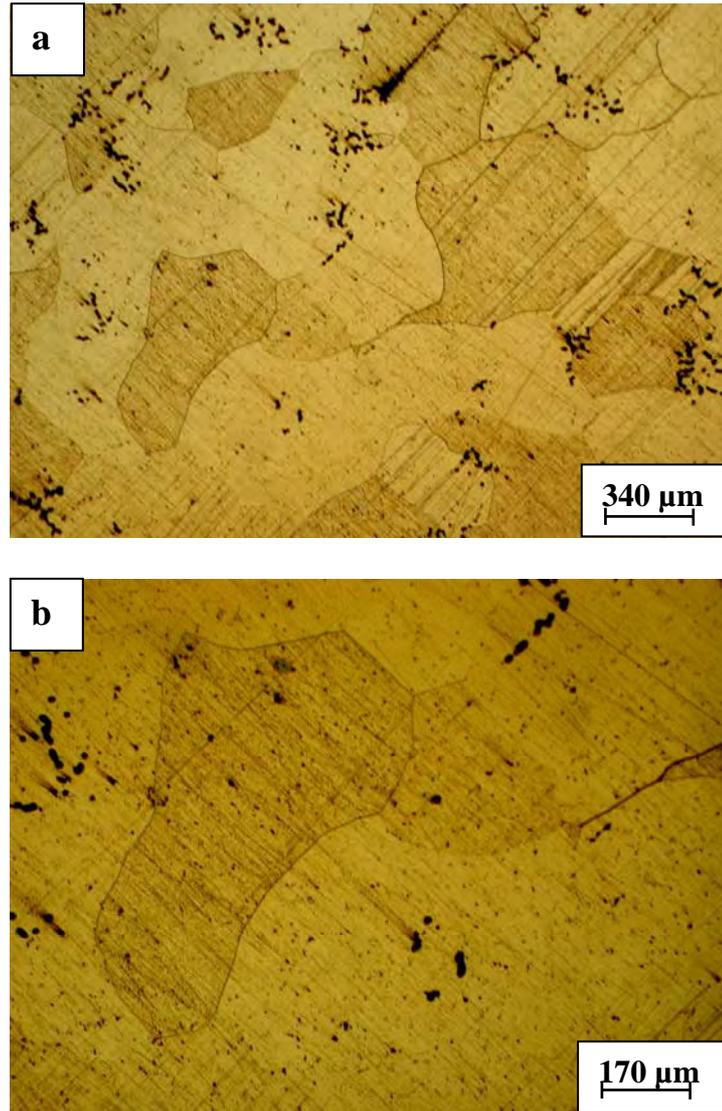
L'observation au microscope optique des échantillons homogénéisés, trempés et maintenus à la température ambiante (Figs. 45 et 46) montre que la microstructure n'a pas évolué. Le même résultat est obtenu pour les échantillons homogénéisés, trempés et puis maintenus au congélateur (Fig. 47).



*Fig. 45. Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C et trempé (a et b).*



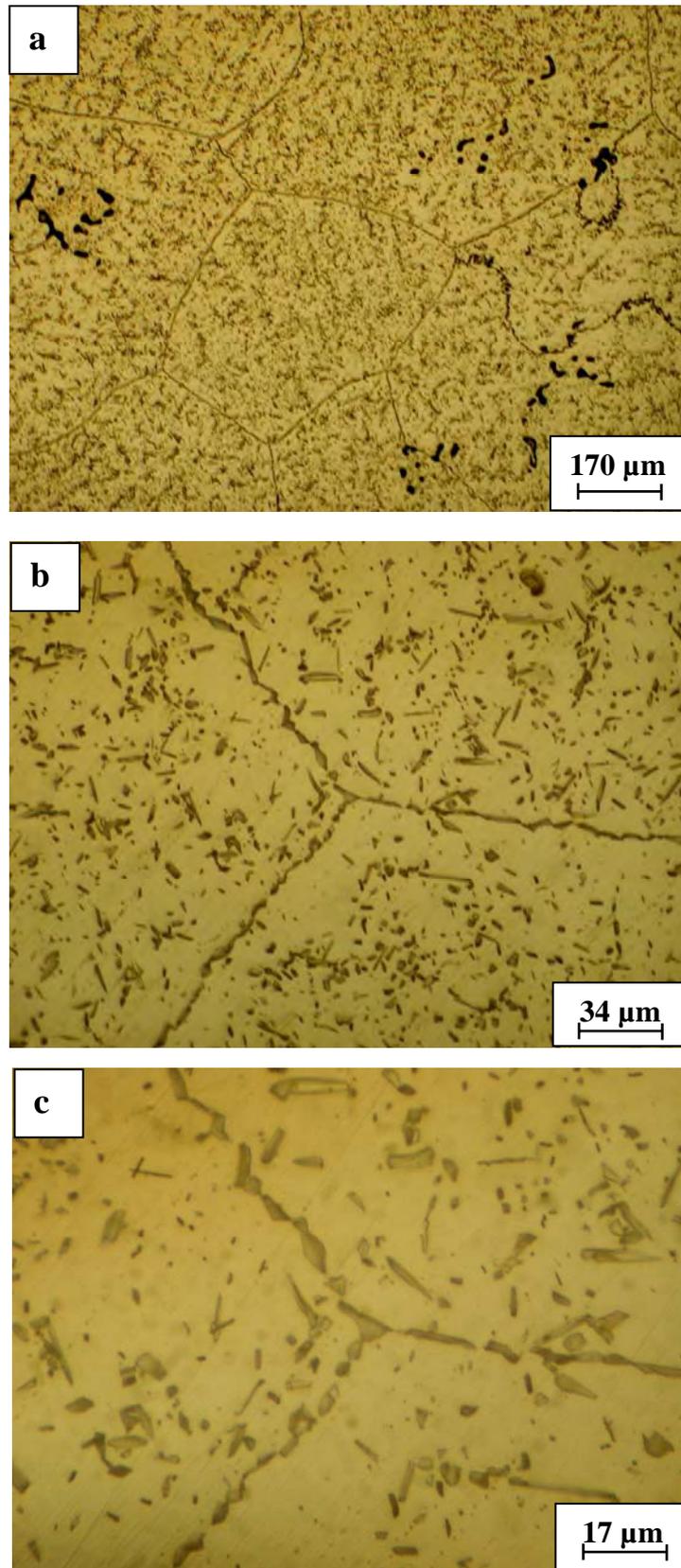
**Fig. 46.** *Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé et maintenu à température ambiante pendant 6 mois.*



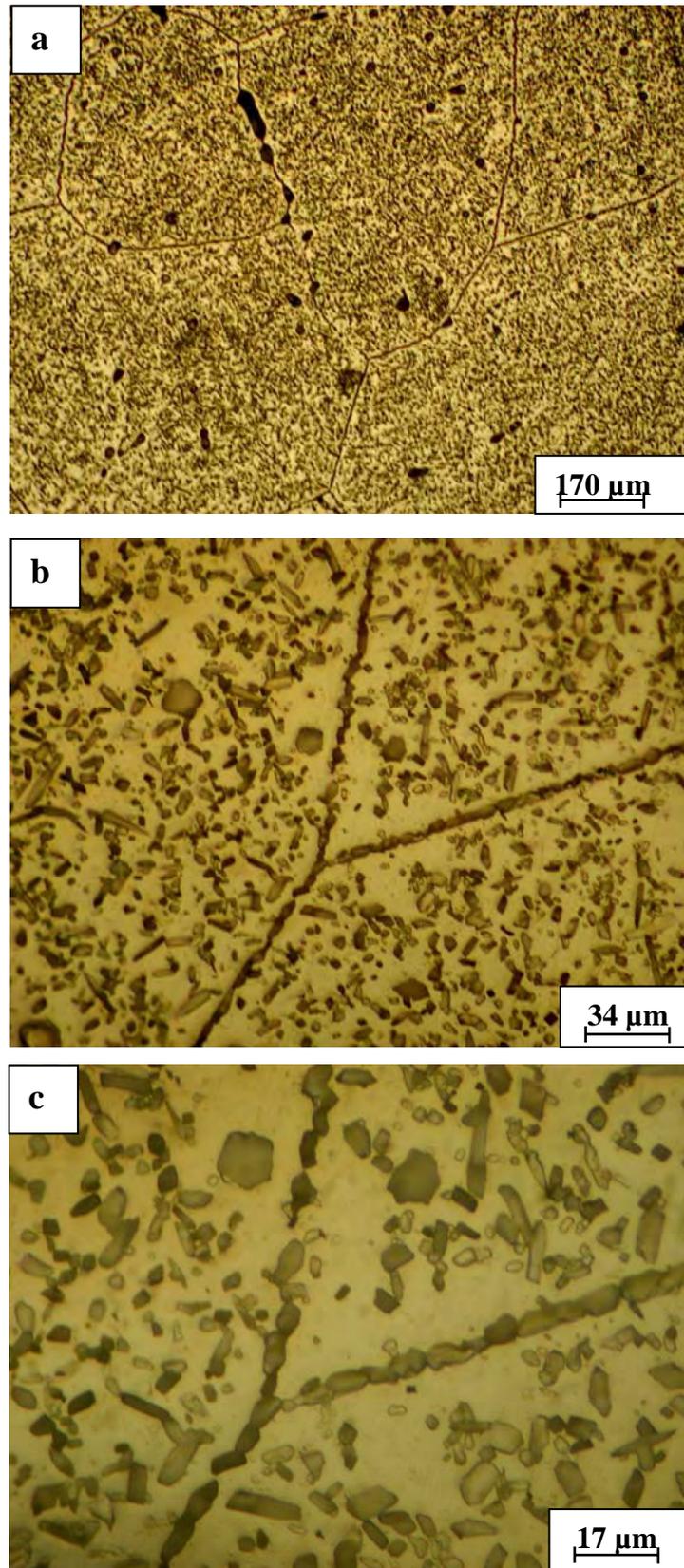
*Fig. 47. Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé et maintenu à -15 °C pendant 4 mois (a et b).*

Cependant on observe des précipités de la phase d'équilibre sous forme de bâtonnets et de globules après deux essais dilatométriques ou calorimétriques pour le même échantillon (Fig. 48).

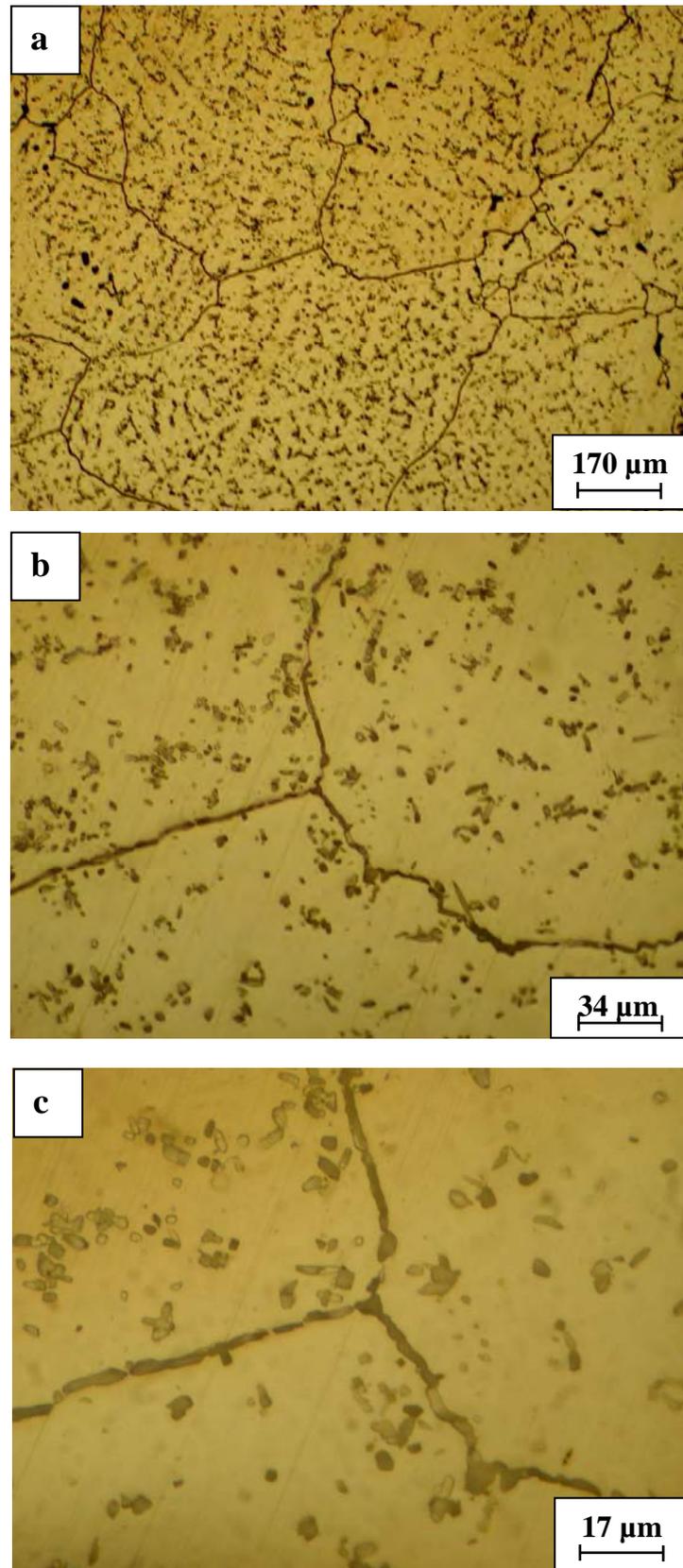
L'examen microstructurale imposé au même échantillon après un maintien de 23 mois à la température ambiante (Fig. 49), n'a pas révélé une différence notable concernant l'évolution de la microstructure avec le temps de vieillissement, mais après l'essai dilatométrique ou calorimétrique on remarque l'augmentation de la quantité des phases précipitées (Fig. 50). Les même observations ont été faites pour l'échantillon vieilli à - 15 °C (Fig. 51).



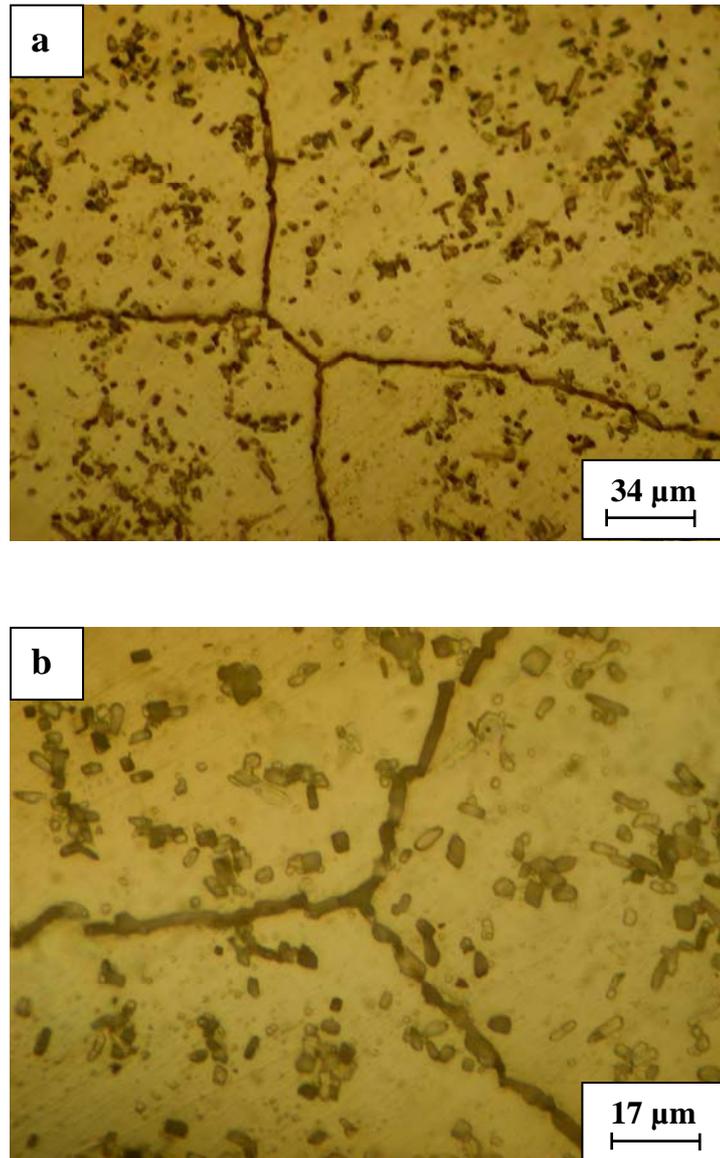
**Fig. 48.** Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé + 2 essais dilatométriques + 23 mois 25 °C (a-c).



*Fig. 49. Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé + 24 mois à 25 °C + 2 DSC + 20 mois à 25 °C +2 DSC (a-c).*



**Fig. 50.** Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé + 6 mois à -15 + 2 essais dilatométriques+12 mois à -15°C (a-c).



*Fig. 51. Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé + 6 mois à -15 °C + 2 DSC + 12 mois à -15 °C + 2 DSC (a et b).*

### **III- 1. 5. Résultats de la diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est le moyen le plus puissant pour mettre en évidence la formation des zones GP dans divers alliages à base d'aluminium, car ils sont très sensibles à toutes perturbations de la périodicité du réseau cristallin.

Le spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de l'alliage Al-12% mass. Mg homogénéisé 17h à 430°C et trempé est présenté dans la figure 52a. Les pics de diffraction de la solution solide sursaturée, nous ont permis de calculer le paramètre du réseau de la solution solide sursaturée, correspondant à la mise en solution de 12% mass. Mg, en utilisant la relation de Bragg :  $2 d \sin\theta = n\lambda$  et le plus grand angle de diffraction  $2\theta = 113,84^\circ$  correspondant à la raie  $(420)_\alpha$ :  $a = 4,102 \text{ \AA}$  [121-122].

Le diffractogramme d'un échantillon de l'alliage Al- 12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé ayant subi deux essais dilatométriques et mûri 15 mois à -15 °C (Fig. 52b) présente toujours les pics de diffraction de la solution solide qui est moins sursaturée ( à cause de la précipitation de la phase  $\beta'$  et  $\beta$  au cours du refroidissement au dilatomètre) ; le paramètre du réseau calculé à partir de la raie  $(420)_\alpha$  correspondant à l'angle de diffraction  $2\theta = 114,46^\circ$  est  $a = 4,097 \text{ \AA}$ . Cette dernière valeur confirme une précipitation assez abondante.

Si l'échantillon est mûri à 25 °C (Fig. 53b) au lieu à -15 °C, nous trouvons les mêmes résultats que précédemment ( $a = 4,097 \text{ \AA}$ ), quelque soit le temps de maintien à 25 °C. Après les deux essais dilatométriques le paramètre du réseau reste inchangé.

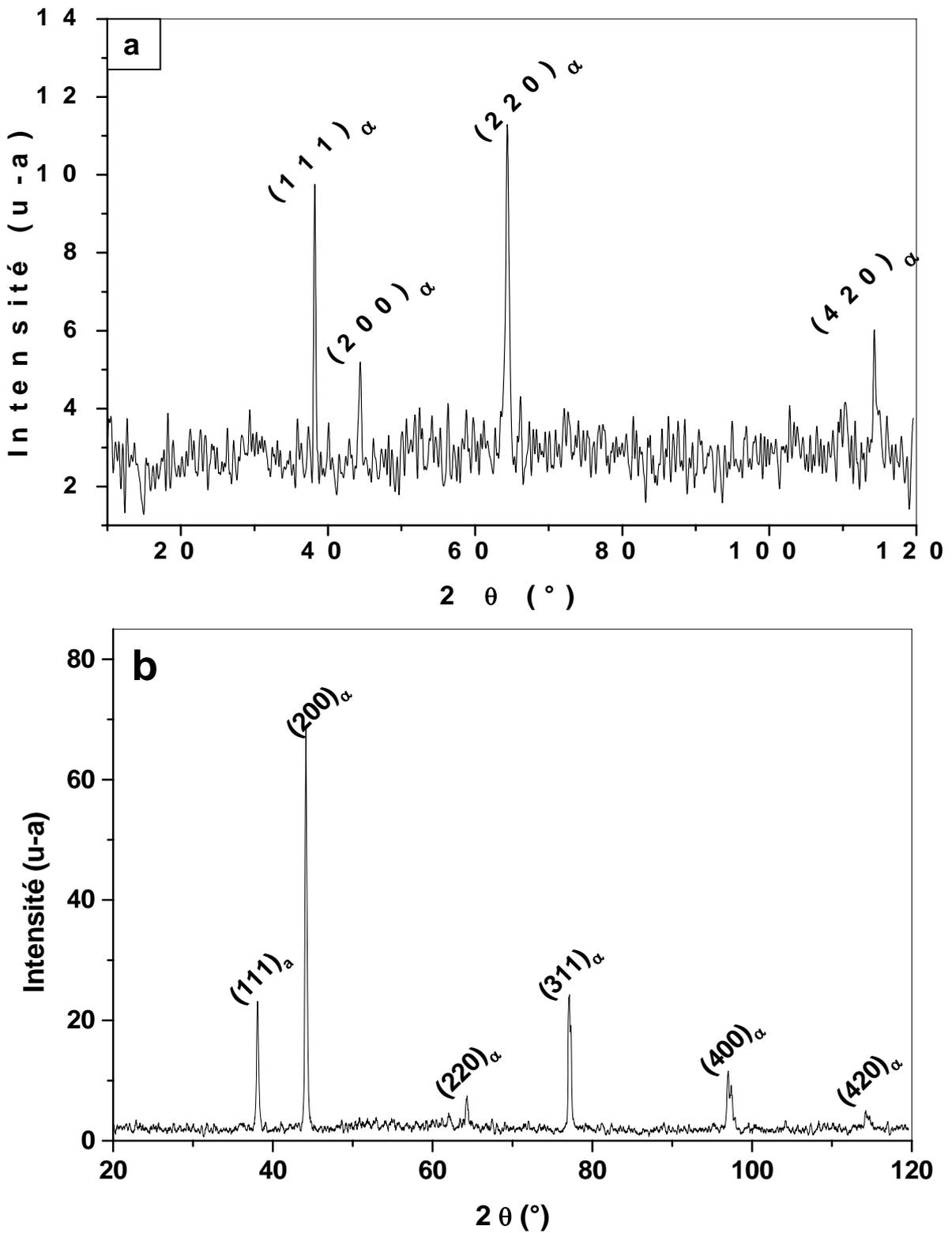


Fig. 52. Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé (a) et ayant subi deux essais dilatométriques ensuite mûri 15 mois à  $-15^{\circ}\text{C}$  (b).

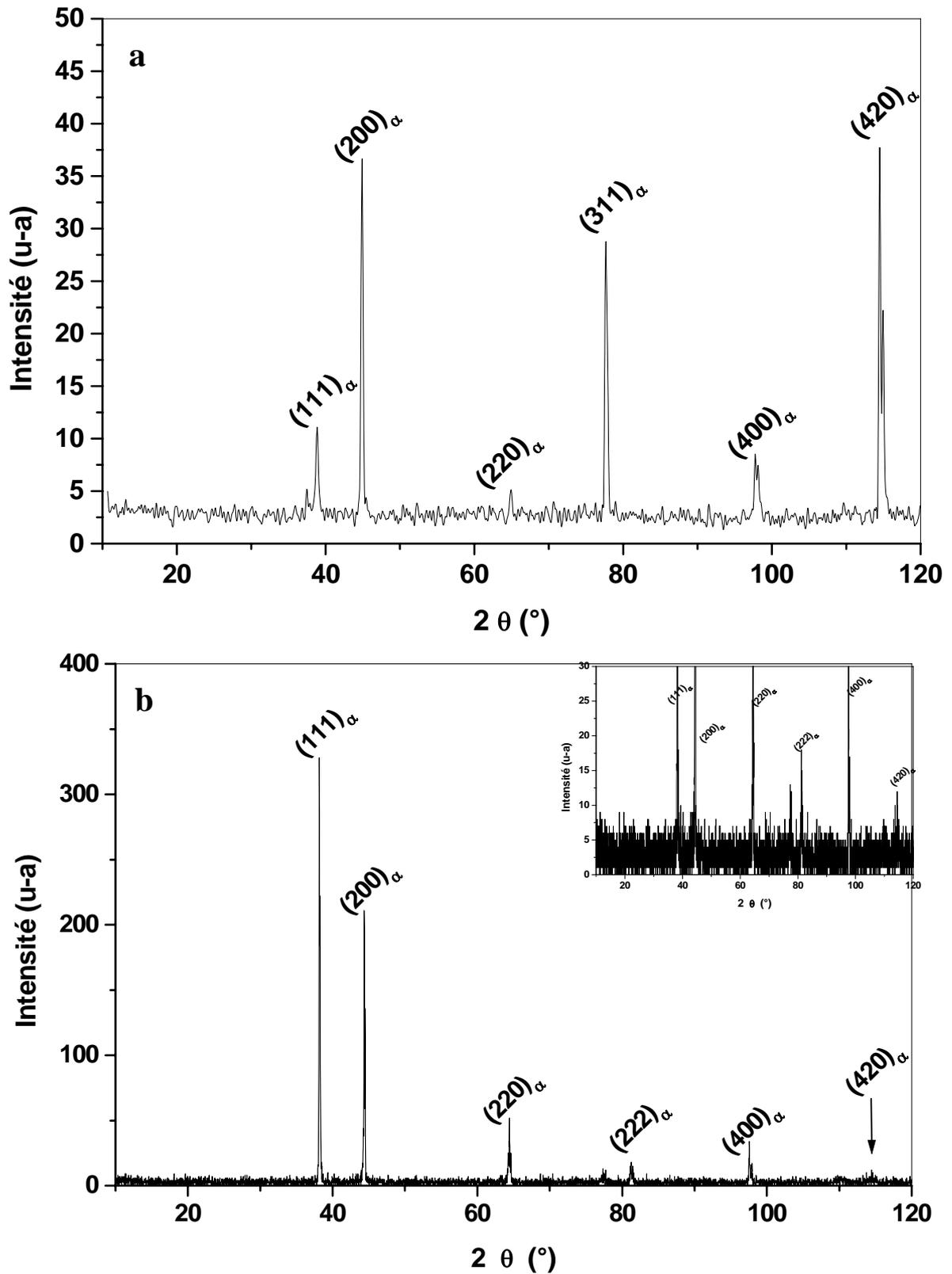
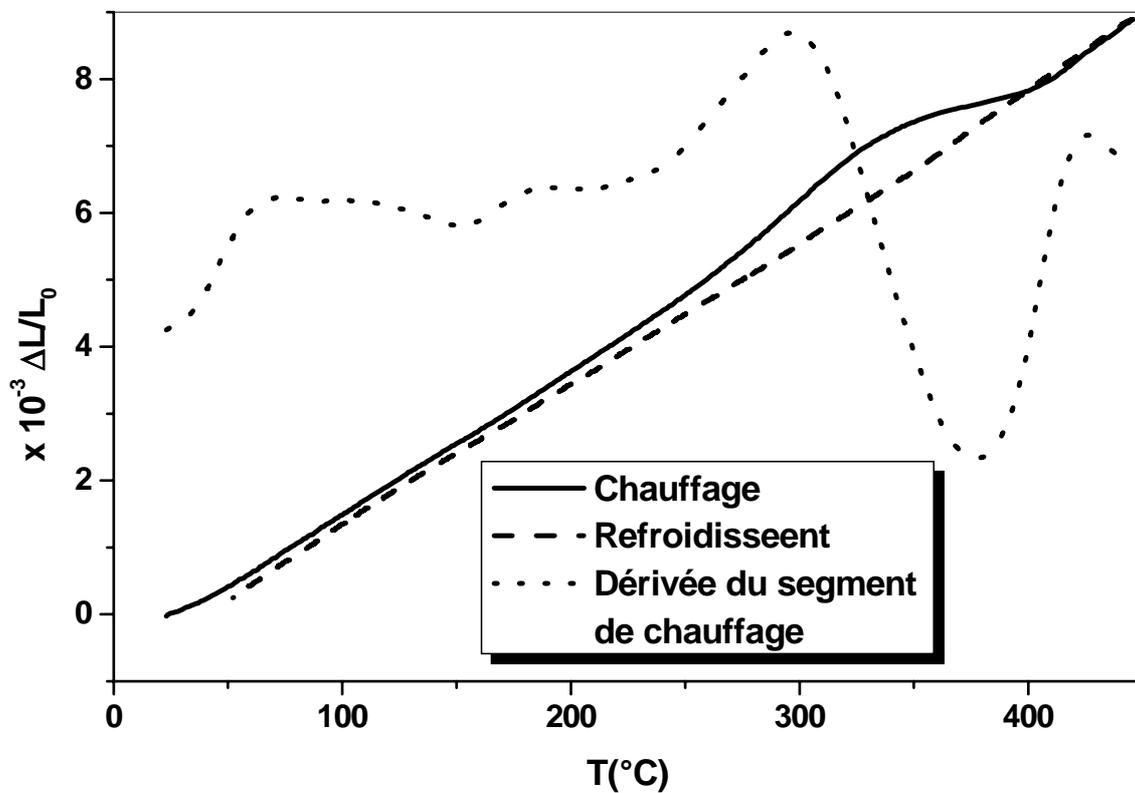


Fig. 53. Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et ayant subi deux essais dilatométriques, ensuite mûri 28 mois à  $-15^\circ\text{C}$  (a) et 15 mois à  $25^\circ\text{C}$ .

### III- 2. Formation des zones Guinier-Preston (GP) après la formation de la phase semi cohérente métastable $\beta'$

#### III- 2. 1. Résultats de l'analyse dilatométrique

Les courbes dilatométriques de l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli à 150 °C présentent des effets différents de ceux des échantillons trempés. En effet, au cours du chauffage de 20 à 430 °C avec une vitesse de 2 °C/min, de l'échantillon trempé et vieilli 5 h à 150 °C, on observe la disparition du premier expansion dû à la dissolution des zones GP (Fig. 54) [123, 124].



*Fig. 54. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli 5 h à 150 °C.*

Un vieillissement pendant 6 mois à la température ambiante après le premier (5 h à 150 °C) (Fig. 55a) mène à la réapparition de l'expansion due à la dissolution des zones GP dans le même intervalle de température. La réalisation d'un deuxième essai dilatométrique juste après (Fig. 55b) montre la disparition de ce pic.

