

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

UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:
Série:

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT ES SCIENCES

En PHYSIQUE

SPECIALITE : *Sciences des Matériaux*

OPTION: *Métallurgie*

THEME:

*Etude de la Cinétique de Précipitation dans les
Alliages Al-Mg-Si contenant différentes teneurs
des éléments d'additions*

Par

Fares SERRADJ

Soutenu le: 27/02/2014

Devant le jury:

| | | |
|--------------------|---------------|---|
| <i>Président:</i> | S. HAMAMDA | <i>Professeur, Université Constantine 1</i> |
| <i>Rapporteur:</i> | R. GUEMINI | <i>Professeur, Université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi)</i> |
| <i>Examineurs:</i> | R. BENSABA | <i>Professeur, Université Constantine 1</i> |
| | A. BOUBERTAKH | <i>Professeur, Université Constantine 1</i> |
| | H. ZEDIRA | <i>Professeur, Université Abbes Laghrour (Khenchela)</i> |
| | M. ZAABAT | <i>Professeur, Université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi)</i> |

REMERCIEMENTS

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

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a été effectué en grande partie au Laboratoire « Thermodynamique et Traitements de Surface des Matériaux » du département de physique de la Faculté des Sciences exactes de l'Université Constantine 1.

*Je veux exprimer ma sincère gratitude à mon Encadreur de thèse Monsieur **R. GUEMINI**, Professeur au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences exactes et de la nature de l'Université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi) pour sa disponibilité, pour ses conseils, pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction de la thèse et l'interprétation des résultats.*

*J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur **S. HAMAMDA**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences exactes de l'Université Constantine 1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **R. BENSALHA**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences exactes de l'Université Constantine 1, à Monsieur **M. ZAABAT**, Professeur au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences exactes et de la nature de l'Université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi), à Monsieur **H. ZEDIRA**, Professeur au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Abbes Laghrour (Khenchela), et à Monsieur **A. BOUBERTAKH**, Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences exactes de l'Université Constantine 1, pour avoir acceptés de juger ce travail et de faire parties du jury malgré leurs nombreuses obligations.*

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, en particulier toute l'équipe du laboratoire « Thermodynamique et Traitements de Surface des Matériaux » et l'équipe du laboratoire « Composants Actifs et Matériaux » de l'université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi).

Table des Matières

| | |
|------------------------------------|----|
| Remerciement | i |
| Liste des figures | ii |
| Liste des tableaux | vi |
| | |
| Introduction générale | 01 |

Chapitre I :

Aluminium et ses Alliages

| | |
|--|----|
| I. Aluminium et ses alliages | 04 |
| I.1. Aluminium..... | 04 |
| I.2. Histoire de l'aluminium..... | 05 |
| I.3. Pays producteurs de l'aluminium | 06 |
| I.4. Désignation des alliages d'aluminium..... | 07 |
| I.5. Principales caractéristiques des alliages d'aluminium | 07 |
| I.5.1. Eléments d'addition dans les alliages d'aluminium | 08 |
| I.5.2. Effet des éléments d'addition | 09 |
| I.6. Traitements thermiques des alliages d'aluminium | 11 |
| I.6.1. But des traitements thermiques | 11 |
| I.6.2. Principaux traitements thermiques..... | 11 |
| I.6.2.1. Traitements d'homogénéisation | 11 |
| I.6.2.1. Traitements d'adoucissement | 12 |
| I.6.2.1. Traitements thermiques de durcissement structural | 13 |

Chapitre II:

Précipitation dans les Alliages Al-Mg-Si-(Cu)

| | |
|---|----|
| II. Précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) | 15 |
| II.1. Les alliages Al-Mg-Si | 15 |
| II.2. Généralités sur les processus de précipitation..... | 16 |
| II.2.1. Germination | 17 |
| II.2.1.1. Germination homogène | 17 |
| II.2.1.2. Germination hétérogène | 19 |
| II.2.2. Croissance des précipités | 20 |
| II.2.3. Coalescence des précipités | 21 |
| II.3. Décomposition et précipitation dans les alliages Al-Mg-Si | 22 |

| | |
|--|----|
| II.3.1. Clusters de solutés | 23 |
| II.3.2. Précipitation de la phase β'' | 24 |
| II.3.3. Précipitation de la phase β' | 27 |
| II.3.4. Précipitation de la phase stable β (Mg_2Si) | 27 |
| II.4. Influence de la composition de l'alliage..... | 28 |
| II.4.1. Effet de cuivre..... | 28 |
| II.4.2. Influence du rapport Mg/Si de l'alliage..... | 29 |
| II.5. Effet de vieillissement naturel et pré-revenu..... | 30 |
| II.6. Décomposition et précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) | 31 |

Chapitre III:

Cinétiques de Transformations de Phases

| | |
|--|-----------|
| III. Cinétiques de transformations de phases | 33 |
| III.1. Théorie des cinétiques | 33 |
| III.1.1 Théorie d'Avrami | 33 |
| III.1.2 Equation d'Arrhenius | 34 |
| III.2. Détermination des cinétiques de transformation..... | 36 |
| III.2.1. Modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) | 36 |
| III.2.2. Détermination des coefficients de JMAK | 38 |
| III.2.2.1. Détermination de l'exposant n de réaction..... | 38 |
| III.2.2.2. Détermination de l'énergie d'activation..... | 40 |
| III.3. Analyse isoconversionnelle..... | 41 |
| III.3.1. Méthodes d'analyse isoconversionnelle..... | 41 |
| III.3.1.1. Méthode de Friedman..... | 42 |
| III.3.1.2. Méthodes intégrales..... | 43 |
| A. Méthodes intégrales linéaires..... | 44 |
| B. Méthode intégrale non linéaire de Vyazovkin..... | 45 |

Chapitre IV:

Matériaux étudiés et Méthodes Expérimentales

| | |
|---|-----------|
| IV. Matériaux étudiés et Méthodes Expérimentales | 46 |
| IV.1 Matériaux étudiés | 46 |
| IV.1.1. Choix et analyse des alliages..... | 46 |
| IV.1.2. Traitements thermiques appliqués | 46 |
| IV.1.3. Préparation des alliages..... | 47 |
| IV.2 Méthodes et techniques expérimentales utilisées | 47 |
| IV.2.1. Microscopie optique (MO) | 47 |
| IV.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 48 |

| | |
|---|----|
| IV.2.3. Microscopie électronique à transmission (MET) | 49 |
| IV.2.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) | 49 |
| IV.2.5. Microdureté | 50 |
| IV.2.6. Diffraction des rayons X (DRX) | 51 |
| IV.2.7. Résistivimétrie électrique | 52 |

Chapitre V:

Résultats et Discussions

| | |
|--|------------|
| V. Résultats et discussions | 53 |
| V.1. Etude métallographique par Microscopie Optique | 53 |
| V.1.1. Etat brut | 53 |
| V.1.2. Après l'homogénéisation | 53 |
| V.1.3. Etat vieillis | 54 |
| V.2. Observations microstructurales par MEB | 61 |
| V.2.1. Microstructure à l'état vieillis à 300°C | 61 |
| V.2.2. Composition chimiques des particules | 62 |
| V.3. Observations microstructurales par MET | 66 |
| V.3.1. Etat vieillis à 100°C | 66 |
| V.3.2. Etat vieillis à 185°C | 67 |
| V.3.3. Etat vieillis à 300°C | 69 |
| V.4. Etude calorimétrique par DSC | 71 |
| V.4.1. Alliage 01 | 71 |
| V.4.2. Alliage 02 | 72 |
| V.4.3. Alliage 03 | 73 |
| V.4.4. Alliage 04 | 74 |
| V.5. Cinétique de transformation | 75 |
| V.5.1. Détermination de l'énergie d'activation | 79 |
| V.6. Etude de durcissement par microdureté | 91 |
| V.6.1. Etat vieillis à 100°C | 91 |
| V.6.2. Etat vieillis à 185°C | 92 |
| V.6.3. Etat vieillis à 300°C | 93 |
| V.6.4. Effet du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques | 94 |
| V.6.5. Effet du prévenu sur les propriétés mécaniques | 95 |
| V.7. Etude par diffraction des rayons X | 97 |
| V.8. Etude de la résistivité électrique | 107 |
| V.8.1. Effet du vieillissement sur les propriétés électriques | 107 |
| V.8.2. Effet du double vieillissement sur les propriétés électriques | 108 |
| Conclusion | 110 |
| Annexes | 112 |
| Références | 121 |

Liste des figures

| Figure | | Page |
|---------------------|---|-------------|
| Figure I-1 | <i>Evolution des caractéristiques mécaniques de traction de l'aluminium 1050A lors du recuit de cristallisation à 310°C.</i> | 12 |
| Figure II-1 | <i>Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique ΔG en fonction du rayon r de ce germe.</i> | 19 |
| Figure II-2 | <i>Germination d'un germe β sur un joint de grains.</i> | 20 |
| Figure II-3 | <i>Schématisation des trois types d'interfaces entre précipité et matrice.</i> | 21 |
| Figure II-4 | <i>Image de MET haute résolution obtenue sur une aiguille de β''.</i> | 25 |
| Figure II-5 | <i>Précipité de β'' construit selon le modèle Andersen et al.</i> | 26 |
| Figure II-6 | <i>Précipitation de la phase β' d'un alliage Al-Mg-Si.</i> | 27 |
| Figure II-7 | <i>Précipitation de la phase β d'un alliage Al-Mg-Si et le modèle de sa structure.</i> | 28 |
| Figure II-8 | <i>Diagramme de phases de l'alliage Al-Mg-Si-(Cu) à température ambiante.</i> | 32 |
| Figure II-9 | <i>Projection du diagramme de phases de l'alliage Al-Mg-Si-(Cu) à température ambiante. La ligne verticale représente un rapport Mg/Si=1.</i> | 32 |
| Figure III-1 | <i>Variation isotherme de la fraction volumique f de la phase transformée en fonction du logarithme du temps t.</i> | 33 |
| Figure III-2 | <i>Cinétiques de JMAK: fraction volumique en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposant n.</i> | 37 |
| Figure III-3 | <i>Courbe Température-Temps-Transformation (TTT)</i> | 39 |
| Figure III-4 | <i>Fraction transformée α à une température T donnée.</i> | 40 |
| Figure III-5 | <i>Description de l'analyse de la méthode intégrale isotherme.</i> | 43 |
| Figure IV-1 | <i>Microscope optique de type Olympus BX51M.</i> | 48 |
| Figure IV-2 | <i>Microduromètre de type ZWICK.</i> | 51 |
| Figure IV-3 | <i>Diffractomètre de type Bruker D8 Advance.</i> | 52 |
| Figure IV-4 | <i>Résistivimétrie électrique (quatre points).</i> | 52 |
| Figure V-1 | <i>Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages étudiés à l'état de réception (À l'état brut).</i> | 56 |
| Figure V-2 | <i>Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau.</i> | 57 |
| Figure V-3 | <i>Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau froide puis vieillis 1h à 100°C.</i> | 58 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figure V-4 | <i>Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau froide puis vieillis 1h à 185°C.</i> | 59 |
| Figure V-5 | <i>Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau froide puis vieillis 1h à 300°C.</i> | 60 |
| Figure V-6 | <i>Microstructures obtenues par le MEB des quatre alliages homogénéisés à 530°C pendant 15 min et trempés à l'eau froide puis vieillis 1h à 300°C.</i> | 63 |
| Figure V-7 | <i>Analyse chimique par l'EDX de la particule A dans l'alliage 01 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieillis 1h à 300°C. (a) Image de la particule obtenue par le MEB, (b) Spectre des pics des éléments identifiés de la particule analysée.</i> | 64 |
| Figure V-8 | <i>Analyse chimique par l'EDX de la particule B dans l'alliage 02 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieillis 1h à 300°C. (a) Image de la particule obtenue par le MEB, (b) Spectre des pics des éléments identifiés de la particule analysée.</i> | 64 |
| Figure V-9 | <i>Analyse chimique par l'EDX de la particule C dans l'alliage 03 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieillis 1h à 300°C. (a) Image de la particule obtenue par le MEB, (b) Spectre des pics des éléments identifiés de la particule analysée.</i> | 65 |
| Figure V-10 | <i>Analyse chimique par l'EDX de la particule D dans l'alliage 04 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau puis vieillis 1h à 300°C. (a) Image de la particule obtenue par le MEB, (b) Spectre des pics des éléments identifiés de la particule analysée.</i> | 65 |
| Figure V-11 | <i>Microstructures obtenues par le MET des quatre alliages vieillis à 100°C et trempés à l'eau froide.</i> | 67 |
| Figure V-12 | <i>Microstructures obtenues par le MET des quatre alliages vieillis à 185°C et trempés à l'eau froide.</i> | 68 |
| Figure V-13 | <i>Microstructures obtenues par le MET des quatre alliages vieillis à 300°C et trempés à l'eau froide.</i> | 69 |
| Figure V-14 | <i>Diagramme de phase pseudo-binaire Al-Mg₂Si.</i> | 70 |
| Figure V-15 | <i>Courbe de DSC de l'alliage 01 homogénéisé 15 min à 530°C et trempé à l'eau froide.</i> | 71 |
| Figure V-16 | <i>Courbe de DSC de l'alliage 02 homogénéisé 15 min à 530°C et trempé à l'eau froide.</i> | 72 |
| Figure V-17 | <i>Courbe de DSC de l'alliage 03 homogénéisé 15 min à 530°C et trempé à l'eau froide.</i> | 73 |
| Figure V-18 | <i>Courbe de DSC de l'alliage 04 homogénéisé 15 min à 530°C et trempé à l'eau froide.</i> | 74 |

| | | |
|----------------------|--|----|
| Figure V-19 | <i>Courbes de DSC obtenues par différentes vitesses de chauffage des quatre alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau froide.</i> | 77 |
| Figure V-20 | <i>Variation de la fraction transformée de la formation de la phase β'' en fonction du temps des alliages étudiés.</i> | 78 |
| Figure V-21-a | <i>Droites tracées par la méthode de K-A-S des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution des Zones G.P des alliages 01 et 04.</i> | 80 |
| Figure V-21-b | <i>Droites s tracées par la méthode de K-A-S des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β'' des alliages 01 et 04.</i> | 81 |
| Figure V-21-c | <i>Droites tracées par la méthode de K-A-S des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β' des alliages 01 et 04.</i> | 82 |
| Figure V-21-d | <i>Droites tracées par la méthode de K-A-S des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β des alliages 01 et 04.</i> | 83 |
| Figure V-22-a | <i>Droites tracées par la méthode de Boswell des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution des Zones G.P des alliages 01 et 04.</i> | 86 |
| Figure V-22-b | <i>Droites tracées par la méthode de Boswell des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β'' des alliages 01 et 04.</i> | 87 |
| Figure V-22-c | <i>Droites tracées par la méthode de Boswell des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β' des alliages 01 et 04.</i> | 88 |
| Figure V-22-d | <i>Droites tracées par la méthode de Boswell des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β des alliages 01 et 04.</i> | 89 |
| Figure V-23 | <i>Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à la température 100°C des quatre alliages.</i> | 91 |
| Figure V-24 | <i>Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à la température 185°C des quatre alliages.</i> | 92 |
| Figure V-25 | <i>Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à la température 300°C des quatre alliages.</i> | 93 |
| Figure V-26 | <i>Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à 185°C des alliages étudiés pré-vieillis 30 jours naturellement.</i> | 94 |
| Figure V-27 | <i>Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à 185°C des alliages étudiés pré-vieillis 24h à 70°C et vieillis 30 jours naturellement.</i> | 95 |

| | | |
|----------------------|--|-----|
| Figure V-28-a | <i>Diffractogrammes des rayons X des alliages 01 et 02 à l'état de réception : a-Intensité réelle des spectres de diffraction. b- Grossissement des petites raies de diffraction.</i> | 99 |
| Figure V-28-b | <i>Diffractogrammes des rayons X des alliages 03 et 04 à l'état de réception : a- Intensité réelle des spectres de diffraction. b- Grossissement des petites raies de diffraction.</i> | 100 |
| Figure V-29-a | <i>Diffractogrammes des rayons X des alliages 01 et 02 après l'homogénéisation et la trempe à l'eau froide : a- Intensité réelle des spectres de diffraction. b- Grossissement des petites raies de diffraction.</i> | 101 |
| Figure V-29-b | <i>Diffractogrammes des rayons X des alliages 03 et 04 après l'homogénéisation et la trempe à l'eau froide: a- Intensité réelle des spectres de diffraction. b-Grossissement des petites raies de diffraction.</i> | 102 |
| Figure V-30-a | <i>Diffractogrammes des rayons X des alliages 01 et 02 vieillis 1h à 300°C et trempés à l'eau froide: a- Intensité réelle des spectres de diffraction. b- Grossissement des petites raies de diffraction.</i> | 103 |
| Figure V-30-b | <i>Diffractogrammes des rayons X des alliages 03 et 04 vieillis 1h à 300°C et trempés à l'eau froide: a- Intensité réelle des spectres de diffraction. b- Grossissement des petites raies de diffraction.</i> | 104 |
| Figure V-31-a | <i>Décalage de la raie α (200) vers les grands angles de $2\theta^\circ$ des quatre alliages étudiés.</i> | 105 |
| Figure V-31-b | <i>Décalage de la raie α (220) vers les grands angles de $2\theta^\circ$ des quatre alliages étudiés.</i> | 106 |
| Figure V-32 | <i>Evolution de la résistivité électrique pendant différentes températures de vieillissement en fonction du temps de l'alliage 04.</i> | 107 |
| Figure V-33 | <i>Variation de la résistivité électrique en fonction du temps de l'alliage 04.</i> | 108 |
| Figure V-34 | <i>Variation de la microdureté en fonction du temps de l'alliage 04 vieilli naturellement pendant 48h et 15 jours suivi d'un vieillissement artificiel à 185°C et d'une trempe à l'eau froide.</i> | 109 |

Liste des Tableaux

| Tableau | | page |
|---------------------|---|-------------|
| Tableau I.1 | <i>Production mondiale de l'aluminium (en kilo tonnes) [2].</i> | <i>05</i> |
| Tableau I.2 | <i>Capacité des principaux pays producteurs d'aluminium [2].</i> | <i>06</i> |
| Tableau I.3 | <i>Principales séries d'alliages d'aluminium [2].</i> | <i>07</i> |
| Tableau I.4 | <i>Désignation des états métallurgiques de base [2].</i> | <i>08</i> |
| Tableau IV.1 | <i>Compositions chimiques des alliages étudiés (%.massique).</i> | <i>46</i> |
| Tableau V.1 | <i>Taille moyenne des grains des alliages étudiés vieillis à 100°C pendant 1h.</i> | <i>54</i> |
| Tableau V.2 | <i>Energie d'activation des différents processus de transformation de l'alliage 01 et 04 calculée par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose.</i> | <i>84</i> |
| Tableau V.3 | <i>Energie d'activation des différents processus de transformation de l'alliage 01 et 04 calculée par la méthode de Boswell.</i> | <i>85</i> |
| Tableau V.4 | <i>Energies d'activations des différents processus de transformation obtenues par les deux méthodes des deux alliages 01 et 04.</i> | <i>96</i> |

Introduction

Introduction

L'aluminium ainsi que ses alliages font de plus en plus partie de notre vie quotidienne. Ils jouent un rôle important dans l'industrie et occupent la deuxième place dans la construction de différentes pièces après le fer. En effet, l'aluminium et ses alliages se trouvent dans une grande variété d'applications grâce à leurs bon compromis densité/propriétés mécaniques. En plus de la faible densité, les alliages d'aluminium ont une bonne résistance à la corrosion, à la déformation et à la flexion.

Actuellement, les alliages Al-Mg-Si (série 6xxx) ont un large champ d'applications industrielles. Ils sont utilisés essentiellement dans l'industrie aéronautique, automobile et navale. Ces alliages se prêtent facilement aux traitements thermiques. Cette qualité est due à leur bonne trempabilité, et à leurs basses températures de vieillissement (allant de la température ambiante à 200°C).

Les propriétés mécaniques des alliages Al-Mg-Si peuvent être améliorées par l'ajout des éléments d'addition ou par l'utilisation des traitements thermiques appropriés tels que le traitement thermique de mise en solution, la trempe et le traitement de vieillissement.

Il est bien établi que les propriétés mécaniques des matériaux destinés à l'industrie sont étroitement liées à leurs microstructures. En effet, ces propriétés sont conditionnées par la taille et la distribution des précipités ainsi que la taille des grains.

La compréhension des divers mécanismes des transformations des phases qui gèrent la formation de plusieurs types de précipités constitue un but primordial pour les industriels et les chercheurs en science des matériaux. Ainsi, les méthodes d'élaboration et les traitements thermomécaniques appliqués sont parmi les plus circonspectes dans la pratique de l'ingénieur.

La précipitation qui se produit lors des traitements thermiques d'homogénéisation et de vieillissement est la transformation de phase à l'état solide la plus intéressante. En effet, la précipitation des particules modifie les caractéristiques mécaniques des matériaux de façon significative.

Dans ce cadre, nous avons procédé à une investigation expérimentale de l'influence de la concentration des éléments d'addition sur les propriétés microstructurales et mécaniques et la cinétique de précipitation des alliages Al-Mg-Si.

La séquence de la précipitation dans ces alliages, largement étudiée expérimentalement, est connue et admise comme suit : Solution solide sursaturée → Agrégats de solutés et /ou ZGP → Phase β'' → Phase β' → Phase β (Mg_2Si). Bien que plusieurs travaux furent consacrés aux phénomènes de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si dans différents domaines de température, plusieurs questions restent encore posées. Elles concernent surtout la cinétique, le mécanisme et la séquence de la précipitation ainsi que la forme des particules précipitées.

Notre étude concerne quatre alliages Al-Mg-Si de différents teneurs des éléments d'addition. Nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude de l'effet du cuivre et de l'excès de silicium sur la cinétique de la précipitation et les propriétés mécaniques. Pour cela, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales telles que, la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microdureté Vickers (Hv) et la diffraction des rayons X (DRX).

La présente thèse est organisée comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'aluminium et ses alliages, ainsi qu'aux traitements thermiques appliqués sur les alliages d'aluminium.

Le second chapitre est consacré à un aperçu sur les alliages Al-Mg-Si, généralités sur les phénomènes de la précipitation (la germination, la croissance et la coalescence des précipités), ainsi qu'à une étude bibliographique sur les travaux et les résultats déjà obtenus sur séquence de la précipitation des alliages ternaires Al-Mg-Si et quaternaires Al-Mg-Si-Cu.

Le troisième chapitre est consacré à la cinétique de transformations des phases (transformation isotherme et anisotherme), ainsi qu'aux différentes méthodes usuelles utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques de transformations de phases telles que la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S), la méthode de Boswell et la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall (O-F-W).

Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté les alliages Al-Mg-Si étudiés, les différents traitements thermiques appliqués et la description des méthodes expérimentales utilisées.

Les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques expérimentales et leurs discussions font l'objet du cinquième chapitre.

Enfin, nous terminons par une conclusion présentant les principaux résultats obtenus, ainsi que des indexes et une liste des références bibliographiques.

Chapitre I

Aluminium et ses Alliages

I. Aluminium et ses Alliages

I.1. Aluminium

L'aluminium est le troisième élément le plus abondant juste après le silicium et l'oxygène. C'est le métal le plus utilisé après le fer et l'acier [1] malgré que sa production industrielle n'ait commencée qu'au début du XX^{ème} siècle.

L'aluminium est un métal blanc argenté très malléable, de masse volumique 2,7 g/cm³ et de températures de fusion 660°C.

La séparation de l'aluminium du minerai est un procédé délicat. *La bauxite* est le minerai le plus utilisé pour obtenir de l'alumine, matière intermédiaire nécessaire à la fabrication de l'aluminium. Elle est formée par l'altération rapide des roches granitiques en climat chaud et humide [1].

L'aluminium se prête facilement aux traitements de surface et à toutes les modalités de soudage. Au chauffage, il présente une aptitude au grossissement du grain qui altère la plasticité.

L'aluminium est un très bon conducteur d'électricité et non magnétique. Il résiste bien naturellement à la corrosion atmosphérique grâce à la formation d'une fine couche superficielle d'alumine (Al₂O₃). Celle-ci le protège contre les ravages de l'air, de la température, de l'humidité et des attaques chimiques. L'alumine est un composé très dur. A température ambiante, l'alumine est un mauvais conducteur d'électricité et insoluble dans tous les composés chimiques courants. Elle présente une température de fusion élevée, légèrement supérieure à 2000°C.

Les applications de l'aluminium sont très limitées en raison de sa faible résistance mécanique. On a souvent intérêt à l'utiliser sous forme d'alliages. L'amélioration des caractéristiques mécaniques et électriques par rapport à celles des propriétés de l'aluminium pur est liée au choix des éléments d'additions et des traitements thermomécaniques.

Afin de satisfaire les caractéristiques requises de différents domaines d'applications, de nombreuses nuances ont été développées.

I.2. Histoire de l'aluminium

L'aluminium a connu un développement spectaculaire depuis sa découverte en 1854 par le chimiste français *Sainte-Claire Deville* qui a présenté un petit lingot réalisé par voie chimique à l'Académie des Sciences. Mais le véritable début du développement industriel de l'aluminium et ses alliages s'est produit en 1886 avec l'invention du procédé d'électrolyse de l'aluminium par *Paul Héroult* en France et *Charles Martin Hall* aux Etats-Unis. Parmi les métaux non ferreux, la production de l'aluminium aujourd'hui est la plus importante (tableau I.1). En effet, Il a supplanté l'étain dans les années 1920, le plomb dans les années 1940, le zinc puis le cuivre dans les années 1950.

| Année | Production (kT) |
|-------|-----------------|
| 1900 | 5,7 |
| 1910 | 44 |
| 1930 | 269 |
| 1940 | 780 |
| 1950 | 1500 |
| 1960 | 4500 |
| 1970 | 10000 |
| 1980 | 16700 |
| 1990 | 19400 |
| 2000 | 22000 |
| 2005 | 32500 |
| 2010 | 41400 |

Tableau I.1 - Production mondiale de l'aluminium (en kilo tonnes) [2].

Un tel développement repose bien évidemment sur les propriétés particulières de l'aluminium : *léger, tenace, résistant à la corrosion, conducteur de la chaleur et de l'électricité, décoratif*. Les alliages d'aluminium se prêtent également à *tous les processus de transformation* : laminage, filage, matriçage, moulage... Ceci explique leurs utilisations dans la plupart des grands marchés industriels : transports terrestres, maritimes ou aérospatiaux, emballage, bâtiment, électriques... Pour chacun de ces domaines d'applications, l'aluminium est présent par toute une gamme d'alliages dont les propriétés sont spécialement adaptées aux besoins des utilisateurs.

I.3. Pays producteurs de l'aluminium

Traditionnellement, depuis un siècle, l'élaboration de l'aluminium par électrolyse à partir de l'alumine s'est toujours rapprochée des sources d'énergie électrique les moins chères. Depuis 1980, les nouvelles unités de production sont installées dans des pays détenteurs d'importantes ressources énergétiques d'origine hydraulique ou fossiles. Les principaux producteurs de l'aluminium sont indiqués dans le tableau (I.2).

| Pays | Production (kT) | |
|--------------------|-----------------|--------------|
| | 2002 | 2005 |
| Afrique du Sud | 700 | 850 |
| Egypte | 195 | 240 |
| Mozambique | 270 | 550 |
| Argentine | 270 | 270 |
| Brésil | 1320 | 1500 |
| Canada | 2700 | 2900 |
| Etats Unis | 2700 | 2480 |
| Venezuela | 600 | 620 |
| Bahreïn | 520 | 740 |
| Chine | 4320 | 7800 |
| Dubaï | 540 | 750 |
| Inde | 670 | 940 |
| Indonésie | 160 | 250 |
| Tadjikistan | 310 | 380 |
| Allemagne | 650 | 650 |
| Espagne | 380 | 400 |
| France | 460 | 440 |
| Grèce | 160 | 160 |
| Italie | 190 | 190 |
| Pays Bas | 280 | 330 |
| Royaume Uni | 340 | 370 |
| Iceland | 260 | 270 |
| Norvège | 1040 | 1380 |
| Roumanie | 190 | 240 |
| Russie | 3350 | 3650 |
| Australie | 1840 | 1900 |
| Nouvelle Zélande | 330 | 350 |
| Total Monde | 26000 | 32500 |

Tableau I.2 - Capacité des principaux pays producteurs d'aluminium [2].

L'aluminium liquide est éventuellement allié avec différents éléments d'addition. Plusieurs procédés sont mis en œuvre tels que le laminage, le filage, le forgeage, le matriçage et le moulage pour l'obtention de produits finis.

I.4. Désignation des alliages d'aluminium

La désignation des alliages d'aluminium, conforme à la norme AFNOR NF EN 573 ainsi qu'aux spécifications internationales de l'*Aluminium Association*, est numérique à quatre chiffres dont le premier chiffre indique la famille (ou la série) à laquelle appartient l'aluminium ou l'alliage d'aluminium (tableau I.3) et les chiffres subséquents indiquent la composition (voir l'annexe 02).

| Principaux éléments d'alliage | Série |
|-------------------------------|-------|
| Aucun | 1xxx |
| Cuivre | 2xxx |
| Manganèse | 3xxx |
| Silicium | 4xxx |
| Magnésium | 5xxx |
| Magnésium et silicium | 6xxx |
| Zinc (magnésium et cuivre) | 7xxx |

Tableau I.3 – Principales séries d'alliages d'aluminium [2].

1.5 Principales caractéristiques des alliages d'aluminium

L'aluminium commercial pur possède, à l'état recuit, des propriétés mécaniques faibles qui peuvent toutefois être améliorées considérablement par l'écrouissage, par l'addition d'éléments d'alliage, ou par les traitements thermiques, selon le cas [3]. Il existe différentes catégories d'alliages d'aluminium, dont les alliages corroyés, qui sont mis en forme par déformation à chaud, et les alliages de fonderie.

Parmi les alliages corroyés, on distingue les alliages non-trempants ne pouvant pas subir le durcissement structural, et les alliages trempants à durcissement structural. Dans le premier cas, les propriétés mécaniques de l'aluminium sont améliorées soit par l'addition d'éléments en solution solide, soit par la présence de précipités de secondes phases dispersées, ou soit par l'écrouissage. Dans le cas des alliages trempants, on obtient principalement le durcissement par traitement thermique : mise en solution, trempe et revenu [3]. Il est donc possible d'obtenir divers états d'alliages d'aluminium : recuit, écroui ou trempé et vieilli. On désigne le plus souvent

ces différents états symboliquement en lettres et en chiffres. Ces désignations s'appliquent aussi bien aux alliages de fonderie qu'aux alliages corroyés.

Les états métallurgiques sont conformes à la norme Afnor NF EN 515 qui désigne :

- l'état métallurgique de base par une lettre F, O, H ou T (Tableau I.4)
- Le moyen principal d'obtention par un ou plusieurs chiffres complémentaires.

| | |
|----------|---|
| F | Etat brut de fabrication |
| O | Etat recuit |
| H | Etat écroui et éventuellement restauré ou stabilisé |
| T | Etat durci par traitement thermique |

Tableau I.4- Désignation des états métallurgiques de base [2].

Les états F et O ne comprennent pas de subdivision. Les états H et T comprennent les subdivisions ci- après :

Subdivision de l'état H:

➤ Le premier chiffre indique le moyen principal d'obtention du produit.

H1 : Ecrouissage. **H2** : Ecrouissage + restauration. **H3** : Ecrouissage + stabilisation.

➤ Le second chiffre indique le niveau de dureté du métal.

2 : Etat 1/4 dur, **4** : Etat 1/2 dur, **6** : Etat 3/4 dur. **8** : Etat dur, **9** : Etat extra dur.

Subdivision de l'état T:

T1 : Refroidissement contrôlé après solidification + vieillissement naturel.

T4 : Traitement thermique de mise en solution + vieillissement naturel.

T5 : Refroidissement contrôlé après solidification + vieillissement artificiel.

T6 : Traitement thermique de mise en solution + vieillissement artificiel.

I.5.1. Eléments d'addition dans les alliages d'aluminium

L'aluminium non allié possède en général des propriétés mécaniques faibles souvent insuffisantes pour son utilisation. Pour améliorer ses propriétés, on est conduit à ajouter des éléments qui modifient plus ou moins profondément sa microstructure. Les atomes des éléments d'addition peuvent être en solution solide de substitution. Ils perturbent le réseau qui devient ainsi plus difficile à déformer.

Le durcissement de l'aluminium est ainsi d'autant plus conséquent que le nombre et l'importance de ces perturbations sont plus grands. La nature, la teneur, la répartition

de ces éléments d'addition sont primordiales pour la réalisation des alliages industriels.

1.5.2 Effet des éléments d'addition dans les alliages d'aluminium

➤ Silicium

L'effet le plus remarquable du silicium dans les alliages d'aluminium est l'amélioration des caractéristiques de mise en forme. L'addition du silicium à l'aluminium pur augmente la fluidité, la résistance au craquage à chaud et les caractéristiques de l'écoulement du métal liquide. La composition la plus utilisée dans les alliages d'aluminium de fonderie est celle de la famille Al-Si.

La proportion optimale de silicium est déterminée par la procédure de mise en forme. Pour une procédure nécessitant un taux de refroidissement lent (moule de sable ou de plâtre), une proportion de 5 à 7% est recommandée, 7 à 9% pour un moule permanent et 8 à 12% pour un moulage sous pression. Ces recommandations sont basées sur la relation entre le taux de refroidissement, la fluidité et les effets du pourcentage de la phase de silicium eutectique sur le front de l'écoulement du métal liquide. L'addition de silicium réduit également la densité de l'alliage ainsi que le coefficient de dilatation thermique [3].

➤ Magnésium

Les alliages Al-Mg sont largement utilisés dans des applications qui requièrent une bonne résistance à la corrosion et une combinaison intéressante de résistance et de ductilité. La composition de Mg de ces derniers varie généralement de 4 à 10%. L'instabilité ainsi que les caractéristiques de vieillissement à la température de la pièce de ces alliages font en sorte qu'on doit leur faire subir un traitement thermique

L'addition du magnésium est la base du développement de la résistance mécanique et de la dureté lors des traitements thermiques des alliages Al-Mg-Si. Dans ces alliages, la phase Mg_2Si montre une solubilité limite de 0,7% de Mg. Au-delà de cette limite de solubilité il n'y a aucun avantage de durcissement et il peut même survenir un adoucissement de l'alliage [3].

➤ Cuivre

Les alliages d'aluminium les plus largement utilisés sont ceux contenant de 4 à 10% de Cu. Le Cu améliore sensiblement la résistance et la dureté des alliages après

l'opération de mise en forme et le traitement thermique. Les alliages contenant de 4 à 6% de Cu, sont ceux qui répondent le plus fortement aux traitements thermiques. L'addition de Cu réduit généralement la résistance à la corrosion, la résistance au craquage à chaud et la coulabilité [3].

➤ **Nickel**

Le nickel est habituellement employé avec le cuivre pour améliorer les propriétés mécaniques à température élevée. Ce dernier réduit le coefficient de dilatation thermique des alliages d'aluminium [3].

➤ **Fer**

Le fer améliore la résistance au craquage à chaud et réduit la tendance de l'alliage à se coller ou à se souder aux parois du moule. L'augmentation de la proportion de fer est cependant accompagnée d'une réduction de la ductilité. En effet, le fer réagit pour former plusieurs phases insolubles dans les alliages d'aluminium dont les plus communes sont FeAl_3 , FeMnAl_6 et α (AlFeSi). Ces phases insolubles sont responsables de l'amélioration de la résistance mécanique, plus particulièrement aux températures élevées. Comme le pourcentage des phases insolubles augmente avec l'augmentation de la proportion de fer, les caractéristiques de l'écoulement du métal liquide sont affectées. On doit alors tenir compte de ce facteur lors de la procédure de mise en forme [3]

➤ **Manganèse**

Le manganèse est habituellement considéré très néfaste dans la fonderie. Sa teneur doit être contrôlée afin d'obtenir de très bas niveaux. Toutefois, le rôle primordial du Mn dans ces alliages d'aluminium est de modifier les composés de fer. Un pourcentage élevé en volume de MnAl_6 dans les alliages contenant plus de 0,5% de Mn peut être favorable dans l'équilibre interne de la pièce après la mise en forme [3].

➤ **Zinc**

La seule addition de zinc à l'aluminium n'a aucun effet bénéfique. Cependant, quand il est additionné avec du Cu et/ou du Mg, le Zn donne une microstructure très intéressante après traitement thermique. Dans le cas des alliages Al-Zn-Mg-Cu, le Zn et le Mg contrôlent le processus de vieillissement alors que le Cu a comme effet

d'augmenter le taux de vieillissement en augmentant le degré de supersaturation de la phase CuMgAl_2 [3].

➤ Titane

Le titane est intensivement utilisé pour affiner la structure des alliages d'aluminium de fonderie, souvent il est combiné avec une petite quantité de bore. Il est nécessaire que le Ti soit en excès dans la stœchiométrie du composé TiB_2 pour obtenir un affinement du grain efficace. Le borure de titane forme des sites stables de germination qui interagissent avec les phases de l'affineur de grain (TiAl_3) dans l'aluminium en fusion. Il réduit la tendance au craquage à chaud des alliages d'aluminium [3].

1. 6 Traitements thermiques des alliages d'aluminium :

1. 6. 1 But des traitements thermiques

Les traitements thermiques appliqués aux alliages d'aluminium se proposent de modifier les propriétés du matériau afin de l'adapter à une utilisation précise. Généralement, les traitements thermiques entraînent la variation des différentes caractéristiques telles que : la conductivité électrique, la résistance mécanique, l'aptitude au filage et à l'emboutissage, la résistance à la corrosion, la résistance au fluage... etc.

1. 6. 2 Principaux traitements thermiques :

Généralement les traitements thermiques appliqués aux alliages d'aluminium sont classés en trois principales catégories :

1. 6. 2. 1 Traitements d'homogénéisation :

Les traitements d'homogénéisation consistent à maintenir pendant des temps de maintien à une température assez élevée les produits à l'état brut ou après déformation, pour en faciliter leurs transformations ultérieures (filage, laminage, usinage...etc.). Ils peuvent aussi minimiser les gradients de composition obtenus durant la solidification.

Les traitements d'homogénéisation sont fonction de la durée et la température des traitements thermiques qui dépendent généralement de la massivité de pièces, de la composition des alliages et de l'importance des ségrégations. Les domaines des

températures d'homogénéisation s'étendent le plus souvent de 450°C à 500°C pour l'aluminium et de 450°C à 590°C pour les alliages d'aluminium [3].

I. 6. 2. 2 Traitements d'adoucissement :

Les traitements d'adoucissement (restauration) doivent être réalisés dans des *conditions précises* de température et de durée. Ces deux derniers facteurs sont étroitement liés et permettent d'obtenir une grande variété de caractéristiques.

Les courbes d'adoucissement s'obtiennent en mesurant les variations de dureté en fonction du temps de maintien à une température constante. Les courbes isothermes d'adoucissement présentent généralement trois parties distinctes (figure I.1).

- La première partie d'autant plus courte que la température est élevée correspond à la restauration, c'est-à-dire au réarrangement des dislocations dans les alliages.
- La deuxième partie, de pente nettement plus forte correspond à la recristallisation partielle caractérisée par l'apparition d'orientations différentes.
- La troisième partie, de pente sensiblement nulle, correspond à la croissance rapide des atomes.

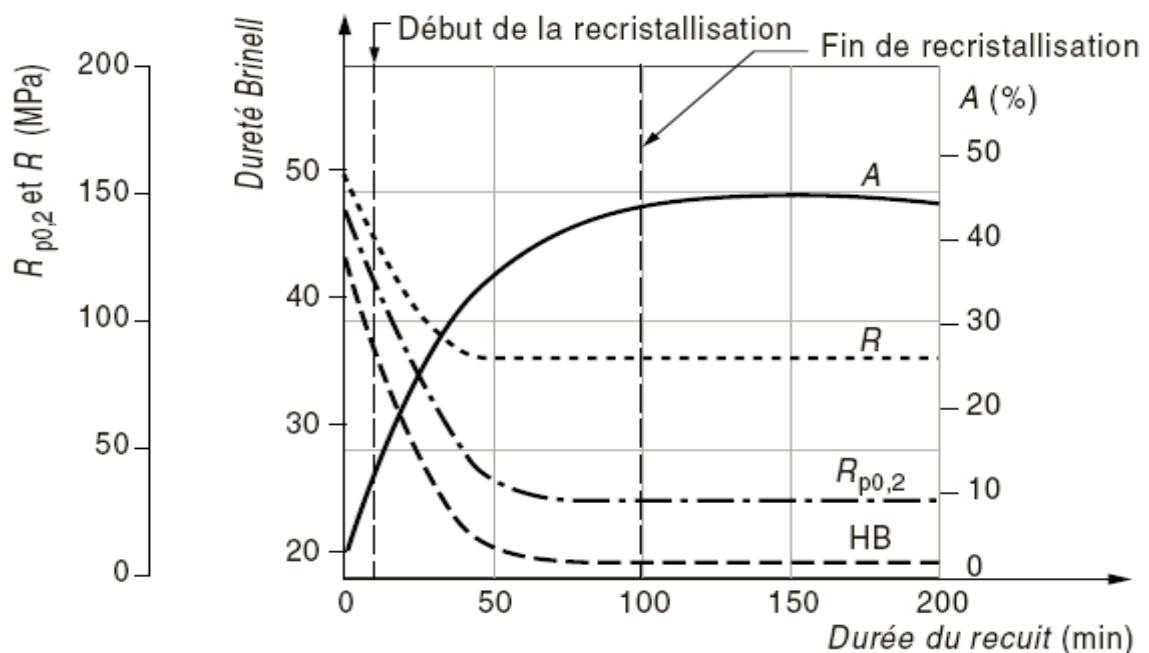


Figure I-1 - Evolution des caractéristiques mécaniques de traction de l'aluminium 1050A lors du recuit de cristallisation à 310°C [4].

