

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

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
PHYSIQUE

SPECIALITE : Sciences des Matériaux

OPTION : Métallurgie

THEME

*Etude de la décomposition et de la précipitation dans des
tôles des alliages Al-Mg-Si*

Par :

Aouabdia youcef

SOUTENUE LE : / /

Devant le jury :

Président :	S. HAMAMDA	Prof.	Université Mentouri
Rapporteur :	A. BOUBERTAKH	Prof.	Université Mentouri
Examineurs :	N. BOUKHEIT	Prof.	Université Mentouri
	A. SAKER	Prof.	Université Annaba
	H. BELKHIR	Prof.	Université Annaba
	A. BENAÏSSA	M. C.	Université Boumerdès

Remerciements

Je remercie tout d'abord le grand puissant dieu qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du laboratoire de recherche "Thermodynamique et Traitements de Surfaces des Matériaux" de l'Université Mentouri-Constantine. A travers ces quelques lignes, je voudrais évoquer tous ce qui, par leurs conseils, par leur compétence ou tout simplement par leur chaleur humaine, ont contribué à son bon déroulement.

Mes remerciements s'adressent au directeur de thèse, **Abdelhamid BOUBERTAKH**, professeur au département de Physique Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine pour m'avoir accueilli, conseillé et encadré tout au long de ce travail au sein du laboratoire et mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur **Samail HAMAMDA**, professeur au département de Physique Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail avec son écoute, ses conseils et ses remarques qui m'ont été très bénéfiques.

Le fait que Messieurs : **Nahmane BOUKHEIT**, Professeur au département de Physique Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, **Abdelhamid SAKER**, Professeur au département de Physique Faculté des Sciences de l'Université Badji Mokhtar-Annaba, **Hafid BELKHIR**, Professeur au département de Physique Faculté des Sciences de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et **Ablazize BENAÏSSA**, Maître de conférences au département de Physique Faculté des Sciences de l'Université M'Hamed Bougara- Boumerdès font partie du jury de soutenance, est un honneur pour moi et je les remercie vivement.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire de recherche "Thermodynamique et Traitements de Surfaces des Matériaux" qui m'ont accueilli au sein de leur groupe et surtout Adel Boushaba, Maître Assistant au département d'anglais faculté de Lettres arabe et langues étrangères de l'Université Mentouri-Constantine pour les discussions et les idées que nous avons partagées sur le sujet. Imed Zerrouk, Maître assistant au département de physique Faculté des sciences de l'Université d'Oum El Bouaghi pour sa patience, ses efforts et son aide dans toutes mes démarches expérimentales.

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I Généralités sur les alliages à base d'aluminium

I.1 Introduction	3
I.2 Propriétés générales des alliages d'aluminium.....	3
I.2.1 Résistance à chaud.....	4
I.2.2 Mise en forme	5
I.2.3 Soudage.....	5
I.2.4 Résistance à la corrosion	5
I.2.5 Résistances comparées de différentes nuances	5
I.3 Traitements thermiques	6
I.3.1 Traitements thermiques des matériaux.....	6
I.3.2 Traitements d'homogénéisation	6
I.3.3 Vieillissement thermique.....	7
I.3.4 Vieillissement naturel.....	7
I.3.5 Vieillissement artificiel.....	8
I.3.6 Effet de prévenue.....	8
I.3.7 Processus de cycle de cuisson de la peinture.....	8
I.4 Les alliages à base d'aluminium.....	9
I.4.1 les séries principales et la désignation numérique.....	9
I.4.2 Alliages Al-Mg-Si-(Cu).....	10
I.5 Applications des alliages d'aluminium.....	11
I.6 Alliages industriels d'aluminium.....	12
I.7 Les alliages Al-Mg-Si (Cu) et l'industrie d'automobiles.....	12
I.8 Propriétés spéciales aux alliages Al-Mg-Si-Cu.....	13

Chapitre II Décomposition et précipitation dans les alliages

Al-Mg-Si(Cu)

II.1 Introduction.	14
II.2. Décomposition d'une solution solide sursaturée.....	14
II.2.1 Germination.....	14
II.2.2 Croissance.....	17

II.2.3 Coalescence.....	17
II.3 Précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu).....	18
II.3.1 Phases formées.....	19
II.3.2 Amas de solutés et /ou zones G P.....	20
II.3.3 Phase durcissante β''	20
II.3.4 Phase β'	23
II.3.5 Phase d'équilibre β - Mg_2Si	23
II.4 Cas des alliages Al-Mg-Si-(Cu).....	27
II.4.1 Formation de la phase Q'.....	27
II.4.2 Formation de la phase d'équilibre Q- $Al_5Mg_8Si_6Cu_2$	28
II.5 Précipitation dans les alliages Al-Mg-Cu contenant de Si.....	28
II.5.1 Equilibre de Si.....	28
II.5.2 Avec excès du Si.....	28
II.5.2.1 Formation de la phase de type A.....	28
II.5.2.2 Formation de la phase de type B.....	29
II.5.2.3 Formation de la phase de type C.....	29

Chapitre III Influence des différents paramètres sur la précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu)

III.1 Introduction.....	30
III.2 Effet du Cuivre sur les propriétés mécaniques des alliages Al-Mg-Si.....	30
III.3 Courbe de durcissement de vieillissement.....	31
III.4 Influence du rapport $\frac{Mg}{Si}$ dans les alliages Al-Mg-Si.....	33
III.5 Effet de l'excès de magnésium dans les alliages Al-Mg-Si.....	33
III.6 Effet de l'excès de silicium dans les alliages Al-Mg-Si.....	34
III.7 Evolution des propriétés mécaniques dans les alliages Al-Mg-Si.....	35
III.8 Effet de pré-déformation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu).....	37
III.9 Effet du vieillissement naturel sur l'évolution de la résistivité au cours d'un vieillissement artificiel des alliages d'aluminium.....	38
III.10 Influence des paramètres de vieillissement sur les propriétés mécaniques des alliages Al-Mg-Si.....	39

III.11 Etude de l'effet du vieillissement naturel sur les alliages Al-Mg-Si.....	40
III.12 Effet du vieillissement artificiel sur les propriétés d'usage des alliages Al-Mg-Si	41
III.13 Propriétés mécaniques.....	42

Chapitre IV Cinétiques de transformations de phases isotherme et anisotherme

IV.1 Introduction.....	43
IV.2 Théorie générale des cinétiques.....	43
IV.3 Équation d'Arrhenius.....	44
IV.4 Détermination des cinétiques et liens avec les mécanismes observés.....	45
IV.5 Le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov.....	45
IV.6 Détermination de l'énergie d'activation.....	47
IV.6.1 Principe de l'analyse isocnversionnelle.....	48
IV.6.2 Etude des méthodes d'analyse isocnversionnelle.....	48
IV.6.3 Méthode de Friedman.....	49
IV.6.4 Méthode intégrale.....	49
IV.7 Méthodes de Kissinger et celle de Ozawa.....	51
IV.7.1 Méthodes d'Ozawa.....	51
IV.7.2 Méthode de Kissinger.....	51
IV.8 Détermination de l'exposant (n) de la réaction correspondante.....	52

Chapitre V Techniques expérimentales

V.1 Traitements thermiques.....	54
V.2 préparation des échantillons	54
V.3 Techniques expérimentales utilisées	54
V.3.1 Analyse calorimétrique différentielle	55
V.3.2 Diffraction des rayons	56
V.3.3 Microdureté Vickers	56
V.3.4 Microscopie Optique	57
V.3.5 Microscope électronique à balayage	58
V.3.6 Microanalyse par Energie Dispersive Spectrométrie	59

V.3.7 Microscope électronique à transmission	59
----------------------------------------------------	----

Chapitre VI Résultats expérimentaux et interprétations

VI.1 Introduction.....	60
VI.2 Etude métallographique.....	60
VI.2.1 Etat brut.....	60
VI.2.2 Etat homogénéisé.....	61
VI.2.3 Etat vieilli.....	63
VI.3 Caractérisations des échantillons par microscope électronique à balayage.....	67
VI.3.1 Microanalyse X des échantillons.....	68
VI.4 Diffraction des rayons X.....	73
VI.5 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle.....	77
VI.5.1 Séquence de précipitation et identification des pics.....	77
VI.5.2 Cinétique de précipitation.....	80
VI.5.3 Les Paramètres cinétiques.....	85
VI.5.3.1 Détermination de l'énergie d'activation de la phase β''	85
VI.5.3.2 Mécanismes des réactions	88
VI.6 Caractérisation par microscope électronique à transmission	90
VI.7 Détermination de l'exposant (n) de la réaction en question.....	94
VI.8 Mesures de la microdureté.....	97
VI.8.1 Effet des éléments d'addition sur la microdureté.....	97
VI.8.1.1 Etat brut	97
VI.8.1.2 Etat d'homogénéisation	97
VI.8.1.3 Etat de vieillissement	97
VI.8.2 Effet des traitements thermiques isothermes sur la microdureté des alliages	98
VI.8.2.1 vieillissement à 100 °C.....	98
VI.8.2.2 vieillissement à 175 °C.....	99
VI.8.3 Effet de Cu et Si sur la cinétique des alliages après maturation pendant	
d' un mois à température ambiante après homogénéisation et trempe	100
VI.8.3.1 vieillissement artificiel à 100 °C juste après maturation d'un mois	100
VI.8.3.2 vieillissement à 175 °C juste après maturation d'un mois.....	101
VI.8.4 Effet du cuivre	102

VI.8.4.1 Effet du cuivre dans le cas du vieillissement artificiel.....	102
VI.8.4.2 Effet du cuivre dans le cas des échantillons vieillis naturellement.....	103
Conclusion	105
Annexe I.....	107
Annexe II.....	109
Références bibliographiques	113

Les matériaux en général et les métaux en particulier prennent une place importante dans tout développement industriel ou progrès technologique. Vu les exigences de l'industrie moderne, de nombreux programmes de recherches sont en route pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les composites, les céramiques, les polymères...etc, mais les alliages métalliques occupent toujours une place importante, car les caractéristiques de ces derniers s'améliorent de jour en jour grâce aux recherches.

La compréhension des divers aspects de transformations de phases devient nécessaire pour la maîtrise de la technologie des matériaux métalliques. Parmi les transformations de phases à l'état solide les plus intéressants et qui ont longtemps attirés un bon nombre de chercheurs c'est la précipitation qui se produit lors des traitements de vieillissement et représentant une transformation à l'état solide d'une solution sursaturée, et la dissolution qui est une opération inverse de la précipitation.

Les transformations de phases où certaines transformations modifient les caractéristiques mécaniques des matériaux métalliques de façon, le plus souvent, non négligeable. L'aluminium pur présente de faibles caractéristiques mécaniques rendant impossible son utilisation dans la construction de structures mécaniques. Cependant, l'ajout d'éléments d'addition avec des traitements thermiques provoquent la précipitation d'un certain nombre de phases dans la matrice α -aluminium. L'alliage est généralement plus résistant mais aussi moins ductile que l'aluminium pur. Il existe plusieurs familles d'alliages d'aluminium corroyés qui diffèrent par leurs éléments d'addition; Al-Cu (série 2000), Al-Mn (série 3000), Al-Si (série 4000), Al-Mg (série 5000), Al-Mg-Si (série 6000) et les alliages Al-Mg-Zn (série 7000). La faible densité des alliages d'aluminium associée à leurs bonnes caractéristiques mécaniques intéresse l'industrie du transport (ferroviaire, navale, routière, aéronautique). Ainsi actuellement, les alliages Al-Mg-Si filés (série 6000) sont fortement utilisés pour réduire le poids des véhicules et par conséquent faire des économies d'énergie.

La précipitation dans les alliages Al-Mg-Si et le phénomène de durcissement structural sont des exemples types d'une problématique scientifique où l'innovation industrielle, les chercheurs théoriciens, les expérimentateurs et les instruments d'observation et de caractérisation ont progressé ensemble, et progressent encore. La précipitation d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée est la base du durcissement structural de ces alliages.

Le durcissement des alliages d'aluminium par précipitation est caractérisé par la connaissance qualitative de la séquence de précipitation et son influence sur leurs propriétés mécaniques.

La formation de différentes phases à partir de la solution solide sursaturée dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) dépend du rapport $\frac{Mg}{Si}$, de la concentration de Cu, de la température et de temps de maintien à ces températures.

Ces alliages possèdent des propriétés thermodynamiques intéressantes. En effet ils présentent de bonnes propriétés mécaniques à hautes températures. Ces dernières sont obtenues après homogénéisation et trempe avec des traitements thermiques adéquates.

Nous avons suivi le comportement des alliages étudiés dans ce travail de thèse en fonction des traitements thermiques et cela du point de vue réactions de précipitation dissolution et variation des propriétés mécaniques.

Nous nous rendrons compte aussi de l'effet de Cu, Mn et l'excès de silicium sur la stabilité microstructurale des alliages étudiés, et sur leur cinétique de vieillissement.

Cette thèse est présentée de la manière suivant:

Après une introduction générale, le premier chapitre est un aperçu général sur les alliages à base d'aluminium et différentes propriétés et traitements.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique, sur les différents types de précipités en tenant compte de leurs morphologies et les différents éléments d'addition avec une présentation du domaine de phases d'équilibres.

Le troisième chapitre est consacré à l'influence des différentes paramètres sur la précipitation dans les alliages A-Mg-Si-(Cu) et surtout l'influence des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques avec une présentation des phases métastables des alliages étudiés.

Dans le quatrième chapitre nous avons présenté une étude bien détaillée de la cinétique de transformation de phases en deux modes isotherme et an isotherme.

Le cinquième chapitre décrit la procédure expérimentale et les techniques de caractérisations.

Nous présentons dans le dernier chapitre les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Enfin, nous terminons par une conclusion suivie d'une liste des références bibliographiques sur laquelle notre travail s'est basé.

I.1 Introduction

Ce chapitre se propose de rappeler quelques notions générales sur les alliages d'aluminium, les propriétés mécaniques, les traitements thermiques et l'utilisation de ces alliages dans le domaine industriel.

L'aluminium est un élément du troisième groupe de classification de Mendéléiev, dont le nombre atomique est 13, la masse atomique 26.98 (uma) et la température de fusion 660°C. Il se cristallise dans le système cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille 0.404 nm. Sa masse volumique est 2.7 kg/cm³, son coefficient de dilatation thermique linéaire est de l'ordre de 23.10⁻⁶ K⁻¹, son module de Young de 6600 bar. L'aluminium pur possède des propriétés mécaniques très réduites et insuffisants pour son utilisation dans un bon nombre d'applications structurales, il est léger, ductile et il résiste à la corrosion. Il présente aussi une très bonne conductivité thermique et électrique [1].

L'aluminium industriel contient généralement 0.5% d'impuretés (principalement Fe+Si), mais il peut être obtenu presque pur par raffinage électrolytique (Al > 99.99%) [2]. Ces impuretés ont différents effets sur les propriétés électriques et mécaniques. Les propriétés d'aluminium peuvent être améliorées en ajoutant des éléments d'additions tels que le Mg, Si, Mn, Cu,.....

A la température ambiante, l'aluminium forme très vite une couche épaisse et adhérente d'oxyde Al₂O₃ (alumine), qui protège le métal. Par contre, ce film d'oxyde n'a qu'une résistance chimique limitée. Elle résiste cependant bien dans les solutions d'acide chlorhydrique, sulfurique et nitrique. Par contre, les bases attaquent violemment le métal. Cette protection peut être améliorée par anodisation: il s'agit d'un traitement qui permet d'obtenir une couche épaisse de cet oxyde mais poreuse, et qui est ensuite colmatée par un traitement à l'eau chaude. Cette anodisation a également un but décoratif, car une coloration est possible par des colorants spéciaux avant le colmatage [3].

I.2 Propriétés générales des alliages d'aluminium

L'utilisation des matériaux dépend de leurs disponibilités, leurs coûts, leurs facilités de mise en forme et leurs compatibilités avec l'environnement (propriétés mécaniques, et chimiques). Tout progrès technologique important est presque toujours lié au développement des matériaux soit par l'amélioration des propriétés mécanique ou par l'usinage de nouveaux matériaux.

L'aluminium commercialement pur possède à l'état recuit, des faibles propriétés mécaniques. Ces propriétés peuvent être améliorées considérablement par écrouissage, addition d'éléments d'alliage ou par traitements thermiques [3].

Les propriétés mécaniques des alliages étudiés, sont affectées par l'addition du cuivre et l'excès du silicium, ce dernier affecte aussi la stabilité structurale. Les propriétés mécaniques sont améliorées par réduction de la taille moyenne des grains, ainsi que par la dureté et la limite d'élasticité du matériau [4].

Ce type d'alliage a un intérêt technologique important surtout dans les applications nécessitant des matériaux légers possédant de bonnes caractéristiques mécaniques (industries automobile et aéronautique) [5].

Les alliages Al-Mg-Si-(Cu) présentant une bonne formabilité et une résistance remarquable à la corrosion [6], leur préparation industrielle veille généralement à ce qu'il y ait un rapport stoechiométrique ($\frac{Mg}{Si} = \frac{2}{1}$, soit $\frac{1.73}{1}$ en masse) entre la concentration de Mg et celle de Si de façon à former la phase Mg_2Si [7].

Les éléments de transition, tels que Mn ou Cr et Fe, forment des dispersoïdes, parfois assez grossiers [8]. Leurs interfaces avec la matrice, constituent un site de germination préférentielle pour la phase durcissante [9]. Ils sont utilisés afin de contrôler la taille de grains et aussi pour détenir une bonne résistance de ces alliages. L'addition de ces éléments se fait généralement à des taux très faibles. Parmi les propriétés des alliages d'aluminium, citons ce qui suit :

I.2.1 Résistance à chaud

La résistance à chaud est faible au-delà de 100°C, sauf pour la série 2000 (Al-Cu) où l'on peut atteindre 300°C [10].

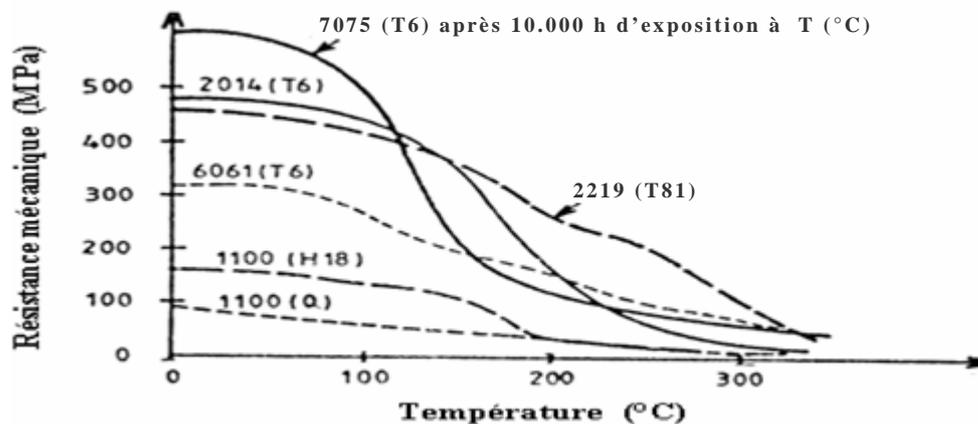


Figure I. 1 La variation de la résistance à chaud de différentes nuances des alliages d'aluminium en fonction de la température [10]

I.2.2 Mise en forme

L'aluminium et ses alliages ont une température de fusion relativement basse. Les alliages d'aluminium sont faciles à laminier (coefficient d'écroutissage $n = 0.2$ à 0.3) [11], facile à emboutir. Par conséquent, le chaudronnage et le repoussage sont des opérations aisées. Cependant, ces alliages sont très appropriés pour le filage à chaud, par exemple les alliages de la série 5000 (Al-Mg) où plusieurs dizaines de mètre par seconde peuvent être atteints en sortie de filière.

I.2.3 Soudage

Le soudage est facile si l'on tient compte de la présence de la couche protectrice d'alumine. Les procédés sont donc des procédés sous gaz protecteur (TIG, MIG) ou sous vide (faisceaux d'électrons). Mais s'il n'y a pas de difficulté pour les alliages non trempant, par contre des problèmes peuvent exister pour les alliages trempant, ayant une vitesse de trempe élevée (série 2000). Il peut également exister des dangers de corrosion feuilletant après soudage d'alliages de la série 7000 (Al-Zn).

I.2.4 Résistance à la corrosion

Comme pour l'aluminium dilué, elle est bonne grâce à la formation de la couche protectrice d'oxyde Al_2O_3 et elle peut être améliorée (couche épaisse) par anodisation. Les alliages d'aluminium présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres. Par contre, ils sont sensibles à la corrosion galvanique et des précautions sont à prendre en particulier avec le fer. Il est à signaler que des risques de corrosion inter granulaire et de corrosion sous tension existent dans les alliages des séries 2000 et 7000 [10].

I.2.5 Résistances comparées de différentes nuances

Le tableau ci-dessous compare la résistance des principaux alliages d'aluminium corroyés à l'exception de ceux de la série 4000 (Al-Si) qui sont plus spécialement des alliages de fonderie (A-S 13).

Ces alliages peuvent être classés en deux catégories [12]:

- alliages non trempant : les différents niveaux de résistance sont atteints en agissant sur les phénomènes d'écroutissage et d'adoucissement par recuit ou restauration série 1000, 3000, 5000.

- alliages à durcissement structural: le durcissement structural peut être contrôlé par les différents paramètres de la trempe structurale qui aboutit à des différents niveaux de résistance structural (rupture, durcissement) par exemple propriétés mécaniques s'améliorent pour les série 2000, 6000, 7000.

Tableau I.1 Résistances des différentes nuances des alliages d'aluminium [10].

Système	Désignation	Phases principales	Domaine de résistance mécanique des alliages correspondants (MPa)							
			0	100	200	300	400	500	600	
Al	1000	Al-Fe-Si								Sans durcissement structural
Al-Mn	3000	Al ₆ Mn								
Al-Mg	5000	Al ₃ Mg ₂								
Al-Mg-Si	6000	Mg ₂ Si								Avec durcissement structural
Al-Cu	2000	Al ₂ Cu Al ₂ CuMg								
Al-Zn-Mg	7000	MgZn ₂	Sans Cu							
			Avec Cu							

I.3 Traitement thermique

I.3.1 Traitements thermiques des matériaux

Les traitements thermiques ont pour but de modifier la nature et la répartition des constituants d'un matériau. Selon le domaine d'application du matériau les traitements peuvent améliorer ou détériorer les propriétés mécaniques de ce dernier. En général, les traitements thermiques en métallurgie sont : l'homogénéisation, le revenu, le recuit et le vieillissement [3].

I.3.2 Traitements d'homogénéisation

Ce sont des traitements comportant un chauffage à température relativement élevée appliqués à certains produits bruts de fonderie ou corroyés et destinés le plus souvent à en faciliter la transformation à chaud ou à froid (filage, étirage, laminage, forgeage). Ils consistent en général en des maintiens de 6 à 48 heures à des températures allant de 450°C à 610°C, qui ont pour but général de dissoudre les phases métalliques en excès et de réaliser une homogénéisation de la composition de la solution solide.

Le corroyage est une opération consistant à déformer un métal avec allongement, généralement, mais non obligatoirement dans un sens privilégié: il est effectué à chaud, à tiède, à température ordinaire et permet par déformation appropriée (forgeage, matriçage, laminage, filage...) d'obtenir des produits à la forme désirée. Il est défini par le rapport de corroyage S/s avec :

S : section avant déformation;

s : section après déformation;

Il ne faut pas confondre le corroyage avec l'écrouissage.

L'écrouissage est la modification de l'état structural d'un métal ou d'un alliage résultant d'un corroyage ou d'une déformation plastique localisée à température ordinaire (par fois à tiède). Il est défini par la réduction de section $[(S-s)/S] \times 100$. Cette expression doit remplacer celle du taux d'écrouissage qui correspond au rapport : $[(S-s)/S] \times 100$.

I.3.3 Vieillissement thermique

Le terme vieillissement désigne l'évolution (généralement défavorable) des propriétés d'un matériau au cours du temps par interaction en volume avec un facteur physique environnant. Bien que la distinction soit parfois difficile, le terme de corrosion désigne plus spécifiquement une dégradation et/ou une perte de matière par réaction chimique du matériau avec son environnement, réaction qui se produit en surface de la pièce considérée. L'usure est une perte de matière d'origine mécanique, consécutive au mouvement relatif de deux surfaces solides en contact.

L'évolution des propriétés mécaniques d'un métal écroui soumis à une température supérieure ou égale à environ $0.5 T_{\text{fusion}}$ par restauration ou recristallisation constitue un exemple typique de vieillissement thermique [7].

I.3.4 Vieillissement naturel

Les alliages traités thermiquement voient leurs propriétés changées une fois revenus à la température ambiante après leur traitement thermique. Ceci est appelé vieillissement naturel. Le taux de vieillissement change selon le type d'alliage et également dans un type d'alliage, de sorte que le vieillissement naturel est stable pouvant durer de quelques jours jusqu'à plusieurs années. Certains alliages de la série 6000 qui sont durcissant et peuvent atteindre une dureté maximale après un mois à la température ambiante.

I.3.5 Vieillissement artificiel

Il consiste en un chauffage à une température au-dessus de la température ambiante, et en maintient selon les objectifs désirés et la nature du matériau traité, la précipitation s'accélère et la dureté augmente encore par comparaison au vieillissement naturel. Ceci est appelé vieillissement artificiel et il est effectué à des températures allant jusqu'à 240°C (100 à 240°C dans le cas de la série 6000) Pendant le vieillissement artificiel à une température donnée, la dureté augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale après un temps de maintien donné.

I.3.6 Effet de prévenue

Pour corriger cet effet de maturation à l'ambiante, non souhaité [13]. Des traitements de prévenu sont connus industriellement pour accélérer la cinétique de durcissement au revenu. Il s'agit de traitements thermiques à température en général inférieure à 100°C pendant quelques minutes ou quelques heures. Ceci s'interprète souvent par une stabilisation des amas formés, qui vont ainsi servir de sites de germination préférentielle pour les précipités durcissant [14]. Ceci explique l'amélioration des propriétés mécaniques après revenu.

Laughlin et *al.*[15] en étudiant les alliages à excès de silicium ont montré que les boucles de dislocation disparaissaient lorsqu'on traitait l'alliage après la trempe à une température supérieure à 100°C. En effet, si cela était le cas dans nos alliages, on pourrait alors expliquer l'influence d'un prévenu. Sans prévieillissement de l'alliage, on aurait précipitation hétérogène sur les boucles de dislocations, alors qu'avec un prévenu, on aurait une germination homogène bien plus fine. Cette hypothèse est étayée par le fait que des alliages à excès de silicium ont de meilleures propriétés mécaniques après revenu (sans prévenu préalable), lorsqu'ils sont trempés à l'eau bouillante que lorsqu'ils sont trempés à l'eau froide [16]. Cela pourrait être lié à la formation ou l'absence de formation de boucles de dislocations. Une véritable compréhension de la nature et des mécanismes de formation des amas de solutés permettra de comprendre l'effet d'une maturation à l'ambiante et d'optimiser le prévenu.

1.3.7 Processus de cycle de cuisson de la peinture

En dépit du potentiel élevé de renforcement des alliages Al-Mg-Si-(Cu), traitant des facteurs tels que le temps de prise entre le traitement de solution et les processus de vieillissement artificiels, comme la durée du vieillissement artificiel, peuvent empêcher sérieusement le processus de renforcement. Le processus de cycle de cuisson de la peinture (PBC), qui est un processus de cycle thermique désigné pour fournir le traitement de la peinture

et durcissement par précipitation pour les panneaux d'automobile, implique relativement la courte durée de processus de vieillissement artificiel, pour lequel peut être simulé dans le laboratoire par le vieillissement pendant 30 minutes à 1 heure à 175°C. Ils ont remarqués que le vieillissement naturel pour le processus de PBC a un effet nuisible sur les résultats de durcissement de vieillissement des alliages Al-Mg-Si-(Cu), considérablement limitation de la résistance finale [9].

I.4 Les alliages à base d'aluminium

I.4.1 Les séries principales et la désignation numérique

Conformément aux directives de l'Aluminium Association (Washington DC, USA), les alliages d'aluminium sont désignés à l'aide d'un système numérique de quatre chiffres [3]. Le premier chiffre indique l'élément d'alliage principal. Le second chiffre indique une variante de l'alliage initial. Souvent, il s'agit d'une fourchette plus petite dans un ou plusieurs éléments de l'alliage. Les troisième et quatrième chiffres sont des numéros d'ordre et servent à identifier l'alliage. La seule exception est la série 1000, dont ces deux chiffres indiquant le pourcentage d'aluminium, tableau I. 2. Ce groupe de quatre chiffres est parfois suivi d'une lettre indiquant une variante nationale.

Tableau I.2 Désignation numérique et phases principales des alliages à base d'aluminium [17]

Série	Désignation	Élément d'alliage principal	Phase principale présente dans l'alliage
Série 1000	1XXX	99% d'aluminium au mini.	//////
Série 2000	2XXX	Cuivre (Cu)	Al ₂ Cu - Al ₂ CuMg
Série 3000	3XXX	Manganèse (Mn)	Al ₆ Mn
Série 4000	4XXX	Silicium (Si)	//////
Série 5000	5XXX	Magnésium (Mg)	Al ₃ Mg ₂
Série 6000	6XXX	Magnésium (Mg) et Silicium (Si)	Mg ₂ Si
Série 7000	7XXX	Zinc (Zn)	MgZn ₂
Série 8000	8XXX	Autres éléments	//////

Egalement, les alliages d'aluminium destinés à être corroyés peuvent être classés en deux familles en fonction du type de transformation ou de traitement qui permettra d'obtenir les caractéristiques mécaniques et de résistance à la corrosion [4] :

- Les alliages à durcissement structural, (Séries : 2000, 4000, 6000 et 7000).
- Les alliages écrouis qui obtiendront leurs caractéristiques mécaniques par écrouissage, donc par déformation à froid. (Séries : 1000, 3000 et 5000).

Il est à noter que la norme européenne indique que cet ensemble de 4 chiffres doit être précédé pour les alliages destinés à être corroyés par le préfixe EN (EN 573-1), suivi par les lettres A (pour aluminium) et W (pour les produits corroyés) et en plus un tiret « - ». Voici un exemple : EN AW-4007. Il est important de noter que la notation complète est rarement utilisée.

I.4.2 Alliages Al-Mg-Si-(Cu)

Les alliages d'aluminium les plus distingués sont ceux qui forment à l'état d'équilibre une solution solide faiblement alliée ou des phases intermétalliques, d'où leur dénomination alliages à solution solide.

Les alliages Al-Mg-Si sont des alliages à solution solide type Al-Mg₂Si [1], série 6000 qui fait partie de la catégorie des alliages corroyés à durcissement structural. Ces alliages sont généralement livrés après homogénéisation, trempe et vieillissement naturel.

Les alliages Al-Mg-Si-(Cu) sont largement utilisés comme des alliages structuraux de moyenne résistance qui allient les avantages suivants : une bonne formabilité, une bonne soudabilité et une résistance remarquable à la corrosion (passivation à la corrosion sous tension) [5]. Les éléments d'alliage de cette série sont le magnésium et le silicium. Cette famille d'alliage a une grande importance industrielle. Elle est très utilisée pour les profilés. Ils ont une très bonne aptitude à la déformation (filage, matriçage principalement) et à la mise en forme à froid à l'état recuit. Leurs caractéristiques mécaniques sont moyennes et sont inférieures à celles des alliages 2000 et 7000. Ces caractéristiques peuvent être améliorées par addition de silicium qui formera avec le Mg, le précipité durcissant Mg₂Si. Ils présentent une bonne résistance à la corrosion notamment atmosphérique. Ils se soudent très bien. Ils sont classés en deux groupes [17] :

- Un groupe dont les compositions est plus riche en magnésium et silicium tel que les alliages 6061 et 6082, qui sont utilisés pour des applications de structure (charpente, pylône...).

- Une deuxième catégorie renferme une faible teneur en silicium qui par conséquent aura des caractéristiques mécaniques plus faibles tel que le cas du 6060 qui permettra de grandes vitesses de filage mais qui aura des caractéristiques mécaniques plus faibles [6]. Il faut également noter l'existence du 6101 anciennement appelé Amelec. Cet alliage a été énormément utilisé pour ces aptitudes de conducteur électrique. Il a notamment été utilisé pour la fabrication de lignes moyenne et haute tension en France.

I.5 Applications des alliages d'Aluminium

Même si les aciers sont les matériaux les plus utilisés dans l'industrie automobile, les besoins récents de véhicules dont le degré de sécurité et de confort est très élevé pour une consommation en carburant réduite font des alliages d'aluminium des candidats naturels. En effet, ils peuvent posséder des caractéristiques mécaniques excellentes pour une masse plus faible. Le marché de l'automobile représente donc pour les fabricants d'aluminium un marché important, dont les potentialités est plus grandes encore [8].

Il a été resurgi des recherches intéressantes sur les alliages d'aluminium dans les récentes années, peut être dû aux grandes demandes de l'utilisation des matériaux légers dans l'industrie d'automobile. Les alliages d'aluminium ont une importance spéciale pour les panneaux externes d'automobile, où la haute résistance et la résistance de bosselure sont exigées et pour les amortisseurs, où la bonne résistance et le choc d'absorption sont nécessaires. Dans les deux cas, la bonne formabilité est une exigence importante. Les alliages Al-Mg-Si sont largement utilisés pour la résistance moyenne des applications structurales et dans les sections architecturales. Et ils sont la plupart du temps employés dans les produits expulsés d'aluminium en Europe de l'ouest, aussi bien que pour la construction des moteurs des véhicules [18].

Les alliages Al-Mg-Si-(Cu), de durcissement par précipitation, ont été choisies pour la fabrication des panneaux de revêtements.

Les alliages AA6111, développée par Alcan in 1983, ont été choisis pour des applications à des panneaux de revêtements dans les usines de l'Amérique du nord parce qu'ils ont une combinaison de bonne formabilité et du potentiel élevé de renforcement.

Récemment, les alliages de la série 6XXX sont aussi considérés pour des applications aérospatiales.

I.6 Alliages industriels d'aluminium

Les alliages industriels sont obtenus par introduction d'éléments d'addition rentrant en solution solide et formant des précipités qui entraînent des compositions d'alliages de plus en plus complexes. Cependant on peut considérer que ces alliages comportent une addition principale déterminante pour les propriétés de résistance mécanique (résistance à la traction, ...etc.) et des additions secondaires en teneurs plus faibles qui ont une action spécifique.

Les alliages industriels peuvent être mis en forme selon deux techniques, le corroyage et la fonderie, d'où deux grandes catégories doivent être distinguées [19]: alliages corroyés et alliages de fonderie.

I.7 Les alliages Al-Mg-Si-(Cu) et l'industrie d'automobiles

Récemment, un regain d'intérêt pour les alliages Al-Mg-Si-(Cu) de la série 6000 a été motivé par leur utilisation dans l'industrie d'automobiles, du fait de leur bon compromis densité- propriétés mécaniques [3].

Ces alliages ont des propriétés distinctives en partie, dû à l'addition du cuivre responsable de la formation des phases Q et Q', [8,17-20]. Cette phase Q est stable seulement en composé quaternaire avec une stoechiométrie différemment rapportée.

Il a été rapporté, que tous Les alliages de la série 6000 sont principalement durcis par la phase β'' pendant le vieillissement artificiel à la température 180°C [9]. Egalement, dans l'utilisation pour tôles d'automobiles, le durcissement par vieillissement est exécuté pendant le cycle de cuisson de la peinture [10] (environ 30 min à 175°C). Ainsi les alliages sont employés dans l'état sous vieilli. Un constat peut être fait pour les alliages contenant une quantité excédentaire de Si par rapport à la composition quasi binaire Al-Mg₂Si. Ceux-ci ont atteint des niveaux satisfaisants de dureté pendant cette période limitée de vieillissement.

En revanche, ces alliages présentent un durcissement en maturation plus élevé. Ceci est indésirable dans le contexte de la fabrication des tôles automobiles, on souhaite un alliage qui ne durcit pas en cours de mise en forme. Seul, l'opération de cuisson de la peinture peut constituer le revenu de vieillissement [11].

Actuellement, les alliages 6016 et 6111(développé par Alcan en 1980) livrés en état T4 [12-15] sont respectivement employés dans la fabrication de la majorité des panneaux internes et externes des véhicules en Europe et pour "skin panel" en Amérique du nord [20].

Ces alliages allient une excellente formabilité avec une bonne résistance en service dû aux effets de la précipitation rapide de la phase durcissant pendant le traitement de la cuisson de peinture.

I.8 Propriétés spéciales des alliages Al-Mg-Si-Cu

- L'unicité du système Al-Cu-Mg-Si est qu'il est le seul système à base d'aluminium où la phase quaternaire Q (AlCuMgSi) formé dont les éléments principaux de l'alliage existe et est en équilibre avec l'aluminium dans les intervalles compositionnelles des alliages commerciaux.
- L'autre caractéristique proéminente dans ce système est l'un des éléments : le silicium, n'est pas réellement un métal mais un semi-conducteur, ce qui peut faire une différence dans son interaction et formation de phase avec les autres constituants métalliques. Ceci peut être un facteur responsable de l'unique comportement de précipitation de la phase Mg_2Si , et par la suite, pour la précipitation controversée de la phase Q [20].

II.1 Introduction

La précipitation dans les alliages d'aluminium et le phénomène de durcissement structural ont fait l'objet d'une recherche scientifique intense qui, grâce à la progression de l'innovation industrielle, des expérimentateurs et des instruments d'observation et de caractérisation, a connu un grand progrès, et progresse encore. La précipitation d'une nouvelle phase, de manière extrêmement fine, à partir d'une solution solide sursaturée est la base du durcissement structural des alliages d'aluminium.

La morphologie, La taille, la cohérence, et la densité des particules de la phase précipitée contrôlent le durcissement de l'alliage. Tandis que la taille de grains de la matrice α -aluminium contrôle sa ductilité. Ces caractéristiques microstructurales peuvent être affectées essentiellement par deux facteurs : le vieillissement et le degré de déformation plastique effectuée entre le traitement d'homogénéisation et de vieillissement.

Dans ce chapitre, sont introduites brièvement les théories de germination-croissance-coalescence des précipités formés à partir d'une solution solide sursaturée quelconque. Ainsi que celle des alliages du système Al-Mg-Si.

II .2 Décomposition d'une solution solide sursaturée

La décomposition d'une solution solide sursaturée est un processus physicochimique dont les cinétiques sont déterminées par plusieurs facteurs, en particulier la présence des défauts du réseau et leur répartition dans l'alliage, et le type de transformation. L'intérêt qui s'attache à l'étude de ces réactions est dû principalement aux modifications des propriétés mécaniques des solutions solides qui peuvent en résulter au cours des réactions de transformation. Cette décomposition peut être décrite par une succession de trois étapes : germination, croissance et coalescence.

II.2.1 Germination

On considère un système binaire A-B où l'élément A est le solvant et l'élément B est le soluté. Le diagramme d'équilibre du système A-B présente une lacune de miscibilité et on s'est placé dans le cas d'une solution solide sursaturée (par mise en solution à une température supérieure à celle du solvus). La matrice α est la phase stable et β représente la nouvelle phase stable formée. Si N est le nombre d'atomes total et N_A , N_B les nombres d'atomes de l'élément A et de l'élément B respectivement (avec $N = N_A + N_B$). On peut définir la concentration en élément B ou fraction atomique $x_0 = N_B/N$. La solution étant sursaturée, x_0 est supérieur à x_α , qui est la

concentration d'équilibre en élément B dans la matrice α à la température T. Si on néglige les effets élastiques, on peut considérer que le système va minimiser son énergie libre, la situation peut être schématisée (figure II. 1).

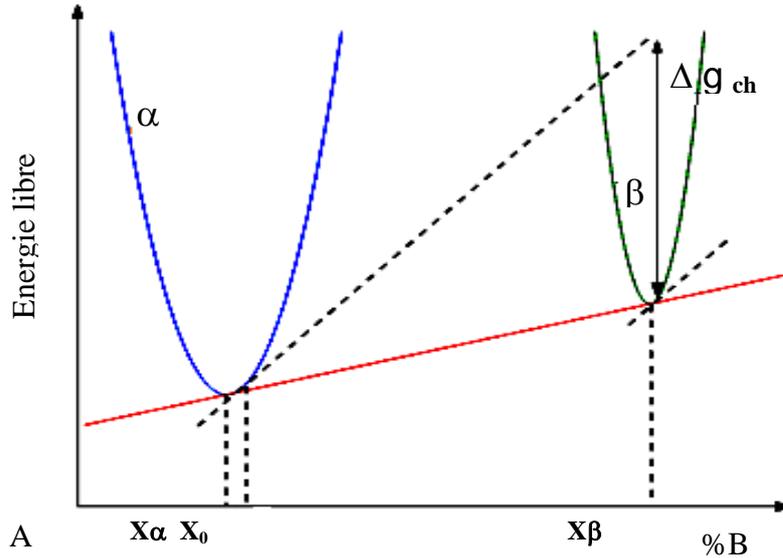


Figure II. 1 Diagramme d'énergie libre dans un système binaire A-B présentant une lacune de miscibilité [21].