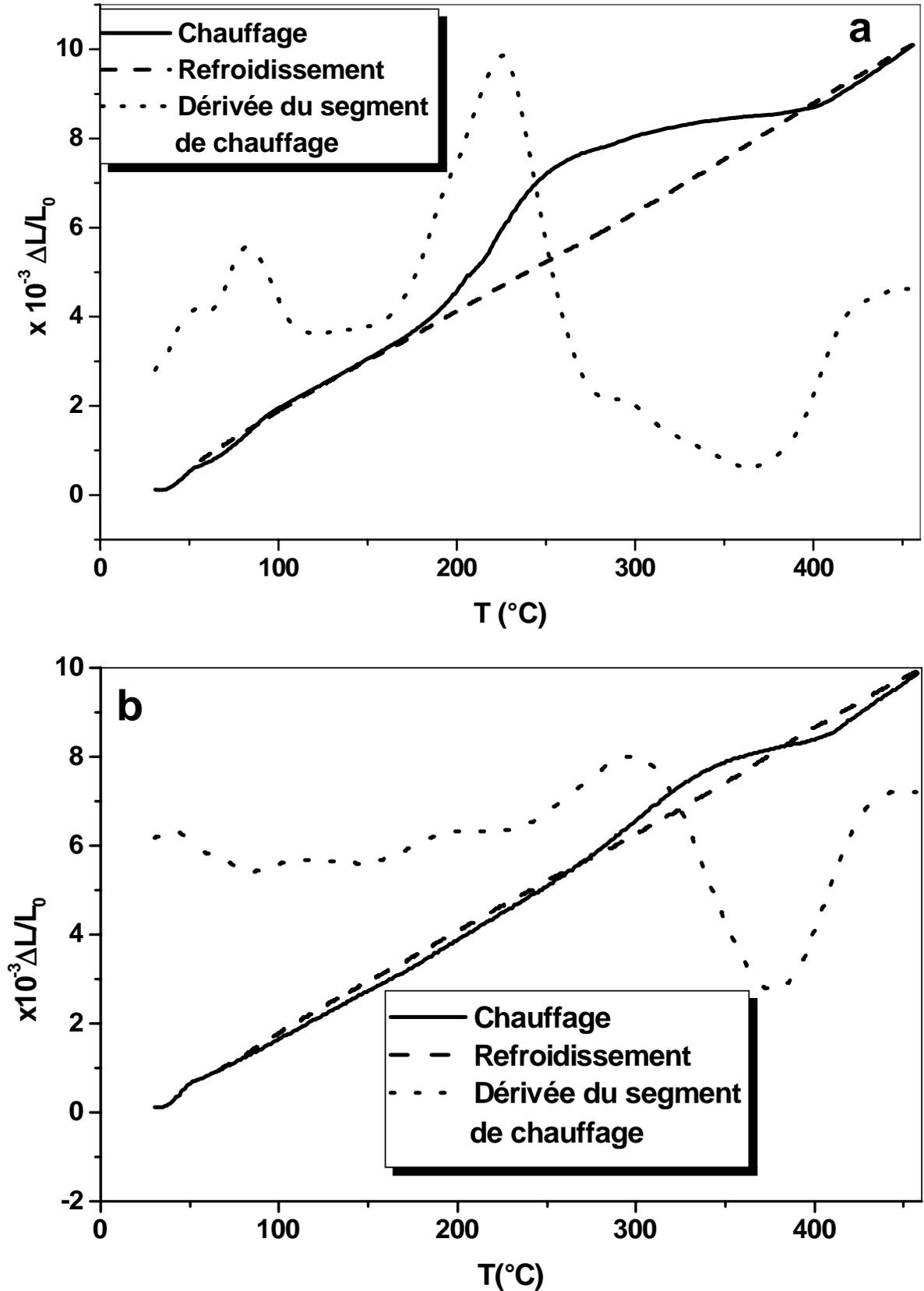
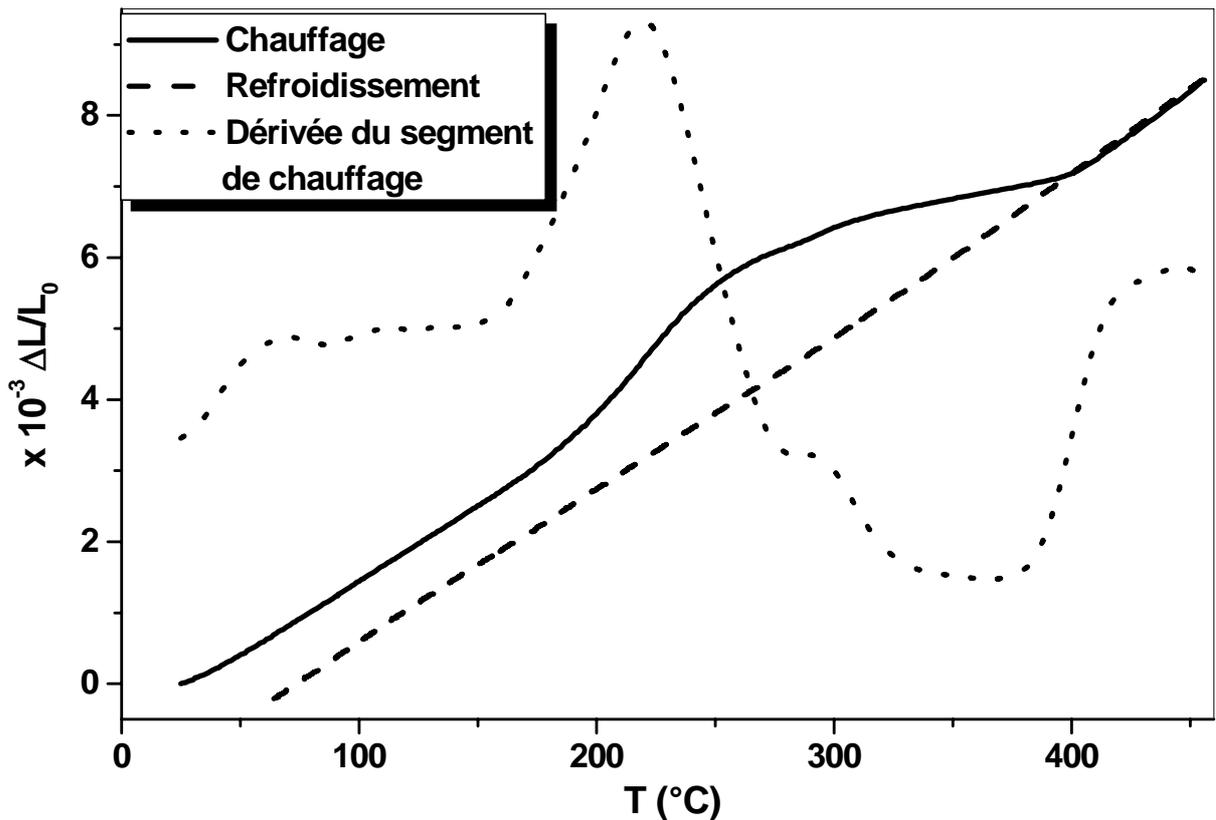


Fig. 55. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli 5 h à 150 °C ensuite mûri 6 mois à 25 °C : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

Sur la courbe dérivée du segment de chauffage d'un échantillon vieilli 10 h à 150 °C (Fig. 56) on observe une expansion avec deux pics, le premier est difficile à préciser et le deuxième est situé vers 220 °C, suivie d'une contraction avec deux minimums situés vers 290 et 360 °C respectivement. Cependant un mois de maintien à la température ambiante après le vieillissement à 150 °C (Fig. 57a) montre la réapparition de l'expansion due à la dissolution des zones GP, ceci témoigne de leur formation durant ce maintien bien que les lacunes en sursaturation aient été annihilées lors de vieillissement isotherme à 150 °C.



*Fig. 56. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli 10 h à 150 °C.*

Les mêmes effets sont observés après un mûrissement de 6 mois à la température ambiante [125]. Cependant la première expansion devient plus importante dans l'intervalle [60-110 °C] et les deuxièmes essais effectués juste à la fin des premiers, montrent la disparition de l'expansion liée à la dissolution de ces zones GP (Fig. 57 b et c).

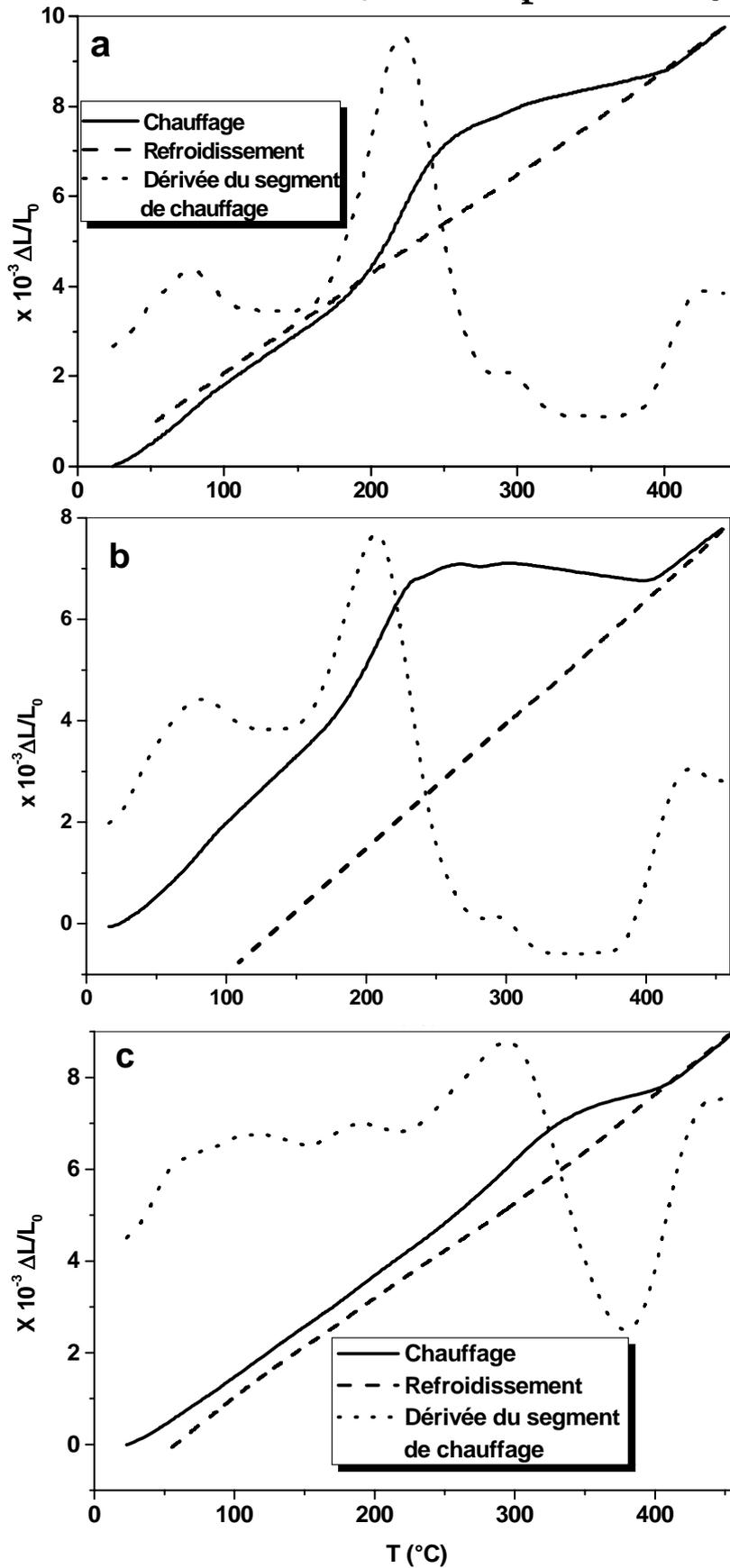
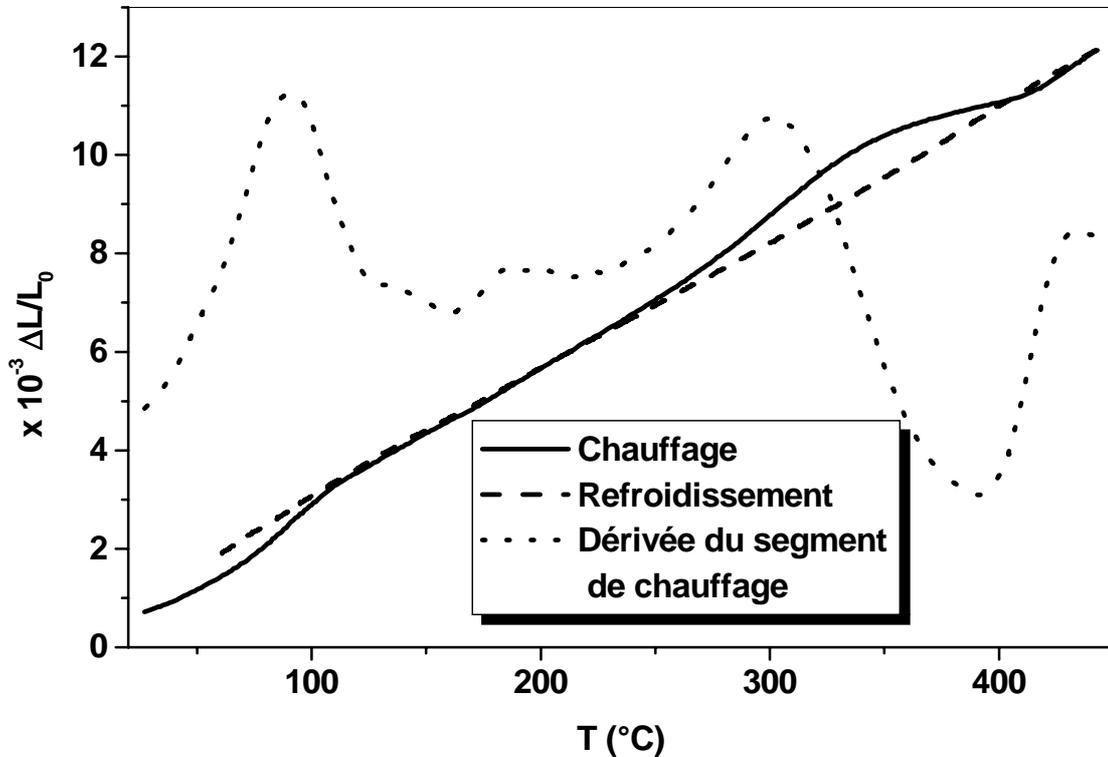


Fig. 57. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 10h à 150 °C ensuite maintenu à 25 °C pendant (a) 1 mois et 6 mois : 1<sup>er</sup> cycle (b) et 2<sup>ème</sup> cycle (c).

Un troisième cycle réalisé après 47 mois de mûrissement à cette température montre la réapparition de l'expansion due à la dissolution des zones GP (Fig. 58) ; ceci confirme leur formation de nouveau durant ce deuxième maintien.



**Fig. 58.** Courbe de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 10h à 150 °C ensuite maintenu 6 mois à 25 °C+2 essais dilatométriques+ 47 mois à 25 °C.

Sur la courbe dérivée du segment de chauffage d'un échantillon mûri 6 mois après un vieillissement de 24 h à 150 °C [126] (Fig. 59a) aucun changement n'est observé. Les mêmes remarques sont faites après 15 mois de mûrissement (Fig. 59b et c).

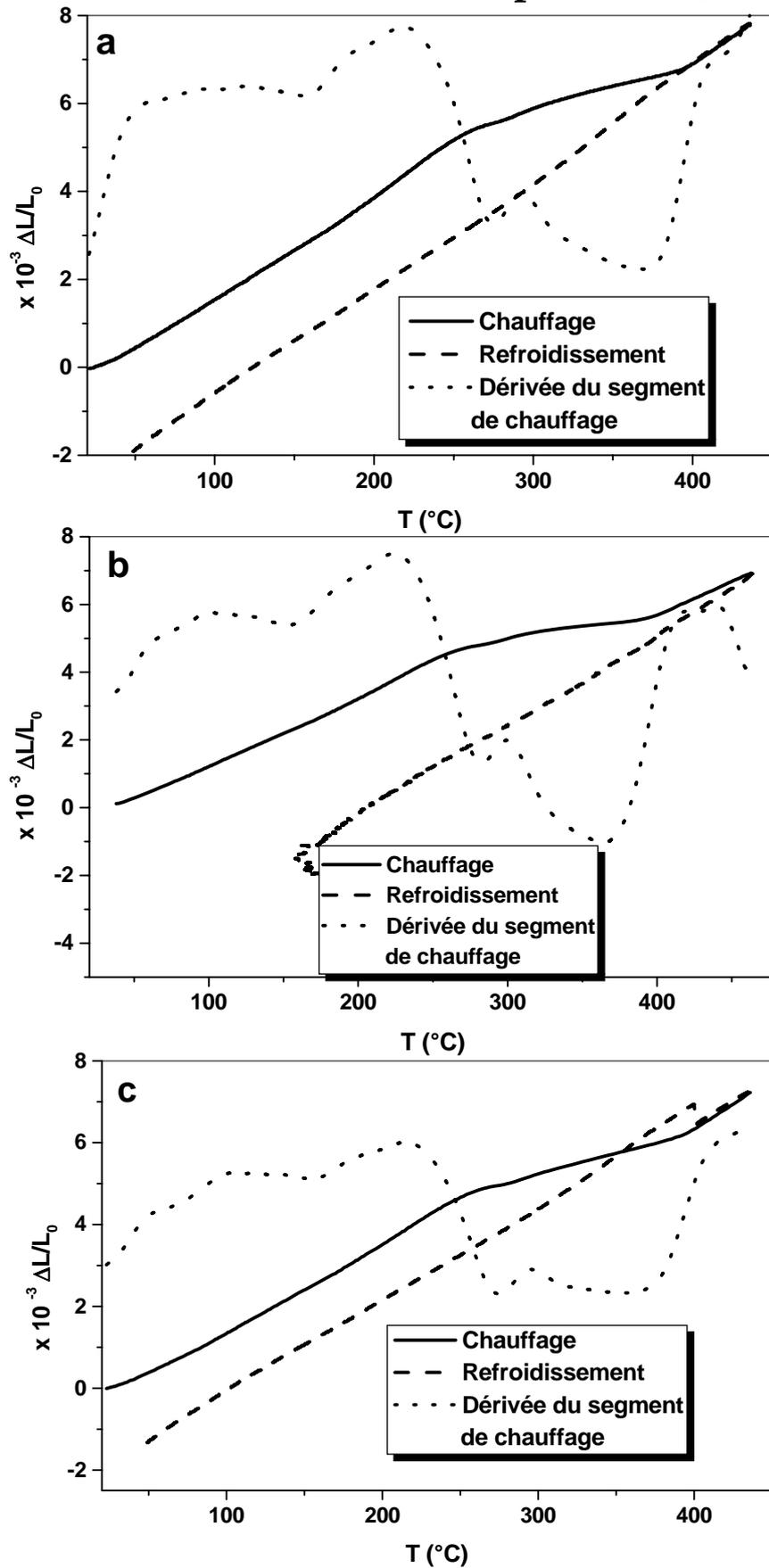
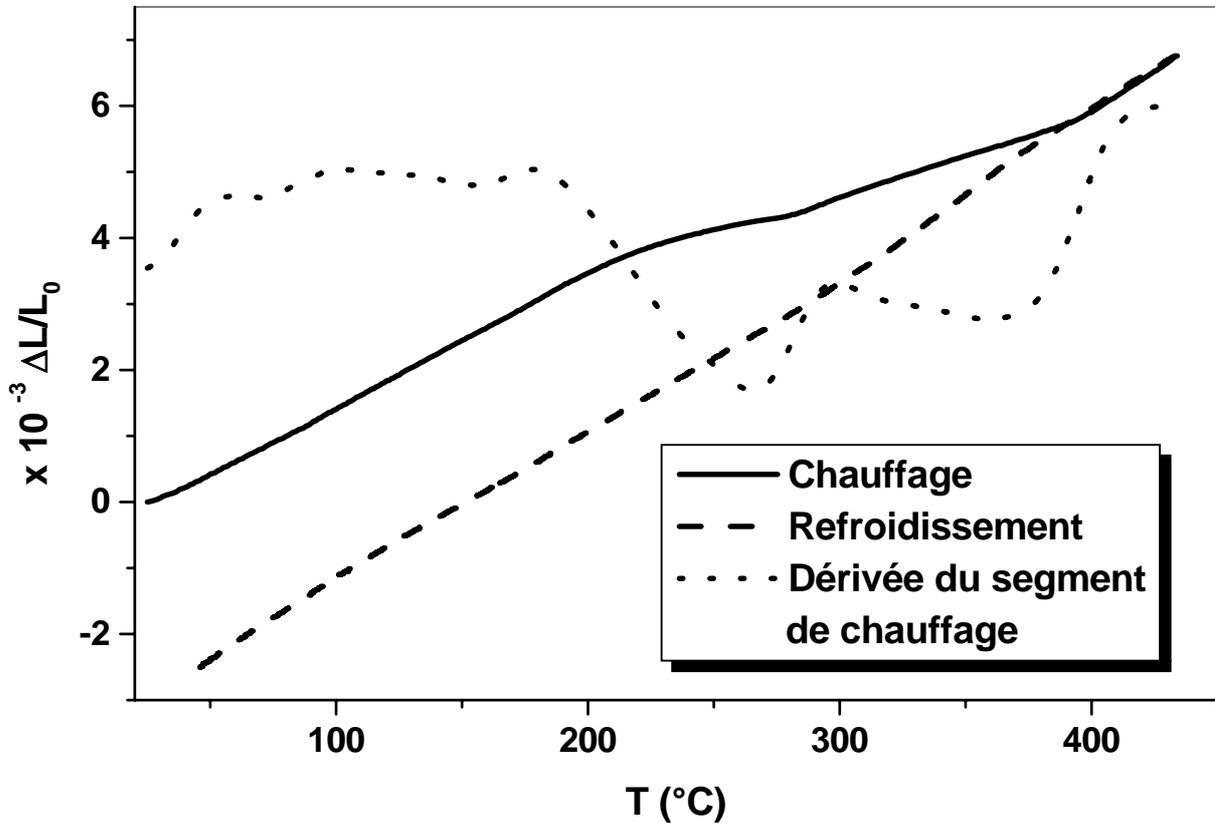


Fig. 59. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli (a) 24 h à 150 °C puis maintenu à 25 °C pendant (b) 6 mois et (c) 15 mois.

Pendant le vieillissement de 55 h à 150 °C (Fig. 60) on remarque sur la courbe dérivée du segment de chauffage la disparition de l'expansion due à la dissolution des zones GP, alors que la contraction devient plus importante avec deux minima. Les deux contractions sont en principe dues à la dissolution des phases  $\beta'$  et  $\beta$  [126, 127].



**Fig. 60.** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli 55 h à 150 °C.

Après un maintien de 3 ans (36 mois) à la température ambiante (Fig. 61), appliqué au même échantillon, aucune anomalie n'est observée sur la courbe dérivée du segment de chauffage.

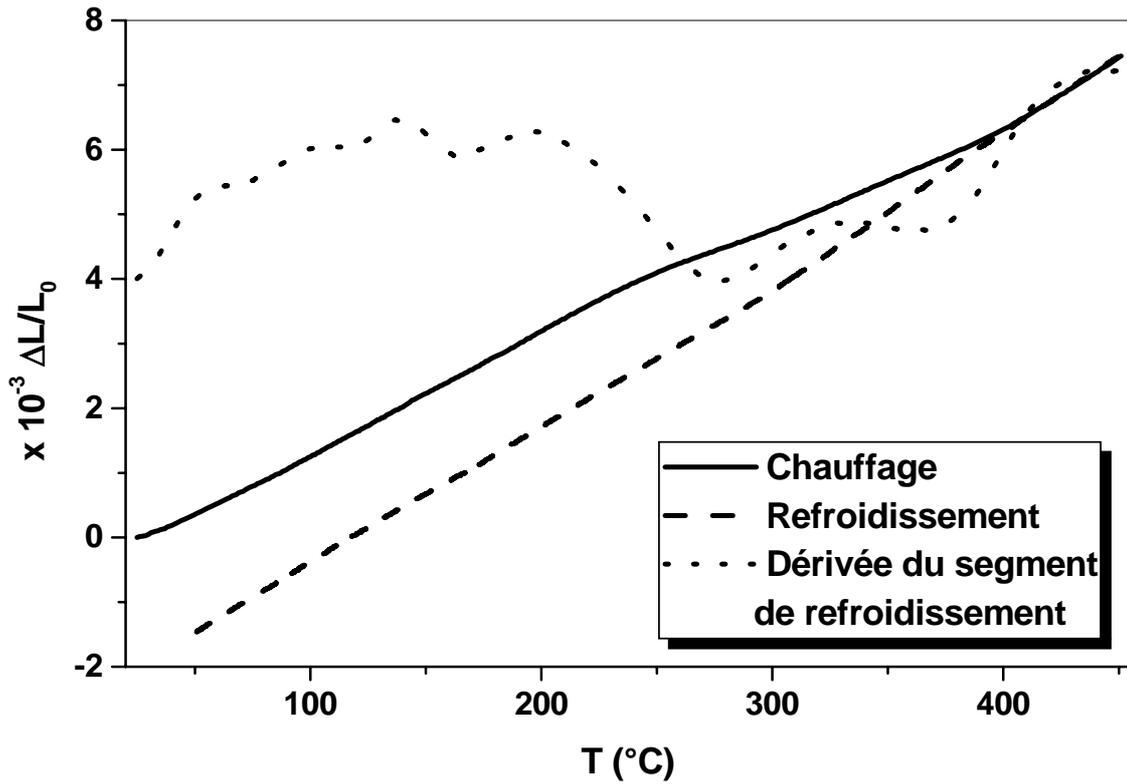


Fig. 61. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 55 h à 150 °C ensuite maintenu à 25 °C pendant 36 mois.

### III- 2. 2. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle

Les thermogrammes obtenus lors des essais en DSC des échantillons homogénéisés 17 heures à 430 °C, trempés et vieillis à 150 °C pendant 5h, 10 h, 24 h et 55h (Fig. 62) sont différents de ceux obtenus à l'état de trempe:

- ❖ l'absence du premier pic endothermique dû à la dissolution des zones GP,
- ❖ et le pic exothermique dédoublé devient un seul pic décalé vers les hautes températures pour les échantillons suffisamment vieillis à 150 °C.

Le mûrissement de 6 mois à la température ambiante, après un vieillissement de 5 h à 150 °C, donne trois pics : deux pics endothermiques et un pic exothermique. Le premier pic endothermique qui s'étend de 51 et 116 °C (Fig. 63a) est inattendu parce que les lacunes hors d'équilibre responsables de la formation des zones GP sont éliminées au cours de vieillissement isotherme à 150 °C, ce qui suggère que la dissolution de ces zones soit terminée durant le vieillissement de 5 h à 150 °C. Cependant, on observe la disparition de ce pic après le deuxième cycle de DSC réalisée juste après (Fig. 63b).

Après un vieillissement de 10 h à 150 °C (Fig. 64a) on remarque l'apparition de deux pics, l'un exothermique et l'autre endothermique. Le pic exothermique qui témoigne de la précipitation des deux phases  $\beta'$  et  $\beta$  est dédoublé, alors que le pic endothermique qui apparaît entre 316 et 412 °C, représentant la dissolution des précipités, est plus important à cause de la grande quantité des particules de phases  $\beta'$  et  $\beta$  formées pendant le vieillissement avant l'essai.

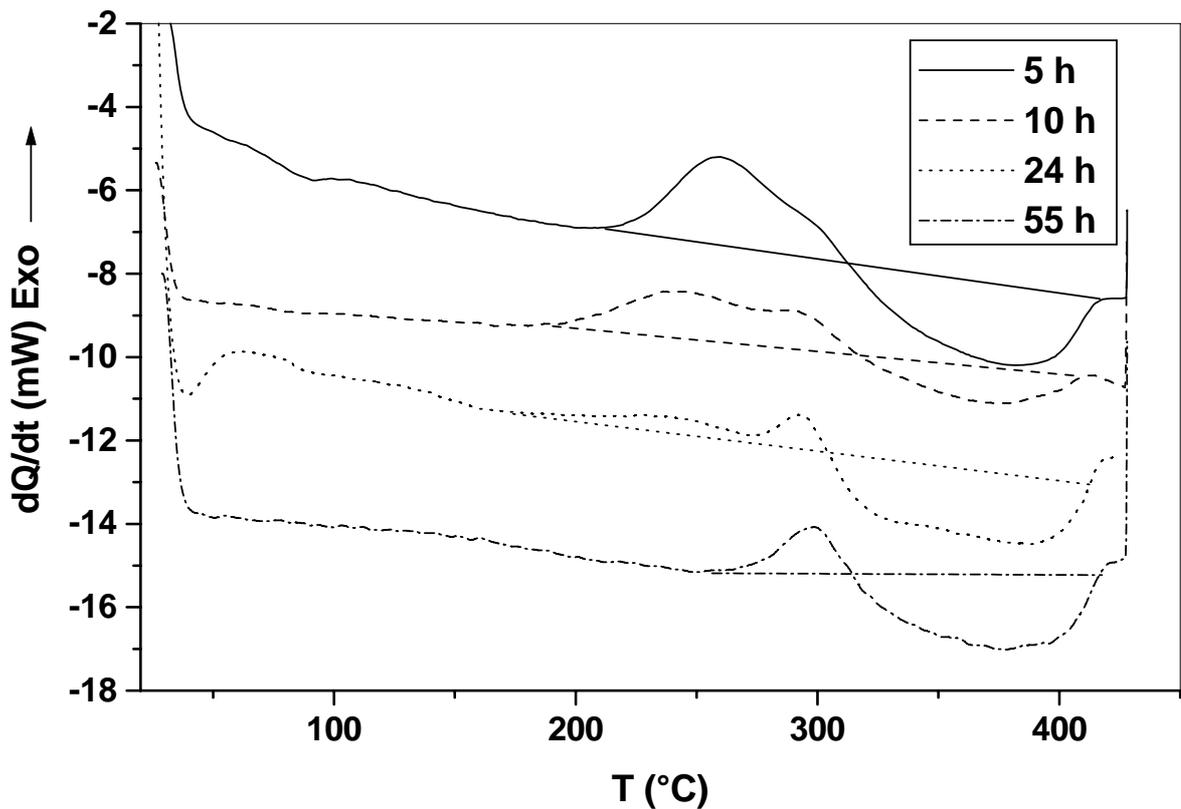
Sur la figure 64b, on présente la courbe DSC du même échantillon après un mûrissement d'un mois à la température ambiante ; on y observe :

- ❖ l'apparition d'un nouveau pic endothermique dans le domaine de température de dissolution des zones GP,
- ❖ un pic exothermique lié à la précipitation des particules des phases  $\beta'$  et  $\beta$ ,
- ❖ un deuxième pic endothermique lié à leur dissolution ( $\beta'$  et  $\beta$ ).

Un deuxième cycle réalisé juste après le premier (Fig. 64c) mène à la disparition du pic endothermique lié à la dissolution des zones GP. Cependant, on note la diminution de l'amplitude du pic exothermique, par contre l'amplitude du deuxième pic endothermique devient plus importante.

Les mêmes effets sont observés après un maintien de 6 mois à la température ambiante, d'un échantillon de l'alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 10 h à 150 °C (Fig. 65)

Au cours d'un troisième cycle thermique appliqué au même échantillon, vieilli 10 h à 150 °C et mûri 6 mois à 25 °C et ayant subi deux essais de DSC, après 47 mois de maintien à la température ambiante (Fig. 66), on retrouve sur la courbe de DSC le pic endothermique lié à la dissolution des zones GP entre 57 et 129 °C avec deux minima vers 89 et 107 °C. La forme de ce pic montre qu'il s'agit de la dissolution de deux zones différentes (GP I et éventuellement GP II) formées durant ce long maintien à cette température.