I.6.2.3 Traitements thermiques de durcissement structural :

Le durcissement structural a une importance primordiale dans la métallurgie des alliages d'aluminium car c'est le processus par excellence qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques.

Ce type de traitement, spécifique aux alliages à durcissement structural comprend la mise en solution, la trempe et le durcissement ou maturation.

➤ Mise en solution

Le traitement de mise en solution consiste en un maintien à une température suffisamment élevée ne dépassant pas la température de fusion de l'aluminium et ses alliages.

Il a pour but de solubiliser les éléments durcissants précipités au cours des transformations antérieures ou au cours d'un refroidissement ayant suivi la solidification. La mise en solution s'effectue à la température la plus haute possible pour augmenter à la fois la solubilité et la vitesse de diffusion des éléments. En aucun cas, la température de mise en solution ne doit conduire à une fusion locale de l'alliage, principalement aux joints de grains en cas de ségrégations importantes.

➤ Trempe

La trempe a pour but de conserver, dans l'état sursaturé à la température ambiante, la solution formée à haute température. Ce résultat est obtenu par un refroidissement à une vitesse supérieure à la vitesse critique de trempe afin d'éviter toute décomposition de la solution solide. La vitesse critique de trempe varie d'un alliage à l'autre et elle dépend de la vitesse de diffusion des éléments.

Certains alliages sont autotremnants, c'est à dire que la solution solide sursaturée est conservée par un simple refroidissement à l'air. D'autres alliages ont des vitesses critiques de trempe élevées. Même lorsqu'ils sont sous forme de tôles minces, ils doivent être trempés à l'eau pour empêcher la décomposition de la solution solide sursaturée.

➤ Vieillissement

Après le traitement de mise en solution et la trempe, le durcissement par précipitation des alliages d'aluminium survient par un vieillissement naturel (maintien à la température ambiante pendant quelques jours après la trempe) ou par

un vieillissement artificiel (maintien à une température supérieure à la température ambiante pendant une durée suffisante).

Le but principal des traitements de vieillissement est de modifier les propriétés mécaniques des alliages après trempe. Ces propriétés mécaniques sont convenables pour plusieurs applications [2].

La solution sursaturée en éléments alliés, due à la trempe, tend à retourner vers l'état d'équilibre en passant par des états intermédiaires où se forment en séquence des précipités constitués d'agglomérats d'atomes, notamment des zones de Guinier-Preston (zones GP), suivis de précipités intermédiaires métastables et finalement des précipités d'équilibre. Le retour vers l'équilibre des précipités se fait d'autant plus vite que la température de vieillissement est élevée. Les meilleures propriétés mécaniques des alliages sont obtenues lorsque la solution solide contient des zones GP et des précipités métastables des états intermédiaires.

Chapitre II

Précipitation dans les Alliages Al-Mg-Si

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

Le but de ce deuxième chapitre est de donner une introduction sur les alliages Al-Mg-Si et les séquences de précipitation dans les alliages ternaires Al-Mg-Si et quaternaires Al-Mg-Si-(Cu).

II.1. Alliages Al-Mg-Si

Les alliages Al-Mg-Si (série 6xxx) sont les plus fréquemment utilisés comme des alliages structuraux à contrainte moyenne. Ils présentent des avantages cumulés d'une bonne soudabilité et d'une résistance à la corrosion, notamment à la corrosion sous contraintes. Ces alliages sont utilisés surtout dans les industries automobile et aéronautique [6, 7].

Les alliages Al-Mg-Si font partie de la famille des alliages à durcissement structural qui peuvent être durcis par précipitation de plusieurs phases métastables. La compréhension et le contrôle du processus de précipitation durant le chauffage du matériau sont très importants pour l'acquisition des propriétés mécaniques et thermodynamiques optimales recherchées. Même si la séquence de précipitation a été extensivement étudiée, il reste néanmoins beaucoup de zones d'incompréhension sur la nature de la structure et sur la composition des phases présentes lors de la décomposition de la solution solide sursaturée.

Le durcissement structural des alliages d'aluminium de la série 6xxx est dû principalement à la formation du composé Mg_2Si [8]. L'excès de silicium améliore les propriétés mécaniques au détriment de la résistance à la corrosion. Certains alliages comportent en outre des additions de manganèse et de chrome. Ces éléments ont pour effet d'affiner la taille des grains et d'augmenter leur résistance mécanique et leur ténacité. L'addition de cuivre améliore également les propriétés mécaniques de ces alliages, mais on limite sa teneur massique à 0,5 % car il diminue leur résistance à la corrosion [7].

Les alliages Al-Mg-Si possèdent des propriétés mécaniques moyennes par rapport aux autres alliages d'aluminium à durcissement structural. Par contre, ils ont une excellente aptitude à la mise en forme à chaud et une bonne soudabilité. Par ailleurs, leur comportement à basses températures est acceptable, mais leur résistance à chaud est limitée à 150°C [8]. Ils font preuve d'une excellente résistance à la corrosion atmosphérique, tout en étant insensibles à la corrosion sous tension.

Ce type d'alliages est essentiellement utilisé comme profils de structure (ridelles de camions, pylônes, panneaux de signalisation routière...etc.). Il est aussi utilisé dans la fabrication des câbles aériens pour les lignes de transport et de distribution d'électricité, et dans la carrosserie automobile [6].

La structure des phases métastables qui précipitent dans les alliages Al-Mg-Si est largement décrite dans la littérature, mais les mécanismes de précipitation à l'échelle atomique restent toujours à développer.

II.2. Généralités sur les processus de précipitation

Tout système hors d'équilibre minimise son énergie par un réarrangement atomique qui s'effectue par diffusion des atomes et des défauts de structure pour atteindre un état d'équilibre stable ou métastable. L'apparition de la nouvelle phase au sein d'une matrice sursaturée commence par des fluctuations dans l'arrangement atomique (*étape dite de pré-précipitation*) ou il y a regroupement des atomes de mêmes espèces en clusters appelés zones de *Guinier et Preston (Z.G.P)*. L'évolution de ces clusters donne naissance à des embryons de la nouvelle phase instable appelés souvent zones *G.P.2*, qui peuvent disparaître ou se développer suite à un traitement de vieillissement. Ces germes (*G.P.2*) peuvent croître jusqu'à l'état d'équilibre et donner ainsi lieu à la formation directe de la phase d'équilibre ou bien passer d'abord par un état intermédiaire instable dont l'évolution peut conduire à la phase d'équilibre suivant les conditions de vieillissement [9].

Il existe deux types de précipitations : la précipitation discontinue et la précipitation continue.

- **Précipitation discontinue :**

On dit que la précipitation est discontinue lorsque, pendant la transformation de phase, le cristal est divisé en deux régions : l'une où la transformation est complète et l'autre où la solution solide est encore sursaturée. Elle nécessite donc la germination et croissance de cellules constituées de produits biphasés (lamelles de la seconde phase noyées dans la matrice d'équilibre). Partant de la solution solide α , on obtient donc un mélange d'une solution solide α' réorientée ou non par rapport à la phase mère et appauvrie, et d'une phase nouvelle β dispersée dans α . Au cours du vieillissement, le paramètre du réseau varie d'une façon discontinue.

- **Précipitation continue :**

La précipitation continue est une transformation pendant laquelle la concentration en soluté de la phase mère diminue continûment jusqu'à sa valeur d'équilibre. Cette précipitation conduit donc, au moins dans un premier temps, à l'obtention d'un certain nombre de précipités isolés qui grossissent par le drainage des atomes de soluté. Cependant, dans des conditions thermiques données, ces précipités n'ont pas tous la même probabilité d'apparition. Les relations cristallographiques entre la phase mère et le produit de la précipitation déterminent l'énergie associée à l'interface α/β et l'énergie élastique emmagasinée dans la matrice et dans l'embryon. Au cours de la décomposition de la solution solide sursaturée, le paramètre du réseau varie alors de façon continue.

II.2.1. Germination

II.2.1.1. Germination Homogène

Une transformation homogène est caractérisée par le passage graduel de l'alliage par une série d'états intermédiaires entre l'état initial et l'état final. La germination homogène apparaît complètement au hasard à travers tout l'alliage [9].

Aux températures où la mobilité atomique est appréciable, des réarrangements locaux des diverses espèces d'atomes se produisent continuellement. Le modèle le plus simple suppose que les germes produits présentent la même structure et la même composition que la phase d'équilibre [10, 11]. Ces hypothèses laissent la forme et la taille de l'embryon comme seuls paramètres. Le bilan de variation d'enthalpie peut s'exprimer comme suit :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_d \dots\dots\dots (1)$$

Où: ΔG_v : la variation d'enthalpie libre volumique.

ΔG_s : la variation d'enthalpie libre superficielle.

ΔG_d : la variation d'enthalpie de déformation.

Le terme ΔG_d est négligeable en première approximation vu sa faible contribution au premier stade de la germination (germe de très petite dimension).

Les deux autres termes de variations d'enthalpie libres sont étroitement liés aux dimensions du germe. Dans le cas d'un grand germe sphérique on a :

$$\Delta G_v = \frac{4}{3}\pi r^3 (G_\alpha - G_\beta) \dots\dots\dots(2)$$

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \delta \dots\dots\dots(3)$$

Où G_β et G_α sont les enthalpies libres spécifiques des phases β et α respectivement et δ l'enthalpie libre superficielle spécifique à l'interface α/β .

La variation totale de l'enthalpie libre sera alors :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 (G_\alpha - G_\beta) + 4\pi r^2 \delta \dots\dots\dots(4)$$

Elle englobe deux termes, l'un négatif ΔG_v et l'autre positif ΔG_s . Une valeur critique r_c du rayon du germe est déterminée par la condition :

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 4\pi r^2 (G_\alpha - G_\beta) + 8\pi r \delta = 0 \dots\dots\dots(5)$$

d'où
$$r_c = -\frac{2\delta}{(G_\alpha - G_\beta)} \dots\dots\dots(6)$$

Si $r < r_c$ alors $\frac{d(\Delta G)}{dr} > 0$. Ceci signifie que pour tout germe de rayon inférieur au rayon critique, une augmentation du rayon doit entraîner un accroissement de l'enthalpie libre de l'alliage, ce qui est impossible.

Au contraire, pour $r > r_c$, on a $\frac{d(\Delta G)}{dr} < 0$, ce qui signifie que toute croissance du germe de rayon supérieur à r_c entraîne une diminution de l'enthalpie libre de l'alliage, c'est à dire un accroissement de la stabilité (*figure II.1*) [12].

En résumé, la théorie de la germination et de la croissance tient compte du fait qu'une barrière d'énergie doit être franchie afin que les embryons puissent se stabiliser. Cette barrière d'énergie résulte du compromis existant entre une énergie de volume qui stimule la germination et l'énergie de création de l'interface qui retarde celle-ci.

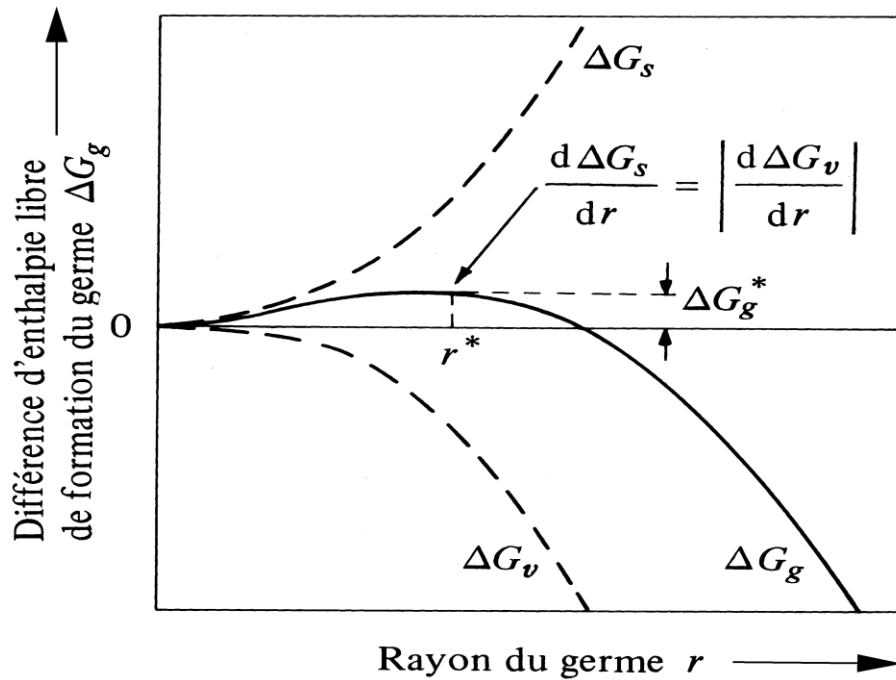


Figure II.1: Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique ΔG en fonction du rayon r de ce germe [12]

II.2.1.2. Germination Hétérogène

Une transformation hétérogène implique la présence de deux régions distinctes dont l'une est transformée et l'autre non. En effet, la germination s'opère de préférence sur les hétérogénéités de la phase mère qui abaissent l'enthalpie libre de formation du germe en réduisant soit l'énergie superficielle, soit l'énergie de déformation, soit les deux. Les hétérogénéités peuvent être des dislocations, des surfaces d'impuretés ou des joints de grains.

Dans le cas d'un joint de grain, une étude a montré que l'enthalpie libre de formation d'un germe sur un joint de grain, ΔG_j est reliée à celle de la formation d'un germe sphérique de même rayon dans la matrice ΔG_m par la relation [13] :

$$\Delta G_j = \Delta G_m (2 - 3 \cos \theta + \cos 3\theta) \dots\dots\dots(7)$$

Où θ est l'angle d'équilibre de tensions (figure II.2) [12].

Les deux germes sont donc critiques pour une même valeur du rayon, mais l'enthalpie libre du germe critique est beaucoup plus faible dans le joint de grain que dans la matrice. Cette différence entre les enthalpies libres de formation des embryons fait que la germination hétérogène démarre bien avant que la germination homogène ne commence.

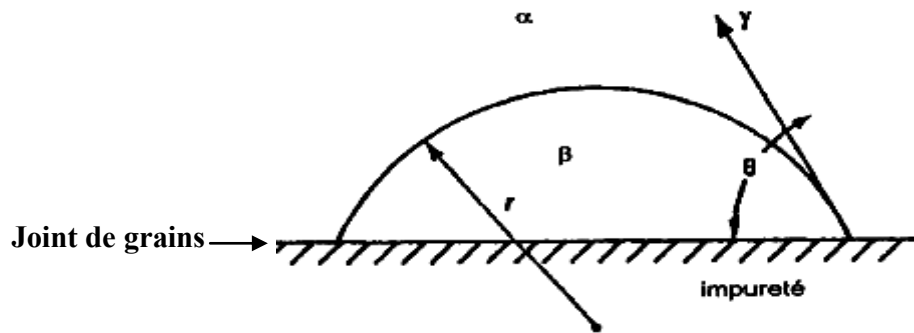


Figure II.2: Germination d'un germe β sur un joint de grains [12].

II.2.2. Croissance des précipités

La différence entre le réseau cristallin de la matrice et celui du précipité va provoquer d'une part, un changement de volume qui a pour conséquence une déformation élastique dans l'une ou l'autre des deux phases, et d'autre part l'apparition d'une surface entre le précipité et la matrice, de sorte que la différence entre les énergies de liaison atomique dans deux milieux en cet endroit donne ce qu'on appelle l'énergie d'interface. Ces deux termes énergétiques jouent un rôle important sur le type d'interface séparant le germe de la phase mère, et sur la forme du précipité.

Les interfaces existantes entre la phase mère et le précipité ont été classées en trois types (*figure II.3*) [14].

- **Interface cohérente** : une interface entre deux cristaux est parfaitement cohérente lorsque le plan d'atomes constituant l'interface, est commun aux deux phases (*figure II.3a*). Puisque la précipitation est contrôlée par un processus de diffusion qui consiste essentiellement en un simple échange d'atomes, les premières ségrégations d'atomes de soluté doivent être complètement cohérentes avec la matrice.
- **Interface semi cohérente** : lorsque le germe atteint une dimension critique au delà de laquelle l'énergie de déformation devient plus importante que l'énergie interfaciale, un réseau de dislocations s'introduit progressivement et fait ainsi perdre la continuité du réseau dans certains endroits de l'interface qui deviennent à ce moment-là semi-cohérents (*figure II.3b*).
- **Interface incohérente** : au cours de la croissance du précipité les dislocations appelées dislocations d'accommodation continuent leur introduction progressive jusqu'à la perte totale de la continuité du réseau au niveau de l'interface. Il se produit

donc un changement brusque d'une structure à l'autre au niveau de cette interface (figure II.3c).

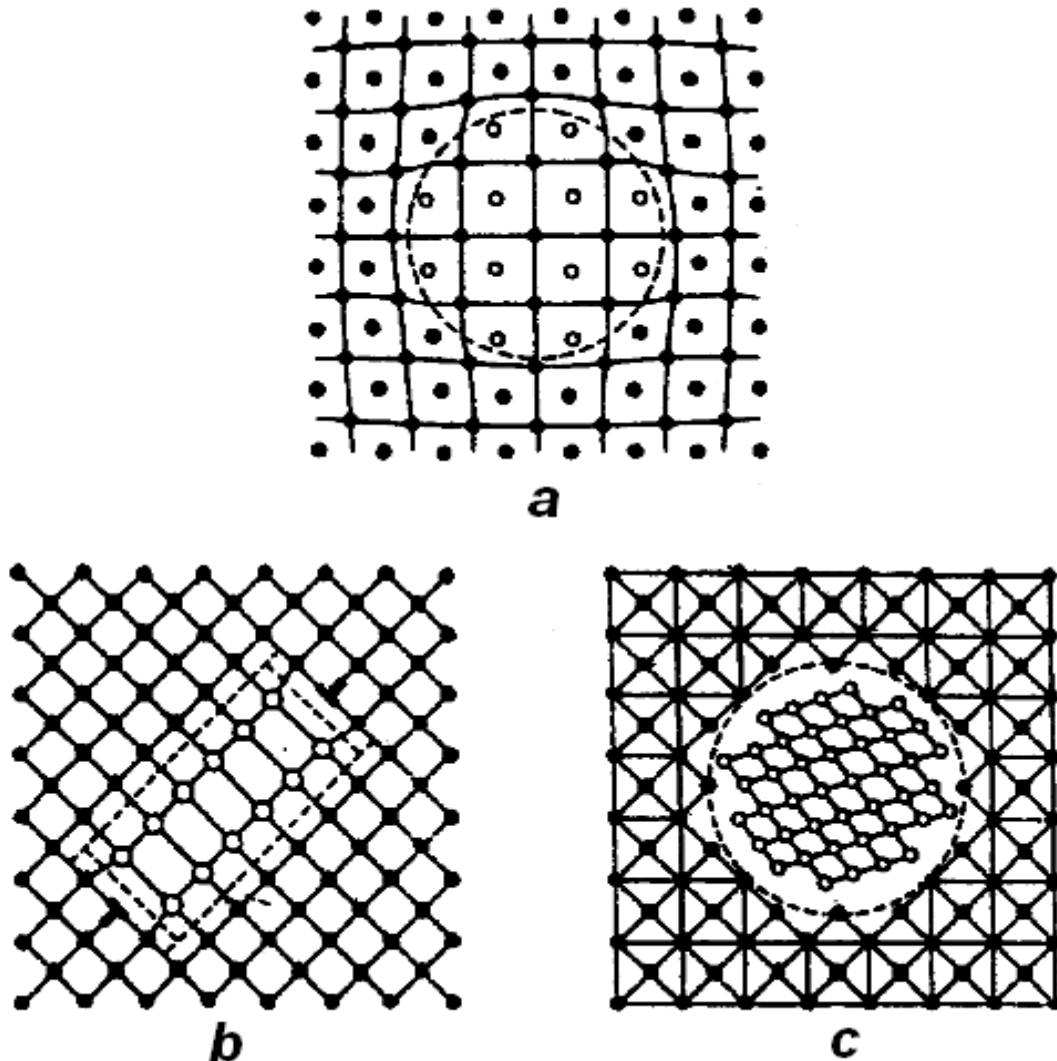


Figure II.3: Schématisation des trois types d'interfaces existantes entre précipité et matrice.

a- Interface cohérente, b- Interface semi cohérente

c- Interface incohérente

II.2.3 Coalescence des précipites

Lorsqu'un système contenant une phase dispersée est maintenu à une température relativement élevée, le nombre de particules de la phase dispersée décroît tandis que la taille moyenne des particules augmente. Pendant cette coalescence, les grosses particules croissent aux dépens des plus petites [14]. La force motrice de ce changement est la tendance du système à réduire son énergie libre globale en diminuant la surface totale des interfaces. Le processus requiert la diffusion des atomes de soluté des régions voisines des petites particules vers les régions

entourant les grosses, ce qui implique que la concentration de ce soluté dans la solution en équilibre avec un précipité est plus grande pour une petite particule de précipité que pour une grosse particule. Puisque la proportion des atomes localisés à l'interface augmente lorsque la taille décroît, il s'en suit que l'énergie libre par atome du précipité est plus grande pour les petites particules.

Dans un système contenant des particules de diverses tailles, des gradients de concentration existent dans la matrice, ce qui produit la diffusion du soluté des régions entourant les petites particules vers celles adjacentes aux grosses. La coalescence est généralement accompagnée d'une diminution de la résistance mécanique de l'alliage [15].

II.3. Décomposition et précipitation dans les alliages Al-Mg-Si

Les premières études de la précipitation dans les alliages d'aluminium Al-Mg-Si ont été faites sur des alliages d'aluminium industriels par l'utilisation de diffraction de rayons X (*DRX*). Bien que *Guinier et al.* [16] n'aient pu observer la présence de clusters de solutés dans la matrice après vieillissement naturel, notamment à cause des facteurs de diffusion extrêmement proches entre les trois éléments, le durcissement mesuré lors du vieillissement naturel a été interprété par analogie avec d'autres alliages d'aluminium comme le fait de la présence de clusters de solutés cohérents avec la matrice. Ces zones sont appelées zones de *Guinier-Preston* (zones GP).

Après revenu, *Guinier-Preston* [16] ont commencé à déceler la présence de zones GP sur les diffractogrammes. Les intensités diffuses observées perpendiculairement aux directions $[001]_{\text{Al}}$ ont été interprétées comme provenant de clusters allongés dans les directions $\langle 001 \rangle_{\text{Al}}$. Les traînées diffuses se fractionnent durant le traitement de revenu, signe d'une mise en ordre interne de ces zones GP.

Plusieurs auteurs ont travaillé sur les alliages Al-Mg-Si à l'aide de *DRX* et ont pu montrer l'évolution de ces zones GP et l'effet de différentes températures de revenu [17-20]. *Lutts* [21] suggère par ailleurs que les zones GP sont probablement constituées d'un nombre significatif de lacunes. Décidément, un changement de structure a été démontré entre les zones GP sous forme d'aiguilles β'' et la phase β' [21].

La séquence de précipitation et l'analyse des précipités ont été l'objet de beaucoup d'études. Les principales réactions de précipitation qui se produisent dans les alliages Al-Mg-Si peuvent être récapitulées comme suit :

Solution solide sursaturée → *Clusters de solutés et/ou zones GP* → β'' (aiguilles) → β' (bâtonnets) → β (Mg_2Si) (plaquettes) et/ou des particules de Si.

Dans la partie ci-après, on se propose de décrire les principales caractéristiques des phases de cette séquence.

II.3.1. Clusters de solutés

Les clusters de solutés ont une taille comprise entre 1 et 5 nm de diamètre. L'observation en MET conventionnelle d'objets de cette taille est rendue presque impossible par les valeurs très proches des facteurs de diffusion électroniques de l'aluminium, du magnésium et du silicium. A ce stade, ces clusters d'atomes sont plus ou moins sphériques [22]. Ces clusters contiennent en majorité des atomes d'aluminium. Ils représentent une zone limitée spatialement dans laquelle la concentration en solutés est supérieure à la concentration moyenne de l'alliage.

Récemment des études en sonde atomique ont été menées par différents auteurs [23-25]. Cette technique de caractérisation paraît la mieux adaptée à l'étude des clusters. Vu la petite taille de ces clusters et le rendement de détection proche de 50% de la sonde atomique, la prudence dans l'interprétation des données est nécessaire. En effet, des fluctuations statistiques de concentrations peuvent donner lieu à l'observation d'objets de même nature que ceux recherchés.

Edwards et al. [23] ont détecté à la fois des clusters de Mg, des clusters de Si et des co-clusters contenant du Mg et du Si après l'apparition d'un large pic à basse température dans des courbes de DSC. Leur analyse après différents temps de traitement isotherme à 70°C semble en revanche plus fiable puisqu'elle est basée sur des analyses statistiques globales. Ils ont observé pour de très courts traitements thermiques à 70°C des clusters indépendants de Mg et de Si. Ils ont aussi observé une corrélation entre Mg et Si pour des traitements plus poussés. Ils ont déduit que des clusters indépendants se forment pendant que le Mg est absorbé par les clusters de Si pour former des co-clusters. Comme, le large pic de DSC observé dans les alliages Al-Mg-Si n'apparaît pas dans les alliages Al-Si, les auteurs ont déduit que les premiers

clusters de Si se forment pendant la trempe et que la formation de cluster de Mg est responsable de l'apparition du pic de DSC.

Les auteurs [24, 25], au contraire, affirment que leurs profils de concentration ne laissent apparaître que des clusters de Mg dans l'état brut de trempe. Ils suggèrent qu'une maturation à la température ambiante et/ou un pré-revenu à la température inférieure à 100°C verraient la formation de cluster de Si, puis de co-clusters Mg-Si. Ils ont affirmé que les co-clusters formés pendant le pré-revenu servent très probablement de sites de germination préférentielle très finement répartis pour la phase β'' qui leur fait suite dans la séquence de précipitation.

Plus récemment encore, *Vaumousse et al.* [26, 27] sont parvenus à la même conclusion à l'aide d'un HRTEM. Ils affirment qu'un alliage brut contient déjà des clusters de solutés, mais ne précisent pas s'il s'agit de clusters ou de co-clusters. Leur méthode incluant le choix d'un nombre d'atomes minimal pour la définition d'un cluster, l'efficacité de détection d'un cluster paraît cependant limitée. Comme fait que ces clusters d'atomes sont difficiles à observer expérimentalement, *Murayama et Hono* [25] ont suggéré l'appellation de zones GP tous les clusters qui provoquent un contraste par l'observation au MET.

II.3.2. Précipitation de la phase β''

La microstructure observée au pic de dureté dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) à faible teneur en cuivre est liée à la présence de la phase β'' [28-33]. Cette phase a longtemps été considérée dans la littérature comme une *zone GP-II* car elle donne lieu dans un cliché de diffraction électronique à des traînées diffuses perpendiculaires aux directions $[001]^*_{Al}$. Ces traînées étaient interprétées de la même façon que pour les zones GP des alliages Al-Cu comme étant la trace de zones iso-structurales très fines. L'évolution de ces intensités diffuses avec le revenu, notamment leur fractionnement, a été un indice indiquant que ces objets pourraient avoir une structure propre. L'emplacement de ces traînées diffuses montre cependant qu'au moins un des paramètres de maille est égal à un multiple du paramètre de maille de l'aluminium ($a=4,05\text{\AA}$). De nombreuses études ont proposé des structures cristallines plus ou moins concordantes [34-36].

L'apparition du MET haute résolution (HRTEM) a apporté des clichés montrant les colonnes atomiques au cœur de ces précipités (*figure II-4*). La transformée de *Fourier*

permet d'affiner la mesure des paramètres de maille et la modélisation des images de haute résolution apporte des informations plus précises sur le motif. La littérature s'accorde à présent autour d'une structure monoclinique à base centrée [37-42].

L'étude apportée par *Andersen* [41] concernant l'extraction du motif complet des précipités et a pu résoudre entièrement la structure de la phase β'' : une cellule élémentaire contenant deux fois le motif Mg_5Si_6 pour une structure $C2/m$, à base centrée, et de paramètres de maille : $a = 1,516nm$, $b = 0,405nm$, $c = 0,674nm$, $\beta=105,3^\circ$

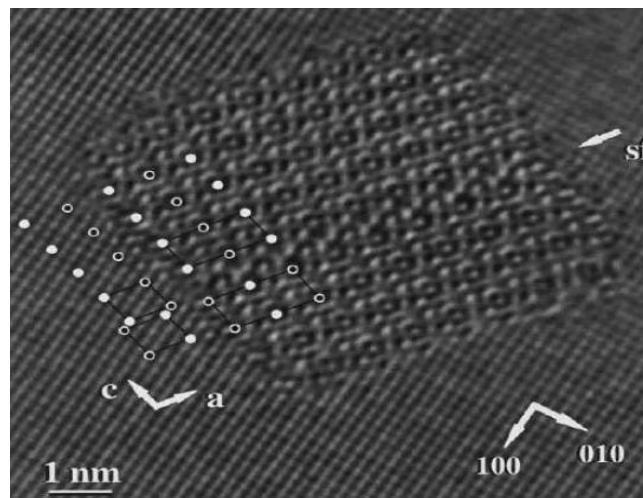


Figure II-4 - Image de MET haute résolution obtenue sur une aiguille de β'' [41].

Le rapport Mg/Si des précipités déterminé par *Andersen* est de 5/6, tout en supposant que les précipités ne contiennent pas d'aluminium. L'argument principal de l'exclusion des atomes d'aluminium est la distance interatomique calculée dans la structure difficilement acceptable pour des atomes d'aluminium. 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, *Marioara et al.* [43, 44] ont abouti à un rapport Mg/Si inférieur à la valeur théorique supposée de 5/6, mais qui tendrait vers cette valeur au cours du revenu.

Ces études fournissent le premier point de comparaison possible entre les deux seules techniques pouvant observer directement ces précipités, à savoir le MET et la sonde atomique. Les informations chimiques de la sonde atomique et structurales du MET avaient jusqu'à présent uniquement pu être utilisées de manière complémentaire [45]. Un résultat particulièrement marquant ressortant de toutes les études de ces précipités en sonde atomique est que le rapport Mg/Si des précipités est inférieur à 2 qui est le rapport stœchiométrique correspondant à la phase stable

Mg₂Si [22-25, 46]. Ces rapports sont mesurés entre 1 et 1,7 et semblent dépendre fortement de la composition nominale de l'alliage. Des analyses par EDX [42, 47-49] donnent des résultats similaires sur le rapport Mg/Si. Si l'écart à la stœchiométrie de la phase stable est depuis longtemps admis, et bien que le travail du groupe d'*Andersen* [41] soit très bien accueilli des différents auteurs, il semble très étonnant que les stœchiométries expérimentales obtenues pour les phases β'' soient si éloignées de la stœchiométrie théorique ($5/6=0,833$), surtout en admettant que les valeurs obtenues sont supposées tendre vers cette valeur par les valeurs inférieures.

Les dimensions des précipités observés sont peut être responsables de ces écarts. En effet, la microstructure au pic de dureté implique des précipités dont les dimensions sont de l'ordre de 2 nm [30, 47, 50] ce qui implique que la maille prédite par *Andersen* [41] pourrait ne pas être complétée entièrement. Il est intéressant de noter qu'un précipité construit sur le modèle présenté dans [41] et de dimensions 2x3 nm² en section, quoique de morphologie similaire à celle des précipités observés au pic de dureté, ce précipité n'aura pas la stœchiométrie théorique de 5/6, mais au contraire, verra sa composition varier suivant l'origine de la maille choisie, *figure II-5*.

La phase β'' précipite sous forme d'aiguilles mesurant entre 1 et 5 nm de diamètre et entre 10 et 50 nm de longueur. La morphologie en lattes a également été suggérée par [26, 37], mais elle semble provenir d'une autre phase en présence dans les alliages s'écartant de la stœchiométrie du pseudo-binaire Al-(Mg₂Si).

La forte contribution de la phase β'' au durcissement structural s'explique par sa cohérence avec la matrice qui provoque un champ de contrainte important. Celui-ci rend difficile le mouvement des dislocations [51, 52].

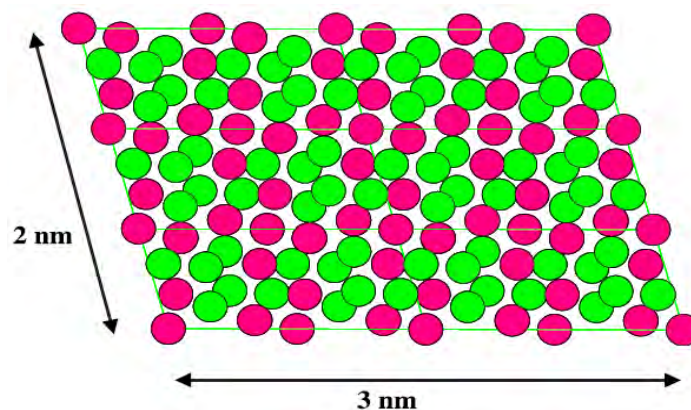
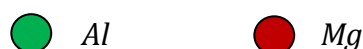


Figure II-5: Précipité de β'' construit selon le modèle Andersen et al. [41].



II.3.3. Précipitation de la phase β'

La phase β' précipite sous forme de bâtonnets mesurant entre 5 et 15 nm de diamètre. Leur structure a été bien déterminée en diffraction électronique par plusieurs auteurs [21, 34, 53-55], (figure II.6). Il s'agit d'une maille hexagonale de paramètres : $a = 0,705\text{nm}$, $c = 0,405\text{nm}$.

Les bâtonnets β' sont cohérents avec la matrice d'aluminium le long de leur grand axe. La composition de cette phase est également controversée, bien qu'il ressorte des diverses études que le rapport Mg/Si soit également inférieur à 2. Les rapports Mg/Si trouvés dans la littérature sont essentiellement identiques à ceux mesurés pour la phase β'' (entre 1 et 1,7 selon les alliages) [34, 46, 53]. Une étude récente propose la stœchiométrie $\text{Mg}_{18}\text{Si}_{10}$ [54]. De récents travaux par HRTEM ont montré que cette phase pouvait coexister avec β'' dans un même précipité [54, 55].

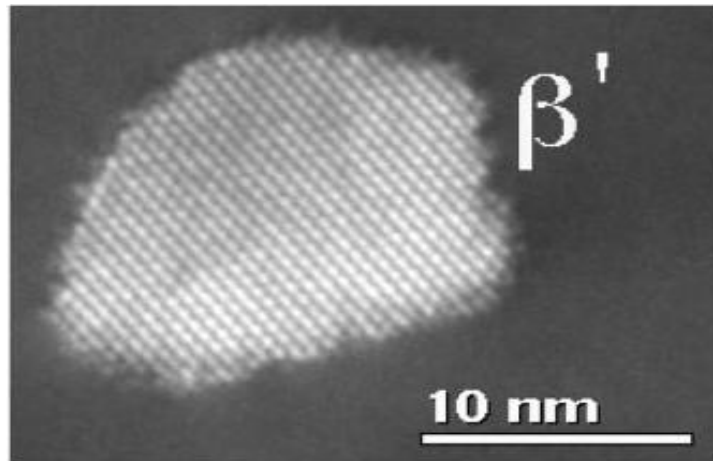


Figure II-6: Précipitation de la phase β' d'un alliage Al-Mg-Si [55].

II.3.4. Précipitation de la phase d'équilibre β - Mg_2Si

La phase stable β - Mg_2Si est la phase la plus connue, figure II.7. Elle précipite sous forme de plaquettes carrées d'épaisseur proche de la dizaine de nm et de quelques centaines de nm de côté. Sa structure est cubique à faces centrées ordonnée comme CaF_2 . Elle ne contient pas d'aluminium. Son paramètre de maille est : $a = 0,639\text{nm}$.

La phase β - Mg_2Si est incohérente avec la matrice, mais conserve toutefois des relations d'orientation : $(001)_\beta // (001)_{\text{Al}}$ et $[110]_\beta // [100]_{\text{Al}}$.

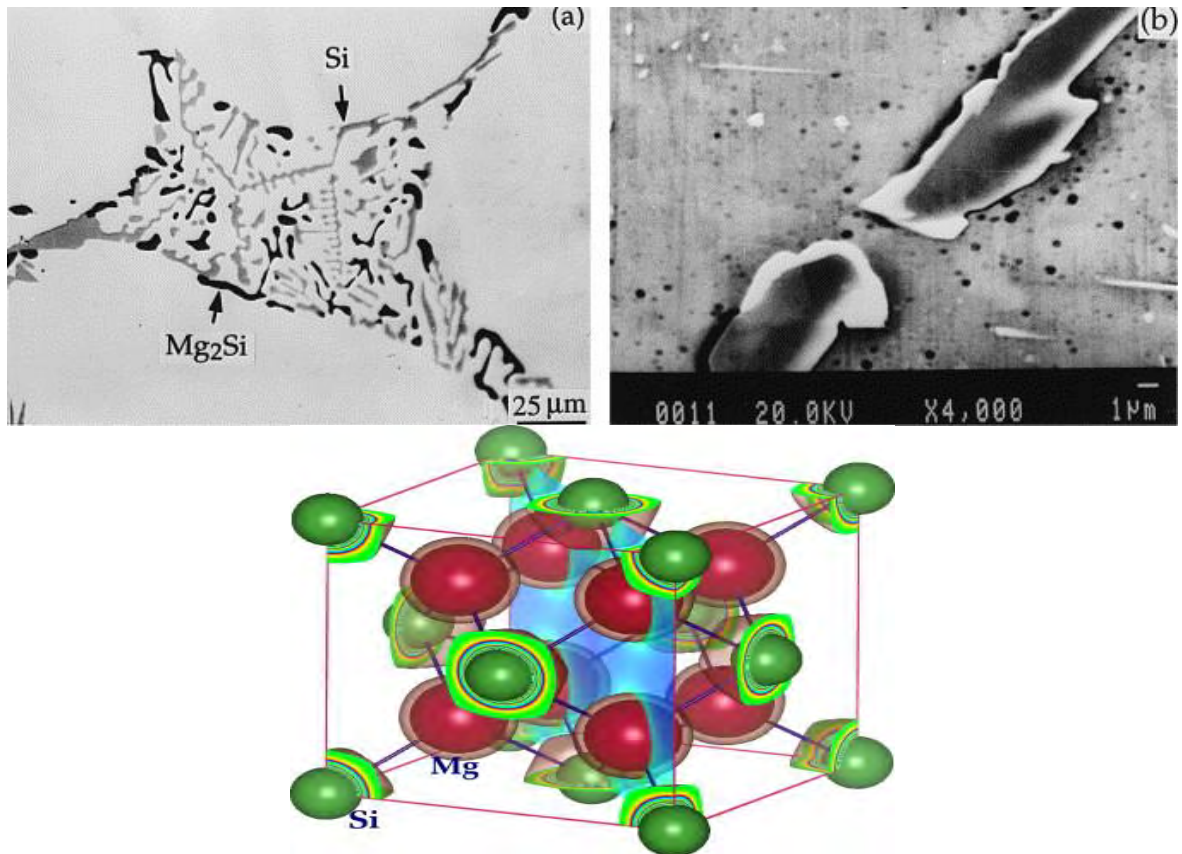


Figure II-7: Précipitation de la phase β (Mg_2Si) d'un alliage Al-Mg-Si et le modèle de sa structure [55].

II.4. Influence de la composition de l'alliage :

La composition de l'alliage Al-Mg-Si joue un rôle important, en particulier parce que la composition des phases métastables qui se forment n'est pas celle de la phase stable β - Mg_2Si . Les écarts à la stœchiométrie ainsi que la présence d'autres éléments d'addition vont favoriser l'apparition de certaines phases [40, 56-58].

II.4.1. Effet de cuivre

Le cuivre est généralement présent dans les alliages Al-Mg-Si, au moins en tant qu'impureté. Les études de la précipitation dans ces alliages ont longtemps considéré que le cuivre ne changeait pas la séquence de précipitation s'il était présent dans l'alliage comme élément d'addition secondaire. Il est admis que l'effet d'une faible teneur en cuivre ($\leq 0,1\%$) est d'affiner la précipitation et d'augmenter le durcissement après revenu [31]. Certaines études ont montré que l'influence du cuivre sur la précipitation des phases durcissantes est surtout avérée sur les alliages qui n'ont pas subi de traitement de pré-revenu [50]. Il semble que le cuivre améliore la cinétique de vieillissement à température ambiante faisant suite à la trempe [59]. Ceci pourrait provenir d'une forte interaction avec les lacunes [60].

Les phases apparaissant dans le système quaternaire Al-Mg-Si-(Cu) comme la phase Q et son précurseur métastable Q' apparaissent également dans les alliages peu chargés en cuivre [47, 61, 62] et qu'elles influencent probablement les propriétés mécaniques de l'alliage [30, 31]. L'augmentation de la teneur en cuivre de l'alliage conduit à des modifications importantes de la séquence de précipitation. Ainsi, il a été montré la disparition de la phase β' au profit de la phase Q' dans un alliage 6061 [42].

En plus des modifications sur la séquence de précipitation, le cuivre modifie également la composition chimique des précipités. En effet, les précipités β' ou Q' s'enrichissent en cuivre en cours de revenu à 300°C dans différents alliages de la série 6xxx [49-63].

La présence de cuivre dans les précipités et son influence sur la finesse de la précipitation ont conduit à une interrogation sur la position du cuivre dans les précipités. Des études en EFTEM (MET filtrée en énergie) ont montré une ségrégation de cuivre à l'interface entre la phase Q' et la matrice [64, 65]. Les auteurs supposent que le cuivre, qui possède le plus petit rayon atomique des quatre éléments composant la phase Q , se place à l'interface 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.