On définit la force motrice de germination comme la variation d'énergie libre entre l'état où la solution solide est sursaturée et l'état d'équilibre dans lequel les phases α et β co- existent avec des fractions volumiques déterminées par la règle des segments inverses, et dont les compositions en élément B sont les compositions d'équilibre x_α et x_β . La force motrice de germination Δg_{ch} , est négative dans ce cas (figure II.1). Elle dépend fortement de la sursaturation x_0-x_α . Par ailleurs, la prise en compte des effets élastiques rajoute un terme d'énergie élastique Δg_{elast} qui tend à augmenter l'énergie du système. La contribution de ces deux termes dépend du volume de phase β formée.

La diffusion des atomes de l'élément B dans la matrice α est activée thermiquement. Ils se forment des germes de composition x_β lors de fluctuations de composition. Donc, une formation d'une interface α/β va créer une énergie de surface γ dont il convient de tenir compte lors des calculs concernant la stabilité du germe ainsi formé. Ainsi, l'énergie de germe supposé de forme sphérique peut être exprimée en fonction de son rayon r comme suit:

$$\Delta G(r) = \frac{4\pi}{3} r^3 (\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast}) + 4\pi r^2 \gamma \dots\dots\dots (II.1)$$

La compétition entre le premier terme (volumique) négatif et le second terme (surfaccique) positif donne lieu à un maximum. Le rayon du germe correspondant au maximum est le rayon critique de germination r^* (figure II. 2). Ce rayon critique correspond à une taille critique en nombre d'atomes n^* [21].

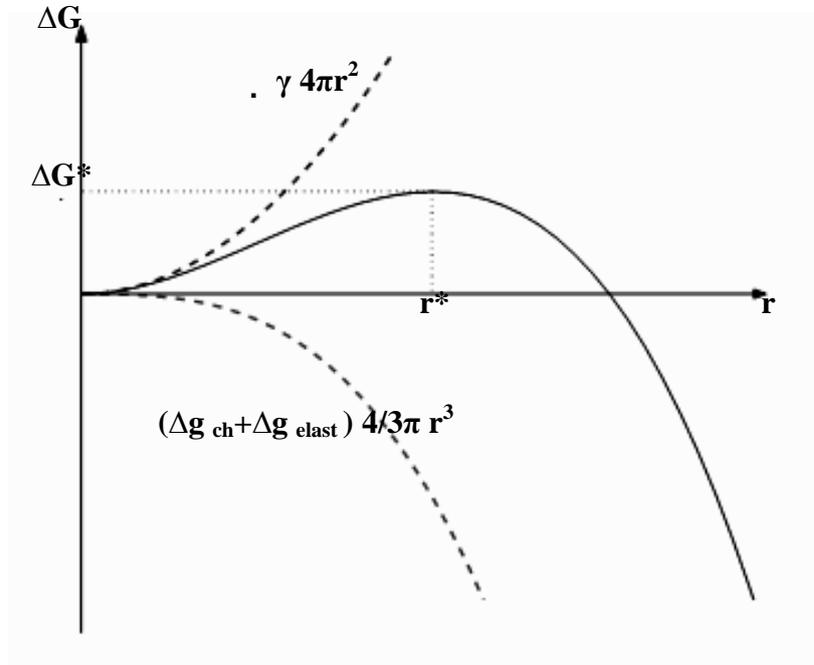


Figure II. 2 Variation de l'énergie libre associée à la formation d'un germe de forme sphérique en fonction de son rayon [21].

La valeur de r^* est donné par la relation :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast}} \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Donc, la barrière à franchir pour donner un germe est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast})} \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

A partir de ces relations, on peut dire qu'un germe ayant atteint la taille critique « plus un atome » se mettrait à croître instantanément. En réalité, l'agitation thermique à un grand effet sur le rayon critique de germination, Sagalowicz et al. [22] ont montré qu'un apport kT dû à l'agitation thermique peut provoquer une augmentation ou diminution de la barrière de germination. Donc, un germe qui atteint un rayon légèrement supérieur à r^* peut aussi se redissoudre [21].

II.2.2 Croissance

Après la formation d'un germe stable, la croissance de la phase β est assurée par deux types de flux : le premier est dû l'échange d'atomes A et B à travers l'interface α/β , et le second par la diffusion en volume des atomes B. Au départ la quantité d'atomes qui traversent l'interface α/β par unité de temps est faible car l'aire de l'interface est limitée et parce que la distance sur laquelle la diffusion doit se produire est voisine de zéro. Donc la traversée de l'interface est la plus lente. Mais lorsque les précipités sont devenu relativement gros, c'est l'inverse qui est vrai, c'est-à-dire le flux de diffusion qui diminue progressivement car la disparition continue du soluté de la solution solide réduit le gradient de concentration qui est la force motrice de la diffusion.

La vitesse de croissance dépend alors de la vitesse à laquelle les atomes sont apportés vers ou éloignés de l'interface par diffusion et de la vitesse à laquelle ils traversent l'interface.

Dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion en volume, la croissance devrait obéir à l'expression suivante :

$$r = \alpha (Dt)^{1/2} \dots\dots\dots(II.4)$$

Où :

- r : rayon du précipité à l'instant t,
- D : coefficient de diffusion en volume,
- α : fonction de la sursaturation.

Les résultats expérimentaux de plusieurs chercheurs [23, 24] confirment cette dernière formule. Pour les précipités de forme aplatie, des calculs similaires ont donné une évolution parabolique analogue au premier cas (croissance à travers l'interface α/β). Cependant dans le cas d'une structure de Widmanstätten, la vitesse de croissance se révèle plus lent que la prédiction théorique, à cause justement du fait que cette structure caractérisée par une bonne correspondance entre la matrice et les précipités, ce qui favorise l'apparition d'interfaces cohérentes ou semi-cohérentes présentant une mobilité réduite.

II.2.3 Coalescence

Lorsque la sursaturation autour des précipités existants devient très faible, la croissance par apport de solutés venant de la matrice devient très lente. La solubilité autour des précipités de petites tailles étant plus grande (relation I.6), ces derniers vont avoir tendance à se dissoudre

alors que les plus grands vont continuer à croître, réduisant ainsi l'énergie totale du système. Le rayon critique correspondant à une vitesse de croissance nulle est donné par la relation:

$$r^{**} = \frac{2\gamma\mathcal{V}_\beta}{kT} \frac{1}{\ln\left(\frac{x(t)}{x_\alpha}\right)} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

Dans les alliages infiniment dilués, en stade de coalescence pure, l'évolution du rayon moyen de particules sphériques peut être décrite à l'aide de la relation de Lifschitz Slyzov Wagner (LSW) [21].

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8}{9} \frac{D\mathcal{V}_\beta}{kT} \frac{x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} t \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion en volume, le rayon des précipités croît donc en t. On peut s'intéresser également à la sursaturation de la matrice $x(t) - x_\alpha$ qui décroît aussi en t. Dans le cas d'une croissance contrôlée par les réactions d'interfaces, le rayon suit une croissance en t, tandis que la sursaturation décroît [21, 25].

II.3 Précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu)

La séquence de précipitation est tout à fait complexe. La tentative est faite ici de systématiser les résultats, prêtant l'attention seulement à ces phases métastables que produise près des pics dans les conditions moyens et maximales, et les phases stables suivantes :

- Les deux phases QP (hexagonal, $a = 0,395 \text{ nm}$, $c = 0,405 \text{ nm}$) [25] et QC (hexagonal, $a = 0,67 \text{ nm}$, $c = 0,405 \text{ nm}$) [25] ont été également rapportés au précipité comme des phases précurseurs de la phase Q dans les alliages Al-Mg-Si contenant du cuivre. La phase QP et la phase L (de forme lamellaire) sont rapportés dans le cas du pic vieilli, alors que la phase Q' est habituellement observé à la fin de vieillissement dans ce type d'alliage.
- La phase L se produit également dans l'alliage Al-Mg-Si (Al-0.65%Si, 0.87%Mg) équilibré contenant forte teneur de Cu et comme l'addition de Cu augmente la proportion relative de β'' traduit par augmentations du maximum de pic [26]. La précipitation dans les alliages ternaires avec excès de Si fournit un contraste notable à celui dans l'alliage ternaire équilibré. Chakrabarti et al. [18] ont observé la phase β'' au maximum du pic ainsi qu'une phase métastable sous forme de lamellaire, (β_d''), qui ont sur les dislocations. La dernière phase était remplacé, dans le cas sur-vieilli, par une phase sur le nom M. cette nouvelle phase est de morphologie lamellaire. Leur structure cristalline est hexagonale

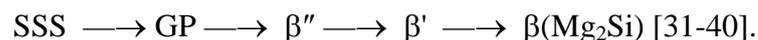
avec des paramètres de maille semblable de la phase Q'. L'existence d'une phase ternaire métastable M [18] avec une autre C [24], qui présentent une structure semblable à la phase Q' est un résultat intéressant.

- La phase Q a une structure similaire à celle de la phase Th_7S_{12} dans laquelle les atomes de silicium remplacent les atomes de Th et les atomes d'aluminium et de magnésium sont aléatoirement placés sur les sites occupés par S. En outre, les atomes Cu sont placés dans les sites occupés de Th_7S_{12} [16]. Une explication de la similarité entre la phase Q, M et C, est que les sites de Cu ne sont pas occupés dans la structure ternaire. La structure a la même désignation de groupe d'espace que la phase Q.

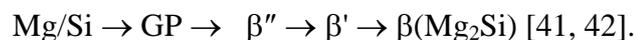
II.3.1 Phases formées

La cinétique de précipitation dans un alliage commercial a été étudiée au chauffage depuis l'état brut de coulée, jusqu'à la température d'homogénéisation par différentes techniques de caractérisation [27-30].

Les analyses effectuées en mode isotherme [31-35] et anisotherme [36-39] ont permis de caractériser les séquences de transformations mises en jeu lors du chauffage avant homogénéisation, ainsi que l'incidence de la vitesse de chauffage sur la cinétique de transformation. Plusieurs études ont été faites sur les phénomènes de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si, en utilisant différentes méthodes expérimentales. La séquence générale de ces alliages est la suivante :



Al sss \rightarrow clusters de Si et Mg \rightarrow Dissolution des clusters de Mg \rightarrow formations des co-clusters



- ◆ (SSS) : solution solide sursaturée de la matrice α -aluminium
- ◆ GP : zones Guiner Preston apparemment de formes sphériques avec des structures inconnues
- ◆ β'' : Précipités sous forme d'aiguilles allongés le long des directions $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ ayant des structures monocliniques, différentes valeurs de paramètres de réseau cristallin ont été rapportés [17-20]
- ◆ β' : Précipités sous forme de bâtonnets allongés le long de la direction $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ ayant une structure cristalline hexagonale ($a=0.705\text{nm}$ et $c=0.405\text{nm}$) [21].

- ◆ β : Phase d'équilibre $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ sous forme de petites plaquettes sur les plans $\{100\}$ de la matrice α -aluminium et ayant une structure CFC du type CaF_2 ($a = 0.636\text{nm}$) [24].

II.3.2 Amas de solutés et /ou zones G P

De récents travaux utilisant la sonde atomique ont été menés par différents auteurs [15, 43-48]. Ils montrent que les amas d'atomes sont toujours situés aux noeuds du réseau de la matrice α -aluminium et sont constitués de petites portions de plans cristallographiques du réseau d'aluminium enrichis en atomes de soluté. Ces amas d'atomes sont plus ou moins sphériques contiennent en majorité des atomes d'aluminium en plus des atomes de Mg et/ou Si et orientées selon les directions $[100]_{\text{Al}}$, sont d'abord désordonnées puis organisées en alternance de couches d'atomes de silicium entourés de deux couches d'atomes de magnésium. Cayron [25, 27] rapporte que lorsque on parle d'amas homo-atomiques, il s'agira d'amas enrichis en un seul type de soluté en plus des atomes de solvants, et non pas d'objets contenant 100% du soluté en question.

Edwards et *al.* [48] ont détecté à la fois des amas de Mg, des amas de Si et des hétéro-amas contenant du Mg et du Si après l'apparition d'un large pic dans des diagrammes de (DSC). [50, 51], affirment que leurs profils de concentration ne laissent apparaître que des homo-amas de Mg dans l'état brut de trempe. Ils suggèrent qu'une maturation à température ambiante et/ou un prérevenu à température inférieure à 100°C verraient la formation d'amas de Si, puis de co-amas Mg-Si. Les deux équipes sont cependant d'accord pour affirmer que les co-amas formés pendant le prérevenu servent très probablement de sites de germination préférentielle très finement répartis pour la phase β'' .

Vaumousse et *al.*[49] en étudiant des alliages de la série 6000 sont parvenus à la même conclusion à l'aide d'une technique d'identification d'amas, ils affirment qu'un alliage brut trempée contient déjà des amas de solutés, mais ne précisent pas s'il s'agit d'homo- ou d'hétéro-amas. Leur méthode incluant le choix d'un nombre d'atomes minimal pour la définition d'un amas, l'efficacité de détection d'un amas paraît cependant limitée.

II.3.3 Phase durcissante β''

La phase métastable cohérente avec la matrice α -aluminium est appelée β'' . Elle conserve une morphologie similaire à celle des amas de soluté (zones GP) [21], en se formant ainsi en aiguilles au dépens de précurseurs qui sont des amas contenant autant de Mg que de Si, s'étendant le long des directions $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$. En effet, il y a longtemps que cette phase a été

considérée dans la littérature comme zone GP-II et ce en se basant sur un cliché de diffraction électronique qui montre des traînées diffuses perpendiculaires aux directions [001] du réseau réciproque de la matrice α -aluminium. Ces traînées étaient interprétées de la même façon que pour les zones GP des Al-Cu comme étant la trace de zones isostructurales relativement fines [41]. La dénomination par β'' et sa structure ont été initialement présentées par Wang [42], suite à une étude de cette phase par rayon X d'un alliage Al-Mg-Si. L'auteur a déterminé que la structure de la phase β'' est du type monoclinique, avec $a = b = 0.616 \text{ nm}$, $c = 0.71 \text{ nm}$ et $\beta = 82^\circ$. Ces tous auteurs [17, 20, 33], ont montré que la phase cohérente β'' est responsable de la microstructure correspondante au pic de dureté dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) à faible teneur en cuivre. L'utilisation du microscope à transmission à haute résolution (HRTEM) a apporté des images montrant les colonnes atomiques au coeur des précipités (figure II.3) et la construction par le modèle Anderson et *al.*[50] (figure II.4).

Andersen et *al.* [50] ont beaucoup travaillé sur l'extraction du motif complet des précipités et ils ont publié une étude résolvant entièrement la structure de β'' , une cellule élémentaire contenant deux fois le motif Mg_5Si_6 pour une structure C_2/m , à base C centrée, et de paramètres de maille $a = 1,516\text{nm}$ — $b = 0,405\text{nm}$ — $c = 0,674\text{nm}$ — $\beta = 105,3^\circ$. Selon Andersen et *al.* [50], le rapport $\frac{\text{Mg}}{\text{Si}}$ des précipités est donc égale à $\frac{5}{6}$. L'exclusion des atomes d'aluminium est que la distance interatomique calculée dans la structure difficilement acceptable pour des atomes d'aluminium. D'autres [41- 44] ont nuancé ce résultat en affirmant qu'une certaine quantité d'aluminium était probablement présente dans les précipités aux premiers stades de développement, en substitution des atomes de Mg. Donc le rapport $\frac{\text{Mg}}{\text{Si}}$ devient inférieur à la valeur théorique ($\frac{\text{Mg}}{\text{Si}} = \frac{5}{6}$), mais ce rapport tendrait vers la dernière valeur au cours du revenu. Ces rapports sont compris entre 1 et 1,7 alors, le résultat des études de ces précipités en sonde atomique ont montré que le rapport $\frac{\text{Mg}}{\text{Si}}$ des précipités est inférieur à 2 et qui est le rapport stoechiométrique correspondant à la phase stable Mg_2Si [45]. Tandis que Matsuda et *al.* [46] ont trouvé ce rapport égale à 0,17, ces derniers semblent et dépendre fortement de la composition nominale de l'alliage. Il est de l'ordre de 1,7 pour des alliages Al-Mg₂Si autour de 1 dans des alliages en excès de Si.

Les dimensions des précipités observés sont peut être responsables aux écarts à la stoechiométrie. En effet, la microstructure correspondante au pic de dureté montre des précipités dont leurs taille sont de l'ordre de 2 nm [21, 50]

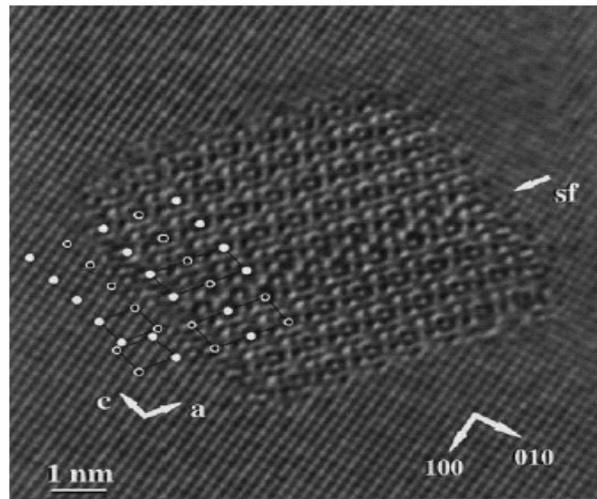


Figure II. 3 Micrographie de la phase β'' obtenue par microscope électronique à transmission à haute résolution, la direction du faisceau électronique est parallèle à $[001]_{Al}$ [21].

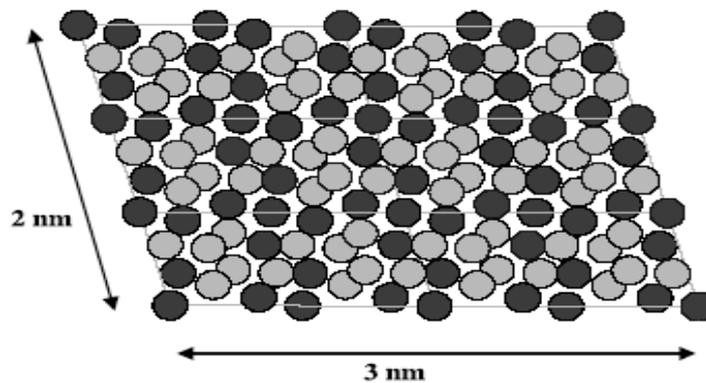


Figure II. 4 Colonnes des atomes de la β'' construit selon le modèle Cayron.[21],

● Aluminium

● Magnésium

Les structures proposées pour la phase β'' sont:

- Monoclinique (P2/m) $a = 0,770$ nm, $b = 0,670$, $c = 0,203$ nm, $\gamma = 75^\circ$ [25].
- Monoclinique bc, $a = 1.534$ nm, $b = 0.405$ nm, $c = 0.689$ nm, $\beta = 106^\circ$ [36].
- Monoclinique $a = 0.30$ nm, $b = 0.40$ nm, $c = 0.33$ nm, $\beta = 71^\circ$ [43].
- Monoclinique C2/m $a = 1.516$ nm, $b = 0.405$ nm, $c = 0.674$ nm, $\beta = 105.3^\circ$ [50].

II.3.4 Phase β'

Cette phase intermédiaire, ayant un rapport $\frac{Mg}{Si}$ plus faible que celui de la phase d'équilibre. Les rapports $\frac{Mg}{Si}$ trouvés dans la littérature sont pratiquement identiques à celles mesurés de la phase β' (varie entre 1 et 1,7 dépendant de la composition de l'alliage). Cette phase précipite sous forme de bâtonnets mesurant entre 5 et 15 nm de diamètre. La structure de cette dernière a été bien déterminée par diffraction électronique [36]. Elle s'agit d'une maille hexagonale de paramètres :

$$a = 0,705 \text{ nm}, c = 0,405 \text{ nm}, \text{ rapport } \frac{Mg}{Si} : 1.73 \text{ [36]}$$

$$a = b = 0,407 \text{ nm}, c = 0,405 \text{ nm}, \text{ rapport } \frac{Mg}{Si} : 1.54 \text{ [36]}$$

Les aiguilles β'' , les bâtonnets β' sont semi cohérents avec la matrice α -aluminium le long des grands axes. Anderson et *al.* [50], proposent la stoechiométrie suivante $Mg_{18}Si_{10}$. De récents travaux [23, 27] en utilisant le MET à haute résolution ont montré que cette phase pouvait co-exister avec β'' dans un même précipité.

II.3.5 Phase d'équilibre β - Mg_2Si

La nucléation de cette phase se fait après dissolution de la phase intermédiaire β' et ne correspond pas à la transformation de cette dernière. Ceci peut être argumenté par le fait que ces deux phases ont des structures cristallographiques entièrement différentes [6]. Elle précipite sous forme de plaquettes d'épaisseurs proche d'une dizaine de nm et de quelques centaines de nm de côté. Sa structure est cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille $a = 0,639 \text{ nm}$ [15]. Cette phase est incohérente avec la matrice α -aluminium, mais conserve toutefois les relations d'orientations : $(001)_{\beta} \parallel (001)_{Al}$ et $[110]_{\beta} \parallel [100]_{Al}$, [15].

Cayron [25] rapportent les diverses phases de précipités et les transitions de phases qui se produisent pendant la séquence de précipitation des alliages Al-Mg-Si-(Cu) (figure II.5). Les structures sont schématisées sur une grille cartésienne conformément aux rapports d'orientation en vigueur. La normale au plan des réseaux cristallin est cohérente avec le réseau de la matrice α -aluminium ($a = 4.05 \text{ \AA}$). Des hexagones renfermant des atomes Mg peuvent être distingués presque dans toutes les structures. Chaque hexagone renferme un parallélogramme constitué de quatre atomes.

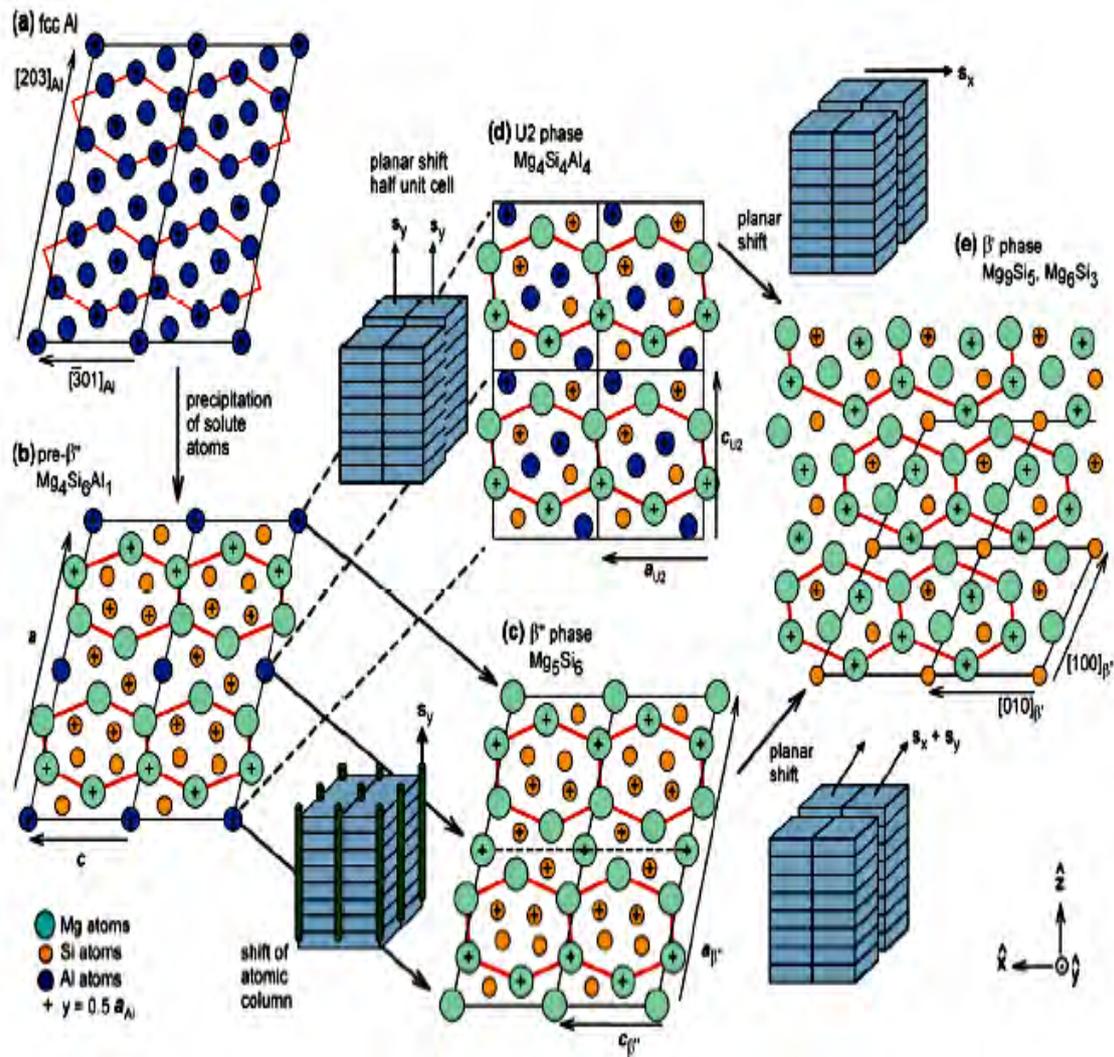


Figure III.5 Séquence de précipitation et transitions de phases rapportées pour les alliages de la série 6000[25].

La figure II.6 représente une section du diagramme de phase pseudo-binaire, des phases d'équilibres dans les alliages du type 6022 contenant 0.07% Cu et 0.9 % Cu. L'analyse de ce diagramme offre une meilleure compréhension de la séquence de précipitation.

* Dans l'alliage contenant 0.07% Cu:

-si la température est inférieure à 300°C, les précipités d'équilibre sont les deux phases β et Q.

-si 300°C < T < 540°C les précipités d'équilibre deviennent β et Si

* Dans l'alliage contenant 0.9 % Cu :

-si la température inférieure à 320°C, les précipités d'équilibre sont les phase θ, Q et Si

-si 320°C < T < 460°C, les précipites d'équilibre deviennent les phases Q et Si

On remarque que la phase d'équilibre β apparaît dans les deux alliages entre 460 et 530°C.

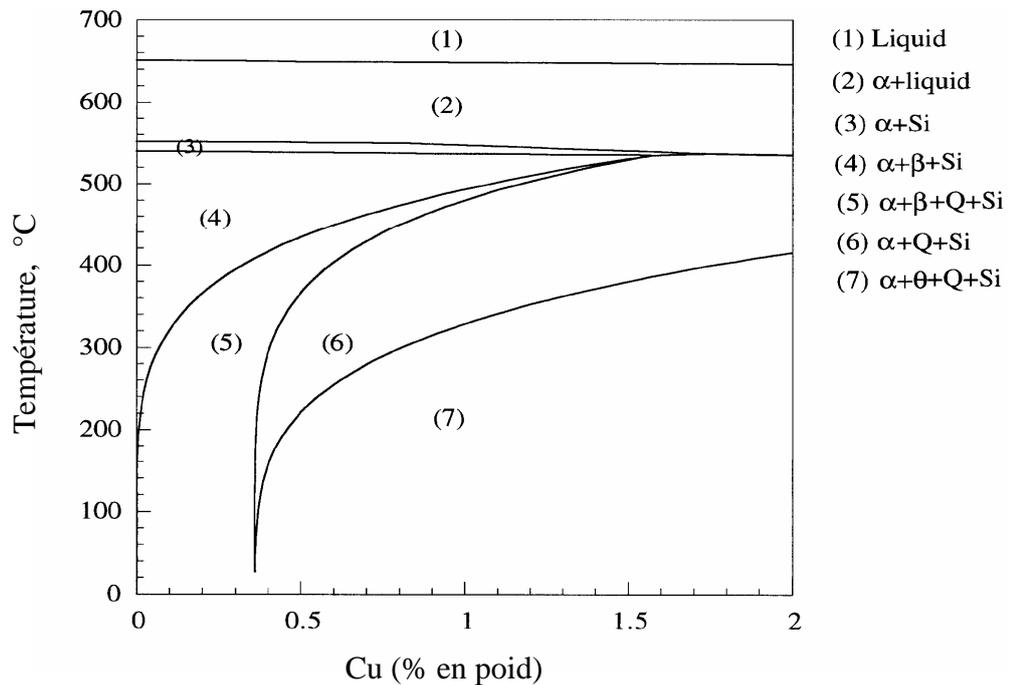


Figure II.6 Section du diagramme de phase pseudo-binaire de l'alliage Al-Mg-Si-(Cu) [14]

La figure II.7.a montre la variation de la fraction molaire des précipités d'équilibre en fonction de la température, pour l'alliage contenant 0.07 % Cu. Au dessous de 320°C, en plus présence des phases β , Q et Si la fraction molaire de la phase Q diminue en fonction de la température jusqu'à sa disparition à partir de 320°C. Tandis que les fractions molaires des deux phases β et Si, diminuent, jusqu'à leurs disparitions au voisinage 550°C

Pour le cas de l'alliage contenant forte teneur de Cu 0.9 % (figure II.7.b). Elle montre la variation de la fraction molaire des précipités à l'équilibre en fonction de la température. La figure montre clairement que la phase Q est présente à basse température. Les phases Si et Q sont également présents comme précipités d'équilibre. Cependant, la phase θ disparaît au-dessus de la température 320°C. A hautes températures, on remarque que la fraction molaire des phases Q et Si diminue d'une manière brutale. La phase β apparaît à partir de 480°C et disparaît aux environs de 540°C.

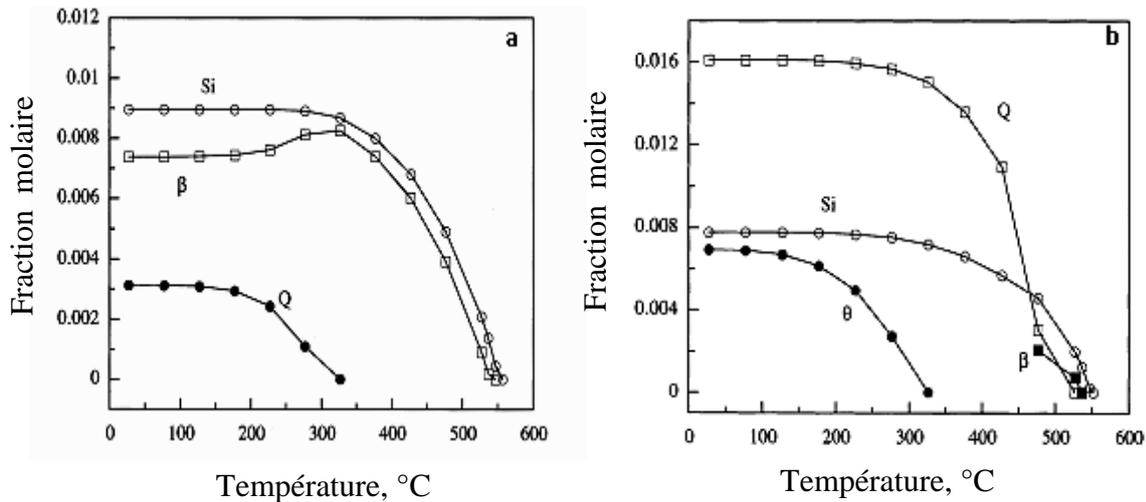


Figure II.7 Variation de la fraction molaire des précipités d'équilibre avec la température [13]

a- alliage contenant 0.07%Cu

b- alliage contenant 0.9%Cu

Miao et Louaghlin [51] ont étudié la précipitation et la dissolution dans deux alliages différents en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle. L'étude a été faite sur des échantillons immédiatement après l'homogénéisation et trempe et les résultats obtenus sont représentés dans la figure II.8 et aussi résumés dans le tableau II.1

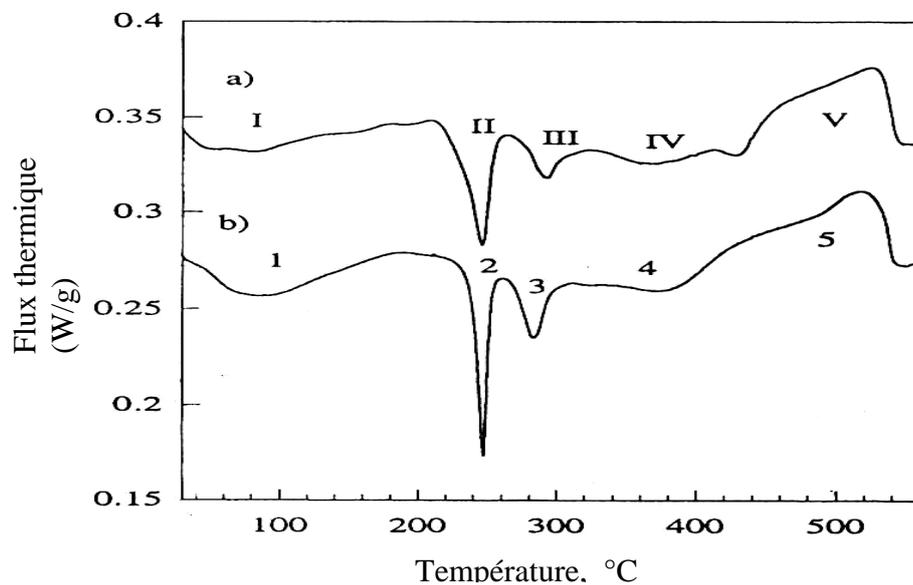


Figure II. 8 Courbes de DSC des deux alliages obtenues avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, juste après trempe [51].

A) Al-0.50 %Mg-1.28 %Si- 0.07 %Cu (% en poids)

B) Al-0.55 %Mg-1.26 %Si -0.9 %Cu (% en poids)

Tableau II. 1 Résumé des différents points significatifs des courbes des alliages (a) et (b) de la figure II.8

réaction	Genre de réaction	Domaine approximatif de température en °C	Identification de l'origine de l'effet
I (1)	Exothermique	80-100	Formation des zones GP
	Endothermique	150	Dissolution des zones GP
II (2)	Exothermique	250	Formation de la phase β''
III (3)	Exothermique	250-260	Formation de la phase β'
IV (4)	Exothermique	380-400	Formation de la phase β
V (5)	Endothermique	440-530	Dissolution de la phase β et des particules de Si

II.4 Cas des alliages Al-Mg-Si-(Cu)

La présence du cuivre dans les alliages Al-Mg-Si, est à l'origine de la formation d'autres phases telles que Q' et Q.

Immédiatement après l'homogénéisation et trempe, les séquences proposées pour différentes compositions sont :

La séquence de précipitation de l'alliage avec excès de Si et qui contient une faible teneur de Cu (0.07 % en poids):



La séquence de précipitation de l'alliage avec excès de Silicium et qui contient une forte teneur de Cu (0.91% en poids) est :



II.4.1 Formation de la phase Q'

L'addition de Cu améliore les propriétés mécaniques des alliages 6xxx par raffinement de leur état de précipités. Plusieurs auteurs [53] ont montré que Cu induit la formation de précipités lamellaires Q et de son précurseur Q'. La phase métastable dans les alliages Al-Mg-Si-Cu est le précurseur de la phase stable $Q\text{-Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$. Actuellement, les précipités sous forme de bâtonnets rencontrés dans les alliages 6xxx contenant Cu sont similaires à ceux observés dans

les alliages 2xxx contenant uniquement Si. La structure de Q' est la même que celle de la hase Q. Cette dernière a une structure Hexagonale de paramètres $a=1.03 \text{ nm}$ et $c=4.04 \text{ nm}$.

II.4.2 Formation de la phase d'équilibre Q-Al₅Mg₈Si₆Cu₂

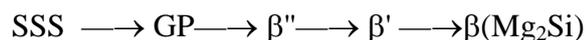
La phase Q est la phase stable dans le cas des alliages Al-Mg-Si-(Cu). Elle est connue comme Q [11], W, λ ou h [21, 24]. Sa structure a été déterminée par rayons X. Elle est hexagonale (groupe $\bar{p}6$) avec les paramètres du réseau cristallin $a=1.03932 \text{ nm}$ et $c=0.40173 \text{ nm}$ (annexe I).

II.5 Précipitation dans les alliages Al-Mg-Cu contenant de Si

Les alliages Al-Mg-Cu sont largement utilisés pour le renforcement structural des alliages et ont donc des avantages additionnels de soudabilité et de résistance à la corrosion. Ils sont utilisés en majorité dans l'extrusion, avec des quantités plus petites disponible sous forme de feuilles et plaques avec une structure de phases métastables qui précipitent dans ces alliages et qui sont largement décrites dans la littérature [23]. Nous pouvons distinguer deux groupes. Le premier à l'équilibre avec un rapport $\frac{Mg}{Si}$ convenable, et le second avec excès du Si [48-51]

II.5.1 Equilibre de Si

Esmaeli et *al.*[52] en étudiant l'alliage en équilibre ont proposé la séquence de précipitation suivante :



II.5.2 Avec excès du Si

Les phases métastables dans les alliages Al -1% Mg-0.4%Si ont été largement étudiées par Matsuda et *al.* [46] en utilisant le MET et METH. Ces auteurs ont rapporté trois types de phases en plus de la phase β' prenant aussi la forme de bâtonnets et précipitant le long de la direction $\langle 100 \rangle_{Al}$ de la matrice α -aluminium

II.5.2.1 formation de la phase de type A

Matsuda et *al.* [46] ont mis en évidence la présence de cette nouvelle phase par MET et cela après extraction d'un précipité de la matrice α -aluminium. Elle a une structure hexagonale dont les paramètres sont : $a=0.405 \text{ nm}$ et $c=0.67 \text{ nm}$, néanmoins la direction d'orientation est

$(\bar{1}20)_A // (001)_\alpha$ et $([001]_A, [001]_\alpha) = 20^\circ$. La composition chimique de ce type de phase est Al:Mg:Si=5:4:1

II.5.2.2 formation de la phase de type B

Matsuda *et al.* [46] ont rapporté une structure orthorhombique de la phase de type B, dont les paramètres sont $a=684\text{nm}$, $b=0.793\text{nm}$ et $c=0.405\text{nm}$. Cependant, ce type de structure est extravagant. La direction d'orientation est $(001)_B // (001)_\alpha$ $([010]_B, [010]_\alpha) = 20^\circ$.

La composition chimique de ce type de phase est Al:Mg:Si=5:4:2

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la phase L, rapportée par Esmaeili *et al.* [19, 20] avec les paramètres suivants $a=0.72\text{nm}$, $b=0.8\text{nm}$.

II.5.2.3 formation de la phase de type C

La structure hexagonale de la phase C a été rapportée par Matsuda *et al.* [46], dont les paramètres du réseau sont : $a=1.04\text{nm}$ et $c=0.405\text{nm}$. La direction d'orientation est :

$$(001)_C // (001)_\alpha \text{ et } ([2\bar{1}0]_C, [100]_\alpha) = 10^\circ$$

Ces résultats confirment ceux apportés par Livak [29] concernant la mise en évidence de la présence de la phase M.

De récents résultats indiquent que la séquence de précipitation est considérablement compliquée, et que les précipités sont nombreux et dépendant des différentes quantités dissoutes et présentés y compris Cu et Si [35-37] (voir annexe I).

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les modifications existants lors de l'addition du cuivre dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu), c'est-à-dire l'influence du cuivre sur la cinétique de transformation de phase: l'effet du cuivre sur les propriétés mécaniques et la microstructure des alliages étudiés, l'influence du rapport Mg : Si, la pré-déformation, le vieillissement naturel...etc.

III.2 Effet du Cuivre sur les propriétés mécanique des alliages Al-Mg-Si

La teneur du cuivre a un grand effet sur la cinétique de durcissement et un faible effet, mais notable, sur la dureté maximale des échantillons d'alliage 6022 traités à 177°C. Ces effets sont clairs à partir de la figure III.1 [15, 17]. De nouvelles phases additionnelles sont observées dans les alliages contenant Cu. La phase quaternaire (Q) avec ses versions métastables ont été rapportés dans les travaux cités précédemment [24, 27, 30].

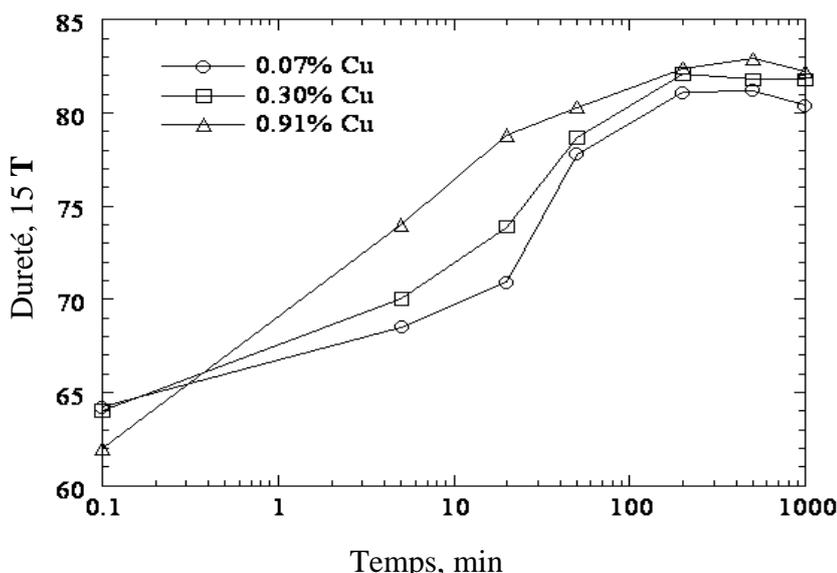


Figure III. 1 Variation de la dureté, des alliages contenant différents teneurs de Cu, en fonction du temps de vieillissement artificiel à 177°C [17].