*Fig. 62. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli à 150 °C pendant 5h, 10h, 24h et 55h.*

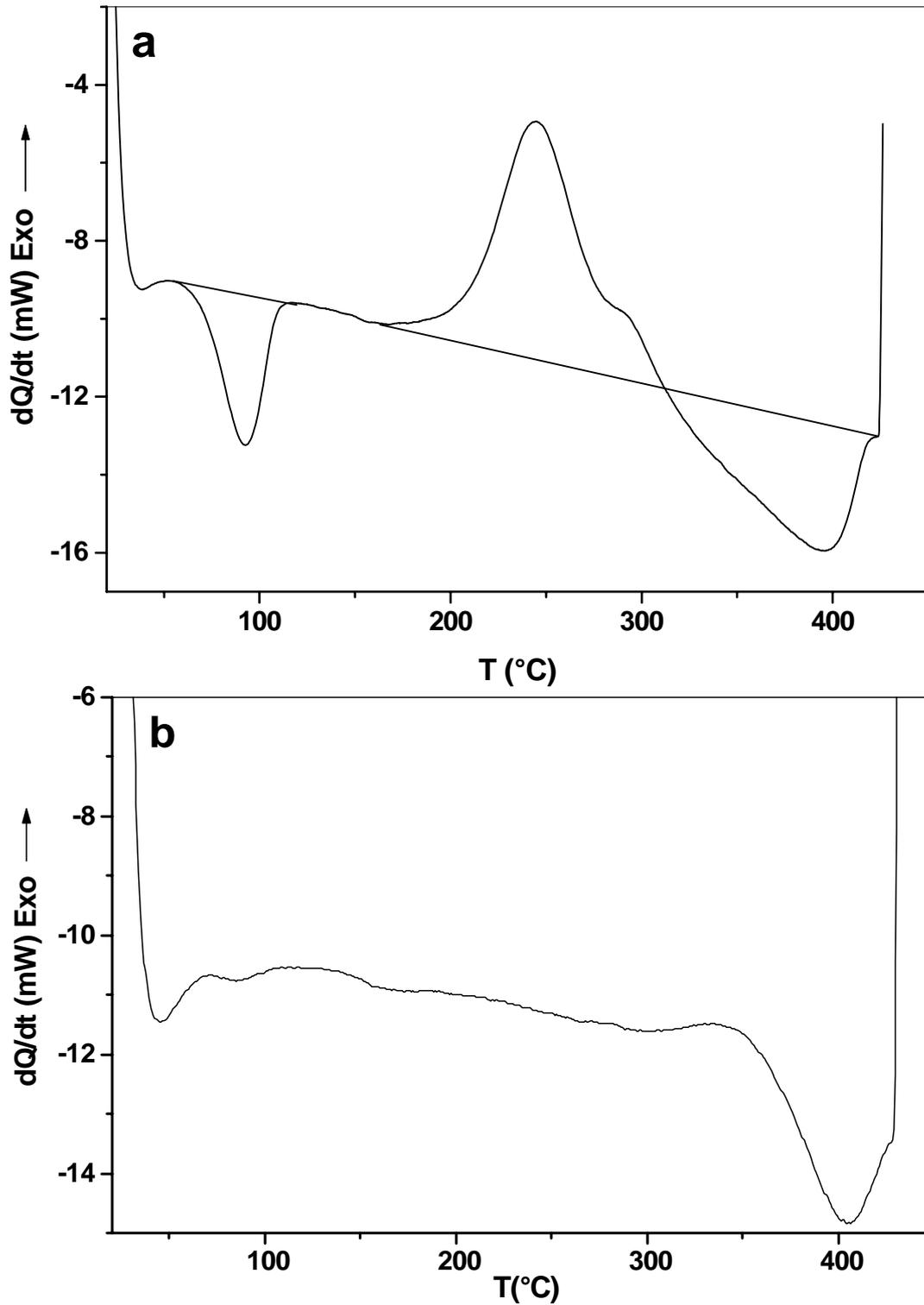


Fig. 63. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 5h à 150 °C ensuite 6 mois à 25 C : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

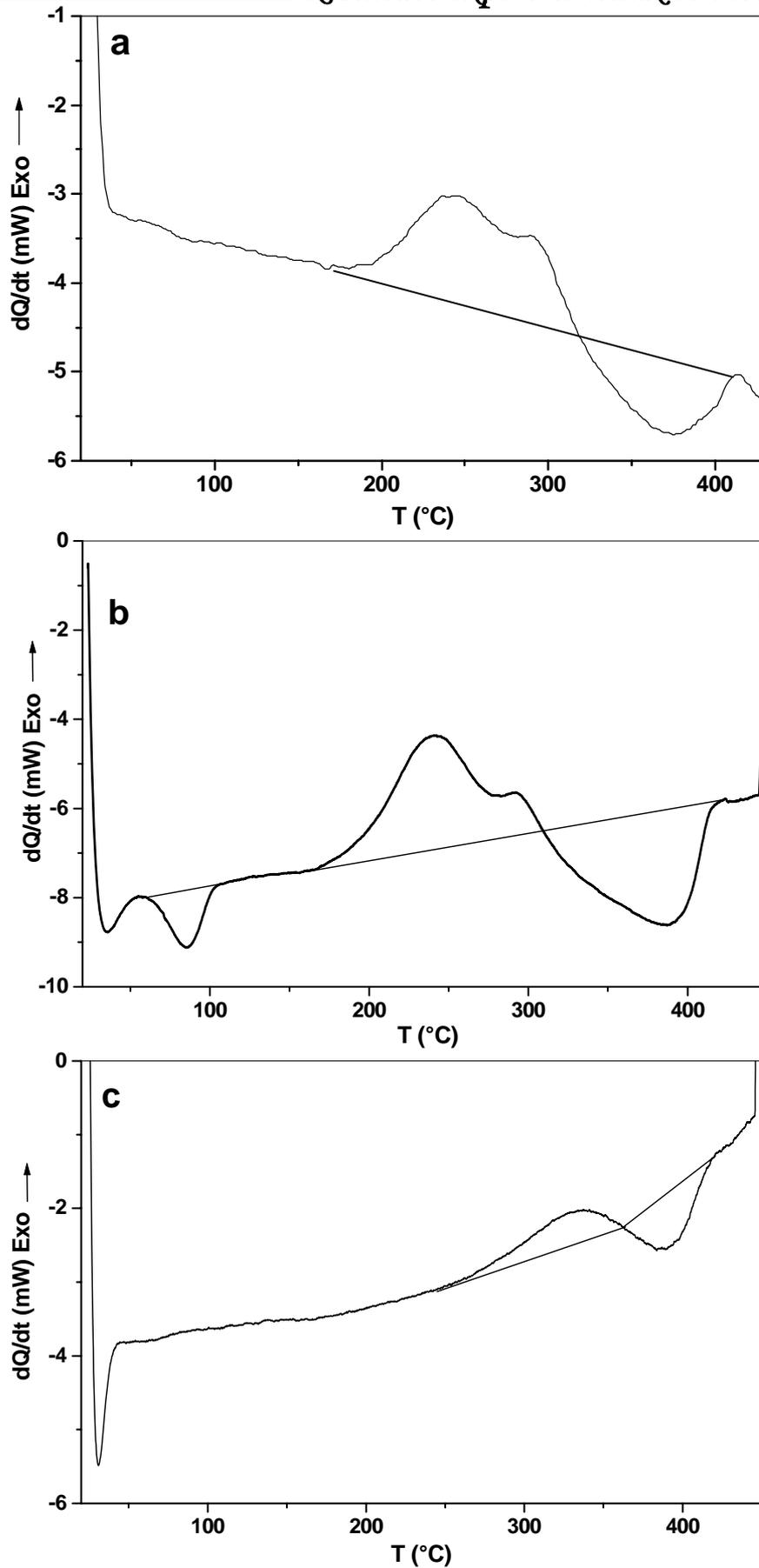


Fig. 64. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 10 h à 150 °C (a) ensuite mûri 1 mois à 25 C : 1<sup>er</sup> cycle (b) et 2<sup>ème</sup> cycle (c).

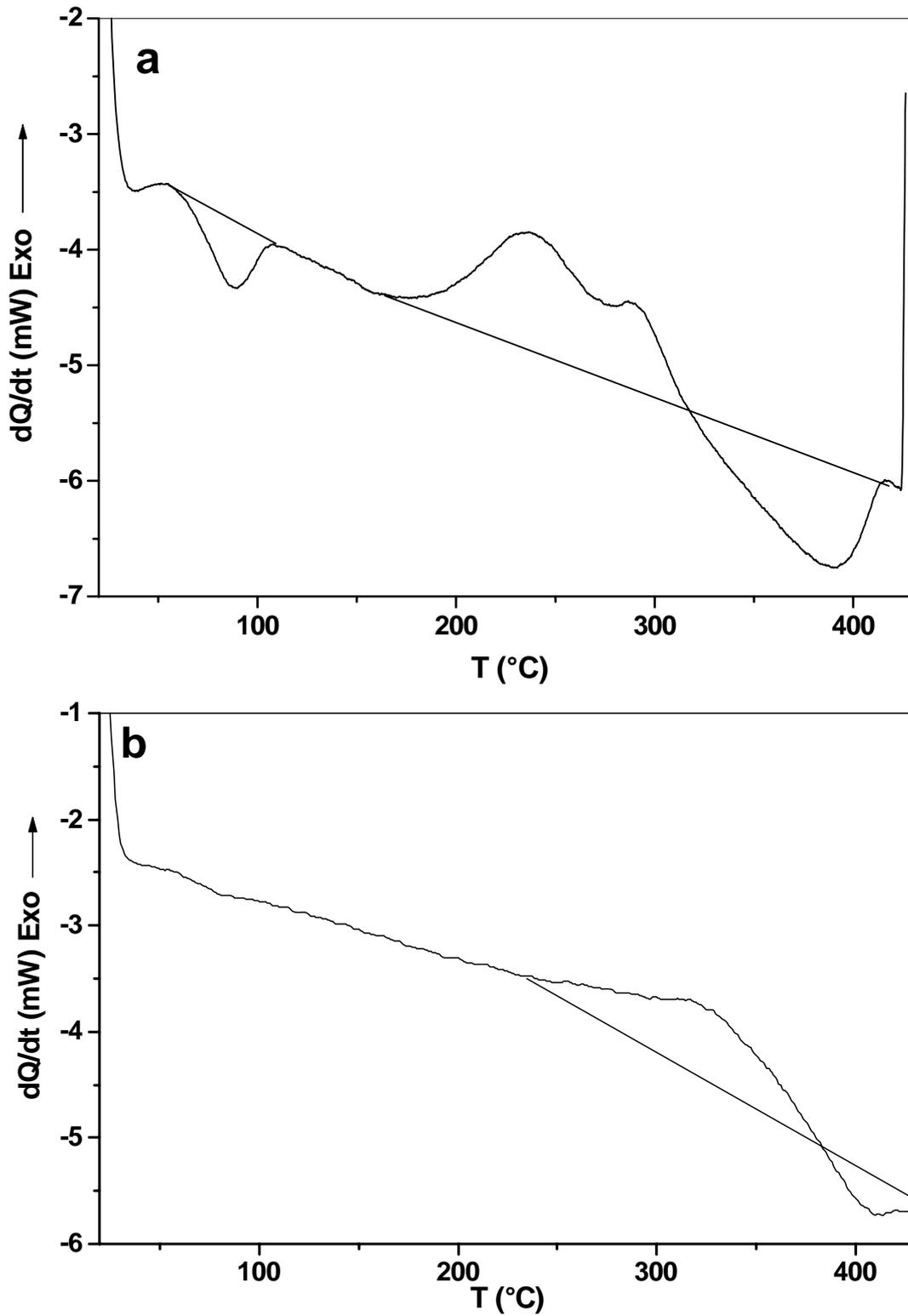
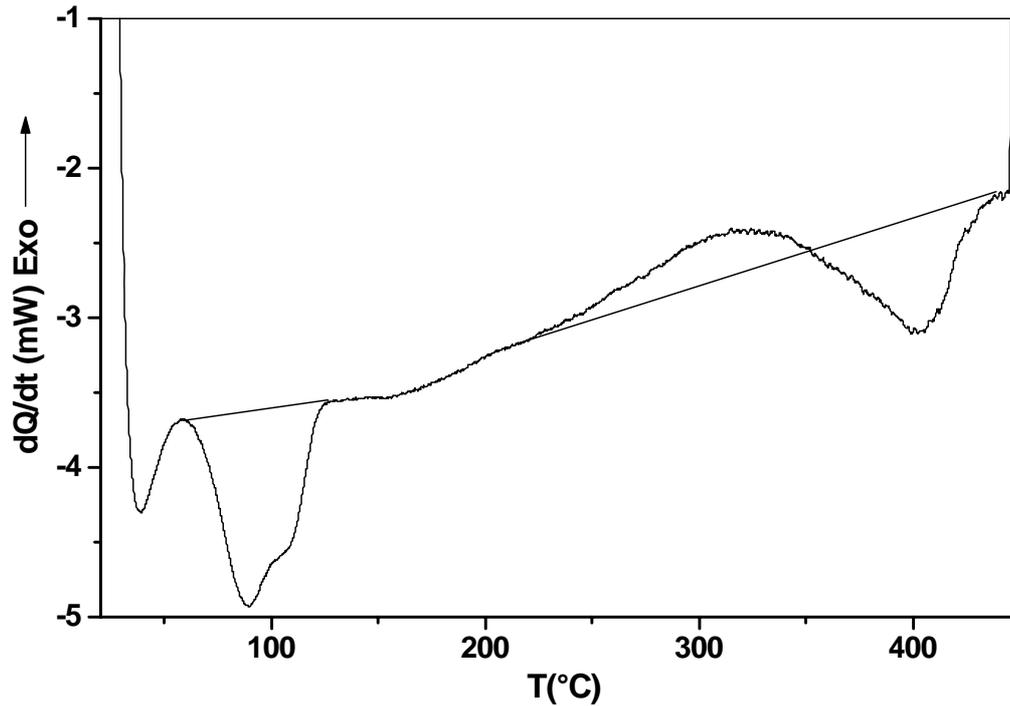


Fig. 65. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 10h à 150 °C ensuite mûri 6 mois à 25 C : 1<sup>er</sup> cycle (b) et 2<sup>ème</sup> cycle (c).



*Fig. 66. Courbe DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé, vieilli 10h à 150 °C et 6 mois à 25 C+ 2 essais DSC+ 47 mois à 25 °C.*

Si le temps de vieillissement à 150 °C est prolongé jusqu'à 24 heures (Fig. 67) on observe sur la courbe de DSC un épaulement dans le pic endothermique, qui est attribué à la dissolution des deux phases  $\beta'$  et  $\beta$  ; on observe aussi un pic exothermique dédoublé entre 170 et 303 °C.

La même allure des courbes de DSC est observée après un maintien de 4, 7 et 15 mois à la température ambiante (Fig. 68). Cependant un maintien de 36 mois à la température ambiante (Fig. 69a) mène à l'apparition d'un nouveau pic endothermique entre 58 et 130 °C lié à la dissolution des zones GP. Un deuxième cycle réalisé juste après (Fig. 69b) montre leur disparition.

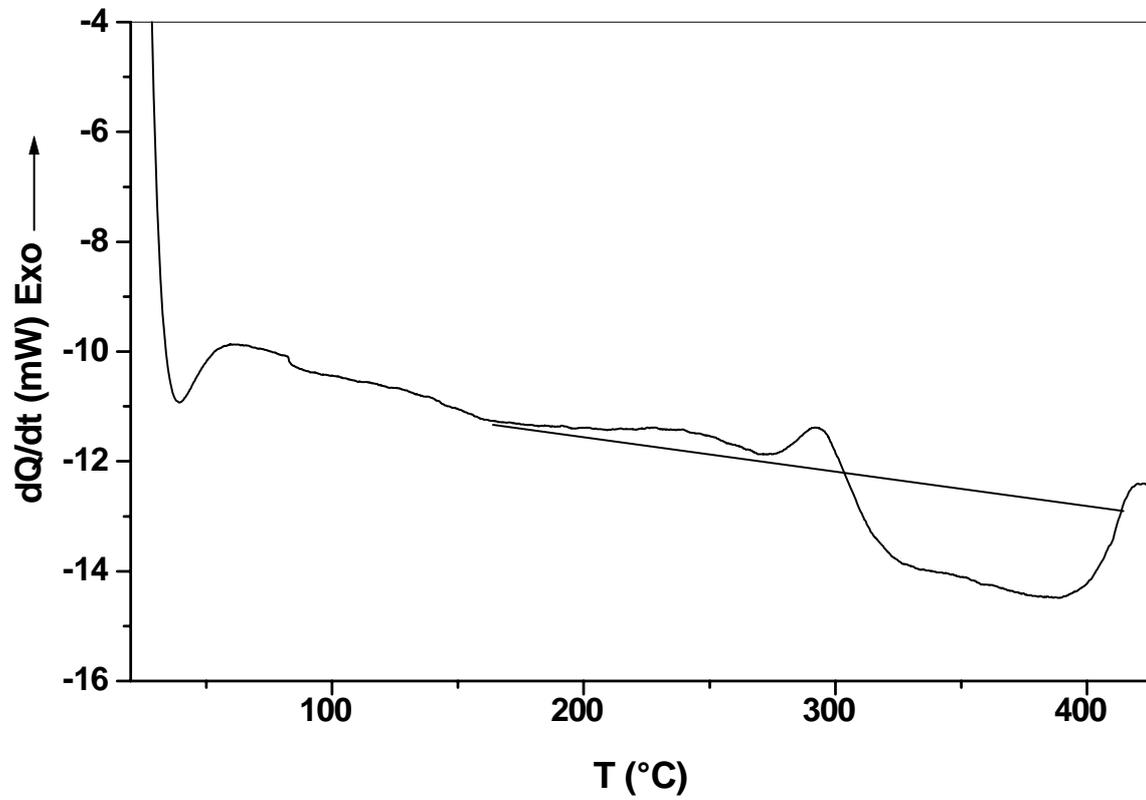


Fig. 67. Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 24 h à 150 °C.

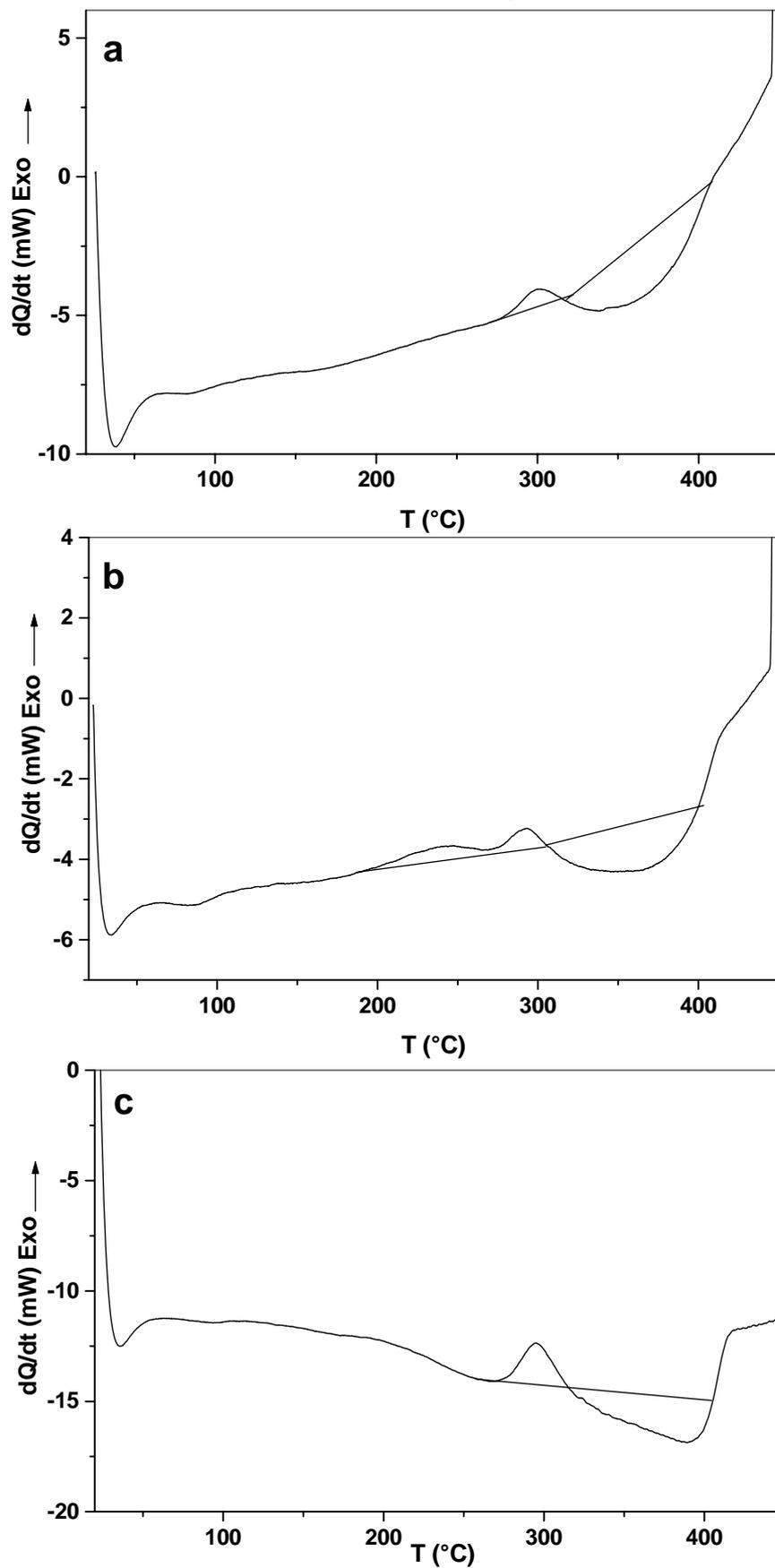


Fig. 68. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 10h à 150 °C ensuite à 25 °C pendant (a) 4 mois, (b) 7 mois et (c) 15 mois.

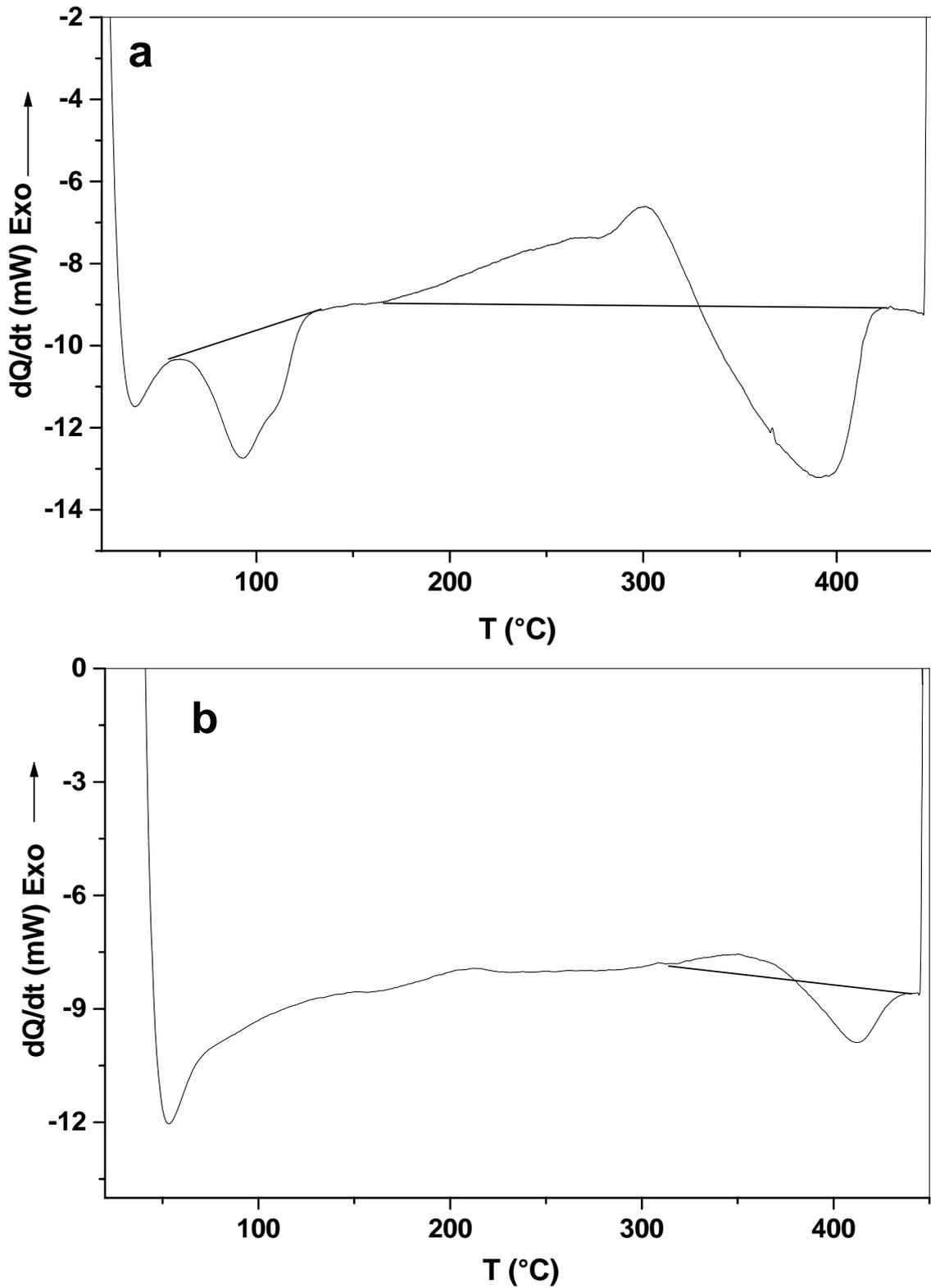
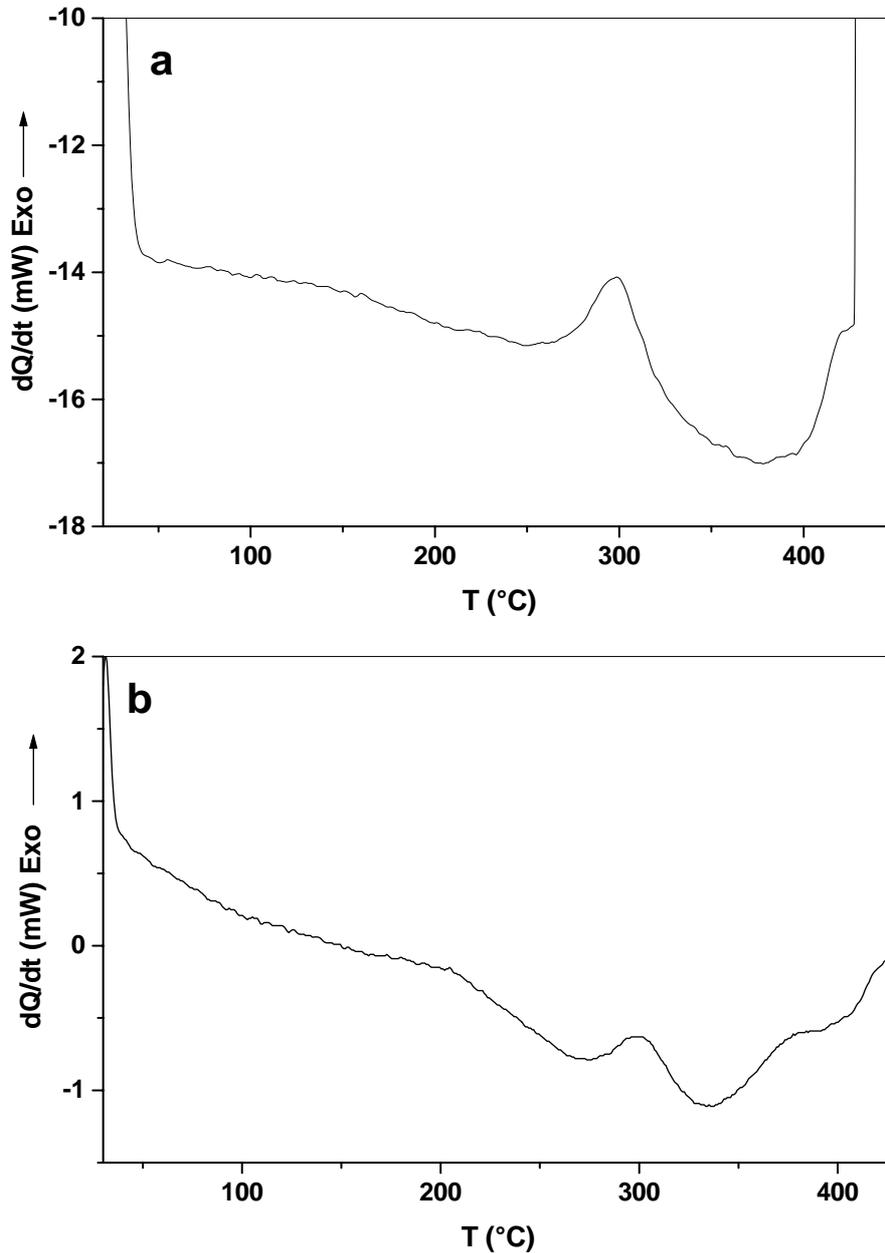


Fig. 69. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 24h à 150 °C ensuite 30 mois à 25 °C : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

Si le temps de vieillissement est prolongé jusqu'à 55h on obtient un seul pic exothermique ; par contre le premier pic a disparu, ce qui veut dire que toutes les particules de la phase intermédiaire  $\beta'$  sont déjà formées pendant le maintien à 150 °C (Fig. 70a). Ce pic exothermique est suivi d'un pic endothermique. La même allure de la courbe DSC est obtenue après 36 mois de maintien à la température ambiante (Fig. 70b)



**Fig. 70.** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 55h à 150 °C (a) ensuite 30 mois à 25 °C (b).

### **III- 2. 3. Etude métallographique**

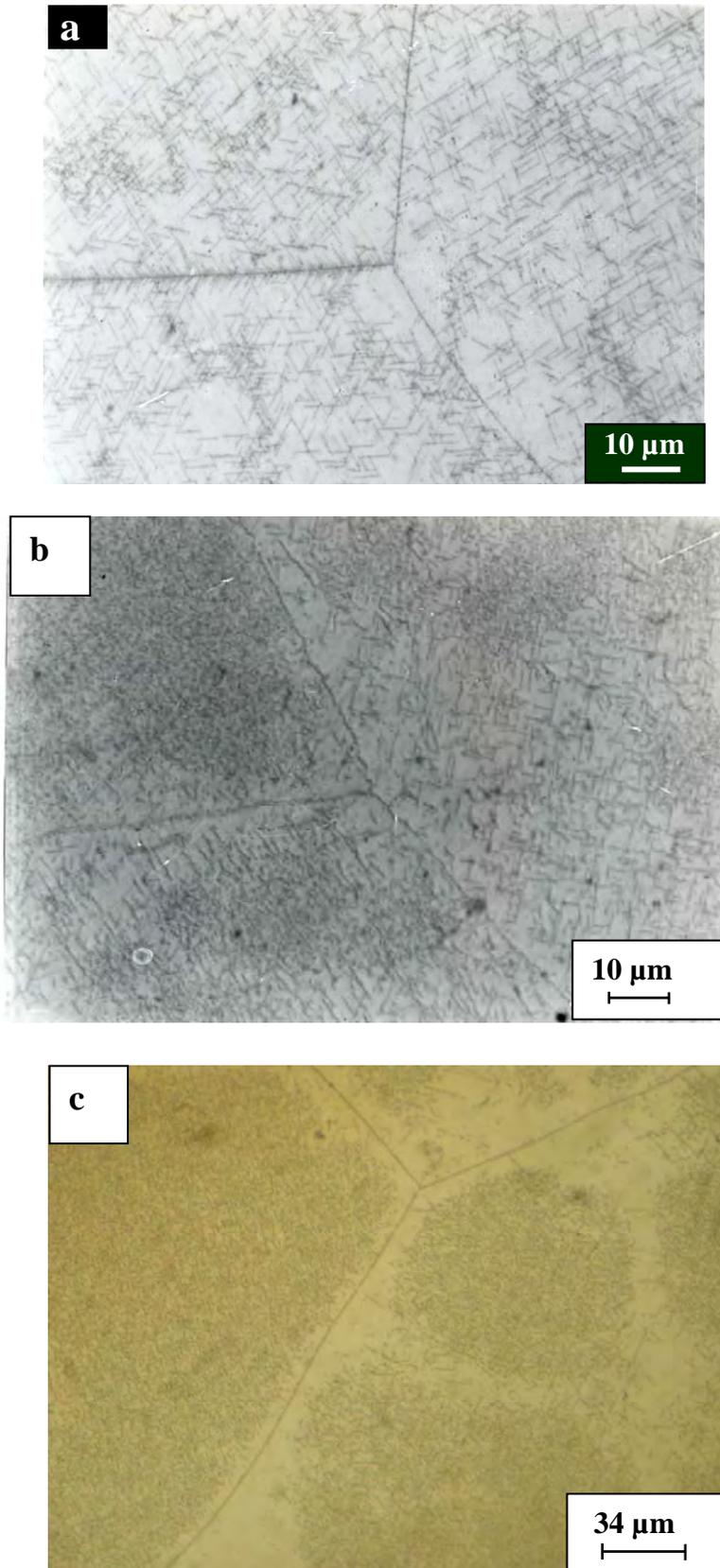
Pour provoquer le phénomène de précipitation de la phase  $\beta'$  dans la solution solide sursaturée, les alliages ont été portés à 430 °C pendant 17h afin de dissoudre tout le magnésium dans la matrice d'aluminium, ensuite trempés rapidement dans l'eau puis vieillis à 150 °C pendant 5h, 10h, 24h et 55h.