II.4.2. Influence du rapport Mg/Si de l'alliage

- **Excès de magnésium**

Les alliages à excès de Mg ont un rapport Mg/Si > 2. L'excès de Mg a tendance à favoriser l'apparition de la phase stable au dépend des phases métastables plus intéressantes du point de vue des propriétés mécaniques [31]. Comme les phases métastables durcissantes ont une stœchiométrie Mg/Si < 2, la présence de Mg en excès a tendance à favoriser la phase stable Mg_2Si au dépend des phases de rapport Mg/Si inférieur.

- **Excès de silicium**

Les alliages à excès de Si ont un rapport Mg/Si < 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 Si ont un pic de dureté supérieur aux alliages stœchiométriques [66]. Un excès de Si augmente également le durcissement par vieillissement naturel [67].

La stœchiométrie Mg/Si de la phase β' a été mesurée aux environs de 1,6 pour un alliage stœchiométrique et entre 1,1 et 1,4 pour des alliages à excès de Si [49]. De même pour les précipités β'' , des études en sonde atomique ont proposé un rapport Mg/Si se situant autour de 1,7 pour des alliages stœchiométriques [22]. Alors que d'autres études sur des alliages à excès de Si montrent que ce rapport se rapproche de 1 [46, 68]. Ceci a été également observé par EDX [38].

La séquence de précipitation est modifiée par un excès de Si. La phase quaternaire Q et son précurseur Q' sont présents [49] dans les alliages à excès de Si contenant également du Cu, mais plus étonnant encore, une phase de structure identique à Q' est également présente dans les alliages ne contenant pas de Cu [69, 70]. La profusion de phases plus ou moins semblables ou même ne variant que par leur composition et apparaissant à la place qu'occupait β' dans la séquence ternaire ont conduit *Epicier et al.*[42] à redéfinir une nomenclature basée sur $Q' : \beta'_0, \beta'_i \text{ et } \beta'_n$. Ces phases sont définies grâce à leur structure cristallographique. Les trois phases $\beta'_0, \beta'_i \text{ et } \beta'_n$ sont des phases hexagonales dont l'axe c est cohérent avec une direction $[001]_{Al}$ et leurs compositions sont susceptibles de varier [49].

II.5. Effet du vieillissement naturel et pré-revenu

Après un traitement de mise en solution et une trempe, l'alliage contient de nombreuses lacunes en sursaturation. La sursaturation de lacunes est suffisante pour que les coefficients de diffusion des solutés permettent de former des clusters d'atomes qui conduisent à un durcissement de l'alliage [71, 72]. La nature chimique de ces clusters a été étudiée en sonde atomique. L'apparition des clusters est obtenue après la trempe sous la forme de *clusters de Mg* [24, 25], de *clusters de Si* [23] ou de *co-clusters contenant du Cu* [26, 27].

Les réactions de formation de clusters ont lieu dès les premières heures de vieillissement naturel, comme l'indiquent des mesures de résistivité électrique [71, 73] ou l'évolution de la dureté en cours de vieillissement naturel [72]. Le vieillissement naturel retarde l'apparition du pic de dureté durant le revenu [44].

Les traitements de pré-revenu sont utilisés par les industriels pour accélérer la cinétique de durcissement. Ceci s'interprète souvent par une stabilisation des clusters formés, qui vont ainsi servir de sites de germination préférentielle pour les précipités durcissants [19, 20, 22]. Ceci explique l'amélioration des propriétés mécaniques

après revenu [21]. Ces traitements thermiques sont généralement appliqués à une température inférieure à 100°C pendant quelques minutes ou quelques heures.

L'alliage ayant subi le traitement de pré-revenu est plus doux que l'alliage mûri une semaine à l'ambiante [71, 74]. Ceci est incohérent avec un développement plus important durant le pré-revenu de clusters du même type que ceux formés pendant le vieillissement naturel.

Une récente étude basée sur des interprétations de données de résistivité électrique propose l'existence de deux populations distinctes de clusters, l'une formée durant la trempe, et l'autre durant une maturation à l'ambiante et un pré-revenu [59].

II.6. Décomposition et précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-Cu

Dans ces alliages, la séquence de précipitation dépend de la concentration de Si, Mg et aussi Cu. Les phases métastables qui suivent l'apparition de la phase β " sont nombreuses et encore mal appréhendées [73].

Le diagramme de phase de l'alliage Al-Mg-Si-(Cu) à la température ambiante est présenté par la *figure II.8* [31]. Les phases à l'équilibre dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) sont représentées grâce à trois tétraèdres de composition. Dans chacun d'entre eux, un équilibre à quatre phases peut être trouvé. A chaque fois, on retrouve la solution solide à base d'aluminium α et la phase quaternaire Q . La composition de Q n'est pas encore connue parfaitement, plusieurs compositions sont proposées comme par exemple $Al_3Cu_2Mg_9Si_7$ [75]. En plus de α et Q , d'autres phases sont présentées comme $\theta(Al_2Cu)$, β et (Si) [31].

Selon la composition de l'alliage, on peut se trouver dans l'un ou l'autre des tétraèdres. Le tétraèdre I est défini par les phases d'équilibre α , Q , θ et β . Le deuxième est défini par α , Q , θ et Si. Enfin les sommets du tétraèdre III sont constitués par α , Q , Si et β .

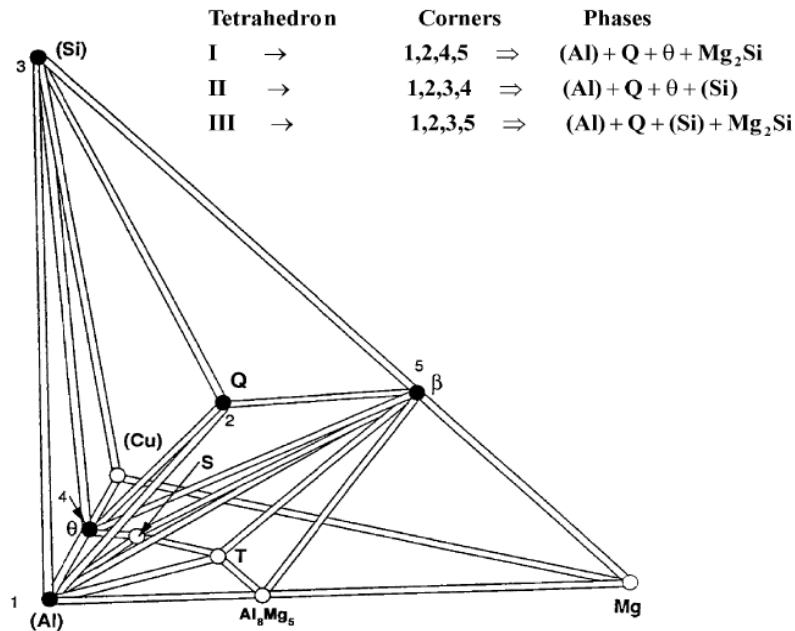


Figure II-8: Diagramme de phases de l'alliage Al-Mg-Si-(Cu) à température ambiante [31].

On représente aussi le diagramme d'une manière plus simple en considérant le rapport Mg/Si en poids. Si celui-ci est supérieur à 1, la composition de l'alliage se trouve dans le tétraèdre I. Si le rapport est inférieur à 1, on se déplace vers le tétraèdre II. Enfin si la concentration en Cu est faible (0,2-0,5%), on se trouve dans le tétraèdre III. On peut donc projeter les tétraèdres sur une surface perpendiculaire à la droite reliant α et Q (figure II.9).

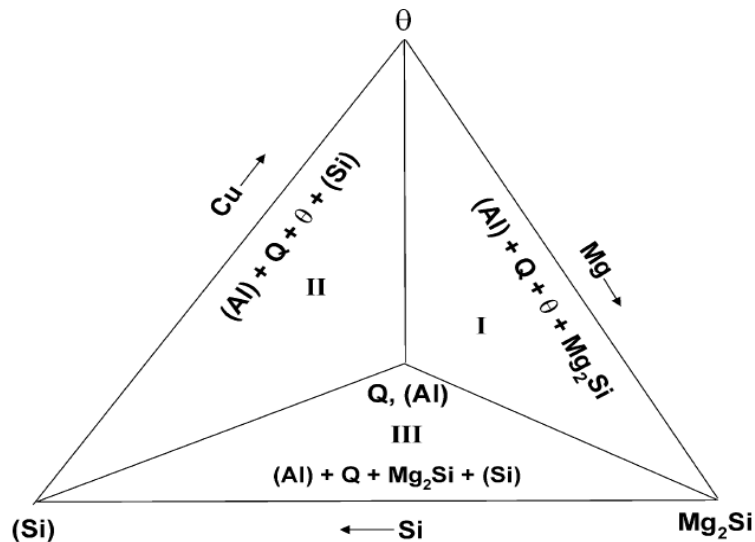


Figure II-9: Projection du diagramme de phases de l'alliage Al-Mg-Si-(Cu) à température ambiante.

La ligne verticale représente un rapport Mg/Si=1 (en poids) [31].

Chapitre III

Cinétiques de Transformations de Phases

III. Cinétiques de transformations de phases

Les transformations de phases des alliages jouent un rôle important dans la production d'un grand nombre de matériaux. Par conséquent, un grand intérêt existe pour la description générale de la cinétique des transformations de phases. Les transformations de phases isothermes et anisothermes à l'état solide sont généralement les résultats de la germination et la croissance [76-87].

Les différentes méthodes cinétiques qui combinent les modèles de germination et de croissance sont obtenues dans ce chapitre. Ces modèles sont applicables aux transformations isothermes et anisothermes [76-87]. Le but de l'utilisation de ces modèles de calcul est de trouver une description proportionnée du développement de la réaction en fonction du temps et de la température.

III.1. Théorie des cinétiques

III.1.1 Théorie d'Avrami

La cinétique de transformation de phases par le mécanisme de germination-croissance obéit généralement à une loi de transformation proposée par Avrami qui fournit une équation permettant de calculer le degré d'avancement de la transformation de phases en fonction du temps (équation d'Avrami (III.3)) [88, 89].

Le développement d'une nouvelle phase β au sein d'une phase α préexistante est imaginé de la manière suivante. Initialement, des germes, qui constituent un élément de la phase β , apparaissent au sein de la phase mère α . Dans la deuxième étape, les germes croissent aux dépens de la phase α et contribuent à l'avancement de la transformation (figure III-1).

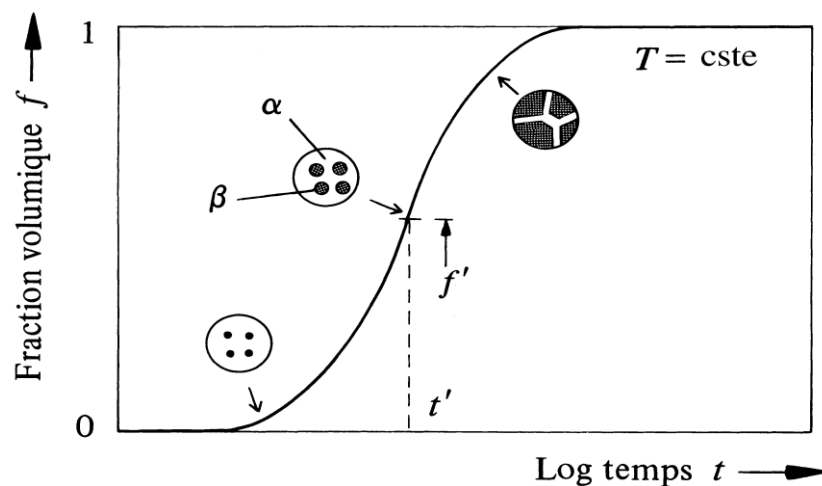


Figure III-1- Variation isotherme de la fraction volumique f de la phase transformée en fonction du logarithme du temps t selon l'équation d'Avrami.

La croissance de la phase nouvelle ne procède pas nécessairement à la même vitesse dans toutes les directions de l'espace. Dans les cas les plus simples on peut imaginer une *croissance uniforme (croissance sphérolithique) suivant trois directions de l'espace*. Un germe apparu au temps $t = 0$ aura atteint, au temps $t > 0$, un volume égal à :

$$V = \frac{4}{3} \pi v^3 t^3 \dots\dots\dots(\text{III.1})$$

v est la vitesse de croissance et vt , le rayon de la sphère au temps t . un grain β qui commence à se développer après un temps $t = \tau$ aura atteint, au temps $t > \tau$, un volume :

$$V = \frac{4}{3} \pi v^3 (t - \tau)^3 \dots\dots\dots(\text{III.2})$$

La croissance de la phase nouvelle s'effectue librement durant les premiers temps de la transformation. Ce comportement se modifie à un certain taux de conversion, lorsque les phases en croissance entrent en contact les unes avec les autres.

En tenant compte de cette caractéristique et en se basant sur les lois de germination et de croissance, on obtient une équation générale qui donne le *taux de conversion (fraction volumique f)* en fonction du temps de transformation (*figure III-1*) :

$$f = 1 - \exp(-Kt^n) \dots\dots\dots(\text{III.3})$$

K est la constante globale de vitesse de la transformation dans laquelle figurent les différents facteurs intervenant dans les équations décrivant la germination et la croissance. Ainsi, dans le cas d'une croissance sphérolithique amorcée par une germination homogène sporadique de vitesse I , l'exposant $n = 4$, et on calcule que :

$$K = \left(\frac{\pi}{3}\right) I v^3 \dots\dots\dots(\text{III.4})$$

La relation (III.3) est appelée *équation d'Avrami*. n varie de 1 à 4 suivant le type de transformation, et K est fonction des processus de germination et de croissance qui sont fortement dépendants de la température. Connaissant K en fonction de la température, on calcule le temps nécessaire pour atteindre à une température donnée un taux de conversion déterminé.

III.1.2 Equation d'Arrhenius :

La fraction transformée ne dépend pas de t ou de $T(t)$ d'une manière directe : l'histoire thermique du matériel détermine le degré de transformation. Par conséquent un variable α est présenté qui détermine entièrement le degré de

transformation, et dépend de l'histoire thermique. La fraction transformée est donnée comme [90]:

$$f = F(\alpha) \dots\dots\dots(III.5)$$

Alors que

$$\alpha = \int k[T(t)]dt \dots\dots\dots (III.6)$$

Cette équation est compatible avec la règle d'additivité [90] qui suppose que dans tout l'intervalle de température d'intérêt le mécanisme de transformation est le même. La constante de vitesse $k[T(t)]$ est donnée par l'équation d'Arrhenius.

La manière générale de traiter la complexité des réactions thermiquement activées repose sur la condition que le taux de transformation pendant une réaction est le produit de deux fonctions, une dépendant seulement de la température T et l'autre dépendant seulement de la fraction transformée α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha).k(T) \dots\dots\dots (III.7)$$

La fonction dépendant de la température suit généralement une équation de type d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (III.8)$$

E : l'énergie d'activation, k_0 : facteur pré-exponentiel et R : constante des gaz parfaits.

Ainsi, pour décrire l'évolution de la réaction pour toutes les températures, et pour tous les programmes température-temps, la fonction $f(\alpha)$, la constante k_0 et E doivent être déterminées. Généralement la fonction de réaction $f(\alpha)$ est inconnue avant les analyses.

Par le choix d'une fonction spécifique de $f(\alpha)$, le formalisme représenté par les deux équations (III.7 et III.8) décrit les types spécifiques de cinétique de réaction. Le formalisme de cinétique de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) pour :

$$f(\alpha) = n[-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n} (1-\alpha) \dots\dots\dots (III.9)$$

La description de l'évolution d'une réaction se réduit à trouver des valeurs appropriées pour E , k_0 , et la fonction $f(\alpha)$ supposées comme triplet cinétique. Dans

les sections ci-dessous, des techniques pour l'analyse en DSC et en dilatométrie et des données isothermes basées sur les équations (III.7) et (III.8) sont prises en considération. Une approche qui permet la comparaison de l'évolution des réactions isothermes aux réactions anisothermes par le concept « de temps équivalent » est discutée.

Dans la littérature, les théories des cinétiques pour des transformations anisothermes ont été habituellement dérivées commençant par des formulations pour les transformations isothermes [91, 92].

III.2. Détermination des cinétiques de transformation :

Il est intéressant de chercher à 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 formaliser les cinétiques expérimentales obtenues en utilisant l'expression de *Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)* [93,94].

Bien que les processus mis en jeu durant les transformations de phases soient généralement complexes, l'équation de *JMAK* est vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas [94, 95] 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.

III.2.1. Modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) :

Les équations de *Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)* [93,94] sont du type :

$$y(t) = 1 - \exp(-kt)^n \dots\dots\dots (III.10)$$

y : fraction transformée, t : temps de maintien isotherme, 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 des mécanismes de croissance ou de germination et croissance.

Sous cette forme, $y(t)$ varie bien entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale (*figure III-2*).

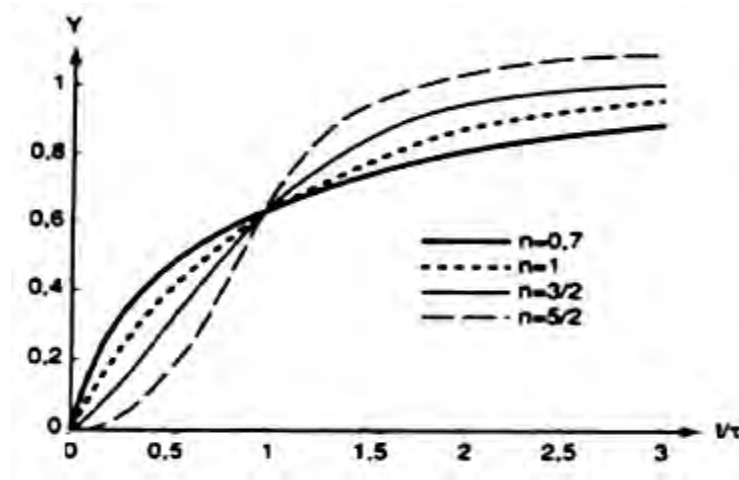


Figure III-2- Cinétiques de JMAK: Fraction volumique y en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposant n [94].

On distingue sur ce type des courbes trois stades :

Le premier est appelé temps d'incubation. Son extension dépend bien évidemment de la sensibilité de la méthode d'observation ou de mesure. Sa durée diminue généralement quand la température augmente.

Le deuxième correspond à un régime en t^n caractéristique de la cinétique et des mécanismes contrôlant la transformation.

Le troisième est lié à un ralentissement dû à l'interférence des champs de diffusion autour des particules ainsi qu'à leur coalescence.

Le développement de l'équation de JMAK conduit à :

$$y = 1 - \exp(-kt)^n \Rightarrow 1 - y = \exp(-kt)^n$$

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

$$\ln\left(\frac{1}{1 - y}\right) = (kt)^n \Rightarrow \ln\left[\ln\left(\frac{1}{1 - y}\right)\right] = n \ln(kt) \Rightarrow$$

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1 - y}\right)\right] = n \ln(k) + n \ln(t)$$

Les grandeurs : $Y = \ln\left[\ln\left(\frac{1}{1 - y}\right)\right]$ et $X = \ln(t)$ sont utilisées pour déterminer

les valeurs des coefficients n et k . L'équation de JMAK est vérifiée si $Y = f(x)$ présente une forme linéaire de pente n .

III.2.2. Détermination des coefficients de JMAK :

L'analyse effectuée aux différentes températures de maintien a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs courbes en C dans le diagramme *Température-Temps-Transformation (TTT)*. La multiplicité des mécanismes de transformation devrait logiquement conduire à différentes valeurs du coefficient n et si chaque courbe en C correspond bien à un mécanisme propre de transformation, celui-ci pourra être caractérisé globalement par une valeur donnée de n .

Il est donc nécessaire de déterminer les coefficients n et k dans les domaines de température pour lesquels un seul mécanisme de transformation est prédominant. Il sera intéressant par la suite d'essayer de corréler les valeurs de n obtenues aux évolutions microstructurales effectivement observées expérimentalement.

III.2.2.1. Détermination de l'exposant n de réaction :

Le coefficient n est caractéristique du mécanisme de transformation qui contrôle la précipitation.

Afin de mieux comprendre l'interprétation que l'on peut donner de la valeur de ces coefficients, 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 :

- Dans le cas de la 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, ce cas conduit généralement à un coefficient de JMAK situé autour de 1 (*figure III-2*).
- Dans le cas où la croissance est le processus dominant dans la transformation, la croissance d'un précipité est gouvernée soit par une réaction d'interface soit par la diffusion. On observe généralement que pour des petits germes, la diffusion se fait plus vite que la traversée de l'interface lorsque la taille des précipités devient assez grande l'inverse peut alors se produire.
- Dans le cas où 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 situé autour de $n=3$ est généralement observé. Les réactions contrôlées par la diffusion présentent quant à elles des coefficients variant de 1 à 2 selon la morphologie des précipités qui se développent.

Si toutefois la germination se poursuit au cours de l'avancement de la transformation, l'exposant est plus élevé, d'une unité si le taux de germination reste constant pendant un temps appréciable.

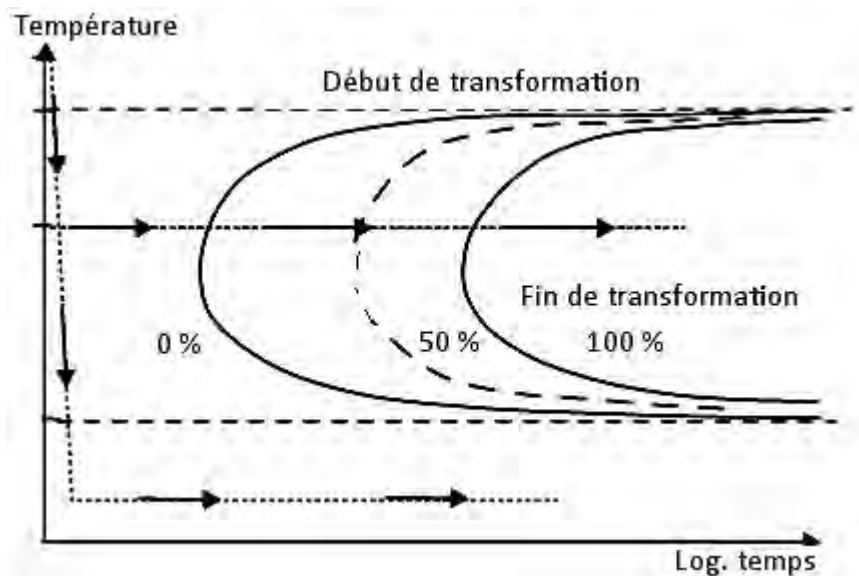


Figure III.3- Courbe Température-Temps-Transformation (TTT).

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

$$\ln(1 - \alpha)^{-1} = \left(\frac{C}{\phi^n} \right) \left[\frac{-n \cdot E_{act}}{RT} \right]$$

Cette expression est dérivée par *Matusita et Sakka* [96] à partir de l'équation de *Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)* à une température fixée et telle que la valeur de a est indépendante de la vitesse de chauffage ϕ à $T=T_c$, alors à cette température T_c l'équation devienne :

$$\ln \left[\ln(1 - \alpha)^{-1} \right] = -n \cdot \ln(\phi) + c$$

Donc on remarque que l'évolution de $\ln [\ln(1-\alpha)^{-1}]$ en fonction de $(\ln \phi)$ est donc linéaire avec une pente de $(-n)$.

La fraction α transformée à n'importe qu'elle température T est donnée comme suit :

$$\alpha = \frac{S_T}{S_{tot}}$$

S_{tot} est la surface totale des pics exothermiques (ou endothermiques) entre la température T_i où le pic commence et la température T_f où le pic se termine ; le S_T est la surface partiel des pics exothermiques (ou endothermiques) entre la température T_i et T , figure III-4.

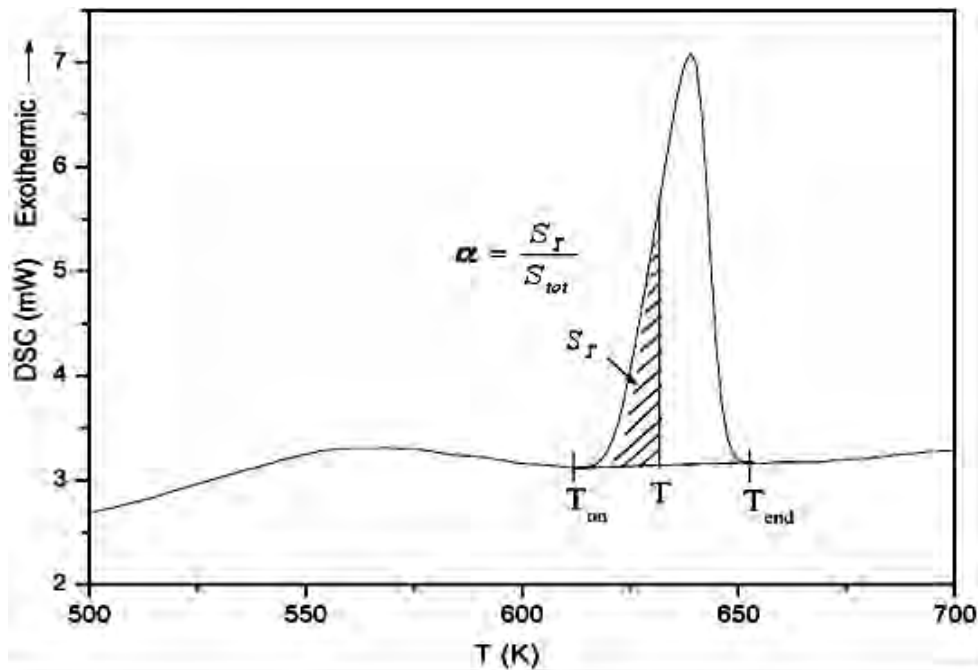


Figure III-4: Fraction transformée α à une température T donnée.

III.2.2.2. Détermination de l'énergie d'activation :

Pour analyser une réaction thermiquement activée en utilisant l'approche décrite par les équations (III.7) et (III.8), nous devons obtenir le triplet cinétique : E , k_0 , et la fonction $f(\alpha)$. En effet, généralement $f(\alpha)$ n'est pas connue au départ de l'analyse, et le k_0 est un facteur pré-exponentiel qui peut être ajusté relativement facilement après que les deux autres éléments du triplet soient déterminés ; l'analyse commence après la détermination de l'énergie d'activation E . Une fois E est déterminée, la combinaison de la valeur E et 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 (III.7) et (III.8). De là, il sera clair que la détermination de l'énergie d'activation soit l'étape cruciale dans l'analyse.

Par conséquent l'objectif de l'analyse de l'énergie d'activation n'est pas seulement la première étape pour déterminer les paramètres cinétiques, mais il mène à un meilleur arrangement des mécanismes de la réaction thermiquement activée. Pour des expériences linéaires de chauffage, les énergies d'activation des réactions sont dérivées d'un ensemble d'expériences exécutées à différentes vitesses de chauffage. Pour cette analyse d'énergie d'activation, on a proposé plusieurs méthodes simples d'application, ce qui leur permet d'être utilisées pour l'analyse de l'énergie d'activation dans les alliages à base d'aluminium.

III.3. 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 :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A_{\alpha} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \dots\dots\dots (III.11)$$

$f(\alpha)$ est une fonction cinétique et A_{α} , E_{α} sont des paramètres d'Arrhenius qui varient avec le degré de conversion α .

L'analyse isoconversionnelle décrit l'évolution de l'énergie d'activation E_{α} en fonction de la conversion α [96] sans faire des hypothèses sur A_{α} et $f(\alpha)$.

Plusieurs méthodes d'analyse isoconversionnelle permettent de calculer E_{α} à partir des données cinétiques [97, 98].

III.3.1. Méthodes d'analyse isoconversionnelle

Cette partie 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 , α , $d\alpha/dt$) obtenues en balayage de température.

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. Aussi, après avoir présenté les principales méthodes isoconversionnelles décrites dans la littérature, les méthodes d'analyse isoconversionnelle sont classées en deux groupes : d'un côté la méthode différentielle de *Friedman* et de l'autre les méthodes intégrales [97, 98].

III.3.1.1. Méthode de Friedman :

En utilisant le logarithme de l'équation (équation III.7), nous pouvons réécrire :

$$\ln\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_\alpha = \ln[A_\alpha \cdot f(\alpha)] \left(\frac{-E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \dots\dots\dots(III.12)$$

Cette méthode nécessite de connaître le taux d'avancement et la température pour chaque conversion α . Ainsi, pour une série d'expériences anisothermes, la valeur de l'énergie d'activation E_a apparente est déterminée pour chaque degré de conversion α en calculant la pente de la droite obtenue en traçant le logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température, les deux valeurs sont différentes suivant le cycle thermique subit par l'échantillon.

La méthode de Friedman [99] est simple à utiliser et ne nécessite aucune approximation.

III.3.1.2. Méthodes intégrales :

Par opposition avec la précédente, ces méthodes utilisent la forme intégrale de l'équation (III.12). En effet, si on prend le cas d'une réaction isotherme, l'intégration de cette équation, après réarrangement, conduit à :

$$-\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left[\frac{A_\alpha}{g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{RT_i} \dots\dots\dots(III.13)$$

$t_{\alpha,i}$ est le temps correspondant à la conversion α pour une réaction isotherme à la température T_i et $g(\alpha)$ est la forme intégrale de l'équation cinétique $f(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \dots\dots\dots(III.14)$$

A partir de l'équation (III.13), E_α est obtenu directement pour une série d'expériences isothermes, en traçant le logarithme du temps t en fonction de l'inverse de la température T_i .

Dans le cas des expériences anisothermes, le problème est plus complexe. Aucune intégrale rigoureuse permettant le calcul de l'énergie d'activation E_a ne peut plus être obtenue. Il est cependant possible d'obtenir des expressions moyennant certaines approximations, dans le cas des expériences en balayage de température à vitesse

constante ϕ ($^{\circ}\text{K}/\text{min}$). Pour cela, les auteurs considèrent une forme modifiée de l'équation (III.11):

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{A_{\alpha}}{\phi} \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) f(\alpha) \dots\dots\dots \text{(III.15)}$$

avec:
$$\phi = \frac{dT}{dt}$$

Considérant l'équation (III.15), la forme intégrale de l'équation (III.12) est donnée par:

$$g(\alpha) = \frac{A_{\alpha} E_{\alpha}}{R\phi} P(x) \dots\dots\dots \text{(III.16)}$$

avec:

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{R\phi} - \int_0^{\infty} \left(\frac{e^{-x}}{x}\right) dx \dots\dots\dots \text{(III.17)}$$

et:
$$x = \frac{E_{\alpha}}{RT} \dots\dots\dots \text{(III.18)}$$

L'intégrale $P(x)$ est appelée intégrale de température. Le problème principal du calcul de l'énergie d'activation E_{α} est qu'il n'existe pas de forme analytique rigoureuse permettant de calculer cette intégrale.

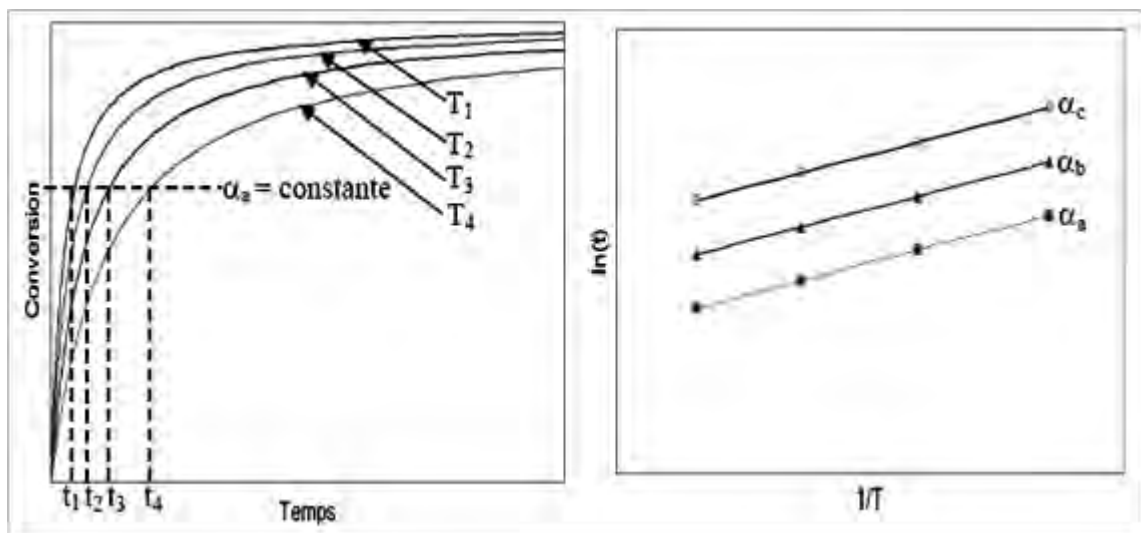


Figure III-5- Description de l'analyse de la méthode intégrale isotherme.

A. Méthodes Intégrales Linéaires :

Les auteurs utilisent une forme approchée de $P(x)$ pour obtenir une équation linéaire dont la pente donne accès à l'énergie d'activation [97]. Différentes méthodes sont proposées dans littérature.

➤ Méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS):

La méthode de *Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)* fait partie des méthodes intégrales linéaires. L'approximation utilisée est la suivante :

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \dots\dots\dots (III.19)$$

On obtient l'équation de *Kissinger-Akahira-Sunose* [100, 101] qui donne l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la conversion par un tracé similaire au précédent :

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_\alpha^2}\right) \cong \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha}\right) - \ln[g(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \dots\dots\dots (III.20)$$

En fait, cette méthode constitue une extension de la méthode de *Kissinger*, très répandue, qui permet de calculer l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température T_m du maximum du pic exothermique en balayage de température, en fonction de la vitesse ϕ , grâce à la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right) = \frac{E_\alpha}{RT_m} + C \dots\dots\dots (III.21)$$

➤ Méthode de Boswell :

La méthode de Boswell est définie par la relation suivante [102]:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C \dots\dots\dots (III.22)$$

Elle est basée sur l'évolution de la température T_p du pic exothermique et ou endothermique en fonction de la vitesse ϕ de chauffage ; donc la courbe du $\ln(\phi/T_p)$ contre $1/T_p$ rapporte une ligne droite approximative avec une pente de $(-E_a/R)$.

➤ **Méthode d'Ozawa-Flynn-Wall (OFW) :**

La méthode *d'Ozawa-Flynn-Wall (OFW)* [103, 104] est très répandue. Elle est basée sur l'évolution de la température T_p du pic exothermique et/ou endothermique en fonction de la vitesse ϕ de chauffage. Cette méthode est définie par la relation suivante :

$$\ln(\phi) = -1,0516 \frac{E_a}{RT_p} + c \dots\dots\dots (III.23)$$

B. Méthode intégrale non linéaire de Vyazovkin :

Contrairement aux autres auteurs, *Vyazovkin et al.*[98] proposent une méthode de calcul non linéaire de l'énergie d'activation, l'objectif étant de limiter les erreurs dues à l'approximation de P(x).

Cette méthode est basée sur l'égalité suivante, valable pour une série d'expériences en balayage de température à différentes vitesses q_i :

$$\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{\phi_1 R} \right) \cdot P\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}} \right) = \left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{\phi_2 R} \right) \cdot P\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}} \right) = \dots = \left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{\phi_n R} \right) \cdot P\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}} \right) \dots\dots (III.24)$$

$T_{\alpha,i}$ est la température au degré de conversion α pour l'expérience à la vitesse de montée en température ϕ_i .

Pour chaque valeur de α , on peut alors montrer que l'énergie d'activation apparente peut être estimée par méthode inverse en minimisant le critère S suivant :

$$S = \left| n(n-1) - \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \left[\frac{(\phi_j) P\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \right)}{(\phi_i) P\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}} \right)} \right] \right| \dots\dots\dots (III.25)$$

La minimisation du critère S peut être effectuée par n'importe quelle méthode numérique. Selon, *Vyazovkin et al.* [98], il est souhaitable d'utiliser l'approximation de P(x) suivante :

$$P(x) \cong \frac{e^{-x}}{x} \frac{(x^2 + 10x + 18)}{(x^3 + 12x^2 + 36x + 24)} \dots\dots\dots(III.26)$$

Chapitre IV

*Matériaux étudiés
et Méthodes
Expérimentales*

IV. Matériaux étudiés et Méthodes Expérimentales

IV.1 Matériaux étudiés

IV.1.1 Choix et analyse des alliages

Dans le cadre de ce travail, quatre alliages à base d'aluminium Al-Mg-Si (*série 6xxx*), sous formes de tôles industrielles, ont fait l'objet de notre étude. Ces alliages sont destinés principalement pour l'industrie automobile et aéronautique et pour d'autres applications demandant une bonne résistance mécanique et coulabilité [105].

La composition chimique initiale en éléments d'addition des alliages étudiés (en % massique) est donnée dans le tableau IV-1 :

| Alliage | | Mg | Si | Cu | Fe | Mn | Mg ₂ Si | Excès Si | Al |
|---------|----|------|------|-------|------|-------|--------------------|----------|-----|
| Sans Cu | 01 | 0,20 | 0,20 | 0,001 | 0,17 | 0,030 | 0,32 | 0,08 | bal |
| | 02 | 0,50 | 0,76 | 0,002 | 0,17 | 0,030 | 0,80 | 0,47 | bal |
| Avec Cu | 03 | 0,20 | 0,22 | 0,10 | 0,17 | 0,030 | 0,32 | 0,10 | bal |
| | 04 | 0,21 | 0,62 | 0,10 | 0,17 | 0,030 | 0,33 | 0,50 | bal |

Tableau IV-1: Compositions chimiques des alliages étudiés (%massique).

IV.1.2. Traitements thermiques appliqués

La possibilité de traiter thermiquement un alliage est due à l'augmentation de la solubilité à l'état solide des éléments d'addition avec la température. Dans le but de provoquer le processus de la précipitation de la solution solide sursaturée, les alliages ont subi différents traitements thermiques.

Les alliages sont homogénéisés à la température 530°C pendant 15 min suivi d'une trempe à l'eau froide.

Afin d'élucider l'effet des traitements thermiques appliqués sur le durcissement par précipitation, nous avons procédé dans notre travail à une série de traitements thermiques, lesquels, nous présentons ci-dessous :

1- Vieillessement artificiel, des échantillons homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau froide, aux températures 100°C, 185°C et 300°C pendant des durées, allant de 01 min à 48 h.

2- Traitements de vieillissement naturel à l'ambiante durant 30 jours (*un mois*) des échantillons homogénéisés pendant 15 min à 530°C, trempés à l'eau froide, puis vieillis artificiellement à 185°C, pendant des différentes durées, allant de 01 min à 48h.

3- Traitements de pré-revenu à 70°C pendant 24h des échantillons homogénéisés pendant 15 min à 530°C, trempés à l'eau froide, puis vieillis naturellement à l'ambiante durant 30 jours suivi d'un vieillissement artificiel à 185°C, pendant des différentes durées, allant de 01 min à 48 h.

Il y a lieu de remarquer que tous les traitements thermiques ont été effectués dans un four du type Nabertherm ou le gradient de température ne dépasse pas $\pm 2^\circ\text{C}$.

IV.1.3. Préparation des alliages

Pour l'étude de microstructure par microscopie optique, les alliages traités ont subi un polissage mécanique sur papiers abrasifs (du numéro 100 au numéro 1000) puis à la pâte diamantée de granulométrie (6 et 3 μm). L'attaque chimique est faite à l'aide du réactif *Keller*, dont la composition suivante :

| | |
|---|-------|
| Eau distillée (H_2O)..... | 78 mL |
| Acide fluorhydrique (HF) | 05 mL |
| Acide nitrique (HNO_3) | 17 mL |
| Acide chlorhydrique (HCl) | 09 mL |

IV. 2. Méthodes et techniques expérimentales utilisées

Les différentes procédures expérimentales utilisées dans cette étude sont :

IV.2.1. Microscopie optique (MO)

Les microscopes optiques utilisés sont des microscopes métallographiques à grand champ *ZEISS* et *OLYMPUS BX51M* (*figure IV-1*). L'utilisation des microscopes métallographiques à grands champs nous ont permis de suivre l'évolution microstructurale des alliages étudiés en fonction des traitements thermiques.

Le principe de microscope optique est basé sur l'augmentation du pouvoir séparateur de l'œil. Ce pouvoir séparateur est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde vraie. Il permet l'observation par réflexion d'une surface métallique parfaitement plane, obtenue par polissage mécanique.

La métallographie optique, avec un grossissement allant jusqu'à x1200 des échantillons attaqués chimiquement, permet d'appréhender la morphologie des grains avec leurs tailles et formes et de révéler même des traces d'impuretés.



Figure IV-1: Microscope optique de type Olympus BX51M.

Parmi les différentes méthodes de la détermination de la taille de grains [78], nous avons utilisé la méthode de comptage basée sur la technique planimétrique de Jefferies. Cette technique est la plus usuelle lorsqu'on cherche une estimation quantitative de la taille de grains, que ce soit dans le contrôle de la production ou dans la recherche.

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 pris des mesures aux différents (deux) endroits de l'échantillon.

IV.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation des échantillons. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons rétrodiffusés émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle permet aussi l'obtention des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

La microscopie électronique à balayage utilise aussi les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons secondaires, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie ou de la composition de la surface.

Dans notre cas, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage *Philips PSEM 500* avec une tension d'accélération de 20 KV, équipé d'un système EDX.

IV.2.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

Des lames minces ont été préparées à partir des échantillons traités par la méthode du double jet, en utilisant un bain constitué de 18% d'acide perchlorique, 18% de glycérol et 64% d'éthanol. L'amincissement est réalisé à la température -30°C (refroidissement à l'azote liquide) sous une tension de -12 V . Les observations microstructurales ont été faites par un microscope électronique à transmission *Philips EM400* avec une tension d'accélération de 120kV, équipé d'un système EDX.