Il existe plusieurs rapports concernant l'effet des additions d'éléments quaternaires sur le durcissement par vieillissement des alliages AlMgSi. En général, l'addition du Cu favorise la cinétique de précipitation pendant le vieillissement artificiel [12, 13]. La réponse du durcissement par vieillissement se produit pendant le stockage des tôles des alliages Al-Mg-Si. Le cuivre, donne également un effet bénéficiaire en réduisant la détérioration [53].

L'addition du cuivre, provoque l'affinement de la microstructure des alliages de la série 6xxx [13]. Le cuivre est un élément important dans la cinétique du vieillissement naturel [12]. Récemment, le vieillissement naturel des alliages Al-Mg-Si a attiré l'attention des chercheurs [39], afin de trouver une solution à la détérioration des propriétés mécaniques lors du vieillissement naturel après trempe (au cours de traitements). Si l'alliage est gardé pendant une période à la température ambiante, il a tendance à développer des caractéristiques pauvres à l'issue du traitement thermique, ce qui est évidemment considéré comme néfaste.

Les éléments de transition, tels que Cr ou Mn, forment des dispersoïdes qui sont parfois assez grossiers [4, 29]. Leur interface avec la matrice constitue un site de germination préférentiel pour la phase durcissante [41, 42]. Ces éléments sont utilisés pour contrôler la taille des grains et donner une meilleure résistance aux alliages. L'addition de ces éléments s'effectue généralement à des taux très faibles.

Les perspectives d'application de ces alliages dans l'industrie automobile ont mené à essayer plusieurs compositions pour les alliages ternaires, et quaternaires avec différentes teneurs en Cu, avec en préférence pour les compositions avec Si en excès par rapport à la composition chimique de l'alliage quasi-binaire Al-Mg₂Si.

Les effets de l'addition de Cu sur la microstructure et la stabilité thermique de l'alliage Al-Mg-Si (6082) ont été étudiés [15]. Il était constatée que l'addition de 0,6% Cu à l'alliage Al-Mg-Si (6082) augmente clairement la dureté maximale et ramène le temps à atteindre la dureté maximale. La valeur de dureté de l'alliage avec 0,6% de Cu était toujours distinctement plus haute que celui de l'alliage sans Cu pendant le traitement isotherme à 250°C. L'étude par microscopie électronique à transmission a indiqué que les précipités Q' sont formés au cours de vieillissement à 170°C pour 4 h dans l'alliage 6082 avec l'addition de 0,6% Cu. Des atomes de Cu sont isolés aux interfaces Q'/α plutôt que incorporé dans le précipité, qui retardé la coalescence des précipités Q' pendant tenir la température à 250°C.

III.3 Courbe de durcissement de vieillissement

Maruyama et al. [38] ont étudié l'influence du Cu sur les propriétés mécaniques et le comportement de précipitation dans les alliages AlSi₇Mg_{0.5} au cours d'un traitement de vieillissement. Dans leur étude, ces auteurs ont utilisé trois alliages de différentes concentrations du Cu. Figure III. 2 montres l'évolution de la dureté de Vickers des alliages en fonction du temps pendant le vieillissement artificiel à 175 °C. La dureté des trois alliages augmente rapidement avec la croissance du temps de vieillissement jusqu'à des valeurs maximales situées dans l'intervalle 6-9 heures. Le pic vieilli de la dureté augmente avec l'augmentation du contenu de Cu

dans les alliages, montrant que l'addition du Cu à comme influence l'amélioration du pic vieilli de la dureté de l'alliage de fonderie AlSi₇Mg [38].

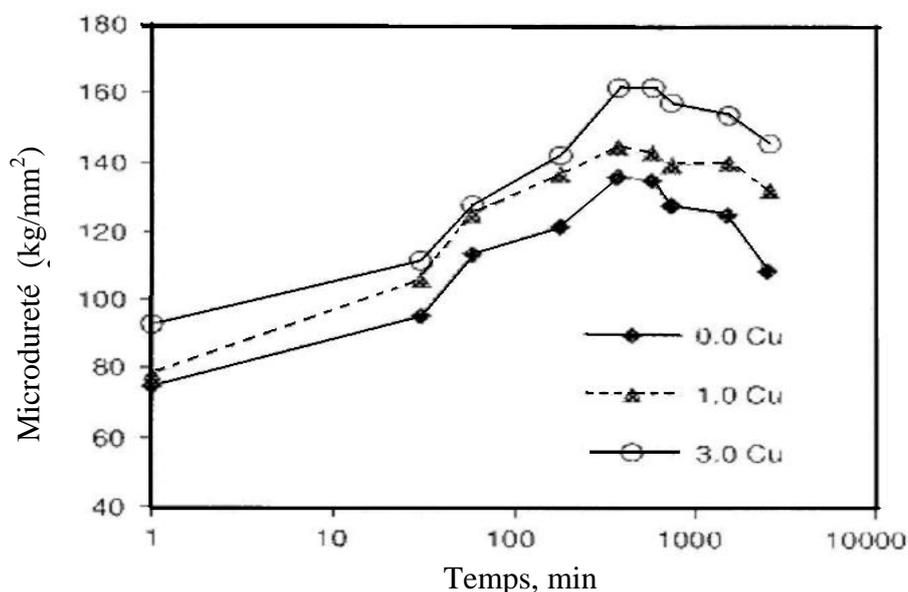


Figure III. 2 Evolution de la microdureté des alliages à différentes concentrations de Cu en fonction de temps pendant le vieillissement à 175°C [38].

L'augmentation du pic vieilli de la dureté et de la résistance de fonderie d'alliage par l'addition du Cu peut être attribuée à l'augmentation de la densité de la phase β'' , la précipitation de la phase Q et ses précurseurs Q'. La phase θ' -Al₂Cu se précipite dans l'alliage de haute concentration de Cu. La précipitation des précurseurs de la phase Q et la phase θ' -Al₂Cu augmente la quantité des précipités durcissants, contribuant à la dureté des alliages.

L'augmentation de la densité de la phase β'' dans les alliages Al-Mg-Si contenant du Cu est dû à l'influence du Cu qui augmente la cinétique de précipitation de la phase β'' .

La rapidité de la cinétique de précipitation dans les alliages contenant du Cu est expliquée par le fait que le Cu réduit légèrement la solubilité de la phase Mg₂Si pour une composition donnée de l'alliage.

L'influence du Cu sur le comportement du pic durcissant à l'étape initiale du traitement de vieillissement artificiel n'a pas été étudiée dans le travail actuel.

Néanmoins, il peut voir de la figure III. 2 que l'alliage 1,0 Cu (% en poids) montre une réponse plus rapide du pic durcissant après un vieillissement de 30 minutes que l'alliage 0,0 Cu (% en poids). Cependant, les trois alliages atteignent le pic vieilli de la dureté au même temps de vieillissement, environ.

III.4 Influence du rapport $\frac{Mg}{Si}$ dans les alliages Al-Mg-Si

Les alliages dont le rapport $\frac{Mg}{Si}$ est égal à 2 sont dits “stoechiométriques”. Leur élaboration industrielle veille à ce qu’il y ait ce rapport, (soit 1,73 :1 en % at.) entre la concentration de Mg et celle de Si de façon à former la phase Mg_2Si [7].

Selon les écarts à la stoechiométrie, rapport $\frac{Mg}{Si}$, on distingue deux groupes d’alliages : alliages avec excès de silicium dont le rapport $\frac{Mg}{Si}$ se trouve entre 0.8 et 1.8 et alliages avec excès de magnésium avec $\frac{Mg}{Si}$ supérieur à 2 [21].

La présence de magnésium en excès aurait tendance à favoriser la phase stable Mg_2Si au dépend des phases durcissantes dont le rapport $\frac{Mg}{Si}$ est < 2 [20], donc l’excès en Mg est indésirable du point de vue des propriétés mécaniques. Alors que l’excès de silicium améliore les propriétés mécaniques, mais peut affecter la ductilité de l’alliage. Aussi, l’excès de Si augmente le durcissement par maturation à l’ambiante mais n’influe pas sur la cinétique de précipitation.

Sun et *al.*[13], déduit que les alliages à excès de Si ont un pic de dureté supérieur aux alliages dits stoechiométriques. D’une manière générale, l’excès de Si favorise les phases métastables (dont le rapport $\frac{Mg}{Si} < 2$) au dépend de la phase stable d’équilibre, en affectant la composition des précipités durcissants [15].

Pour les alliages contenant une faible teneur de cuivre, l’excès de Si modifie également la séquence de précipitation [53, 58], c’est-à-dire l’apparition de la phase quaternaire Q et son précurseur Q’.

III.5 Effet de l’excès de magnésium dans les alliages Al-Mg-Si

Les alliages à excès de magnésium, ont un rapport supérieur à 2. Ces alliages sont peu étudiés. En effet, les études concernant le durcissement structural cherchent en général à obtenir au pic de dureté une microstructure correspondant à une dispersion fine de précipités durcissants β ". Il semble qu’un excès de Mg ait tendance à favoriser l’apparition de la phase stable au dépend des phases métastables plus intéressantes du point de vue des propriétés mécaniques [42]. En effet, les phases métastables durcissantes ont une stoechiométrie $Mg : Si$ inférieure à 2.

La présence de magnésium en excès aurait tendance à favoriser la formation de la phase stable Mg_2Si au dépend des phases de rapport $Mg : Si$ inférieur à 2 [55].

III.6 Effet de l'excès de silicium dans les alliages Al-Mg-Si

Les alliages à excès de silicium, ont un rapport $Mg : Si$ inférieur à 2. Concernant les premiers stades de précipitation, il semble que l'on puisse considérer que le silicium en excès joue un rôle similaire à celui du cuivre. En effet, les alliages à excès de silicium ont un pic de dureté supérieur aux alliages dits stœchiométriques [52]. Un excès de silicium augmente également le durcissement par maturation à l'ambiante. Il semble cependant que, dans ce cas, le silicium n'influe pas sur la cinétique, mais uniquement sur la dureté de départ [8].

En ce qui concerne la stoechiométrie de la phase Mg_2Si , l'excès du silicium peut considérablement changer la cinétique de précipitation et la composition de la phase. Comme a été déjà mentionné, la phase semi-cohérent β' a plusieurs modifications. Ces modifications sont typiques pour les alliages Al-Mg-Si avec un excès du silicium.

La composition des phases métastables, c.-à-d. le rapport $Mg : Si$, est différent de celui du Mg_2Si ($Mg:Si = 2$ [at. %]). Le rapport $Mg : Si$ augmente sans interruption dans la série zones GP, β'' , β' et β , particulièrement dans les alliages avec un excès de silicium. Autrement dit, les phases métastables sont enrichies de silicium. Ceci signifie que le silicium excessif doit par la suite former des précipités Si comme on l'a observé. Les précipités Si n'ont aucun effet durcissant mais leur formation devrait toujours être prise en considération quand on vu la composition de la solution solide sursaturé, la séquence de précipitation et masse d'équilibre.

Selon les études les plus récentes par Andersen et *al.* [50], Young et *al.*[45] et Matsuda et *al.*[46] la décomposition de la solution solide sursaturée dans les alliages Al-Mg-Si avec un excès de silicium se produit comme suit:

Clusters de Si et clusters de Mg, la dissolution des clusters de Mg, formation des clusters Mg/Si, formation des précipités " aléatoire " et " parallélogramme " cohérent zones GP, précipités aiguilles cohérents β'' ; particules fines de Si, précipités bâtonnets semi cohérents β' ; bâtonnet β'_B ; bâtonnet β'_A ; bâtonnet et lamellaire β'_C (B'), particules plaquettes de Si, particules plaquettes sous forme cubique β .

Cependant, selon les conditions de la température et de temps (recuit isotherme, la température du recuit, précipitation au cours du chauffage etc...) la précipitation passez par cet ordre ou commencez à une certaine étape. La décomposition commence directement par la

formation des particules β'_C et β'_A aux températures au-dessus de 300°C , et la phase d'équilibre β précipite directement au cours du recuit au-dessus de 400°C . Il convient de noter que pendant le recuit à hautes températures ($300 - 350^\circ\text{C}$), les phases β' et β d'équilibre peuvent coexister, de gros précipités incohérents de structure identique à celle de la phase β' existent dans la matrice α -aluminium.

Les zones GP et la phase β'' sont les durcisseurs efficaces et participent aux processus de vieillissement naturel et artificiel. À l'étape s'amollissant d'eux donnent endroit à des divers modifications à la phase β' qui a été considérablement stable.

La résistance maximum est réalisée aux alliages avec un excès de silicium et dans l'étape de la précipitation β'' . Selon la plupart des références, il n'y a aucun durcissement considérable lié à la précipitation de β' .

III.7 Evolution des propriétés mécaniques dans les alliages Al-Mg-Si

L'évolution des propriétés mécaniques des alliages d'aluminium est pratiquement toujours conditionnée par les mêmes étapes dans le durcissement de la structure (Figure III. 3). La séquence des 3 états sous-vieillis, bien-vieilli et sur-vieillis provoque une augmentation puis une diminution des caractéristiques de résistance mécanique et une variation en sens inverse de la ductilité [40].

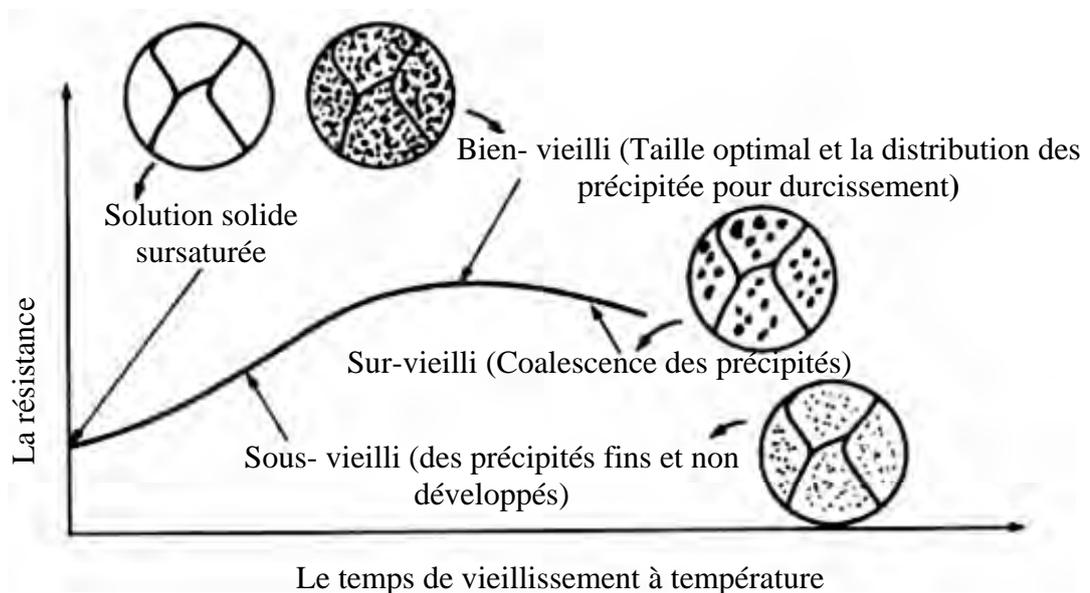


Figure III. 3 Evolution schématique de la dureté et de durcissement d'un alliage en fonction du temps de vieillissement [40].

Gomes *et al.* [41] ont étudié l'évolution des propriétés mécaniques des alliages 6000. Les phénomènes enregistrés sont généralisables aux autres alliages à durcissement structural. Ces auteurs ont étudié l'alliage 6063 et ont remarqué que :

- Quand la durée de revenu et la température augmentent, la résistance mécanique augmente également. L'augmentation supplémentaire de la température de revenu entre 200 et 225°C pendant 10 à 12 heures réduit la résistance mécanique de cet alliage.
- La limite élastique augmente continuellement avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur maximale limite est observée quand l'alliage est revenu entre 10 à 12 heures à 200°C. Un prolongement de temps de maintien à cette température cause une légère baisse de cette caractéristique.

* L'augmentation continue et prononcée de la dureté est corrélée avec la durée et la température de revenu. L'alliage atteint sa dureté maximale à 200°C pendant 8 heures. Ensuite, une diminution intervient en même temps que la durée et la température décroissent.

* Le pourcentage d'allongement de cet alliage chute graduellement avec l'augmentation du temps et de la température de revenu. Les échantillons les plus durcis ont une ductilité jusqu'à 6% quand le durcissement a été prolongé à 225°C pendant 14 heures.

* La résistance à la fatigue augmente en vieillissant l'alliage au-dessus de la température ambiante. Ceci est dû au durcissement de précipitation à température élevée et à l'augmentation de la durée.

Une séquence complexe, dépendante du temps et de la température, est responsable du durcissement structural de l'alliage.

L'augmentation initiale des propriétés mécaniques, est due à un mécanisme de diffusion de lacunes. Aux températures ambiantes et élevées, c'est-à-dire dans les conditions sous-vieilli, bien-vieilli, les lacunes sont très mobiles. Ces lacunes jouent un rôle significatif dans la formation des zones GP, lesquelles sont considérablement riches en atomes de soluté. La ségrégation locale d'atome de soluté produit une distorsion des plans du réseau. Ces tensions s'effectuent à l'intérieur des zones et s'étendent dans plusieurs couches atomiques de la matrice. Avec une augmentation dans le nombre ou la densité des zones, le degré de perturbation dans le réseau augmente.

Cependant les propriétés mécaniques aussi bien que le comportement à la rupture de l'alliage sont améliorées. L'effet de renforcement peut aussi être un résultat de l'interférence avec le mouvement des dislocations. Ceci est dû à la formation de précipités dans les conditions

sous vieilles et bien vieilles. L'alliage bien vieilli aux meilleures, les plus hautes propriétés mécaniques comparées est un alliage sous vieilli et sur vieilli.

Une baisse dans les propriétés mécaniques de l'alliage dans les conditions de sur vieillissement est apparue. Une coalescence des précipités donne des particules plus grandes, avec un grain plus grand, et aussi due au « recuit » des défauts. Ceci peut causer moins d'obstacles au mouvement des dislocations et ainsi les propriétés mécaniques commencent à diminuer. Un comportement similaire est aussi observé en fatigue. L'alliage sous vieilli présente un faciès de rupture en fatigue en facettes. Les alliages bien vieillis montrent une mode mélangée de fracture, c'est-à-dire de la rupture en facettes avec une rupture inter granulaire striée.

III.8 Effet de pré-déformation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu)

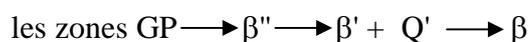
La précipitation des phases métastables pendant les expériences de calorimétrie différentielle à balayage des alliages AA6022 déformé à froid est étudiée par la microscopie électronique de transmission. On le constate que les précipités β'' sont remplacés par β' et Q' dans les échantillons pré-déformé [58].

Les résultats prouvent qu'à températures élevées seulement les précipités de Q' sont présents dans la microstructure des échantillons pré-déformé.

L'effet de la déformation à froid sur la séquence de précipités métastables des alliages AA6022 dans le scénario du chauffage dynamique de DSC à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ a été étudié par la microscopie électronique de transmission.

On constate à partir de la figure III.4 que le second pic exothermique (2) dans le cas de l'échantillon non-déformé est dû aux précipités β'' . Le deuxième pic exothermique (2' et 2'') dans les échantillons pré-déformés sont dues à la formation des précipités β'' . Les investigations des précipités correspondant au pic exothermique (3) d'échantillon non-déformé sont les précipités β' et Q' . La correspondance des pics (3' et 3'') dans le cas des échantillons pré-déformés sont dus uniquement à la précipitation du Q' .

En conclusion, les précipités Q' ont préféré à se former par des processus hétérogènes de nucléation. Par conséquent, au lieu de cette séquence:



pour les phases métastables dans les conditions non-déformés, la séquence de précipitation des phases métastables, dans le scénario dynamique de chauffage de la DSC à 20°C/min :

les zones GP \rightarrow β' \rightarrow Q' \rightarrow Q' \rightarrow Q

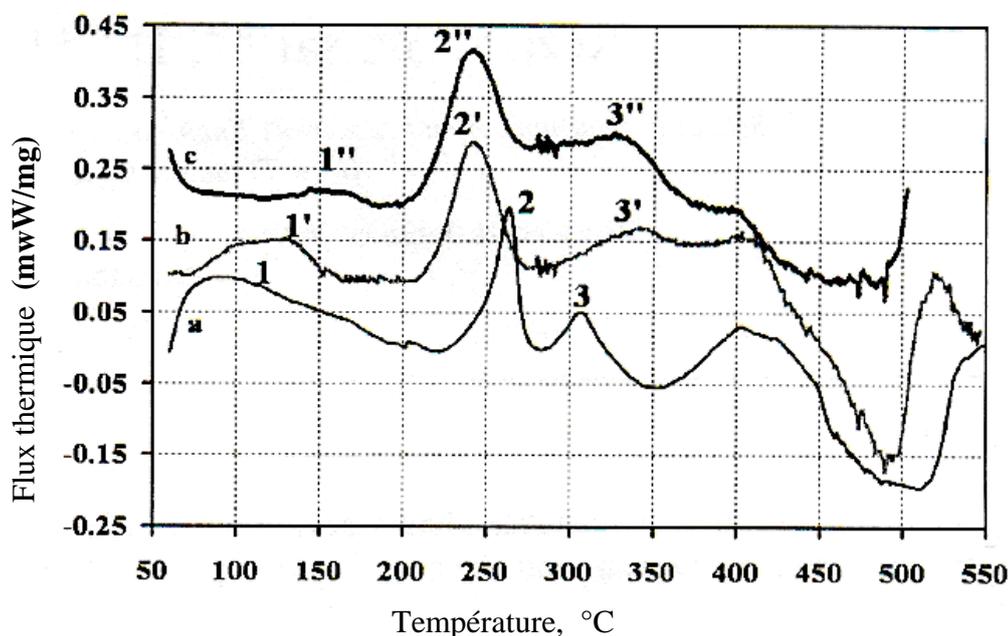


Figure III. 4 Thermogrammes de DSC des alliages AA6022 [59]

- a) Etat trempé
- b) Après 15% de réduction
- c) Après 30% de réduction

III. 9 Effet du vieillissement artificiel des alliages d'aluminium vieillis naturellement sur l'évolution de la résistivité

L'effet du vieillissement naturel sur l'alliage AA6111 Al-Mg-Si-(Cu) vieilli artificiellement a été étudié par Fattah et *al.* [36]. Ils sont utilisés les mesures de la résistivité électrique à basse température. Deux conditions expérimentales ont été examinées:

- (i) le vieillissement naturel pendant 2 semaines suivi d'un vieillissement artificiel dans l'intervalle de température 120 à 200°C.
- (ii) vieillissement naturel pendant des périodes variables a suivi du vieillissement à 180°C.

L'influence du vieillissement naturel sur le développement de la résistivité électrique pendant le vieillissement artificiel dans AA6111 a été étudié.

La variation de la résistivité électrique après 2 semaines de vieillissement naturel et suivant du vieillissement artificiel dans l'intervalle de température 120 –200°C est composée de l'un ou l'autre une augmentation initiale suivi d'une diminution ou d'un monotone diminuez selon la température.

L'évolution de la résistivité pendant sous-vieillié peut être liée à évolution microstructural due à la précipitation de nouvelles phases et la dissolution possible des clusters formés pendant le vieillissement naturel.

On lui montre que l'évolution de résistivité pendant sous-vieillié à 180°C est sensiblement affectée par l'histoire de vieillissement naturel. Cependant, le vieillissement naturel au delà de 1 journée a peu d'effet sur le développement de résistivité. Ceci suggère que les clusters formés dissous pendant les 24 premières heures de vieillissement naturel suivi de vieillissement artificiel.

Contrairement au régime sous-vieilli, l'évolution de résistivité pendant sur-vieilli est semblable pour des échantillons avec ou sans vieillissement naturel. Le taux de diminution de résistivité pendant sur-vieilli est également beaucoup plus lent que le taux de diminution de résistivité pendant sous-vieillié.

III.10 Influence des paramètres de vieillissement sur les propriétés mécaniques des alliages Al-Mg-Si

Les alliages d'aluminium ont été subits à divers traitements thermiques à l'état sous-vieilli, bien-vieilli et sur-vieilli.

L'effet de la précipitation sur la résistance à la traction, la limite élastique, la dureté, la ductilité et le nombre de cycles exigés pour échouer l'alliage à l'effort constant ont été étudiées.

La variation du temps et la température ont amélioré les propriétés mécaniques de l'alliage d'Al, tandis que la ductilité a diminué.

Le travail expérimental a indiqué que le temps et la température jouent un rôle très important dans le processus de durcissement par précipitation de l'alliage d'Al.

L'augmentation initiale de la résistance à la traction, la limite élastique, la dureté et la fatigue est due au mécanisme de diffusion par la formation des lacunes et la formation d'une grande fraction volumique des zones de Guinier et Preston perturbés la régularité de la maille.

A l'état sur-vieilli de l'alliage, la taille des différentes particules augmente, mais le nombre d'elles diminue à cause peu d'obstacles au mouvement des dislocations, donc, les diminutions des propriétés mécaniques.

L'étude de microscope électronique à balayage (SEM) de l'alliage à l'état sur-vieilli, ont montré la surface de rupture de fatigue de facette, tandis que l'exposition âgée maximale d'alliage ont montré un mode mélangé de la rupture, c-à-d rupture de facette avec la striation et également la rupture inter granulaire [59].

III.11 Etude de l'effet du vieillissement naturel sur les alliages Al-Mg-Si

Doan et *al.*[49] a étudié l'influence du vieillissement naturel sur les processus globaux de précipitation de deux alliages d'Al-Mg-Si a été étudiée par une série d'analyses de la calorimétrie différentielle à balayage DSC. La forme des thermo grammes de DSC change distinctement avec l'augmentation des périodes de vieillissement naturels: il y a sept pics exothermiques à l'état trempé, alors que, il y a seulement trois pour des spécimens naturellement vieilli pendant plus de quatre semaines.

La raison de l'influence forte du vieillissement naturel sur le comportement de la précipitation des deux alliages Al-Mg-Si est supposée d'être la formation des clusters pendant le vieillissement naturel. Le vieillissement naturel a l'influence distincte sur processus suivants de précipitation des alliages Al-Mg-Si, particulièrement ceux de l'alliage avec le contenu élevé de silicium. Avec l'augmentation du temps de vieillissement naturel, le nombre de pics exothermiques a changé de sept pics à l'état trempé à trois pics après vieillissement naturel pendant quatre semaines (figure III. 5).

Les noyaux des précipités de silicium et la phase de β sont formé par la formation des clusters et des Co-clusters des atomes de silicium et de magnésium à l'aide des lacunes dans pendant le vieillissement naturel, menant au l'influence distinct de temps de vieillissement naturel sur le comportement de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si. L'augmentation de concentration de silicium dans les alliages Al-Mg-Si accélère non seulement les clusters des atomes de silicium mais également les co-clusters des atomes de silicium et de magnésium.

III.12 Effet du vieillissement artificiel sur les propriétés d'usage des alliages Al-Mg-Si

Le vieillissement artificiel produit la structure plus dure attribuable à l'accélération de la précipitation de Mg_2Si et à d'autres phases comme $CuAl_2$ et Al-Fe-Si [60].

La microstructure a été changée avec le traitement de vieillissement et on l'a observé que les précipités dans la structure ont dispersé finement avec l'augmentation du temps de vieillissement.

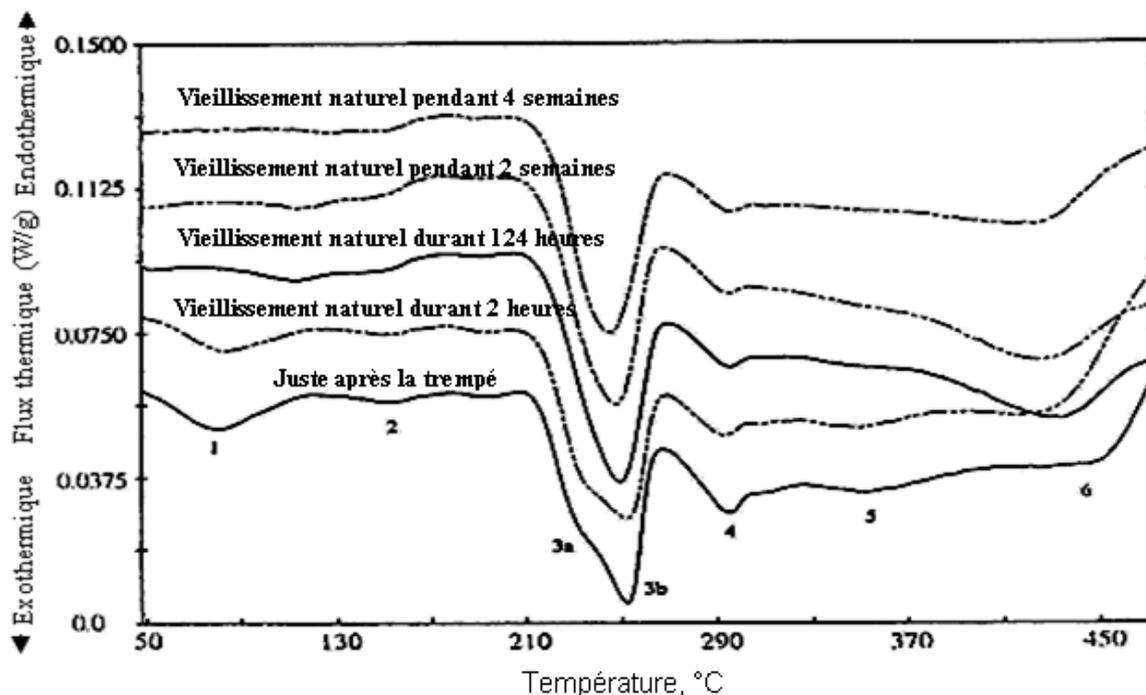


Figure III. 5 Thermo grammes de DSC de l'alliage Al-Mg-Si vieilli naturellement pour différentes périodes avant d'être analysé par DSC avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. [61].

Le traitement de vieillissement a causé une diminution du coefficient de frottement après avoir atteint l'état d'équilibre, excédant des périodes selon le vieillissement et le temps d'homogénéisation. Le plus bas coefficient de frottement a été obtenu en échantillons vieillis à 180°C pour 5 heures après traitement d'homogénéisation à 510°C pour 6 heures.

Les coefficients d'usage et l'usage perdus des échantillons dans moulé ont plus grands que dans les échantillons vieillis. D'autre part, l'augmentation du temps de vieillissement à la réduction des coefficients d'usage était plus efficace que celle du temps d'homogénéisation.

III.13 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des alliages après 6 h de maintien à 175°C [38] sont représentées dans la figure III.6. La résistance à la traction augmente avec la concentration de Cu dans les alliages AlSi₇Mg.

L'amélioration significative de la résistance à la traction a été réalisée dans l'alliage contenant 3,0 % en poids de Cu. Cet alliage a également une limite élastique (YS) beaucoup plus élevée que celle de l'alliage sans Cu. Cependant, la limite élastique de l'alliage contenant 1,0% en poids de Cu est un peu inférieure à celle de l'alliage sans Cu. C'est probablement dû à la basse température d'homogénéisation appliquée pour l'alliage contenant 1,0% Cu en poids, à cause de la faible concentration du magnésium dans la solution solide [38].

L'élongation diminue avec l'augmentation du contenu de Cu. Quoique, une élongation moyenne de 7,6% a été réalisée pour l'alliage du 3,0 Cu. Il faut noter que l'élongation des alliages dans la présente étude est beaucoup plus haute que celle de la fonderie des alliages commerciaux. C'est parce que le matériau employé dans ce travail est le lingot de DC à une vitesse de solidification très élevée avec beaucoup moins de porosité pendant le vieillissement artificiel

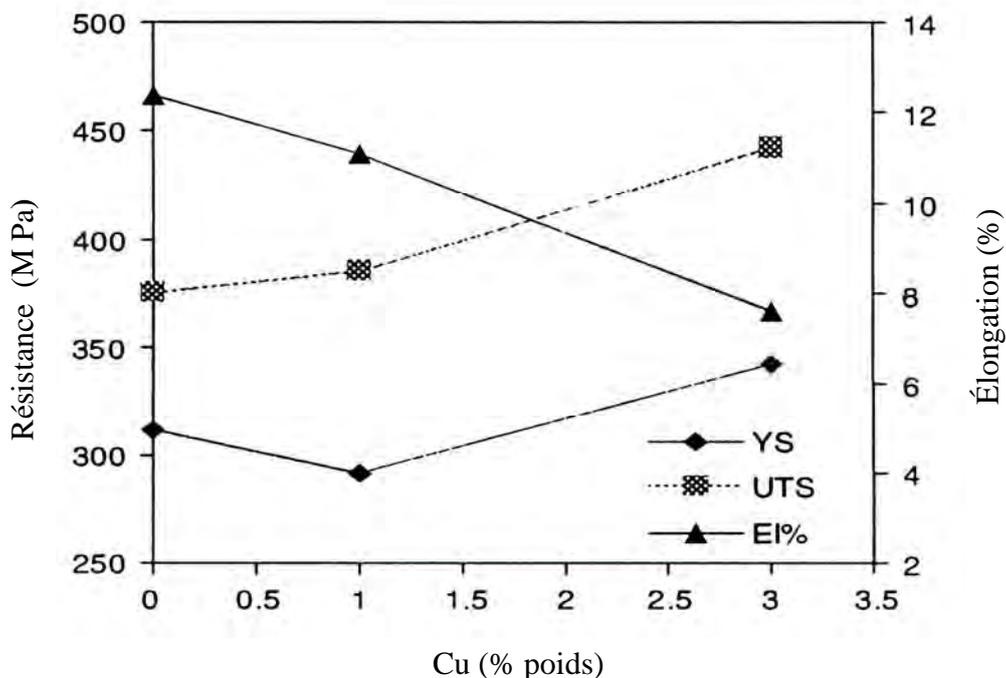


Figure III. 6 Evolution des propriétés mécaniques des alliages AlSi₇Mg en fonction de la concentration de cuivre après maintien de 6 heures à 175°C [38]

IV.1 Introduction

Les transformations de phases à l'état solide jouent un rôle important dans la production d'un nombre important de matériaux. Donc, un grand intérêt existe pour la description générale de la cinétique du point de vue comportement temps-température des transformations de phases. Les transformations de phases isotherme et anisotherme à l'état solide sont généralement les résultats de deux mécanismes (germination et croissance), qui se manifestent au même temps. Il est important de décrire les différents modèles cinétiques qui prennent en compte ces deux mécanismes. Il est important de noter que ces modèles cinétiques peuvent être appliqués aux transformations anisothermes aussi, mais avec précaution, car certains concepts ne sont valides que pour les transformations de phases isothermes. Les chercheurs préfèrent l'utilisation des méthodes anisothermes qui sont rapides par comparaison aux méthodes isothermes. Selon le type de modèles de germination et de croissance adoptés et d'approximations utilisées, il est possible d'obtenir des expressions analytiques pour la cinétique de transformation.

Dans notre travail, nos échantillons des alliages étudiés ont subis des traitements anisothermes par le biais de la DSC en utilisant différentes vitesses de chauffage afin de déterminer les paramètres cinétiques.

L'utilisation des modèles d'analyse est donc, dans le but d'obtenir une description proportionnée du développement de la réaction en fonction du temps et de la température [62].

IV.2 Théorie générale des cinétiques

La cinétique de transformation (précipitation et dissolution) est toujours reliée aux concepts des énergies d'activation et de l'ordre de réaction. L'étude de processus de précipitation est associée aux processus de germination et de croissance qui dominent dans les solutions sursaturées. En général, des énergies d'activation séparées doivent être identifiées à chaque étape de germination et de croissance dans une transformation, bien qu'elles aient été habituellement combinées en une énergie d'activation représentative du processus global de précipitation.

Une étude de la précipitation dans les solutions sursaturées au cours du chauffage a été réalisée par l'analyse calorimétrique différentielle. Dans cette méthode (anisotherme), l'échantillon est chauffé avec différentes vitesses de chauffage et l'évolution du flux de la chaleur en fonction de la température est ainsi enregistrée. Le degré de transformation f ($0 \leq f \leq 1$) peut être calculé à partir de telles données. La fraction transformée α qui détermine le degré de

transformation dépend du temps ou de température d'une manière indirecte. Cette dernière peut être donnée par l'expression (1) [63-69] :

$$f = F(\alpha) \dots\dots\dots (IV.1)$$

alors que :

$$\alpha = \int f(\alpha)k(T) \cdot dt \dots\dots\dots (IV.2)$$

Cette équation est compatible avec tout l'intervalle de température d'intérêt le mécanisme de transformation est le même. La constante de vitesse $k(T)$ peut être donnée par une équation d'Arrhenius qui est décrite comme suit :

IV.3 Équation d'Arrhenius

Le traitement général de la complexité des réactions activées thermiquement, repose sur la condition que le taux de transformation ($\frac{d\alpha}{dt}$) d'une réaction est le produit de deux fonctions. Une des deux fonctions dépend uniquement de la température (T), tandis que la deuxième fonction ne dépend que de la fraction transformée (α) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \dots\dots\dots (IV.3)$$

La fonction $k(T)$ est exprimée par une équation de type d'Arrhenius :

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (IV.4)$$

Avec,

E : Energie d'activation de la réaction,

R : Constante des gaz

k_0 : Facteur pré exponentiel

Pour la description de l'évolution d'une réaction pour tout le domaine de température et tout le programme température-temps, on doit déterminer la fonction $f(\alpha)$, le constant k_0 et l'énergie d'activation E. La fonction $f(\alpha)$ reste inconnue avant les analyses.

Le formalisme basé sur combinaison des deux équations (3) et (4) décrit les types spécifiques de cinétique de réaction. Par exemple, le formalisme de cinétique de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) est :

$$f(\alpha) = n[-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}(1-\alpha) \dots\dots\dots (IV.5)$$

Dans ce concept, la description de l'évolution d'une réaction se réduit à l'obtention des valeurs appropriées pour E , k_0 et la fonction $f(\alpha)$ supposées comme triplet cinétique. La détermination d'énergie d'activation et modèle de réaction par la technique d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et des données isothermes basées sur les équations (3) et (4) est pri en considération. Mais d'abord une approche qui permet la comparaison de l'évolution des réactions isothermes aux réactions anisothermes, par le concept de temps équivalent, est discutée, c'est à dire que les études des dix dernières années sont principalement considérées [50].

Dans la littérature, les théories des cinétiques pour des transformations anisothermes ont été habituellement dérivées commençant par des formulations pour les transformations isothermes [70].

IV.4 Détermination des cinétiques et liens avec les mécanismes observés

Il est intéressant d'identifier plus précisément les mécanismes distincts de précipitation des phases afin d'accéder à une meilleure compréhension des microstructures formées au cours des traitements thermiques. Pour cela, nous avons cherché à formuler les cinétiques expérimentales obtenues en utilisant l'expression Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) dont nous rappellerons brièvement leur établissement.

Bien que les processus mis en jeu durant les transformations de phases soient généralement complexes, l'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) est vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas [71-80] et permet de mieux cerner les mécanismes mis en jeu.

L'objectif consiste ici à exploiter les cinétiques globales afin de pouvoir relier leurs paramètres descriptifs (n , k) aux mécanismes de transformations impliqués.

IV.5 Le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

L'équation de Johnson Mehl Avrami Kolmogorov (JMAK) est du type:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt)^n \dots\dots\dots (IV.6)$$

Avec :

α : fraction transformée,

t : temps de maintien isotherme (en secondes),

k : constante de vitesse dépendant essentiellement de la température,

n : coefficient de JMAK.

Dans le cas de transformations pour lesquelles un seul mécanisme gouverne la transformation, les paramètres n et k peuvent être significatifs pour des mécanismes de croissance ou de germination et croissance.

Sous cette forme, $\alpha(t)$ varie bien entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale (Figure IV. 1).

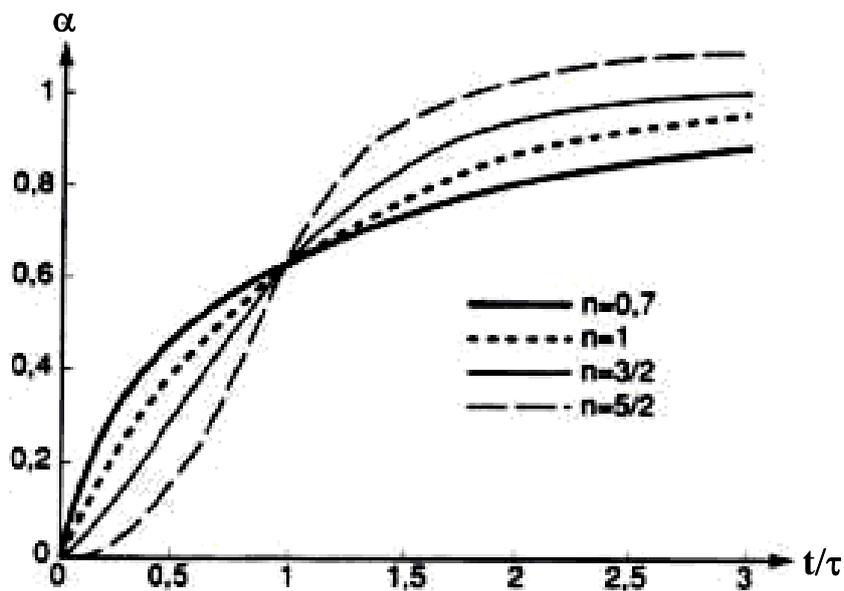


Figure IV. 1 Cinétiques de JMAK : fraction volumique α en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposant [75].