L'étude métallographique des échantillons vieillis à 150 °C montre la formation d'aiguilles de la phase  $\beta'$ , qui sont presque perpendiculaires, orientées suivant deux directions bien déterminées, formant une structure identique à celle de Widmanstätten [38, 128].

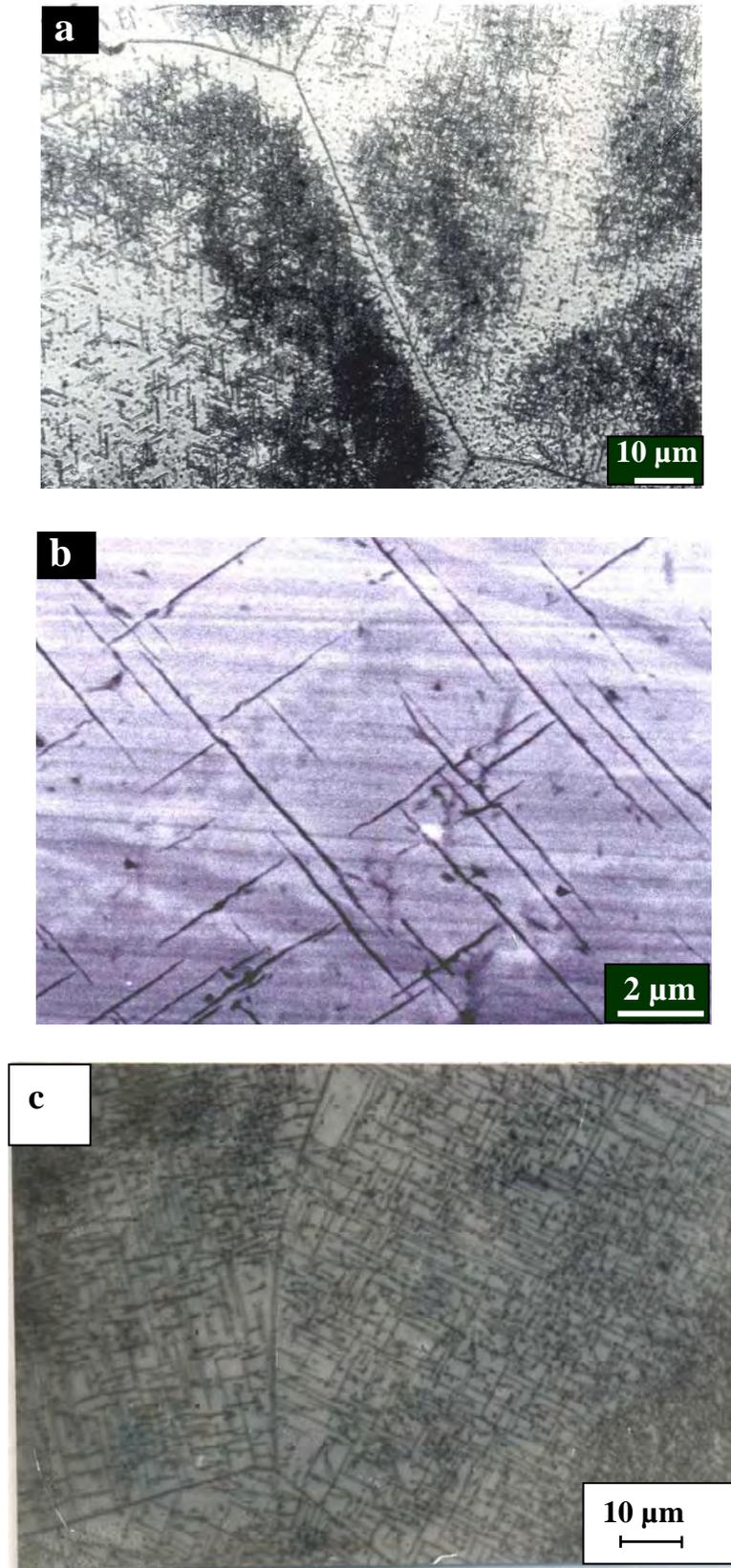
L'examen métallographique à l'aide d'un microscope optique des alliages étudiés n'a pas relevé une différence notable concernant l'évolution de la microstructure avec le temps de maintien à la température ambiante (Figs. 71 et 72), seuls des précipités de la phase  $\beta'$  sont observés. Cependant, les résultats obtenus après l'analyse calorimétrique ou dilatométrique différentielles montrent la formation de la phase d'équilibre  $\beta$  sous forme de bâtonnets (Fig. 73).

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission de l'alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 10h à 150 °C sont présentées dans la figure 74 où on observe différentes particules de phase  $\beta'$ .

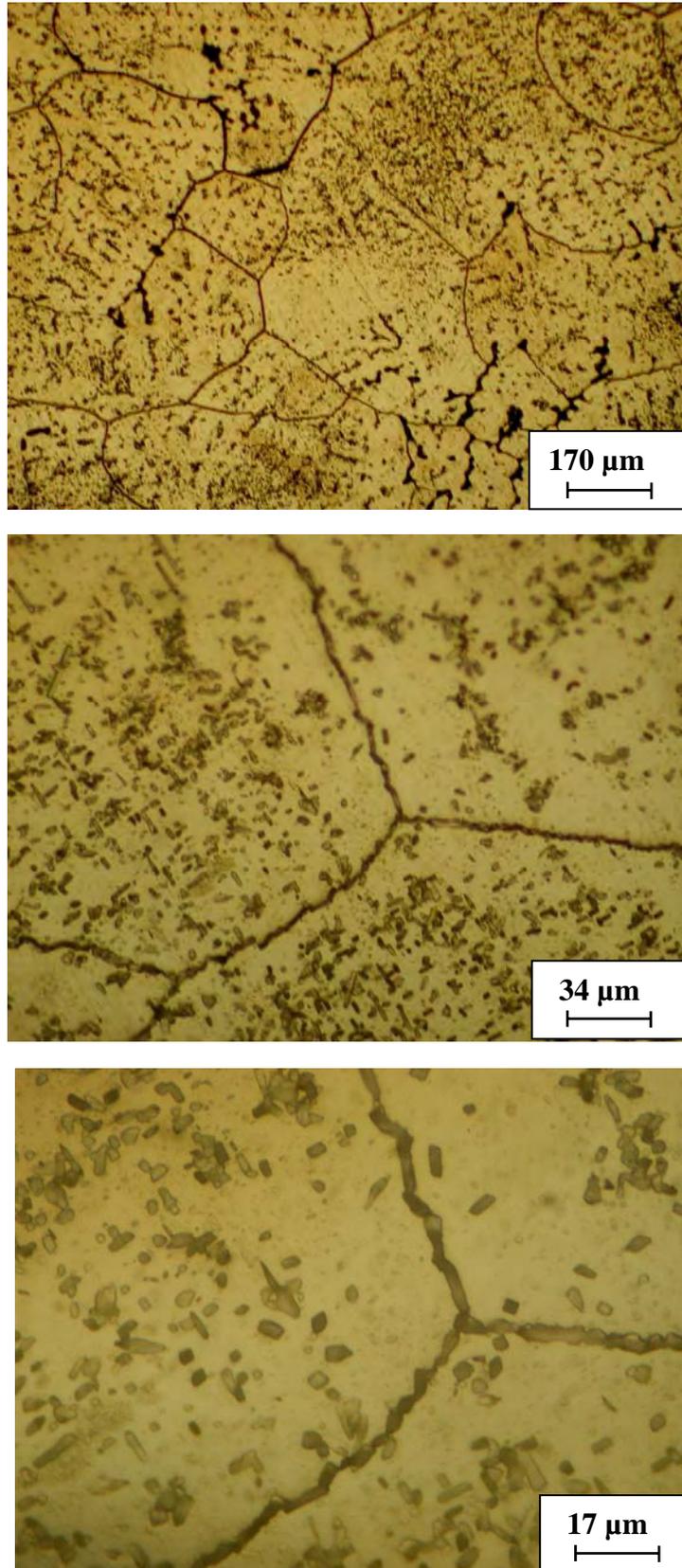
L'analyse quantitative de la surface observée sur la figure 72b de ce même échantillon, faite par diffraction X (EDAX) présentée dans la figure 75, ne montre que la présence des éléments principaux constituant cet alliage (Al et Mg).



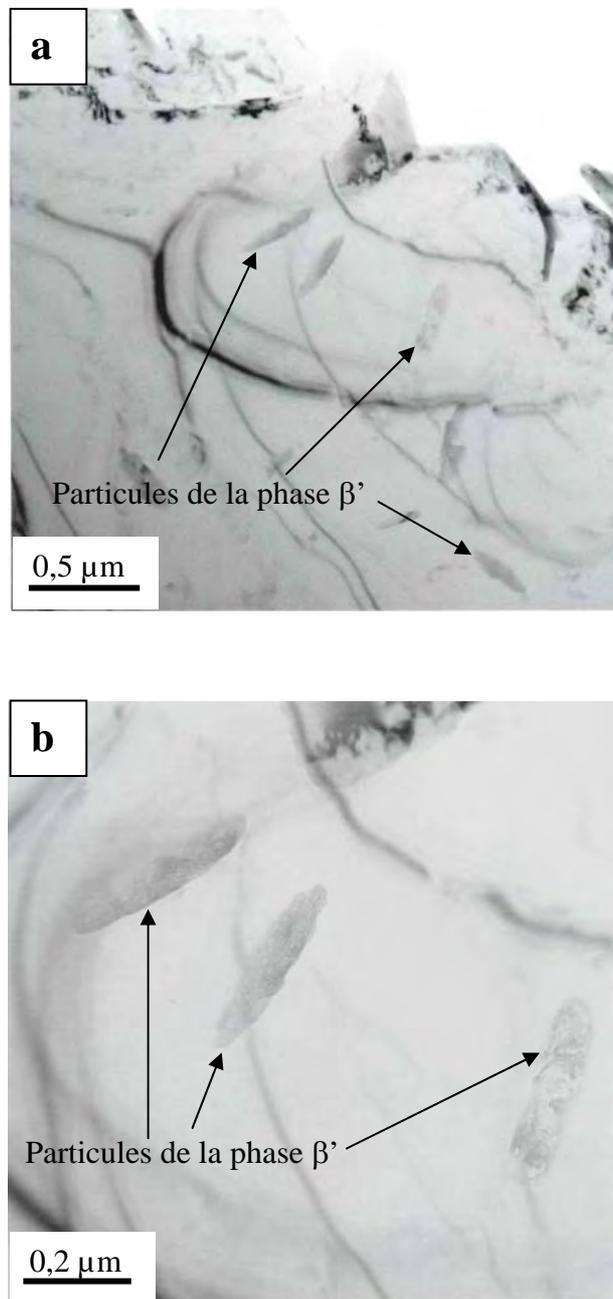
*Fig. 71. Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé et vieilli à 150°C pendant 1h (a), 5h (b) et 24h (c).*



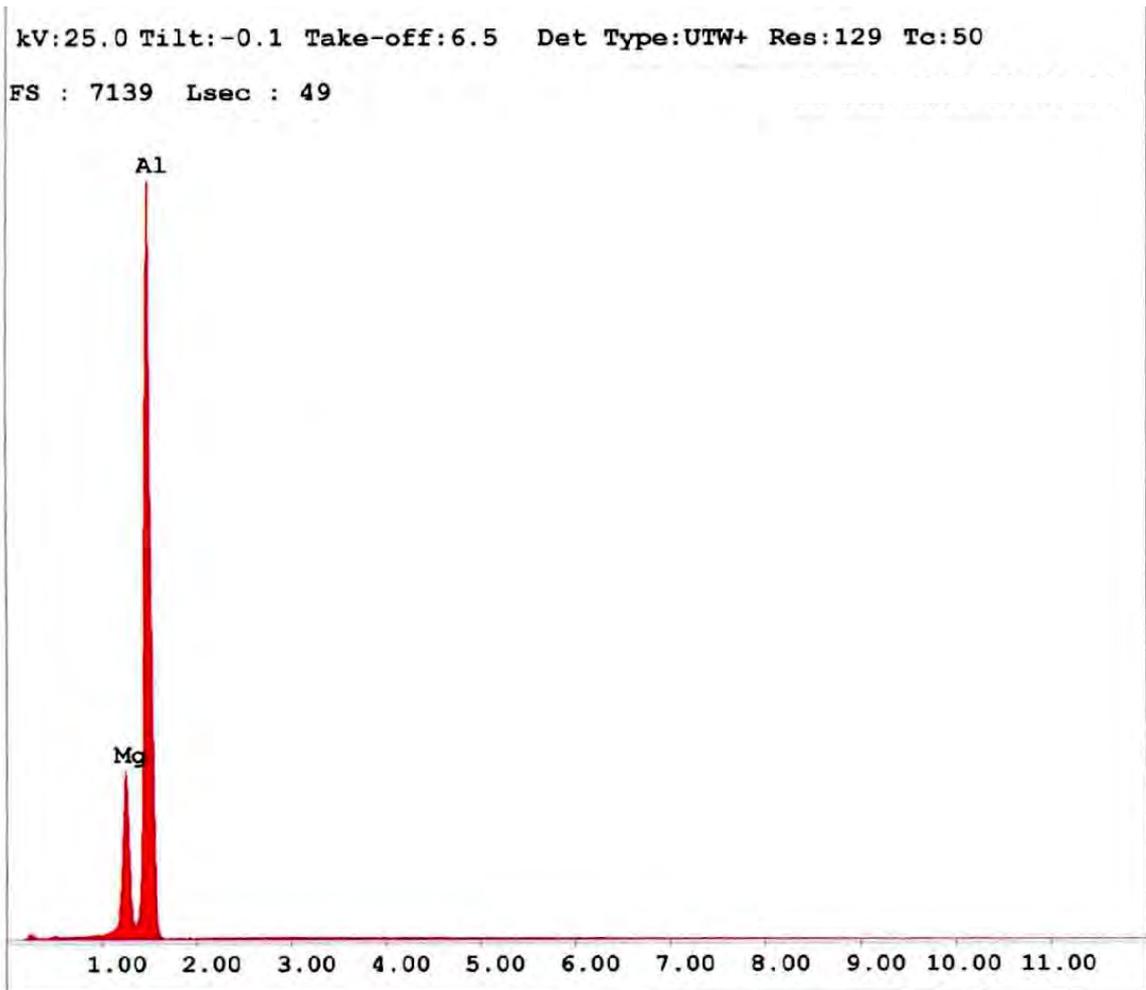
*Fig. 72. Micrographies de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé et vieilli à 150°C pendant 10 h (a et b) et 55h (c).*



*Fig. 73. Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé, vieilli 10h à 150 °C et ayant subi un essai dilatométrique puis mûri 9 mois à 25 °C.*



**Fig. 74.** Micrographies électroniques à transmission d'un alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 10 h à 150 °C.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
 Element Normalized  
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
MgK	12.74	13.94	0.1058	1.0258	0.7877	1.0280
AlK	87.26	86.06	0.4060	0.9962	0.4670	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkqd Inte.	Inte. Error	P/B
MgK	194.23	0.97	1.02	201.08
AlK	864.25	0.97	0.48	894.73

Fig. 75. Spectre de diffraction X (EDAX) de l'alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 10 h à 150 °C.

### III- 2. 4. Mesure de microdureté

Le tableau 1 et la figure 76 nous donne une idée sur la variation de la microdureté au cours de vieillissement isotherme à 150 °C puis à la température ambiante et après les essais dilatométriques ou calorimétriques différentielles.

Tableau 1

Etat de l'échantillon	H <sub>V1</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	H <sub>V2</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	H <sub>V3</sub> (N/mm <sup>2</sup> )
Trempé et vieilli 5h 150 °C	125	147	108
Trempé et vieilli 10h 150 °C	166	175	110
Trempé et vieilli 24h 150 °C	175	175	105

H<sub>V1</sub> : les valeurs de microdureté après le vieillissement à 150 °C

H<sub>V2</sub> : les valeurs de microdureté après le vieillissement à 150 °C et le maintien de 6 mois à 25 °C

H<sub>V2</sub> : les valeurs de microdureté après le vieillissement à 150 °C, le maintien de 6 mois à 25 °C et deux essais dilatométriques.

Au cours du vieillissement à 150 °C le maximum de dureté est obtenu après 24 heures, parce que dans ce cas d'après les résultats métallographiques on observe la formation de la phase semi-cohérente  $\beta'$  fine et en quantité suffisante [37, 126]. Après 6 mois de mûrissement, on remarque l'augmentation de la microdureté des échantillons vieillis à 150 °C mais pour un temps de vieillissement inférieur de 24 h à 150°C. Cette augmentation est due à la formation d'une quantité importante des zones GP durant ce maintien. Après le deuxième essai dilatométrique on remarque la chute de la dureté due à la dissolution des zones GP et à la formation de la phase d'équilibre au cours du refroidissement assez lent. Ceci confirme les résultats des analyses calorimétrique et dilatométrique.

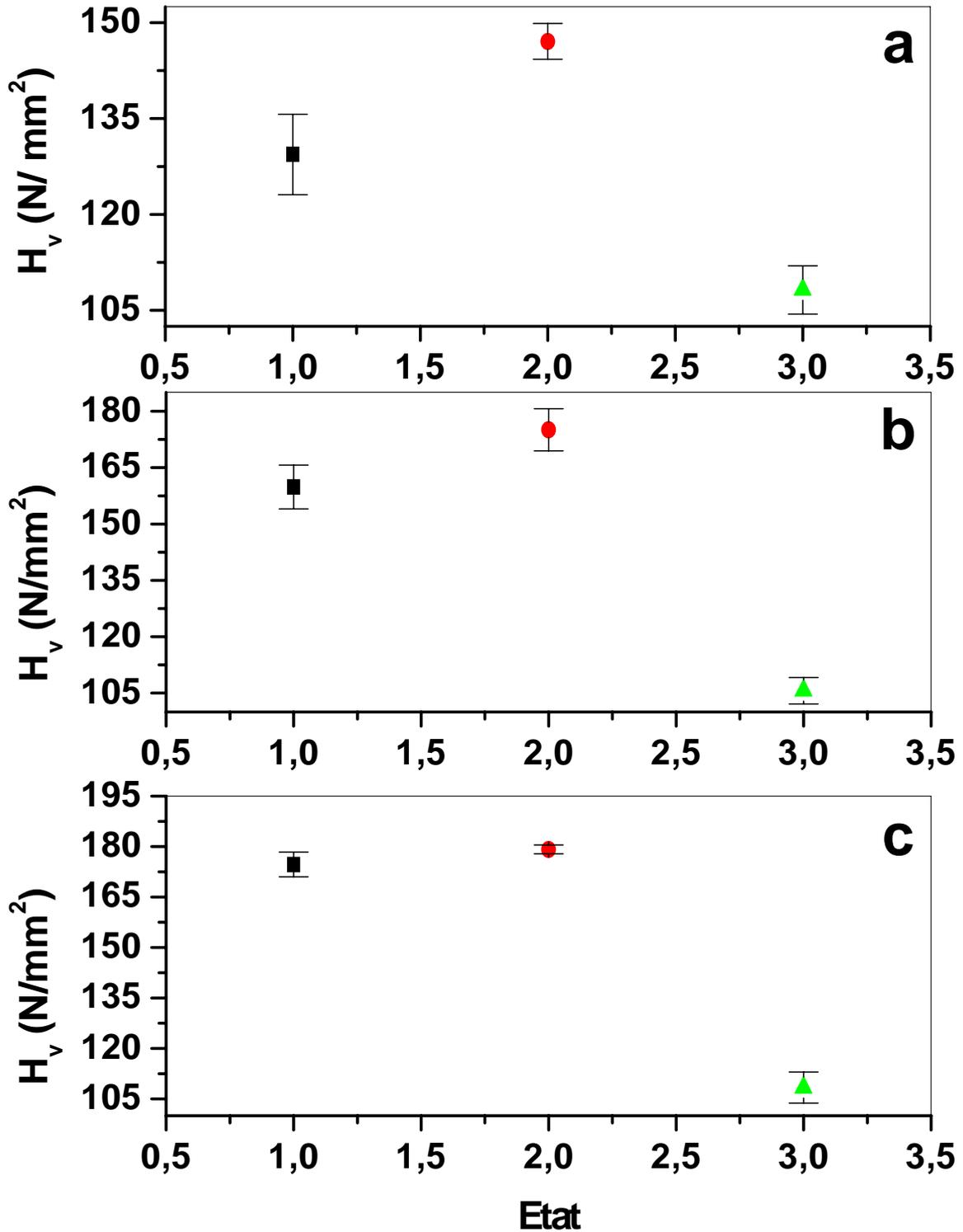


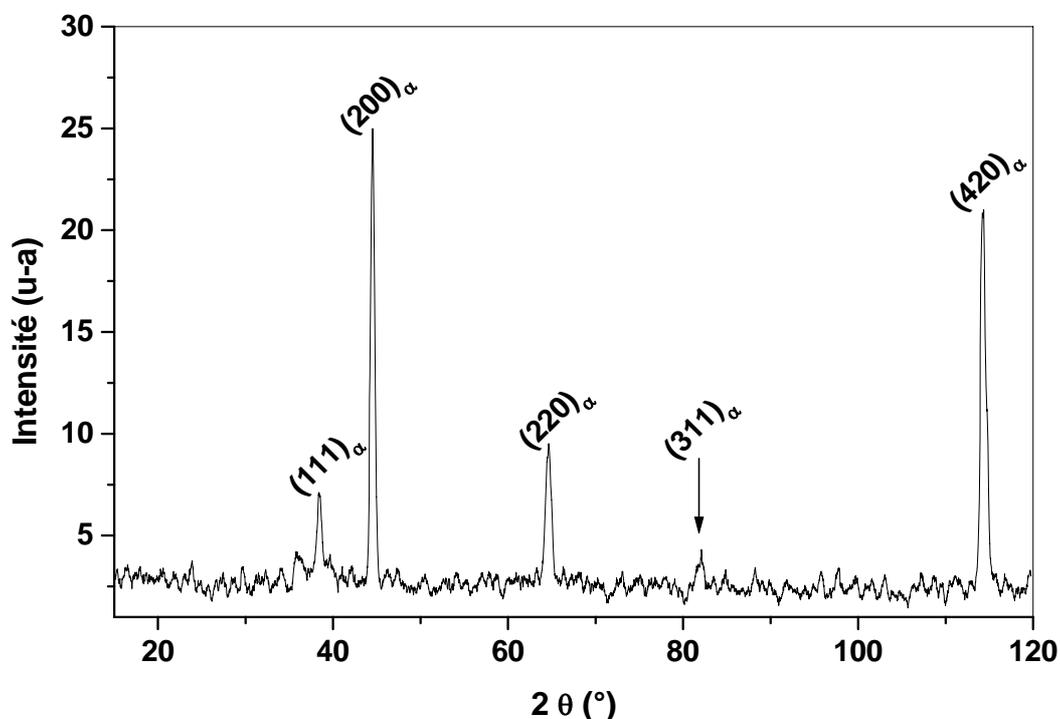
Fig. 76. Variation de la microdureté des états présentés dans le tableau 1 d'un alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli à 150 °C pendant 5h (a), 10 (b) et 24h (c).

### III- 2. 5. Résultats de la diffraction des rayons X

Les résultats présentés dans le tableau 3 à partir des spectres de diffraction des rayons X d'un échantillon Al- 12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 10h à 150 °C puis maintenu pendant 6 mois à la température ambiante (Fig. 75 et 76), montrent que le paramètre du réseau est le même quelque soit le temps de mûrissement à cette température [125]. Cependant, il diminue après les deux essais dilatométriques, suite à la formation de la phase d'équilibre.

Tableau 2

Traitement	a (Å)
Trempe	4.102
Trempe et vieilli 10h 150 °C	4.097
Trempe et vieilli 10h 150 °C+ 6 mois à 25 °C	4.097
Trempe et vieilli 10h 150 °C+ 6 mois à 25 °C+ deux essais dilatométriques	4.095



*Fig. 77. Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 10 h à 150 °C.*

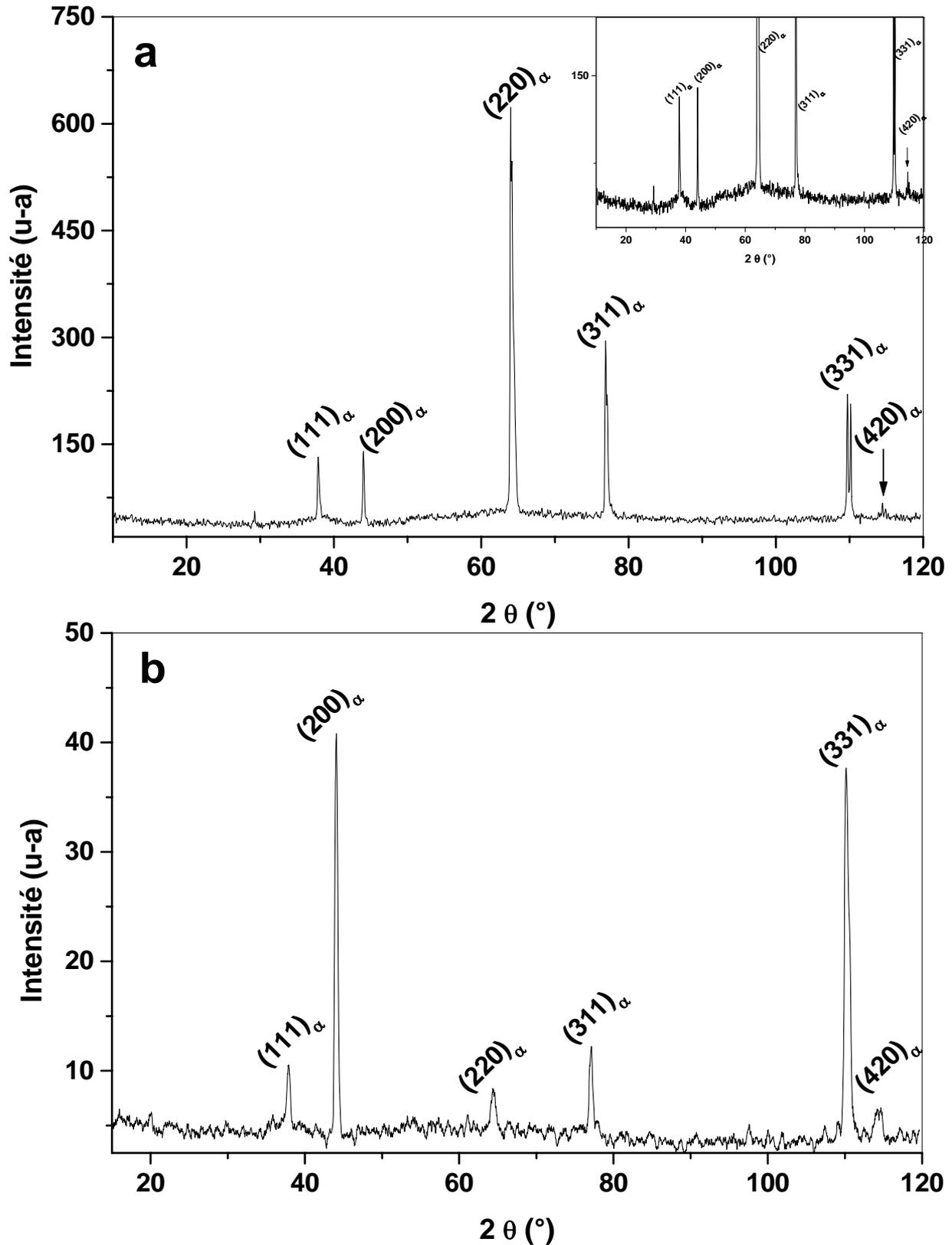


Fig. 78. Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Al- 12 % mss. Mg homogénéisé, trempé, vieilli 10 h à 150 °C puis mûri pendant 6 mois à 25 °C (a) et ayant subi deux essais dilatométriques (b).