IV.2.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC) est la technique d'analyse thermique la plus largement utilisée. Elle permet de mesurer les dégagements et les absorptions de flux de chaleur qui ont lieu dans un échantillon lors d'un cycle thermique programmé. En effet, cette méthode d'analyse thermique consiste à mesurer la différence entre le flux de chaleur de l'échantillon et la substance inerte (référence) alors qu'ils sont soumis à un même programme thermique. La mesure obtenue est un flux de chaleur en fonction de la température T (programme en chauffage et/ou refroidissement continu) ou du temps t . Plus exactement on mesure une puissance, le dégagement de chaleur par unité de temps, dQ/dt .

Nous avons utilisé dans ce travail un DSC de type (*SETARAM DSC131*). Ce dernier est relié à un ordinateur sur lequel est installé un logiciel, donnant accès à toutes les fonctions de l'appareil et permettant l'affichage des résultats ainsi que leur analyse.

Lors d'une réaction exothermique (précipitation d'une phase), la DSC enregistre un pic au-dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), elle enregistre un pic au-dessous de la ligne de base. Le logiciel associé à l'appareillage nous permet de connaître la température de chaque pic et la surface de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme.

L'aire d'un pic est déterminée par la relation suivante :

$$\Delta C_p = f(T), \quad \text{soit} \quad \Delta H = \int C_p \cdot dT \dots \dots \dots (IV.1) [105]$$

Les cycles thermiques appliqués sur les échantillons (sous formes cylindriques) consistent en un chauffage à une des vitesses variables de : 2, 5, 7 et 10 °C/min, de l'ambiante jusqu'à 550°C avec un temps de maintien de 5 min, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec les mêmes vitesses. Nos essais ont été effectués sans atmosphère contrôlée.

IV.2.5. Microdureté

Elle permet la mesure de la dureté des matériaux sans les endommager. 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.

L'appareil utilisé dans notre travail est un microduremètre semi-automatique du type *ZWICK (figure IV-2)* à pénétration Vickers sous une charge de mesure de 200g lié à un micro-ordinateur qui permet la mesure automatique de la microdureté grâce à un logiciel approprié.

Le principe de l'essai consiste à exercer sur la surface de l'échantillon à étudier une force constante pendant un temps (t) donné à l'aide d'un poinçon en diamant très dur appelé pénétrateur, ce dernier a une forme pyramidale à base carrée, la dureté *Vickers (Vickers Hardness)* est alors définie par le quotient de la charge appliquée F par la surface de l'empreinte permanente S (F : la charge appliquée (en kg) par le pénétrateur ; S : la surface latérale (en mm²) de l'empreinte pyramidale. Elle est définie par :

$$S = \frac{1}{2} \frac{d^2}{\sin(\frac{\theta}{2})} \Rightarrow Hv = \frac{1.854 F}{d^2} \text{ (kg/mm}^2\text{)} \dots \dots \dots (IV.2)$$

Avec l'angle θ , au sommet entre deux faces opposées, est de $136^\circ \pm 0,5^\circ$.

Il suffit de mesurer la longueur de la diagonale de la base carrée de l'empreinte pour accéder à la valeur de la dureté Vickers ; on tire les valeurs de la dureté à partir de deux longueurs d_1 et d_2 des deux diagonales et on fait la moyenne et ceci est répété

pour dix empreintes ; on prend ensuite la valeur moyenne de ces dix mesures, laquelle sera prise comme la valeur de H_v pour le matériau (ou l'état) étudié.



Figure IV-2: Microduromètre de type ZWICK.

IV.2.6. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. De nombreuses applications ont ainsi été développées permettant d'identifier les phases, de déterminer les contraintes internes et les textures, ou encore de caractériser la surface d'un matériau [106].

En faisant interagir sous un angle θ un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ avec un cristal qui peut être composé d'une famille des plans atomiques parallèles situés à la même distance réticulaire, le rayonnement diffracté doit vérifier la condition de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \dots\dots\dots (IV.4)$$

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type *BRUKER D8 ADVANCE* (figure IV-3), monté en géométrie à haute résolution. L'intervalle angulaire qu'il permet de mesurer s'étend de 10° à 120° sur l'échelle 2θ .



Figure IV-3: Diffractomètre utilisé de type Bruker D8 Advance.

IV.2.6. Résistivimétrie électrique

Nous avons utilisé la méthode des quatre points pour mesurer la résistivité électrique. Deux des quatre contacts permettent l'arrivée d'un courant continu constant de 6A tandis que les deux autres servent pour mesurer de la différence de potentiel correspondante. Pour mesurer la résistivité électrique de chaque alliage, les échantillons sont vieillis aux différentes températures pendant différents temps de vieillissement puis trempés à l'eau froide.



Figure IV-4 : Résistivimétrie électrique (quatre points).

Chapitre V

Résultats et Discussions

V. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre représente les résultats expérimentaux obtenus avec différentes techniques ainsi que leurs interprétations.

La première partie des résultats concerne l'analyse microstructurale des alliages étudiés obtenue par la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission. Cette analyse est faite pour identifier la taille des grains, la morphologie et la densité des précipités.

La deuxième partie relate les résultats obtenus par d'autres techniques expérimentales telles que la calorimétrie différentielle à balayage, la diffraction des rayons X et la microdureté Vickers.

V.1. Etude métallographique par microscopie optique

L'observation métallographique, des quatre alliages étudiés à l'état de réception (*état brut*) et suite aux traitements d'homogénéisation et de vieillissement, permet d'avoir principalement une idée sur la taille des grains et la présence des particules.

V.1.1. Etat brut

La figure V-1 présente la microstructure optique typique des quatre alliages Al-Mg-Si étudiés à l'état de réception. Des particules réparties d'une façon aléatoire à l'intérieur des grains sont observées dans les quatre alliages. Quelques particules ont une taille pouvant excéder quelque μm . Ces particules sont formées durant l'élaboration des alliages étudiés. La taille des grains des quatre alliages étudiés est hétérogène et de quelques dizaines de microns.

V.1.2. Etat homogénéisé

Il est bien établi que le traitement d'homogénéisation des solutions solides est considéré comme une partie importante des transformations de phases dans le système métallique. En effet, ce traitement détermine la cinétique et les mécanismes de leurs transformations de phases dans la majorité des cas [3].

La figure V-2 illustre la microstructure typique obtenue par la microscopie optique des quatre alliages étudiés homogénéisés à 530°C pendant 15 min et trempés à l'eau froide. La vitesse de montée de la température dans le four est de 5°C/min.

Ce traitement thermique conduit à une microstructure caractéristique du domaine monophasé qui semble pratiquement homogène, caractérisée par une distribution

plus ou moins uniforme des particules qui peuvent être attribuées à la formation des précipités stables à haute température.

L'apparition d'une forte densité des particules plus fines répartie d'une façon homogène à l'intérieur des grains est aussi observée dans le cas des quatre alliages. Quelques grandes particules déjà observées à l'état brut restent insolubles même après ce traitement d'homogénéisation. La plupart de ces particules sont situées aux joints de gains. Cependant on remarque une légère diminution de leur taille. En effet le traitement d'homogénéisation libère une partie des éléments d'addition, responsable de la formation des précipités observés à l'intérieur des grains.

V.1.3. Etat vieillis

Après avoir homogénéisés à 530°C pendant 15 min et trempés à l'eau froide, les différents alliages ont subi un traitement de vieillissement aux températures 100°C, 185°C et 300°C pendant 1h respectivement. Les microstructures obtenues par le microscope optique sont présentées sur les figures (V-3, V-4 et V-5).

La figure V-3 présente les microstructures optiques des quatre alliages étudiés homogénéisés à la température 530°C pendant 15 min, trempés à l'eau froide puis vieillis à la température 100°C pendant 1heure.

Nous avons utilisé la méthode des lignes interceptées pour déterminer la taille des grains. Cette méthode nous a permis de suivre la variation de la taille des grains des quatre alliages. Les tailles moyennes des grains des quatre alliages vieillis à 100°C sont obtenues dans le tableau (V-1) suivant.

| <i>Alliage</i> | <i>Taille des grains, μm</i> |
|-------------------|--|
| <i>Alliage 01</i> | <i>≈ 80</i> |
| <i>Alliage 02</i> | <i>≈ 75</i> |
| <i>Alliage 03</i> | <i>≈ 62</i> |
| <i>Alliage 04</i> | <i>≈ 60</i> |

Tableau V-1. Taille moyenne des grains des quatre alliages étudiés vieillis à 100 °C pendant 1h.

L'effet du traitement de vieillissement à la température 185°C sur les microstructures des quatre alliages étudiés est illustré dans la figure V-4.

On observe l'apparition des petites (*fin*) particules situées plus particulièrement à l'intérieur des grains dans le cas des quatre alliages. Elles sont plus répandues dans l'alliage 04. La taille moyenne des grains est plus petite dans le cas des alliages 03 et 04. L'affinement des grains de ces deux derniers alliages est dû principalement à la présence de cuivre.

La figure V-5 illustre les microstructures optiques des quatre alliages étudiés homogénéisés pendant 15 min à 530°C, trempés à l'eau froide puis vieillis artificiellement à la température 300°C pendant 1 heure. Les quatre alliages étudiés possèdent des grains de différentes tailles. Ces grains sont légèrement grands par rapport à ceux observés dans le cas du vieillissement à 185°C, *figure V-4*. La petite taille des grains est observée aussi dans le cas des deux alliages 03 et 04. Quelques grandes particules sont observées dans les quatre alliages distribués d'une façon hétérogène et plus particulièrement dans l'alliage 04. En effet l'excès de Si en plus de la présence de Cu et de Fe favorise la précipitation de plusieurs types de particules riche en Si tels que la phase α -AlFeSi, la phase β' , la phase Q...etc. [76].

Le durcissement de quatre alliages vieillis artificiellement à 100°C, 185°C et 300°C, se produit grâce à la précipitation des phases β'' , β' et β . Les phases β'' et β' sont métastables et cohérentes avec la matrice de l'aluminium des alliages. Cependant la phase d'équilibre β est incohérente avec la matrice. Elle est responsable de la détérioration de la résistance mécanique des alliages [76].

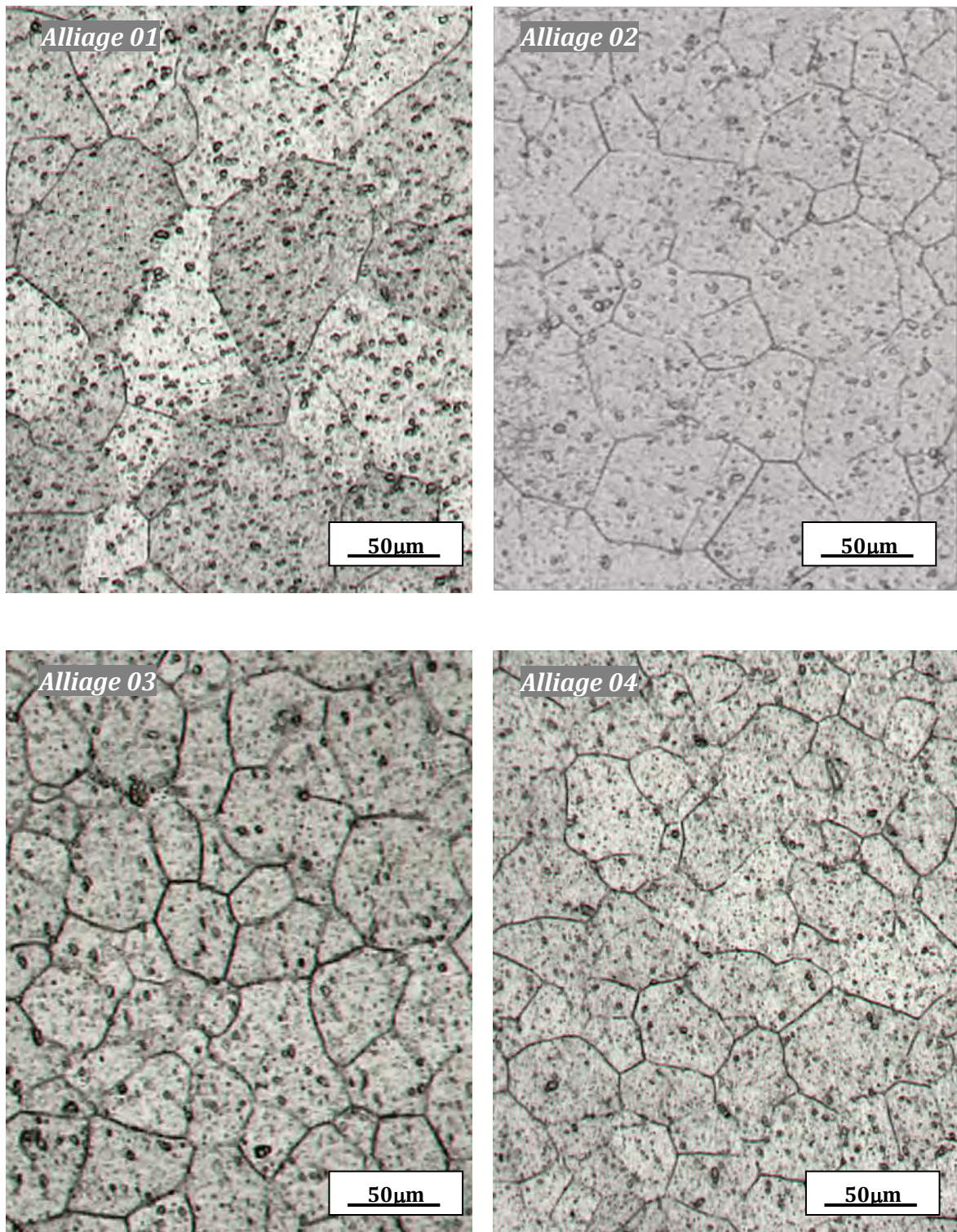


Figure V-1. Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages étudiés à l'état de réception (état brut).

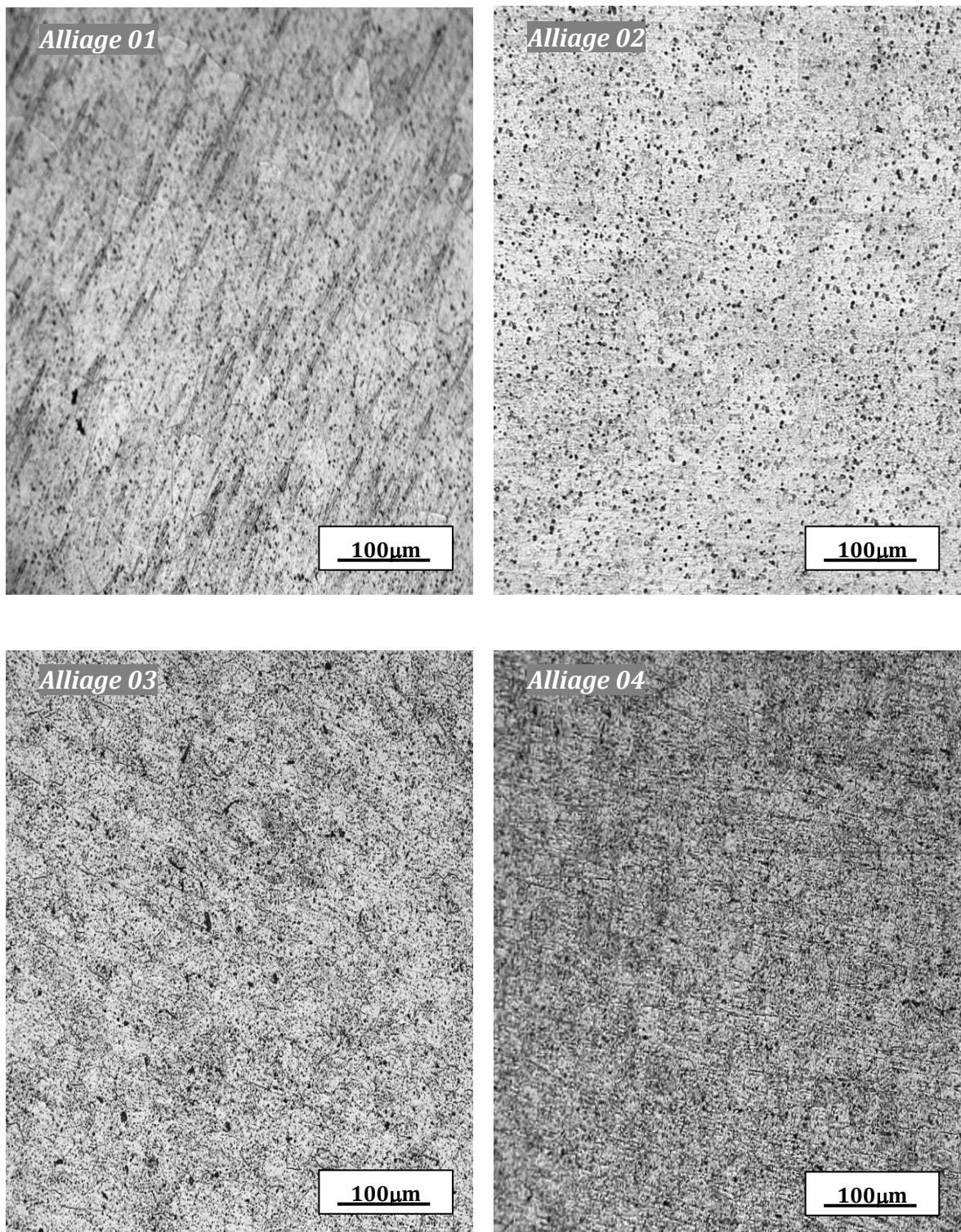


Figure V-2: Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau froide.

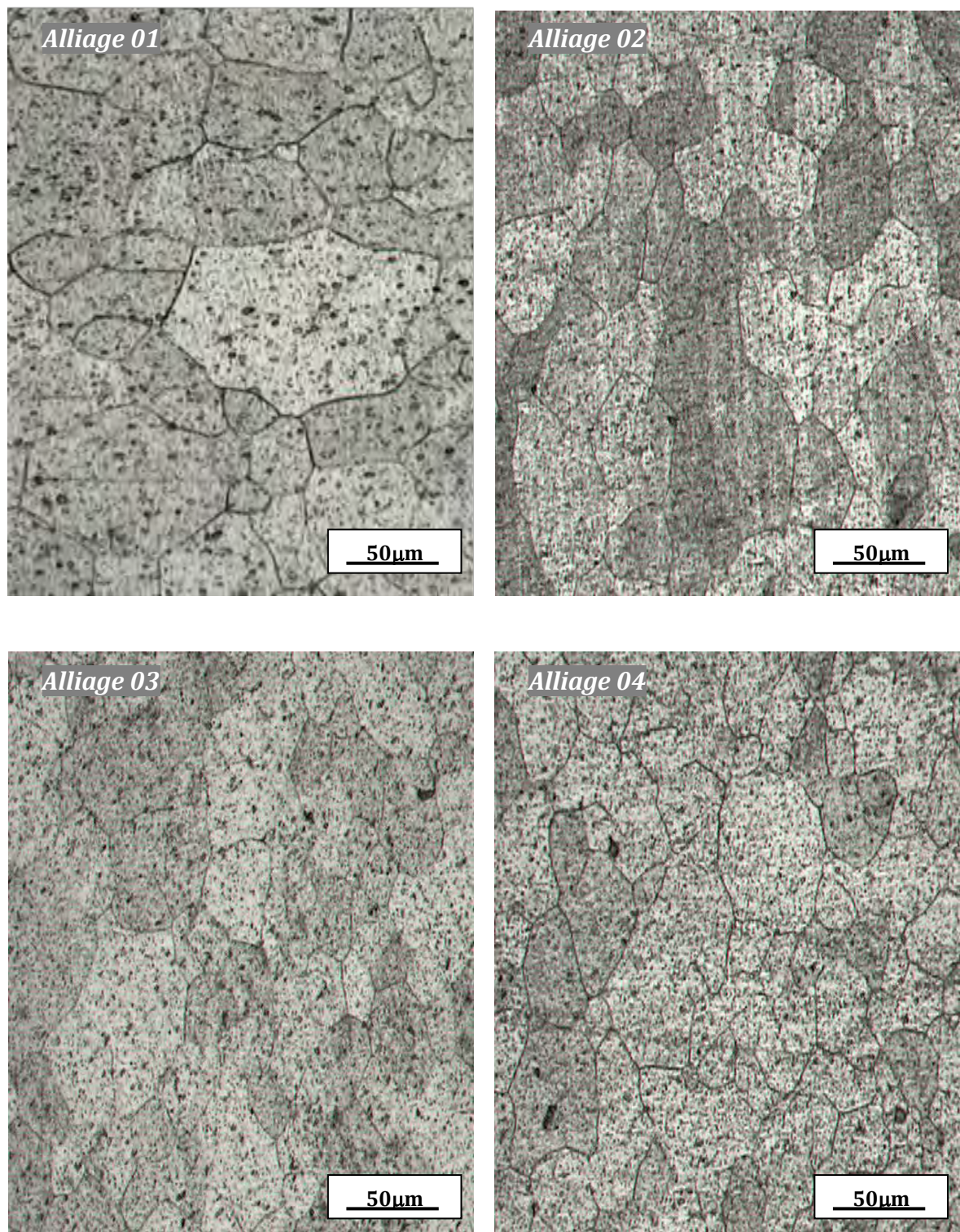


Figure V-3: Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau froide puis vieillis à 100°C pendant 1h.

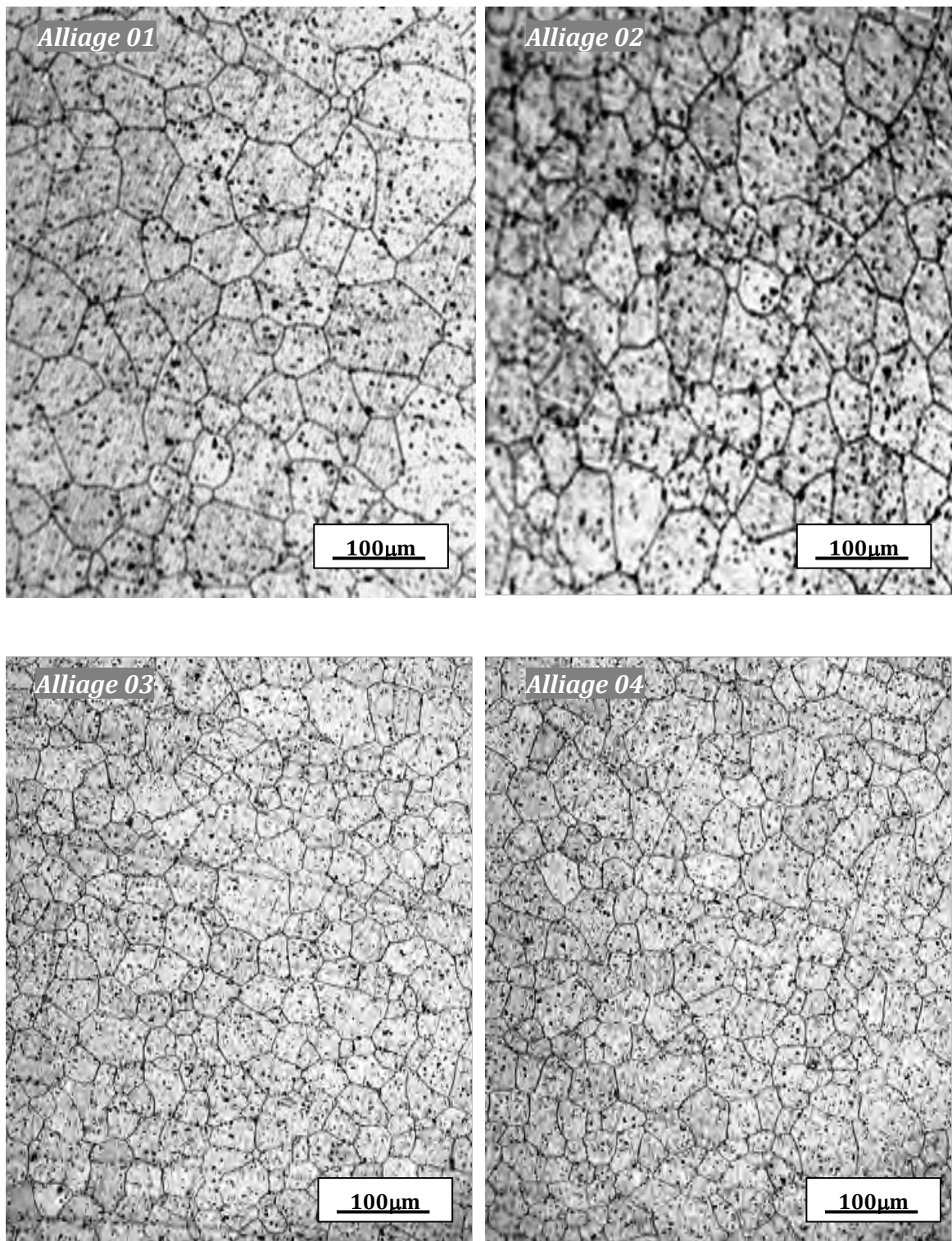


Figure V-4: Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau froide puis vieillis à 185°C pendant 1h.

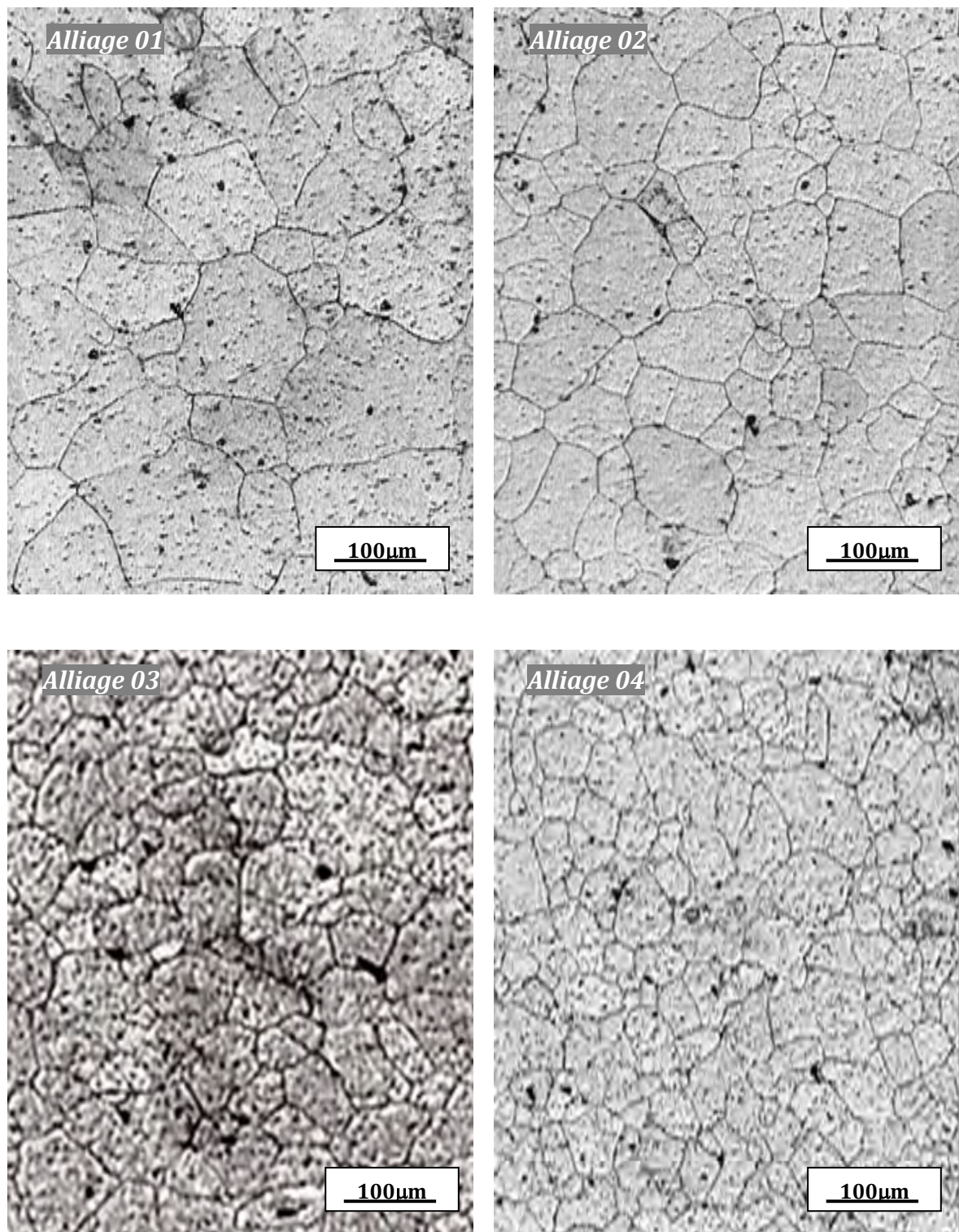


Figure V-5: Microstructures obtenues par le microscope optique des quatre alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau froide puis vieillis à 300°C pendant 1h.

V.2. Observations microstructurales par Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage équipé d'un système de rayon X à dispersion d'énergie (EDX) permet l'observation de la microstructure des échantillons polis et attaqués par la solution *Keller*, ainsi que l'identification des particules.

V.2.1. Microstructure à l'état vieillis à 300°C

L'évolution de la microstructure et la composition chimique des phases intermétalliques sont étudiées à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) équipé du système EDX.

La figure V-6 montre les microstructures typiques, obtenues par le microscope électronique à balayage (MEB), des quatre alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C, trempés à l'eau froide puis vieillis artificiellement 1h à la température 300°C. Une coexistence des grosses et fines particules est observée dans les quatre alliages. La plus grande densité des fines particules est observée dans l'alliage 04. Cependant la faible densité des fines particules est observée dans l'alliage 01. Les particules présentes sont réparties d'une façon aléatoire dans la matrice des alliages.

Toutes les microstructures montrent deux types de précipités, l'un apparaît clair et très fin et l'autre sombre et relativement gros. Pour déterminer la composition chimique de ces précipités, il est nécessaire d'en effectuer l'analyse par *EDX (Energy Dispersive X-ray analysis)*. Selon des travaux d'analyses des précipités effectués sur des alliages similaires, les deux types de précipités observés peuvent être attribués à la phase α -AlFeSi et/ou la phase α -AlFe(Mn)Si stables à haute température de vieillissement [105, 107-110]. En effet, la présence du Mn et en plus du Fe dans les alliages Al-Mg-Si, favorise l'apparition de la phase du type α -AlFe(Mn)Si. Cette phase est plus répandue après un traitement thermique à hautes températures. Leur interface avec la matrice α -aluminium constitue un site de germination préférentielle pour des phases. Le Cu et le Mn ou le Cr sont introduits pour contrôler la taille du grain et pour donner une meilleure résistance mécanique aux alliages [107].

V.2.2 Composition chimiques des particules

L'analyse par EDX, nous a permis de connaître la composition chimique des précipités (particules) analysés.

Les spectres enregistrés à partir des quatre alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C ; trempés à l'eau puis vieillis 1h à 300°C sont montrés dans les figures V-7, V-8, V-9 et V-10 où la figure (a) présente la microstructure obtenue par le MEB des alliages étudiés et la figure (b) présente le spectre EDX correspondant à chaque alliage étudié.

Nous avons analysé par l'EDX une particule dans chaque alliage. Toutes les particules analysées dans les quatre alliages montrent la présence des éléments d'addition Mg, Si, Mn, Cu et Fe avec de différentes teneurs.

La présence du fer favorise la formation de précipités (α -AlSiFe). En effet le fer a une grande affinité au silicium. La présence du Manganèse et en plus du fer favorise la formation des précipités α -AlSi(Mn,Fe). L'incorporation du Manganèse dans la phase du type α -AlSiFe favorise l'amélioration des propriétés mécaniques [76]. La présence des particules α -AlSiFe dans l'alliage détériore ses propriétés mécaniques à cause de l'asymétrie en morphologie de ces précipités [112-114].

Il est important de remarquer que la formation de ces particules provoque une diminution de la teneur en Si dans la matrice α -aluminium [76, 105, 107-112]. En effet, les traitements thermiques favorisent la dissolution des particules du silicium formées pendant la coulée de l'alliage.

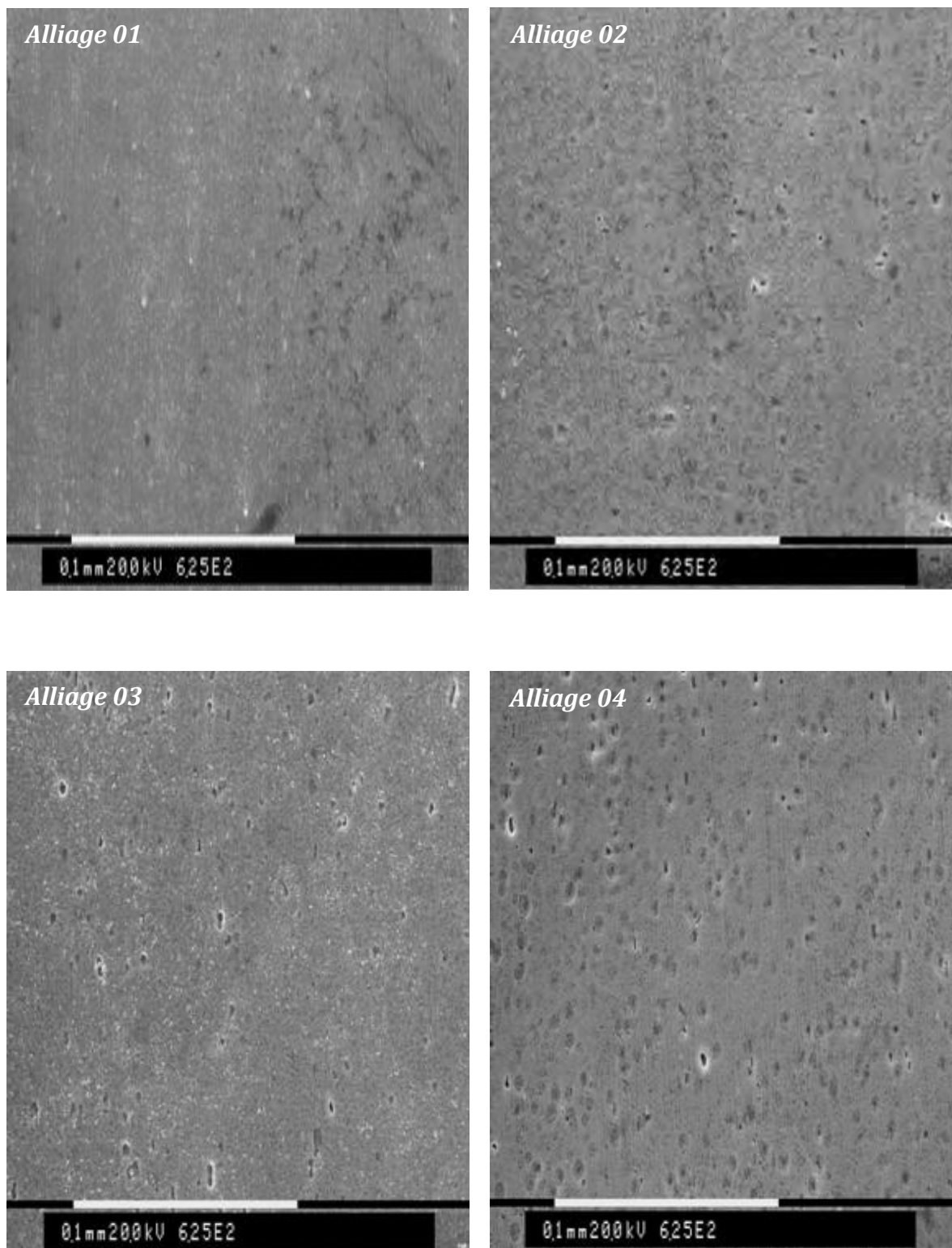


Figure V-6. Microstructures obtenues par le MEB des quatre alliages étudiés homogénéisés à 530°C pendant 15 min et trempés à l'eau froide puis vieillis 1h à 300°C.

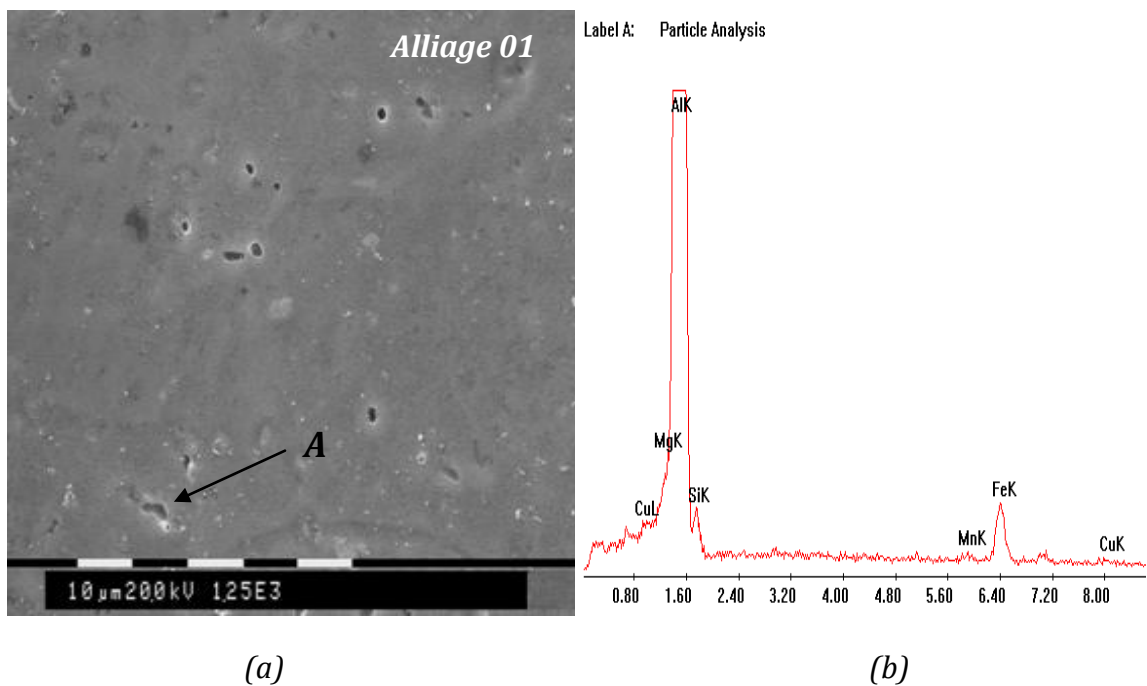


Figure V-7. Analyse chimique par l'EDX de la particule A précipite dans l'alliage 01 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieillis 1h à 300°C.

(a) Image de la particule obtenue par le MEB,
 (b) Spectre des pics des éléments identifiés de la particule analysée.

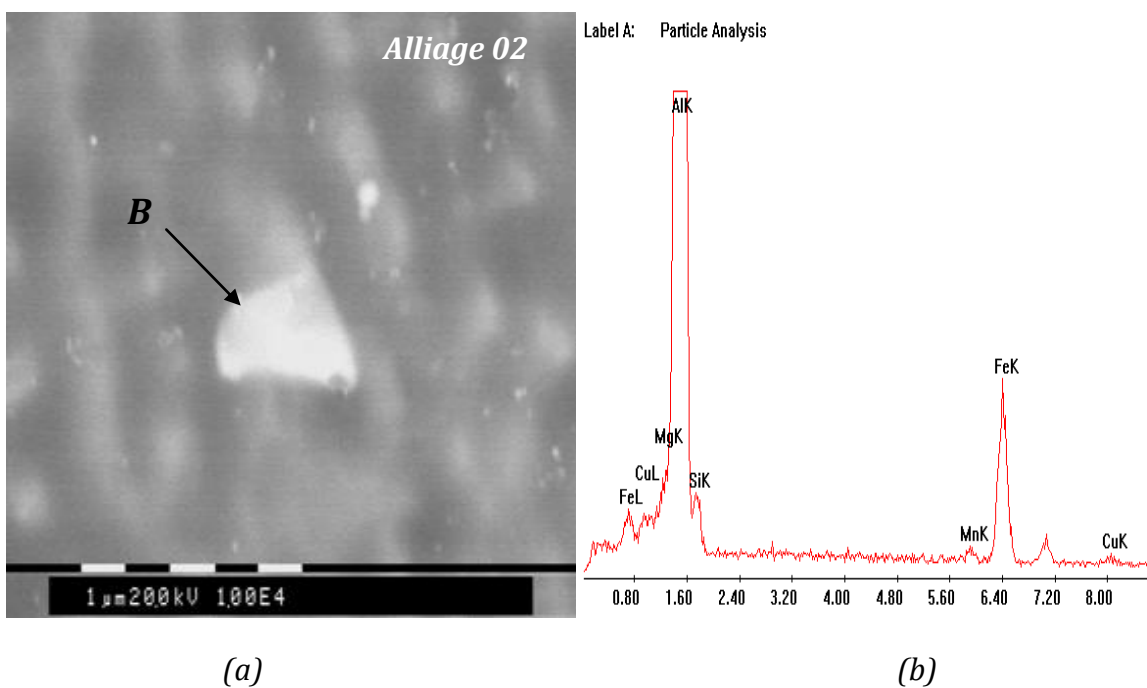


Figure V-8. Analyse chimique par l'EDX de la particule B précipite dans l'alliage 02 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieillis 1h à 300°C.

(a) Image de la particule obtenue par le MEB,
 (b) Spectre des pics des éléments identifiés de la particule analysée.