Le développement de l'équation de JMAK conduit à :

$$\alpha = 1 - \exp(-kt)^n$$

$$1 - \alpha = \exp(-kt)^n$$

$$\text{soit } \ln(1 - \alpha) = (-kt)^n$$

$$\ln(1/1 - \alpha) = (kt)^n$$

$$\ln(\ln(1/1 - \alpha)) = n \ln(kt)$$

$$\ln(\ln(1/1 - \alpha)) = n \ln(k) + n \ln(t)$$

Les grandeurs [$\alpha = \ln(\ln(1/1-y))$] et [$X = \ln(t)$] sont alors utilisées pour déterminer les valeurs respectives des coefficients n et k . L'équation de JMAK est vérifiée si la fonction,

$\alpha = f(X)$, présente une ligne droite dont la pente est égale à n .

La fraction transformée α , à n'importe qu'elle température est donnée comme suit :

$$\alpha = \frac{S_T}{S} \dots\dots\dots(IV.7)$$

où : S est la surface totale des pics caractéristiques de la transformation (exothermiques ou endothermique) entre la température T_i du début de pic (où la transformation commence) et la température T_f du fin de pic (où la transformation s'arrête) ; le S_T est la surface partiel du pic (exothermique ou endothermique) situé entre la température T_i et T figure IV.2.

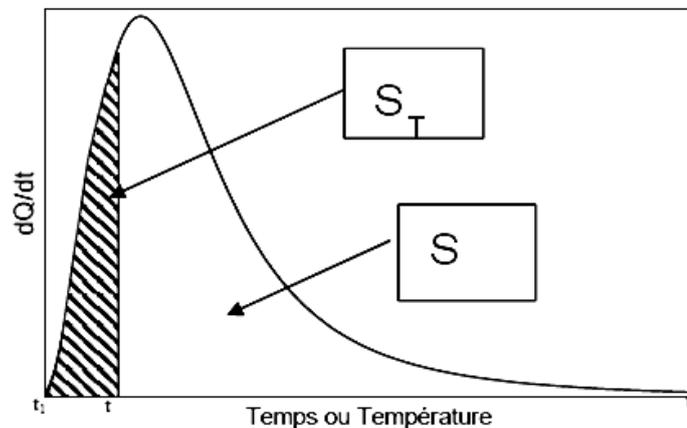


Figure IV. 2 Pic exothermique lors d'une réaction de transformation [30]

IV.6 Détermination de l'énergie d'activation

Pour l'analyse d'une réaction thermiquement activée, utilisant l'approche décrite par les équations (3) et (4), nous devons obtenir le triplet cinétique : E , k_0 , et la fonction $f(\alpha)$. En effet, généralement $f(\alpha)$ n'est pas connue au début de l'analyse, et le facteur pré-exponentiel, k_0 , peut être ajusté d'une manière relativement facile, mais après que les deux autres éléments du triplet soient déterminés. En général, l'analyse est commencée après l'obtention de la valeur de l'énergie d'activation, E , de la réaction. La combinaison de la valeur de E est une courbe simple de transformation fournit essentiellement la solution de la détermination du triplet cinétique, et détermine ainsi la cinétique de la réaction dans le cadre simplifié fourni par les équations (3) et (4). De là, il sera clair que la détermination de l'énergie d'activation soit l'étape cruciale dans l'analyse.

L'analyse d'énergie d'activation n'est pas seulement la première étape pour la

détermination des paramètres cinétiques, mais il mène aussi à un meilleur arrangement des mécanismes de la réaction thermiquement activée. Pour des expériences linéaires de chauffage, les énergies d'activation des réactions peuvent être dérivées d'un ensemble d'expériences exécutées à différentes vitesses de chauffage. Pour cette analyse l'énergie d'activation, on a proposé un grand nombre de méthodes relativement simples à l'application et donnent une bonne exactitude, d'où leurs importances d'être utilisées pour la détermination de l'énergie d'activation dans le cas des alliages à base d'aluminium.

IV.6.1 Principe de l'analyse isoconversionnelle

En supposant l'indépendance des variables température et degré de conversion, le comportement cinétique peut être décrit de manière empirique par un modèle de la forme :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A_{\alpha} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \dots \dots \dots (IV.8)$$

Avec,

$f(\alpha)$: fonction cinétique et

A_{α}, E_{α} : paramètres d'Arrhenius apparents qui varient avec le degré de conversion.

L'analyse isoconversionnelle des données cinétiques (température, degré de conversion et/ou vitesse de réaction) consiste à calculer l'évolution de la valeur de l'énergie d'activation

apparente E_{α} en fonction de la conversion [81-90], sans faire des hypothèses sur A_{α} et $f(\alpha)$. Il est important de noter qu'il existe plusieurs méthodes d'analyse isoconversionnelle permettant le calcul de E_{α} à partir des données cinétiques [91-95].

IV.6.2 Etude des méthodes d'analyse isoconversionnelle

Cette étude se concentre sur l'effet de la méthode d'analyse isoconversionnelle sur la précision du calcul de l'évolution de l'énergie d'activation apparente à partir de données cinétiques ($T, \alpha, d\alpha/dt$) obtenues par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage.

L'intérêt d'une telle étude est justifié par l'existence d'un nombre important de méthodes d'analyse isoconversionnelle, plus ou moins sophistiquées, ce qui rend difficile le choix d'une méthode en particulier. Les méthodes d'analyse isoconversionnelle peuvent être classées en deux groupes : d'un côté la méthode différentielle de FRIEDMAN et de l'autre côté les méthodes intégrales [94].

IV.6.3 Méthode de FRIEDMAN

Cette méthode utilise directement l'équation différentielle du modèle cinétique apparent donné par l'équation 8. En effet, en prenant le logarithme de cette équation, on obtient pour chaque degré de conversion :

$$\ln\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right) = \ln(A_\alpha) \cdot f(\alpha) - \frac{E_\alpha}{RT} \dots\dots\dots(IV.9)$$

Pour une série des expériences anisothermes par la DSC, généralement par balayage de températures à différentes vitesses, la valeur de l'énergie d'activation apparente (E) peut alors être déterminée pour chaque degré de conversion (α) en calculant la pente de la droite obtenue, lorsque en trace le logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température, les deux valeurs obtenues peuvent être différentes suivant la méthode d'analyse utilisée. Elle a un double avantage d'être simple à utiliser et elle ne nécessite aucune approximation. Néanmoins, elle est sensible au bruit de fond de la mesure expérimentale [92].

IV.6.4 Méthodes intégrales

De nombreux auteurs préférèrent les méthodes intégrales, moins influencées par la précision de mesure des calorimètres de l'époque.

Par opposition avec la méthode décrite auparavant, ces méthodes de calcul utilisent la forme intégrale de l'équation 9. En effet, si on prend le cas d'une réaction isotherme, l'intégration de cette équation conduit, après réarrangement à :

$$-\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left[\frac{A_\alpha}{g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{RT_i} \dots\dots\dots(IV.10)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \dots\dots\dots(IV.11)$$

Avec,

$t_{\alpha,i}$: temps mis pour atteindre le degré de conversion α pour une réaction isotherme à la température T_i

$g(\alpha)$: forme intégrale de l'équation cinétique $f(\alpha)$

L'équation 12 permet d'obtenir E_α à partir d'une série d'expériences isothermes, en représentant le logarithme du temps (t) en fonction de l'inverse de la température T_i (Figure IV.3). Mais, pour le cas des expériences anisothermes, le problème devient plus complexe. Aucune équation intégrale rigoureuse permettant le calcul de E_α ne peut plus être dérivée. Il est cependant possible d'obtenir des expressions moyennant certaines approximations, dans le cas des expériences en balayage de température (Figure IV.4) à vitesse constante V (K/min). En pratiques plusieurs auteurs utilisent la forme modifiée de l'équation 8 :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{A_\alpha}{V} \cdot \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \dots \dots \dots (IV.12)$$

Avec :
$$V = \frac{dT}{dt}$$

Prenant en considération l'équation 12, la forme intégrale de l'équation 9 est alors donnée par :

$$g(\alpha) = \frac{A_\alpha E_\alpha}{R_q} P(x) \dots \dots \dots (13)$$

avec :
$$P(x) = \frac{e^{-x}}{R_q} - \int_0^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \quad \text{et} \quad x = \frac{E_g}{RT}$$

L'intégrale $P(x)$ est appelée intégrale de température. Le problème principal de calcul de E_α est qu'il n'existe pas de forme analytique rigoureuse permettant de calculer cette intégrale.

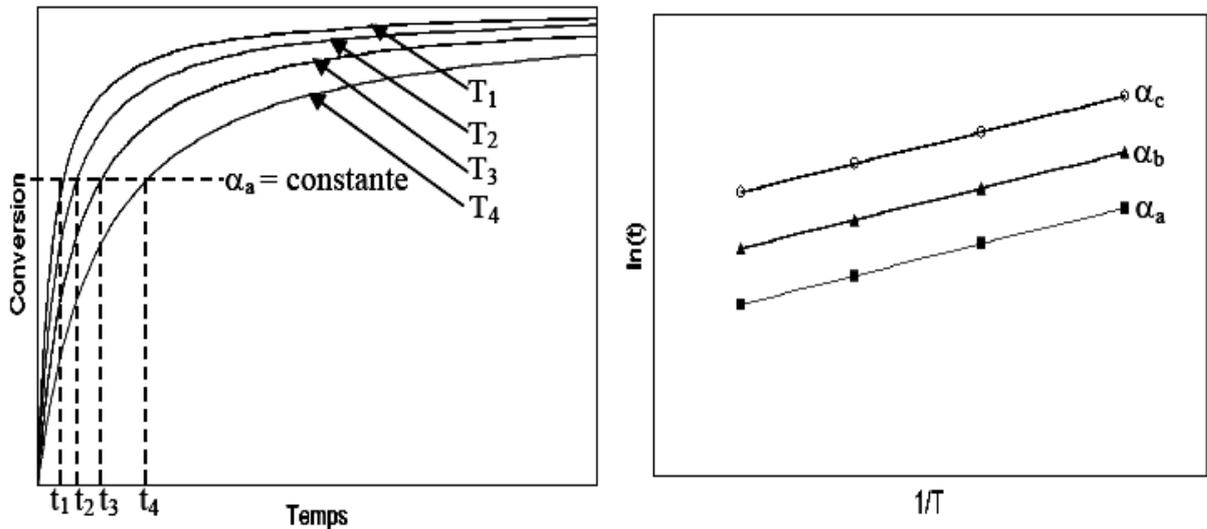


Figure IV. 3 Description de l'analyse de la méthode intégrale isotherme [91].

IV.7 Méthodes de Kissinger et celle d'Ozawa:

La comparaison des méthodes "Kissinger" et "Ozawa" montre que toutes les deux sont conformes à l'équation suivante:

$$\ln \frac{v}{T_f^s} = -A \frac{E_a}{RT_f} + C \quad \dots\dots\dots (IV.14)$$

où, s et A sont des constantes.

IV.7.1 Méthode d'Ozawa

Dans le cas de la méthode de "Ozawa" $s = 2$ et $A = 1$. L'équation devient sous la forme suivante :

$$\ln \frac{v}{T_f^2} = -\frac{E_a}{RT_f} + C_1 \quad \dots\dots\dots (IV.15)$$

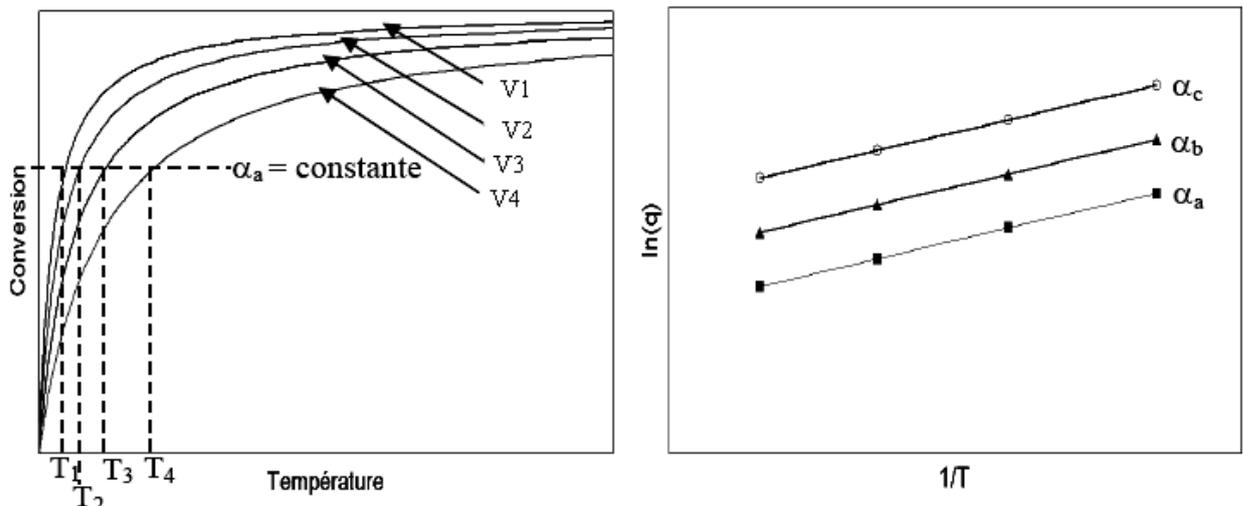


Figure IV.4 Description de l'analyse de la méthode d'Ozawa [7]

IV.7.2 Méthode de Kissinger

Cette méthode basée sur l'équation (18) est la meilleure par rapport à celle d'Ozawa. Dans d'autres analyses supplémentaires, d'après Starink [81], il a été observé que si la valeur de $A = -1.0008$ et $s = 1.92$, une approximation très exacte est donnée par l'équation :

$$\ln \frac{v}{T_f^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_a}{RT_f} + C_2 \quad \dots\dots\dots (IV.16)$$

La représentation graphique de $\ln \frac{V}{T_f^{1.92}}$ en fonction de $(1/T_f)$ donne une ligne droite dont la pente dépend de E_a .

On obtient alors l'équation de Starink [89-91] obtenue à partir de l'équation de Kissinger pour calculer l'énergie d'activation apparente en fonction de la conversion. Cette dernière est beaucoup plus performante et elle donne de bons résultats par rapport aux autres méthodes intégrales linéaires. Pour cela, on a donc appliqué cette méthode pour estimer l'énergie d'activation des phases existant dans tous les alliages étudiés.

Dans les deux méthodes, C_1 et C_2 sont des constantes qui dépendent de l'étape de la réaction suivant le modèle cinétique, V est la vitesse de chauffage, T_p est la température du maximum des pics et R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J.mole}^{-1}$.)

Du point de vue pratique, l'analyse des données cinétiques par les différentes méthodes isoconversionnelles décrites plus haut, nécessite une interpolation des données de manière à obtenir les vitesses de réaction et les températures aux mêmes degrés de conversion pour les différentes vitesses de balayage en température, c'est à dire les différentes vitesses de chauffages de la DSC.

IV.8 Détermination de l'exposant (n) de la réaction correspondante

Le coefficient n est caractéristique du mécanisme de transformation qui contrôle la réaction de précipitation. Afin de mieux comprendre l'interprétation que l'on peut donner à la valeur des coefficients caractéristiques à réaction de transformation (et en particulier du coefficient n caractéristique du mécanisme lui même), il est intéressant de rappeler brièvement les hypothèses et les principes de calculs aboutissant à l'approximation de JMAK pour les différents mécanismes simples de transformation de phase. La précipitation peut être gouvernée soit par la germination soit par la croissance :

- 1) la réaction de précipitation est gouvernée par le mécanisme de germination sur les joints de grains, si celle-ci est assez rapide, les sites de nucléation sur la surface du joint sont saturés bien avant que le volume du grain ne soit rempli de précipités. L'exposant est alors caractéristique de la croissance (Figure IV.1) conduit généralement à un coefficient de JMAK autour de 1.
- 2) la croissance est le processus dominant dans la transformation, la croissance d'un précipité peut être gouvernée soit par une réaction d'interface ou par la diffusion. On observe généralement que pour des petits germes, la diffusion se fait plus vite que la

traversée de l'interface (que peu d'atomes de soluté peuvent traverser simultanément); lorsque la taille des précipités devient assez grande l'inverse peut alors se produire.

Si la réaction est contrôlée par une réaction d'interface, la fraction volumique transformée augmente proportionnellement à $(t)^{1/3}$. Compte tenu d'une interaction faible entre précipités, un coefficient de JMAK autour de $n=3$ est généralement trouvé. Les réactions contrôlées par la diffusion présentent quant à elles des coefficients variant de 1 à 2 en fonction de la morphologie des précipités développés.

La fraction transformée (α) à une température constante T est bien déterminée par la relation suivante :

$$\ln(1-\alpha)^{-1} = \left(\frac{C}{\nu^n}\right) \cdot \left[\frac{(-n \cdot E_{act})}{RT}\right] \dots \dots \dots (IV.17)$$

Cette expression est dérivée par Matsuta et *al.* [46] à partir de l'équation classique de Johnson Mell Avrami Kolmogorov (JMAK) pour une température fixe et telle que la valeur de α est indépendante de la vitesse de chauffage ν à $T=T_c$, alors à cette température T_c l'équation devienne :

$$\ln\left[\ln(1-\alpha)^{-1}\right] = -n \cdot \ln \nu + Const \dots \dots \dots (IV.18)$$

On remarque que l'évolution de $\ln\left[\ln(1-\alpha)^{-1}\right]$ en fonction de $(\ln \nu)$ est donc linéaire avec une pente égale à $(-n)$.

V.1 Traitements thermiques

Les alliages ternaires sont à la base d'une famille importante d'alliages industriels. Pour obtenir les résultats envisagés (c'est à dire provoquer le phénomène de précipitation à partir de la solution solide sursaturée) on doit passer par les trois étapes suivantes :

1- Maintien pour 1 heure à la température d'homogénéisation 530°C, la vitesse du chauffage utilisée étant de 5°/min, pour laquelle le Mg, Si et Cu sont totalement dissous afin d'obtenir une phase homogène (obtention d'un domaine monophasé).

2- Trempe à l'eau afin d'obtenir une solution solide sursaturée.

3- Vieillessement à différentes températures pendant des durées différentes maintien pour provoquer le processus de précipitation.

V.2 Préparation des échantillons

Pour l'étude à la microscopie optique, les échantillons traités ont subi un polissage mécanique et ensuite attaqués chimiquement par le réactif de Keller dont la composition est :

- Acide fluorhydrique (HF) : 2 ml
- Acide chlorhydrique (HCl) : 3ml
- Acide nitrique (HNO₃) : 5 ml
- Eau distillée (H₂O) : 180 ml

La composition chimique des quatre alliages Al-Mg-Si-(Cu) est donnée dans le tableau V.1

Tableau V.1 Composition chimique des alliages étudiés.

Alliage	Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	B
1	0.50	0.37	0.01	0.17	0.03	0.001	0.003	0.11	0.014
2	1.03	0.54	0.10	0.42	0.049	0.210	0.016	0.016	0.015
3	1.08	0.52	0.30	0.30	0.03	0.210	0.011	0.024	0.019
4	0.51	0.79	0.34	0.17	0.12	0.001	0.003	0.10	0.010

V.3 Techniques expérimentales utilisées

Le fait de chauffer un matériau accroît son énergie interne: les amplitudes d'oscillations des atomes augmentent et de ce fait leur inter distance moyenne devient plus notable. Cet accroissement de leur écartement moyen est relié à la température par un facteur de

proportionnalité qui est le coefficient de dilatation. Par suite, le comportement thermique d'un matériau quelconque peut être caractérisé par les valeurs que prennent les grandeurs mécaniques.

V.3.1 Analyse calorimétrique différentielle

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) s'occupe des mesures de la chaleur absorbée (ou dégagée) par un échantillon lors d'un cycle thermique programmé. Toute transformation est liée à une variation d'enthalpie que l'on mesure par calorimétrie. Avant, une différence de température entre l'échantillon et la référence pouvait être mesurée; l'évolution technologique a permis actuellement de transformer cette différence de température en une différence de deux flux de chaleur entre l'échantillon et la référence.

En effet l'analyse thermique calorimétrique permet de suivre l'évolution de la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence en fonction de la température (ou du temps), dans des conditions thermiques prédéfinies et même sous atmosphère contrôlée. La DSC permet la détection de très faibles flux de chaleur générée par une réaction l'appareil utilisé et du type SETARAM DSC 92 (figure V.1).



Figure V.1 Appareil de DSC utilisé

L'analyseur SETARAM DSC92 équipé d'un programme de traitement, d'une cellule de mesure et d'un traceur. Les essais de DSC ont été réalisés par cet analyseur afin d'étudier les transformations des phases qui ont eu lieu au cours du cycle thermique. Les échantillons utilisés ont une forme cylindrique (3mm de hauteur et 5mm de diamètre) et une masse d'environ 160

mg. Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage à partir de l'ambiante jusqu'à 550°C, avec un temps de maintien de 5mn, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse. Les courbes obtenues sont enregistrées lors du chauffage dans le calorimètre.

V.3.2 Diffraction des rayons

Dans un réseau cristallin l'arrangement des atomes est périodique. La distance entre les plans atomiques d'une même famille de plans (hkl) est dite distance "inter réticulaire". Lorsqu'une espèce cristalline est irradiée par des rayons X de longueur d'onde λ inclinés d'un angle θ , le rayonnement diffracté doit vérifier la relation de Bragg:

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

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière condensée. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics et l'intensité du faisceau diffracté permettent l'identification des phases présentes.

Le diffractomètre utilisé dans ce travail est du type à poudre Siemens D8 Advance figure V.2. Dans ce travail, la diffraction des rayons x est employée pour identifier les phases formées et leur croissance, en particulier les alliages Al-Mg-Si après divers recuits thermiques.



Figure V.2 Diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance

V.3.3 Microdureté Vickers

Les essais de dureté sont d'une grande utilité pour le métallurgiste à cause de leur simplicité et de leur caractère peu destructif. Bien que la dureté ne soit pas une propriété simple

des matériaux métallique, elle caractérise la résistance à la déformation et les valeurs obtenues permettent certains classements. Cependant, le processus opératoire doit être très précis pour s'assurer de la reproductibilité et la fidélité des résultats.

La dureté d'un métal est définie comme la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui. Pour des conditions expérimentales données, la dureté du métal est d'autant plus grande que la pénétration du corps est plus faible.

Dans notre cas les mesures de microdureté ont été effectuées sur un microduromètre semi-automatique de type ZWICK à pénétration vickers avec une charge de l'ordre de 300g figure V.3.



Figure V.3 Microduromètre utilisé de Type ZWICK piloté par un microordinateur.

V.3.4 Microscopie Optique

L'évolution structurale des alliages, ayant subi des traitements thermiques (isothermes et anisothermes), a été suivie à l'aide d'un microscope optique à grand champ 500 du type AXIVERT 25CA équipé d'une caméra photographique qui permet l'obtention d'un grand nombre de photos des différentes microstructures avec différents grossissements

Dans notre travail nous avons utilisé une méthode de comptage basée sur la technique planimétrique de JEFFERIES. Cette technique est la plus usuelle lorsqu'on cherche une estimation quantitative des tailles moyennes de grains, que ce soit dans le contrôle de la production ou dans la recherche.

Elle consiste à inscrire sur l'image de l'échantillon un cercle d'aire connue (dans notre cas c'est un cercle de 60 mm de diamètre (figure V.4) tracé sur écran dépoli du microscope optique.

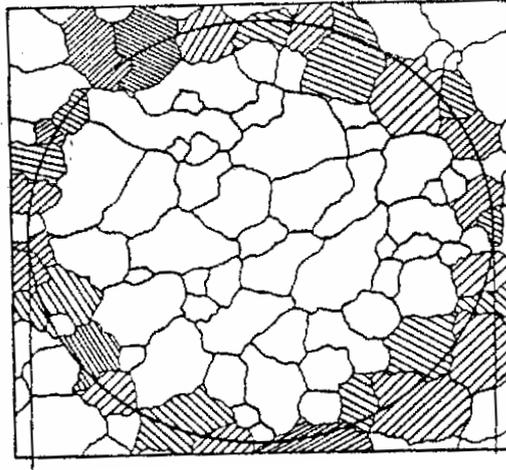


Figure IV.4 Procédure de calcul de la taille moyenne des grains.

On compte le nombre de grains situés entièrement à l'intérieur du cercle (N_i) et on l'ajoute ensuite à la moitié du nombre des grains coupés par la circonférence (N_c) de ce cercle.

Le nombre total de grains, (N_T) sera donc :

$$N_T = N_i + N_c/2$$

L'aire vraie divisée par le nombre total de grains comptés donne l'aire moyenne des grains.

Si G est le grossissement de l'image qui apparaît sur l'écran dépoli, la vraie surface, A_v explorée sur l'échantillon est :

$$A_v = A_{\text{observée}} / G^2$$

D'où l'aire moyenne réelle du grain qui est donnée par :

$$A_g = A_v / N_T$$

La détermination de la taille des grains sur des échantillons métallographiques est réalisée à un grossissement adapté à la taille de grains. Ce grossissement est choisi de façon à avoir un nombre suffisant de grains dans l'image. Nous avons fait des mesures à différents endroits de l'échantillon.

V.3.5 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé principalement pour analyser la topographie de la surface d'un matériau étudié. Par rapport au microscope optique, Le MEB est caractérisé surtout par sa résolution élevée et sa profondeur de champ importante.

a) Les caractéristiques du MEB

- ◆ La sonde électronique a un diamètre au niveau de l'échantillon de 3 à 10 nm. C'est la résolution limite du microscope.
- ◆ Le grandissement est égal au rapport de la largeur de balayage sur l'écran (valeur fixe) sur la largeur de balayage de l'objet. Il peut atteindre 100000 fois. Mais il existe un grandissement efficace qui est le rapport entre le pouvoir séparateur de l'œil (ϵ) sur le diamètre de la sonde (d_s).

b) Le couplage avec analyseur à rayons X

L'interaction électrons–matière produit également des rayons X caractéristiques qui peuvent être analysés suivant le même principe. L'image formée correspond à un rayonnement X caractéristique (K_α , L_α ...), elle permet d'obtenir une carte de répartition d'un élément sur la surface observée de l'échantillon. Les microscopes à balayage sont le plus souvent couplés avec un analyseur à rayons X. Dans notre cas, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage Philips 505 avec une tension d'accélération de 20 KeV, équipé d'un système EDX.

V.3.6 Microanalyse par Energie Dispersive Spectromètre

Si les électrons du faisceau sont suffisamment énergétiques ils peuvent provoquer une émission de rayonnement X caractéristiques des atomes constitutifs du matériau cible. C'est le principe de fonctionnement utilisé dans la diffractométrie, et la radiographique. Il peut servir aussi pour analyser les fines particules observées au microscope électronique généralement à transmission et surtout à balayage, Ces deux outils d'observation sont équipés de spectromètres capables de traiter le rayonnement X émis par l'échantillon. Les rayonnements sont alors analysés, soit en fonction de leur longueur d'onde (WDS : Wave Length Dispersive Spectrometry), soit en fonction de leur énergie (EDS : Energie Dispersive Spectrométrie).

V.3.7 Microscope électronique à transmission

Les échantillons pour observation par TEM ont une forme de disque de diamètre de 3mm. Ces disques ont été perforés en utilisant une unité Struers Tenupol avec une solution de 33% HNO_3 dans le méthanol pure à -10 Volts et à température aux environs de -30°C . Les investigations microstructurales et la diffraction électronique des échantillons ont été faites en utilisant un microscope électronique à transmission Philips EM400 équipé par le système EDX.

VI.1 Introduction

L'objectif de ce travail consiste d'une part à étudier la cinétique de précipitation ainsi que la dissolution dans les alliages Al-Mg-Si, c'est-à-dire l'évolution structural des alliages étudiés en fonction du temps et de la température de vieillissement et le mécanisme de transformation des phases à l'état solide. L'influence du cuivre et l'excès du silicium sont tenus en compte dans les transformations et l'amélioration des propriétés mécaniques de ces alliages qui dépendent des précipités présents.

Après un traitement thermique d'homogénéisation d'une (01) heure à 530°C suivi d'une trempe à l'eau, les échantillons ont été vieillis à l'ambiante et aussi à des températures données pour différentes temps allant d'une (01) heure jusqu'à 48 heures. Le choix des températures de vieillissement est basé sur les domaines d'existence des phases du système Al-Mg-Si étudié.

Les résultats expérimentaux sont obtenus à l'aide de différentes techniques expérimentales telles que la microscopie optique, la DSC, la DRX, les mesures de la microdureté, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) équipés par le système EDX.

VI.2 Etude Métallographique

L'observation métallographique est nécessaire pour étudier ce type d'alliages. Elle permet d'avoir une idée sur la taille des grains et la présence de précipités formés au cours de maintiens aux différentes températures de vieillissement. L'observation par microscopie optique des échantillons n'a révélé aucune différence microstructurale notable entre les différents échantillons traités thermiquement. Pour une étude microstructurale approfondie des échantillons des alliages étudiés nécessite l'utilisation de la microscopie électronique à balayage et aussi la microscopie électronique à transmission.

VI.2.1 Etat brut

La figure VI.1 montre la microstructure des échantillons à l'état brut des alliages étudiés. On constate la présence de précipités à l'intérieur des grains. La taille des grains varie d'un alliage à un autre.

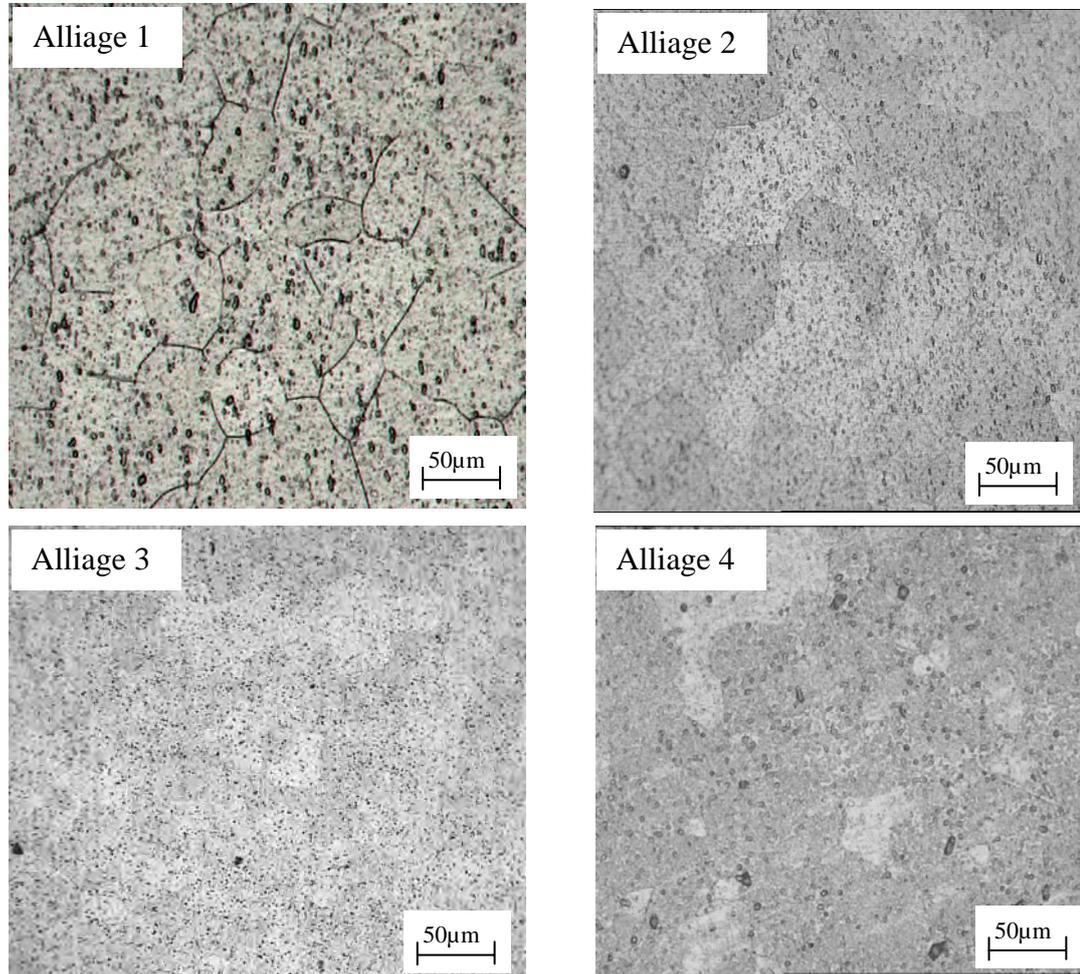


Figure VI.1 Micrographies optiques des échantillons des quatre alliages à l'état brut.

VI.2.2 Etat homogénéisé

L'homogénéisation des échantillons à 530°C pendant une (01) heure résulte en une microstructure plus au moins homogène, avec une distribution uniforme de tâches sombres pouvant être des précipités α -AlFeSi, α -AlFe(Mn)Si et/ou AlSiCuMgFe stables à haute température [51], figure VI.2.

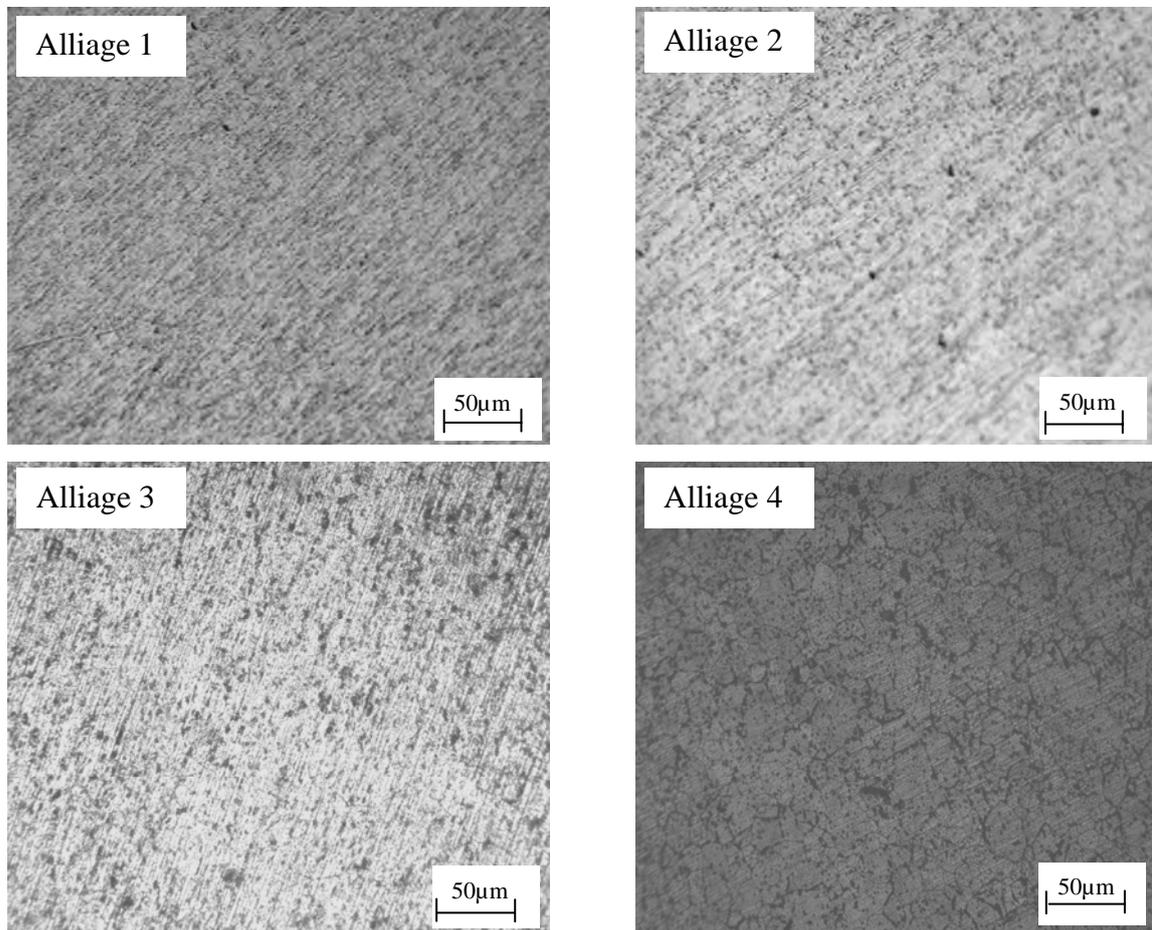


Figure VI.2 Micrographies optiques des alliages des quatre alliages homogénéisés 1h à 530°C et puis trempés à l'eau.

VI.2.3 Etat vieilli

La taille moyenne des grains joue un rôle très important sur les propriétés mécaniques [61-64]. Les microstructures des échantillons de nos alliages homogénéisés à 530°C pendant une (01) heure puis trempés à l'eau et vieillis à la température de cuisson de la peinture 175°C pendant une (01) heure de temps sont présentées dans la figure VI.3. La taille moyenne des grains des ces derniers échantillons est résumée dans le tableau VI.1. Nous remarquons que la taille moyenne des grains dans le cas de l'alliage (1) est de l'ordre de 60 μm . L'affinement de grains est dû à l'addition du cuivre. Cet affinement devient prononcé dans le cas de l'alliage 4 avec un excès de silicium (0.5% en poids). De l'accroissement du temps de vieillissement résulte une diminution de la taille des grains, ce qui est en bon accord avec d'autres travaux de recherche [13, 14, 16, 35].

Tableau VI.1 Taille moyenne des grains des échantillons traités à 175°C pendant une (01) heure

Alliage	1	2	3	4
Taille moyenne (μm)	60	43	39	35

L'observation par microscopie optique des quatre échantillons vieillis pendant une (01) heure à 250°C en fonction du temps de vieillissement (figure VI.4), n'a révélé aucune différence de microstructures entre les différents échantillons de ces alliages.

L'examen microstructurale des échantillons traités pendant une longue durée de vieillissement allant jusqu'à 48 heures à la température de cuisson de peinture (175°C) a permis de remarquer une augmentation de la fraction volumique des précipités formés, répartis aléatoirement sur joints de grains et même à l'intérieur des grains, figure VI.5.

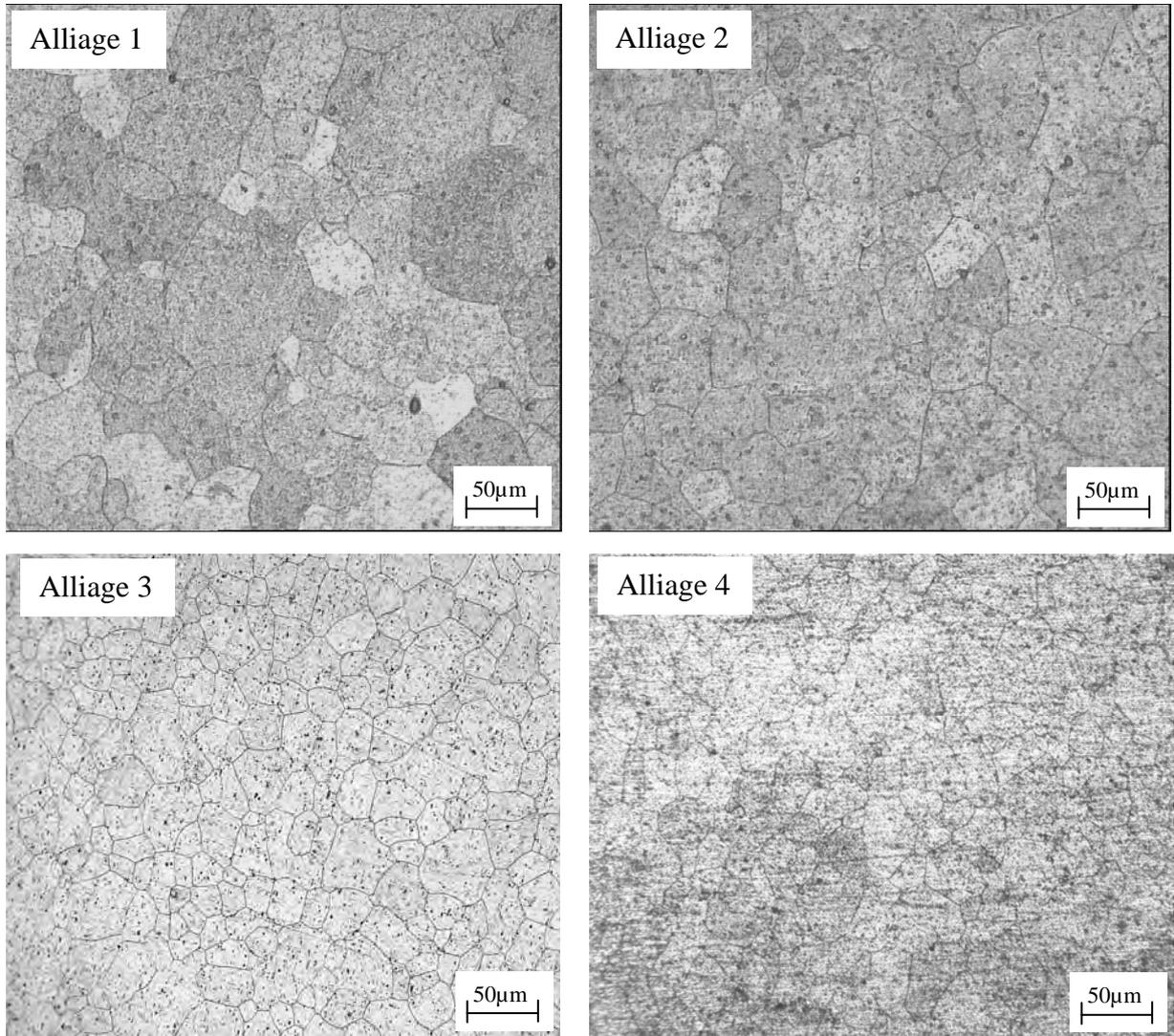


Figure VI.3 Micrographies optiques des échantillons des quatre alliages vieillies à 175°C pendant une heure juste après homogénéisation et trempe à l'eau.