## II- 3. Formation des zones G.P après la formation de la phase incohérente $\beta$

### II- 3. 1. Résultats de l'analyse dilatométrique

En général l'élévation de la température de vieillissement jusqu'à 250 °C mène directement à la formation de la phase d'équilibre  $\beta$  ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ). Le passage de  $\beta'$  à  $\beta$  peut se faire soit directement par apparition des dislocations d'accommodation aux joints cohérents soit d'abord par la dissolution de  $\beta'$  et la formation de  $\beta$  juste après.

La figure 79 qui représente la courbe dilatométrique d'un échantillon vieilli 20 minutes à 250 °C de l'alliage Al- 12 % mass. Mg, présente une expansion qui débute vers 150 °C et se termine vers 300 °C avec un pic de la courbe dérivée situé vers 258 °C et une contraction qui débute vers 300 °C et se termine vers 428 °C avec un minimum de la courbe dérivée situé vers 360 °C

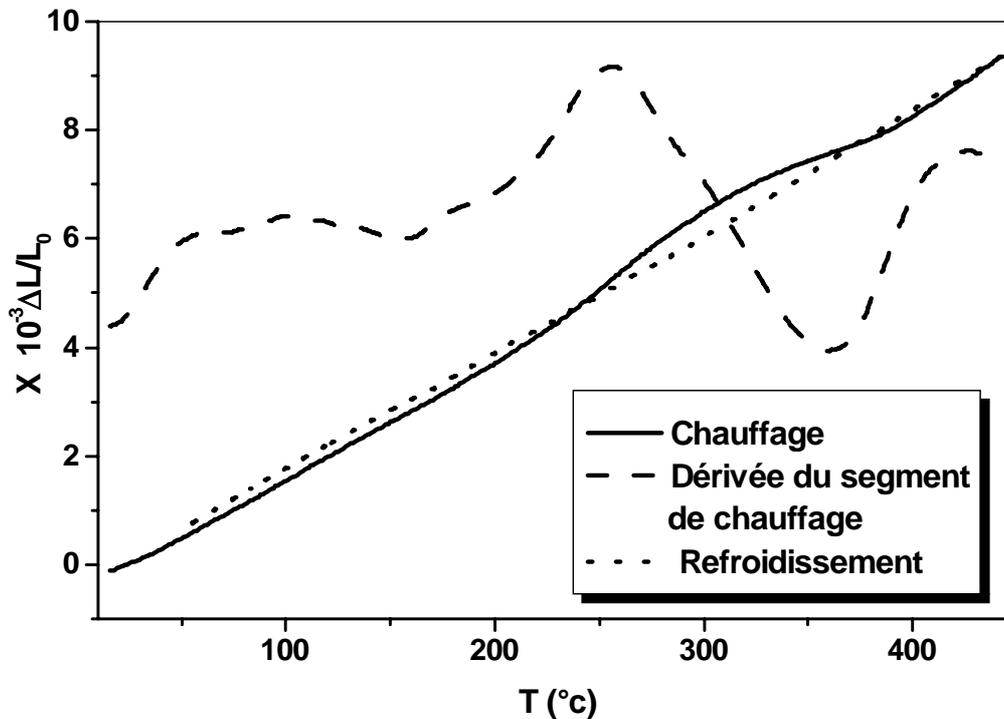


Fig. 79. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 20 minutes à 250 °C.

Après un maintien de 6 mois à la température ambiante de même échantillon (Fig. 80) on observe sur la courbe dérivée du segment de chauffage l'apparition d'une expansion entre 51 et 113 °C avec un pic situé vers 78 °C, attribuée à la dissolution des zones GP formées durant le maintien isotherme à la température ambiante. Cependant cette expansion disparaît après le deuxième essai dilatométrique.

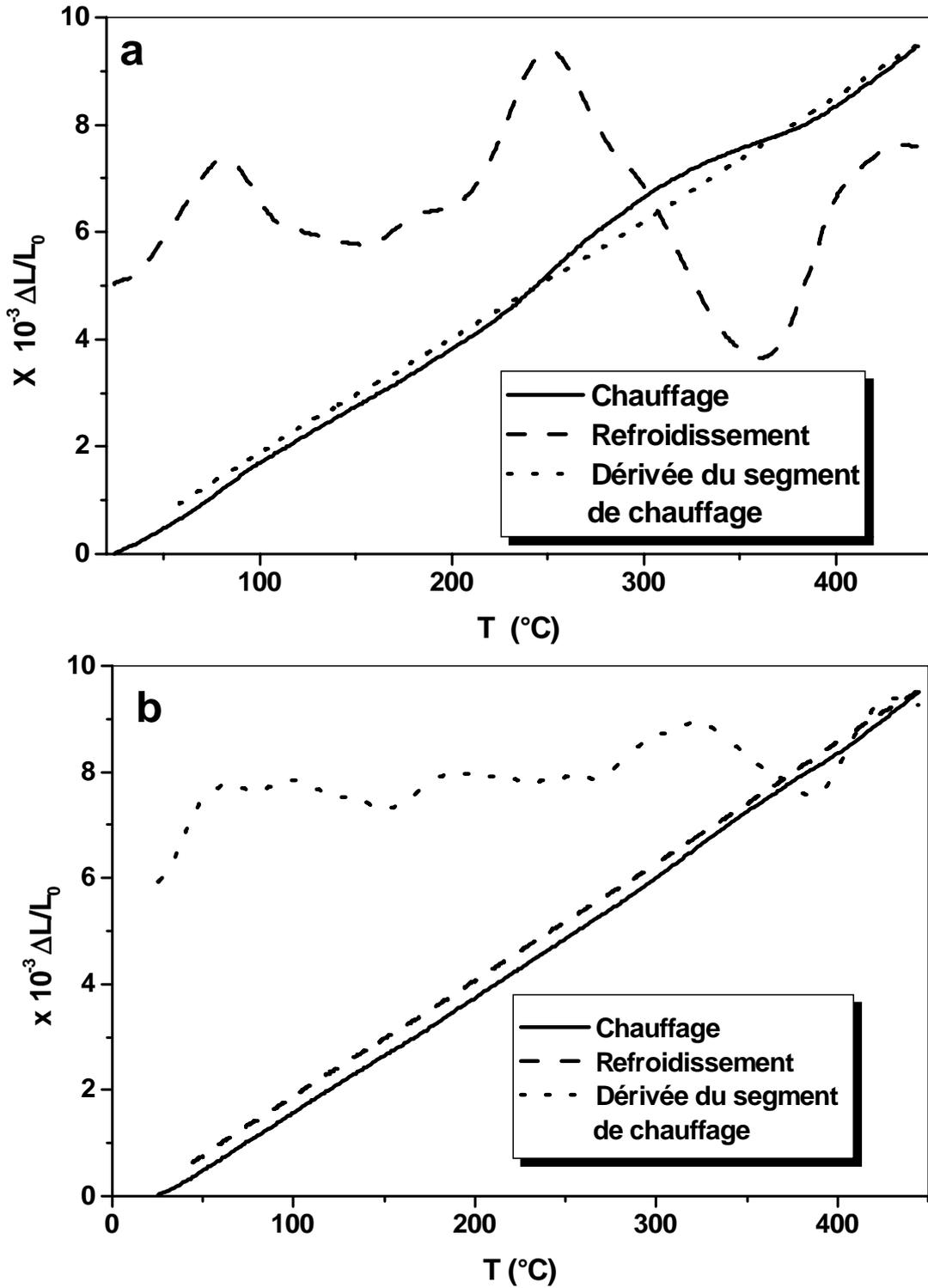
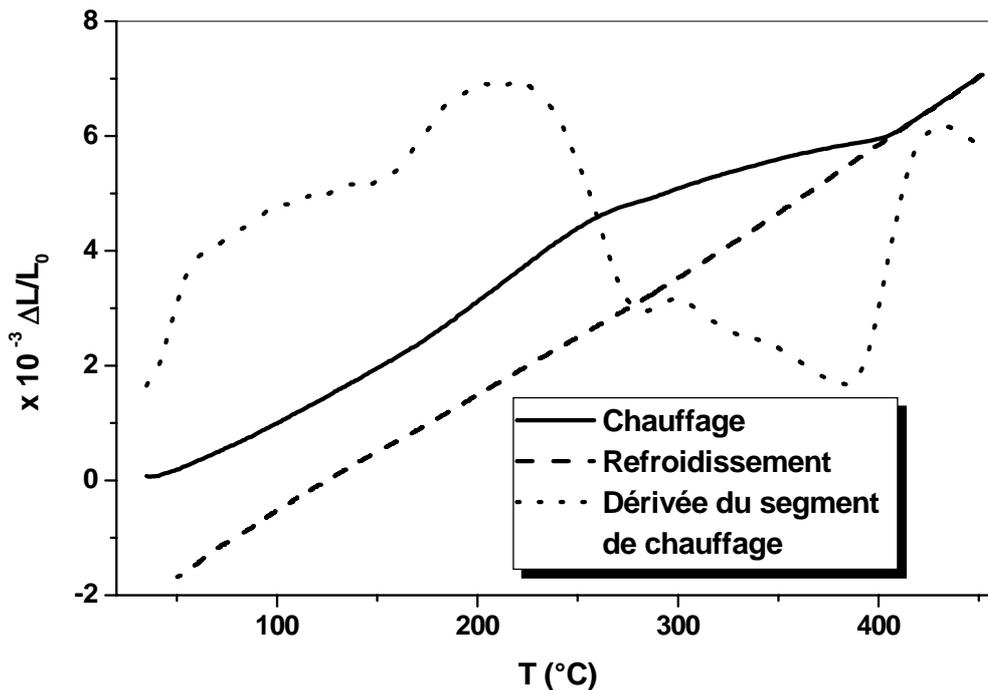


Fig. 80. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli 20 minutes à 250 °C ensuite mûri 6 mois à 25 °C : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

La courbe dilatométrique d'un échantillon vieilli 30 minutes à 250 °C (Fig. 81) présente une importante anomalie entre 150 et 410 °C composée de :

- une importante expansion dans l'intervalle de température [150-260 °C] avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 210 °C liée à la précipitation des phases  $\beta'$  et  $\beta$ ,
- une importante contraction entre 260 et 410 °C avec deux minima situés à 280 et 380 °C, dus respectivement à la dissolution des phases  $\beta'$  et  $\beta$ .

On observe une contraction résiduelle à la fin du teste dilatométrique expliqué par la diminution de la quantité de précipités.



**Fig. 81.** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 0,5h à 250 °C.

Le mûrissement de cet échantillon à la température ambiante pendant 6 mois (après le vieillissement de 30 minutes à 250 °C) (Fig. 82a) mène à une autre forme du courbe dilatométriques ; on observe sur la courbe dérivée l'apparition d'une nouvelle expansion entre 50 et 100 °C, liée à la dissolution des zones GP. On peut dire que les zones GP se sont formées pendant le maintien, bien que les lacunes hors d'équilibre aient été éliminées pendant le vieillissement de 30 minutes à 250 °C. La réalisation d'un deuxième essai juste après (Fig. 82b) montre la disparition de l'expansion due à la dissolution des zones GP. Cependant la courbe du chauffage du troisième essai dilatométrique appliqué au même échantillon après un

mûrissement de 6 mois (Fig. 83) montre la réapparition de l'expansion liée à la dissolution des zones GP.

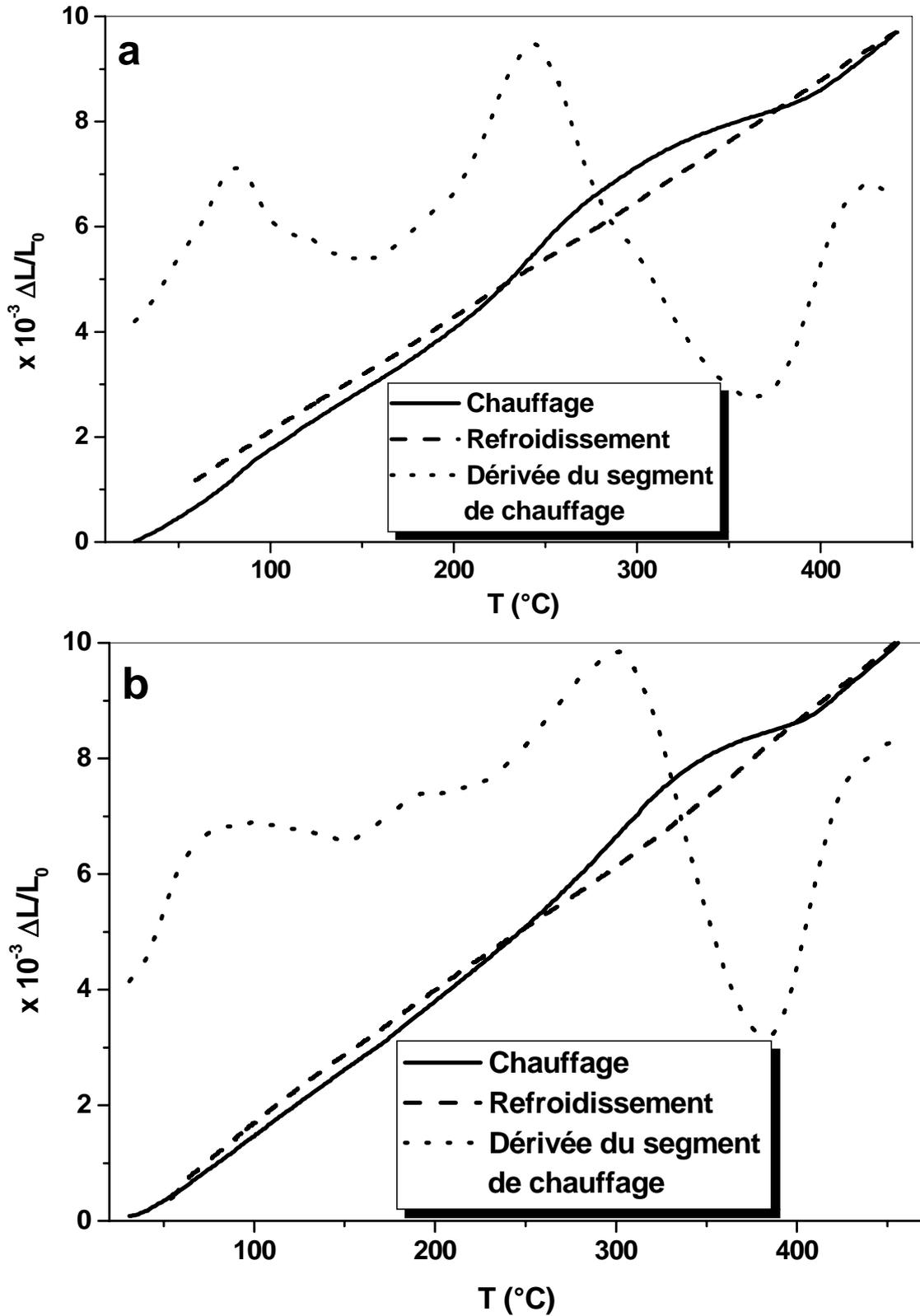


Fig. 82. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli 0,5h à 250 °C ensuite maintenu 6 mois à 25 °C : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

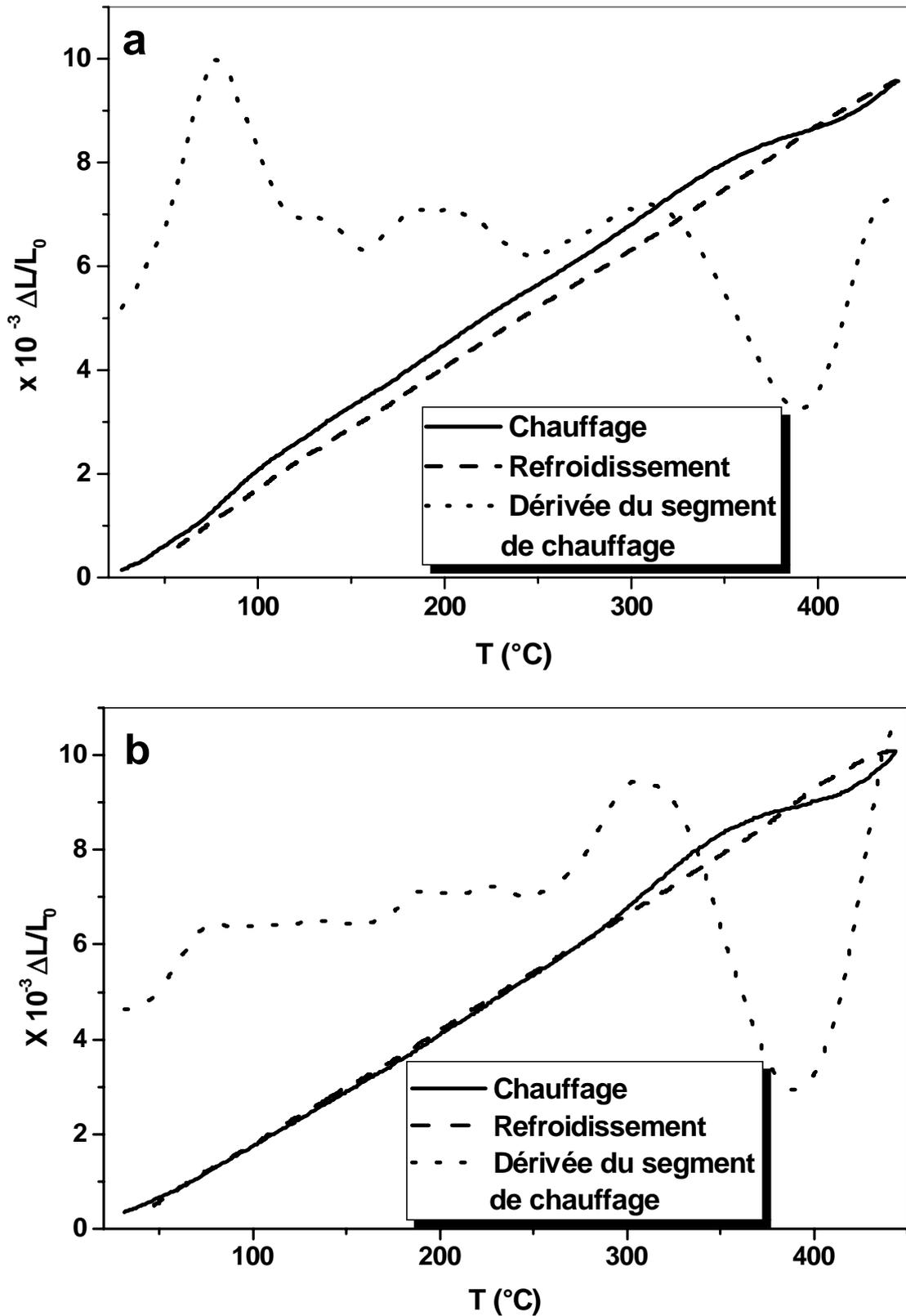


Fig. 83. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli 0,5h à 250 °C ensuite maintenu 6 mois à 25 °C + 2 essais dilatométriques + 6 mois à 25 °C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

Pendant le vieillissement de 1,5h et 3h à 250 °C (Figs. 84a et 85a) on remarque sur la courbe dérivée du segment de chauffage la disparition de l'expansion due à la dissolution des zones GP, alors que la contraction devient plus importante avec deux minima. Les deux contractions sont dues à la dissolution des phases  $\beta'$  et  $\beta$ . Les mêmes effets sont observés après un maintien de 30 mois à 25 °C (Figs. 84b et 85b).

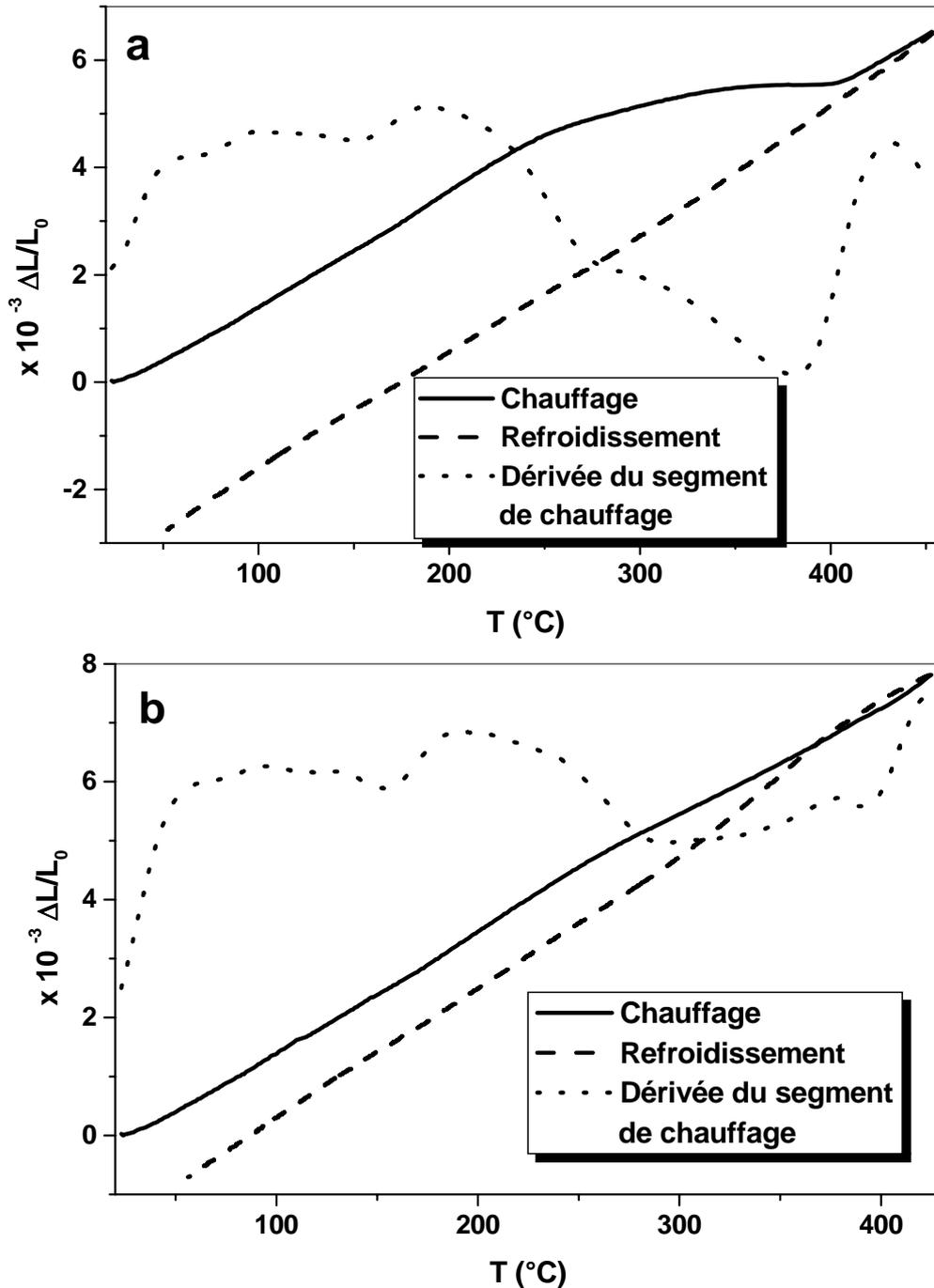


Fig. 84. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli 1,5h à 250 °C (a) ensuite maintenu 27 mois à 25 °C (b).

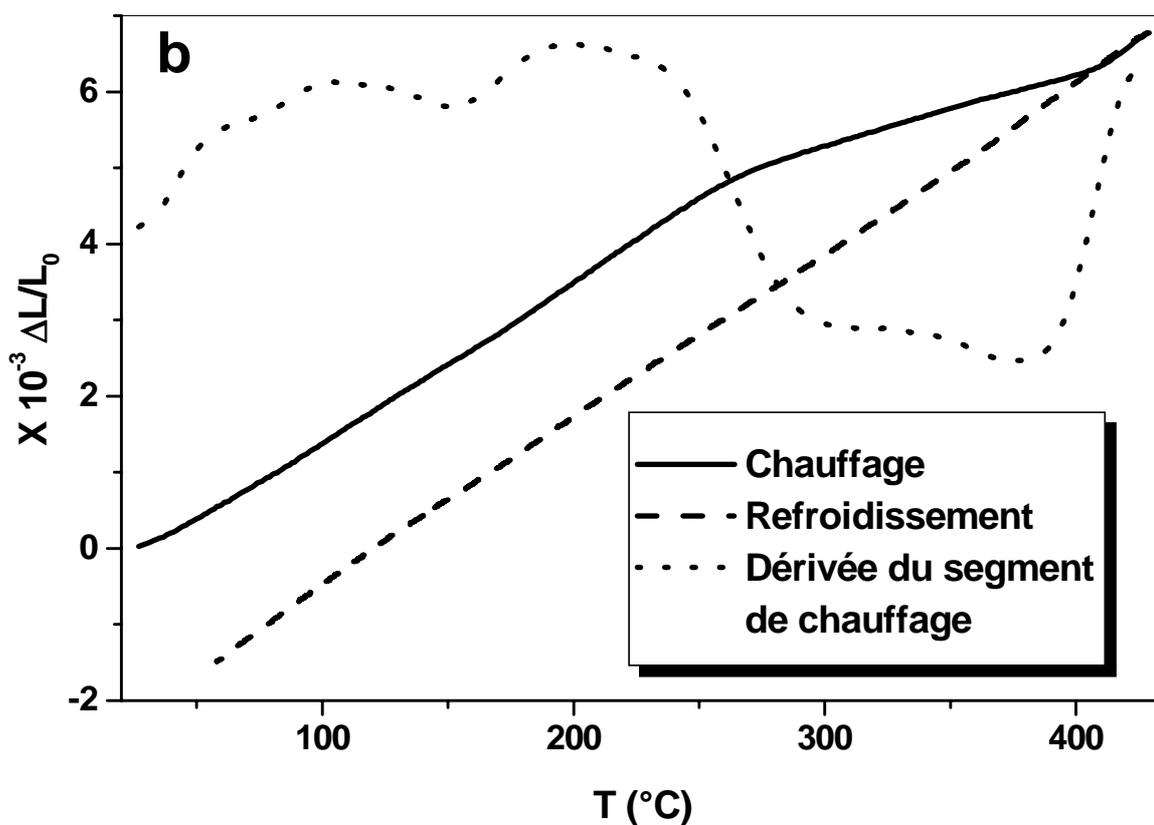
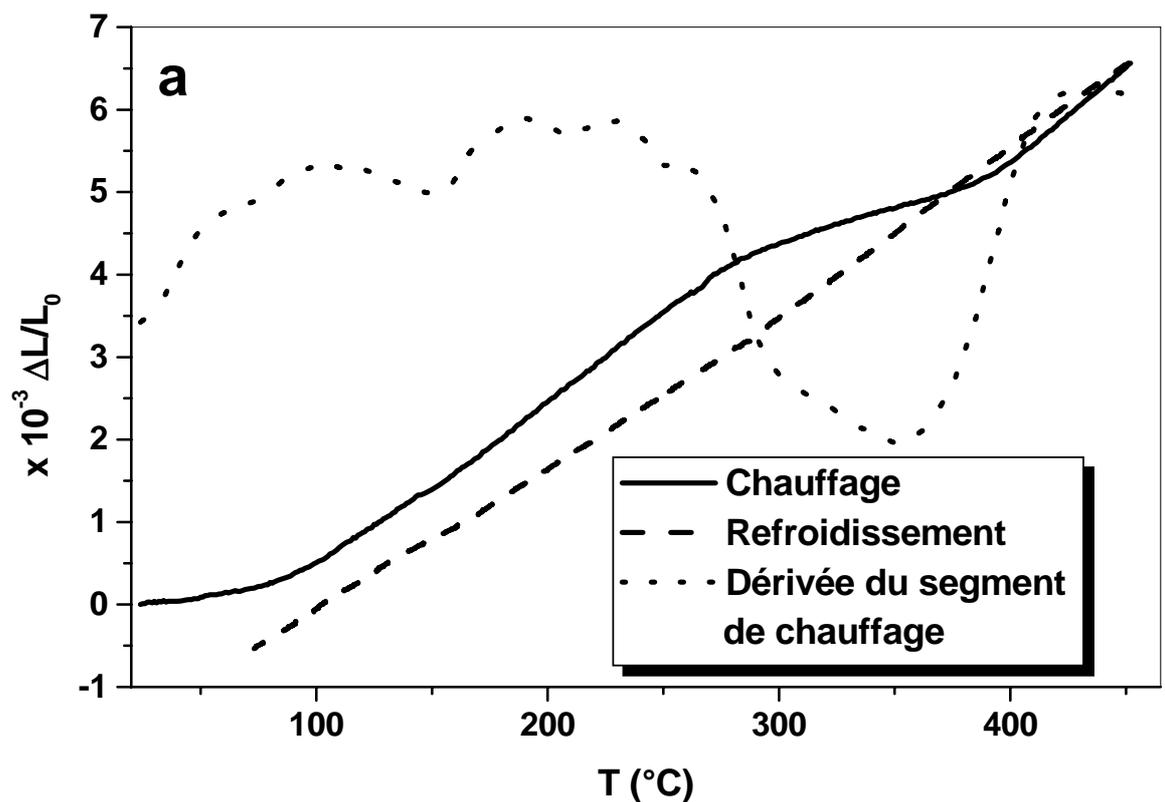
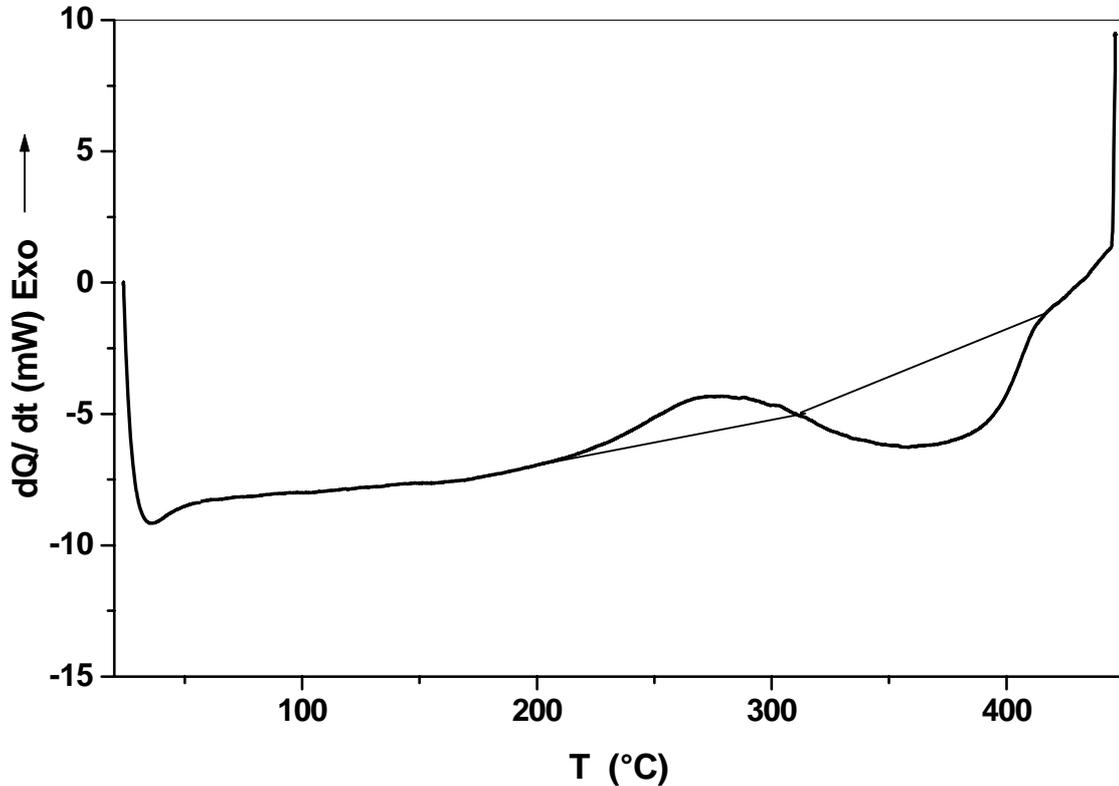


Fig. 85. Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli 3h à 250 °C (a) ensuite mûri 27 mois à 25 °C (b).