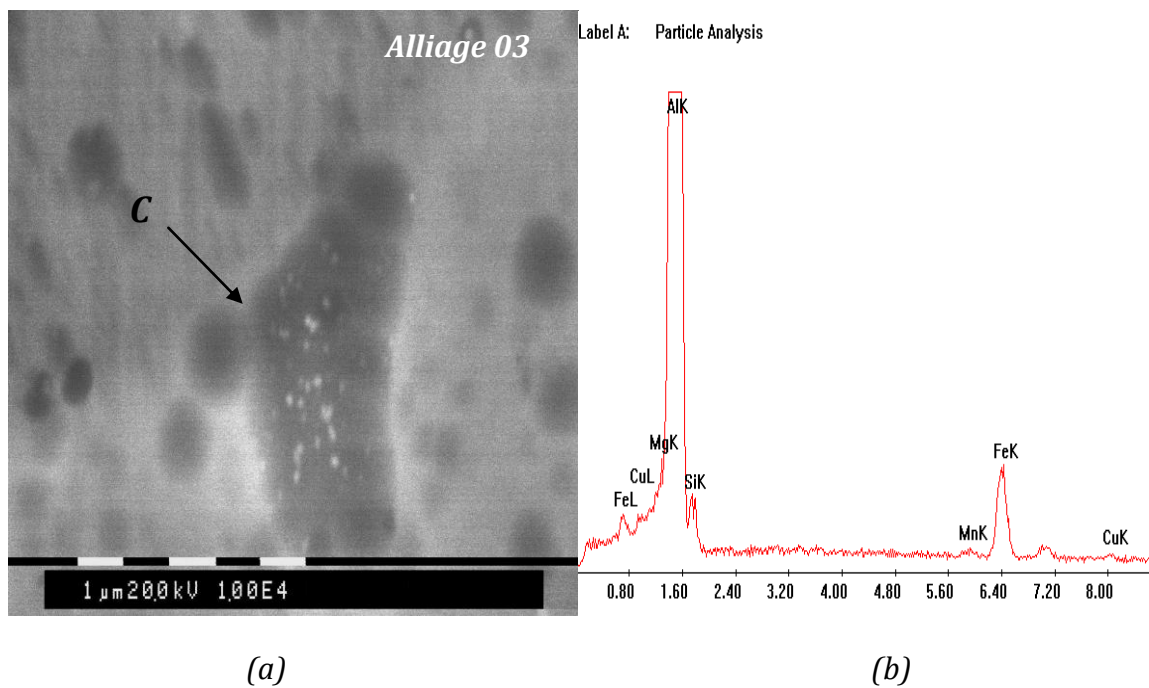


Figure V-9. Analyse chimique par l'EDX de la particule C précipite dans l'alliage 03 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieillis 1h à 300°C.

(a) Image de la particule obtenue par le MEB,
 (b) Spectre des pics des éléments identifiés de la particule analysée.

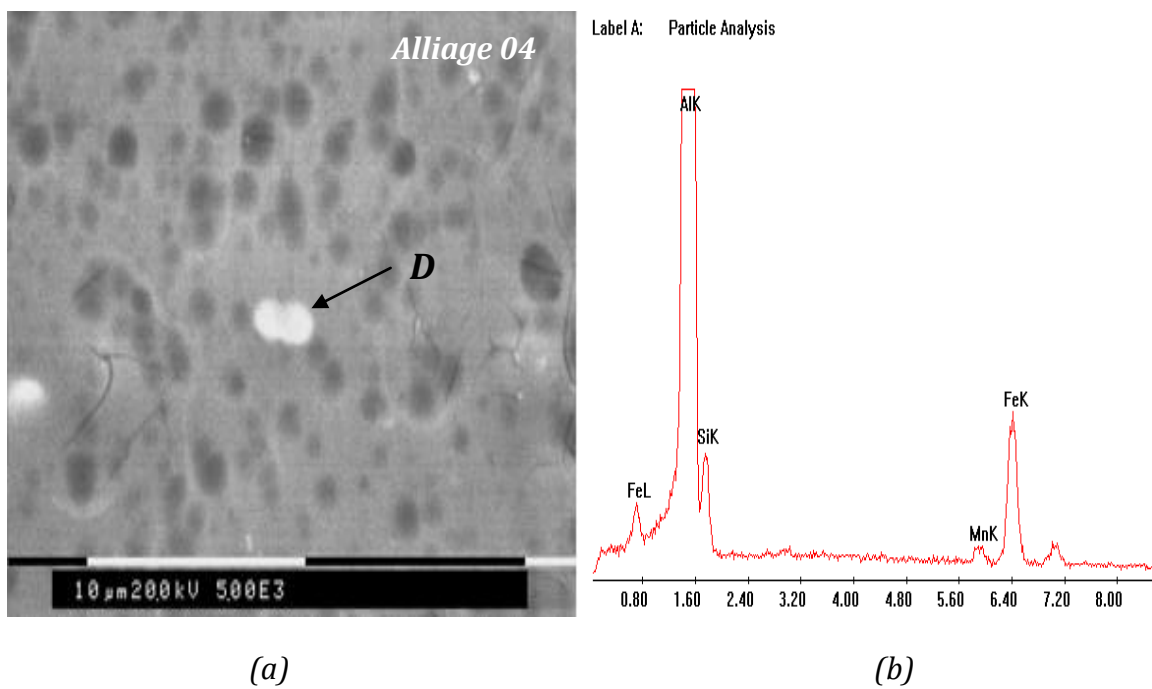


Figure V-10. Analyse chimique par l'EDX de la particule D précipite dans l'alliage 04 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieillis 1h à 300°C.

(a) Image de la particule obtenue par le MEB,
 (b) Spectre des pics des éléments identifiés de la particule analysée.

V.3. Observations microstructurales par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le durcissement des alliages d'aluminium Al-Mg-Si (*série 6xxx*) dépend du type, de la morphologie, de l'orientation, de la distribution, de la taille et de la densité des précipités [114, 115]. Dans cette partie de travail, nous avons utilisé le MET pour suivre l'évolution de la formation des précipités durant les traitements de vieillissement.

Les figures (V-11, V-12 et V-13) présentent la microstructure des quatre alliages étudiés obtenue par la microscopie électronique à transmission MET. Ces quatre alliages sont vieillis artificiellement aux températures 100°C, 185°C et 300°C, respectivement puis trempés à l'eau froide. Le faisceau des électrons est suivant la direction [100] de la matrice.

V.3.1. Etat vieillis à 100°C

La figure V-11 présente la microstructure, obtenue par la microscopie électronique à transmission (*MET*), des quatre alliages étudiés vieillis artificiellement à la température 100°C pendant 24h et trempés à l'eau froide. Les deux alliages 01 et 03 ne montrent aucune présence de précipités, cependant des faibles stries sont observées dans les deux alliages 02 et 04. Ceci est dû à la présence de l'excès de Si dans les deux derniers alliages étudiés. Les faibles stries sont habituellement des sites privilégiés pour la formation des précipités parallèles à la direction de faisceau d'électrons [76, 114]. La résolution du MET utilisé dans notre étude ne nous a permis l'observation et l'identification des précipités lors de leurs premiers stades de formation.

Murayama et al [24], *Yasser et al* [116], *Dutta et al* [117] ont observé la coexistence des taches de diffraction obtenue par la méthode de « convergent beam diffraction pattern » avec celle de la matrice, en utilisant la microscopie électronique à haute résolution. Ils ont aussi proposé que la cinétique de la précipitation soit liée à la concentration de Si dans les alliages étudiés. Ainsi, la présence des faibles stries dans les alliages qui contiennent l'excès de Si suggère que la cinétique de précipitation dans ces alliages est sensiblement plus rapide que dans les alliages sans excès de Si.

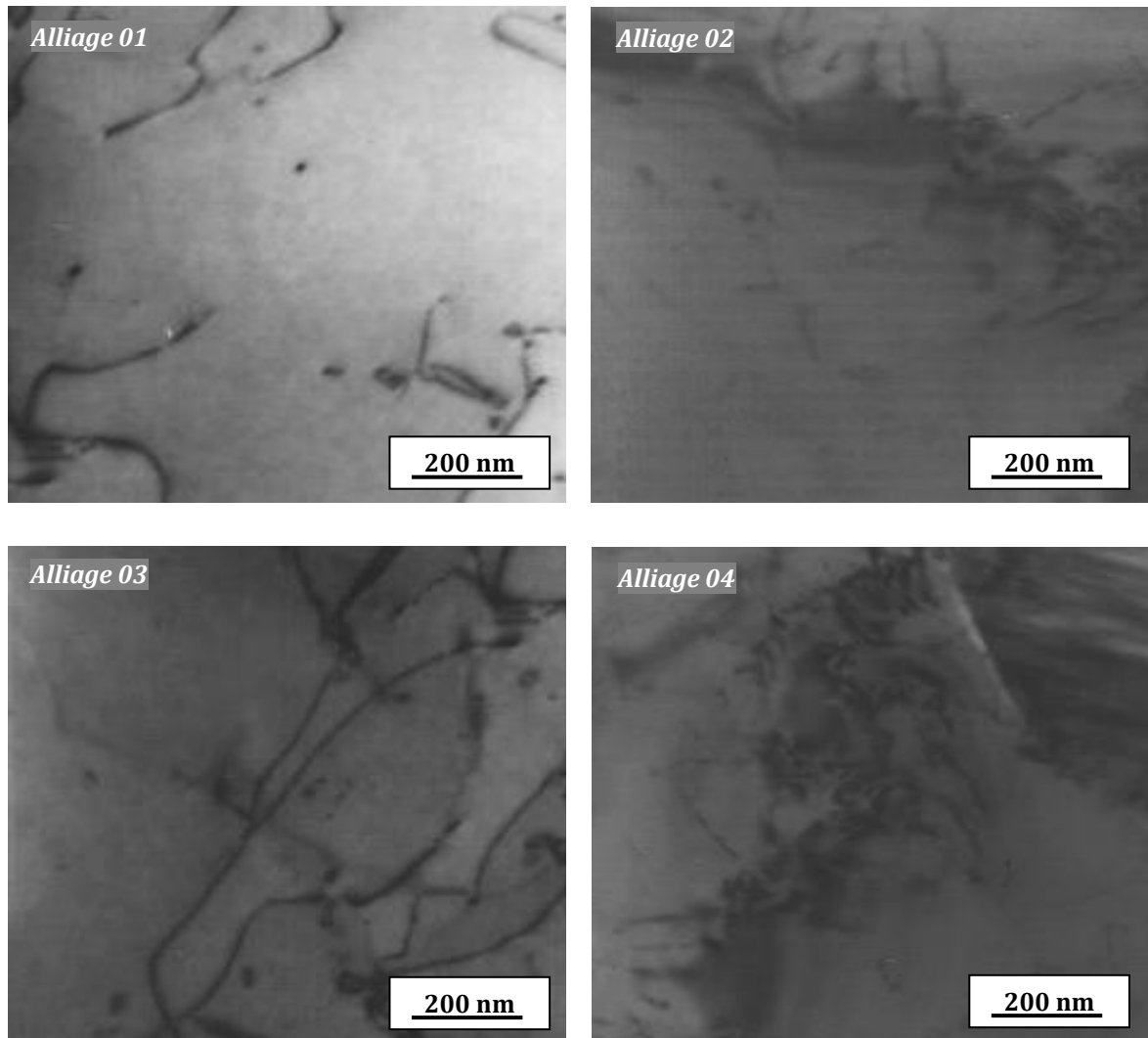


Figure V-11. Microstructures obtenues par le MET des quatre alliages étudiés vieillis à 100°C pendant 24h et trempés à l'eau froide.

V.3.2. Etat vieillis à 185°C

La figure V-12 présente la microstructure typique, obtenue par la microscopie électronique à transmission, des quatre alliages étudiés vieillis à 185 °C pendant 30h puis trempés à l'eau froide.

Il est très intéressant de noter que le vieillissement de 30h à la température 185 °C a produit une grande quantité de précipités sous forme d'aiguilles dans les alliages 02 et 04 qui ont un excès de Si. Ces précipités attribuées à la formation de la phase β'' ont des petites tailles par rapport aux précipités formés dans les alliages sans excès de Si. Ceci confirme les résultats obtenus par Gupta et al [29] qui ont aussi observé que l'augmentation combinée de Mg_2Si et de l'excès de Si favorise l'augmentation de la fraction volumique et aussi de la densité des précipités.

L'excès de Si dans les alliages Al-Mg-Si augmente non seulement la cinétique de précipitation mais aussi la température de solubilité de Mg_2Si . L'augmentation de la force d'entraînement augmente le nombre des sites de germination et augmente aussi la distribution des plus fins précipités sous forme d'aiguilles [114, 118].

De même, on observe une forte densité des précipités dans l'alliage 04 que celle de 02. Cette observation suggère que l'effet combiné de 0,1% mass de Cu et 0,5% mass d'excès de Si dans l'alliage 04 ont une grande influence sur l'augmentation la densité des précipités. Le plus grand nombre des précipités dans l'alliage 04 suggère également que l'addition du Cu fournit les sites favorables pour la germination et la formation de précipités. En effet le cuivre affine la taille des précipités et augmente la densité de leur précipitation [114, 118].

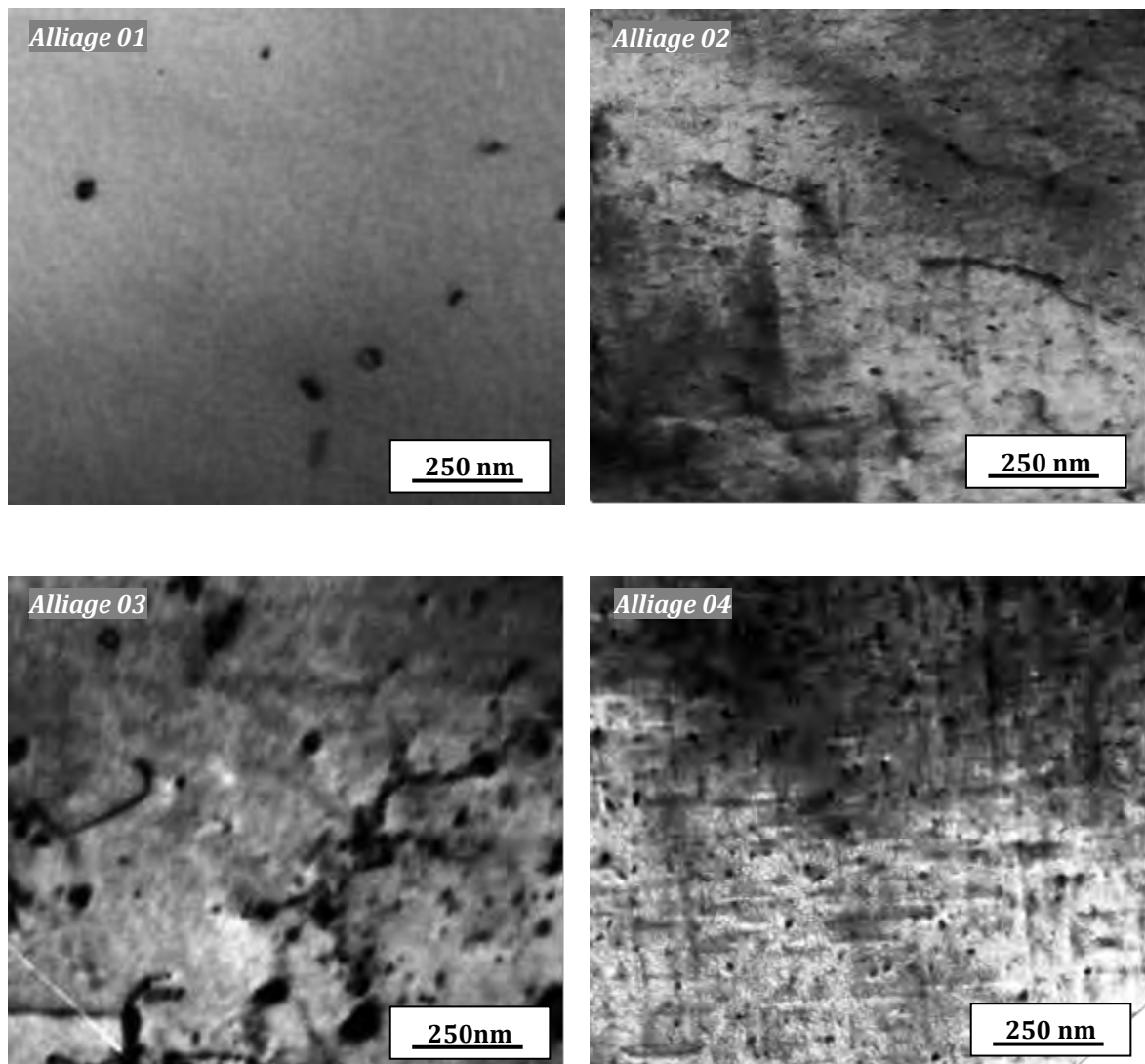


Figure V-12. Microstructures obtenues par le MET des quatre alliages étudiés vieillis 30h à 185°C et trempés à l'eau froide. Formation des précipités sous forme d'aiguilles.

V.3.3. Etat vieillis à 300°C

La figure V-13 présente la microstructure, obtenue par la microscopie électronique à transmission, des alliages étudiés vieillis artificiellement à 300°C pendant 1h et trempés à l'eau froide.

On observe la présence des précipités sous forme d'aiguilles dans les deux alliages 02 et 04. Cependant la coalescence des précipités est observée dans le cas des deux alliages 01 et 03. Il est intéressant de noter aussi une faible densité de précipités dans l'alliage 01 qui ne contient pas de cuivre et d'excès de silicium.

La croissance des précipités dans les alliages 02 et 04 est plus accentuée que dans les deux alliages 01 et 03 lors de l'augmentation de la température de vieillissement de 185°C à 300°C, figures (V-12, V-13).

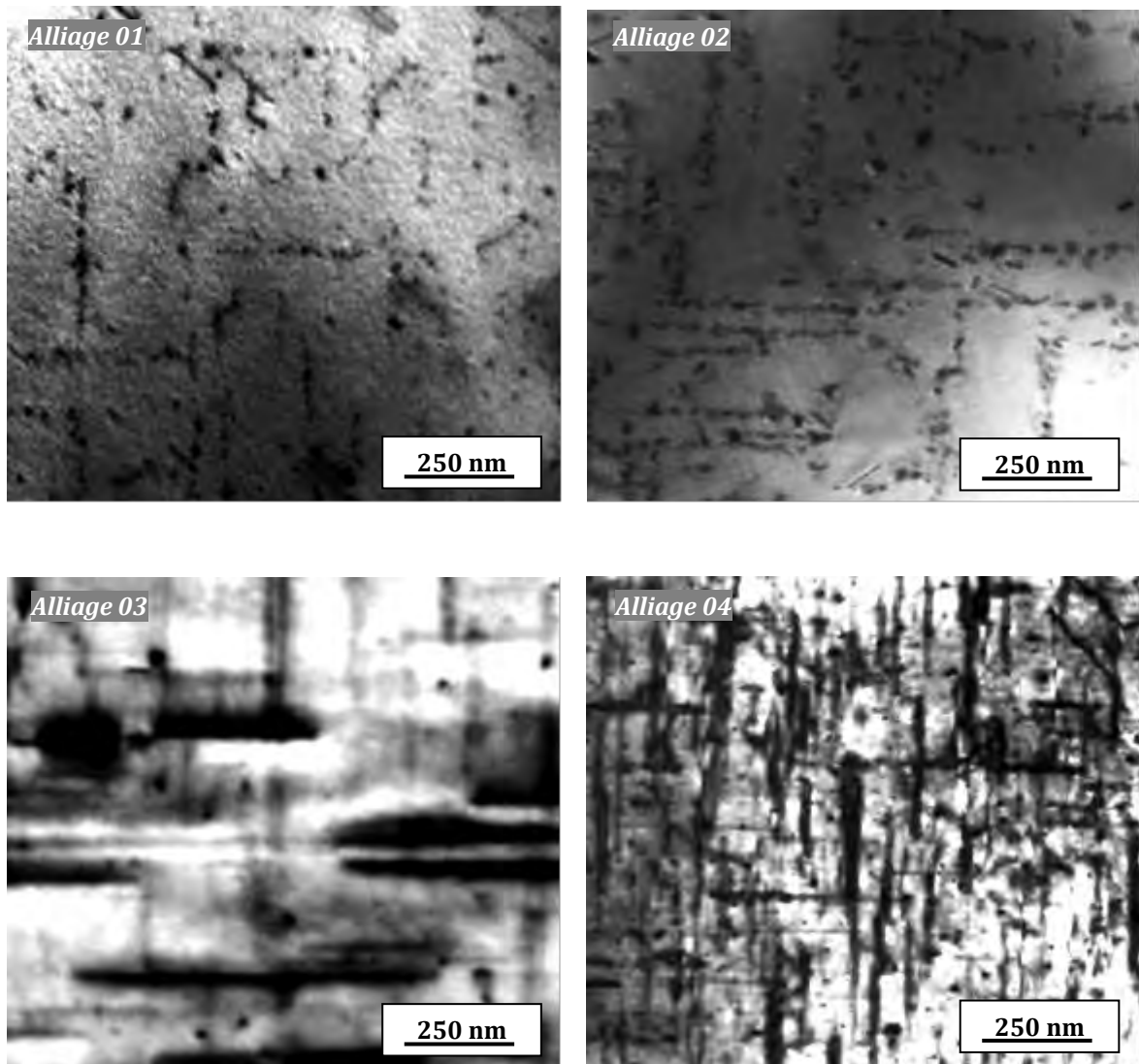


Figure V-13. Microstructures obtenues par le MET des alliages étudiés vieillis 1h à 300°C et trempés à l'eau froide. Coalescence des précipites sous forme d'aiguilles.

À partir de la figure V-13, on montre que l'effet combiné de la présence de cuivre Cu (0,10% massique) et de l'excès de Si (0,50% massique) dans l'alliage 04 favorise l'augmentation de la densité des précipités. Ainsi, que la cinétique de la précipitation dans l'alliage 04 (0,10%Cu) est plus rapide que celle dans l'alliage 02 (0,002%Cu).

Si on considère le diagramme de phase pseudo-binaire (*figure V-14*), la concentration massique de Mg_2Si des alliages 01 et 03 est très proche de la ligne de solubilité (point a) que celle des alliages 02 et 04 (point b). Par conséquent, ces deux derniers alliages ont une force d'entraînement et une probabilité pour former des précipités plus importantes à la température de vieillissement de 300°C.

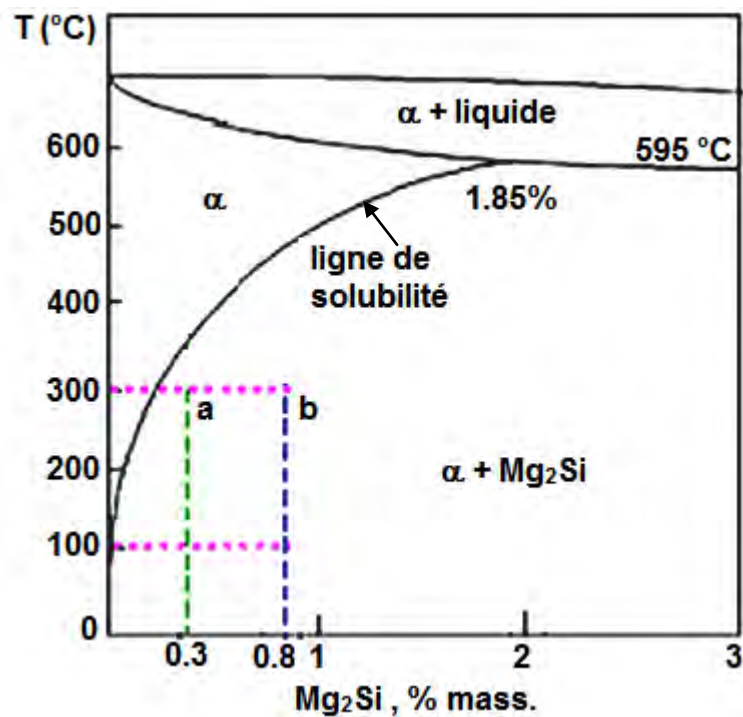


Figure V-14: Diagramme de phase pseudo-binaire Al-Mg₂Si [114, 118].

V.4 Etude Calorimétrique (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) permet de détecter les réactions exothermiques et endothermiques qui se produisent lors des changements d'état des alliages étudiés après un traitement d'homogénéisation pendant 15min à la température 530°C suivi de la trempe à l'eau froide.

V.4.1 Alliage 01

La figure V-15 présente le thermogramme de DSC de l'alliage 01 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide. La vitesse de chauffage est de 2°C/min. On observe quatre pics exothermiques et trois pics endothermiques. Les pics exothermiques sont situés environ aux températures 120°C, 250°C, 320°C et 370°C et les pics endothermiques sont situés aux températures 140°C, 350°C et 450°C. Les quatre pics exothermiques sont associés à la formation des zones G.P, à la précipitation des phases β'' , β' et β , respectivement. Les réactions endothermiques sont attribuées à la dissolution des zones G.P, des phases β'' , β' et à la dissolution de la phase β , respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux des auteurs [17-25].

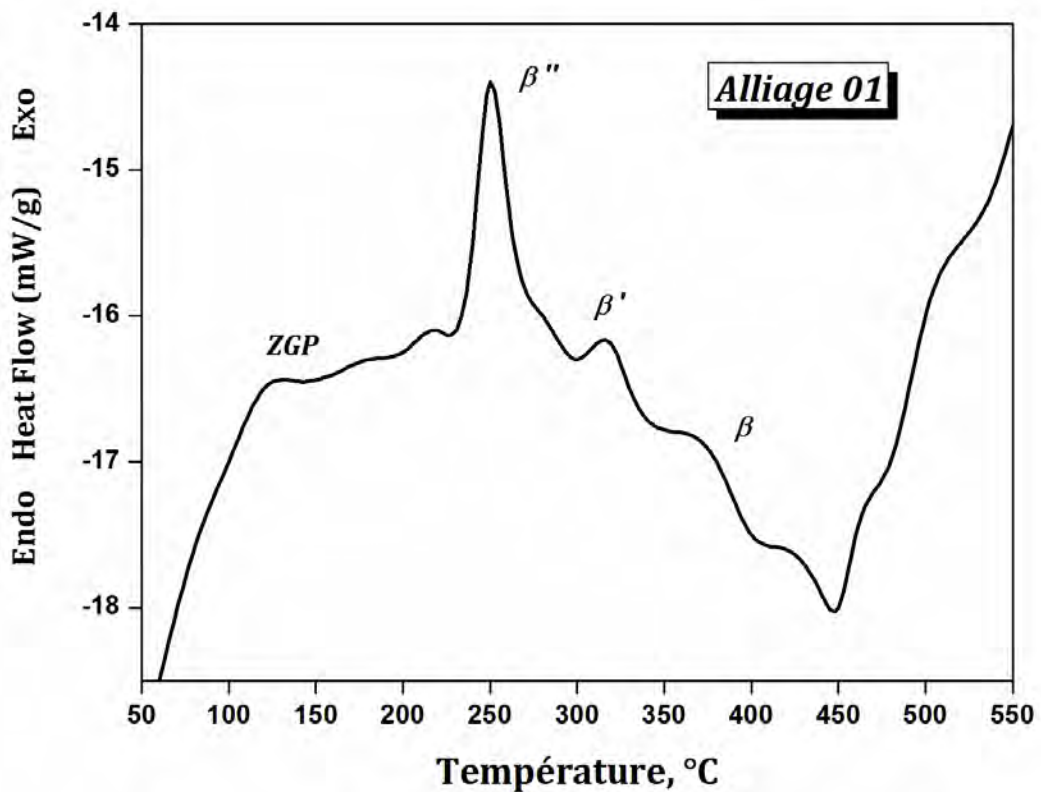


Figure V-15. Courbe de DSC de l'alliage 01 homogénéisé à 530°C pendant 15 min suivi d'une trempe à l'eau froide.

V.4.2 Alliage 02

La figure V-16 présente la courbe de DSC de l'alliage 02 homogénéisé 15 min à la température 530°C et trempé à l'eau froide. Nous avons observé les mêmes réactions obtenues dans le cas de l'alliage 01, mais avec une intensité plus forte des pics.

Dans cet alliage, les pics exothermiques dus à la formation des zones G.P, à la formation (*précipitation*) des phases β'' , β' et β sont situés aux températures 100°C, 250°C, 265°C et 390°C, respectivement. Ainsi les pics endothermiques dus à la dissolution des zones G.P, des phases β'' , β' et à la dissolution de la phase β sont situés aux températures 210°C, 300°C et 450°C, respectivement. Ces résultats confirment les travaux de *Miao et al* [28] qui ont révélé l'existence de ces zones G.P et ces phases β'' , β' et β vers les températures : 95°C, 240°C, 270°C et 370°C dans l'alliage Al-0,58%Mg-1,28%Si. L'existence de ces zones et ces phases sont aussi obtenues aux températures 100°C, 250°C, 300°C et 390°C dans les alliages Al-Mg-Si, avec des compositions différentes de Mg et de Si [119].

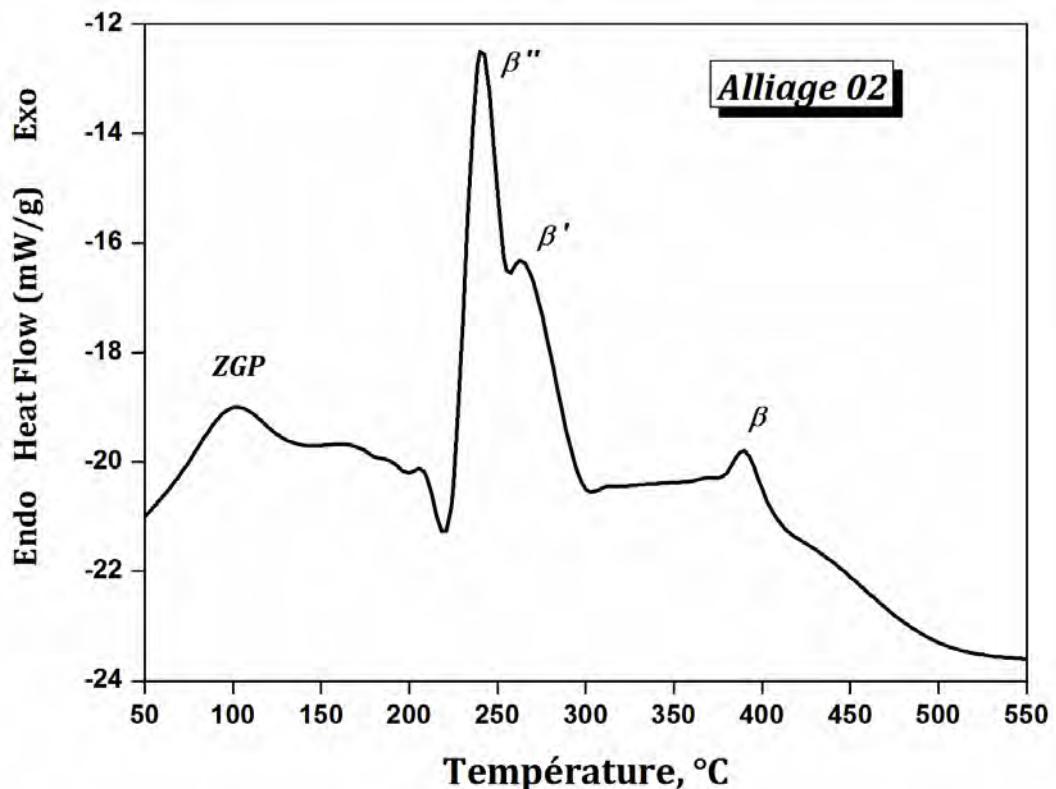


Figure V-16. Courbe de DSC de l'alliage 02 homogénéisé à 530°C pendant 15 min suivi d'une trempe à l'eau froide.

V.4.3 Alliage 03

La figure V-17 illustre la courbe de DSC de l'alliage 03 après un traitement d'homogénéisation à la température 530°C pendant 15min et une trempe à l'eau froide. On observe les mêmes pics exothermiques obtenus dans les cas des alliages 01 et 02 étudiés précédemment, mais dans ce cas les pics sont situés aux températures : 95°C, 255°C, 280°C et 410°C, respectivement. Le premier pic exothermique est dû à la formation des zones G.P et le deuxième pic est dû à la précipitation des phases β'' et β' . Le troisième pic exothermique est dû à la précipitation de β . Ainsi, on observe aussi les mêmes pics endothermiques situés aux températures 120°C 340° et 460°C. Ces pics endothermiques sont dus à la dissolution des zones G.P, des phases β'' , β' et à la dissolution de la phase β . Ces résultats sont en bon accord avec littérature notamment les travaux de [17-25].

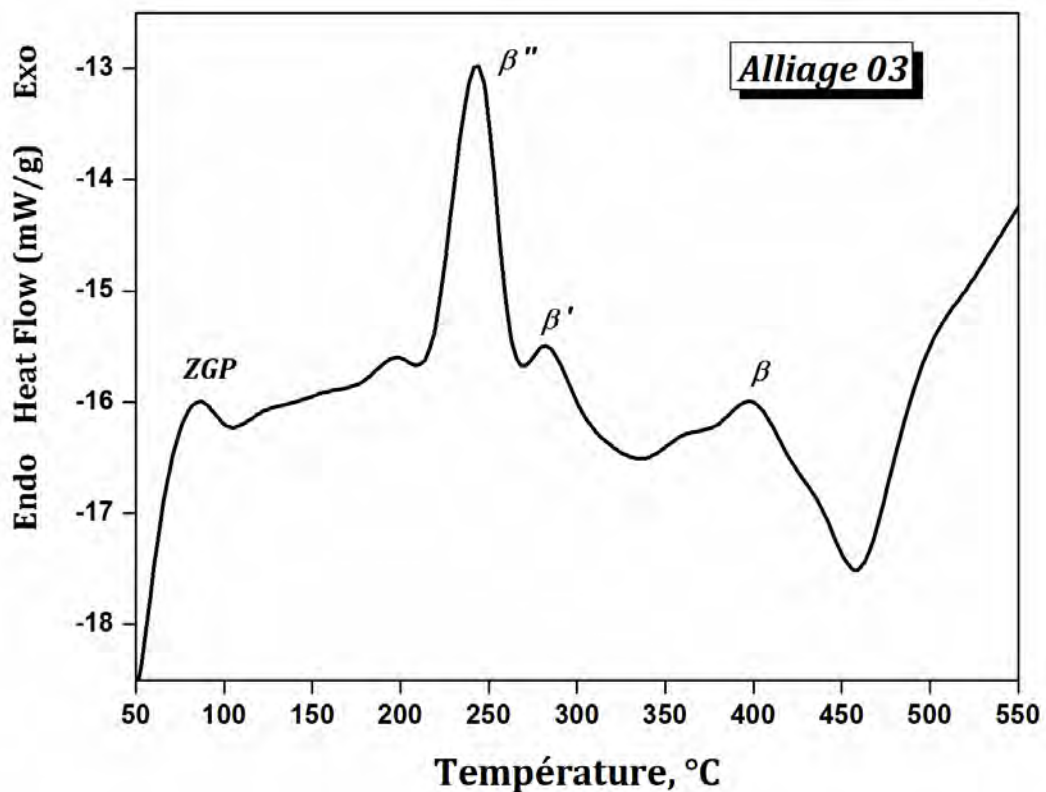


Figure V-17. Courbe de DSC de l'alliage 03 homogénéisé à 530°C pendant 15 min suivi d'une trempe à l'eau froide.

V.4.4 Alliage 04

La figure V-18 présente le thermogramme de DSC de l'alliage 04 après l'homogénéisation à la température 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide. La courbe de DSC effectuée sous les mêmes conditions dans le même intervalle de température.

On observe quatre pics exothermiques. Le premier pic, situé à la température 90°C, est probablement dû à la précipitation des zones G.P. Le deuxième pic exothermique situé à la température 250°C est lié à l'apparition de la phase β'' . *Jacobs et al.* [21] et *Miao et al.* [28] confirment l'existence de cette phase aux températures 240 et 250°C, respectivement.

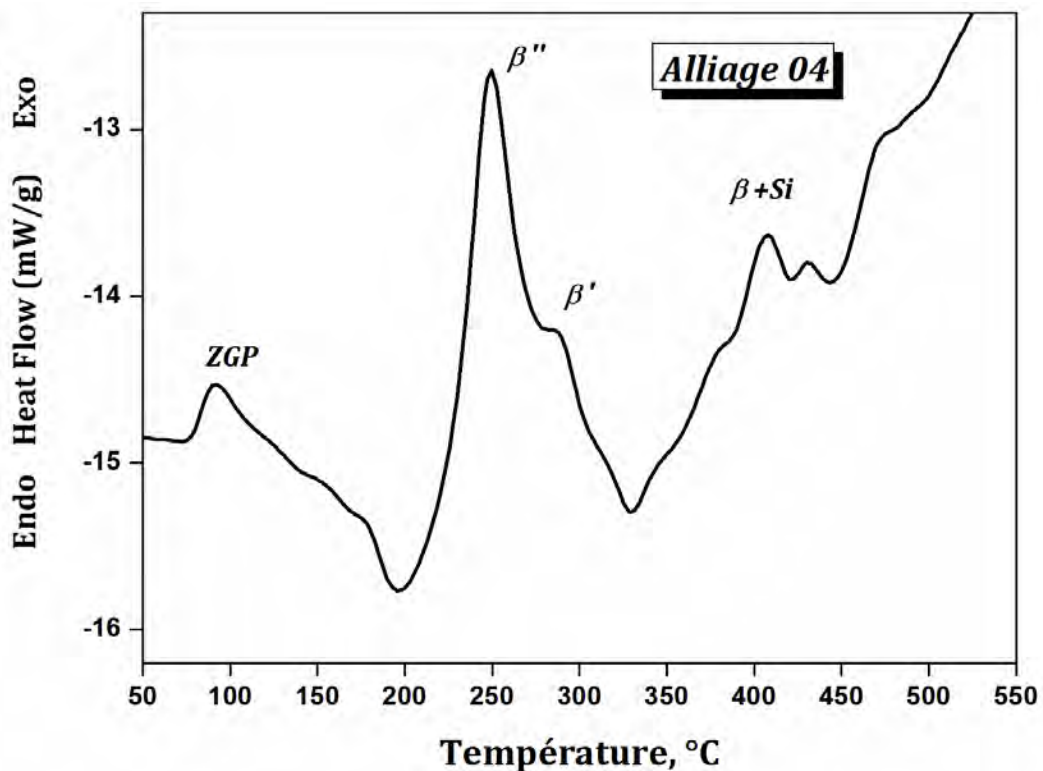


Figure V-18. Courbe de DSC de l'alliage 04 homogénéisé à 530°C pendant 15 min suivi d'une trempe à l'eau froide.

Le troisième pic exothermique observé à la température 295°C est dû à la précipitation de la phase β' . Différents travaux ont confirmé l'existence de ce pic exothermique aux environs de la température 300°C. *Matsuda et al.* [57] ont confirmé l'existence de cette phase à 290°C par le microscope électronique à transmission (MET). Les travaux de *Miao et al.* [28] et *Laughlin et al.* [120] ont révélé la présence de

cette phase dans les alliages Al-Mg-Si-Cu aux températures 300°C et 280°C, respectivement.

Le quatrième pic exothermique est dû à la présence de la phase d'équilibre β (Mg_2Si) et/ou aux particules de Si.

Les trois pics endothermiques situés aux températures 200°C, 330°C et 450°C sont dus à la dissolution des zones G.P, à la dissolution des phases β'' , β' , et à la dissolution de la phase β et/ou des particules de Si.

Il est très important de remarquer que les pics, observés sur les courbes de DSC des quatre alliages étudiés, confirment les deux séquences de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si suivantes:

- *Cas de l'alliage Al-Mg-Si sans excès de silicium:*

Solution solide sursaturée \rightarrow Zones G.P \rightarrow phase β'' \rightarrow phase β' \rightarrow phase β .

- *Cas de l'alliage Al-Mg-Si avec un excès de silicium:*

Solution solide sursaturée \rightarrow Zones G.P \rightarrow phase β'' \rightarrow phase β' \rightarrow phase β + Si.

V.5 Cinétique de transformation:

La cinétique de transformation (*précipitation et dissolution des précipités*) est toujours reliée aux concepts de l'énergie d'activation et de l'ordre de réaction. Les études des processus de précipitation sont associées aux processus de germination et de croissance. Les études de la précipitation dans les alliages sursaturés au cours du chauffage ont été réalisées par l'utilisation des mesures obtenues par DSC.

Dans les méthodes anisothermes l'échantillon de l'alliage est chauffé avec différentes vitesses, ainsi l'évolution de la chaleur en fonction de la température est enregistrée. Différentes méthodes ont été appliquées pour évaluer les énergies d'activation efficaces pour la précipitation et la dissolution [91]. Parmi ces méthodes, nous avons utilisé deux méthodes de calcul (méthode de *Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)* et de *Boswell* [100-102]) pour déduire l'énergie d'activation du processus de transformation. La base théorique est interprétée pour l'appareil de DSC. La cinétique de transformation est basée sur l'équation de *Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)* (III-6).

Pour la détermination de l'énergie d'activation par l'utilisation des méthodes de calcul citées précédemment, nous avons fait quatre mesures correspondant aux quatre vitesses de chauffages : 2, 5, 7 et 10°C/min pour les quatre alliages étudiés. On a pris en considération les pics exothermiques et les pics endothermiques de l'alliage 01 (qui ne contient pas le cuivre et l'excès de silicium) et de l'alliage 04 (qui contient le cuivre et l'excès de silicium).

La figure V-19 présente les courbes de DSC obtenues avec quatre vitesses de chauffage différentes des quatre alliages étudiés. Les alliages ont subis un traitement d'homogénéisation à la température 530°C pendant 15 min suivis d'une trempe à l'eau froide. On observe dans les quatre thermogrammes de DSC un décalage des pics exothermiques et endothermiques vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. En effet, la vitesse lente de chauffage donne un temps suffisant pour la formation et la dissolution de la majorité des précipités.

La figure V-20 présente la variation de la fraction transformée de la formation de la phase β'' en fonction du temps. Le pic exothermique choisi pour chaque courbe de DSC est le plus intense. On remarque que les thermogrammes sont parallèles et ordonnées, à partir de l'essai obtenu avec une vitesse de chauffage de 10°C/min jusqu'à la vitesse de chauffage de 2°C/min dans le cas des quatre alliages étudiés. En effet, la vitesse de chauffage influe sur la cinétique de précipitation.