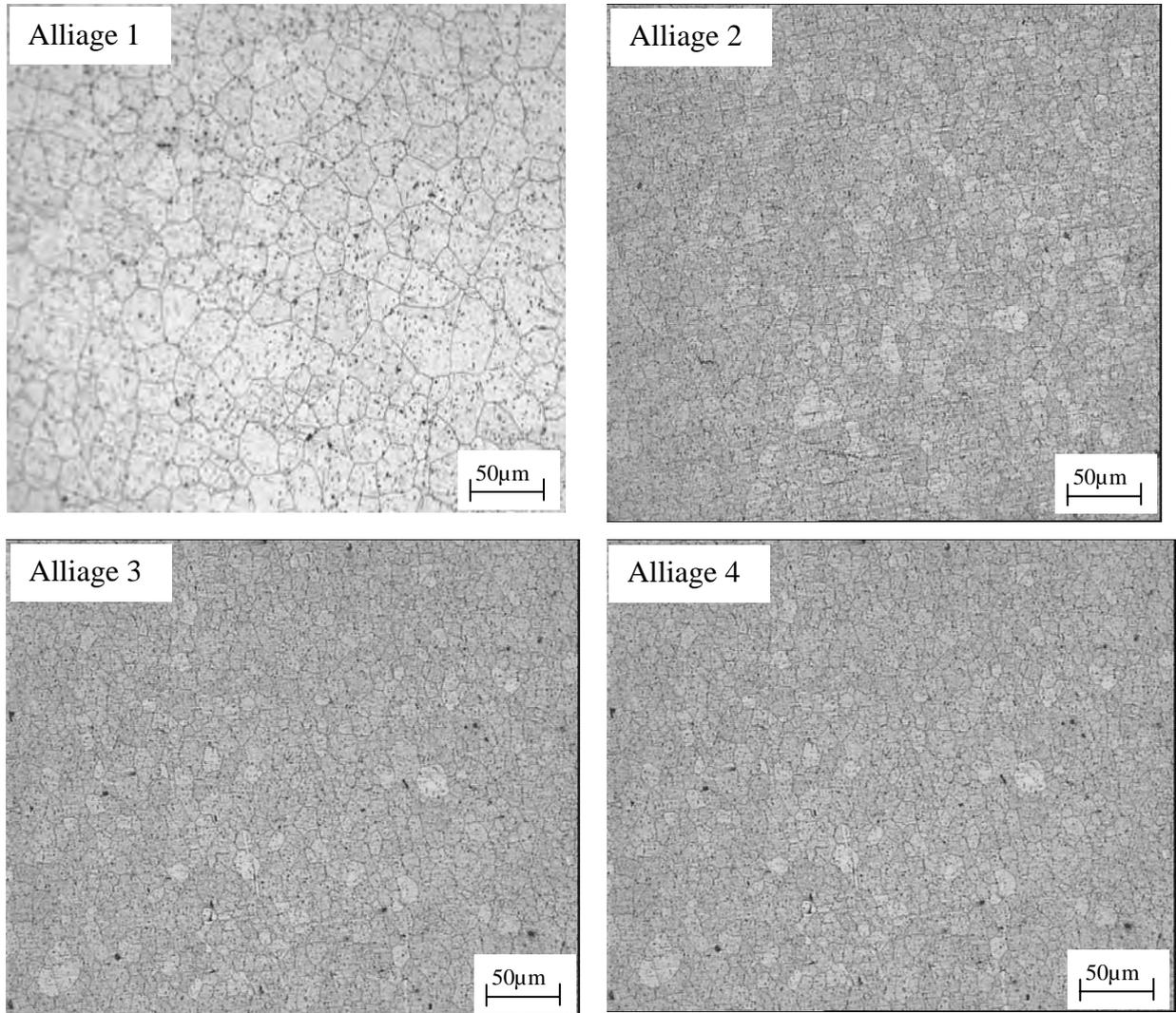


Figure VI.4 Micrographies optiques des échantillons des quatre alliages vieillis à 250°C pendant une heure après homogénéisation et trempe à l'eau.

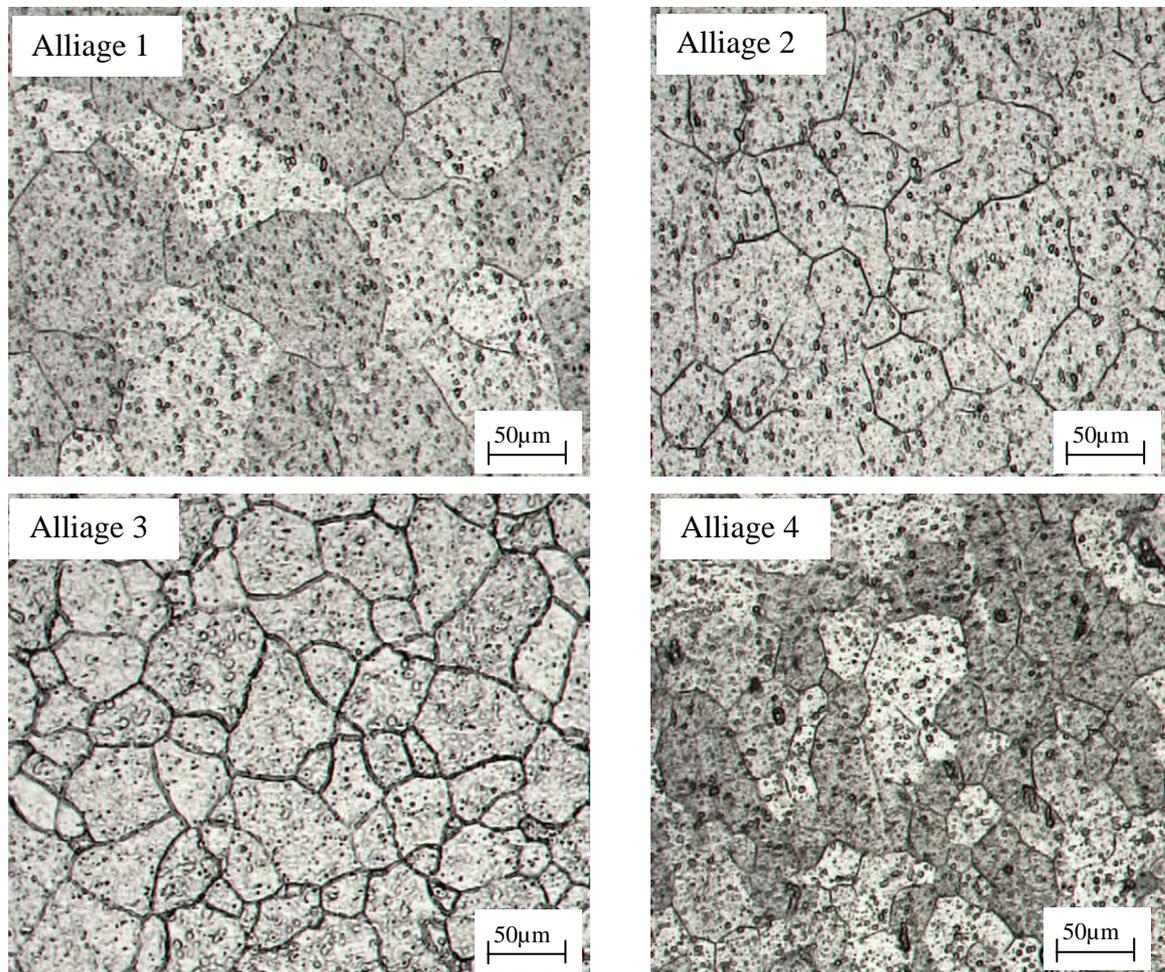


Figure VI.5 Microstructures des échantillons des quatre alliages traités à 175 C° pendant 48h.

VI.3 Caractérisations des échantillons par microscopie électronique à balayage

La figure VI.6 montre les micrographies des échantillons des quatre alliages traités thermiquement à une température juste après à 300°C, obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Nous constatons l'existence de précipités de différentes tailles, dispersés aléatoirement dans la matrice. La taille moyenne de ces précipités change d'un alliage à un autre. Les précipités sont relativement fins dans les échantillons de l'alliage 4 par rapport aux trois autres alliages. Deux types de précipités sont observés dans cet alliage, l'un apparaît clair et très fin et l'autre sombre et plus gros. Pour déterminer les compositions chimiques de ces précipités, nous avons procédé à une microanalyse X.

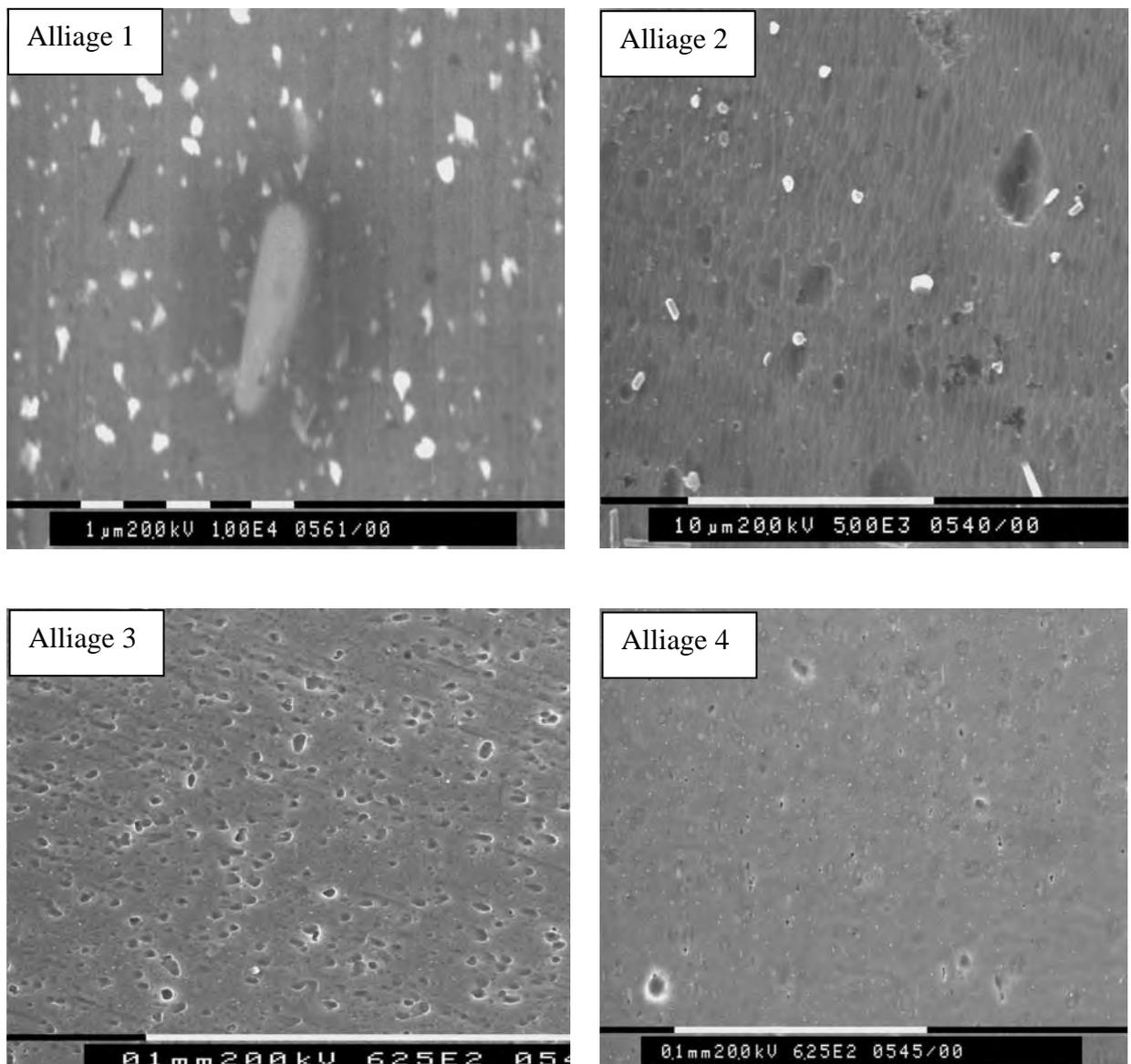


Figure VI.6 Micrographies obtenues par MEB des échantillons après chauffage jusqu'à 300°C et trempe.

VI.3.1 Microanalyse X des échantillons

L'analyse par EDX, nous a permis de connaître la composition chimique des précipités analysés. La mise en œuvre de cette technique nécessite d'abord l'acquisition de l'image MEB de l'échantillon sur laquelle doivent apparaître tous les détails que l'on veut analyser. Les spectres enregistrés à partir des échantillons des alliages 1, 2, 3 et 4 traités à une température légèrement supérieure à 300°C, sont représentés dans les figures VI.7, VI.8, VI.9 et VI.10 dont la partie (a) représente le spectre EDX correspondant à chaque échantillon étudié et la partie (b) est un tableau qui récapitule toutes les informations concernant les éléments détectés (Al, Mg, Si, Cu et Fe) ainsi que leurs teneurs.

La détermination quantitative des teneurs des éléments identifiés permet la connaissance du rapport $\frac{Mg}{Si}$ qui est déterminant pour l'identification des phases analysées.

On remarque bien que la teneur en aluminium est pratiquement la même pour les quatre alliages étudiés. La présence du fer provoque la formation de précipités (α -AlSiFe) non dissout car leur présence ne favorise pas l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage. Alors, la présence de Mn en plus du Fer favorise la formation des précipités α -AlSi(Mn,Fe) qui favorisent l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. Ces deux types de particules sont de même structure. La présence des particules α -AlSiFe dans l'alliage détériore ses propriétés mécaniques à cause de l'asymétrie en morphologie de ces précipités, ceci est en bon accord avec les résultats d'autres chercheurs [21, 32, 57]. Mais la présence des particules α -AlSi(Mn,Fe) dans un alliage améliore ses propriétés mécaniques. Les traitements thermiques favorisent la dissolution des particules du silicium qui se forment pendant la coulée de l'alliage et le Si réagit avec le Al et le Fe en formant les deux dispersoïdes cités auparavant [1, 15]. Il est important de remarquer que la formation de ces particules provoque une diminution de la teneur en Si dans la matrice α -aluminium.

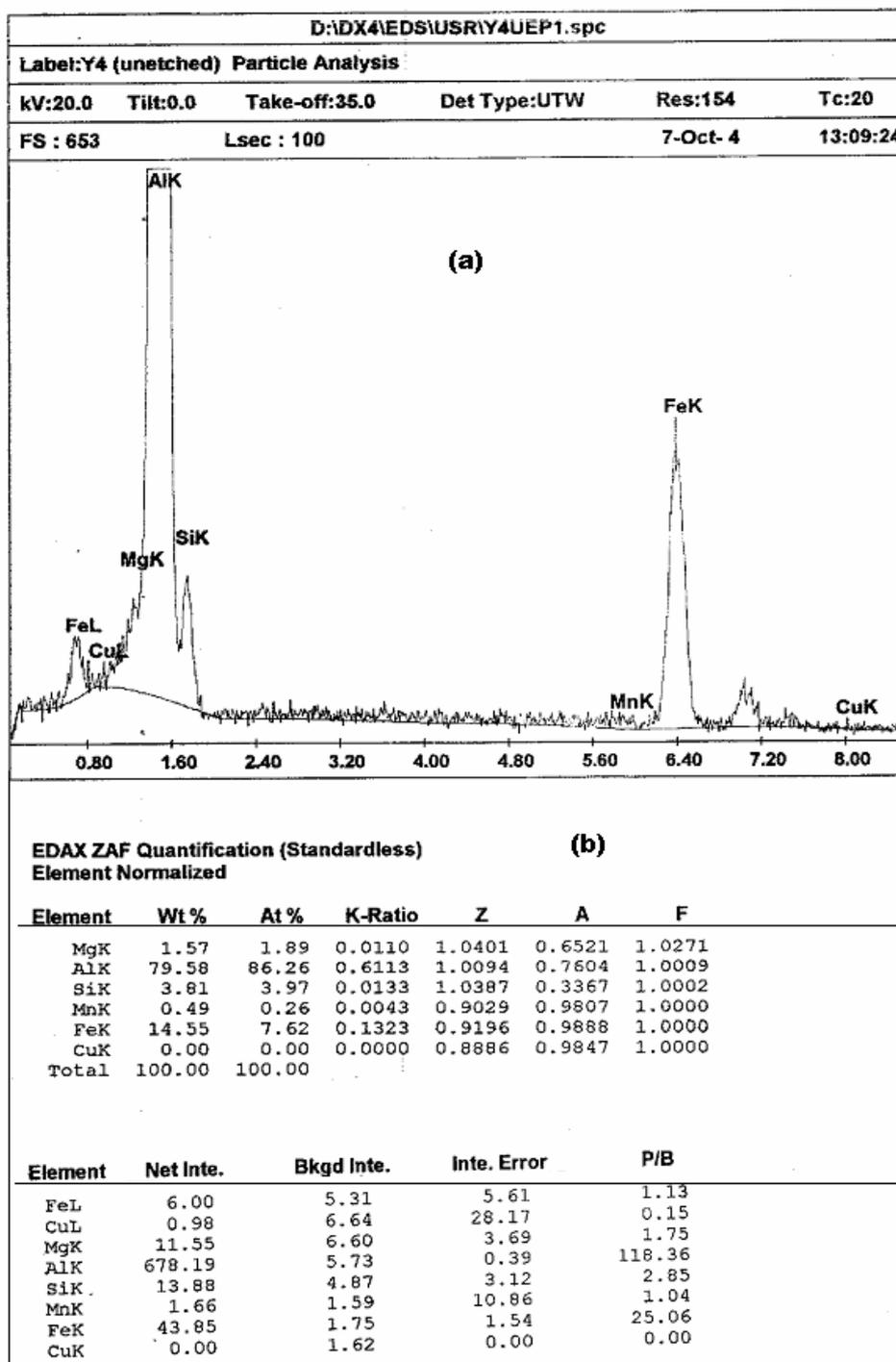


Figure VI.7 Analyse chimique par EDX des précipités dans les échantillons de l'alliage (1) observés par MEB

- (a) spectre typique représentant les pics caractéristiques des éléments identifiés
- (b) teneurs des éléments identifiés

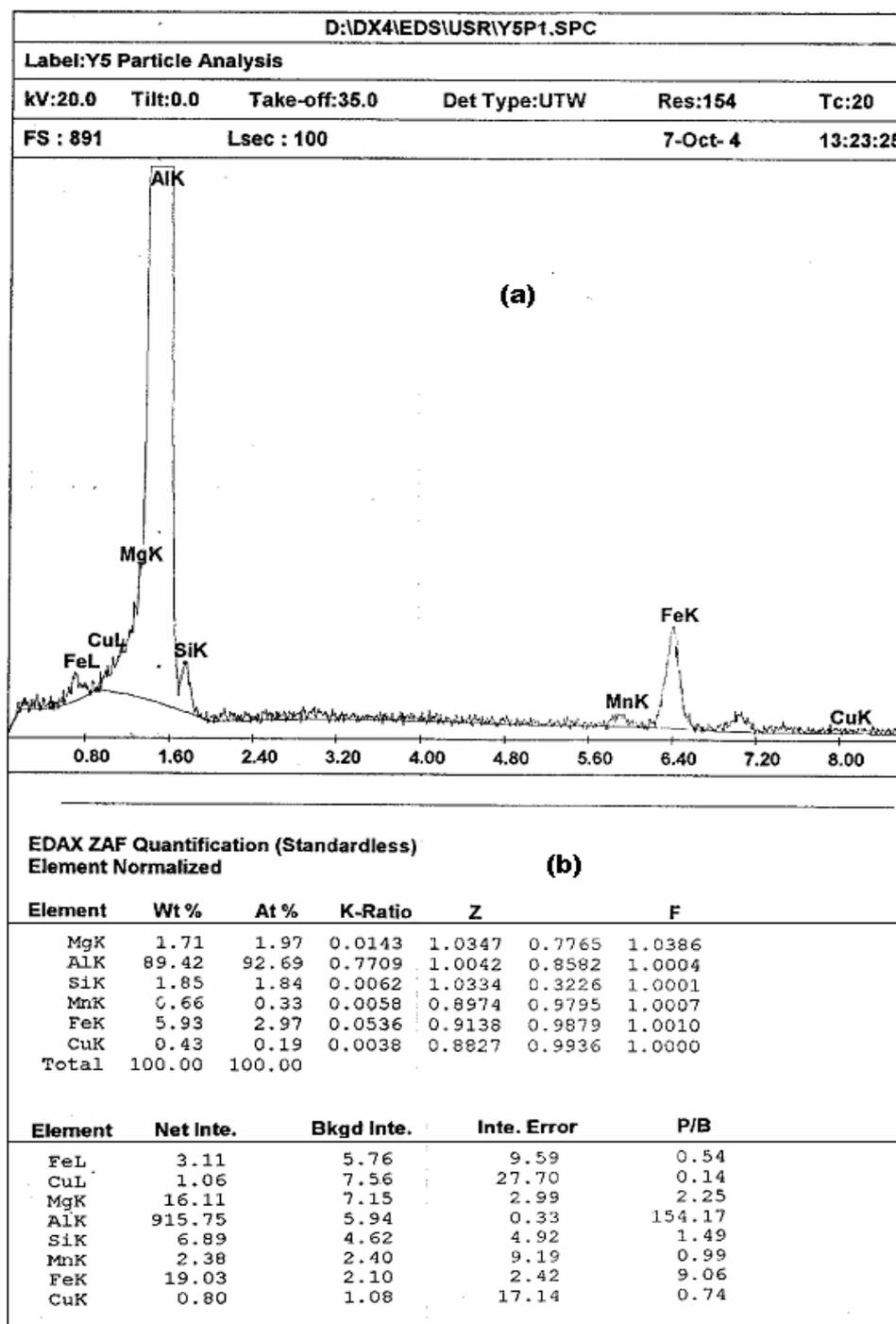


Figure VI.8 Analyse chimique par EDX des précipités dans les échantillons de l'alliage (2) observés par MEB

(a) spectre typique représentant les pics caractéristiques des éléments identifiés

(b) teneurs des éléments identifiés

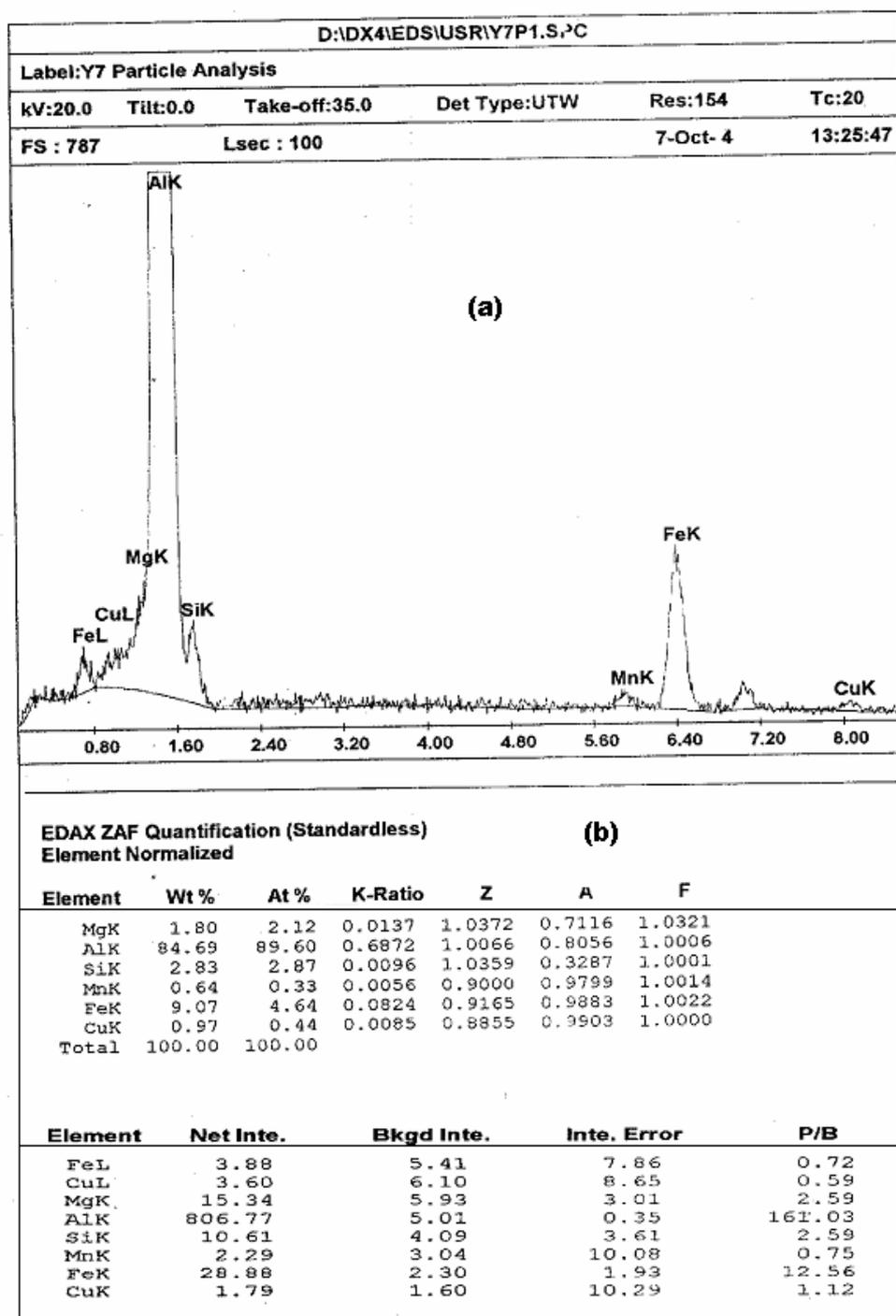


Figure VI.9 Analyse chimique par EDX des précipités dans les échantillons de l'alliage (3) observés par MEB

- (a) spectre typique représentant les pics caractéristiques des éléments identifiés
- (b) teneurs des éléments identifiés

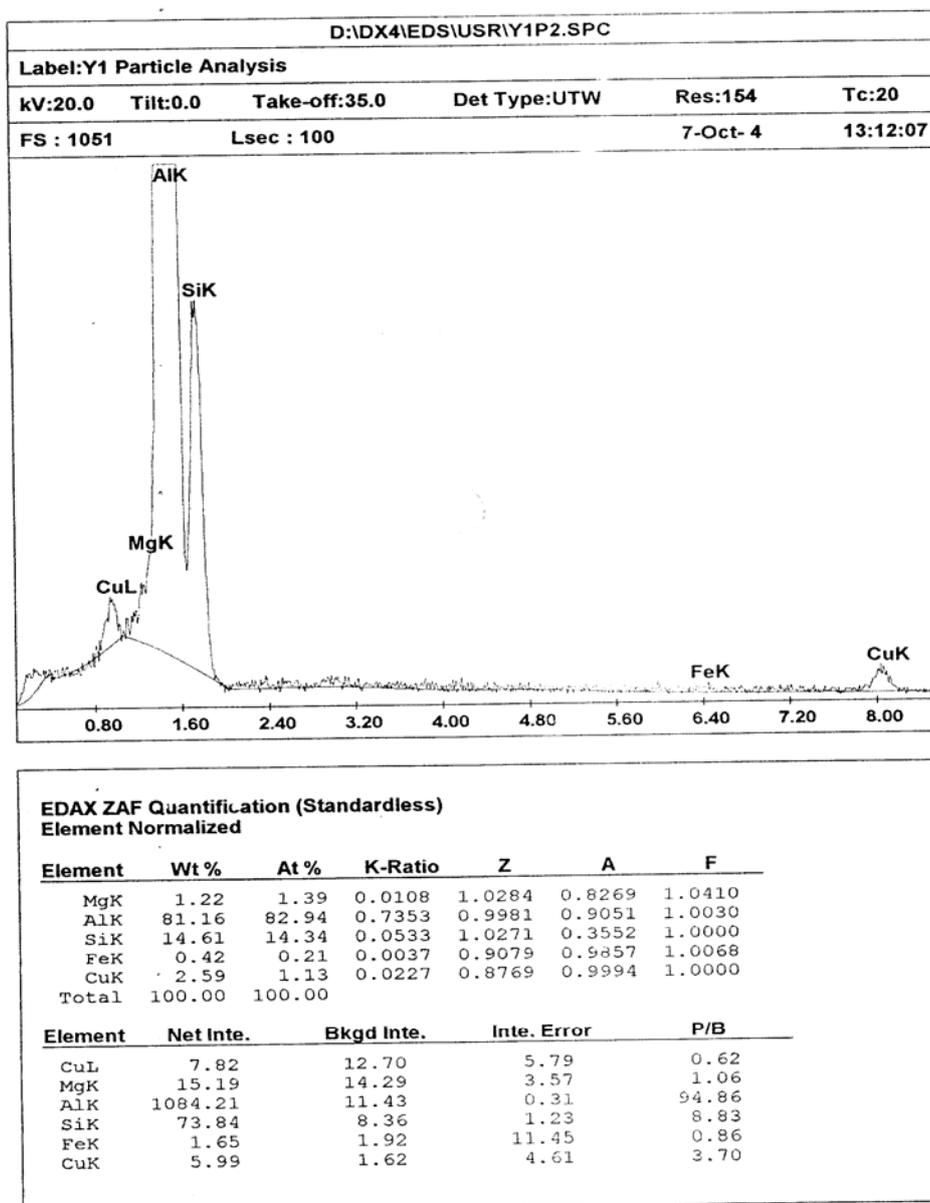


Figure VI.10 Analyse chimique par EDX des précipités dans les échantillons de l'alliage (1) observés par MEB

- (a) spectre typique représentant les pics caractéristiques des éléments identifiés
- (b) teneurs des éléments identifiés

VI. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est le moyen le plus adapté pour mettre en évidence les phases présentes dans les divers matériaux. Elle est très sensible à toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin. Mais comme pour toute technique, il existe un seuil, au-delà duquel la technique devienne sensible.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons des alliages étudiés à l'état brut sont représentés dans la figure VI.11. Les raies présentes correspondent à la structure c.f.c. de la matrice α -d'aluminium. Il est clair que le pic le plus intense est (200) au lieu du pic (111) de l'aluminium (fiches ASTM). Ceci veut dire que l'échantillon a développé une texture très prononcée avec des plans (100) parallèles au plan de laminage. En d'autres termes, l'existence d'une orientation privilégiée, car ces tôles ont été laminées durant le procédé de fabrication. On remarque l'existence de certaines raies de faibles intensités et surtout celle située à $2\theta = 22.18^\circ$. Ceci veut dire qu'il y a un seuil, au delà duquel la technique peut détecter la présence d'une nouvelle phase.

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus à partir des échantillons des alliages 1, 2, 3 et 4 homogénéisés et trempés sont représentés dans la figure VI.12 et ceux obtenus à partir des échantillons des alliages homogénéisés, trempés puis vieillis à 175° pendant 1h (figure VI. 13) donnent les mêmes résultats que ceux obtenus précédemment. Nous remarquons que tous les pics observés correspondent à la matrice α -aluminium, à l'exception de l'état de vieillissement, où il apparaît un pic de faible intensité situé à 22.18° le pic n'a pu être assigné à une nouvelle phase à cause de sa faible intensité. Nous constatons aussi que l'intensité du pic situé à 65.16° croît, ce qui est probablement dû à une recristallisation. La seule différence qui existe entre les spectres enregistrés est la variation de l'intensité des pics à cause de l'anisotropie.

Les alliages Al-Mg-Si sont des alliages à durcissement structural. Les réactions de précipitation et de dissolution induisent des changements dans le paramètre de la maille de la matrice α -aluminium. On remarque à partir de la figure VI.14 un déplacement des raies vers les grands angles, ce qui est probablement dû à une variation du paramètre de réseau de la matrice α -aluminium, provoquée par la présence des éléments d'addition. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres recherches [4, 6, 58].

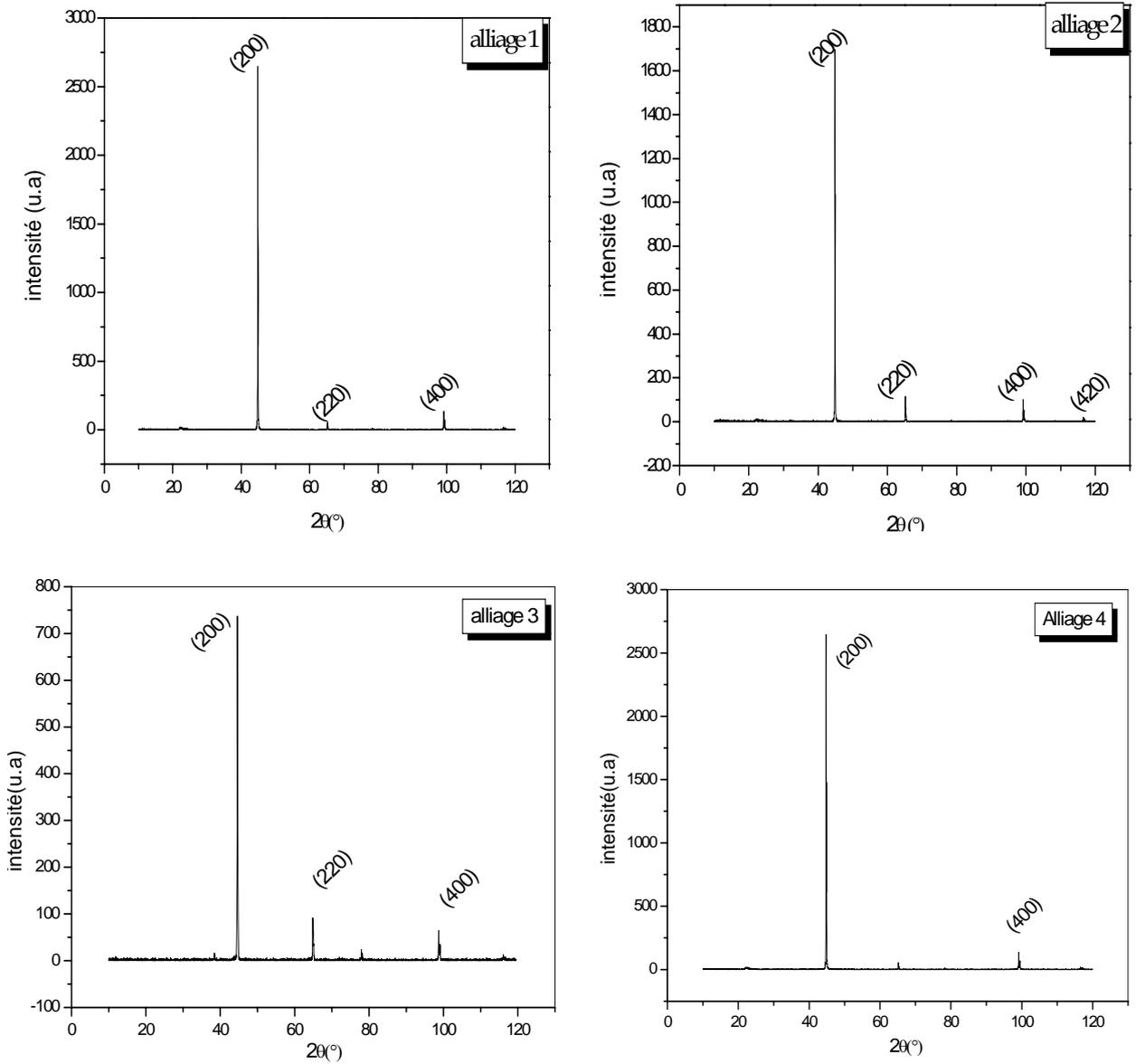


Figure VI.11 Spectre de diffraction des rayons X des alliages à l'état brut

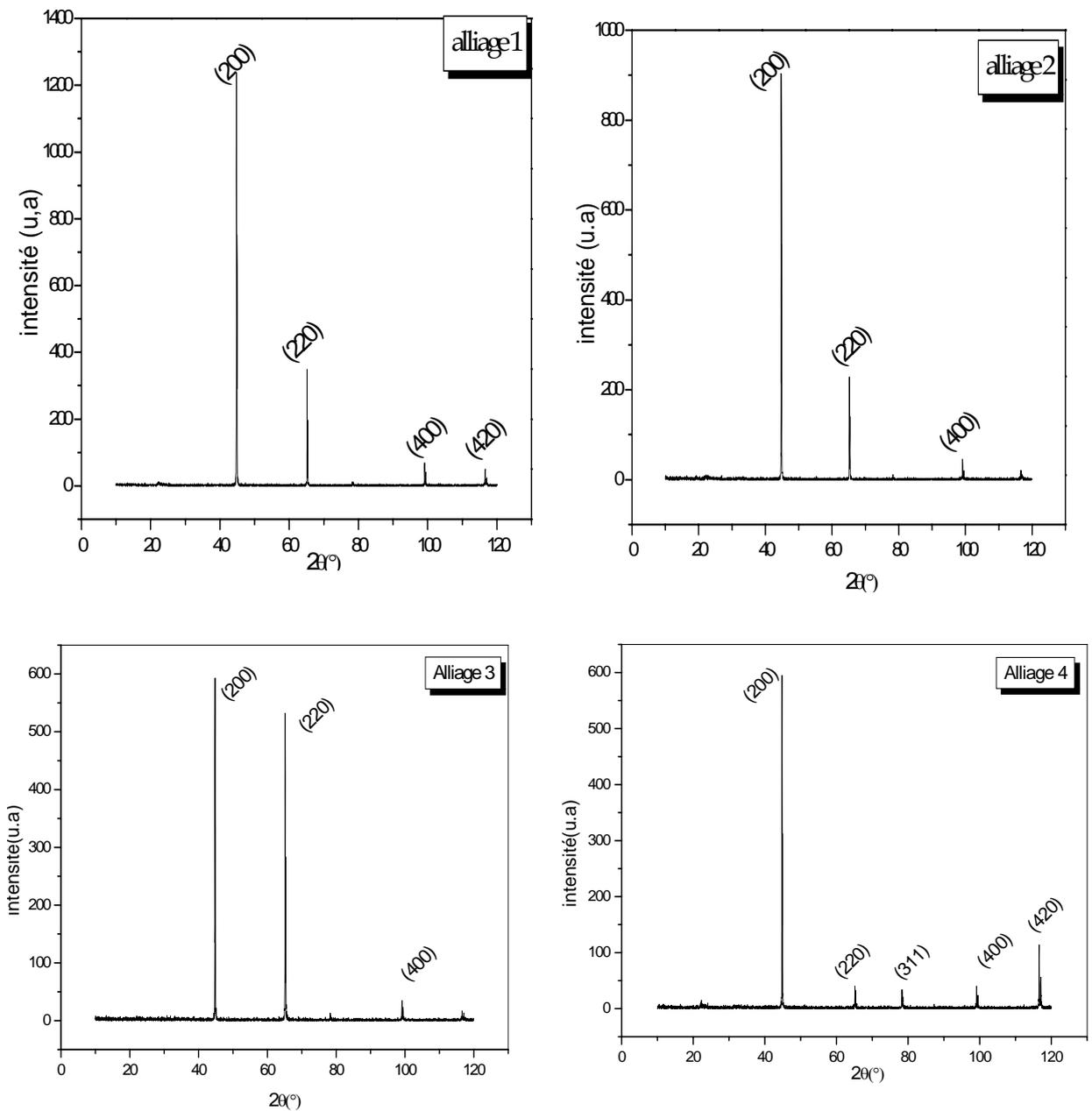


Figure VI.12 Spectres de diffraction des rayons X des alliages homogénéisés et trempés

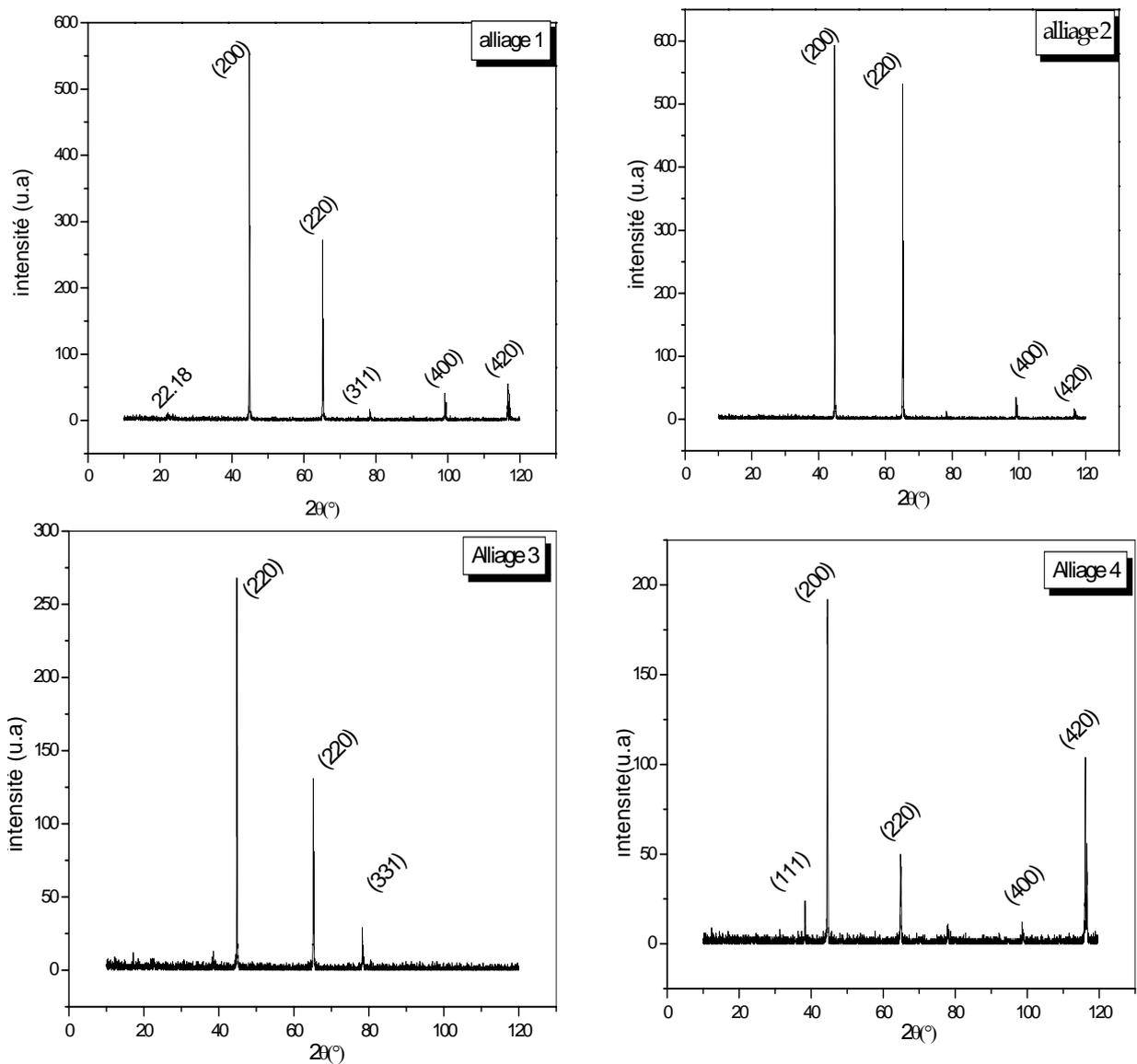


Figure V.13 Spectres de diffraction des rayons X des alliages homogénéisés, trempés et vieillis à 175°C pendant 1h.