### II- 3. 2. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle

La courbe obtenue durant le chauffage en DSC, d'un échantillon de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 20 min à 250 °C, présente un pic exothermique asymétrique et un pic endothermique (Fig. 86).



*Fig. 86. Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 20 minutes à 250 °C.*

Après 6 mois de mûrissement à la température ambiante, appliqué au même échantillon, la courbe de DSC (Fig. 87a) présente l'apparition d'un nouveau pic endothermique dû à la dissolution des zones GP formées durant le maintien à la température ambiante. Le même cycle de chauffage effectué juste après le premier (Fig. 87b) mène à la disparition de ce pic et le deuxième pic endothermique devient plus important.

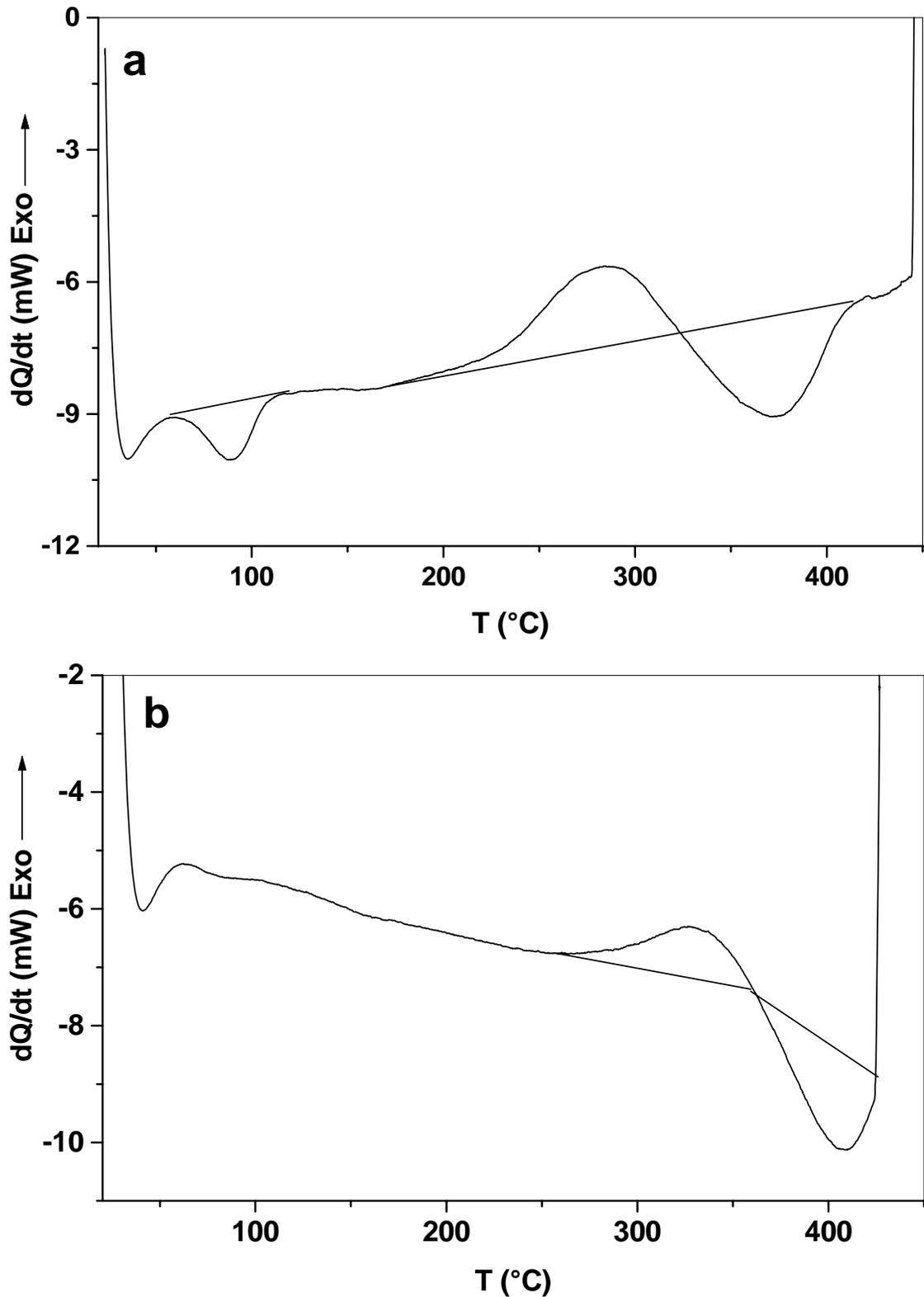
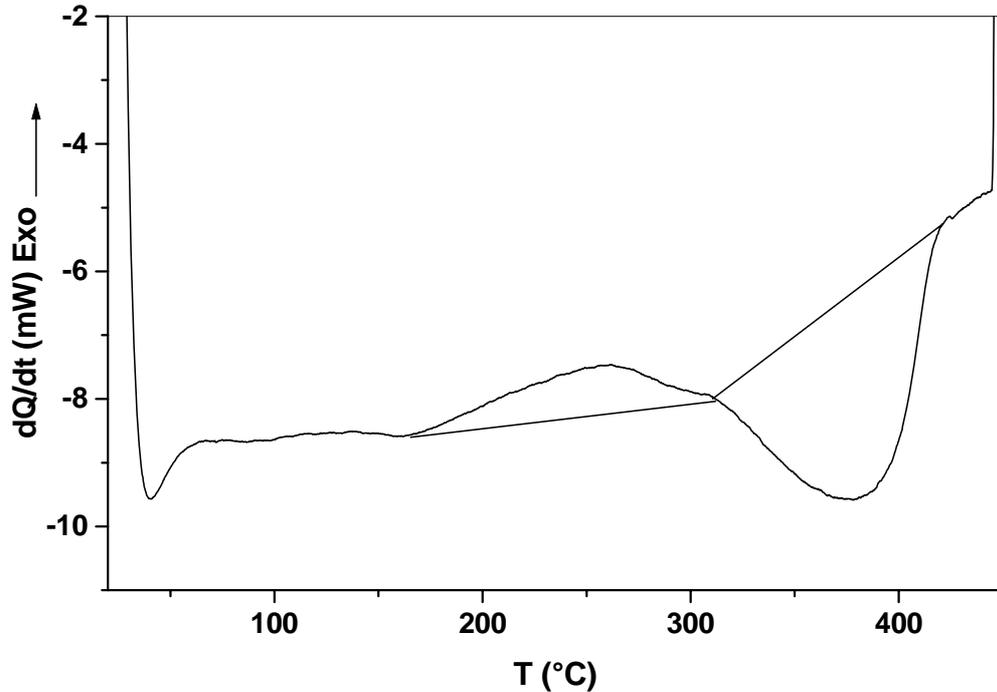


Fig. 87. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé, vieilli 20 minutes à 250 °C ensuite mûri 6 mois à 25 °C : 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

La courbe DSC de l'échantillon vieilli 0,5h à 250 °C (Fig. 88) présente :

- ❖ un pic exothermique dans l'intervalle de température [172, 320 °C] dû à la précipitation des phases  $\beta'$  et  $\beta$ ,
- ❖ un pic endothermique entre 320 et 420 °C lié à leur dissolution.



*Fig. 88. Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 30 minutes à 250 °C.*

Après 6 mois de maintien à la température ambiante d'un échantillon vieilli 0,5h à 250 °C (Fig. 89), on note l'apparition d'un nouveau pic endothermique entre 60 et 100 °C lié à la dissolution des zones GP.

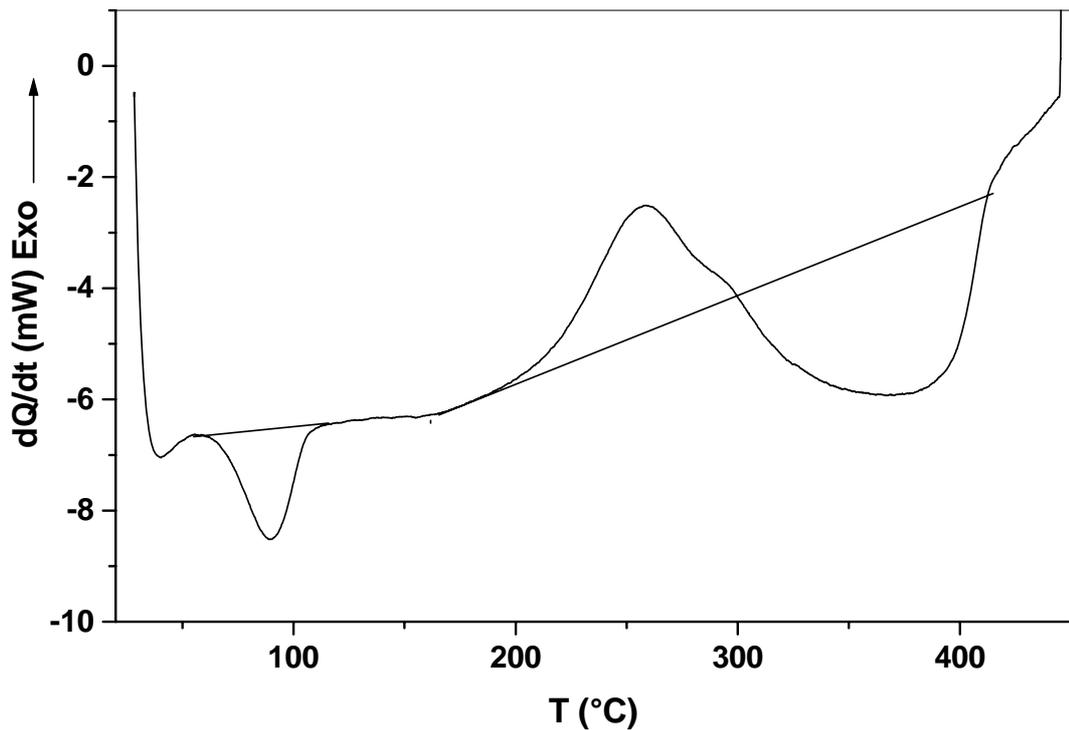
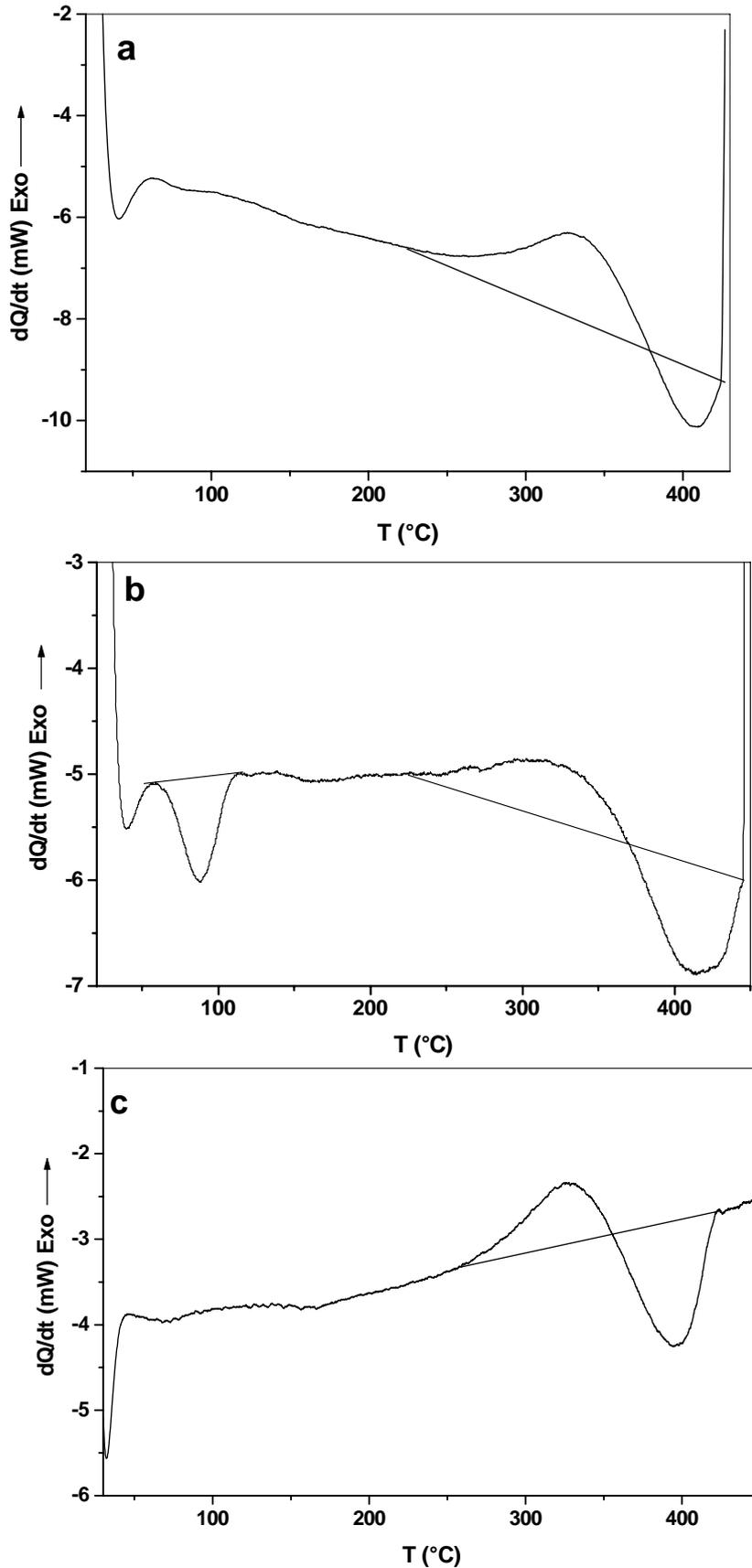


Fig. 89. Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 30 minutes à 250 °C ensuite *mûri* 6 mois à 25 °C.

La réalisation d'un deuxième cycle juste après (Fig. 90a) montre la disparition de pic endothermique dû à la dissolution des zones GP. Cependant, un troisième cycle réalisé après 6 mois de mûrissement (Fig. 90b) donne un nouveau pic endothermique lié à la dissolution des zones GP.

L'augmentation du temps de vieillissement à 250 °C jusqu'à 1,5h (Fig. 91a) mène à la diminution de l'amplitude du pic exothermique lié à la formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$  et révèle un épaulement dans le pic endothermique attribué à la dissolution des deux phases  $\beta'$  et  $\beta$ . Un vieillissement de 3h à 250 °C (Fig. 92a) mène à la disparition du pic exothermique et le pic endothermique devient dédoublé. Après un maintien de 30 mois à la température ambiante de ces échantillons aucun changement n'est observé (Fig. 91b et 92b).



**Fig. 90.** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 30 minutes à 250 °C ensuite 6 mois à 25 °C, ayant subi deux essais DSC (a) et mûri 6 mois à 25 °C: 1<sup>er</sup> cycle (b) et 2<sup>ème</sup> cycle (c).

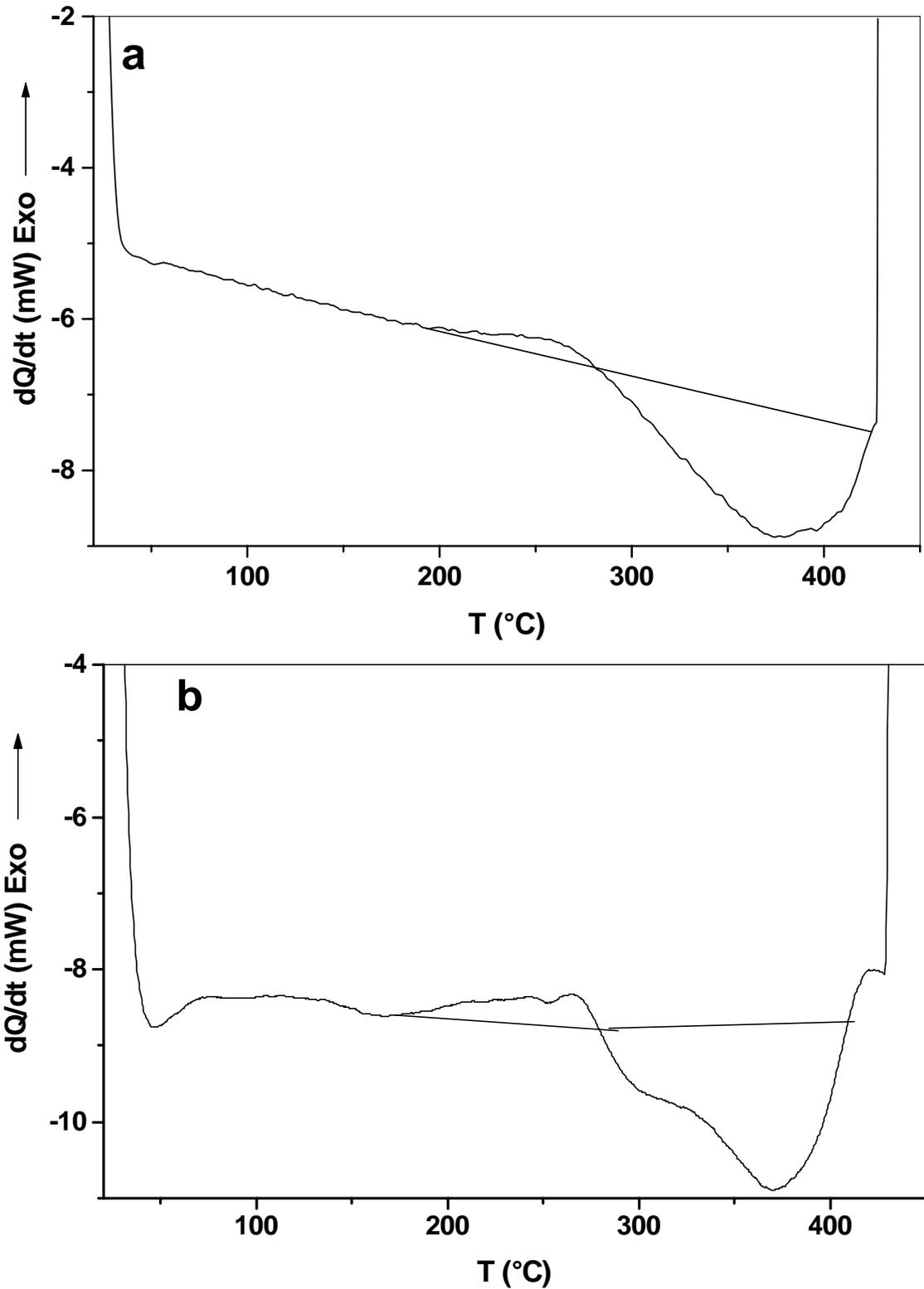


Fig. 91. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 1,5h à 250 °C (a) ensuite mûri 30 mois à 25 °C (b).

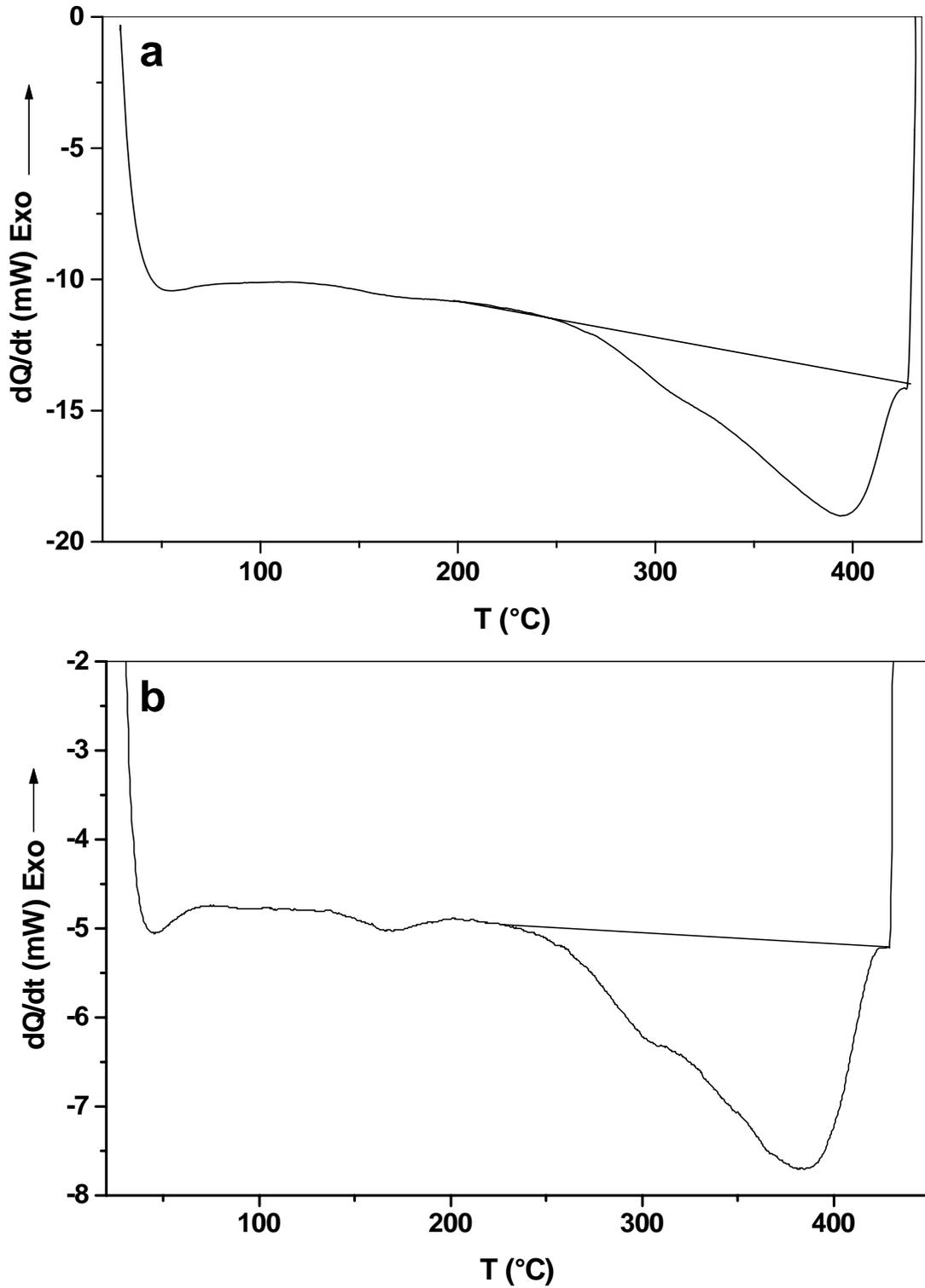


Fig. 92. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 3h à 250 °C. (a) ensuite mûri 30 mois à 25 °C (b).

### **III- 3. 3. Etude métallographique**

Un vieillissement de courte durée (20 minutes) à 250 °C d'un échantillon de l'alliage Al - 12 % mass. Mg homogénéisé et trempé, permet d'observer de petits précipités allongés et répartis aléatoirement dans les grains et sur les joints (Fig. 93).

Au cours de vieillissement à 250 °C on remarque une germination hétérogène de la phase d'équilibre  $\beta$  aux joints des grains et à l'intérieur des grains. Nous pouvons observer différentes morphologies des précipités formés au cours du vieillissement (Fig. 94c).

L'observation au microscope optique des échantillons homogénéisés, trempés et vieillis à 250 °C puis maintenu à la température ambiante (Fig. 95 et 96), montre que la microstructure n'a pas évolué, seuls des précipités de la phase  $\beta$  sont observés.

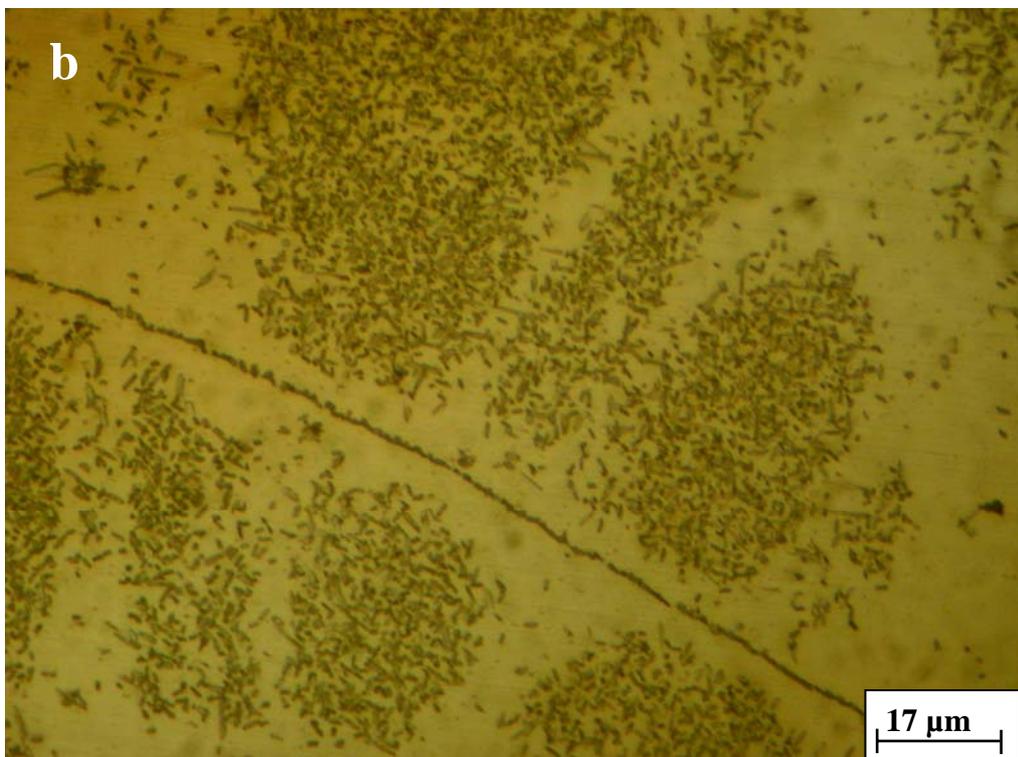
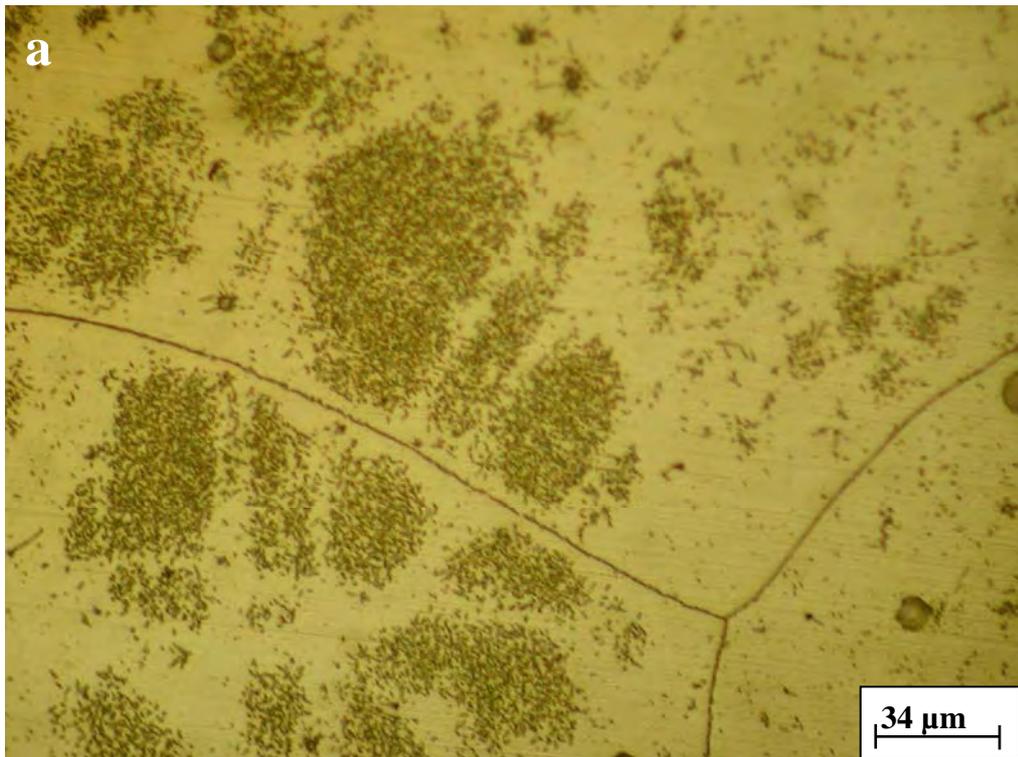
L'examen métallographique à l'aide d'un microscope optique des alliages étudiés n'a pas révélé une différence notable concernant l'évolution de la microstructure avec le temps de mûrissement; la présence des zones GP ne peut être détectée que par microscopie électronique à transmission (MET).

Sur la figure 97 on présente des micrographies du MET de l'échantillon Al-12 % mass. Mg vieilli à 250 °C pendant 0,5h et mûri 6 mois à la température ambiante ; on y observe des particules de la phase  $\beta$  (Fig. 97a). La présence des zones GP de taille nanométrique a pu être confirmée par microscopie électronique à transmission (Fig. 97b), ce qui renforce l'idée que les anomalies observées par les analyses calorimétrique et dilatométrique sont dues à la présence de ces zones.