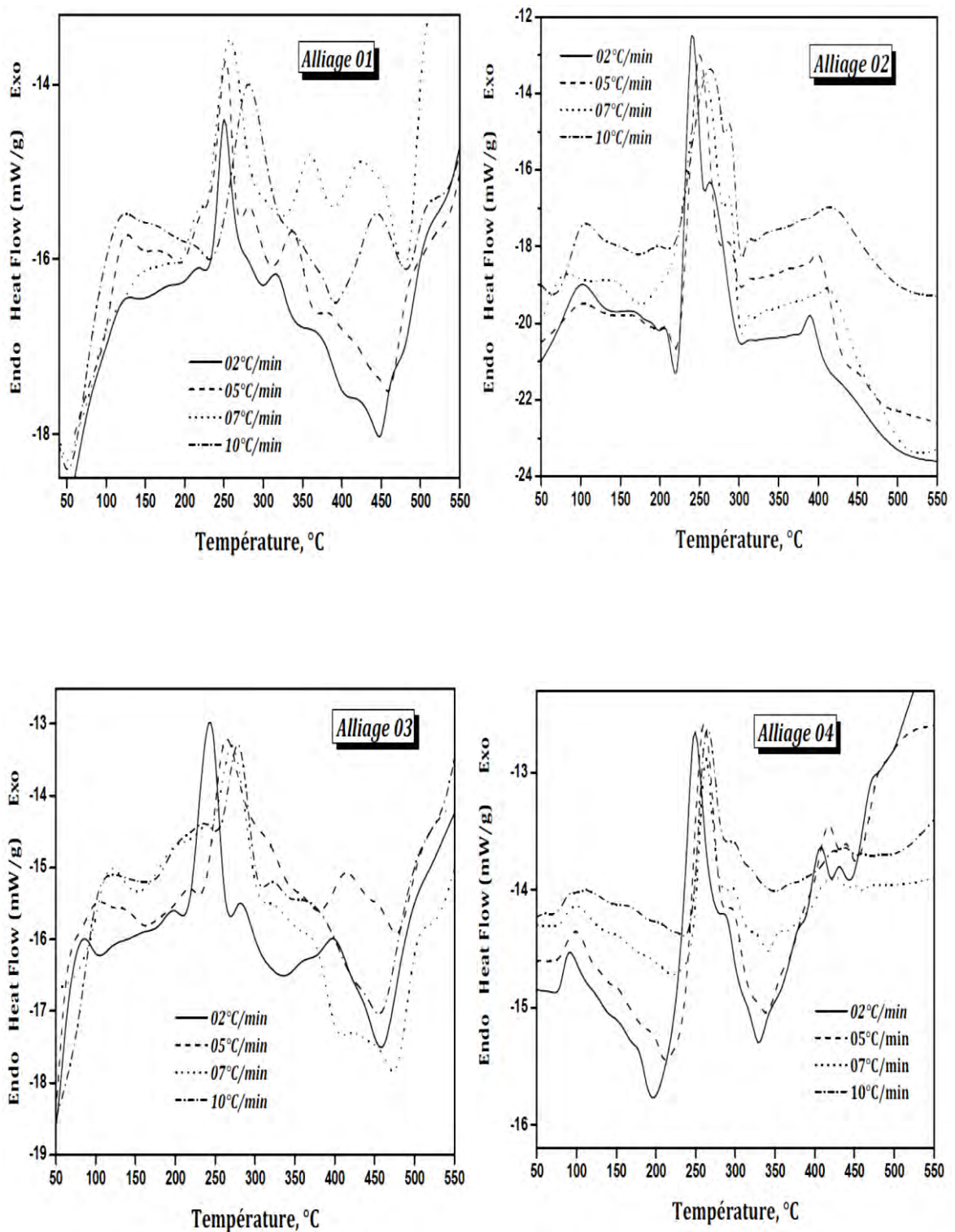


Figure V-19 : Courbes de DSC obtenues par différentes vitesses de chauffage des quatre alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau froide.

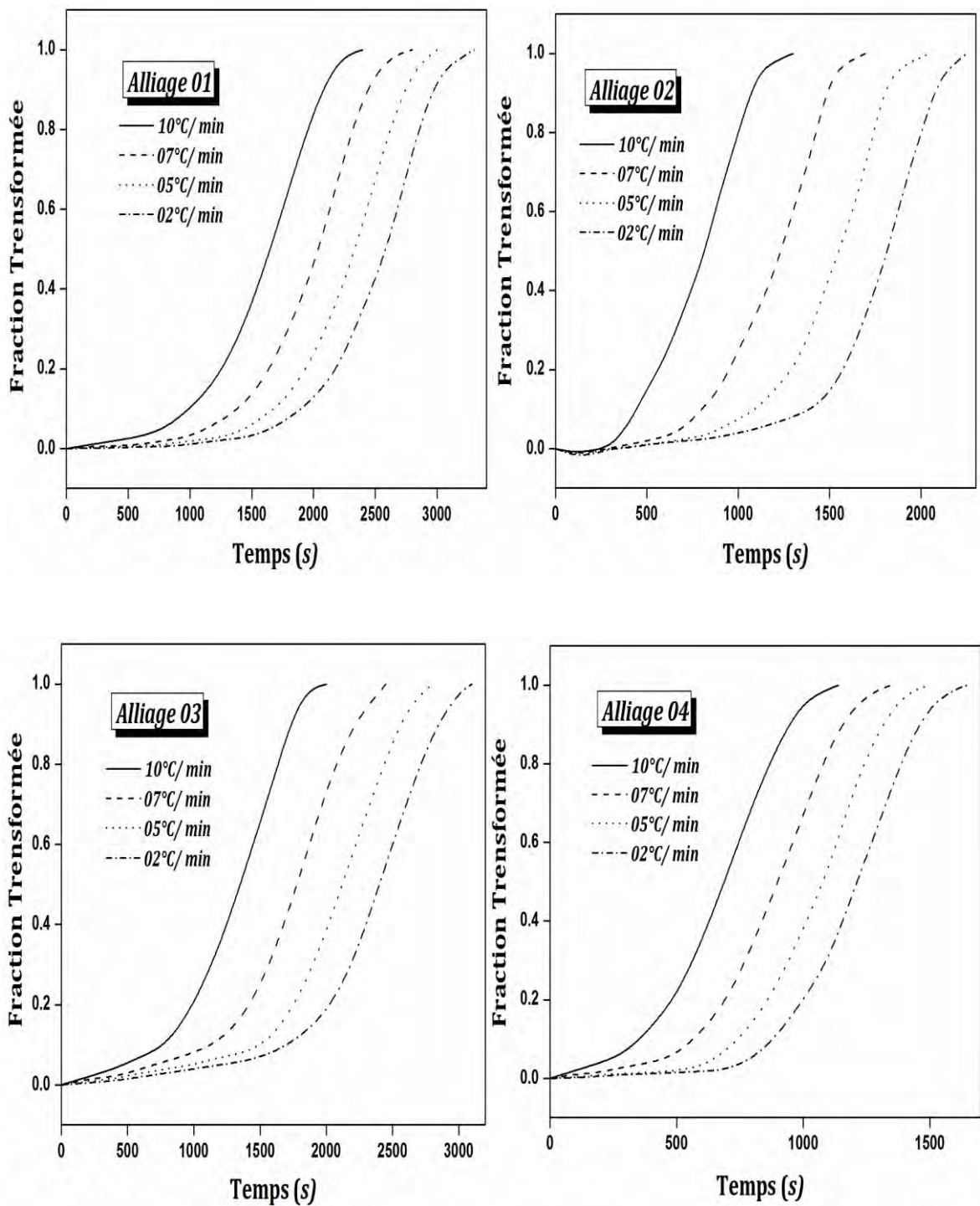


Figure V-20: Variation de la fraction transformée de la formation de la phase β'' en fonction du temps des alliages étudiés.

V.5.1 Détermination de l'énergie d'activation :

Le paramètre le plus important dans la cinétique de transformation est l'énergie d'activation. Pour déterminer ce paramètre en utilisant deux méthodes de calcul, de *Kissinger-Akahira-Sunose* [100,101] et de *Boswell* [102] qui permettent d'obtenir l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion de la réaction. Tous les pics exothermiques et endothermiques correspondant à la formation et à la dissolution des phases de la séquence de précipitation des alliages 01 et 04 sont pris en considération.

- **Méthode de *Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)* :**

Cette méthode repose sur l'hypothèse qu'au cours de la montée en température, la réaction passe par un maximum avant de décroître, grâce à la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + c \quad \text{où } c = \ln\left(\frac{E_a}{Rk_0}\right)$$

Pour chaque vitesse de montée en température, nous avons déterminé la température T_p pour laquelle la transformation (*formation ou dissolution*) est maximale dans la première étape. L'évolution de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$ est linéaire avec une pente de $\left(\frac{E_a}{R}\right)$. Le choix de cette méthode est dû à sa simplicité puisqu'elle ne nécessite aucune hypothèse sur la fonction cinétique.

Les figures V-21 (a-d) présentent les droites d'isoconversion obtenus par la méthode isoconversionnelle de *Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)* qui permet d'obtenir les valeurs d'énergie d'activation des différents processus de transformation des deux alliages 01 et 04.

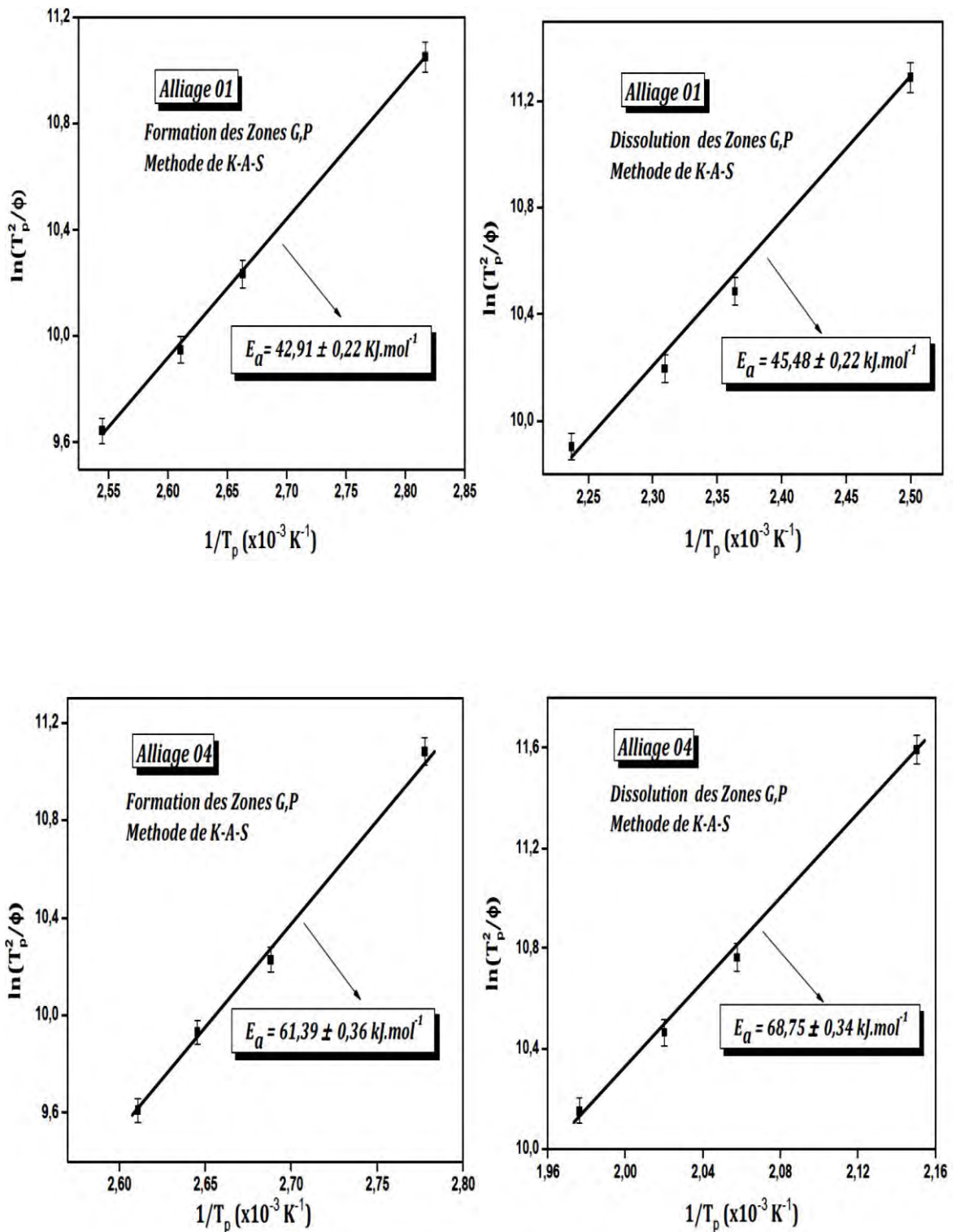


Figure V-21(a): Droites tracées par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution des Zones G.P des alliages 01 et 04.

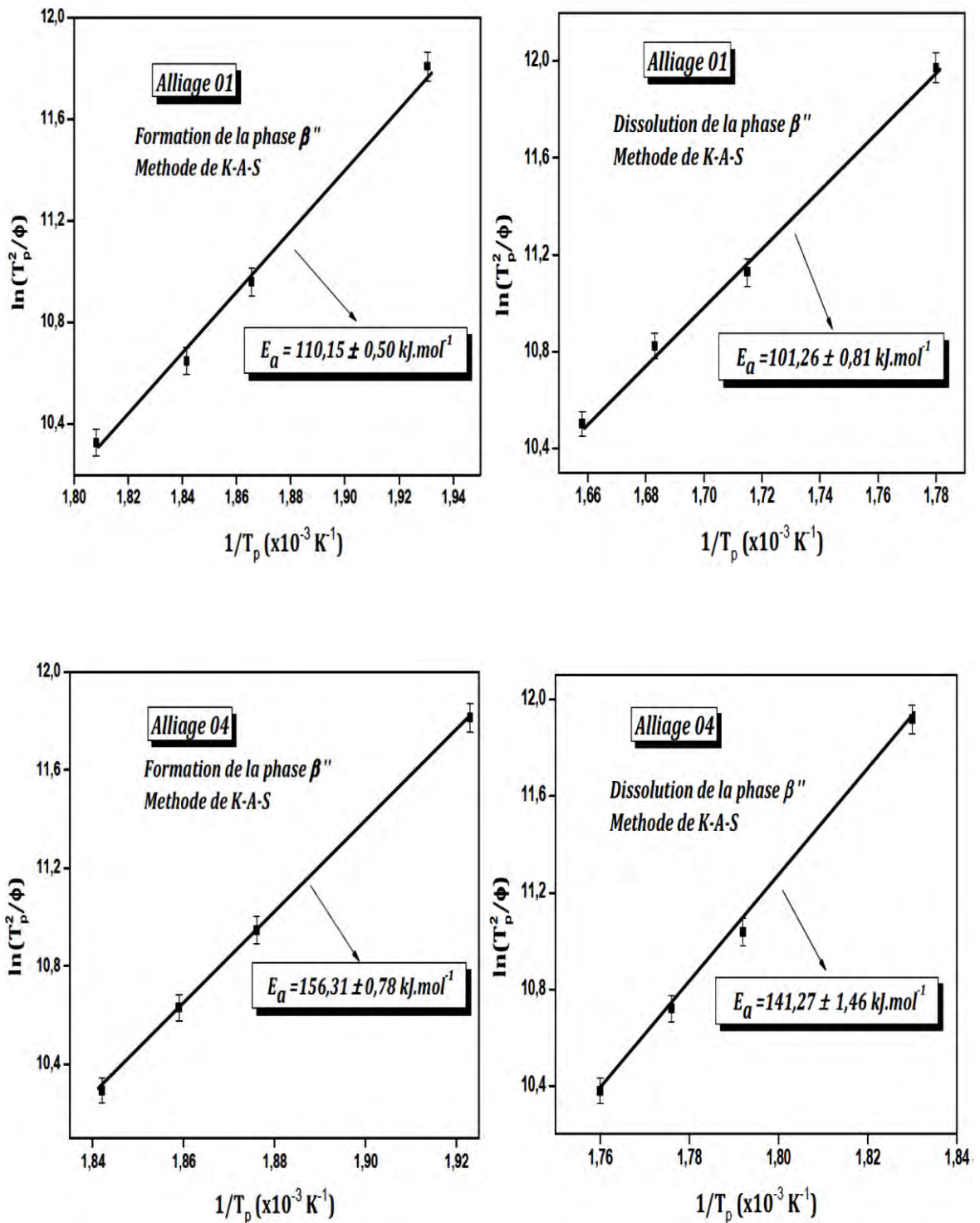


Figure V-21(b): Droites tracées par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β'' des alliages 01 et 04.

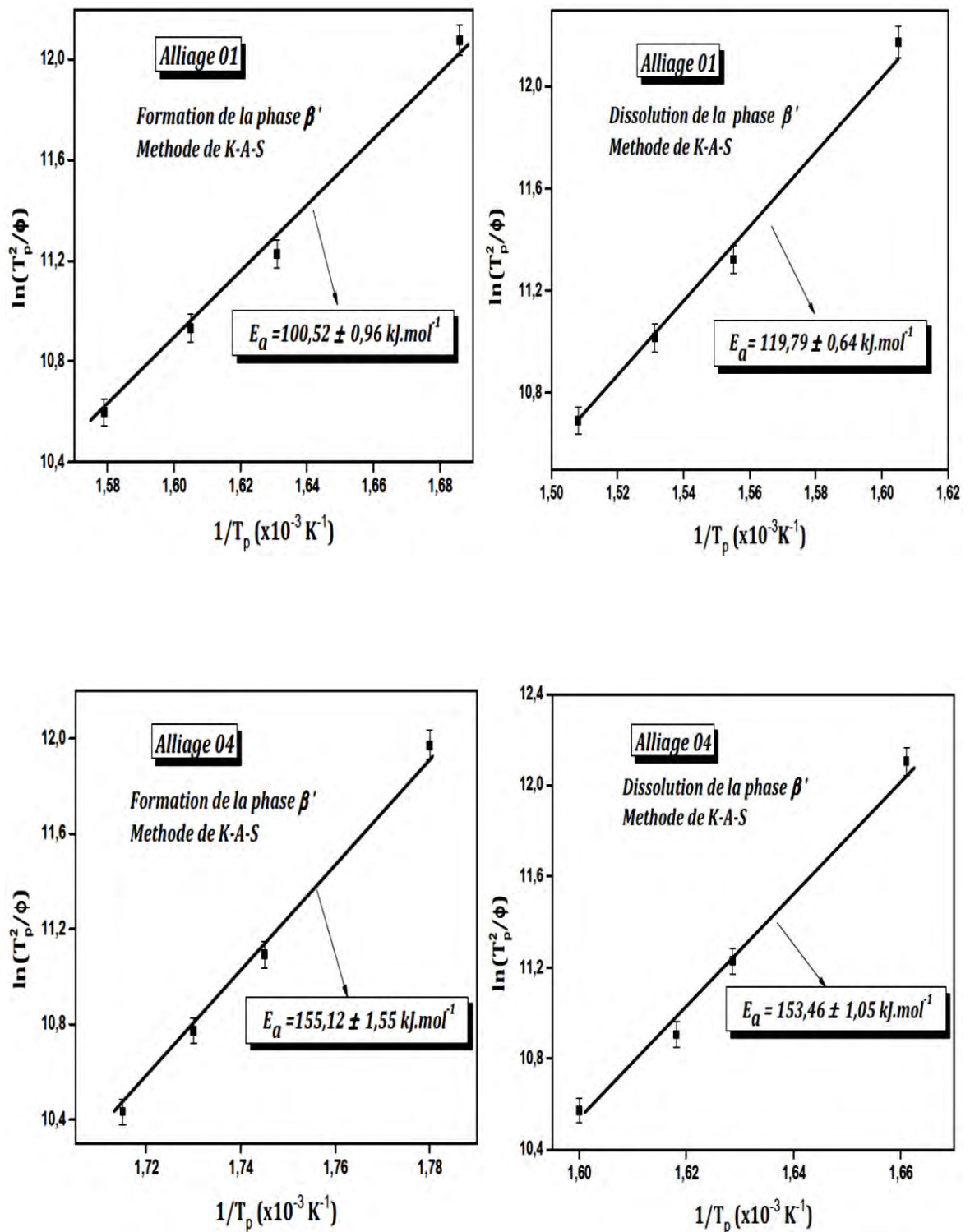


Figure V-21(c): Droites tracées par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β' des alliages 01 et 04.

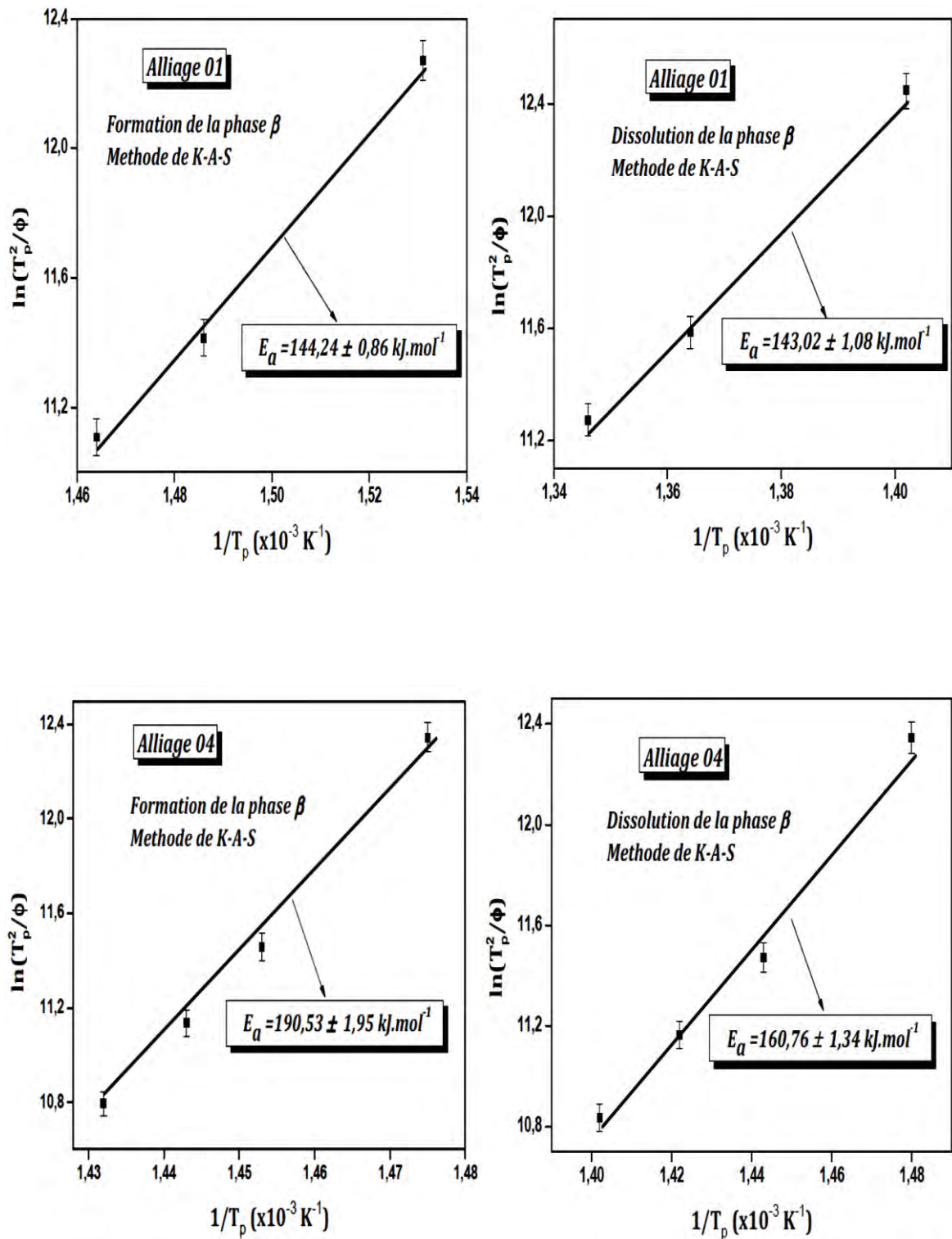


Figure V-21(d): Droites tracées par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β des alliages 01 et 04.

Les énergies d'activation E_a des différentes réactions de transformation calculées par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose sont rassemblées dans le tableau V-2.

| Processus | Alliage | Energie d'activation E_a (kJ/mol) |
|---|----------------|---|
| Formation des Zones G.P | 01 | $42,91 \pm 0,22$ |
| | 04 | $61,39 \pm 0,36$ |
| Dissolution des Zones G.P | 01 | $45,48 \pm 0,22$ |
| | 04 | $68,75 \pm 0,34$ |
| Formation de la phase β'' | 01 | $110,15 \pm 0,50$ |
| | 04 | $156,31 \pm 0,78$ |
| Dissolution de la phase β'' | 01 | $101,26 \pm 0,81$ |
| | 04 | $141,27 \pm 1,46$ |
| Formation de la phase β' | 01 | $100,52 \pm 0,96$ |
| | 04 | $155,12 \pm 1,55$ |
| Dissolution de la phase β' | 01 | $119,79 \pm 0,64$ |
| | 04 | $153,46 \pm 1,05$ |
| Formation de la phase β | 01 | $144,24 \pm 0,86$ |
| | 04 | $190,53 \pm 1,95$ |
| Dissolution de la phase β | 01 | $143,02 \pm 1,08$ |
| | 04 | $160,76 \pm 1,34$ |

Tableau V-2: Energie d'activation des différents processus de transformation de l'alliage 01 et 04 calculée par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose.

On remarque que les valeurs de l'énergie d'activation calculées par les deux méthodes sont semblables. Ainsi l'énergie d'activation de différents processus de précipitation de l'alliage 04 est plus grande à celle de l'alliage 01.

- **Méthode de Boswell :**

La méthode de Boswell est définie par la relation :

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + c$$

Elle est basée sur l'évolution de la température T_p du pic exothermique et/ou endothermique en fonction de la vitesse ϕ de chauffage. La courbe

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p}\right) = f\left(\frac{1}{T_p}\right) \text{ est linéaire avec une pente égale à } \left(-\frac{E_a}{R}\right).$$

Le tableau V-3 présente les valeurs de l'énergie d'activation E_a de différents processus de transformation, calculées par la méthode de *Boswell*, des deux alliages 01 et 04. Ainsi les figures V-22 (a-d) présentent les droites d'isoconversion de cette méthode.

| <i>Processus</i> | <i>Alliage</i> | <i>Energie d'activation E_a (kJ/mol)</i> |
|--|----------------|--|
| <i>Formation des Zones G.P</i> | <i>01</i> | <i>44,01 ± 0,55</i> |
| | <i>04</i> | <i>62,55 ± 0,77</i> |
| <i>Dissolution des Zones G.P</i> | <i>01</i> | <i>47,38 ± 0,48</i> |
| | <i>04</i> | <i>66,67 ± 0,73</i> |
| <i>Formation de la phase β''</i> | <i>01</i> | <i>111,09 ± 1,20</i> |
| | <i>04</i> | <i>157,72 ± 1,61</i> |
| <i>Dissolution de la phase β''</i> | <i>01</i> | <i>104,96 ± 0,60</i> |
| | <i>04</i> | <i>140,15 ± 1,12</i> |
| <i>Formation de la phase β'</i> | <i>01</i> | <i>105,52 ± 1,10</i> |
| | <i>04</i> | <i>156,96 ± 1,74</i> |
| <i>Dissolution de la phase β'</i> | <i>01</i> | <i>122,91 ± 1,30</i> |
| | <i>04</i> | <i>155,65 ± 2,14</i> |
| <i>Formation de la phase β</i> | <i>01</i> | <i>148,59 ± 1,30</i> |
| | <i>04</i> | <i>192,77 ± 2,13</i> |
| <i>Dissolution de la phase β</i> | <i>01</i> | <i>144,12 ± 0,73</i> |
| | <i>04</i> | <i>163,32 ± 1,43</i> |

Tableau V-3: Energie d'activation des différents processus de transformation de l'alliage 01 et 04 calculée par la méthode de Boswell.

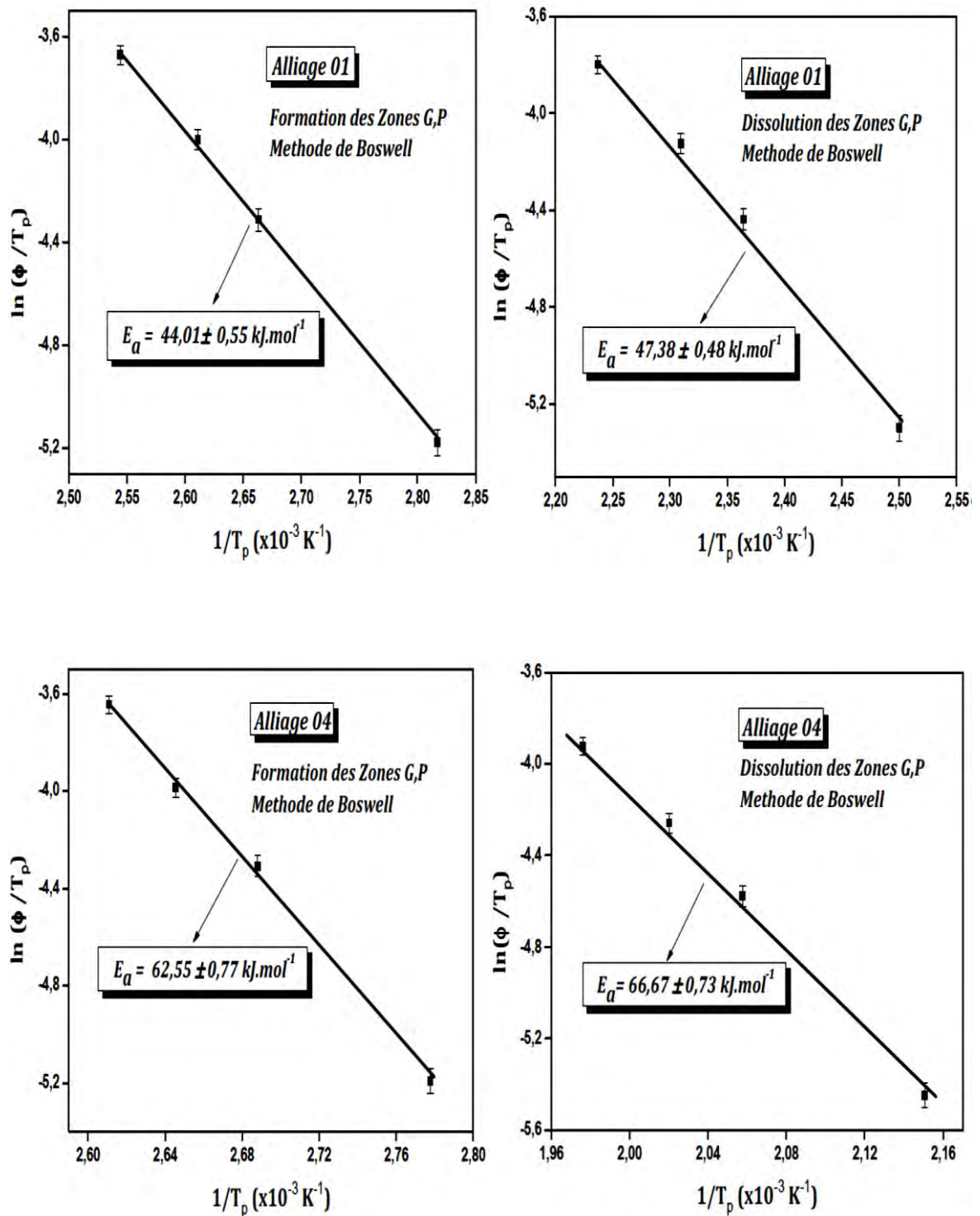


Figure V-22(a): Droites tracées par la méthode de Boswell des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution des Zones G.P des alliages 01 et 04.

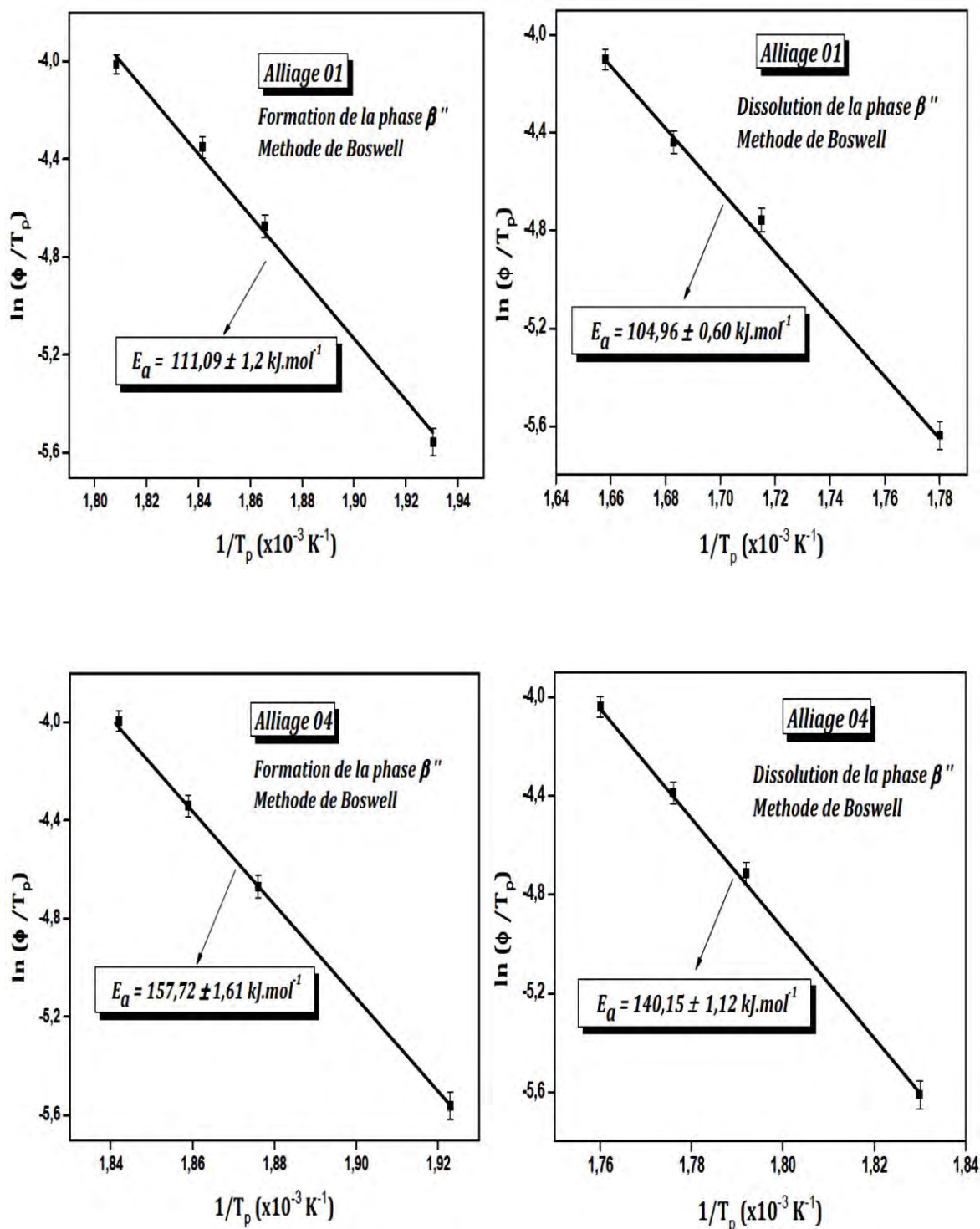


Figure V-22(b): Droites tracées par la méthode de Boswell des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β'' des alliages 01 et 04.

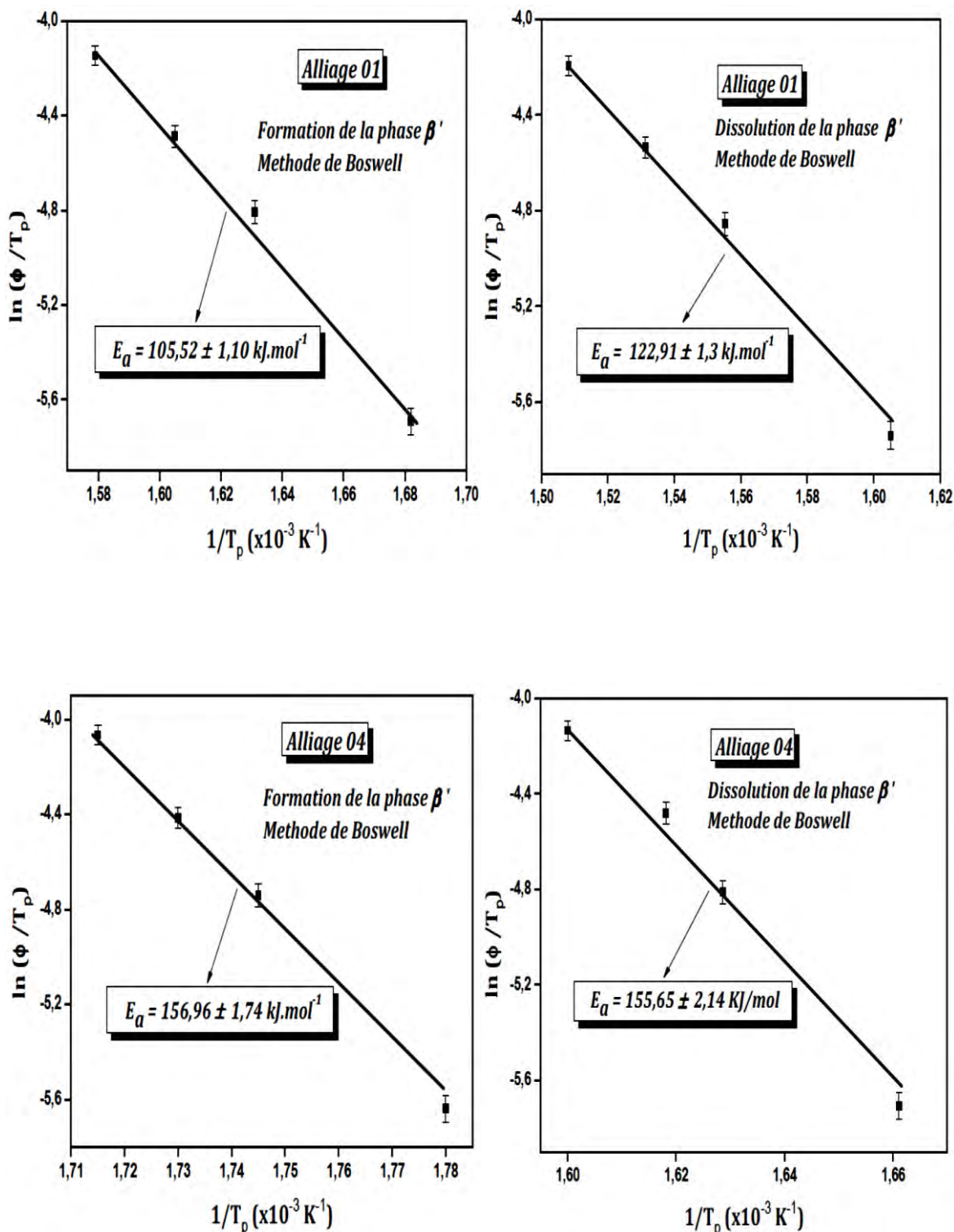


Figure V-22(c): Droites tracées par la méthode de Boswell des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β' des alliages 01 et 04.

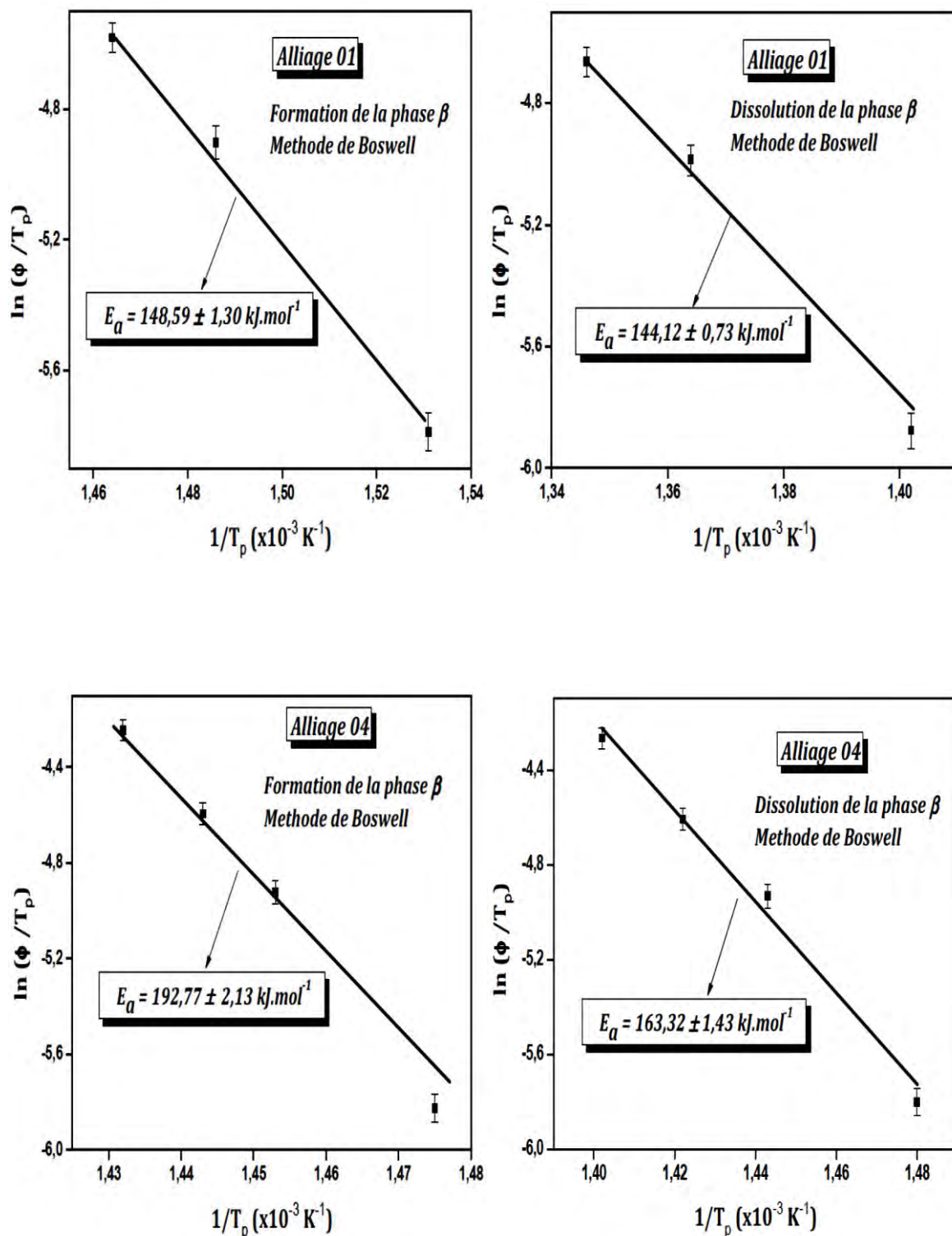


Figure V-22(d): Droites tracées par la méthode de Boswell des deux pics, exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution de la phase β des alliages 01 et 04.