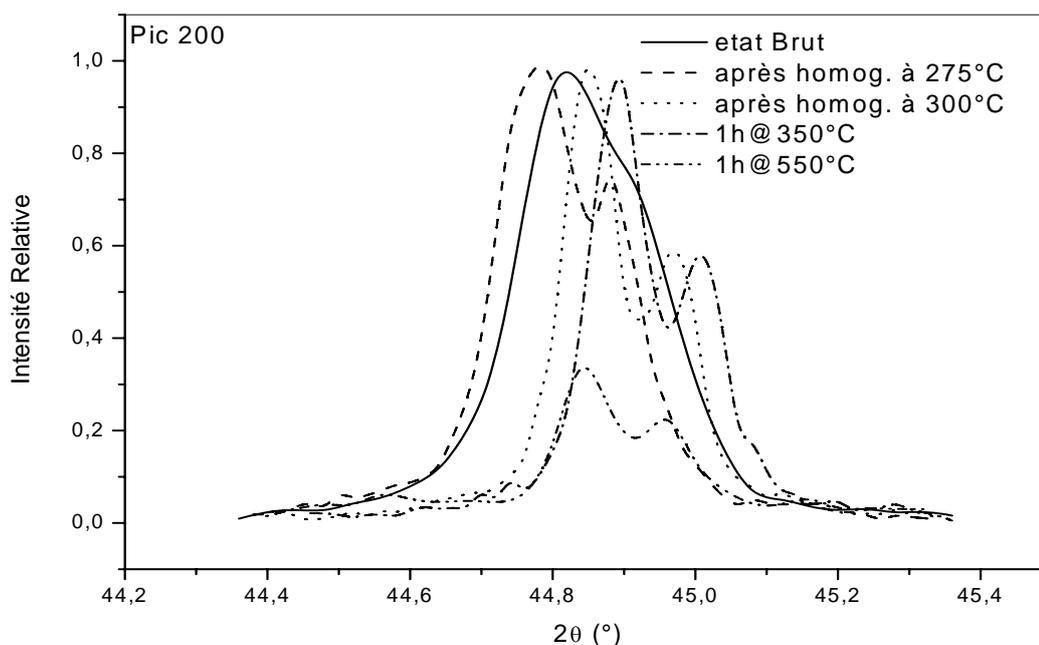


Figure VI.14 Spectre d'une seule réaction à différente durée de vieillissement

VI.5 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle

VI.5.1 Séquence de précipitation et identification des pics

Les transformations structurales des échantillons homogénéisés, et trempés à l'eau ont été suivies par la DSC lors du chauffage à partir de la température ambiante jusqu'à 530°C en utilisant différentes vitesses de chauffage.

La figure VI.15 montre les courbes de DSC, des échantillons des alliages 1, 2, 3 et 4 homogénéisés puis trempés, en utilisant une vitesse de chauffage de 5°C/min. La courbe de l'alliage 01 présente trois pics exothermiques et trois pics endothermiques. Les pics exothermiques sont situés aux températures: 130°C (pic I), 300°C (pic II), 425°C (pic III). Le pic I est attribué à la formation des zones GP et/ou clusters de Mg et Si. Le pic (II) apparaît non symétrique, est attribué à la formation des phases β'' et β' . Ceci est en bon accord avec les résultats de Chakrabarti *et al.* [34]. Le dernier exothermique pic (III) est dû à la formation de la phase stable β dans le cas de l'excès de silicium peut être à la formation des particules de Si. Passons aux pics endothermiques qui apparaissent aux températures: 195°C (pic a), 367°C (pic b) et 450°C (pic c).

Le premier pic endothermique (a) correspond à la dissolution des zones GP et/ou les clusters de Mg et Si. Le pic (b) est attribué à la dissolution des deux phases β'' et β' et le dernier pic endothermique est lié à la dissolution de la phase stable β .

La courbe de DSC de l'alliage 02 montre aussi trois pics exothermiques et trois pics endothermiques. Les pics exothermiques sont situés aux températures: 100°C (I), 295°C (II) et 425°C. Le pic situé à 100°C est attribué à la formation des zones GP et/ou clusters de Mg et Si. Le pic situé autour de 295°C est attribué à la précipitation des trois phases β'' , β' et Q', car cet alliage contient du cuivre. Le dernier pic situé aux environs de 425°C est lié à la formation de β . Concernant les pics endothermiques, ils apparaissent respectivement à 210°C (a), 380°C (b) et 450°C (c) et qui correspondent respectivement à la dissolution des phases précédentes.

Les alliages 03 et 04 présentent les mêmes pics que ceux de l'alliage 3 à l'exception d'un faible décalage des pics vers les basses températures avec une remarquable différence d'intensité des pics. Le pic II situé aux environs de 290°C peut correspondre aux réactions de précipitation de β'' , β' et Q'. Le pic III peut être attribué à la formation de la phase d'équilibre β et particules de Si.

Le pic II est clairement asymétrique, ce qui peut vouloir dire qu'il résulte de la superposition de deux pics (ou plus). Dans le cas du premier alliage 1, les deux réactions de précipitation des phases β'' et β' interagissent. Si la deuxième réaction commence avant la fin de la première, le côté des hautes températures de la précipitation de la phase β'' sera remplacé par la côte des basses températures du pic de la deuxième réaction (précipitation β'). Dans cette situation, il faut s'attendre à ce que la température apparente du pic soit plus basse que la température réelle [40, 46], ceci est probablement dû à la perte du côté hautes températures de la réaction de précipitation de la phase β'' . Concernent les deux autres alliages 03 et 04, si on prend en considération la séquence proposée par Miao et *al.*[17], le pic II englobe les pics les trois réactions de précipitation de β'' , β' et Q'.

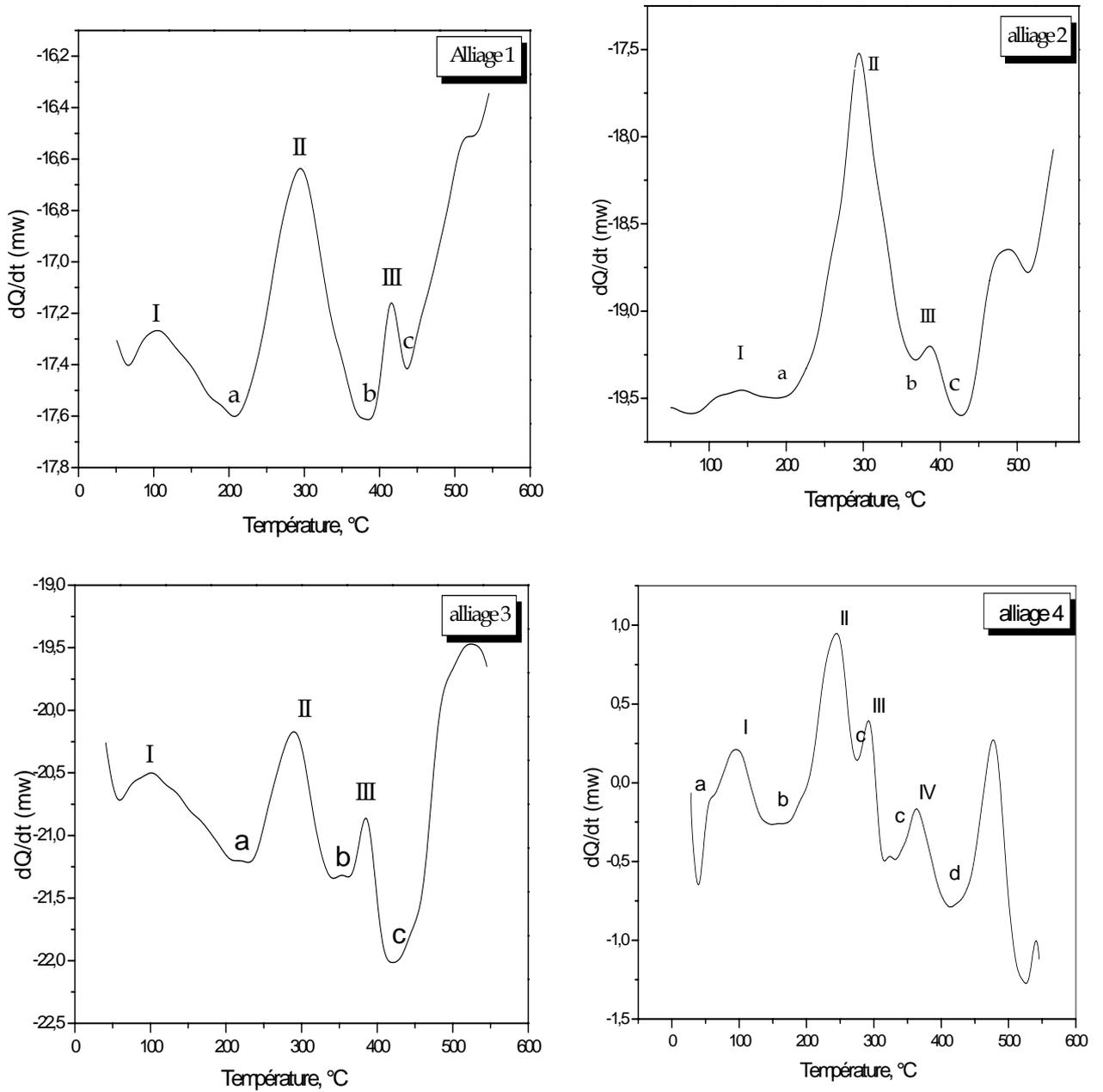


Figure VI.15 Courbes de DSC des échantillons homogénéisé, suivis d'une trempe à l'eau

La figure VI.16 présente leur superposition des courbes DSC précédentes. On peut remarquer que les pics exothermiques de l'alliage 4 sont décalés, par rapport à ceux des alliages 1, 2 et 3, ce décalage est probablement dû à la présence du Cu et à une teneur importante de Mn avec un excès de Si.

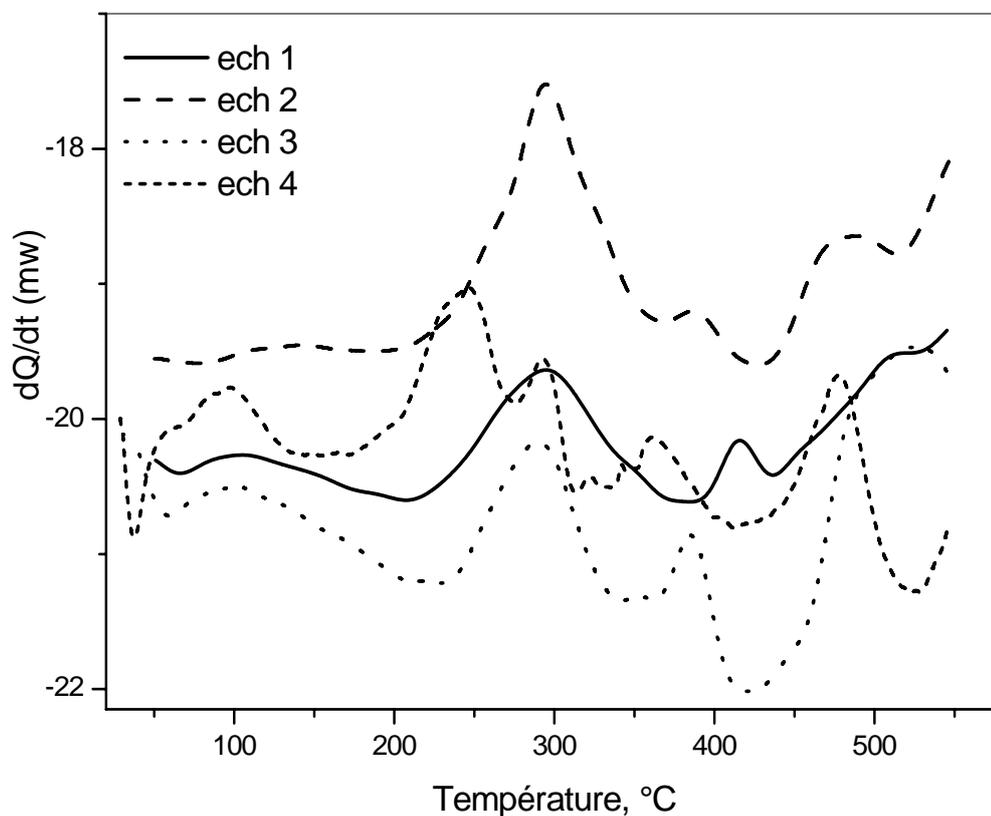


Figure VI.16 Superposition des courbes de DSC des quatre alliages homogénéisés, suivis d'une trempe à l'eau

VI.5.2 Cinétiques de précipitation

Notre travail est basé essentiellement sur l'analyse calorimétrique différentielle des échantillons. Dans les réactions de précipitation ou de dissolution, le paramètre le plus important dans la cinétique de ce type de réaction est l'énergie d'activation. Elle est déterminée en utilisant une relation linéaire impliquant la température du pic et la vitesse de chauffage. Pour nos alliages 1, 2, 3 et 4 nous avons procédé à une série de quatre à cinq mesures, faites en utilisant les vitesses suivantes : 09, 12, 15, 18 et 20°C/min.

Avant de présenter les résultats, nous commentons brièvement la procédure de calcul proposée initialement par Ozawa [94, 95] et utilisée ensuite par plusieurs chercheurs [96,101]. Au départ la ligne de base a été déterminée expérimentalement, sur la base d'un essai de référence avec de l'aluminium pur dans les deux creusets. Les pics qui nous intéressent ont été reconstruits à partir de la dérivée numérique de la courbe correspondante. L'intégration numérique de ces pics nous permet de remonter à la fraction transformée en fonction de la température, ou du temps (voir annexe II).

L'erreur introduite par cette méthode est due à la détermination des extrémités du pic analysé, c'est-à-dire à la détermination du début et la fin de la réaction correspondante. L'effet de cette erreur peut être minimisé par le fait que nous utilisons une relation logarithmique pour l'analyse de ces données.

Les courbes colorimétriques ainsi obtenues sont représentées dans la figure V.17. Nous constatons que les pics sont généralement intenses et se déplacent vers les hautes températures. En plus, le bruit de fond diminue avec l'accroissement de la vitesse de chauffage.

Les courbes de DSC des alliages 1, 2, 3 et 4 montrent des pics exothermiques (précipitation) et endothermiques (dissolution). Pour illustrer la procédure de calcul de l'énergie d'activation, nous exploitons les pics des réactions de formation de la phase durcissant β'' , la phase $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ d'une part et d'autre part la dissolution des zones GP pour les quatre alliages. Au départ, nous avons procédé à la calibration de la ligne de base comme décrit dans l'annexe II. Il est à remarquer que si les pics sont décalés vers les hautes températures avec l'accroissement de la vitesse de chauffage, leur intensité est généralement plus grande. L'écart à cette règle générale est essentiellement dû au fait que la ligne de base a été déterminée avec une erreur notable.

La fraction transformée α , pour une réaction à l'état solide, est généralement donnée par l'équation de Johnson–MehlAvrami–Kolmogorv (JMAK) [80-95]:

$$\alpha = 1 - \exp[-(Kt)^n] \dots\dots\dots(\text{VI.1})$$

la variation de la fraction transformée en fonction de la température est représentée dans la figure VI.18, elle sert pour vérifier à l'avance la validité de l'analyse.

Les parties médianes des courbes sont parallèles et ordonnées de gauche à droite, c'est-à-dire de l'essai obtenu avec une vitesse de chauffage de 9°C/min jusqu'à celui obtenu à

20°C/min. Elles s'emboîtent (à une exception près) dans le bon ordre. La pente des courbes tracées sur l'échelle semi-Log permet l'obtention de vitesse de réaction qui devrait être fonction de l'énergie d'activation figure VI.19.

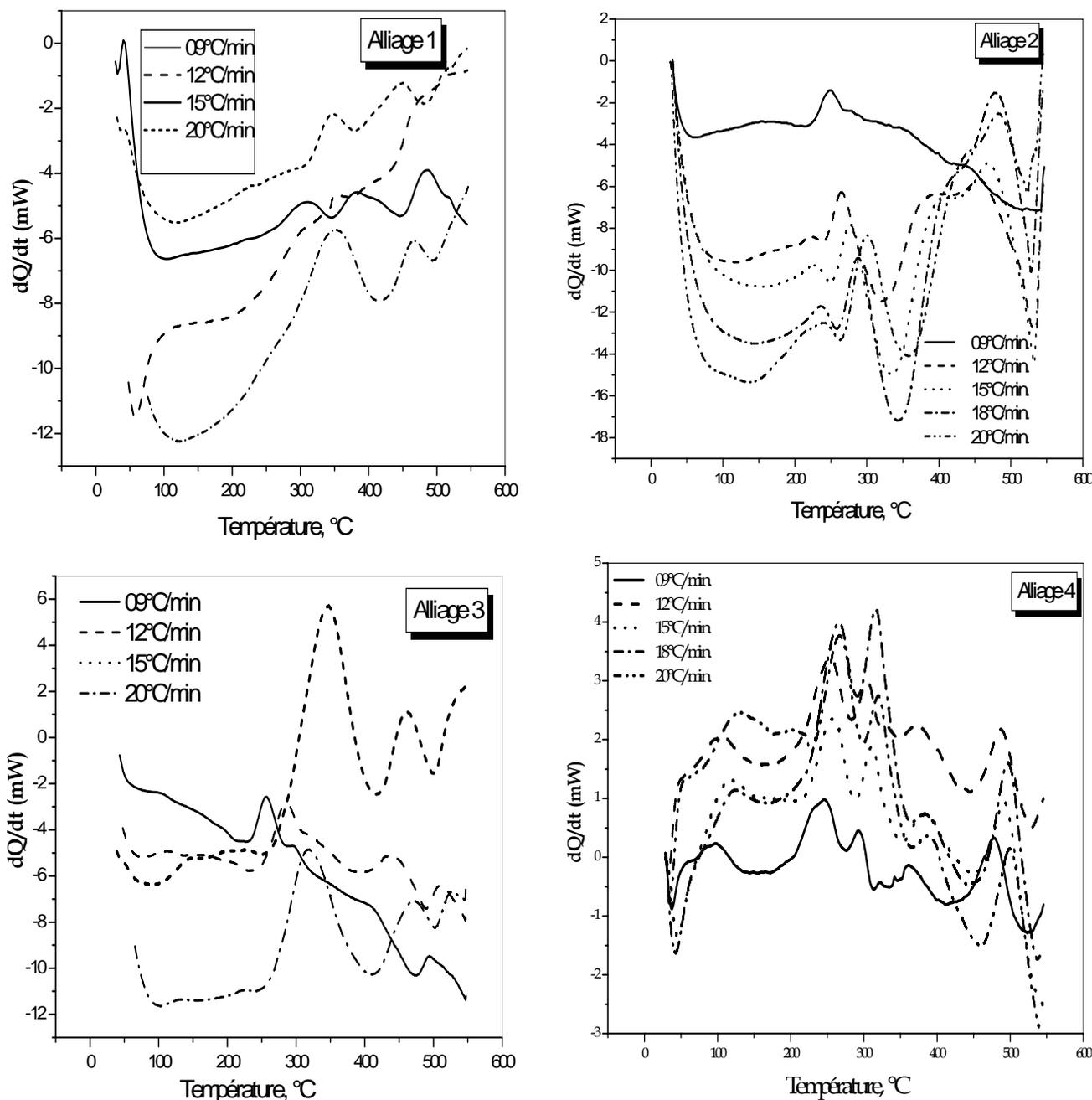


Figure VI.17 courbes calorimétriques de DSC des alliages étudiés.

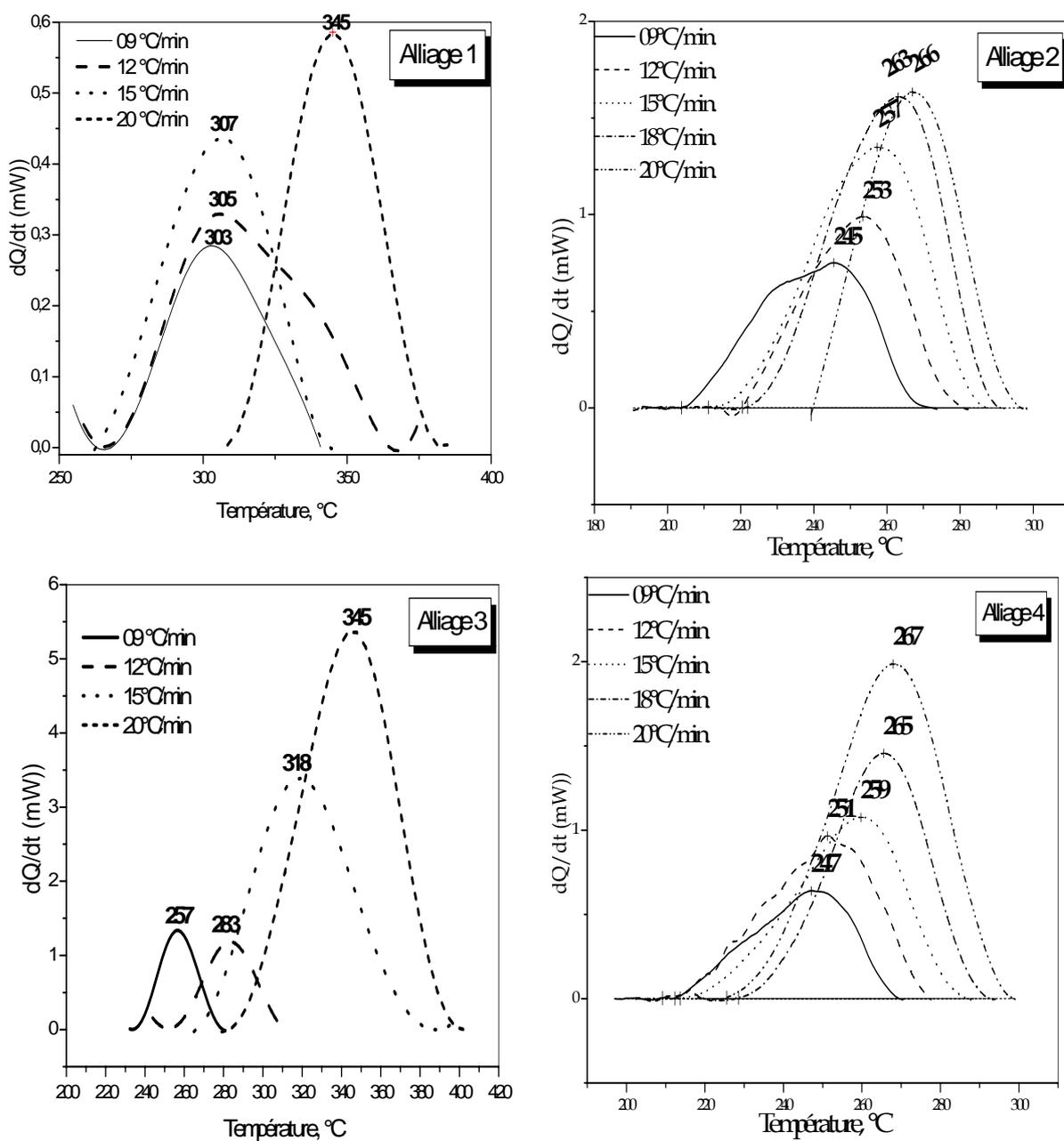


Figure VI.18 La réaction de précipitation de la phase β'' obtenue avec différentes vitesses de chauffage pour les quatre alliages étudiés.

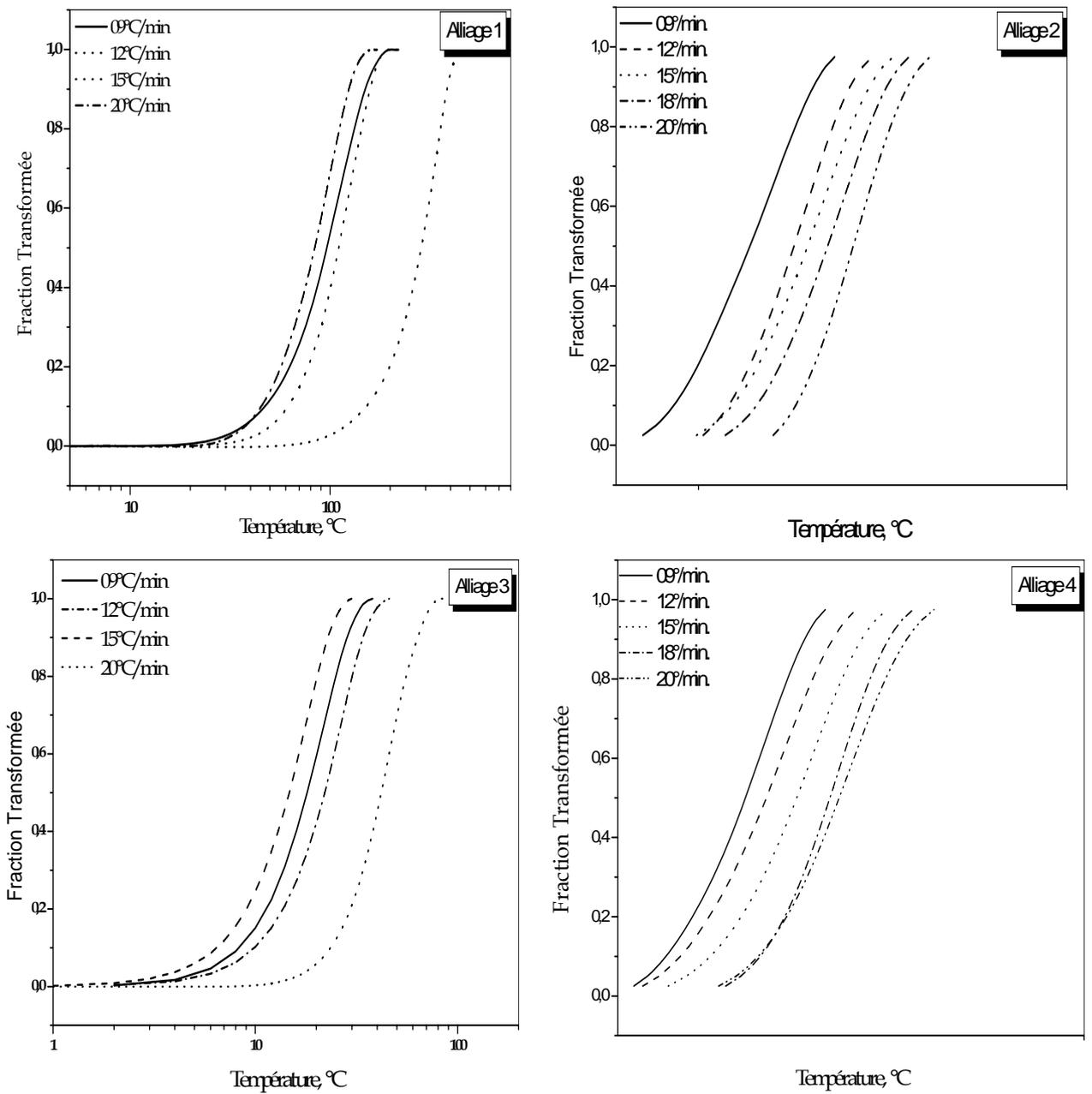


Figure IV.19 Courbes des fractions transformées de la phase β'' pour les alliages étudiés

VI.5.3 Paramètres cinétiques

VI.5.3.1 Détermination de l'énergie d'activation de la phase β''

La détermination des paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation et l'exposant de la réaction, s'appuie sur deux méthodes. Parmi ces modèles, citons celui de Vyazovkin et *al.*[93] et d'Ozawa, [94, 95]; que nous avons utilisés pour l'obtention des paramètres cinétiques dans le cas de la réaction de formation de la phase β'' .

1) Méthode de Kissinger

Cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle, au cours de la montée en température, la réaction passe par un maximum avant de décroître, ce qui vérifie la relation (IV.14): Le calcul de l'énergie d'activation par cette méthode est basé sur l'évolution de la température correspondant au sommet du pic de la réaction en question à T_f la transformation (formation ou dissolution) est maximale en fonction de la vitesse de chauffage V ($V = \frac{dT}{dt}$). Parce qu'il est supposé dans cette méthode que le maximum de vitesse de réaction est atteint au sommet du pic correspondant.

$$\ln \frac{V}{T_f^{1,92}} = -\frac{E_a}{RT_f} + C_1 \dots \dots \dots (\text{VI. 2})$$

où l'indice f indique la position du pic considéré de la courbe de DSC ; $V = \frac{dT}{dt}$ est la vitesse de chauffage, R la constante des gaz, et E_a l'énergie d'activation.

La figure VI.20 est la représentation de $\ln \frac{V}{T_f^{1,92}}$ en fonction de $1/T$ qui est une droite dont la pente est liée directement à l'énergie d'activation de la réaction. Une régression linéaire avec la méthode des moindres carrés est effectuée pour les quatre ou cinq points obtenus. Nous avons éliminé le point le plus éloigné et refait une autre régression linéaire. Ensuite il s'agit juste de calculer la pente donnant directement l'énergie d'activation effective recherchée.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes plutôt intéressés au pic le plus intense, correspondant à la réaction de formation des phases β'' situé environs de 260°C pour l'alliage 4 et 290°C pour les autres alliages. Les calculs ont été faits pour les autres réactions comme dans l'exemple ci-dessus. Les énergies d'activation obtenues sont reportées dans le tableau VI.2. On

remarque, d'une manière générale, que les valeurs de l'énergie d'activation déterminées pour les quatre alliages, sont faibles par comparaison aux travaux de recherche publiés par d'autres chercheurs [40, 42, 47, 49]. Cette différence est probablement due aux interactions des réactions β'' et β' dans le cas du premier alliage et à ceux de β' et Q' dans le cas des autres alliages.

Tableau VI.2 Energie d'activation de la phase β'' .

Alliage	1	2	3	4
Energie d'activation (kJ/mole)	126±2.2	72.5±7.5	128±3.6	79.5±3.1

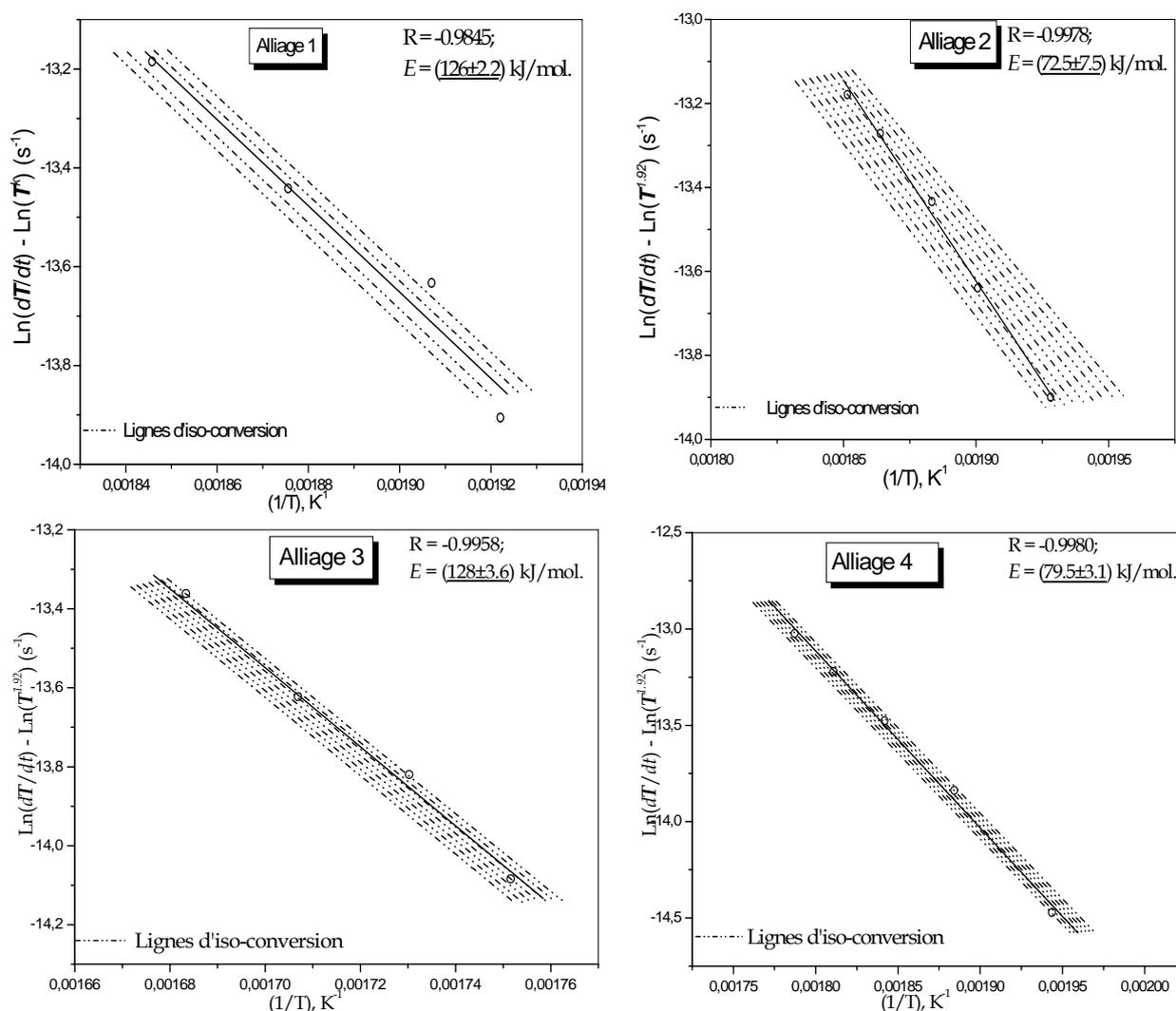


Figure VI.20 Diagramme de Kissinger pour déterminer l'énergie d'activation de la phase β'' .

2) Méthode d'Ozawa :

Pour le calcul l'énergie d'activation, on a utilisé la méthode isoconversionnelle d'Ozawa qui est très répandue et basée sur l'évolution de la température T_f du pic exothermique et ou endothermique en fonction de la vitesse de chauffage ($V = \frac{dT}{dt}$), et qui est définie par la relation

suivante :
$$\ln \frac{V}{T_f^2} = -\frac{E_a}{RT_f} + C_2 \dots\dots\dots(VI.3)$$

La courbe $\ln \frac{V}{T_f^2} = f(1/T_f)$ donne une ligne droite approximative avec une pente égale à $(-E_{act}/R)$.

Les énergies d'activation des processus de transformation sont données par la Figure IV.21:

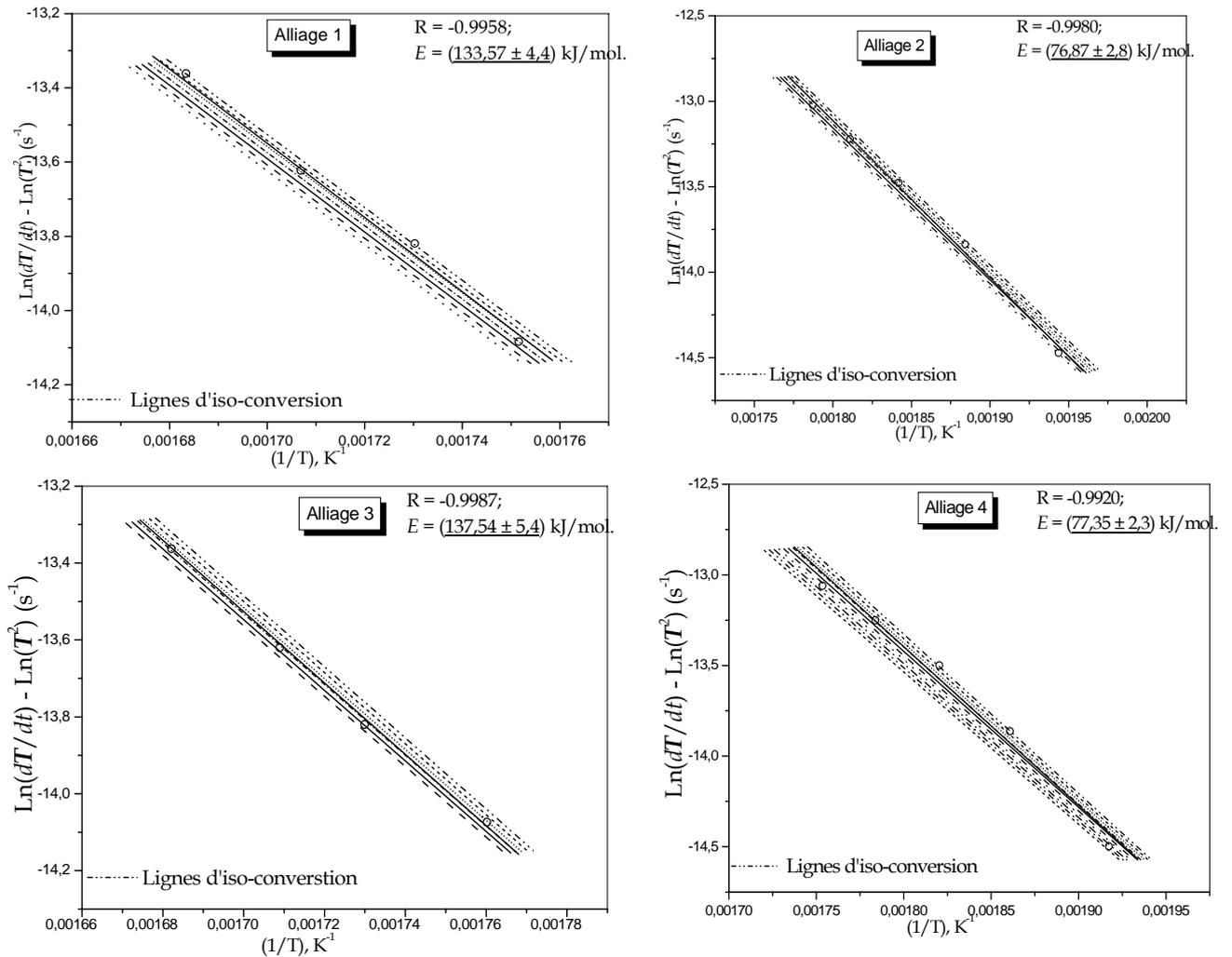


Figure VI.21 Détermination de l'énergie d'activation pour la précipitation de la phase β'' par la méthode d'Ozawa.