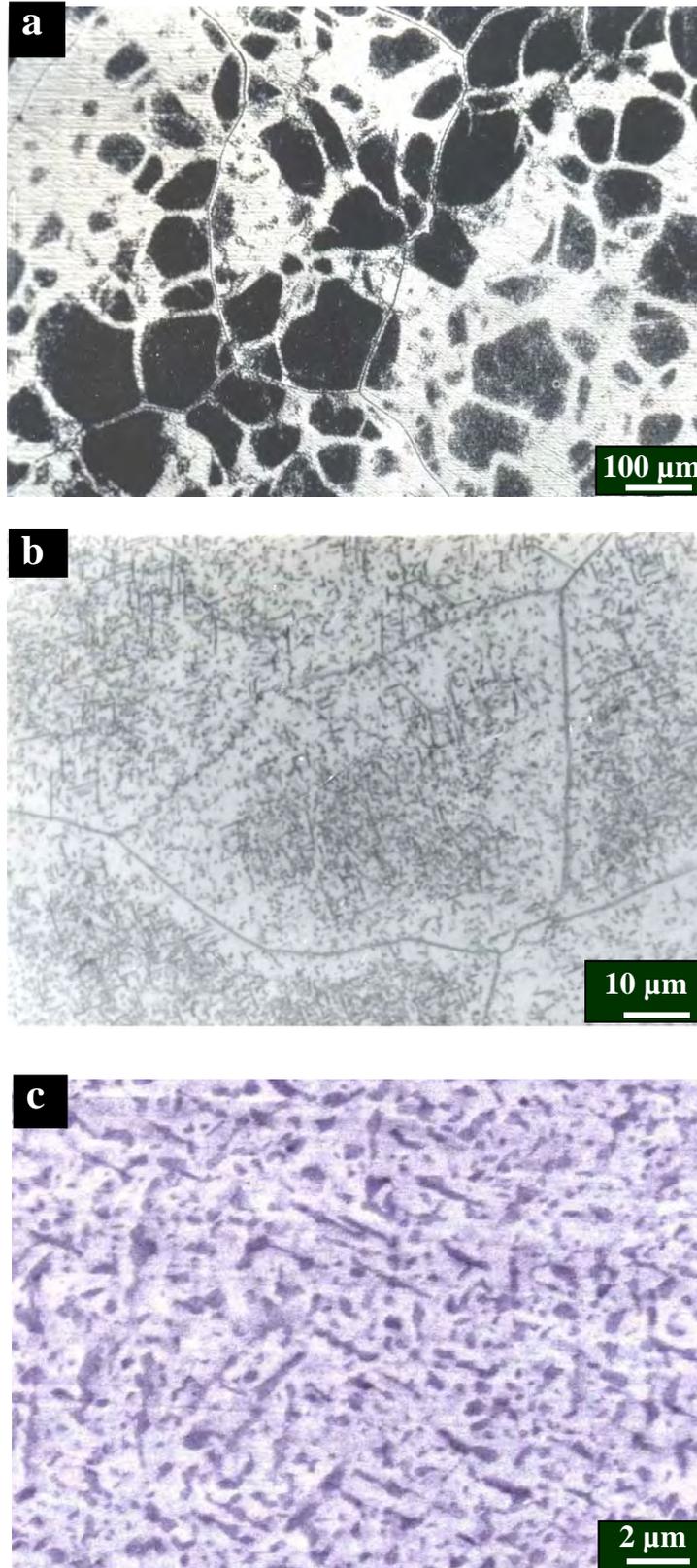
L'observation microstructurale par microscopie électronique à transmission de l'alliage Al - 12 %mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 20 minutes à 250 °C est présentée dans la figure 98a où on voit deux types de précipités qui sont  $\beta'$  et  $\beta$  dont l'identification a déjà été faite dans un précédent travail [37] ; celle de l'échantillon vieilli 3h à 250 °C est présentée dans la figure 98b où on n'observe qu'une particule de phase  $\beta$ .

L'examen métallographique à l'aide du microscope optique après les essais dilatométriques de ces échantillons montre la formation de la phase d'équilibre  $\beta$  avec une taille plus grande que celle obtenue au cours de vieillissement à 250 °C (Fig. 99).

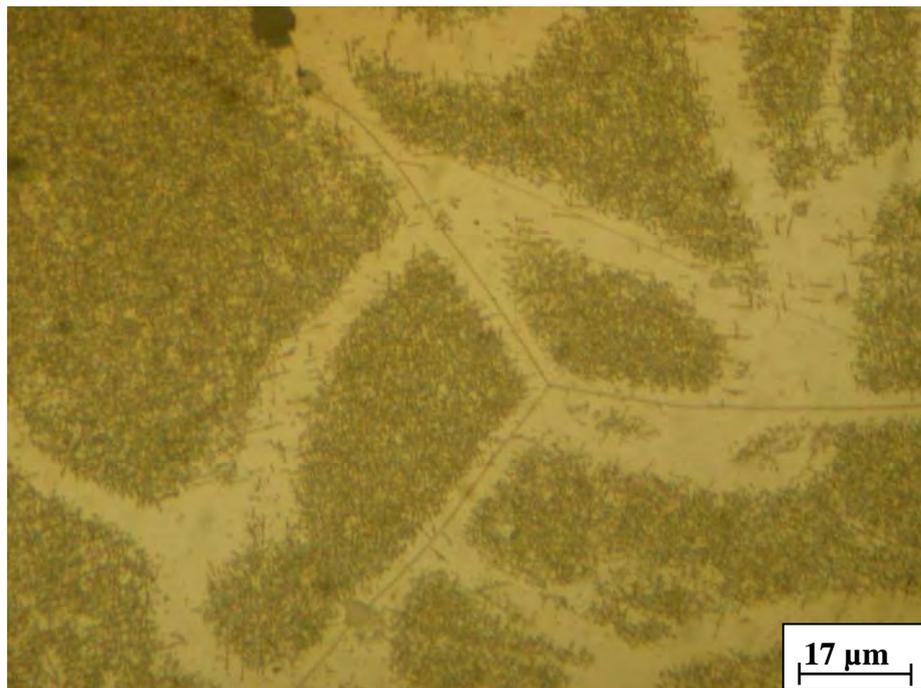
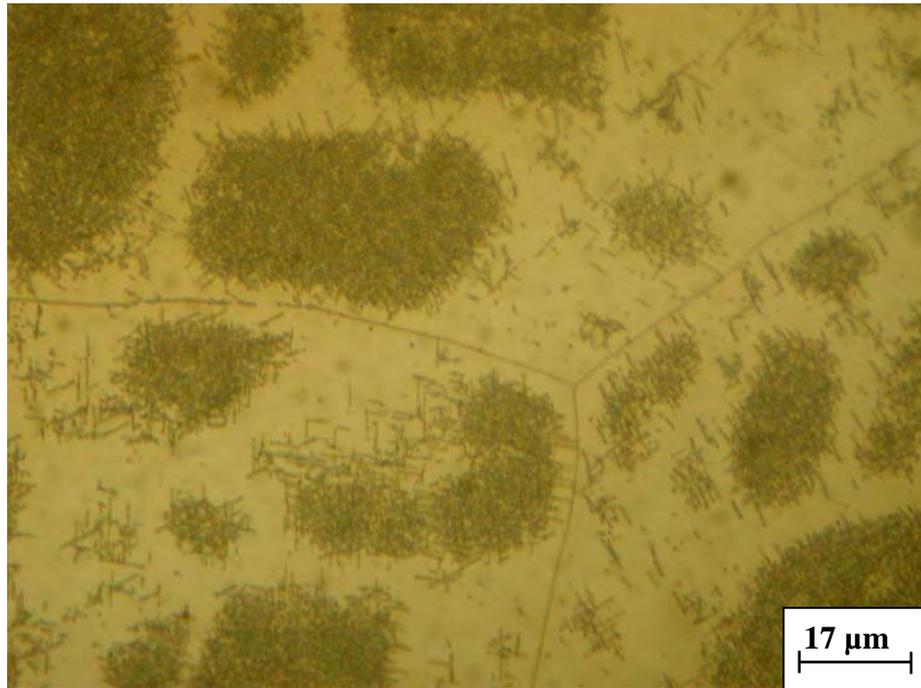
L'analyse quantitative de l'alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 0,5h à 250 °C a été faite par diffraction X (EDAX) sur la surface observée dans la figure 94c et le spectre de diffraction obtenu est présenté dans la figure 100 où seuls les deux éléments Al et Mg apparaissent.



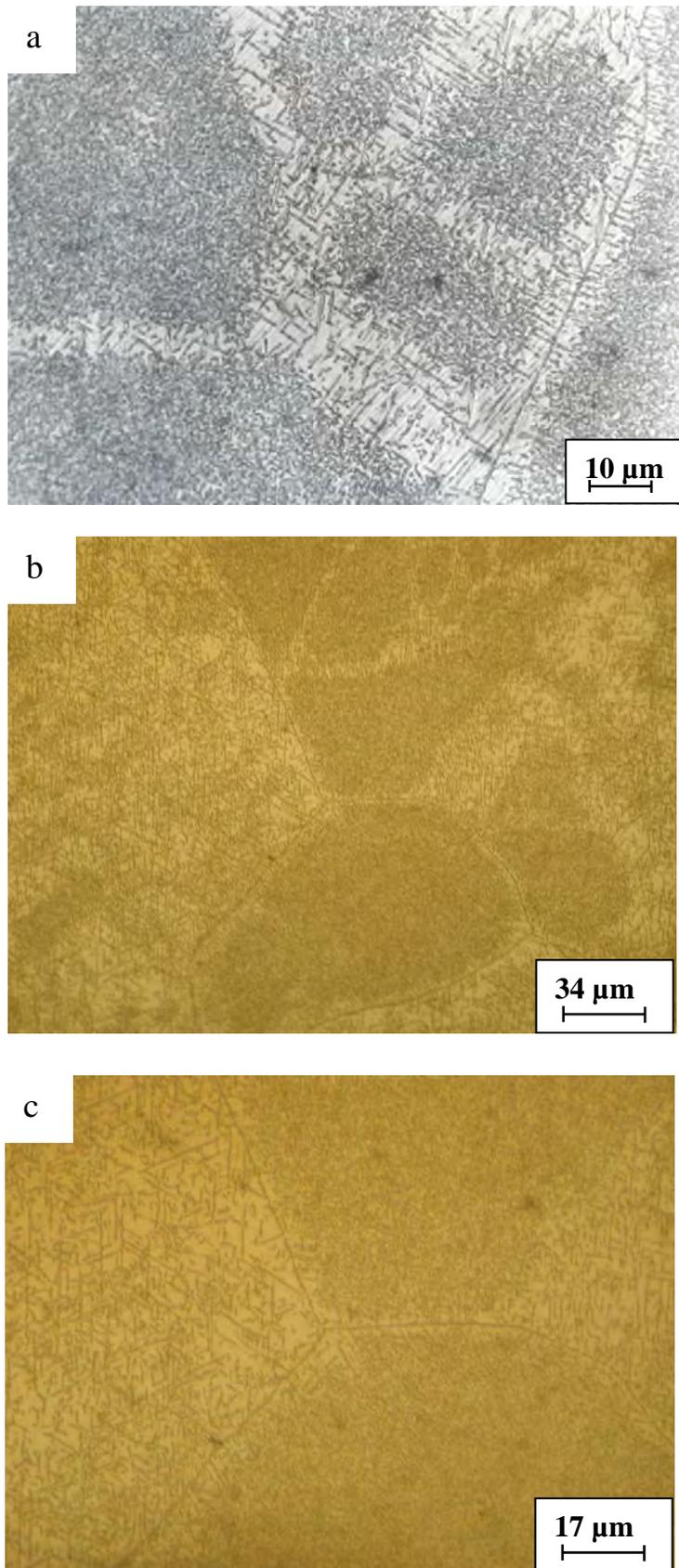
**Fig. 93.** Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé et vieilli 20 minutes à 250 °C (a et b).



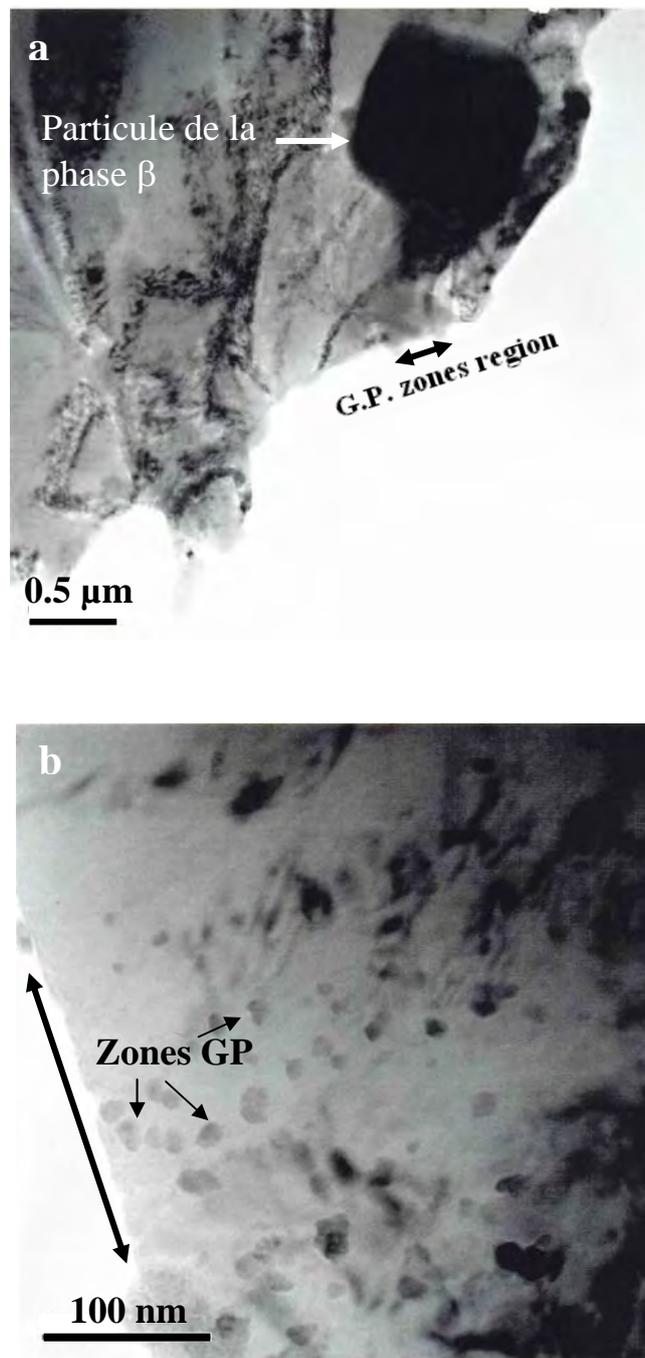
*Fig. 94. Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé et vieilli 0,5h à 250 °C.*



**Fig. 95.** Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé et vieilli 0,5 h à 250 °C et mûri 12 mois à 25 °C.



**Fig. 96.** Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé et vieilli 1,5 h à 250 °C. (a) et mûri 39 mois à 25 °C (b et c).



*Fig. 97. Micrographies électroniques à transmission d'un alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 0,5 h à 250 °C puis mûri 6 mois à 25 °C.*

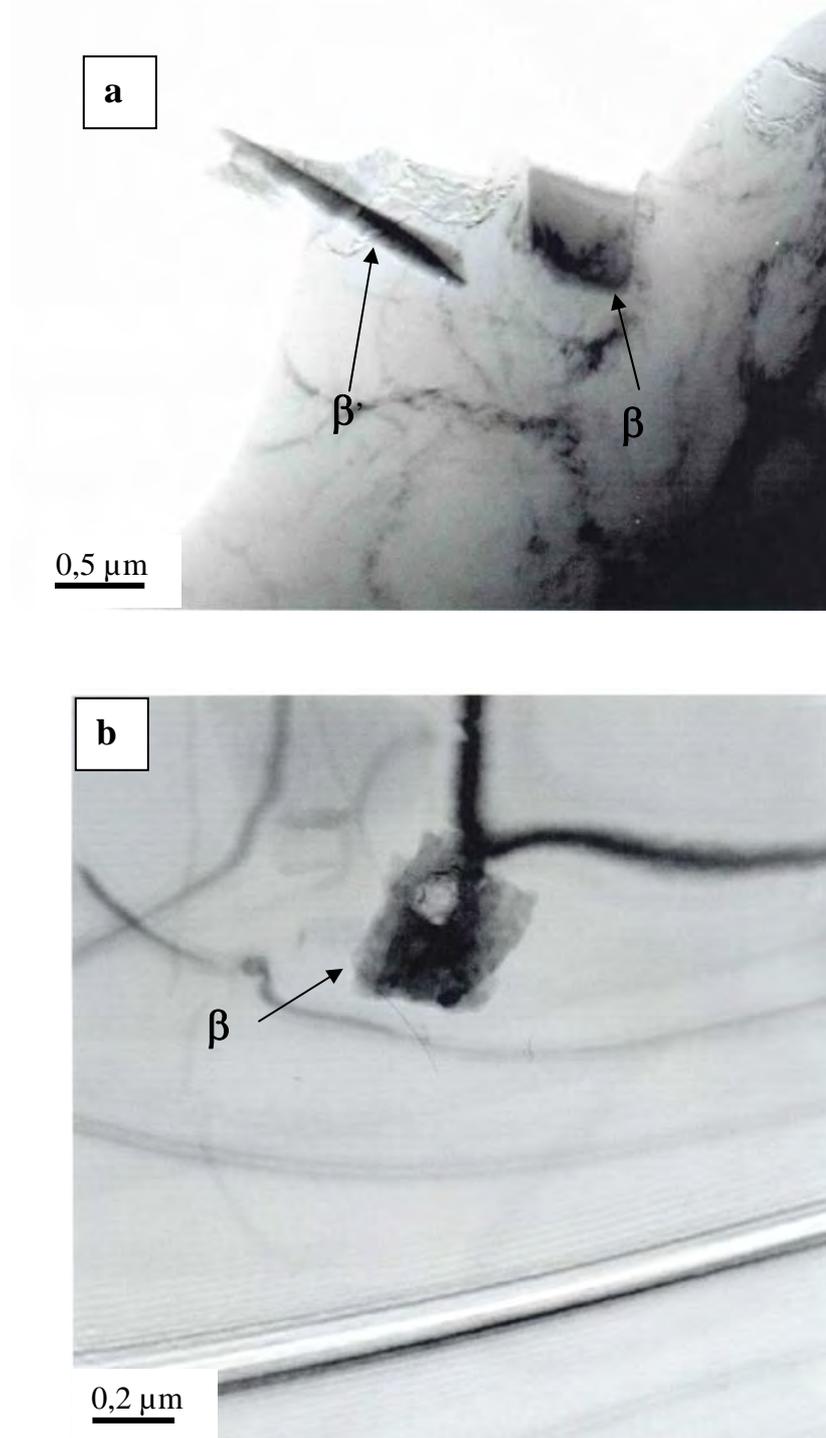
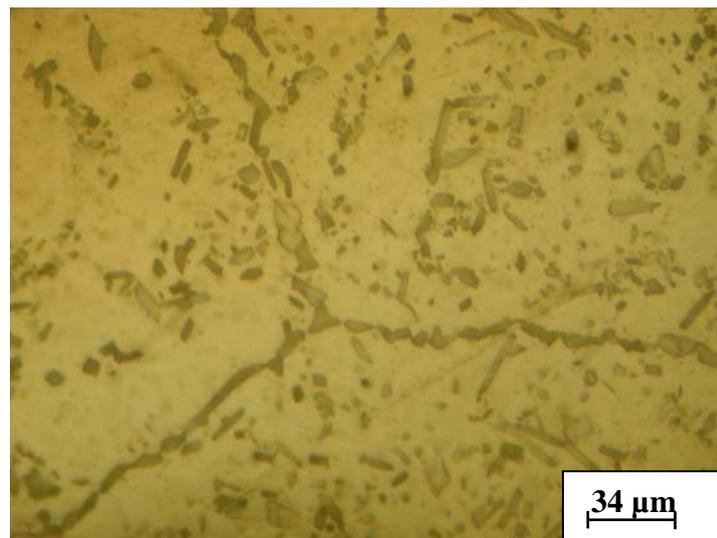
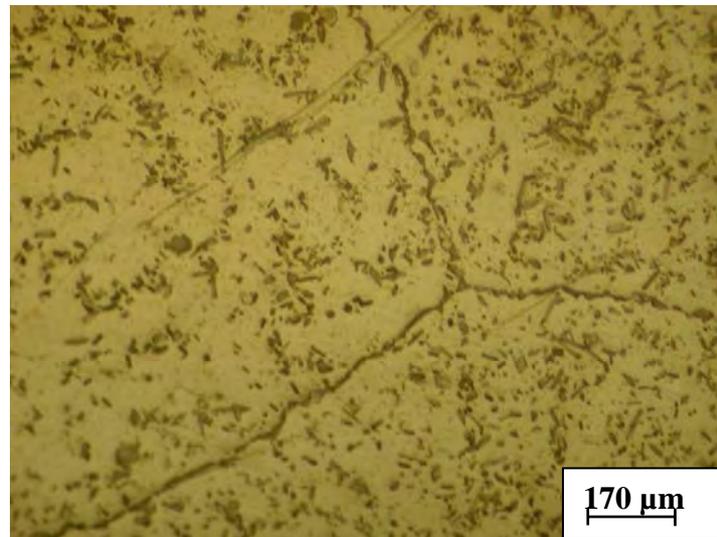


Fig. 98. Micrographies électroniques à transmission des échantillons Al - 12 % mass. Mg homogénéisés, trempés et vieillis à 250 °C pendant 20 minutes (a) et 3h (b).



*Fig. 99. Micrographies optiques de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé 17h à 430 °C, trempé et vieilli 1,5 h à 250 °C, ensuite mûri 30 mois à 25 °C et ayant subi deux essais dilatométriques.*

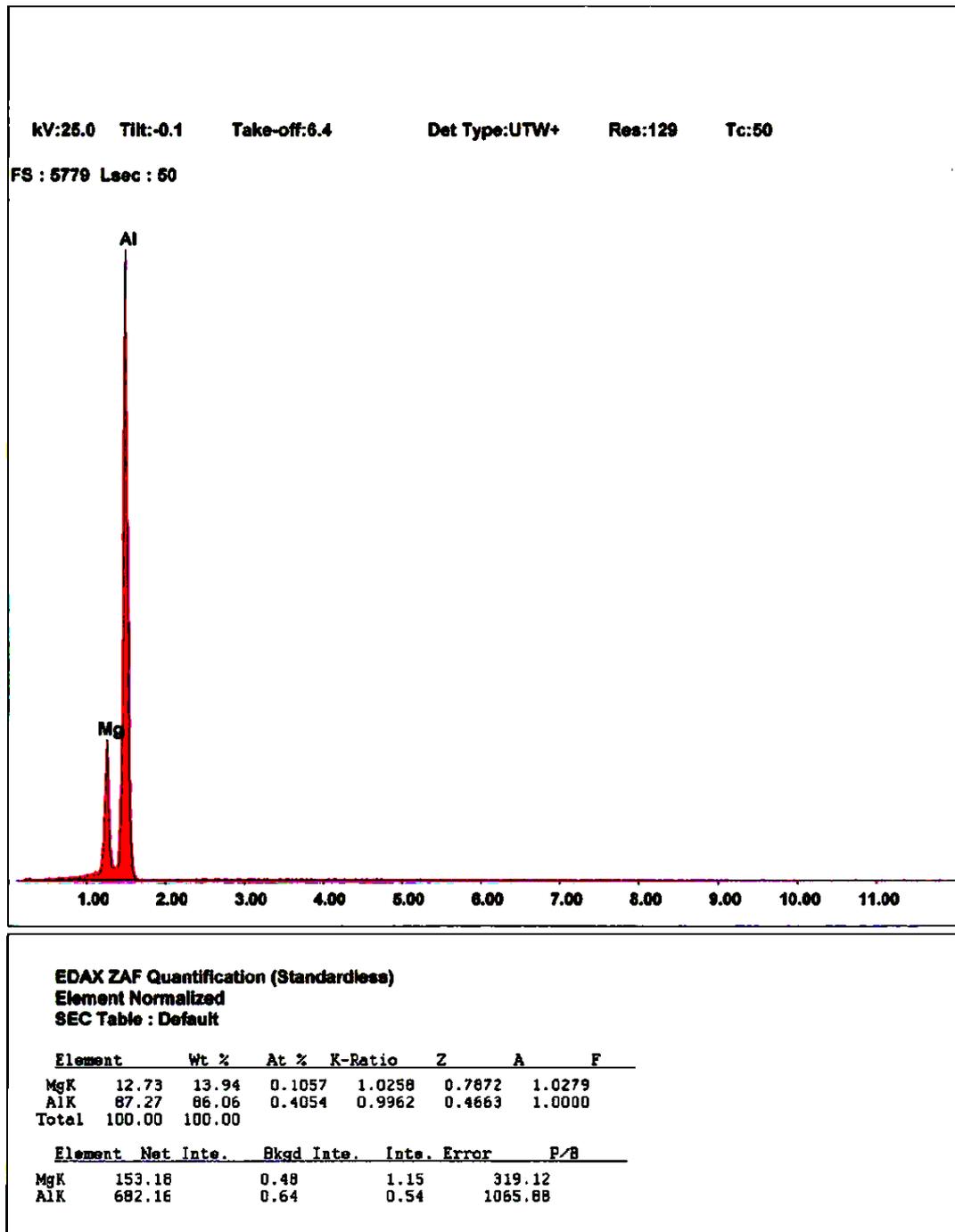


Fig. 100. Spectre de diffraction X (EDAX) de l'alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 0,5h à 250 °C.

### II- 3. 4. Résultats des mesures de microdureté

D'après les résultats présentés dans le tableau 3 et la figure 101 on note l'augmentation de la microdureté avec le temps de maintien à la température ambiante ; cette augmentation est due à la formation des zones GP pendant ce maintien. Ces valeurs sont supérieures à celle des états obtenus après le vieillissement à 250 °C et l'analyse dilatométrique, et qui est presque la même pour les différents temps de mûrissement ; cela veut dire qu'à la fin de l'essai dilatométrique l'état microstructural est pratiquement le même.

Tableau 3

Etat de l'échantillon	H <sub>V1</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	H <sub>V2</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	H <sub>V3</sub> (N/mm <sup>2</sup> )
Trempé et vieilli 20 min à 250 °C	127	138	105
Trempé et vieilli 0,5h à 250 °C	140	155	110
Trempé et vieilli 1,5h à 250 °C	149	151	107

H<sub>V1</sub> : les valeurs de microdureté après le vieillissement à 250 °C

H<sub>V2</sub> : les valeurs de microdureté après le vieillissement à 250 °C et le maintien de 6 mois à 25 °C

H<sub>V2</sub> : les valeurs de microdureté après le vieillissement à 250 °C, le maintien de 6 mois à 25 °C et deux essais dilatométriques successifs.

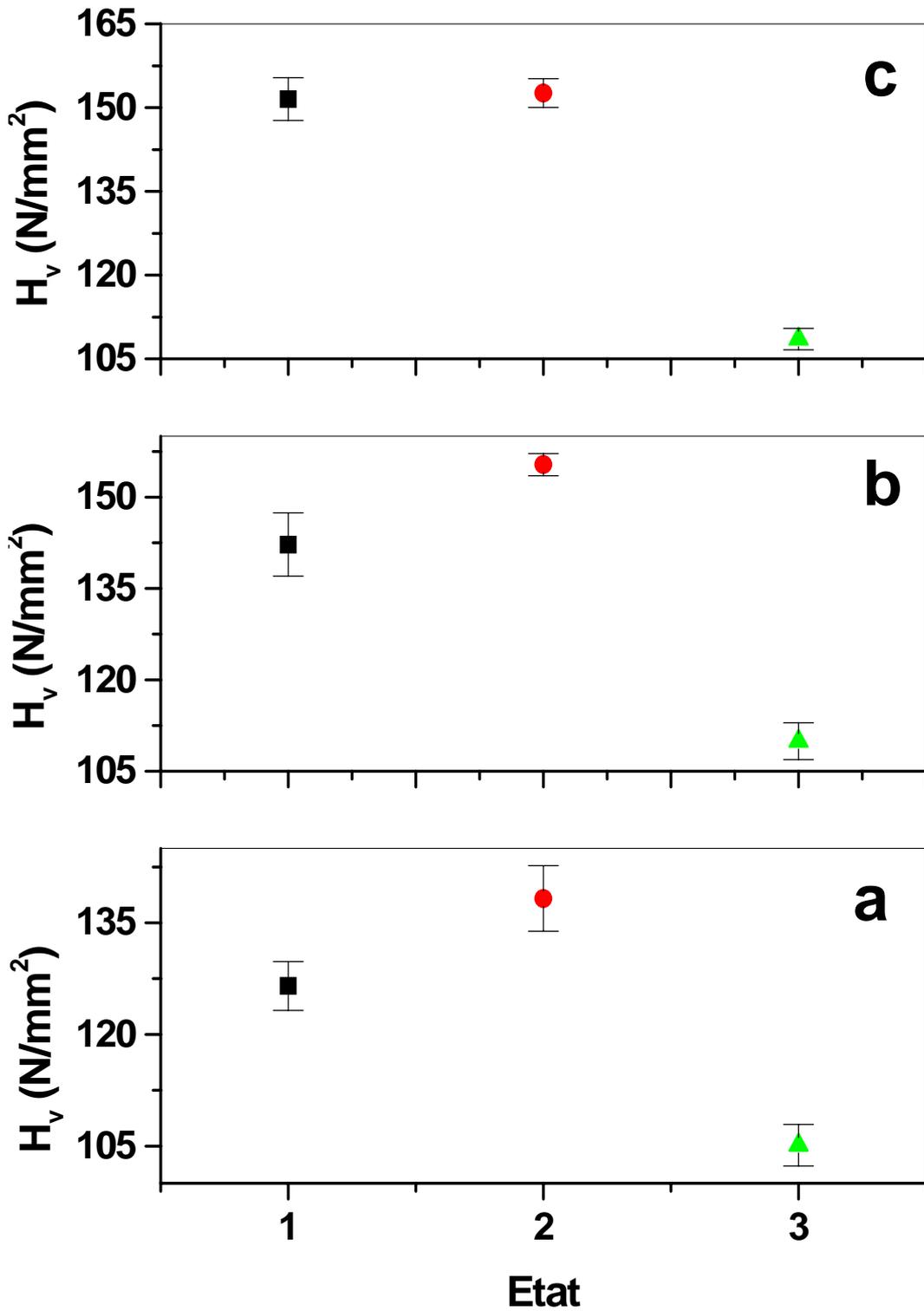


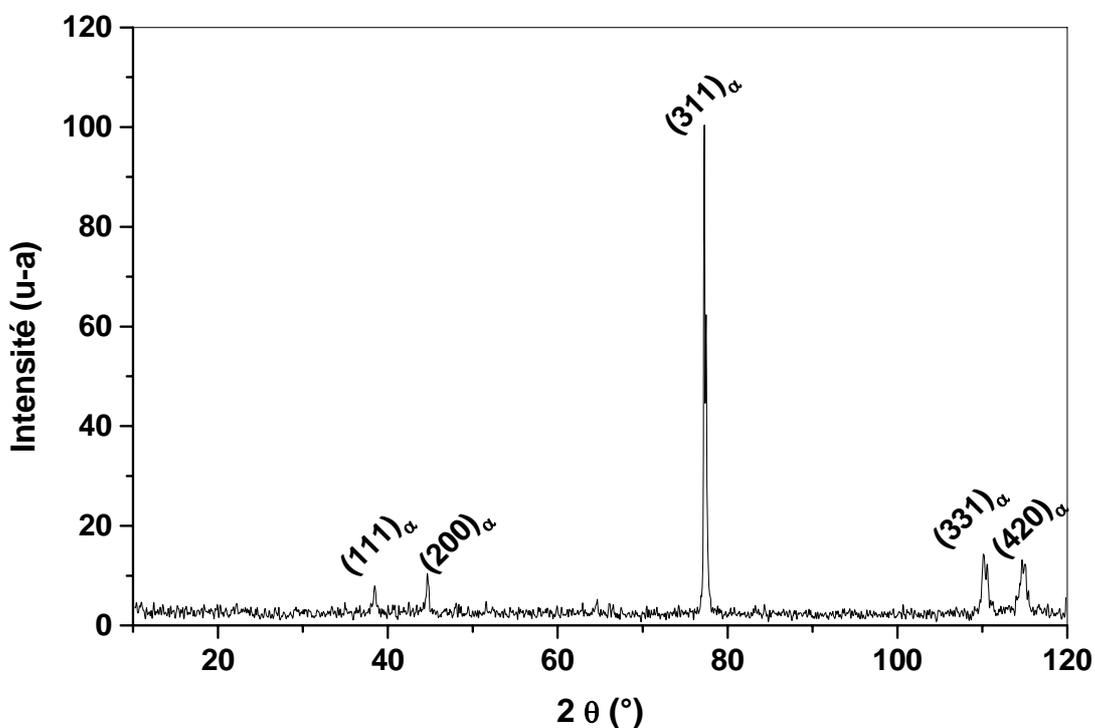
Fig. 101. Variation de la microdureté des états présentés dans le tableau 1 d'un alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli à 250 °C pendant 20 min (a), 30 min (b) et 1,5h (c).