La comparaison des résultats de l'énergie d'activation des différents processus de transformation de deux alliages 01 et 04 obtenus par les deux méthodes isoconversionnelles est présentée sur le tableau V-4.

| Processus | Alliage | Energie d'activation (kJ/mol) | |
|-----------------------------|---------|---|--|
| | | Kissinger (KAS) | Boswell |
| | | $\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + c$ | $\ln\left(\frac{\phi}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + c$ |
| Formation des Zones G.P | 01 | 42,91 ± 0,22 | 44,01 ± 0,55 |
| | 04 | 61,39 ± 0,36 | 62,55 ± 0,77 |
| Dissolution des Zones G.P | 01 | 45,48 ± 0,22 | 47,38 ± 0,48 |
| | 04 | 68,75 ± 0,34 | 66,67 ± 0,73 |
| Formation de la phase β'' | 01 | 110,15 ± 0,50 | 111,09 ± 1,20 |
| | 04 | 156,31 ± 0,78 | 157,72 ± 1,61 |
| Dissolution de la phase β'' | 01 | 101,26 ± 0,81 | 104,96 ± 0,60 |
| | 04 | 141,27 ± 1,46 | 140,15 ± 1,12 |
| Formation de la phase β' | 01 | 100,52 ± 0,96 | 105,52 ± 1,10 |
| | 04 | 155,12 ± 1,55 | 156,96 ± 1,74 |
| Dissolution de la phase β' | 01 | 119,79 ± 0,64 | 122,91 ± 1,30 |
| | 04 | 153,46 ± 1,05 | 155,65 ± 2,14 |
| Formation de la phase β | 01 | 144,24 ± 0,86 | 148,59 ± 1,30 |
| | 04 | 190,53 ± 1,95 | 192,77 ± 2,13 |
| Dissolution de la phase β | 01 | 143,02 ± 1,08 | 144,12 ± 0,73 |
| | 04 | 160,76 ± 1,34 | 163,32 ± 1,43 |

Tableau V-4 : Energies d'activations des différents processus de transformation obtenues par les deux méthodes.

Il est important de noter que les valeurs de l'énergie d'activation, de chaque processus de transformation, obtenues à partir de ces deux méthodes sont très proches (les méthodes isoconversionnelles donnent des résultats semblables). Ainsi l'énergie d'activation la plus grande est observée dans le cas de l'alliage 04 qui contient le Cu et l'excès de Si. En effet l'excès de Si accélère la cinétique de précipitation, cependant les alliages à excès de silicium nécessitent des énergies d'activation plus grandes pour la précipitation.

V.6 Etude de durcissement par la microdureté

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié la microdureté Vickers (Hv) par l'utilisation d'un microduromètre de type ZWICK piloté par un microordinateur.

Les essais sont réalisés sous une charge très faible (200 g). Les alliages sont homogénéisés à 530°C pendant 15 min puis vieillis artificiellement aux températures 100°C, 185°C et 300°C, respectivement. Après chaque traitement d'homogénéisation ou de vieillissement les alliages sont trempés à l'eau froide. La variation de la microdureté des quatre alliages étudiés est faite en fonction du temps de vieillissement allant de 01 min jusqu'à 48h.

V.6.1. Etat vieillis à 100°C

La figure V-23 présente la variation de la microdureté des quatre alliages étudiés en fonction du temps de vieillissement à la température 100°C. Les quatre courbes des quatre alliages ont presque la même allure. Une montée de la microdureté est observée de l'état initiale jusqu'au temps de maintien de 6h. Ce temps de maintien est suffisant pour la formation des zones G.P.

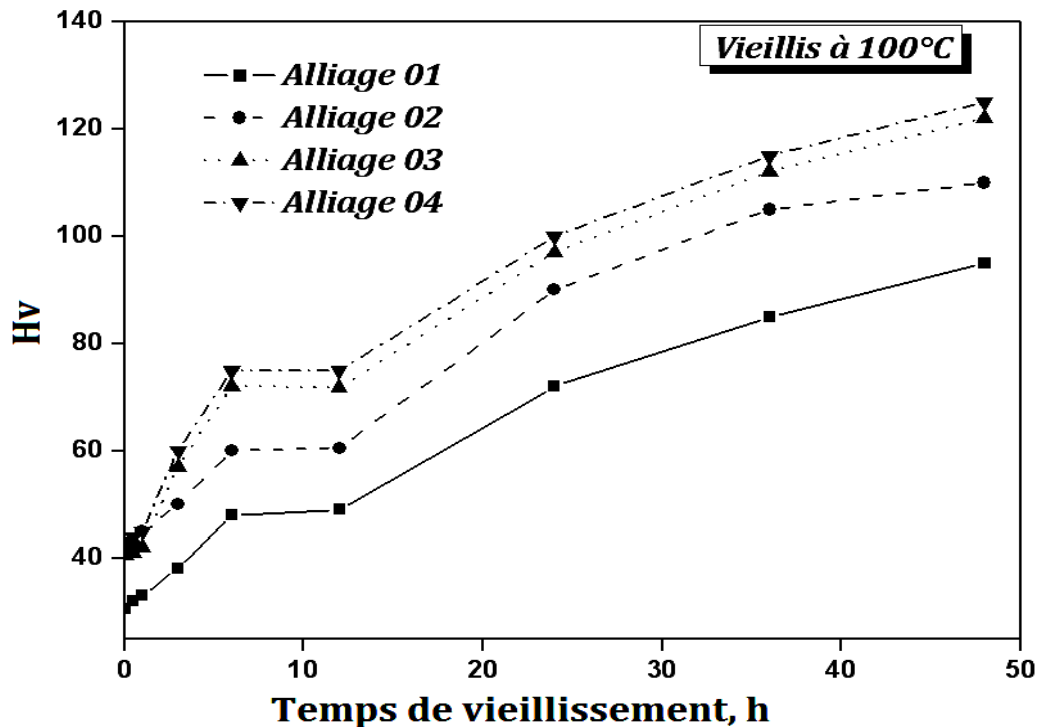


Figure V-23: Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à la température 100°C des quatre alliages.

Au-delà duquel on remarque une légère diminution de la microdureté, puis on observe une montée allant jusqu'au temps de maintien de 48h. Cette montée est due à

la formation de la phase durcissante β'' . La microdureté la plus élevée est observée pour l'alliage 04 qui contient un excès de silicium et en plus la présence de cuivre par rapport aux autres alliages. L'alliage 01 qui ne contient pas de cuivre et d'excès de silicium a la plus petite microdureté.

V.6.2. Etat vieillis à 185°C

La variation de la microdureté des quatre alliages en fonction du temps de vieillissement à la température 185°C est présentée sur la figure V-24.

Une évolution rapide de la microdureté est observée pour les quatre alliages. Dans le cas des alliages (02 et 04), le pic de la dureté est observé après un temps de maintien de 12h. Cependant, dans le cas des deux autres alliages (01 et 03), il apparaît aux environs d'un temps de maintien de 18h. Ces deux temps de vieillissement sont suffisants pour la formation de la phase β'' . Après les temps de maintien précédents, la microdureté des alliages décroît. Cette diminution est due à la dissolution de la phase β'' .

L'alliage 04 possède toujours la dureté maximale par rapport aux autres alliages. En effet la présence de cuivre et en plus l'excès de silicium augmentent la dureté des alliages Al-Mg-Si [123-125].

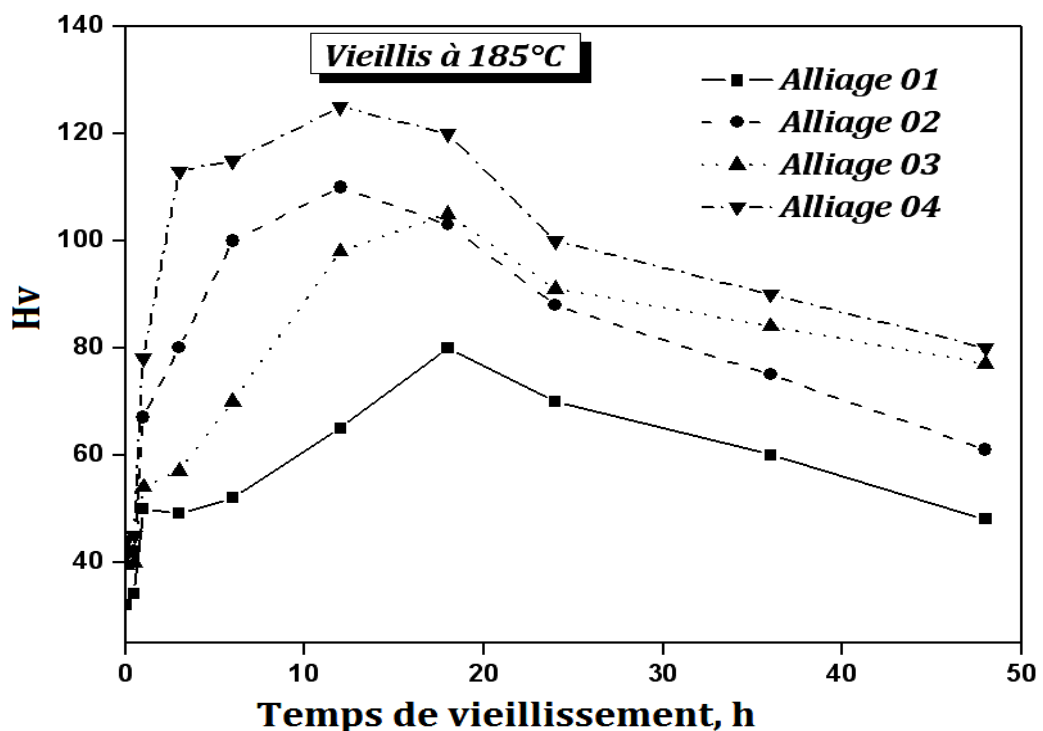


Figure V-24: Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à la température 185°C des quatre alliages.

V.6.3. Etat vieillis à 300°C

La figure V-25 illustre les courbes de la variation de la microdureté des quatre alliages étudiés en fonction du temps de vieillissement artificiel à la température 300°C. Les quatre courbes ont presque la même allure. On observe une augmentation de la dureté avec la montée du temps de vieillissement artificiel et atteint un sommet du pic de dureté à un temps de maintien d'environ 3h pour les alliages (02 et 04) et d'environ 6h pour les alliages (01 et 03). Le pic de dureté est dû à la précipitation de la phase métastable β' . Il est apparu plus rapidement dans le cas des alliages 02 et 04. Ceci est dû à la présence de l'excès de silicium.

De plus, l'alliage 04, qui contenant 0,1% massique de cuivre et 0,5% massique d'excès de silicium, démontre aussi une microdureté maximale par rapport aux autres alliages. En effet, le cuivre affine la taille des grains et l'excès de Si augmente la densité des précipités (le nombre des précipités).

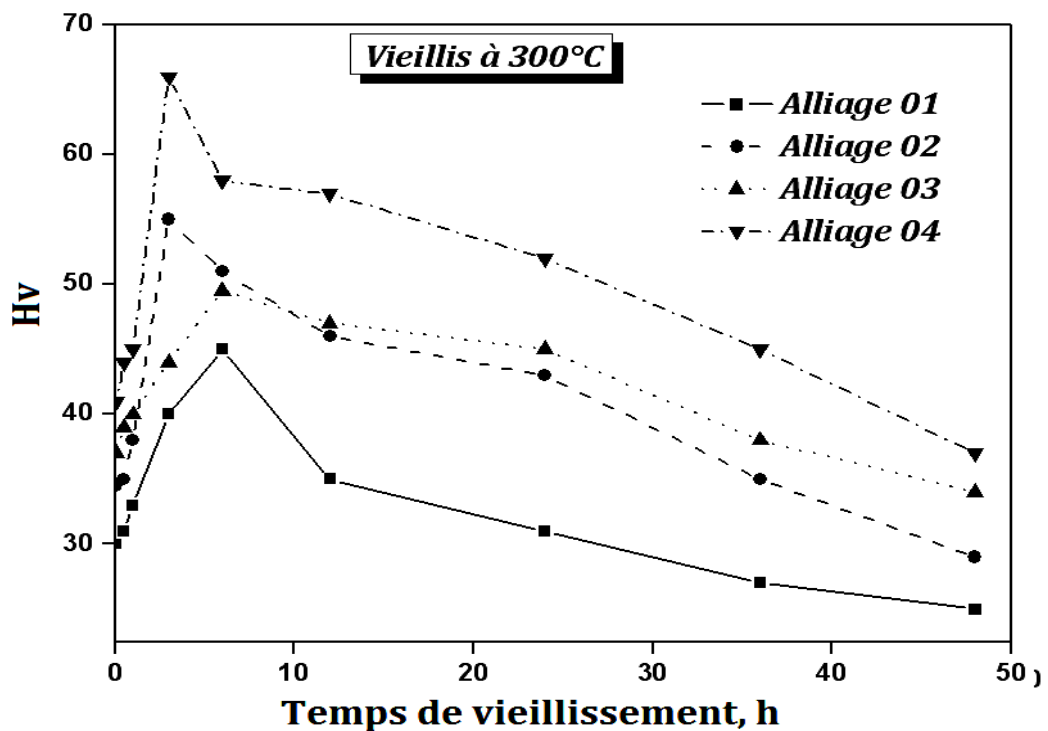


Figure V-25: Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à la température 300°C des quatre alliages.

V.6.4. Effet du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques

Dans ce cas, les quatre alliages étudiés sont homogénéisés à 530°C pendant 15 min, trempés à l'eau froide, vieillis naturellement pendant 1 mois, puis vieillis artificiellement à 185°C et trempé à l'eau froide.

La figure V-26 illustre les courbes de variation de la dureté en fonction du temps de vieillissement artificiel à 185°C, pour les quatre alliages étudiés ayant subi un vieillissement naturel préalable d'une durée de 30 jours.

On constate que la dureté initiale des alliages soumis préalablement à un vieillissement naturel est supérieure à celle des mêmes alliages qui n'y ont pas été soumis (*figure V-24*). On observe aussi une diminution initiale de la microdureté avec la montée du temps de vieillissement (clairement dans l'échelle logarithmique du temps) allant jusqu'à 30 min et 60 min (1h) respectivement selon les alliages. Cette diminution est due à la dissolution des zones G.P qui ont été déjà formées lors du traitement de maturation. Cependant, après ces deux temps de vieillissement (30 min et 60 min), la microdureté des quatre alliages étudiés augmente jusqu'au maximum puis diminue. Ceci est dû à la formation et à la dissolution de la phase β'' .

La microdureté de l'alliage 04 est toujours supérieure à celle des autres alliages, ceci est attribué à la présence de Cu et de l'excès de Si.

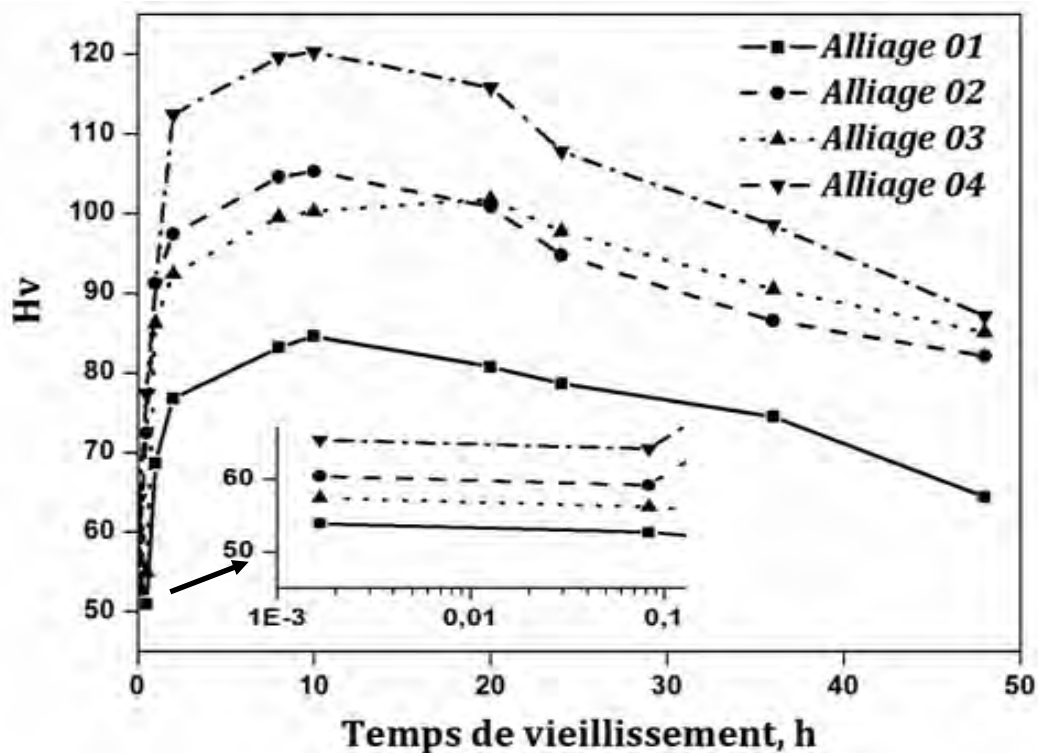


Figure V-26 : Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à 185°C des alliages étudiés pré-vieillis 30 jours naturellement.

V.6.5. Effet du traitement de pré-revenu intermédiaire sur les propriétés mécaniques

Cette étude est basée sur l'influence du pré-revenu et du vieillissement naturel sur le revenu à 185°C ultérieur. Pour ce cas, on a intercalé entre la trempe à l'eau froide et le vieillissement naturel un pré-revenu de 24h à 70°C.

La figure V-27 illustre les variations de la microdureté, pour différentes périodes de temps de vieillissement artificiel à 185°C, des quatre alliages soumis à un pré-vieillissement à 70°C d'une durée de 24h, suivi d'un vieillissement naturel de 30 jours. On peut voir que, contrairement aux échantillons ayant seulement subi un vieillissement naturel, ceux qui ont été soumis à un pré-vieillissement n'accusent pas de diminution de leur microdureté lors du vieillissement artificiel. Ce qui révèle qu'un pré-vieillissement judicieux permet de réduire de façon significative les effets négatifs qu'exerce le vieillissement naturel sur la cinétique du vieillissement artificiel. Ces résultats sont confirmés par *Birol et al.* [71, 72].

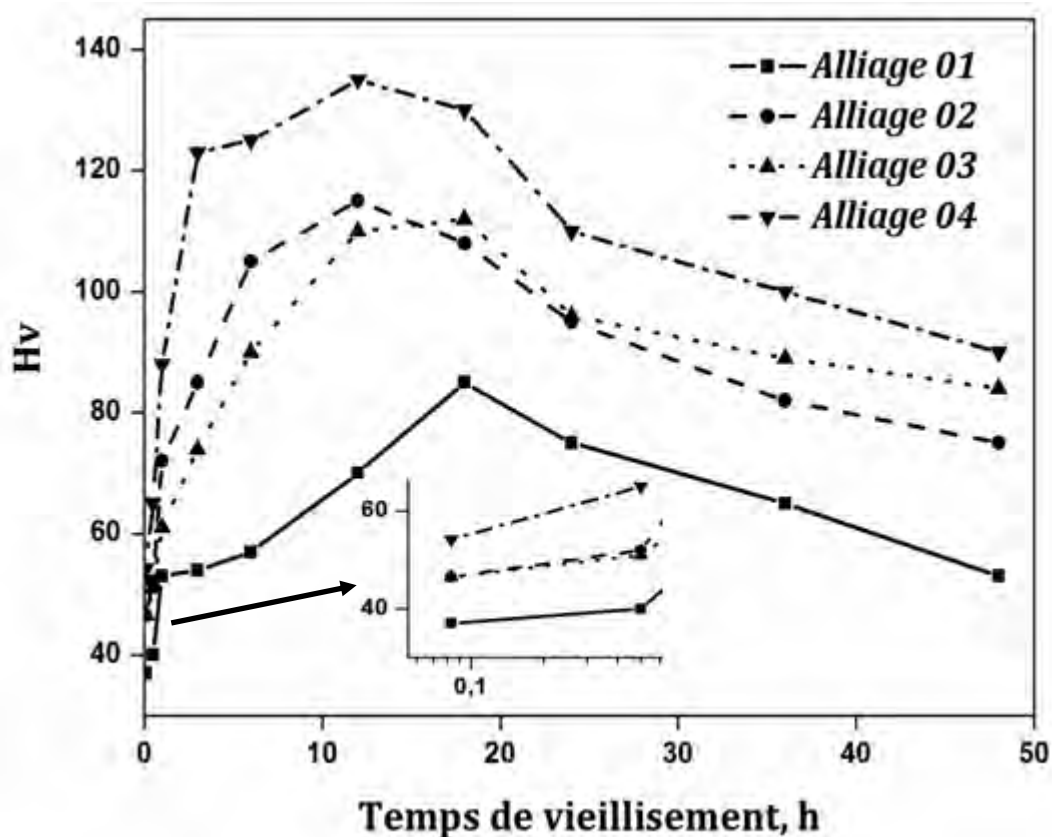


Figure V-27: Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à 185°C des alliages étudiés pré-vieillis 24h à 70°C et vieillis 30 jours naturellement.

On montre que l'augmentation de la dureté est avancée dans le cas d'un alliage pré-revenu. Par ailleurs, les valeurs de dureté atteintes sont plus importantes dans le cas d'un alliage pré-revenu. D'un point de vue industriel, ces résultats démontrent l'intérêt d'un pré-revenu appliqué à des tôles destinées à l'emboutissage pour carrosserie automobile [32]. En effet, le temps de cuisson des peintures tenant lieu de traitement thermique durcissant est typiquement de 30 minutes à 185°C. C'est à cette température que les écarts de dureté entre l'alliage pré-revenu et l'alliage non pré-revenu sont les plus importants.

Il est clair cependant que la solution solide a déjà évolué avant même le revenu. La maturation à l'ambiante, inévitable industriellement, résulte en un durcissement qui détériore l'aptitude à la mise en forme. Le pré-revenu appliqué afin d'augmenter le durcissement pendant le cycle de cuisson des peintures permet aussi de garantir cette aptitude à la mise en forme et l'on constate que l'alliage est plus doux après un pré-revenu qu'après une maturation à l'ambiante [71, 72].

V.7 Etude par diffraction des rayons X

Nous avons étudié l'évolution de la microstructure de chaque échantillon des alliages étudiés à partir de l'analyse des spectres de diffraction obtenus par un diffractomètre de type *BRUKER D8 ADVANCE* avec une anticathode en cuivre ($I = 20 \text{ mA}$ et $V = 30 \text{ kV}$).

Les figures V-28(a-b) présentent les spectres de diffraction des rayons X des quatre alliages étudiés à l'état de réception (brut) et leurs grossissements (*pour l'observation clairement des petites raies de diffraction des rayons X*). Selon les fiches ASTM, les pics de diffraction enregistrés correspondent à la structure de la matrice α (CFC) de l'aluminium. La réflexion la plus intense est celle due aux plans (200) et non celle due aux plans (111), prescrite par les fiches ASTM. Ceci est lié à l'existence d'une orientation privilégiée (texture). En effet, les alliages étudiés sont des tôles obtenues par laminage [105]. On observe aussi la présence des raies de faibles intensités situées aux petits angles 2θ . La présence de ces raies montre la précipitation des phases dans les alliages étudiés. Selon l'étude de Minoda et al [141], les raies situées environ $2\theta = 13^\circ$, 17° et 22° sont des raies des phases $\beta\text{-AlFeSi}$ et $\alpha\text{-AlFeSi}$ respectivement.

Les spectres de diffraction des rayons X, des quatre alliages après l'homogénéisation à 530°C pendant 15 min et la trempe à l'eau froide et à l'état de vieillissement 1h à 300°C après le traitement d'homogénéisation et la trempe sont présentés par les figures V-29(a-b) et V-30(a-b), respectivement. Ces spectres ont la même allure que ceux obtenus par les alliages à l'état de réception. On remarque que les spectres de diffraction des quatre alliages sont pratiquement identiques, du point de vue nombre et position des pics (raies). Les pics observés correspondent à la matrice α -aluminium, et en plus des précipités formés durant le traitement de vieillissement. Ces précipités sont présents particulièrement dans les alliages 02 et 04.

Les diffractogrammes des alliages (01 et 03) ne révèlent que des raies correspondantes à celles de la matrice α -aluminium. Ceci est probablement dû à la faible densité des précipités présentés.

On constate la disparition de la texture observée dans les alliages à l'état de réception après le traitement d'homogénéisation et le vieillissement à 300°C pendant 1h. La disparition de texture et la croissance de quelques pics sont probablement dues à la recristallisation des alliages et à l'anisotropie dans les alliages [107, 110, 126].

Dans le cas des quatre alliages étudiés, l'analyse par diffraction des rayons X montre que les raies de diffraction sont déplacées (*décalées*) vers les plus grands angles 2θ dans tous les cas de traitements notamment à l'état de vieillissement. Les figures V-31-a et V-31-b présentent clairement les déplacements des raies de diffraction de rayons X $\alpha(200)$ et $\alpha(220)$, respectivement. On remarque aussi qu'à l'état de vieillissement 1h à 300°C, les raies sont décalées vers les grands angles 2θ par rapport à l'état de réception et à l'état homogénéisés dans les quatre alliages étudiés. En effet, le traitement de vieillissement 1h à 300°C montre l'existence d'une grande densité des précipités dans les quatre alliages.

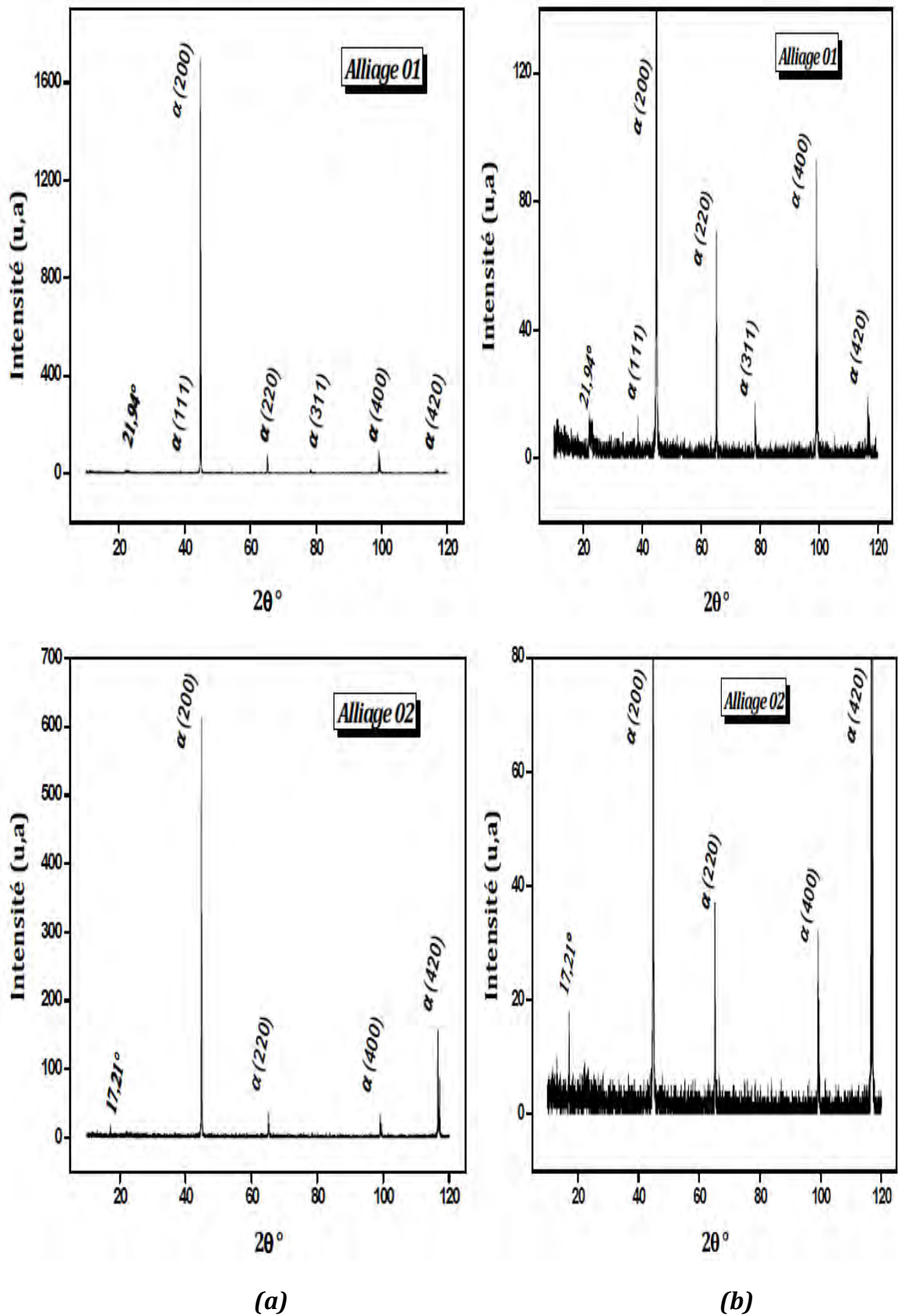


Figure V-28(a): Diffractogrammes des rayons X des alliages 01 et 02 à l'état de réception.

(a) Intensité réelle des spectres de diffraction.
 (b) Grossissement des petites raies de diffraction.

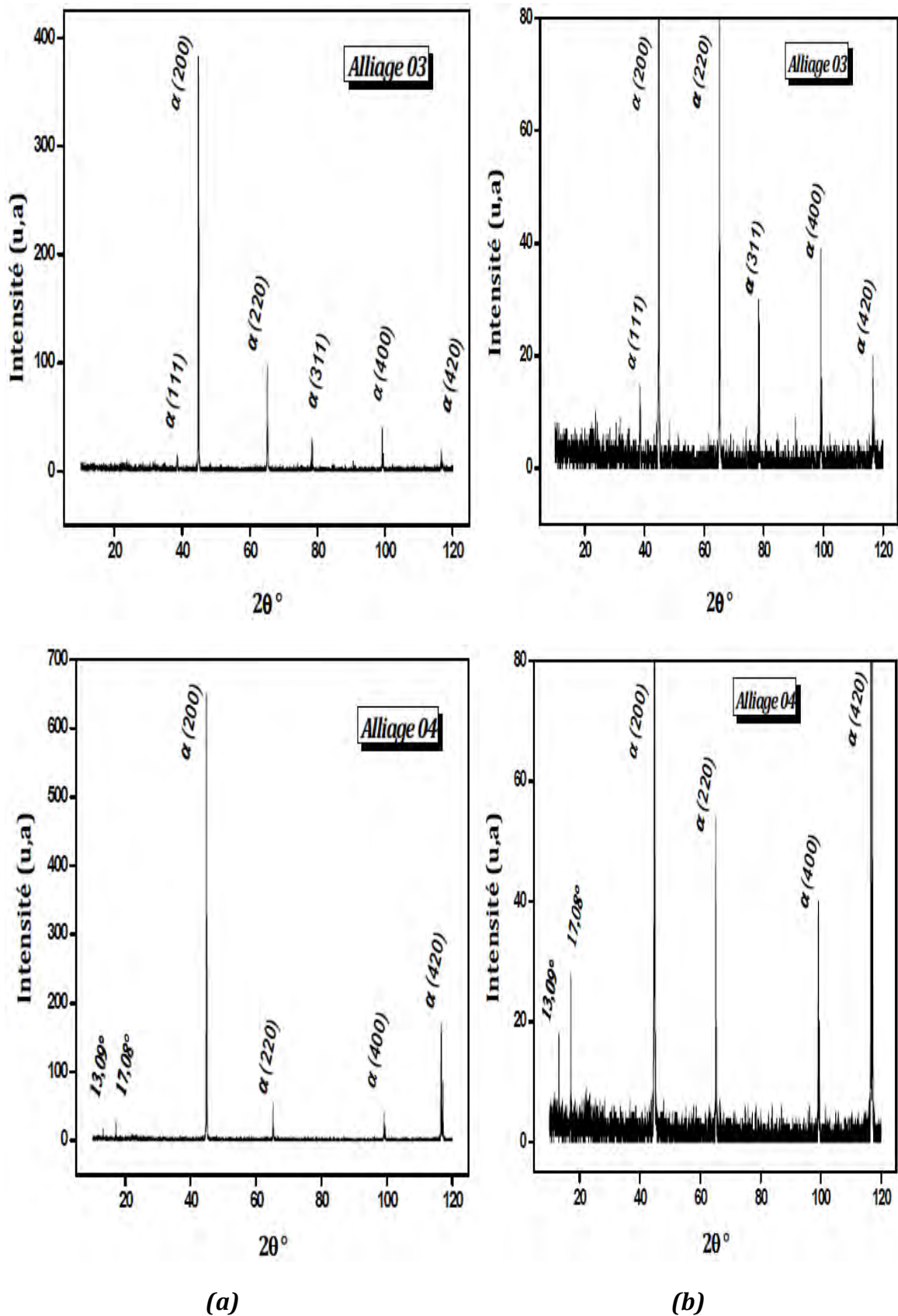


Figure V-28(b): Diffractogrammes des rayons X des alliages 03 et 04 à l'état de réception.

(a) Intensité réelle des spectres de diffraction.
 (b) Grossissement des petites raies de diffraction.

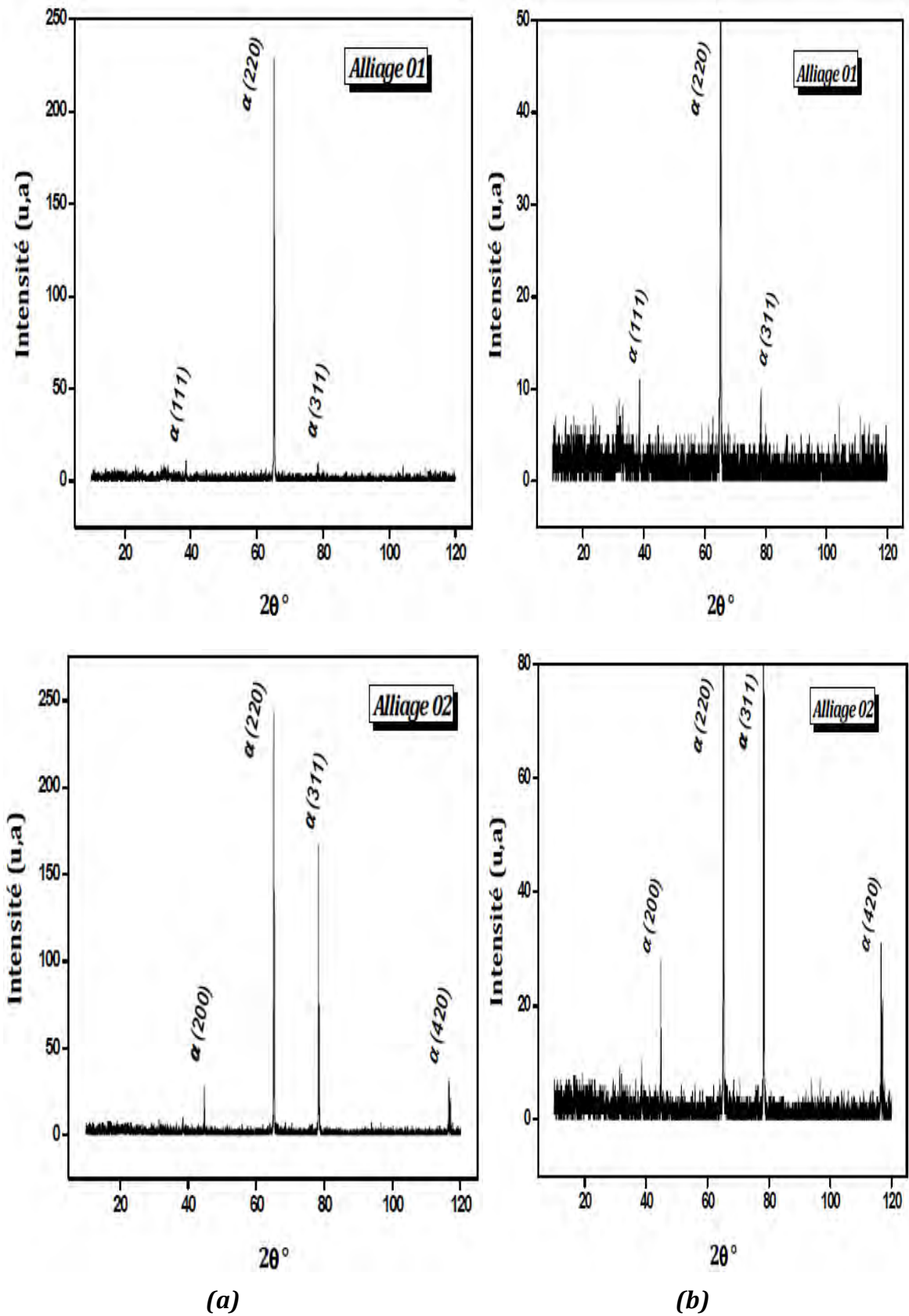


Figure V-29(a): Diffractogrammes des rayons X des alliages 01 et 02 après l'homogénéisation 15 min à 530°C et la trempe à l'eau froide.

(a) Intensité réelle des spectres de diffraction.
 (b) Grossissement des petites raies de diffraction.

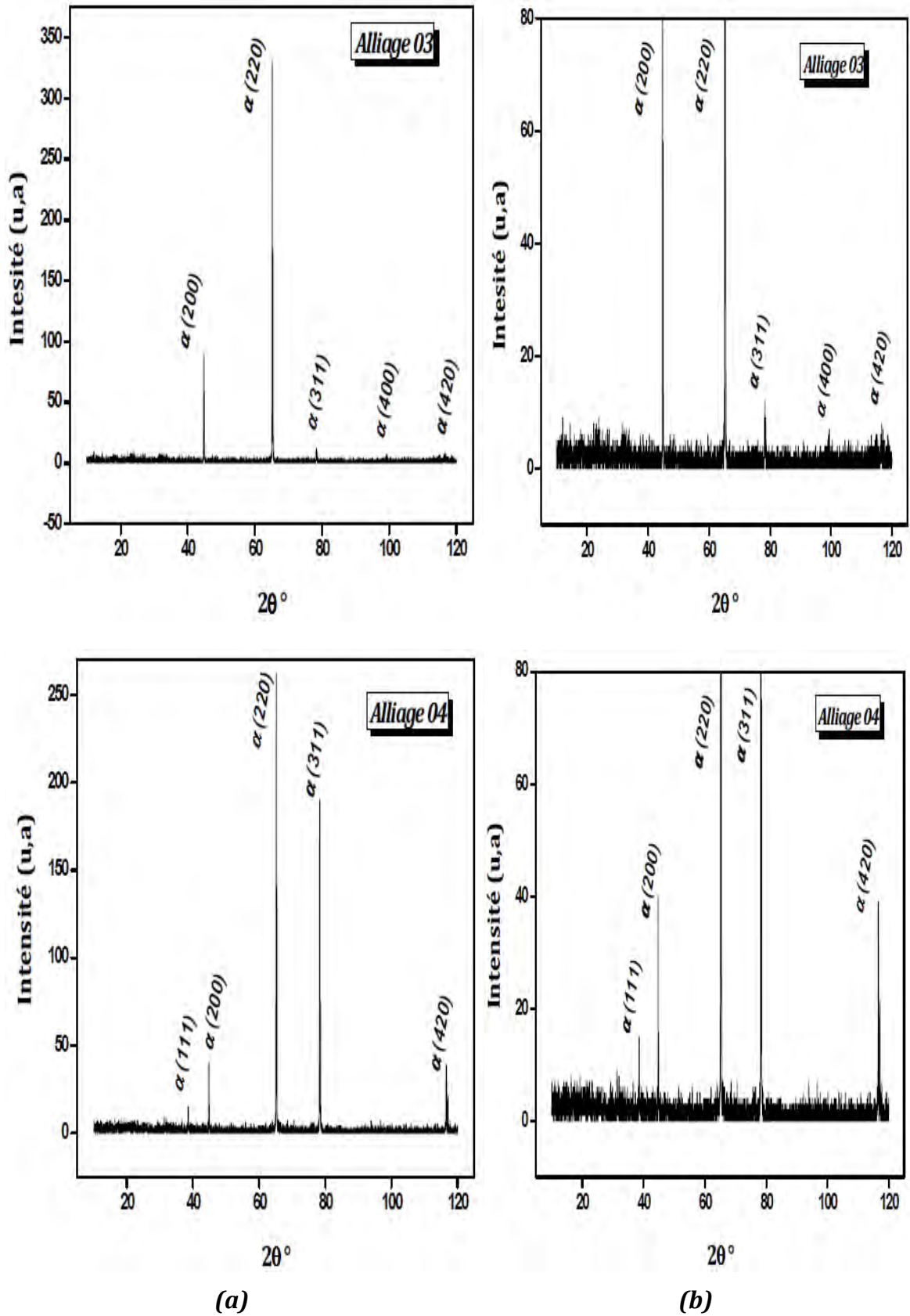


Figure V-29(b): Diffractogrammes des rayons X des alliages 03 et 04 après l'homogénéisation 15 min à 530°C et la tempe à l'eau froide.