VI.5.3.2 Mécanismes des réactions

Pour décrire la variation de la vitesse de réaction en fonction de la fraction transformée et de la température, nous avons adopté un modèle cinétique à quatre paramètres, dont trois ajustables, pour décrire la variation de la vitesse de la réaction en fonction de la fraction transformée et de la température, l'équation utilisée est:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \times n(1-\alpha)^{(1+c)} [-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n} \dots\dots\dots (VI.4)$$

La fraction transformée est notée α , le temps, t , et la température, T . Les paramètres ajustables sont le facteur pré-exponentiel, k_0 , l'ordre de la réaction, n , et le facteur de recouvrement, c , qui distingue la cinétique JMAK. Le quatrième paramètre, non ajustable, est l'énergie d'activation, notée E_a . Pour la cinétique de JMKA, on prend $c=0$.

La Figure IV.22 montre la variation de la vitesse de la réaction en fonction de la fraction transformée et de la température des quatre alliages étudiés. La valeur typique de chaque paramètre représente la valeur moyenne pour les quatre ou cinq courbes de chaque alliage, et elle est incluse dans chaque figure. Le trait continu représente le résultat de la procédure d'ajustement. Alors que les traits en pointillés représentent la reconstruction d'ajustement.

Pour la précipitation de la phase β'' , le processus semble se faire avec un ordre n égal presque à 2 dans les quatre alliages étudiés. La morphologie des précipités est en aiguilles, et la croissance devrait se faire en une dimension. Selon Vyazovkin [93], la valeur 2 pour l'ordre n peut signifier: soit une croissance linéaire en 2 dimensions de germes préexistants, soit une germination homogène et une croissance parabolique (par diffusion) en 2 dimensions, soit encore une germination homogène et une croissance linéaire à 1 dimension. Les valeurs de l'énergie d'activation excluent la croissance par diffusion. Il nous reste donc à décider entre la croissance linéaire de germes préexistants et celle de germes frais. Une revue de la littérature a permis d'établir qu'il n'y avait pas de précurseur pour la phase β'' , et de plus, les zones GP, qui n'ont pu avoir le temps de croître à des tailles appréciables, devraient s'être dissolues à cette température, et la matrice ne devrait pas contenir de particules susceptibles de se transformer en β'' . L'hypothèse la plus plausible semble donc être celle de la germination homogène et de la croissance linéaire en 1 dimension de germes frais. Cela concorde très bien avec la compréhension actuelle de la précipitation de la phase β'' dans les alliages Al-Mg₂Si: germination homogène, morphologie en aiguilles.

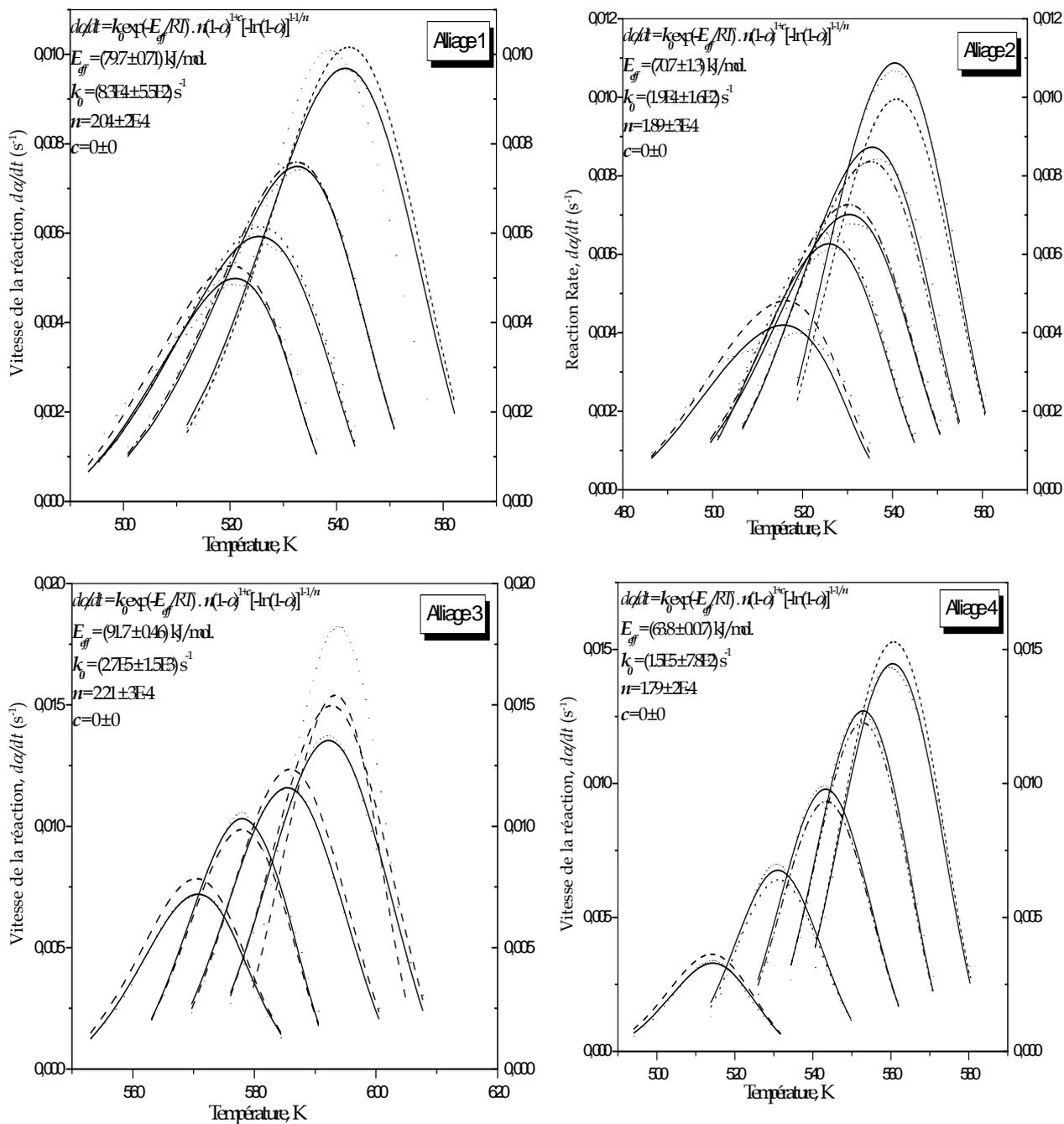


Figure IV.22 Détermination du mécanisme de la précipitation de la phase β "

On peut donc résumer toutes les valeurs de l'énergie d'activation obtenues par les deux méthodes isoconversionnelles dans le tableau VI. 3.

Tableau VI.3 les valeurs énergies d'activation de la phase β''

(kJ/mole) de la réaction de formation de la phase β''					
	Processus	Alliage 1	Alliage 2	Alliage 3	Alliage 4
Kissinger	$\ln \frac{V}{T_f^{1.92}} = -\frac{E_a}{RT_f} + C$	126.75 ± 2,2	72.50 ± 7,5	128 ± 3.6	79.5 ±3.1
Ozawa	$\ln \frac{V}{T_f^2} = -\frac{E_a}{RT_f} + C$	133.57 ± 4.4	76.87 ± 2.8	137.54 ± 5.4	77.35 ± 2.3

On remarque bien que les valeurs des énergies calculées par les deux méthodes sont très proches.

VI. 6 Caractérisation par microscopie électronique à transmission

La figure VI. 23 montre une micrographie typique obtenue par MET des échantillons des alliages étudiés. L'observation au MET des alliages à l'état brut confirme les résultats obtenus par MEB et qui sont en bon accord avec d'autres auteurs [14, 15] concernant la présence des particules α - AlMnSiFe et α -AlFeSi. La phase α - AlMnSiFe apparaît grise alors que la phase α -AlFeSi est noire.

Nous constatons l'existence de précipités dans la matrice α -aluminium pour les quatre alliages. Quelques précipités apparaissent claires et très fins, et d'autres sont sombres et gros (figure VI.23). Nous avons pu déterminer qualitativement les constituions des différents précipités grâce au système EDX. Nous remarquons que la distribution des taches sombres est uniforme. Elles peuvent être la phase α -AlFeSi et/ou la phase α -AlFeMnSi stables à hautes températures. Nous notons que ces derniers précipités ont la même structure cristallographique. Leur présence détériorent les propriétés mécaniques du fait l'asymétrie de leur morphologie. Il est important aussi de noter que la présence de ces particules justifie la diminution de la teneur de Si dans la matrice α -aluminium.

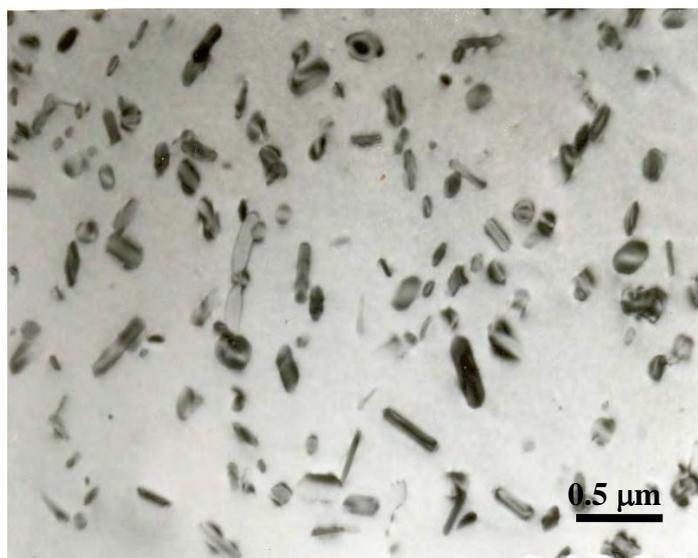


Figure VI. 23 Micrographie typique obtenue par la microscopie électronique à transmission des alliages à l'état brut

La Figure VI.24 représente le cliché de diffraction électronique (001) de la matrice α -aluminium. Pour observer les différents précipités par microscopie électronique à transmission MET, le faisceau électronique était parallèle à la direction [001]. L'investigation par MET, des échantillons traités thermiquement aux température correspondant aux sommets des pics des réactions de transformations des phases β'' , β' et $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ a été en utilisant un faisceau électronique parallèle à la direction [001] de la matrice α -aluminium. La figure VI.25 est une micrographie électronique en fond clair. Elle montre les aiguilles de la phase β'' qui sont allongés selon les directions [100] et [010] de la matrice α -aluminium. La Figure VI.26 montre la présence des bâtonnets de la phase β' allongés aussi selon [100] et [010] de la matrice α -aluminium. Enfin, la figure VI.27 montre les plaquettes de la phase d'équilibre $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ allongés suivant les directions [100] et [010] de la matrice α -aluminium. Les résultats obtenus par MET confirment ceux obtenus par DSC et qui sont aussi en bon accord avec d'autres travaux de recherche [25, 50, 67].

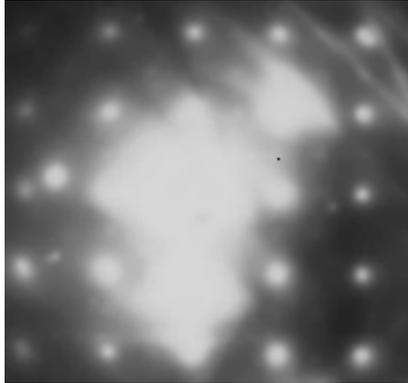


Figure VI. 24 Cliché de la diffraction (001) de la martice α -Al.

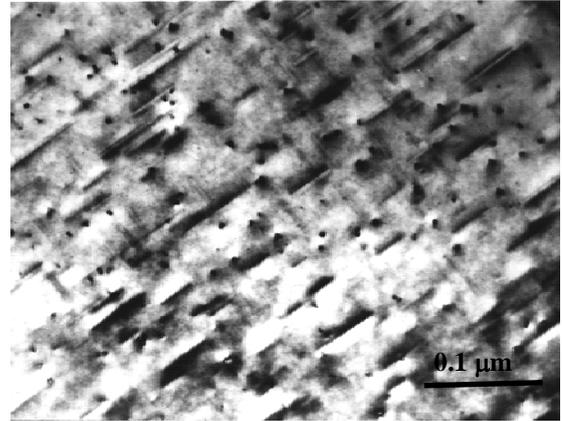


Figure VI. 25 Micrographie obtenue par MET montre la présence de la phase β'' .

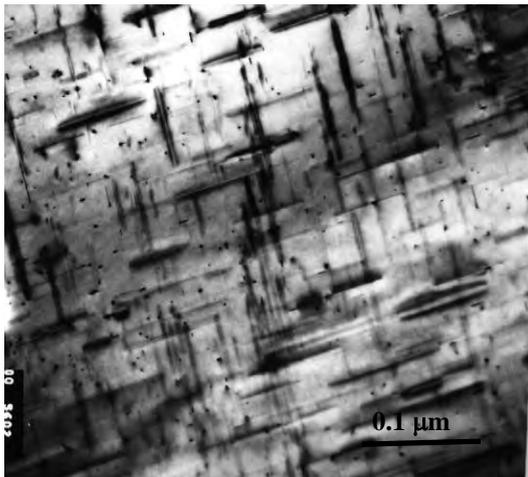


Figure VI. 26 Micrographie obtenue par MET montre la présence de la phase β' .

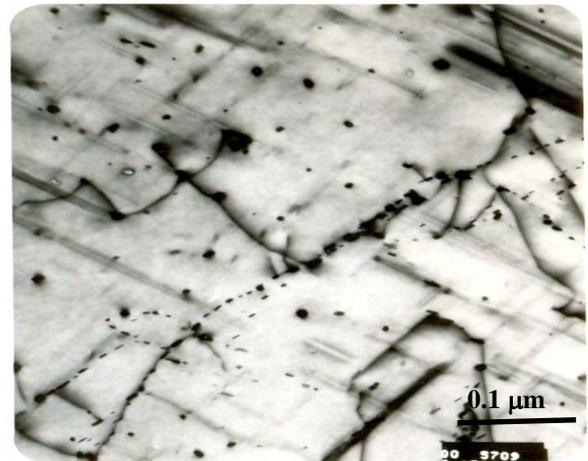


Figure VI. 27 Micrographie obtenue par MET montre la présence de la phase β .

On peut donc résumer les paramètres de l'équation de Kissinger et la valeur de l'énergie d'activation (travail similaire de la réaction précédente) concernant les processus de transformation (formation ou dissolution) de l'alliage 1 sont rassemblés dans le tableau VI.4

Tableau VI.4 Valeurs des différents paramètres nécessaires pour le calcul de l'énergie d'activation (E_{act}).

Processus	V (K/min)	T_p (K)	$1/T_p$ ($\cdot 10^{-3}$)	$\ln(T_p^2 / V)$	E_{act} (kJ/mole)
Dissolution des Zones G.P.	9	374	2.673	9,65128	56±1.2
	12	380	2.631	9,39543	
	15	386	2.590	9,20362	
	20	397	2.518	8,97214	
Formation de la phase β''	9	553	1.808	10,43349	126.75 ± 2.2
	12	594	1.683	10,28885	
	15	617	1.620	10,14168	
	20	653	1.574	9,96742	
formation de la phase β	9	669	1.068	10,81431	146.95±2.88
	12	685	1.459	10,57393	
	15	697	1.434	10,38550	
	20	705	1.418	10,12066	

On peut aussi résumer toutes les valeurs de l'énergie d'activation obtenues par les différentes méthodes (Kissinger et Ozawa) isoconversionnelles dans le tableau VI.5 suivant :

Tableau VI.5 Valeurs de l'énergie d'activation des phases formées (GP, β'' , β)

Energie d'activation (kJ/mole) des réactions étudiées					
	La phase	Alliage 1	Alliage 2	Alliage 3	Alliage 4
Kissinger	Dissolution G.P.	56±1.2	51±2.2	58±3.2	71±2.7
	Formation β''	126.75 ± 2.2	72,5 ± 7.5	128± 3.6	79.5 ± 3.1
	Formation β	146.95±2.88	145±4.2	176±3.1	178±3.6
Ozawa	Dissolution G.P.	66±3.2	72±3.3	81±2.4	83±1.9
	Formation β''	133.57 ± 4.4	76.87 ± 2.8	137.54 ± 5.4	77.35 ± 2.3
	Formation β	151±3.5	153±2.5	137±3.5	196±3.2

VI.7 Détermination de l'exposant n de la réaction en question

Détermination de l'exposant n de réaction par la Méthode de Matsuda :

La fraction transformée α à une température constante T peut être déterminée à partir de la relation suivante :

$$\ln(1-\alpha)^{-1} = \left(\frac{C}{V^n}\right) \cdot \left[\frac{(-n \cdot E_{act})}{RT}\right] \dots\dots\dots(VI.5)$$

Cette expression est dérivée par Matsuda et *al.* [64] à partir de l'équation classique de Johnson-Mell-Avrami-Kolmogorov (JMAK) à une température fixe $T=T_f$ et de telle sorte que la valeur de α soit indépendante de la vitesse de chauffage V à la température T_f , d'où l'équation précédente devient alors :

$$\ln\left[\ln(1-\alpha)^{-1}\right] = -n \cdot \ln V + Const \dots\dots\dots(VI.6)$$

On remarque que l'évolution de $\ln\left[\ln(1-\alpha)^{-1}\right]$ en fonction de $(\ln V)$ est donc linéaire avec une pente de $(-n)$ figure VI.28

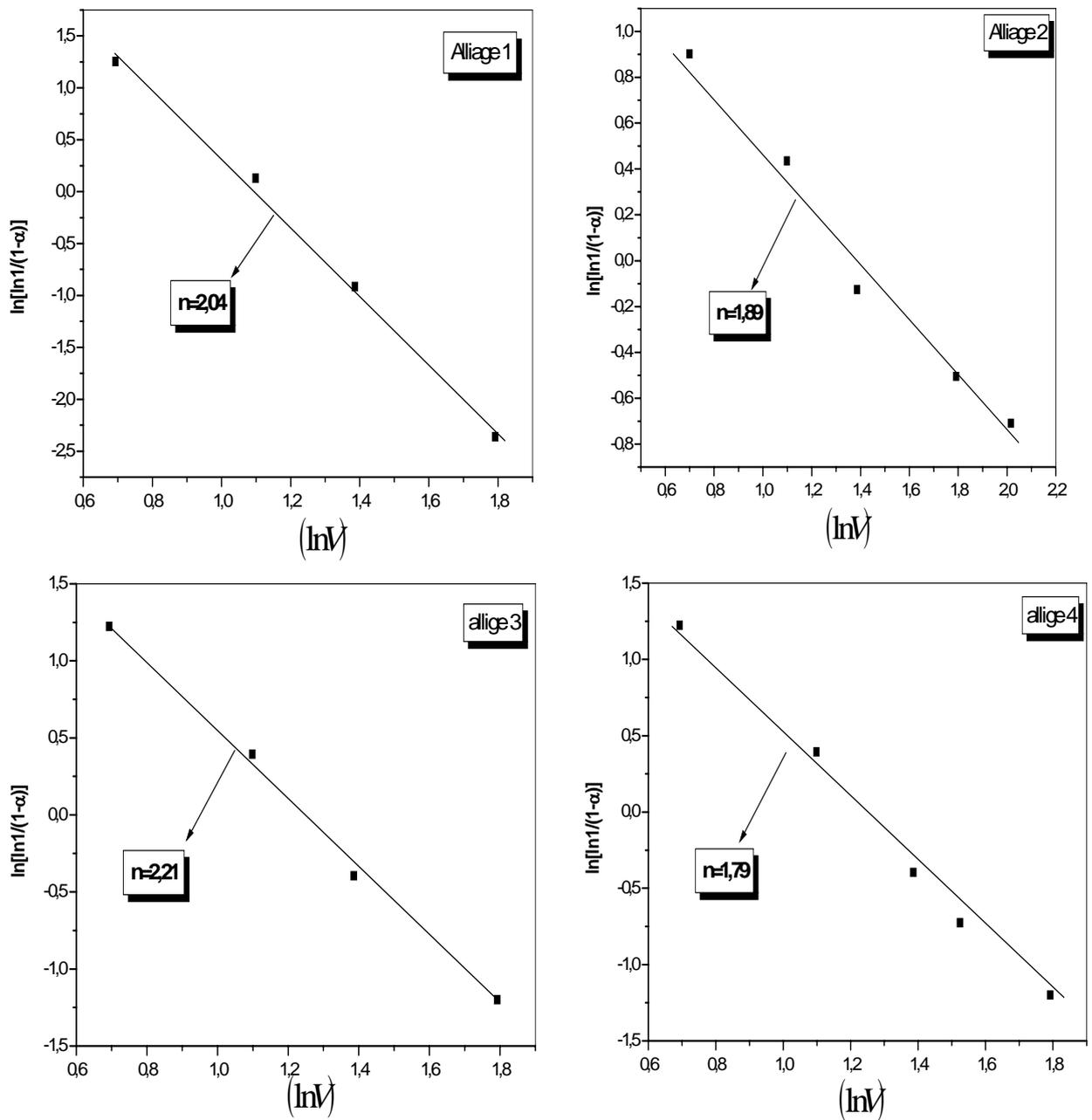


Figure VI.28 Détermination de l'exposant de réaction pour la précipitation de la phase β

Tableau VI.6 Valeurs de l'exposant (n) de différentes phases formées dans les alliages étudiés

Processus	Alliage	L'exposant n
Dissolution des Zones G.P.	Alliage 1	1,31
	Alliage 2	1.56
	Alliage 3	1.37
	Alliage 4	1.89
Formation des phases β''	Alliage 1	2.04
	Alliage 2	1.89
	Alliage 3	2.21
	Alliage 4	1.79
Formation de la phase β	Alliage 1	2.65
	Alliage 2	2.13
	Alliage 3	2.63
	Alliage 4	2.43

VI.8 Mesures de microdureté

VI.8.1 Effet des éléments d'addition sur la microdureté

VI.8.1.1 Etat brut

Les mesures de la microdureté des quatre alliages étudiés à l'état brut (Tableau VI.7) montre que la dureté de l'alliage 4 contenant du cuivre et Mn avec excès de silicium est la plus grande que celle de l'alliage 3 contenant seulement du cuivre et celles des alliages Stœchiométriques (1 et 2).

VI.8.1.2 Etat d'homogénéisation

Le même résultat a été trouvé dans le cas des échantillons des quatre alliages homogénéisés à 530°C pendant une heure suivie d'une trempe à l'eau comme l'attestent les résultats présentés dans le tableau VI.7.

L'alliage contenant du cuivre et Mn avec excès de silicium présente toujours une dureté plus élevée que celles des trois autres alliages. Ce qui est en bon accord avec les résultats d'autres études [11, 13, 25, 57].

Tableau VI.7 Les valeurs de la dureté des alliages à l'état brut et homogénéisé.

Alliages	Hv(Kg/mm ²) Etat brut	Hv (Kg/mm ²) Etat homogénéisé
1	35	32
2	46	38
3	53	49
4	58	52

VI.8.1.3 Etat de vieillissement

La variation de la microdureté en fonction de la température de vieillissement est représentée dans la figure VI.29. Nous constatons que la dureté diminue avec l'augmentation de la température de vieillissement jusqu'à une valeur minimale puis elle croit de nouveau.

La comparaison des valeurs de la microdureté des quatre alliages étudiés suggère que l'addition du cuivre Cu en plus de Mn où de l'excès de Si (4) provoque une augmentation de la microdureté par rapport aux autres alliages (1, 2 et 3) pour les trois états étudiés, c'est à dire une amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage correspondant, ce qui est probablement dû, en premier lieu à l'effet d'affinement des grains provoqué surtout par l'addition du cuivre et/ou de

Mn qui peut former des dispersoïdes stables à aux hautes températures. En effet, des travaux antérieurs [Matsuda et *al.* [64] et Laughlin et *al.* [15] montrent la présence de la phase Q et son précurseur métastable Q' dans les alliages contenant une faible teneur de cuivre dans le système quaternaire Al-Mg-Si-(Cu). Matsuda et *al.* [64] ont montré par MET filtrée en énergie (EFTEM) une ségrégation de cuivre à l'interface entre la phase Q' et la matrice pour des raisons de relaxation des contraintes de cohérence entre les deux phases. Ceci limiterait la croissance des précipités et conduirait à une dispersion plus fine.

L'excès de silicium joue un rôle similaire à celui du cuivre, en effet l'alliage à excès de silicium présente un pic de microdureté élevé par comparaison aux alliages stoechiométriques [59-60]. Pour cette raison, l'alliage 4 contenant le Cu et Mn avec excès de Si présente une microdureté la plus élevée.

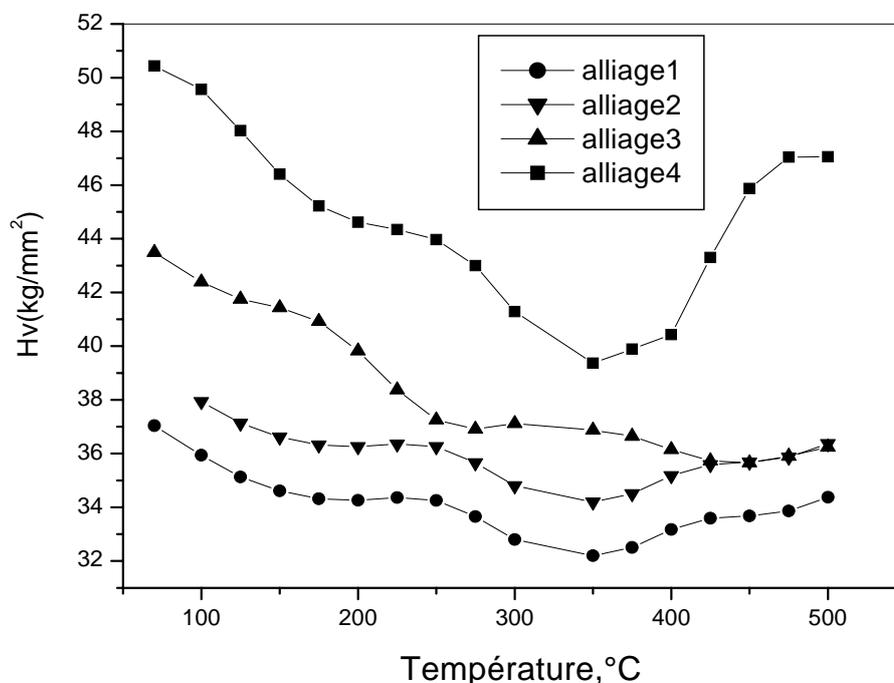


Figure VI.29 Variation de la microdureté en fonction de la température de vieillissement

VI.8.2 Effet des traitements thermiques isothermes sur la microdureté des alliages

VI.8.2.1 Vieillissement à 100 °C

Dans le cas du traitement isotherme à 100 °C des quatre alliages, les résultats obtenus sont représentés dans la figure VI.30. La variation de la microdureté des quatre alliages présente la même allure qui commence par une légère diminution suivie d'une augmentation graduelle

jusqu'à l'obtention de la valeur maximale après un temps de vieillissement assez élevé, ceci peut être attribué à la présence de la sursaturation des lacunes formées après trempe. Cette saturation en lacunes facilite la diffusion des éléments en solution en vue de former des amas d'atomes qui provoquant un durcissement de l'alliage. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par [102]. La nature chimique des amas formés a été étudiée par sonde atomique et ils semblent apparaître, dès la trempe, sous forme d'homo-amas de Mg [38, 60], d'homo-amas de Si [44], ou d'hétéro-amas contenant du cuivre Laughlin et *al.*[15].

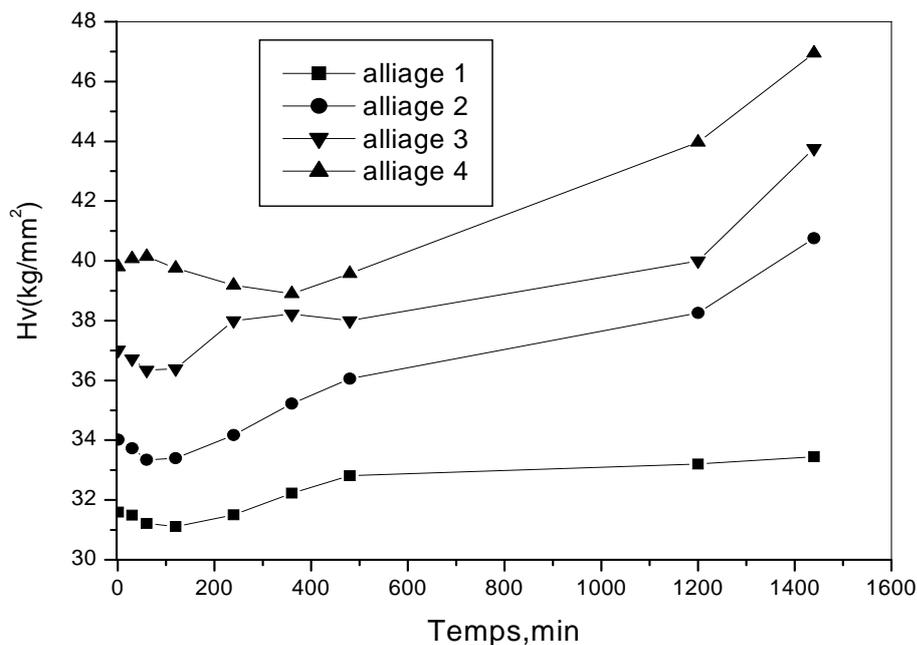


Figure VI.30 Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement artificiel à 100°C

VI.8.2.2 Vieillissement à 175°C

Dans le cas du vieillissement à la température 175°C (Figure VI.31), la microdureté croît avec le temps de vieillissement jusqu'à atteindre une valeur maximale. Après, elle se stabilise pratiquement autour de cette valeur. Cette stabilité est probablement liée à l'augmentation de la densité de la phase durcissant β'' .

On peut noter aussi à partir de la figure VI .31 que la microdureté de l'alliage contenant du cuivre (4) croît rapidement par comparaison avec les trois autres alliages (1, 2, 3), cet effet a été expliqué par la forte interaction avec les lacunes créées après trempe Gupta et *al.* [55] et Ravi [64]. Donc le cuivre améliore aussi la cinétique des réactions de précipitation.

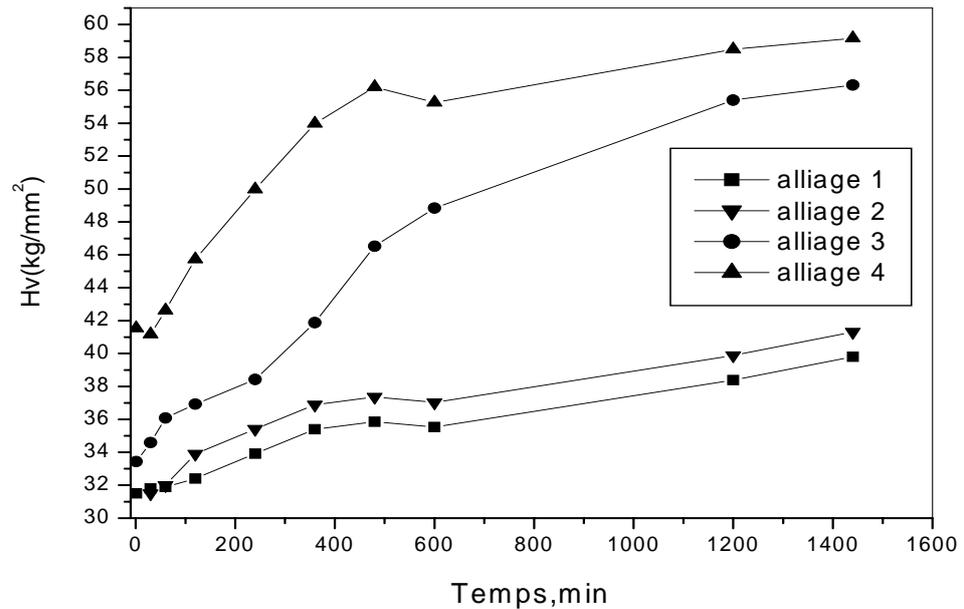


Figure VI.31 Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement artificiel à 175°C

VI.8.3 Effet de Cu et du Si sur la cinétique des alliages après maturation pendant un mois à la température ambiante après homogénéisation et trempe

VI.8.3.1 Vieillissement artificiel à 100 °C juste après maturation d'un mois

En comparaison avec l'état précédent, la variation de la microdureté des alliages étudiés en fonction du temps de vieillissement à 100 °C après maturation (Figure VI.32) montre une augmentation importante et rapide de la dureté jusqu'à l'obtention d'une valeur maximale puis elle diminue. Cette augmentation rapide est due probablement à la formation des zones GP à partir des amas déjà formés au cours de la maturation et la valeur maximale de la dureté correspondant à la formation complète des zones GP. La diminution de la dureté est attribuée à la dissolution graduelle des zones GP avec l'augmentation du temps de vieillissement. Il est important de noter que le maximum du pic de microdureté de l'alliage 04 apparaît avant ceux des autres alliages, ce qui confirme le rôle du cuivre concernant l'accélération des réactions de précipitation.

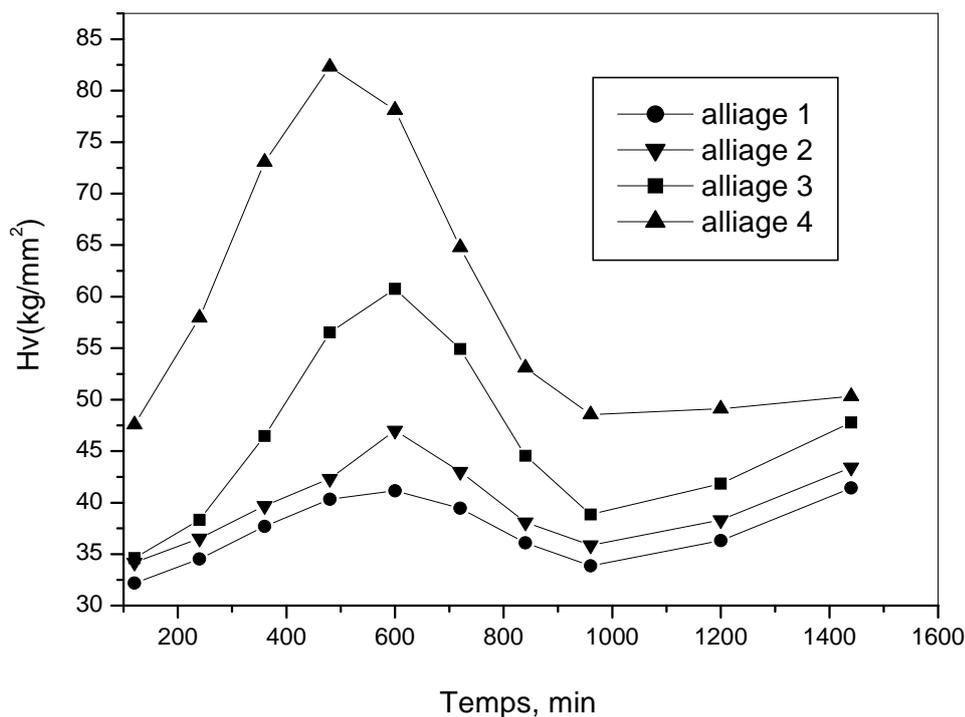


Figure VI.32 Variation de la microdureté, des échantillons après maturation pendant un mois, avec le temps de vieillissement artificiel à 100°C.

VI.8.3.2 Vieillissement artificiel à 175 °C juste après maturation d'un mois

Dans le cas du vieillissement artificiel à 175 °C après maturation d'un mois (Figure VI.33), la courbe de microdureté de l'alliage 04 augmente rapidement et atteint sa valeur maximale avant les autres, comme dans le cas des échantillons Vieillis à 100°C. La valeur maximale de la dureté de l'alliage 04 est atteinte après une durée de 8 h, cette durée est suffisante pour la formation de la phase durcissante β'' à cette température, contrairement aux alliages stochiométriques (01 et 02), la dureté augmente graduellement et n'atteint sa valeur maximale qu'après des temps de vieillissement élevés où la formation de la phase durcissante β'' . Ce qui confirme que le cuivre accélère les réactions de précipitation.

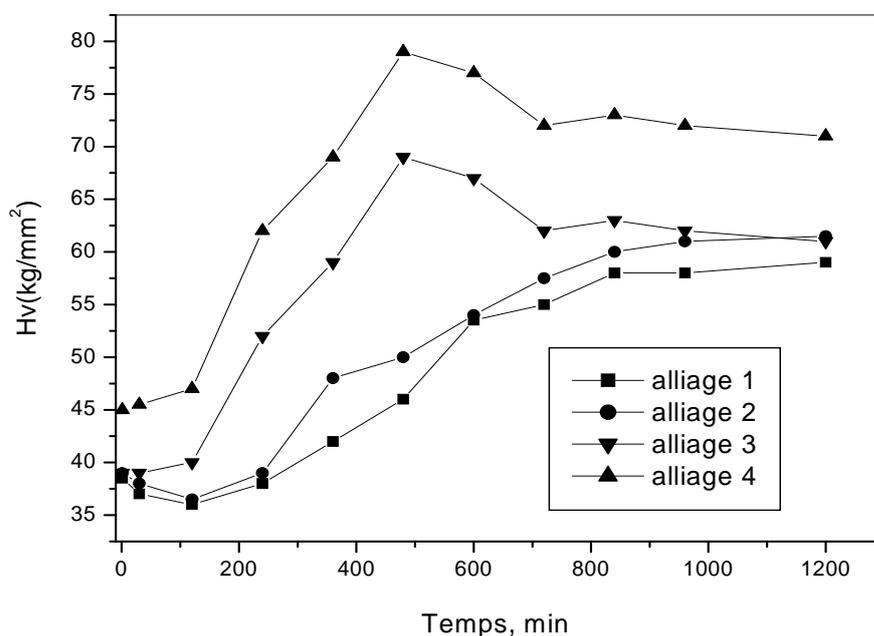


Figure VI.33 Evolution de la microdureté, des échantillons après maturation pendant un mois, avec le temps de vieillissement artificiel à 175°C.

VI.8.4 Effet du cuivre

VI.8.4.1 Effet du cuivre dans le cas du vieillissement artificiel

Les courbes de dureté des trois alliages, le premier contenant 0,01% Cu, le second 0,1% Cu et le troisième 0,34% Cu, en fonction du temps de vieillissement artificiel à 175°C après trempe sont représentées sur la figure VI.34. Nous remarquons que la dureté augmente au fur et à mesure que le temps de vieillissement augmente, jusqu'à atteindre une valeur de dureté élevée après 10h de maintien. Ce temps est nécessaire pour amorcer la précipitation de la phase β'' à cette température. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de Miao *et al.* [17, 51]. Cette augmentation est justifiée par l'effet du cuivre sur la cinétique de précipitation, car l'addition de Cu à l'alliage augmente le nombre des précipités et aussi affine la taille moyenne des grains. Les valeurs de microdureté de l'alliage contenant 0,34% Cu en poids sont relativement élevées par rapport à celles des deux alliages avec 0,01% Cu et 0,1% Cu. Au delà de 10h l'augmentation de dureté des trois alliages devient lente.

L'effet de Cu sur la dureté de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si a été étudié auparavant par un nombre d'auteurs [20,32, 33], Pashley *et al.* ont rapporté que la présence de

Cu mène à la finesse de la structure des précipités dans les alliages vieillis artificiellement. Des résultats similaires ont été aussi rapportés par Suzuki *et al.* [32].

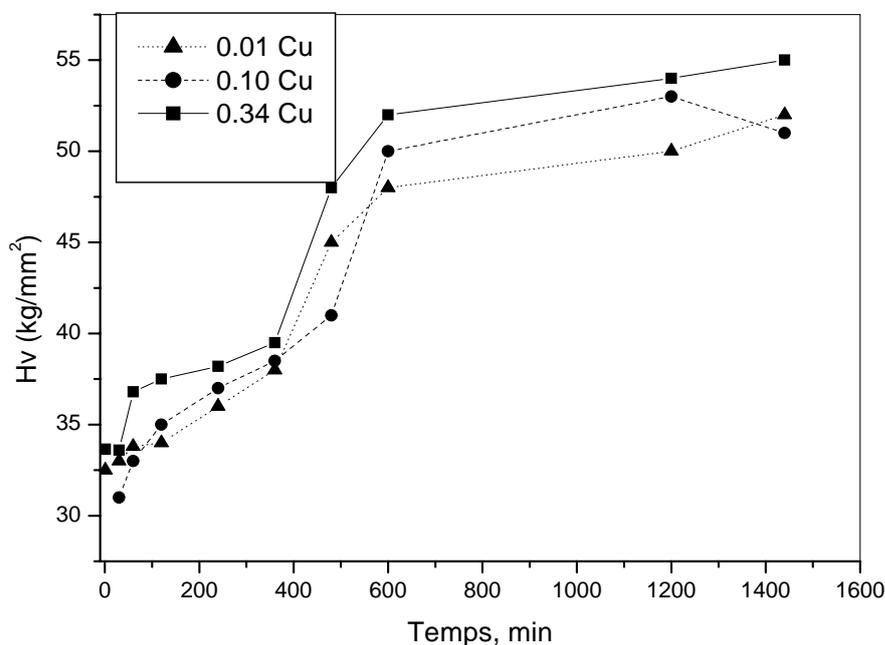


Figure VI.34 Evolution de la microdureté avec le temps de vieillissement artificiel à 175°C

VI.8.4.2 Effet du Cuivre dans le cas des échantillons vieillis naturellement

La figure V.35 représente la dureté en fonction du temps de vieillissement artificiel des trois alliages contenant 0,01% Cu, 0,1% Cu et 0,34% Cu, vieillis d'abord naturellement pendant 30 jours (après trempe) et ensuite vieillis artificiellement à 175°C. Initialement les valeurs de la dureté des trois alliages sont plus élevées que celles des alliages qui n'ont pas été vieillis naturellement (Fig. VI 33). Puis, on remarque une diminution de la dureté après un temps de 100 mn. Cette diminution est probablement causée par la formation des zones GP pendant la maturation [11-14, 59]. Mais, après une longue période du temps de vieillissement artificiel, la dureté des trois alliages augmente encore une fois jusqu'à atteindre une valeur maximale après un temps de maintien de 14h, ceci correspond à la formation de la phase β'' . Ce résultat est en bon accord avec les résultats trouvés par d'autres chercheurs [11, 15, 60]. Au-delà de 14 h, la dureté tend à se stabiliser, ce qui signifie que la formation de la phase β'' est à peu près complète. Il est important de noter que les valeurs de la microdureté de l'alliage contenant plus de cuivre (0,34% Cu) sont les plus élevées quelque soit l'état des alliages, c.à.d. soit pour les alliages avec

ou sans vieillissement naturel. Ce qui implique que la présence du cuivre améliore les propriétés mécaniques des ces alliages AlMgSi.