### II- 3. 5. Résultats de diffraction des rayons X

Les résultats présentés dans le tableau 4 à partir des spectres de diffraction des rayons X d'un échantillon Al- 12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 0,5h à 250 °C puis maintenu pendant 6 mois à la température ambiante (Figs. 102 et 103 ), montrent que le paramètre du réseau est le même quelque soit le temps de mûrissement à cette température. Cependant, il diminue après les deux essais dilatométriques.

Tableau 2

Traitement	a (Å)
Trempé	4.102
Trempé et vieilli 0,5h 250 °C	4.093
Trempé et vieilli 0,5h 250 + 6 mois à 25 °C	4.093
Trempé et vieilli 0,5h 250 °C+ 6 mois à 25 °C+ deux essais dilatométriques	4.091



*Fig. 102. Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Al- 12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 0,5h à 250 °C.*

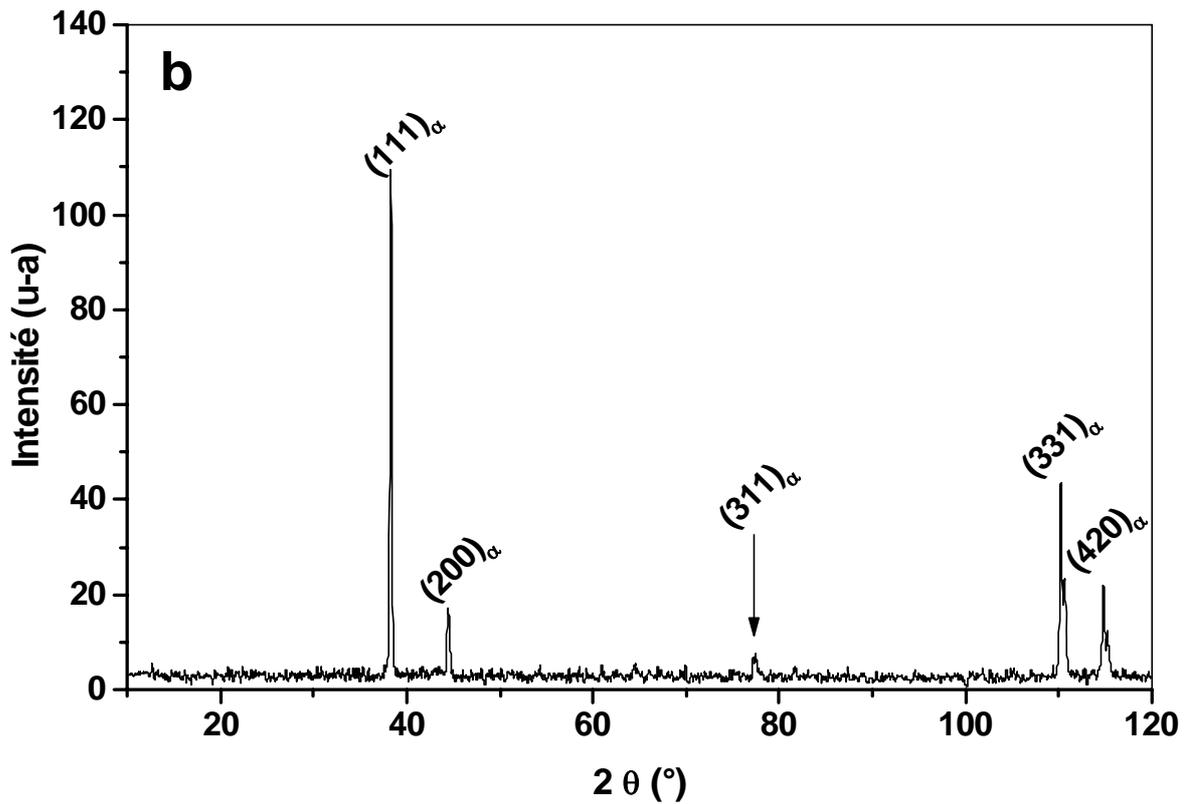
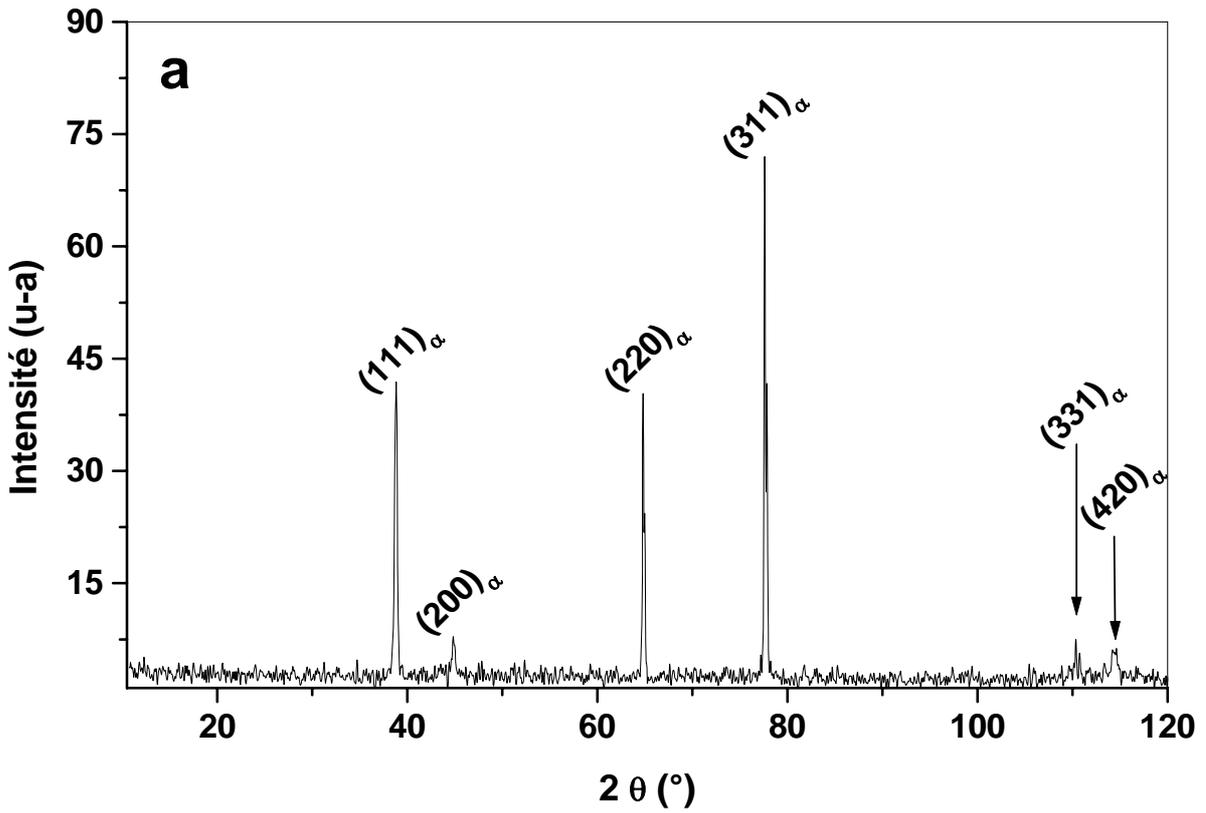


Fig. 103. Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 30 min à 250°C ensuite mûri pendant 6 mois (a) et ayant subi deux essais dilatométriques (b).

#### **IV- Synthèse et discussion des résultats obtenus**

La formation des zones GP aux basses températures a toujours été expliquée par la diffusion des atomes de soluté, assurée par les lacunes en sursaturation figées par la trempe. Une concentration relativement importante en atomes de soluté est aussi un facteur essentiel.

#### **IV- Le système Al-Cu**

Les zones GP formées dans cet alliage à 25°C durant 12 mois sont de très faible quantité, à cause de la faible sursaturation ; c'est pour cette raison que leur dissolution n'est pas détectée par dilatométrie mais elle l'est durant le chauffage en DSC où elle est représentée par un pic endothermique entre 83 et 230 °C. Un nouveau maintien de 12 mois à 25 °C, après les essais dilatométriques et calorimétriques, montre qu'aucune anomalie n'apparaît sur les courbes obtenues. C'est pour cela qu'on a décidé d'abandonner l'étude de cet alliage.

La diminution de la dureté après les essais dilatométriques est due à la dissolution des zones GP au cours du chauffage, et cette valeur qui reste constante durant tout le maintien à 25 °C, confirme qu'il n'y a aucun changement structural ou de composition.

#### **IV- Le système Al-Mg**

L'allure générale des courbes dilatométriques des échantillons de l'alliage Al - 12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et maintenu à -15 °C est la même quelque soit le temps de vieillissement. Cependant, on remarque que le pic de dissolution des zones GP devient plus important, ce qui ne peut être expliqué que par l'augmentation de leur quantité et l'enrichissement de celles formées au cours de la trempe par la réaction rapide. Leur dissolution au cours de l'essai dilatométrique provoque une expansion dans la matrice. Cette dernière est expliquée par le retour des atomes de magnésium en solution solide, ce qui provoque une dilatation de la matrice, puisque leur rayon atomique est supérieur à celui de l'aluminium.

Il faut noter que le début des pics apparaît pratiquement à la même température ; cependant le maximum et la fin se décalent vers les hautes températures avec le temps de maintien et les pics deviennent de plus en plus étalés. Ces effets témoignent de l'augmentation de la stabilité thermique des zones GP à cette température qui est due soit à leur simple grossissement au cours du maintien à -15 °C (et même à 25 °C) qui est un facteur stabilisant (lois de Gibbs), soit à leur transformation en zones GP II qui viennent juste après les zones GPI dans la séquence de précipitation et qui sont donc plus stables.

On a toujours admis que la formation des zones GP, après trempe et maintien à basse température, est due à la forte concentration des lacunes figées après trempe qui stimulent la diffusion des atomes de soluté [114, 120, 130]. Le chauffage jusqu'à 430 °C puis le refroidissement lent réalisé dans le dilatomètre, mène à la dissolution des zones GP car on dépasse leur domaine de stabilité ( $T < 100$  °C). Le mécanisme de dissolution des zones GP est caractérisé par la migration des atomes de magnésium dans la matrice d'aluminium et l'énergie d'activation de la dissolution de ces zones est presque égale à l'énergie de migration dans la matrice d'aluminium. Les lacunes responsables de leur formation sont en partie éliminées dans les différents puits, et dans la formation des phases intermédiaire ( $\beta'$ ) et d'équilibre ( $\beta$ ). Le maintien à 430 °C sert en principe (s'il est suffisant) à dissoudre tous les précipités formés au cours de ce chauffage. Par conséquent, les courbes dilatométriques des deuxièmes essais effectués juste après les premiers, ne présentent pas d'expansions dues à la dissolution des zones GP ; ce résultat est logique et attendu. Mais un deuxième maintien d'un mois à la température ambiante et de 12 mois à  $-15$  °C mène de nouveau à la formation des zones GP, malgré d'une part l'annihilation des lacunes en sursaturation qui jouent un rôle principal dans leur formation et d'autre part l'appauvrissement relatif de la solution solide en atomes de soluté qui ont déjà servi à la formation de particules de la phase  $\beta$ . Apparemment ces résultats remettent en question l'idée de la formation des zones GP uniquement à partir des lacunes en sursaturation avant la précipitation des phases  $\beta'$  et  $\beta$ .

La position du pic de dissolution des zones GP formées sans la présence des lacunes hors d'équilibre est un peu décalée vers les hautes températures par rapport au pic de dissolution des zones GP formées avec la présence de ces lacunes en sursaturation, ce qui montre qu'elles sont plus stables thermiquement.

Il est quand même intéressant de faire une remarque importante concernant l'expansion qui apparaît dans l'intervalle [110-250 °C] presque sur toutes les courbes ; elle est due à la précipitation de la phase  $\beta'$  et/ou  $\beta$ , ce qui est un peu bizarre car la précipitation s'accompagne en général d'une diminution du paramètre du réseau. Cette dernière s'explique par la différence des rayons atomiques de l'aluminium ( $r_{Al} = 1,43$  Å) et du magnésium ( $r_{Mg} = 1,60$  Å) :  $r_{Mg}$  étant supérieur à  $r_{Al}$ , en rentrant en solution solide de substitution (lors de l'homogénéisation ou la mise en solution) les atomes de magnésium augmentent la distance inter atomique (c'est à dire le paramètre du réseau) et par conséquent, en sortant (lors du vieillissement ou de la précipitation) la diminue ; on devait donc s'attendre à une contraction et non pas à une expansion. Mais on sait que le volume spécifique de la phase intermédiaire  $\beta'$  ( $V_{\beta'} = 282,51$  Å<sup>3</sup>)

et celui de la phase d'équilibre  $\beta$  ( $V_{\beta}=19,28 \text{ \AA}^3$ ) sont plus importants que celui de la solution solide  $\alpha$  ( $V_{\alpha} = 17,39 \text{ \AA}^3$ ), ce qui nous amène à dire que l'effet d'expansion observé est dû à la formation de ces deux phases  $\beta'$  et  $\beta$  dont l'effet de volume spécifique donnant une expansion est supérieur à celui du paramètre du réseau qui donne une contraction [127]

Dans le but de confirmer les résultats obtenus par l'analyse dilatométrique on a procédé à quelques essais par DSC. On a effectué un chauffage avec une vitesse de  $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température d'homogénéisation, un maintien de 5 minutes à cette température et un refroidissement plus lent ( $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) dans le but d'annihiler le maximum de lacunes hors d'équilibre.

Les thermogrammes de DSC confirment tout d'abord l'augmentation de la stabilité thermique des zones GP à  $-15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  et à  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  et les courbes de DSC des deuxièmes essais ne présentent aucune anomalie particulière. Mais un maintien pendant 12 mois à  $-15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  et d'un mois à  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  permet de nouveau la réapparition de l'effet endothermique dû à la dissolution des zones GP, malgré l'annihilation des lacunes en sursaturation. On a noté aussi la présence d'un pic exothermique qui débute à des températures supérieures ou égales à  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (présentant en réalité un chevauchement de deux pics) suivi d'un pic endothermique lié à la formation puis à la dissolution de  $\beta'$  et  $\beta$ .

Le durcissement provoqué par les zones GP et les particules  $\beta''$  (zones GPII) est dû au champ de contraintes créé par leur cohérence avec la matrice, qui gêne le déplacement des dislocations. L'augmentation de la microdureté au cours de maintien à la température ambiante et au congélateur est due à la formation des zones GP et sa diminution après les deuxièmes essais dilatométrique ou calorimétrique, est due à leur dissolution au cours du chauffage ; ce qui confirme que l'expansion observée sur les courbes dilatométriques et l'effet exothermique observé en DSC, sont bien dus à la dissolution des zones GP.

Dans la séquence de précipitation la formation des phases métastable  $\beta'$  et d'équilibre  $\beta$  se produit à plus ou moins haute température, c'est-à-dire à des températures supérieures à  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (température de fin de stabilité des zones GP) ; elle est stimulée par une partie des lacunes hors d'équilibre non encore éliminées. Les courbes dilatométriques des échantillons trempés et vieillis à ces températures ( $150$  et  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ont la même allure et présentent pratiquement les mêmes anomalies, avec une contraction « résiduelle » au cours du refroidissement ; cette dernière s'explique de la manière suivante : avant l'essai dilatométrique les échantillons contiennent une quantité appréciable de particules de phases  $\beta'$  et  $\beta$ , suite au vieillissement à  $150$  et  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivement. La présence de ces précipités dont le volume

spécifique est supérieur à celui de la solution solide d'aluminium, provoque une expansion et par conséquent, une augmentation des dimensions de l'échantillon. Au cours de l'essai dilatométrique d'autres précipités se forment et contribuent à une nouvelle augmentation des dimensions de l'échantillon (apparition d'expansions sur la courbe). La dissolution partielle de ces précipités à plus hautes températures (apparition de contractions sur la courbe) et à la température d'homogénéisation réduit les dimensions de l'échantillon. Mais le fait qu'une contraction résiduelle subsiste à la fin de l'essai, montre que la quantité de précipité qui subsiste est inférieure à celle obtenue après le vieillissement (avant le début des essais).

Tous les échantillons trempés et vieillis à 150 et à 250 °C ne présentent pas au cours du chauffage l'expansion liée à la dissolution des zones GP, mais une expansion complexe (avec deux maxima) et une contraction complexe entre 240 et 400 °C avec deux pics dues à la formation et la dissolution des phases  $\beta'$  et  $\beta$  respectivement.

La formation d'une quantité importante de phase  $\beta'$  après le long vieillissement à 150 °C (24h) mène à la disparition du dédoublement de l'expansion liée à la formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$  et le chauffage au dilatomètre montre la transformation d'une partie de la phase  $\beta'$  en phase  $\beta$  ; le même effet est observé après un vieillissement de 1,5h à 250 °C.

Le mûrissement à basse température (25 °C) après le vieillissement à 150 et à 250 °C mène à l'apparition d'une nouvelle expansion entre 50 et 110 °C, liée à la dissolution des zones GP réapparaissant au cours de ce maintien, malgré l'annihilation des lacunes en sursaturation durant le vieillissement à 150 et à 250 °C. Ces zones n'apparaissent pas pour le même temps de mûrissement à cette température à cause de la différence de sursaturation en atomes de soluté. Cependant après la formation d'une quantité importante de  $\beta'$  et  $\beta$  c'est-à-dire un long vieillissement à 150 et 250 °C, aucune anomalie n'est observée sur la courbe dérivée du segment de chauffage parce que la sursaturation en atomes de soluté a diminué et la force motrice de la transformation est dans ce cas la diminution de la surface totale des précipités due à la coalescence qui réduit l'énergie libre de surface.

Les mêmes anomalies sont confirmées par l'analyse calorimétrique différentielle.

L'observation au microscope optique des échantillons vieillis à 150 °C montre l'existence de la phase  $\beta'$  sous forme d'aiguilles presque perpendiculaires et orientées suivant deux directions, formant ainsi une structure identique à celle de Widmenstätten. Un revenu prolongé à cette température mène à la coalescence des précipités de la phase  $\beta'$  mais ne détruit pas la structure de Widmenstätten.

Le vieillissement à 250 °C mène à la formation des deux types de précipités  $\beta'$  et  $\beta$  et le maintien à la température ambiante de ces échantillons provoque la réapparition des zones GP mais pour un temps de vieillissement (à 250 °C) inférieur à 1h.

Les observations microstructurales après deux essais dilatométriques de tous les échantillons (trempés et vieillis à 150 et à 250 °C) montrent l'existence des deux types de précipités  $\beta'$  et  $\beta$  qui n'ont pas été dissous à la fin du refroidissement. Cependant la réalisation d'un troisième essai dilatométrique après différents maintiens montre l'augmentation de la quantité des phases précipitées.

Par microscopie électronique à transmission on a pu observer les zones G.P formées à côté des particules de phases  $\beta'$  et  $\beta$  et confirmer cet important et original résultat.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X permettent de dire qu'il n'y a aucune incidence sur la variation du paramètre du réseau quand les zones GP réapparaissent, c'est-à-dire ces regroupements localisés des atomes de magnésium ne changent pas la composition de la matrice d'aluminium.

En résumé nous pouvons affirmer que l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques utilisées confirment le fait que les zones GP peuvent se former sans la présence des lacunes de trempe (en sursaturation) après une première pré précipitation suivie d'un nouveau mûrissement à basses températures et même après une précipitation partielle de la phase intermédiaire  $\beta'$  et de la phase d'équilibre  $\beta$  suivie d'un mûrissement toujours à basses températures. Apparemment, les zones GP continueront de se former chaque fois que l'échantillon est mûri après avoir subi une pré précipitation ou une précipitation partielle, c'est-à-dire tant qu'une sursaturation en atomes de solutés subsistent dans la matrice, maintenant un état hors d'équilibre.

Ces résultats remettent donc en question l'idée de la formation des zones GP uniquement grâce aux lacunes en sursaturation (hors d'équilibre) et surtout avant toute précipitation des autres phases. L'aspect cinétique doit certainement avoir un effet important. C'est pour cela qu'une étude complémentaire est plus que nécessaire pour répondre à cette nouvelle question qui se pose à la théorie des transformations de phases.

# *Conclusion*

Le stade le plus important dans la séquence de précipitation des alliages d'aluminium est celui lié à la formation des zones GP qui modifient les propriétés mécaniques et physiques de nombreux alliages suite au durcissement structural. Mais leur observation directe nécessite l'utilisation du microscope électronique à transmission à haute résolution qui reste difficile à acquérir à cause de son coût élevé et du problème de sa maintenance. De nombreux résultats ont été publiés sur ce sujet, mais peu d'intérêt a été porté à la formation des zones GP et l'influence exacte des lacunes hors d'équilibre sur leur apparition, car on a tous fini par admettre que leur formation ne peut se faire qu'en présence de ces lacunes de trempe et avant toute précipitation d'une quelconque phase.

La manipulation du MET étant très chère et très compliquée (de la préparation des échantillons à leur observation), il était difficile pour tous les chercheurs concernés d'essayer de mieux étudier les zones GP. Cependant, la confirmation par notre laboratoire de l'efficacité et de l'utilité de deux méthodes expérimentales simples mais rigoureuses et à moindre coût, qui sont la dilatométrie et la calorimétrie différentielles, a réveillé en nous cette curiosité à vouloir étudier à nouveau les zones GP dans un alliage (Al-12 % mass. Mg) où elles se forment même juste après trempe. Ces méthodes ont attiré l'attention des chercheurs par l'importance des résultats qu'elles donnent et surtout par leur simplicité. L'étude des variations dimensionnelles suite à des transitions de phases a été réalisée par dilatométrie et l'appréciation des flux de chaleur mis en jeu lors des évolutions structurales et chimiques des matériaux par la DSC. On voulait surtout comprendre l'effet important des lacunes de trempe et suivre la cinétique de dissolution des zones et on a découvert un fait surprenant et inattendu (formation des zones GP sans la présence des lacunes de trempe), en utilisant ces deux méthodes, des mesures de microdureté et des observations au microscope optique et aux microscopes électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET).

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont de façon générale d'une grande importance pour la théorie des transformations des phases et particulièrement pour la cinétique de formation des zones GP. Nous citons les plus importants :

- la formation des zones GP aux basses températures peut avoir lieu sans la présence des lacunes en sursaturation et soit suite à une première précipitation soit suite à une précipitation partielle des phases d'équilibre  $\beta$  ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ) ou intermédiaire  $\beta'$ ,

- leur formation peut être expliquée par la tendance du système à retourner vers l'état d'équilibre par des réarrangements atomiques qui apparaissent aux basses températures (-15°C et 25°C) après une période d'incubation égale à un mois dans le cas du maintien à la température ambiante et 12 mois au congélateur ; la formation des zones GP étant toujours une première étape vers l'équilibre, est peut être facilitée par une cinétique plus rapide,
- l'augmentation du temps du second maintien à basses températures après l'élimination des lacunes hors d'équilibre (après deux essais dilatométriques) conduit à l'augmentation de l'amplitude de l'expansion due à la dissolution des zones GP, qui apparaît pratiquement dans le même intervalle de température, ce qui traduit l'augmentation de leur quantité,
- la formation des zones GP est plus rapide dans le cas du maintien à la température ambiante qu'au congélateur, ce qui montre que le processus est toujours légèrement activé thermiquement,
- la formation d'une petite quantité de phases précipitées ( $\beta'$  et  $\beta$ ) avant les essais dilatométriques présente des effets supplémentaires : des expansions avec deux pics et des contractions avec deux pics, avec la disparition de l'expansion liée à la dissolution des zones GP ; ces expansions sont liées toujours au phénomène de précipitation des phases  $\beta'$  et  $\beta$  et les contractions liées à leur dissolution ; l'analyse calorimétrique montre l'apparition d'un pic exothermique lié à la formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$  et un autre endothermique lié à leur dissolution ; ces effets sont observés même après la formation des zones GP au cours de maintien à la température ambiante,
- après un long vieillissement à 150 et 250 °C les courbes dilatométriques ne présentent pas de contraction dédoublée ; cela signifie que tous les précipités se sont formés pendant ce vieillissement. Le maintien de ces échantillons à basse température ne permet pas la formation des zones GP, ce qui est confirmé par la disparition de l'expansion liée à leur dissolution pendant le chauffage au dilatomètre,
- la microdureté augmente au cours du maintien à 25 °C, malgré la présence de particules de phase  $\beta$  incohérentes, ce qui confirme la formation des zones GP même après l'apparition des phases métastable  $\beta'$  et d'équilibre  $\beta$ , c'est-à-dire après élimination des lacunes en sursaturation,

- le mécanisme de formation et la forme des zones GP formées sans la présence des lacunes hors d'équilibre ne sont pas encore déterminés parce qu'on a utilisé des méthodes indirectes pour confirmer leur existence,
- dans l'alliage Al-3,5 % mass. Cu quelque soit le temps de mûrissement à la température ambiante aucune anomalie n'est observée sur les courbes dilatométriques ou calorimétriques, ce qui traduit une faible quantité de zones formées ou leur absence totale, ce qui nous a poussé à délaisser cet alliage et à nous concentrer sur Al-12% mass. Mg.

Pour conclure nous pouvons affirmer qu'une post pré précipitation est possible après une première pré précipitation et même une précipitation partielle des phases intermédiaire ou d'équilibre suivis d'un mûrissement suffisant à basses températures.

L'ensemble de ces résultats montre qu'on peut grâce à des méthodes d'analyse indirecte qui sont la dilatométrie et la calorimétrie, imaginer et expliquer les processus microstructuraux qui se déroulent à l'échelle atomique pour justifier certains effets macroscopiques.

Même si on n'a pas pu expliquer tous les phénomènes observés, surtout à cause de la difficulté rencontrée dans l'utilisation de la microscopie électronique à transmission, nous avons ouvert de nouvelles perspectives de recherche relatives aux nombreuses questions encore posées dont les plus importantes sont la réapparition des zones GP sans la présence des lacunes en sursaturation dans l'alliage Al-12 % mass. Mg et le mécanisme et la cinétique de formation de ces zones en présence des phases métastable et d'équilibre.

# Résumé

Bien que la précipitation dans les systèmes Al-Mg et Al-Cu ait été largement étudiée et que la formation des zones GP soit bien expliquée par la présence des lacunes hors d'équilibre, plusieurs points concernant la précipitation restent encore non élucidés. Le but du présent travail est d'apporter de nouvelles approches concernant ce dernier phénomène et le rôle effectif des lacunes hors d'équilibre.

Pour cela on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux scientifiques : l'analyse dilatométrique, l'analyse calorimétrique différentielle, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission ; l'étude a été complétée par des analyses par diffraction des rayons X et des mesures de microdureté. Deux systèmes d'alliage à base d'aluminium ont été utilisés : Al-Mg (à 12 % mass. Mg) et Al-Cu (à 3,5 % mass. Cu)

Les résultats expérimentaux obtenus, leur analyse et leur interprétation ont permis d'affirmer que dans l'alliage Al-12 % mass Mg la formation des zones GP peut avoir lieu sans la présence des lacunes hors d'équilibre, après mûrissement suivant la précipitation préalable des phases  $\beta'$  et  $\beta$ .

**Mots clé :** Précipitation, zones GP, transformation de phases, lacunes hors d'équilibre.

# *Abstract*

*Although precipitation in the Al-Mg and Al-Cu systems was widely studied and GP zones formation was well explained by the presence of quenched-in vacancies, several points concerning **the** pre precipitation remain still not elucidated. The aim of the present work is to establish an alternative approach to this phenomenon and the effective role of quenched-in vacancies.*

*For this purpose we have used several simple but rigorous experimental methods adapted to this **type** of scientific work: differential dilatometric analysis, differential scanning calorimetric analysis, optical microscopy, scanning and transmission electronic microscopy; the study was completed by X-rays diffraction and microhardness measurements. Two systems of aluminium based alloys were used: Al-12 wt. % Mg and Al-3,5 wt. % Cu.*

*The analysis and **the** interpretation of experimental results confirm that in Al-12 wt. % Mg alloy that GP zones can be formed without the presence of excess vacancies, after natural ageing following precipitation of **b'** and **b** phases.*

**Key words:** *Precipitation, GP zones, phases transformation, excess vacancies.*

# ملخص

رغم الدراسة الموسعة لظاهرة الترسيب في سبائك Al-Mg و Al-Cu وتفسير تكوين مناطق Guinier- Preston بوجود التركيز الفجوي خارج مجال الاتزان، غير أن العديد من النقاط المتعلقة بما قبل الترسيب لم يتم شرحها بعد. الهدف من هذا العمل هو وضع تقريب جديد يخصص ظاهرة ما قبل الترسيب و الدور الفعال لهذه الفجوات.

من أجل هذا استعملنا عدة طرق تجريبية بسيطة لكن دقيقة و تتوافق مع هذا النوع من الأبحاث: التمدد الحراري، التحليل الحراري التفاضلي، المجهر الضوئي و المجهر الضوئي النافذ. أتممت الدراسة بتحاليل للأشعة السينية و قياسات الصلادة. استعملنا في هذا البحث نظامين لسبائك الألمنيوم: Al (12 % وزنا Mg) و Al-Cu (3.5% وزنا Cu).

النتائج التجريبية المتحصل عليها، تحليلها و تفسيرها سمح لنا تأكيد تكوين مناطق Guinier-Preston في سبائك Al-12 % mass. Mg بدون وجود التركيز الفجوي خارج الاتزان بعد التعتيق في درجة الحرارة العادية (25 °C) أو المنخفضة (-15 °C) و بعد ترسيب الطورين  $\beta'$  و  $\beta$ .

**الكلمات الدليّة:** الترسيب، مناطق GP، التحول الطوري، الفجوات خارج الاتزان