L'effet néfaste du vieillissement naturel sur le durcissement structural a été rapporté précédemment [12,13], et il a été expliqué du fait que la formation des clusters durant le vieillissement naturel consomme les lacunes et les atomes de soluté.

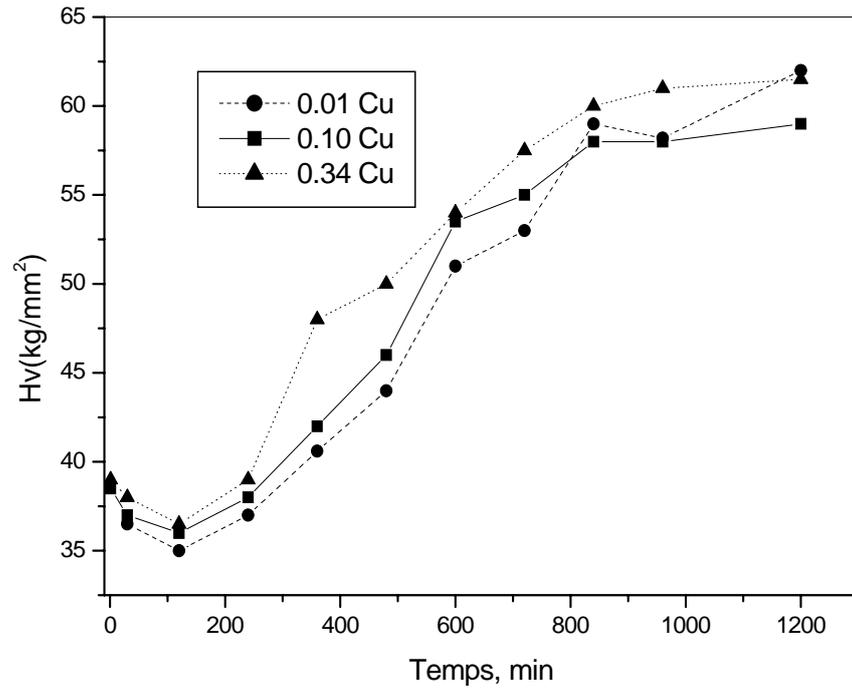


Figure V.35 Variation de la microdureté, des échantillons après maturation pendant un mois, en fonction du temps de vieillissement à 175°C.

Conclusion

L'objectif de la thèse était d'élucider le comportement de différentes réactions de transformations dans différents alliages d'Al-Mg-Si-(Cu) de différentes compositions, ainsi que l'action des traitements thermiques sur le durcissement structural et la cinétique de la précipitation dans le système quaternaire Al-Mg-Si-(Cu). Pour cela, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux scientifiques. L'étude par DSC des alliages a permis de connaître la séquence de précipitation de ces alliages. En plus, l'utilisation de la microscopie électronique à transmission a permis la mise en évidence de la présence des phases de la séquences de précipitation détectés par la DSC, telles la phase cohérent β'' qui est la phase la plus durcissant, la phase semi cohérente β' et la phase d'équilibre β . Les résultats obtenus par différentes méthodes sont très compatibles ils sont et en bon accord avec d'autres travaux de recherche. Ces résultats peuvent être résumés comme suit :

- L'étude métallographique par microscopie optique des alliages étudiés, à différents états, a montré que le Cu a un effet plus important sur l'affinement de la taille des grains ainsi que l'excès du Si. En plus, la présence de Si accélère les réactions de précipitation.
- La diffraction des rayons X a permis d'avoir des idées sur les positions angulaires des pics, leurs intensités relatives, et leurs formes. Cette technique n'a pas pu mettre en évidence la présence d'autres phases en plus des pics correspondants à la matrice α -aluminium. Mais, elle a permis de mettre en évidence la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction [200], ce qui explique l'existence d'une anisotropie le long de la direction de laminage des tôles étudiées.
- L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) nous a permis de suivre la transformation des différentes phases de la séquence de précipitation dans les alliages

Al-Mg-Si (Cu) : SSS \rightarrow GP \rightarrow β'' \rightarrow β' \rightarrow β (Mg₂Si).

- Le calcul des paramètres cinétique tels que : l'énergie d'activation (E_a), le facteur pré exponentiel K_0 et l'ordre de réaction (n) de la phase en question a été réalisé en utilisant la DSC et les valeurs obtenues montrent que :
 - La formation de la phase d'équilibre β exige une énergie d'activation plus élevée que celles des phases intermédiaires β' et β'' .
 - La précipitation de la phase β'' se fait par germination homogène.
- Afin de bien mettre en évidence l'existence des phases précipitées et pour des meilleurs observations qu'en microscopie optique surtout pour des grossissements assez élevés, on a fait des observations par microscope électronique à balayage (MEB) et par microscope électronique à transmission (MET), ce qui nous ont révèle clairement la présence α -Al(FeMn)Si et α -AlFeSi. Ces derniers ont été confirmés par l'analyse chimique par EDX des précipités observés par MEB dans les échantillons à l'état brut.
- La diminution initiale de la microdureté au cours du vieillissement artificiel à 175°C des échantillons subit auparavant un vieillissement naturel pendant un mois, est attribuée à la formation des zones GP pendant la période de maturation (stockage).
- Les mesures de la microdureté montrent que la présence du Cu en plus de l'excès de Si améliore les propriétés mécaniques des alliages Al-Mg-Si. et le temps de maintien suffisant pour l'obtention de la phase durcissante β'' est de 10 à 16 heures pour les alliages vieillis à 175°C.

Phase	Alliage et structure	Condition de vieillissement et le rapport ($\frac{Mg}{Si}$ en masse)	Méthode	Note	références
cluster	AA6016	Naturel (10h)	HRTEM	taille 1 à 2nm	[11]
	Al-1.6Mg ₂ Si	Naturel (60ks)	HRTEM	Diamètre (1nm)	[25]
	0.61Mg-1.22Si-0.39Cu	naturel	TEM	Totalement cohérent	[13]
	Al-Mg-Si	naturel	3DAP	Clusters Mg, Si et Co-clusters	[43]
	Al-Mg-Si	naturel, ($\frac{Mg}{Si} = \frac{1}{1}$)	APFIM	Co-clusters invisibles par TEM	[62]
	AA6061	pic e DSC à 70°C(5°C/min)	APFIM et DSC	Clusters Mg, Si et Co-clusters	[36]
Zones GP	Al-Mg-Si, inconnue	Prolonge à 70°C	APFIM et 3DAP	Totalement cohérent	[51,43]
	Al-Mg-Si, inconnue	10min à 175°C 5°C/min)	APFIM et DSC		[36]
	AA6016, elliptique	In-situ à 175°C	In-situ HRTEM		[16]
	0.61Mg-1.22Si-0.39Cu, sphérique	30 min à 175°C	3DAP, TEM		[13]
	AA6082	In-situ à 150°	HRTEM	Totalement cohérent	[63]
β''	AA6111, monoclinique	Artificiel à 180°C	HRTEM et MET	Aiguilles suivant la direction <100> _{Al}	[64]
	AA6111	175°C après, homogénéisation	MET	Aiguilles suivant la direction <100> _{Al}	[24]
	AA6111	240°C après, homogénéisation (10°C/min)	HRTEM et MET	Aiguilles suivant la direction <100> _{Al}	[24]
	Al-Mg-Si, monoclinique	5h à 185°C	HRTEM et MET	Aiguilles suivant la direction <100> _{Al}	[19]
	AA6061, monoclinique	250°C (5°C/min) ($\frac{Mg}{Si} = \frac{1}{1}$)	HRTEM, MET, HRTEM, DSC	Aiguilles suivant la direction <100> _{Al}	[36]
	Al:Mg:Si=3:1:6, monoclinique	(0.83)	HRTEM, EDX	aiguilles	[66]
	Monoclinique a=6.5 Å, b=7.60 Å, c=4.05 Å	(1.54)	HRTEM	aiguilles	[19]
Monoclinique a=3.00 Å, b=3.30 Å, c=4.00 Å	(1.73)	MET, DSC	aiguilles	[20]	
β'	Hexagonal a=b=7.05 Å, c=40.5 Å	(1.73)	HRTEM, EDX	bâtonnets	[67]
	Hexagonal Mg:Si=2:1 a=b=7.10 Å, c=4.05 Å	(1.73)	MET, DSC	bâtonnets	[68]
	Hexagonal a=b=4.07 Å, c=4.05 Å	(1.54)	MET, DSC		[22]

Q'	AA6022		TEM, DSC (280°C)	Lattes suivant la direction $\langle 100 \rangle_{Al}$	[14]
	AA6111		TEM, DSC (290°C)	Aiguilles suivant la direction $\langle 100 \rangle_{Al}$	[16]
	hexagonal	(0.44)	TEM, DSC		[11]
	Hexagonal, a=1.03, c=0.405nm		MET		[69]
	Al-1Mg ₂ Si-0.5Cu	250°C	TEM	Lattes	[25]
Q	AA6022	380°C(10°C/min)	TEM, DSC	Lattes	[14]
	AA6111	10min à 315°C après un vieillissement naturel 20jours	HRTEM, TEM	Lattes	[64]
	AA6111	24h à 315°C	HRTEM, TEM	Lattes	[24]
	Hexagonal Al ₄ Cu ₂ Mg ₈ Si ₇	(1.22)	MET		[24]
Type A	Hexagonal Al:Mg:Si=4:1:5, a=b=4.05 Å, c=6.70Å	(0.83)	MET		[24]
Type B	Orthorhombique Al:Mg:Si=4:2:5, a=6.83 Å, b=7.94 Å, c=4.05Å	(0.83)	MET		[25]
Type C	Hexagonal, a=b=10,40 Å, c=4.05Å	(0.83)	HRTEM, EDX		[25]
QP	Hexagonal, a=b=3.95 Å, c=4.05Å	(1.54)	MET		[24]
QC	Hexagonal, a=b=7.10 Å, c=4.05Å	(1.54)	MET		[24]
β	c.f.c, Mg ₂ Si a=6.39Å	(1.73)	TEM	Type CaF ₂	[25]
	c.f.c, Mg ₂ Si a=6.40Å	(1.73)	Diffraction des rayons X	Type CaF ₂	[71,72]

Annexe II

Procédure de calcul pour l'exploitation des courbes de DSC

Une grande partie de notre travail a été basée sur l'analyse calorimétrique des échantillons. Pour chaque alliage, nous avons procédé à une série de quatre ou cinq mesures, à différentes vitesses de chauffage. Le poids de chaque échantillon a été choisi de telle sorte qu'il soit plus proche que possible de celui de la référence. Les échantillons ont tous été déposés de façon à maximiser la surface de contact entre l'échantillon et le fond du creuset, qui est lui-même en contact avec la plateforme porte-échantillon, afin de réduire les gradients thermiques dans les échantillons étudiés.

La méthode d'analyse utilisée, nécessite la division de différentes valeurs, pour chaque courbe, par la masse de l'échantillon correspondant. Après isolation choix d'un pic de la courbe DSC (figure 1), et afin de minimiser les problèmes liés à l'établissement visuel de la ligne de base, nous avons calculé la dérivée du pic choisi par rapport à la température qui est utilisé comme point de départ du calcul.

Après que la courbe de dérivée soit devenue lisse (figure 2), nous remarquons que le lissage est plus accentué pour les courbes obtenues par faibles vitesses de chauffage, eu égard au bruit accru dans ces signaux; mais il y a amélioration de la situation au fur et à mesure que la vitesse du chauffage croit. Après détermination des deux points d'inflexion (figure 3), nous construisons la ligne de base (ligne droite) reliant ces deux points d'inflexion (figure 4). Il existe une légère erreur induite par le choix des points limitants le pic sur la courbe de la dérivée, ce qui conduit à l'inclusion du pic reconstruit (figure 5-a). Le mauvais choix des extrémités du pic pourrait affecter la position du pic.

L'erreur introduite pour la détermination visuelle des points d'inflexions n'est pas assez grande et ne devrait se faire sentir que sur les extrémités des pics construits.

Afin de retrouver la fraction transformée, nous intégrons ce dernier pic après correction par rapport à la ligne de base. Ceci conduit à l'obtention de la figure 6-a. Après normalisation à l'unité, nous obtenons une nouvelle courbe représentant la fraction transformée en fonction de la température (figure 6-b), ou en fonction du temps.

Pour la partie centrale du pic reconstruit, elle devrait y avoir une incertitude du même ordre de grandeur que celle de la courbe expérimentale. La détermination de la position exacte du maximum

de pic pourrait aussi être affectée. Cette position correspond bien à l'intersection de la ligne de base avec la courbe de la dérivée (figure 4).

Comme chaque pic correspond à une réaction, qui peut être décrite par l'équation de JMAK (équation IV.15). la détermination de le calcul de l'énergie d'activation, par la méthode *d'Ozawa*, nécessite la connaissance les températures de déflexion maximale pour le même pic de DSC obtenue a différentes vitesses de chauffage. Pour avoir la fraction transformée (α) en fonction de la température. Il s'agit ensuite de tracer une ligne horizontale correspondant à une fraction transformée constante (figure 7), et de relever les températures correspondantes aux points d'intersection de cette droite avec les courbes $\alpha = f(T)$. Pour minimiser l'effet des erreurs aux extrémités nous avons fait les calculs pour le cas $\alpha=0.5$ se trouvant au milieu de l'intervalle de la fraction transformée.

La représentation graphique de $\ln \frac{\beta}{T_f}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne une droite dont la pente est directement liée à l'énergie d'activation recherchée.

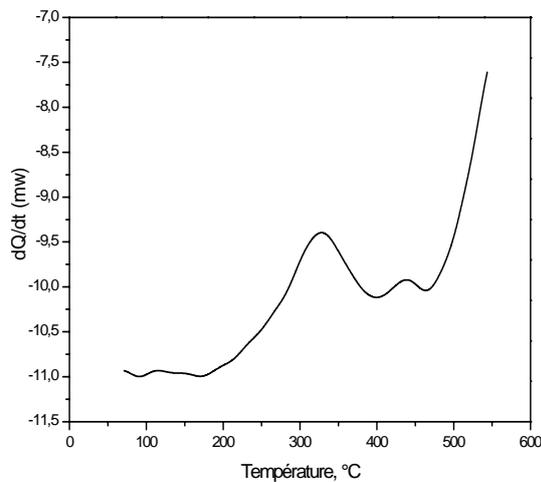


Figure 1 Courbe de DSC de l'échantillon étudié.

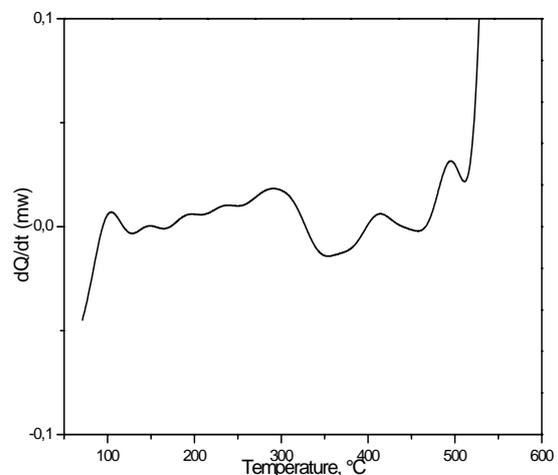


Figure 2 Courbe de la dérivée numérique correspondant à la courbe de DSC de la figure 1

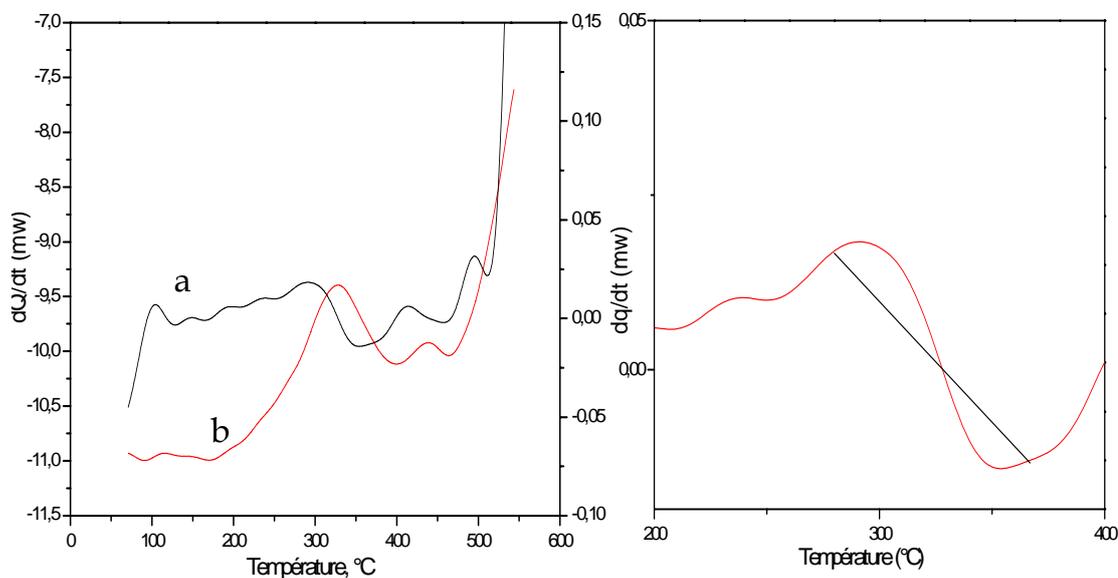


Figure 3 a) Courbe de l'échantillon étudié
b) Courbe de la dérivée numérique

Figure 4 Dérivée du pic correspondant
à la réaction en question

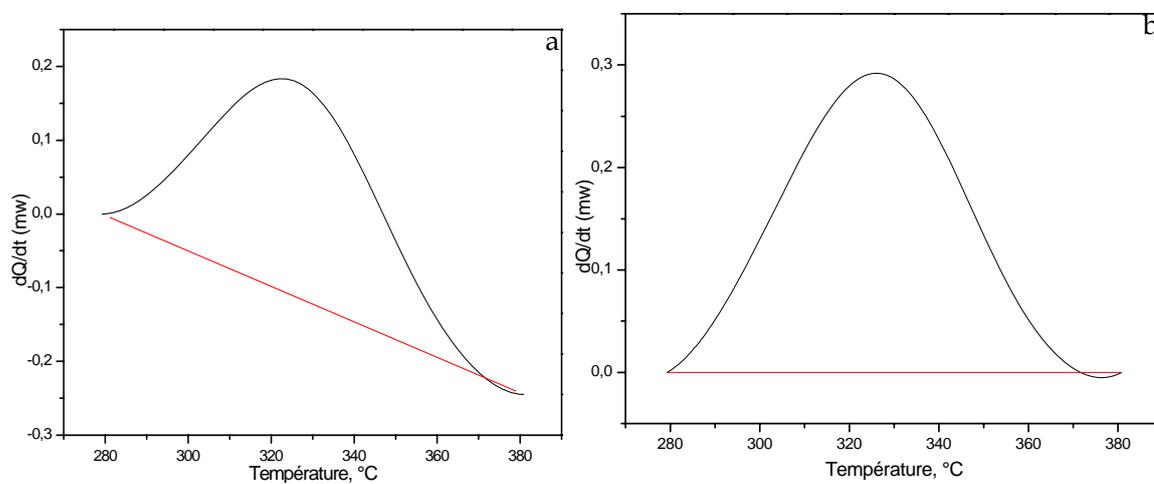


Figure 5 a) pic avant correction
b) pic après correction

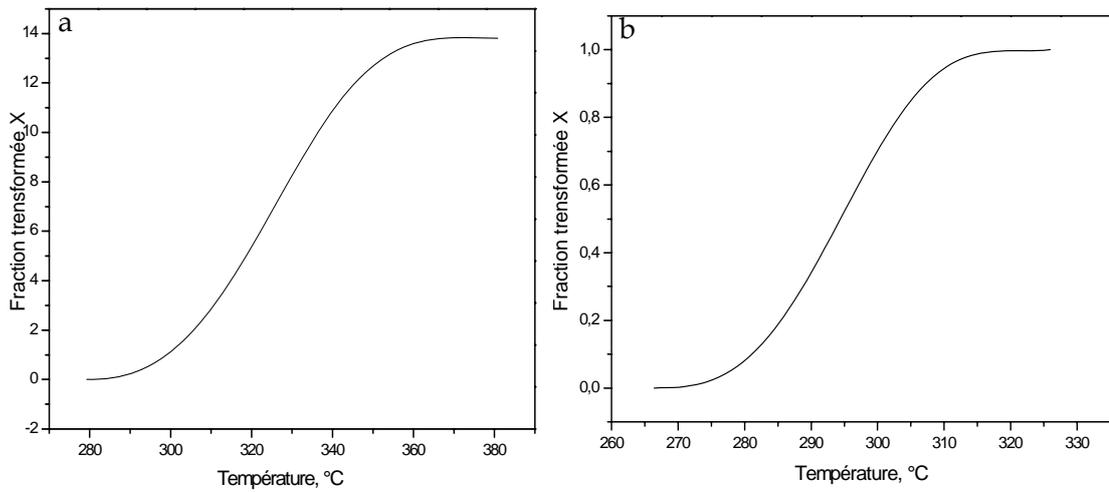


Figure 6 a) Courbe de la fraction transformée en fonction de la température
 b) Courbe de la fraction transformée normalisée

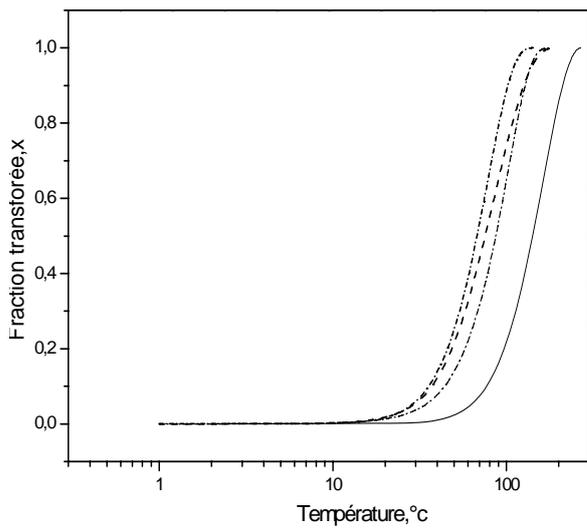


Figure 7 Courbes de la fraction transformée en fonction de la température obtenue à différentes vitesses de chauffage.

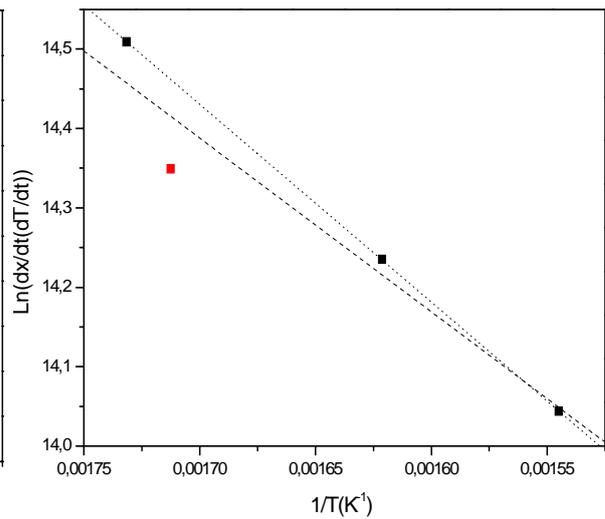


Figure 8 Représentation de $\ln \frac{\beta}{T_f}$ en fonction de $1/T$

- [1] A. Boubertakh, Thèse d'Etat, Université de Constantine (2002).
- [2] R. Guemini, Thèse d'Etat, Université de Constantine (2002).
- [3] T. Abid, Thèse de Magidter, Université de Constantine (2007).
- [4] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli, *Introduction à la Science Des Matériaux*, 2^{ème} édition, Presse Polytechnique et universitaires Romandes. Suisse (Lausanne, 1995), pp. 191-203
- [5] M. F. Ashby, D. R. H. Jones, *Microstructure et mise en œuvre, Tome II*. Dunod (Paris, 1991), pp. 61-66.
- [6] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Tlbot, *Métallurgie générale*, Masson et C^{ie} (Paris, 1969), pp. 325-332.
- [7] P. Ouellet, Thèse doctorat, L'université du Québec Chicoutimi (1997).
- [8] R.W. Cahn, P. Haasen, *Physical Metallurgy, Tome III*, North-Holland. (1996), pp.2167-2172.
- [9] C. Chaussin, G. Hilly, *Alliages Métalliques, Tome II*, 2^{ème} édition, Dunod (Paris, 1978), pp. 203-212.
- [10] J. Barralis, G. Maeder, *Précis de métallurgie*, Communications actives 5^{ème} édition (Paris, 1975), pp. 128-134.
- [11] M. Nicolas, Thèse de doctorat, Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques GRENOBLE, 2002.
- [12] D. Dumon, Thèse de doctorat, Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques-ENSEEG GRENOBLE, 2001.
- [13] D. L. Sun, S. B. Kang, H. S. Koo, *Mater. Chem. Phys*, 63 (2000) 37-43.
- [14] W. F. Miao, D. E. Laughlin, *Scripta Mater*, 40(7), (1999) 873-878.
- [15] D. E. Laughlin, W. F. Miao, L. M. Karabin, D. J. Chakrabarti, Automotive Alloys II, Proc.TMS Annual Meeting in San Antonio, TX, Feb. 1998, ed. Subodh K. Das, TMS, Warrendale, pp. (1998) 63-80.
- [16] M. Murayama, K. Hono, D. E. Laughlin, *Met. Mater. Trans*, 32 (A) (2001) 239-246.
- [17] W. F. Miao, D. E. Laughlin, *Met. Mater. Trans*, 31(A) (2000) 361-371.
- [18] D. J. Chakrabarti, B-K. Cheong, D. E. Laughlin, " Automotive Alloys II, Proc. TMS Annual Meeting in San Antonio, TX, Feb. 1998, ed. Subodh K. Das, TMS, Warrendale, (1998), pp. 27-44.
- [19] S. Esmaili, X. Wang, D. J. Lloyd, W. J. Poole, *Met. Mater. Trans*, 34(A) (2003) 751-762.
- [20] S. Esmaili, D. J. Lloyd, W. J. Poole, *Acta. Mater*, 51 (2003) 3467-3481.
- [21] F. Dimier, Thèse doctorat, L'école nationale supérieure des Mines. Paris, (2003).
- [22] L. Sagalowicz, G. Lapasset, G. Hug, *Phil. Mag. Lett*, 74(2) (1996) 57-66.

- [23] J. P. Lynch, L. M. Brown, M. H. Jacobs, *Acta Metall.*, 30 (1982) 1389-1395.
- [24] C. Cayron, L. Sagalowicz, O. Beffort, P. A. Buffat, *Phil. Mag.*, 79 (11) (1999) 2833- 2851.
- [25] C. Cayron, Thèse doctorat, Ecole Polytech. Fed. Lausanne, (2000).
- [26] L. C. Doan, K. Nakai, Y. Matsuura, S. Kobayashi, Y. Ohmori, *Mater. Trans*, 34(6) (2002) 1371-1380.
- [27] C. Cayron, P. A. Buffat, *Acta. Mater*, 48 (2000) 2639-2653.
- [28] K. Matsuda, Y. Uetani, T. Sato, S. Ikeno, *Met. Mater. Trans.*, 32A (6) (2001) 1293-1299.
- [29] R. J. Livak, *Mater. Trans*, 13(A) (1982) 1318-1321.
- [30] D. J. Chakrabarti, Y. Peng, D. E. Laughlin, *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 857-862.
- [31] S. M. Hirth, G. J. Marshall, S. A. Court, D. J. Lloyd, *Mater. Sci. Eng. A*, 329-321 (2001) 452-456.
- [32] A. G. Fros, R. Hoier, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 224106-224116.
- [33] P. M. Derlet, S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Froseth, *J. Phys. Condensed Matter*, 14 (2002) 4011-4024.
- [34] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, *Progress Mater. Sci*, 49 (2004) 389-410.
- [35] Y. Ohmori, L. C. Doan, Y. Matsuda, S. Kobayashi, K. Naki, *Mater. Trans.*, 42(12) (2001) 2476-2583.
- [36] A. Fattah, N. Afifiy, A. Gadalla, A. Mossad, *High Temp - High Press*, 31 (1999) 613- 625.
- [37] K. Matsuda, S. Taniguchi, K. Kido, Y. Uetani, S. Ikeno, *Mater. Trans*, 43(11) (2002) 2789-2795.
- [38] N. Maruyama, R. Uemori, N. Hashimoto, M. Saga, M. Kikuchi, *Scripta Mater.*, 36(1) (1997) 89-93.
- [39] Q. Lou, D. G. Lloyd, A. Gupta, W.V. Youdelis, *Acta. Metall. Mater*, 41(3) (1993) 769-797.
- [40] Y. Ohmori, L. C. Doan, K. Nakai, *Mater. Trans*, 43(2) (2002) 246-255.
- [41] R. M. Gomes, T. Sato, H. Tezuka, A. Kamio, *Mater. Trans JIM*, 39(3) (1998) 353-364.
- [42] X. Wang, W. J. Poole, S. Esmaili, D. J. Lloyd, J. D. Embury, *Met. Mater. Trans*, 34(A) (2003) 2913-2918.
- [43] Y. Murakami, (1996). Aluminium-Base Alloys. In *Materials Science and Technology*, Vol.8: Structure and Properties of Nanoferrous Alloys. Eds .R.w.Cahn, P.Haasen, E.J.Karem. Weinheim:VCH, 1996.
- [44] A. K. Jena, A. K. Gupta, M. C. Chaturvedi, *Acta. Metall*, 37(3) (1989) 885- 895.
- [45] S. Young, P. Sang B. L. Nack J. Kim, *Mater. trans*, 44 (12) (2003) 2617-2624
- [46] K. Matsuda, S. Taniguchi, K. Kido, S. Ikeno, *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 941-946.

- [47] N. Nagahama, I. Miki, *Trans. JIM*, 15 (1974) 185-92.
- [48] G. A. Edwards, K. Stillep, G. L. Dunlop, M. J. Couper, *Acta. Mater.*, 46(11) (1998) 3893-3940.
- [49] D. Vaumousse, A. Cerezo, P. J. Warren, S. A. Court, *Mater. Sci. Forum*, 396- 402 (2002) 693-998.
- [50] S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Froseth, R. Vissers, H.W. Zandbergen, *Matre. Sci. Engi. A*, 390 (2005) 127-138.
- [51] W. F. Miao, D. E. Laughlin, *J. Mater. Sci. Lett.*, 19 (2000) 201-203.
- [52] S. Esmaeli, L. M. Cheng, A. Deschamps, D. J. Lloyd, W. J. Poole, *Mater. Sci. Eng. A*, (2001) 461-465.
- [53] A. K. Gupta, A. K. Jean, M. C. Chaturvedi, *Scripta Metall.*, 221(988) 369-371.
- [54] A. Gupta, D. J. Lloyd, S. A. Court, *Mater. Sci. Engi. A*, 316 (2001) 11-17.
- [55] A. Gupta, D. J. Lloyd, S. A. Court, *Mater. Sci. Engi. A*, 301 (2001) 140-146.
- [56] K. Matsuda, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, S. Ikeno, *Mater. Sci. Forum*, 331-337 (2001) 989-994.
- [57] L.V. Meeisel, P. J. Cote, *Acta. Metall.*, 31(7) (1983) 1053-1059.
- [58] M. Murayama, K. Hono, *Acta Mater*, 47(5) (1999) 1537-1548.
- [59] M. Murayama, K. Hono, M. Saga, M. Kikuchi, *Mater. Sci. Eng. A*, 255(1998) 127-132.
- [60] C. D. Marioara, S. A. Anderson, J. Jansen, H. W. Zandbergen, *Acta Mater*, 49 (2001) 321-328.
- [61] K. Matsuda, S. Taniguchi, K. Kido, S. Ikeno, *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 941-946.
- [62] K. Kido, K. Matsuda, T. Kawabata, T. Sato, S. Ikeno, *Mater. Sci. Forum*, 396- 402 (2002) 953-958.
- [63] C. V. Massardier, T. Epicier, *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 851- 856.
- [64] C. Ravi, C. Wolverton, *Acta Mater.*, 52 (2004) 4231- 4227.
- [65] K. Matsuda, D. Teguri, T. Sato, S. Ikeno, *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 947-951.
- [66] K. Matsuda, H. Gamada, K. Fuiji, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, S. Ikeno, *Metall, Mater. Trans*, 29(A) (1998) 1161-1167.
- [67] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103-1112.
- [68] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 212-224.
- [69] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 177-184.
- [70] L. C. Doan, Y. Ohmori, K. Nakai, *Mater. Trans. JIM*, 41(2) (2002) 300-305.
- [71] L. Lodgaard, N. Ryum, *Mater. Sci. Tech.*, 16 (2000) 599-604.
- [72] K. Fukui, M. Takeda, T. Endo, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 1444-1448.

- [73] J. P. Immarigeon, R. T. Holt, A. K. Koul, L. Zhao, W. Wallace, J. C. Beddoes, *Mater. Charac.*, 35 (1995) 41-67.
- [74] T. Moons, P. Ratchev, P. De Smet, B. Verlinden, P. Van Houtte, *Scripta Mater.* 35(8) (1996) 939-945.
- [75] A. Perovic, D. D. Perovic, G. C. Weatherly, D. J. Lloyd, *Scripta Mater.*, 41(7) (1999) 703-708.
- [76] M. Murayama, K. Hono, *Acta Mater.*, 47(5) (1999) 153715-153718.
- [77] S. M. Hirth, G. J. Marshall, S. A. Court, D. J. Lloyd, *Mater. Sci. Eng. A*, 319-321 (2001) 452-456.
- [78] O. Engler, J. Hirsch, *Mater. Sci. Eng. A*, 336 (2002) 249-262.
- [79] S. Esmaili, X. Wang, D. J. Lloyd, W. J. Poole., *Metall. Mater. Trans. A*, 34 (2003) 751-763.
- [80] J. J. Gracio, F. Barlat, E. F. Rauch, P. T. Jones, V. F. Neto, A. B. Lopes, *Int. J. Plasticity*, 20 (2004) 427- 445.
- [81] M. J. Starink, A. M. Zahra, *Thermochim. Acta*, 292 (1997) 159-168.
- [82] L. V. Meisel, P. J. Cote, *Acta Metall.*, 31(7) (1983) 1053-1059.
- [83] C. Y. Zahra, A. M. Zahra, *Thermochim. Acta*, 276 (1996) 161-174.
- [84] S. Esmaili, D. L. Lloyd, W. J. Poole, *Mater. Lett.*, 59 (2005) 575-577.
- [85] J. Li, W.C. Liu, T. Zhai, E.A. Kenik, *Scripta Mater.*, 52 (2005) 163-168.
- [86] Z. Guo, W. Sha, *Mater. Sci. Eng. A*, 392 (2005) 449- 452.
- [87] M. J. Starink, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 4061- 4070.
- [88] E. Woldt, *J. Phys. Chem. Solids*, 53(4) (1992) 521-527.
- [89] M. J. Starink, A. M. Zahra, *Thermochim. Acta*, 298 (1997) 179-189.
- [90] M. J. Starink, A. M. Zahra, *J. Mater. Sci. Lett.*, 16 (1997) 1613-1615.
- [91] M. J. Starink, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 4433- 4441.
- [92] J. Friedman, A. Ortega, F. Gotor, *Thermochim. Acta*, 157 (1990) 171-179.
- [93] S. Vyazovkin, D. Dollimore, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 36 (1996) 42-55.
- [94] T. Ozawa, *J. Thermal. Anal.*, 2 (1970) 301-324.
- [95] T. Ozawa, *Polymer*, 12 (1971) 150-158.
- [96] F. J. Tavitias-Medrano, A. M. A. Mohamed, J. E. Gruzleski, F. H. Samuel, H. W. Doty, *J Mater. Sci.*, 45 (2010) 641- 651.

- [97] F. Ozturk, A. Sisman, S. Toros, S. Kilic, R. C. Picu, *Mater and Design*, 31 (2010) 972-975.
- [98] B. P. Kashyap, P. D. Hodgson, Y. Estrin, I. Timokhina, M. R. Barnett. I. Sabirov, *Metall. Mater. Trans. A.*, 40 (2009) 3294-3303.
- [99] W. Yang, M. Wang, R. Zhang, Q. Zhang. Xi. Shengm, *Scripta Materialia*, 62 (2010) 705-708.
- [100] X. H. Zhang, G. C. Su, Y. Y. Han, X. H. Ai, W. L. Yan, *Mater. Sci. Eng. A*, 527 (2010) 3852-3856.
- [101] P. Bassan, E. Garibold. D. Ripamont. *J. Thermal. Anal. and Calorimetry*, 91 (2008) 29-35.
- [102] T. Abid, A. Boubertakh, S. Hamamda. *J. Alloys and Compounds*, 490 (2010) 166-169.
- .

Résumé

Etude des réactions de transformations dans les alliages Al-Mg-Si ainsi que l'effet des éléments d'addition et des traitements thermiques sur le durcissement microstructural et la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) ont été étudiés. A cet effet, plusieurs séries d'échantillons de ces alliages de différentes compositions ont été traités à différentes températures.

Les techniques d'analyses utilisées dans cette étude sont : le microscope optique, la diffraction des rayons X, les microscopes électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET), l'analyse calorimétrique différentielle et la microdureté.

L'étude par l'analyse calorimétrique différentielle nous a permis de suivre la transformation des différentes phases de la séquence de précipitation dans ces alliages. L'étude comparative entre les différents alliages étudiés montre que les résultats obtenus sont très intéressants et qui sont en bon accord avec d'autres travaux. La microstructure des alliages a été caractérisée par la microscopie optique à champ proche, elle montre que le cuivre a un effet important sur la diminution de la taille moyenne des grains et que le Si accélère les réactions de précipitation. Cependant, La caractérisation structurale par diffraction des rayons X n'a pas pu mettre en évidence la présence d'une autre phase en plus de la matrice α -aluminium.

Cependant, une étude approfondie a été faite par microscopies électronique à balayage et qui révèle la présence des deux phases α -Al(FeMn)Si et α -AlFeSi. La DSC et la microscopie électronique à transmission ont pu mettre en évidence la formation des phases β' et β . La phase durcissante dans ces alliages est la phase semi cohérente β'' .

L'exploitation des courbes de DSC par la méthode de calcul d'Ozawa a montré que la phase d'équilibre β exige une énergie d'activation plus élevée que celles des phases intermédiaires β' et β'' .

Les mesures de la microdureté montrent que la présence du Cu en plus de l'excès de Si améliore les propriétés mécaniques des alliages Al-Mg-Si.

Mots clés: Alliages Al-Mg-Si-(Cu), excès de Si, précipitation, énergie d'activation, propriétés mécaniques.

Study of dissolution and precipitation of sheets of Al-Mg-Si alloys

Abstract

The transformations reactions study of Al-Mg-Si alloys, the effect of the alloying elements and heat treatments on the microstructural hardening and the kinetic of precipitation in Al-Mg-Si-(Cu) alloys have been studied. To this end, several series of alloys of different compositions have been treated at different temperatures.

The techniques used in this study are: the optical microscope, X-ray diffraction, scanning electron microscopes (SEM) and transmission (TEM), differential scanning calorimetry and the microhardness.

The study by differential scanning calorimetry allowed us to follow the transformation of the different phases of the sequence of precipitation in these alloys. The comparative study between the different studied alloys shows that the obtained results are very interesting and are in good agreement with other works. The microstructure of alloys characterized by near-field optical microscopy shows that copper has a greater effect on reducing the average grain size and that silicium makes the precipitation reaction more rapid. However, structural characterization by X-ray diffraction could not detect any evidence for the presence of an additional phase in the α -aluminium matrix phase.

However, further study has been done by scanning electron microscopy. It reveals the coexistence of two phases α -Al(FeMn)Si and α -AlFeSi. The DSC and microscope electron transmission could put in evidence the formation of the two following β and β' phases. The more hardening phase has been also identified. The exploitation of DSC curves by Ozawa method has shown that the stable phase requires an activation energy higher than that of intermediate β' and β'' phases.

The microhardness measurement show the presence of Cu in addition of Si excess improve the mechanic properties of Al-Mg-Si alloys.

Keywords: Al-Mg-Si(Cu) alloys, excess Si, precipitation, activation energy, mechanical properties.