(a) Intensité réelle des spectres de diffraction.
 (b) Grossissement des petites raies de diffraction.

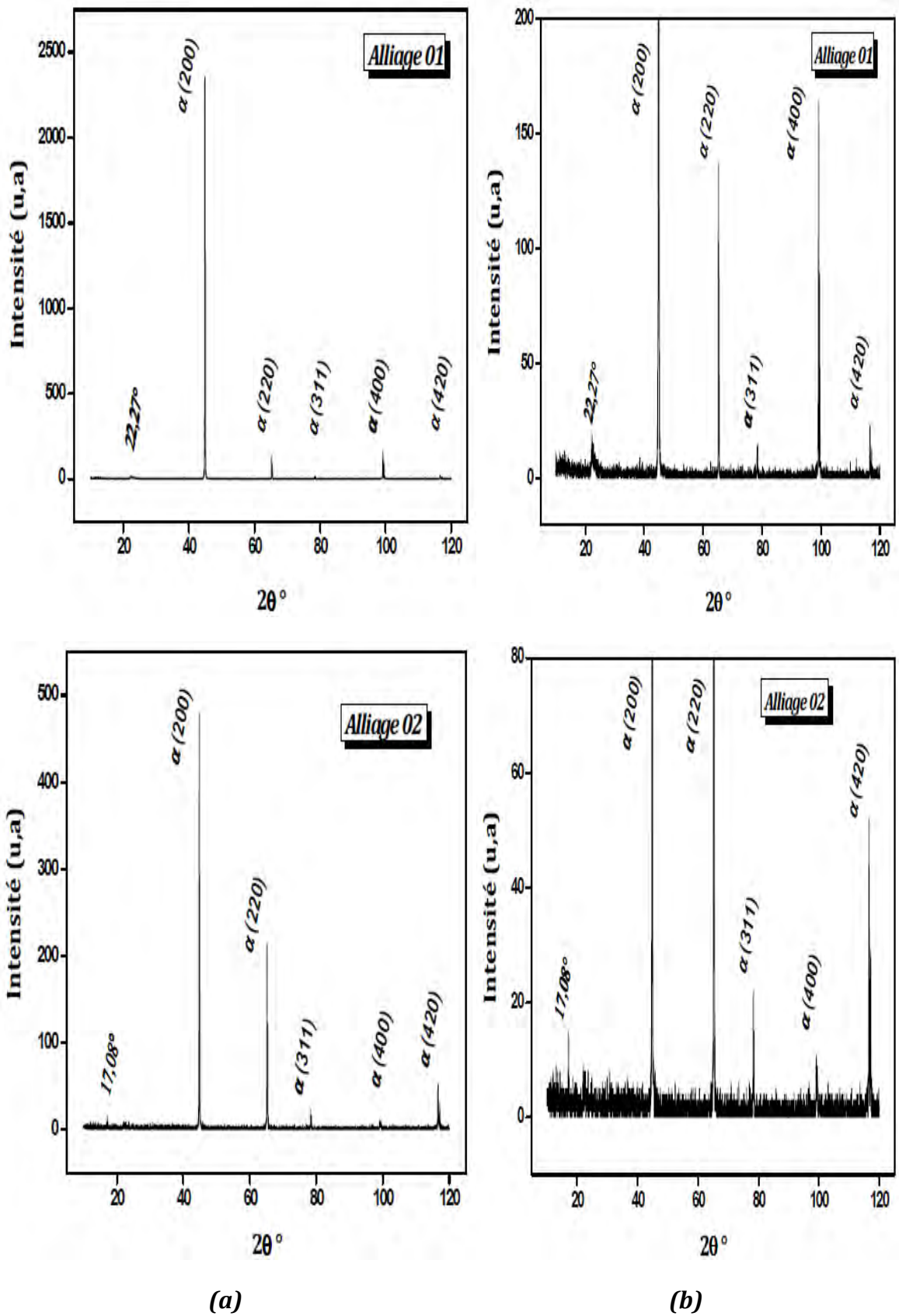


Figure V-30(a): Diffractogrammes des rayons X des alliages 01 et 02 vieillis 1h à 300°C et trempés à l'eau froide.

(a) Intensité réelle des spectres de diffraction.
 (b) Grossissement des petites raies de diffraction.

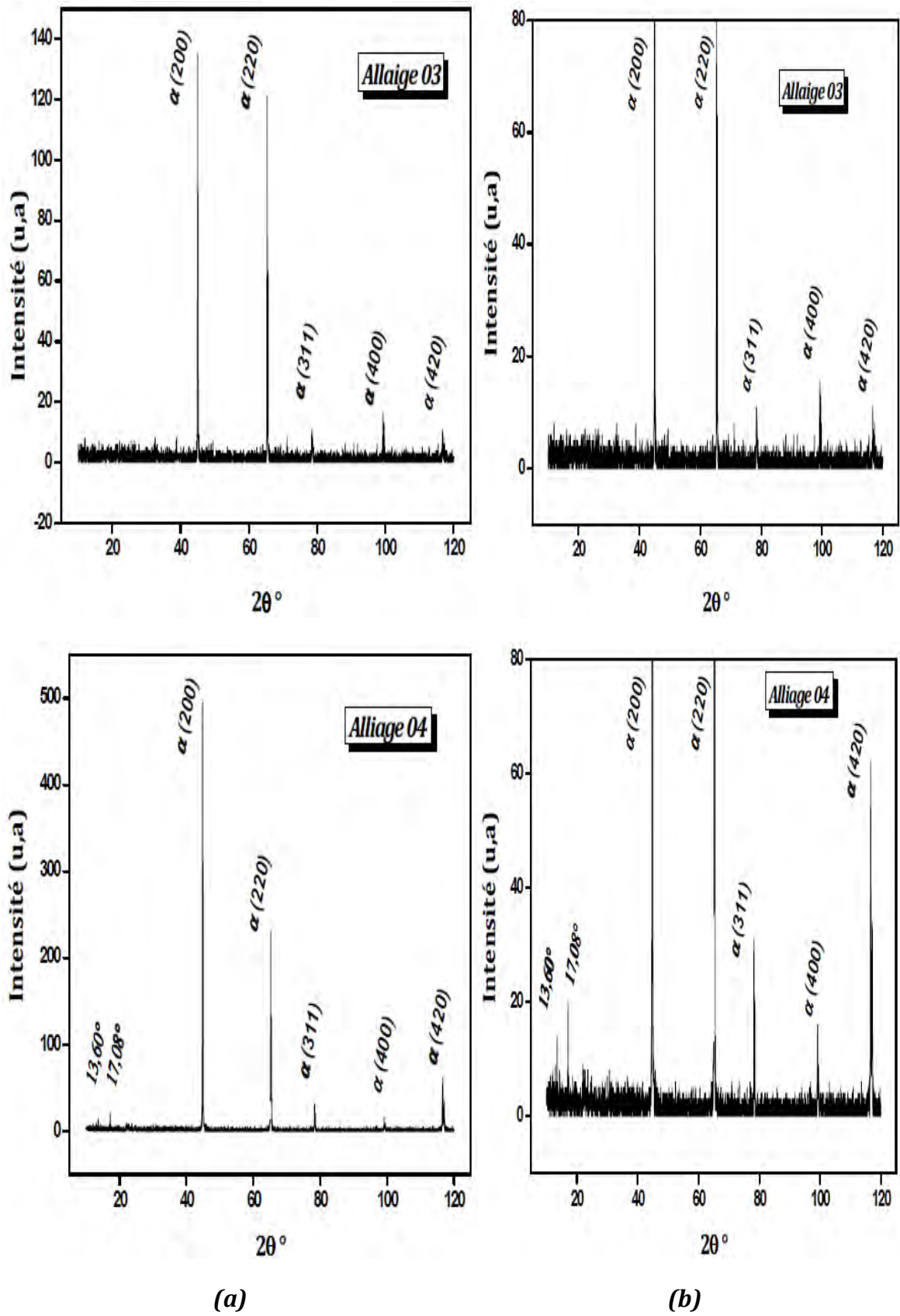


Figure V-30(b): Diffractogrammes des rayons X des alliages 03 et 04 vieillis 1h à 300°C et trempés à l'eau froide.

(a) Intensité réelle des spectres de diffraction.
 (b) Grossissement des petites raies de diffraction.

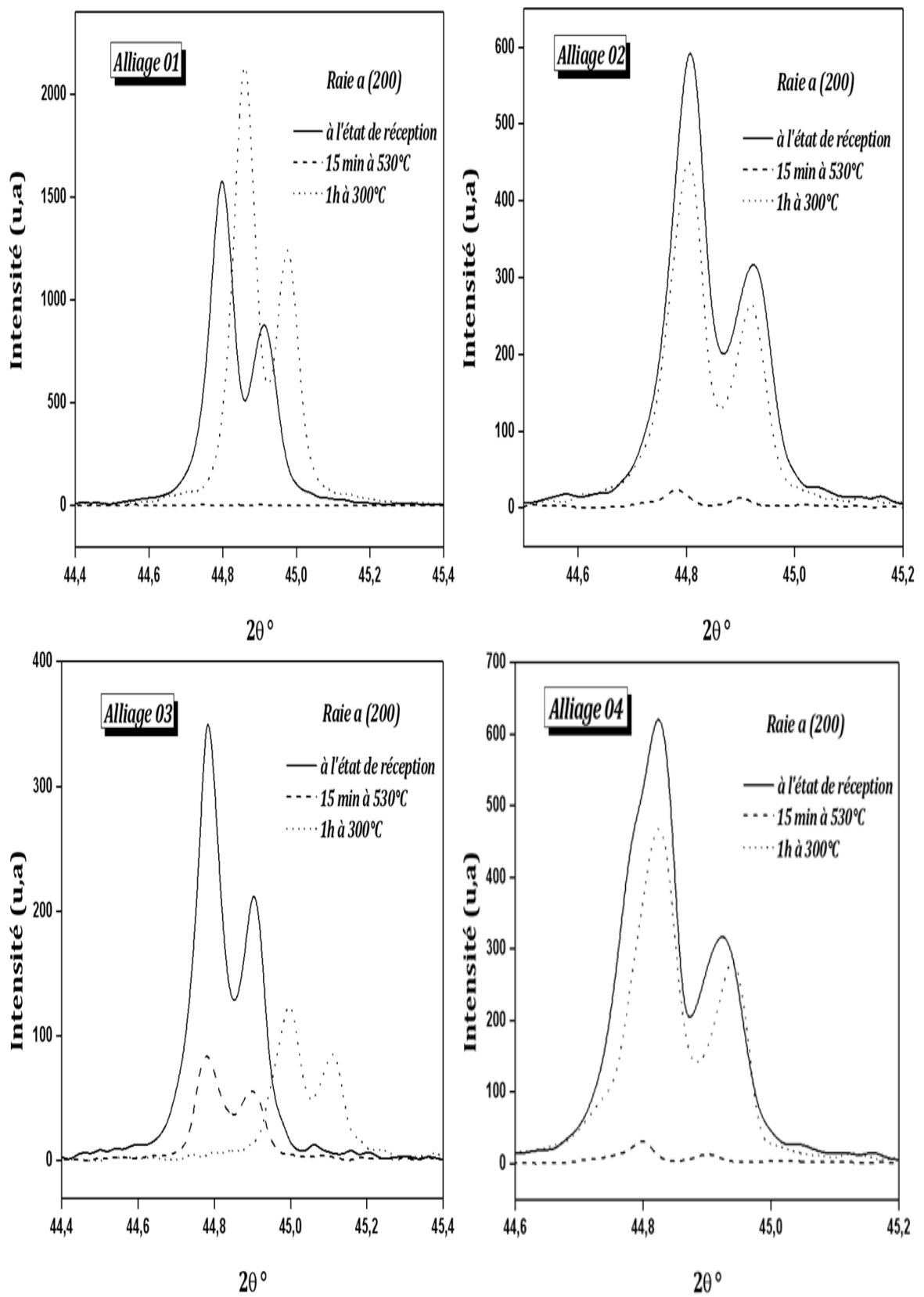


Figure V-31-a: Décalage de la raie α (200) vers les grands angles de 2θ ° des quatre alliages étudiés.

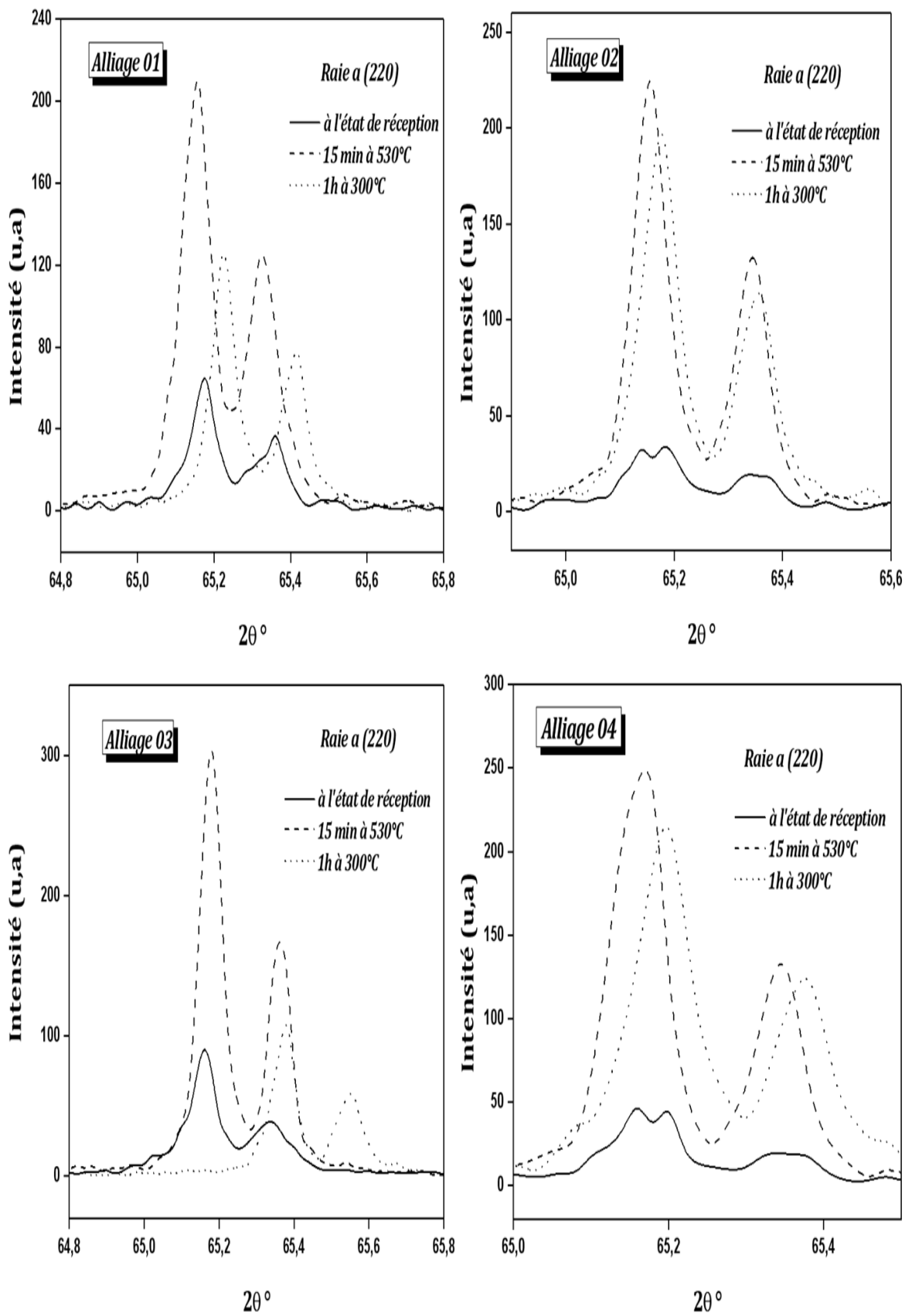


Figure V-31-b: Décalage de la raie α (220) vers les grands angles de 2θ ° des quatre alliages étudiés.

V.8 Etude de la résistivité électrique :

Dans cette partie du travail, nous avons étudié l'effet des traitements de vieillissement sur les propriétés électriques de l'alliage 04. Pour cela, en utilisant la méthode des quatre points pour mesurer la résistivité électrique. Nous avons étudié deux cas expérimentaux :

- 1- Un traitement de vieillissement aux températures 20°C, 100°C et 185°C.
- 2- Un traitement de vieillissement naturel pendant des périodes variables suivi d'un traitement de vieillissement artificiel à 185°C.

V.8.1. Effet des traitements de vieillissement sur les propriétés électriques

La figure V-32 présente l'évolution de la résistivité électrique de l'alliage 04 pendant différentes températures de vieillissement en fonction du temps. Les échantillons d'alliage sont vieillis aux températures 20°C, 100°C et 185°C pendant différents temps (de 1 min à 48 h) puis trempés à l'eau froide.

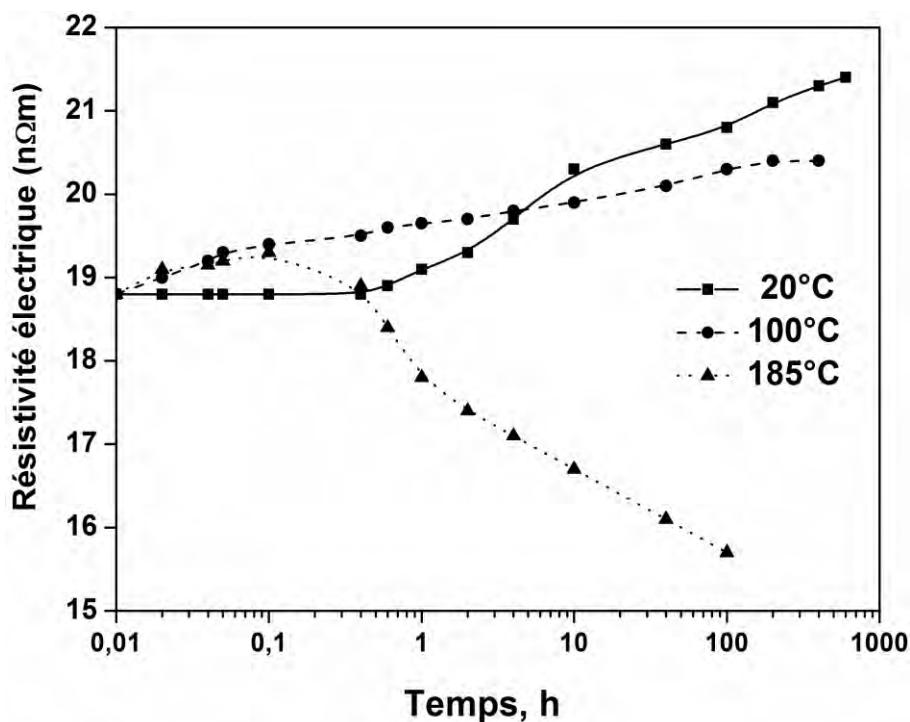


Figure V-32: Evolution de la résistivité électrique de l'alliage 04 pendant différentes températures de vieillissement en fonction du temps.

On observe une augmentation significative de la résistivité électrique pendant le vieillissement naturel (20°C) jusqu'à 48h de temps de vieillissement. On montre également que la résistivité électrique augmente par une vitesse plus rapide pendant les premières heures du vieillissement naturel. Cette augmentation a été provoquée par la dissolution des agrégats des atomes de soluté et /ou des zones G.P (phases

préexistantes) qui ont été déjà formé pendant le traitement de vieillissement naturel. Basé sur des recherches similaires récentes et des observations expérimentales, ces phases peuvent se dissoudre pendant le vieillissement artificiel [59, 71, 73].

Dans le cas du traitement de vieillissement artificiel à 185°C, on observe que la résistivité électrique initiale augmente au maximum après 5 min de vieillissement puis elle diminue au niveau sensiblement inférieur à la résistivité électrique de l'alliage à l'état brut.

Dans la même courbe, on observe une diminution très rapide de la résistivité électrique au début de vieillissement, mais la vitesse réduit rigoureusement après 4h du vieillissement. Ce temps est suffisant pour obtenir la dureté maximale.

V.8.2. Effet du double vieillissement sur les propriétés électriques

La figure V-33 présente la variation de la résistivité électrique en fonction du temps des échantillons de l'alliage 04 qui sont vieillis naturellement pendant 24h, 15 jours et 60 jours puis vieillis artificiellement à la température 185°C et trempés à l'eau froide.

On observe une diminution très rapide de la résistivité électrique au début de vieillissement (dans les premières minutes) des alliages vieillis naturellement. Puis la vitesse diminue notamment après (7h -10h) de vieillissement à 185°C.

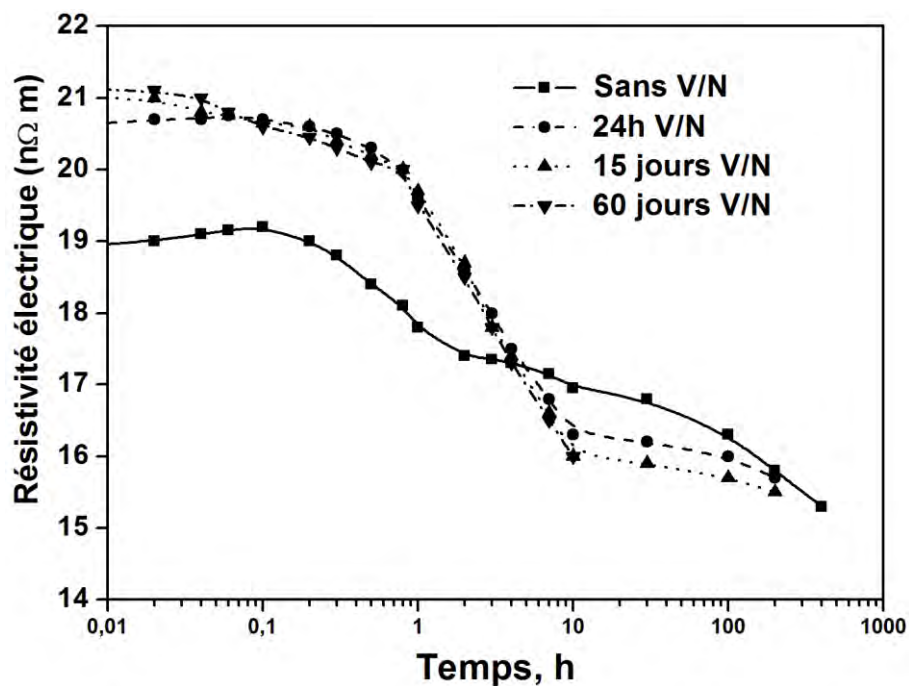


Figure V-33: Variation de la résistivité électrique en fonction du temps de l'alliage 04.

On observe, aussi, que la résistivité électrique, des alliages ayant subi deux types de traitements de vieillissement (naturel et artificiel), est élevée que la résistivité

électrique de l'alliage à l'état brut dans l'intervalle (0-4h). Dans le cas des échantillons de l'alliage 04 qui sont vieillis naturellement pendant 15 jours et 60 jours, on remarque une évolution semblable de la résistivité électrique.

La diminution rapide de la résistivité électrique, des échantillons de l'alliage 04 vieillis naturellement (24h, 15 jours et 60 jours) puis vieillis artificiellement à 185°C, peut être due à la dissolution des clusters (agrégats) des atomes de solutés et la formation des fines précipités au même temps [59, 71, 73]. Les clusters de solutés sont déjà formés lors du traitement de vieillissement naturel.

Les mêmes résultats et observations sont obtenus par l'utilisation des mesures de la microdureté, figure V-34. Cette figure présente la variation de la microdureté en fonction du temps de l'alliage 04 vieilli naturellement pendant 48h et 15 jours respectivement puis vieilli artificiellement à 185°C.

On remarque bien qu'au début, la microdureté de l'alliage vieilli naturellement pendant 15 jours est plus élevée que de l'alliage vieilli naturellement pendant 48h. La microdureté maximale pour les deux cas se produit après 8h -10h de vieillissement à 185°C. La diminution initiale de la microdureté dans le cas de l'alliage vieilli naturellement pendant 15 jours est attribuée à la dissolution des phases préexistantes.

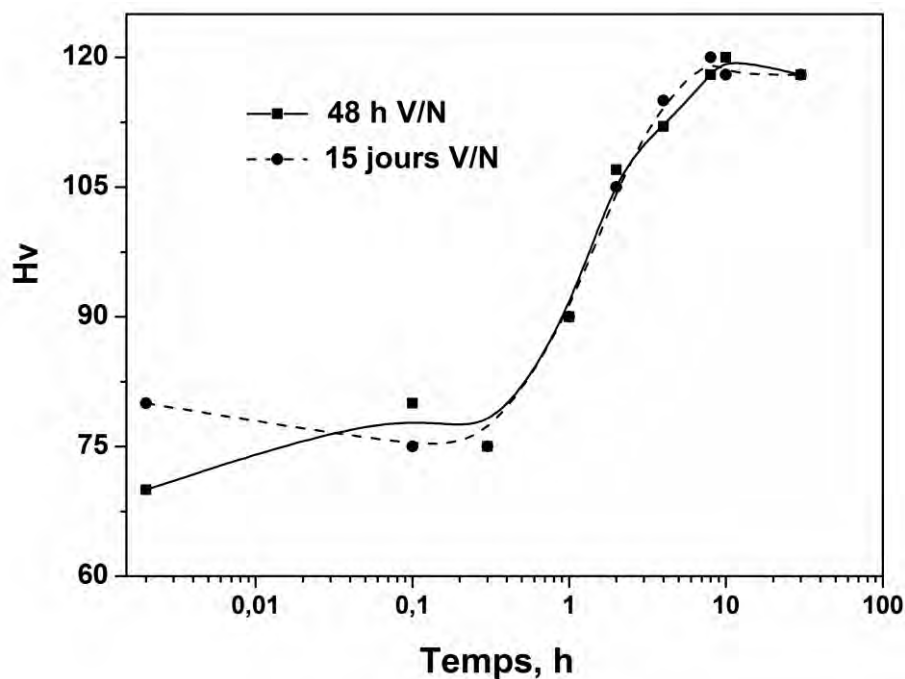


Figure V-34 : Variation de la microdureté en fonction du temps de l'alliage 04 vieilli naturellement pendant 48h et 15 jours suivi d'un vieillissement artificiel à 185°C puis trempé à l'eau froide.

Conclusions

Conclusions

La présente étude concerne le comportement d'une série d'alliages d'aluminium Al-Mg-Si (série 6xxx), sous forme de tôles destinés essentiellement à l'industrie automobile et aéronautique. Quatre alliages de différentes teneurs des éléments d'addition ont fait l'objet d'une étude comparative.

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de cette thèse a pour objectif essentiel l'étude de l'effet des éléments d'addition et des traitements thermiques sur la cinétique de précipitation et sur les propriétés mécaniques de ces alliages. Nous avons d'abord procédé aux traitements thermiques industriels usuels, consistants en la mise en solution, suivis d'une trempe à l'eau, puis d'un traitement de revenu. Nous sommes intéressé aussi aux traitements de vieillissement artificiel et naturel et plus particulièrement au traitement de pré-revenu pendant 24h à 70°C intercalé entre la trempe et le vieillissement naturel de 30 jours suivi d'un vieillissement artificiel à 185°C.

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier la précipitation et la cinétique de transformation de phase dans les alliages. Nous avons essentiellement utilisées *la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), l'analyse chimique par EDX, l'analyse calorimétrique à balayage (DSC), la microdureté (Hv) et l'analyse par DRX.*

Notre étude nous a permis de mieux comprendre l'influence des éléments d'addition et des traitements thermiques sur l'évolution de la microstructure (forme, dimensions, répartition des phases) et la microdureté des alliages et de tirer les conclusions suivantes :

- ↳ *Le traitement de mise en solution a permis la dissolution de la majorité des particules des phases intermétalliques, telles que $AlFeSi$, $AlFe(Mn)Si$.*
- ↳ *La présence du Cu affine la taille des grains. Cet affinement est plus accentué dans l'alliage contenant en plus l'excès de Si.*
- ↳ *Les alliages contenant le Cu et l'excès de Si présentent une densité plus élevée des précipités par rapport aux autres alliages.*
- ↳ *La présence des faibles stries à 100°C dans les alliages contenant l'excès de Si montre que la cinétique de précipitation dans ces alliages est sensiblement plus rapide que dans les alliages sans excès de Si.*

- ↪ La présence du Si et du Fe favorise l'apparition de la phase du type α -AlFeSi après un traitement de vieillissement à 300°C.
- ↪ La précipitation de la phase β'' (sous forme d'aiguilles) et de la phase β' (sous forme de bâtonnets) sont obtenues lors des traitements thermiques de vieillissement à 185°C et 300°C respectivement. Ces phases sont plus répandues dans les alliages à excès de Si.
- ↪ L'excès de Si accélère la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si. L'effet combiné de la présence de cuivre Cu et de l'excès de Si favorise l'augmentation de la densité des précipités.
- ↪ Les séquences de précipitation obtenues dans les alliages Al-Mg-Si liées à l'excès de Si et à l'apparition de Cu sont :
 - SSS $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ (Mg_2Si) dans le cas des alliages sans excès de Si.
 - SSS $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta + Si$ dans le cas des alliages avec excès de Si.
- ↪ Malgré l'accélération de la cinétique de précipitation par l'excès de Si, les alliages Al-Mg-Si nécessitent une grande énergie d'activation pour la précipitation.
- ↪ Le processus de durcissement des alliages Al-Mg-Si est essentiellement dû à la formation de la phase transitionnelle β'' cohérente avec la matrice.
- ↪ Les bonnes propriétés mécaniques sont obtenues suite à l'effet combiné de la présence de cuivre et d'excès de silicium.
- ↪ Le vieillissement naturel a un effet néfaste sur le durcissement structural des alliages Al-Mg-Si. Cet effet néfaste est dû la dissolution des zones G.P formées lors du vieillissement naturel.
- ↪ Le traitement de pré-revenu diminue l'effet néfaste du vieillissement naturel et augmente la microdureté.
- ↪ Les diffractogrammes des rayons X montrent l'existence d'une anisotropie dans la direction de laminage des alliages étudiés.
- ↪ Les résultats de la résistivité électrique de l'alliage étudié confirment les résultats de la microdureté.

A decorative L-shaped frame in a medium gray color, consisting of a horizontal top bar and a vertical right-side bar, both with a slight 3D effect.

Annexes

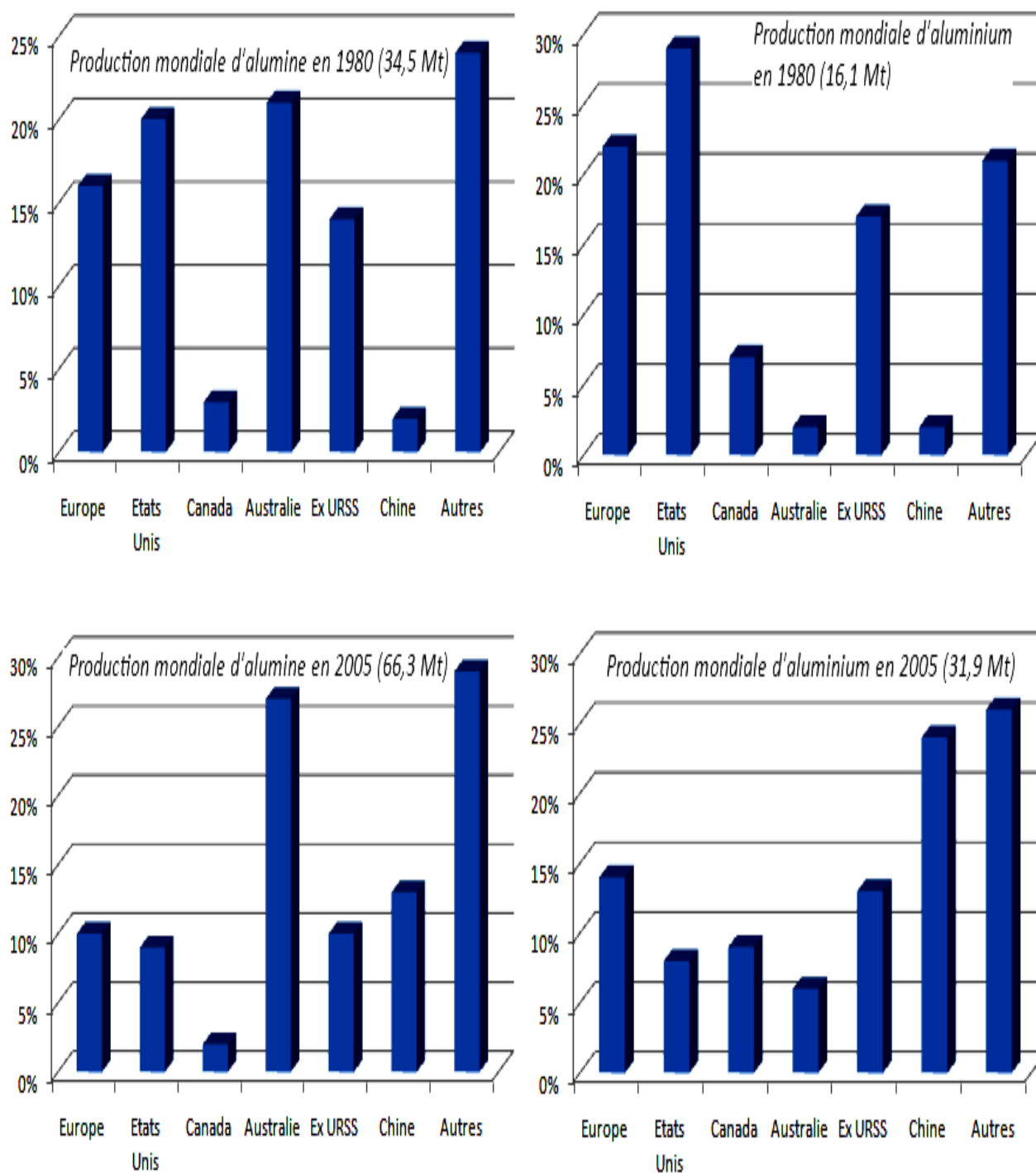


Figure 01: Evolution de la production mondiale d'alumine et d'aluminium entre 1980 et 2005 par régions géographiques [127].

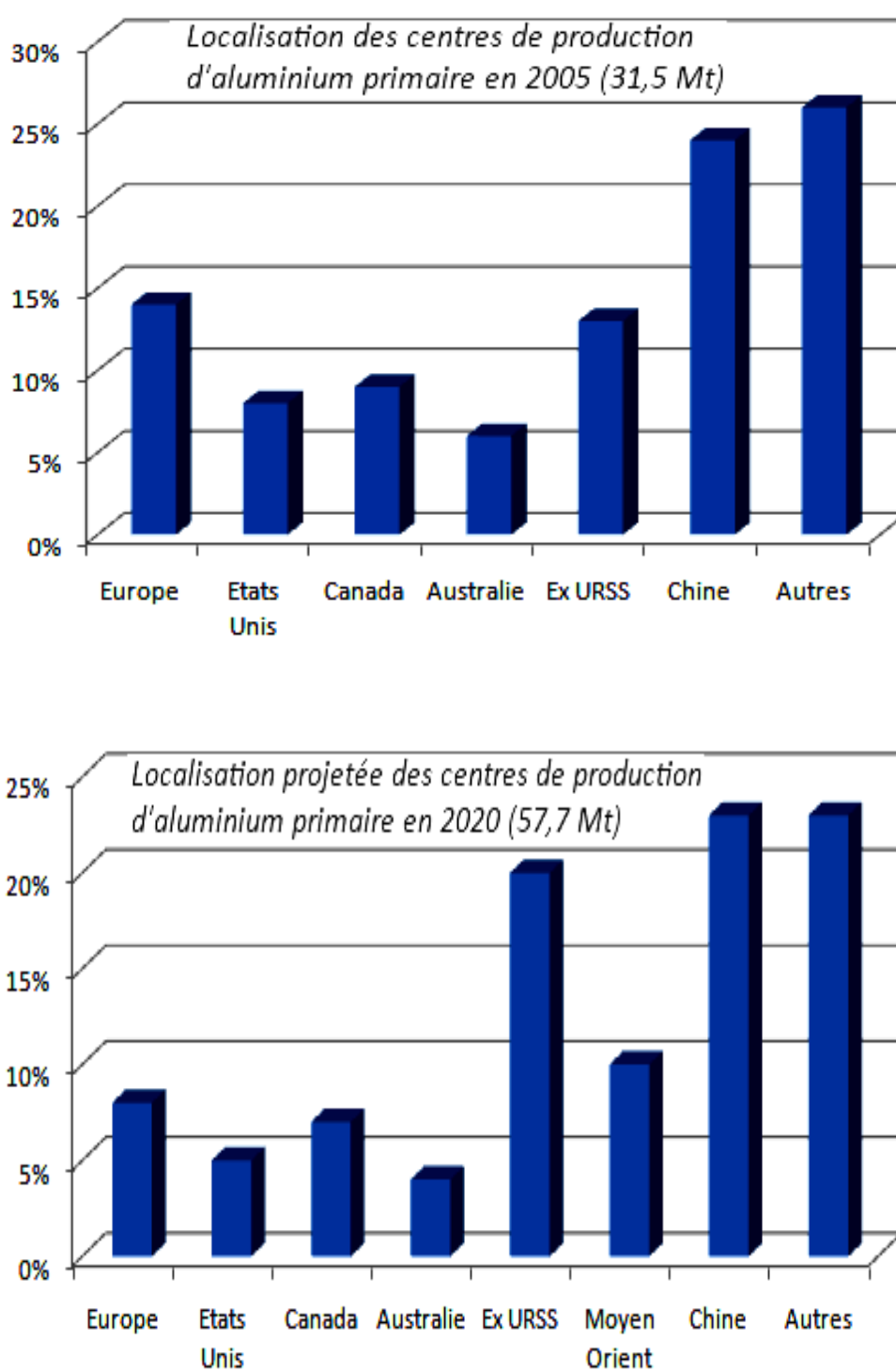


Figure 02: Projection de la localisation géographique des centres de production de l'aluminium à l'horizon 2020 [127].

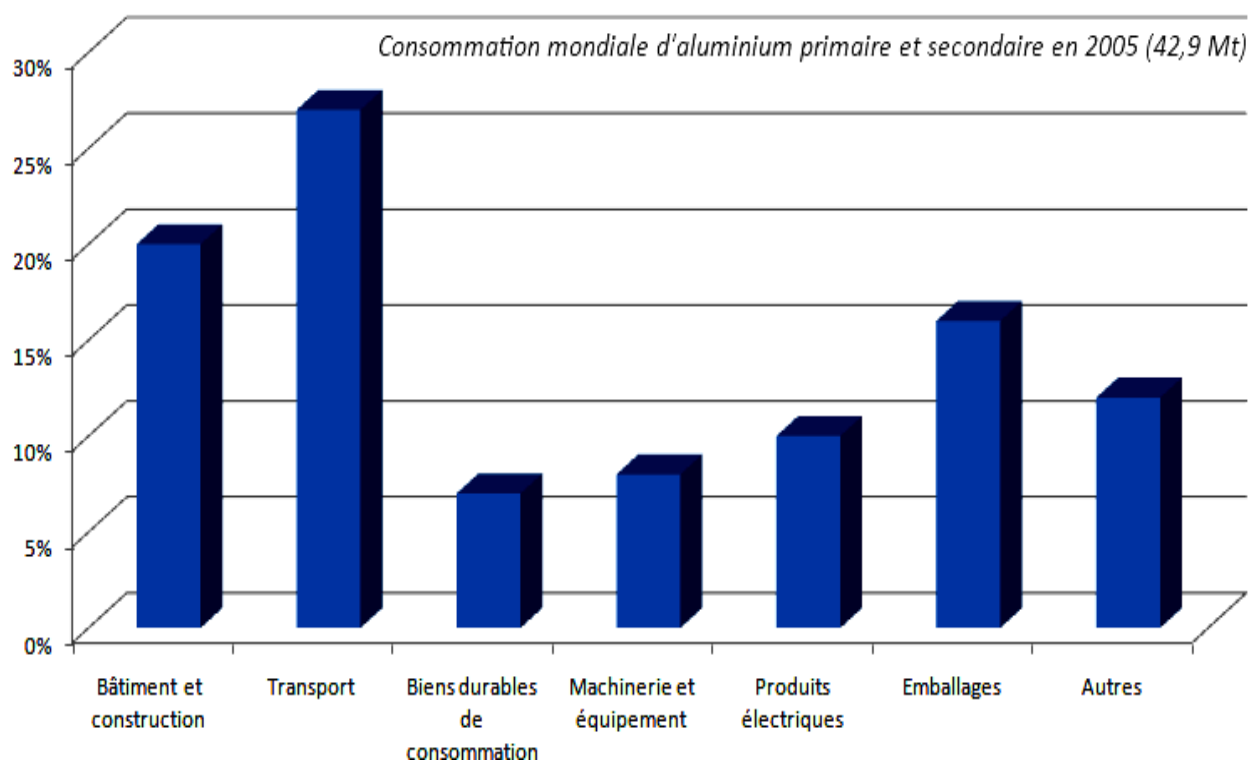
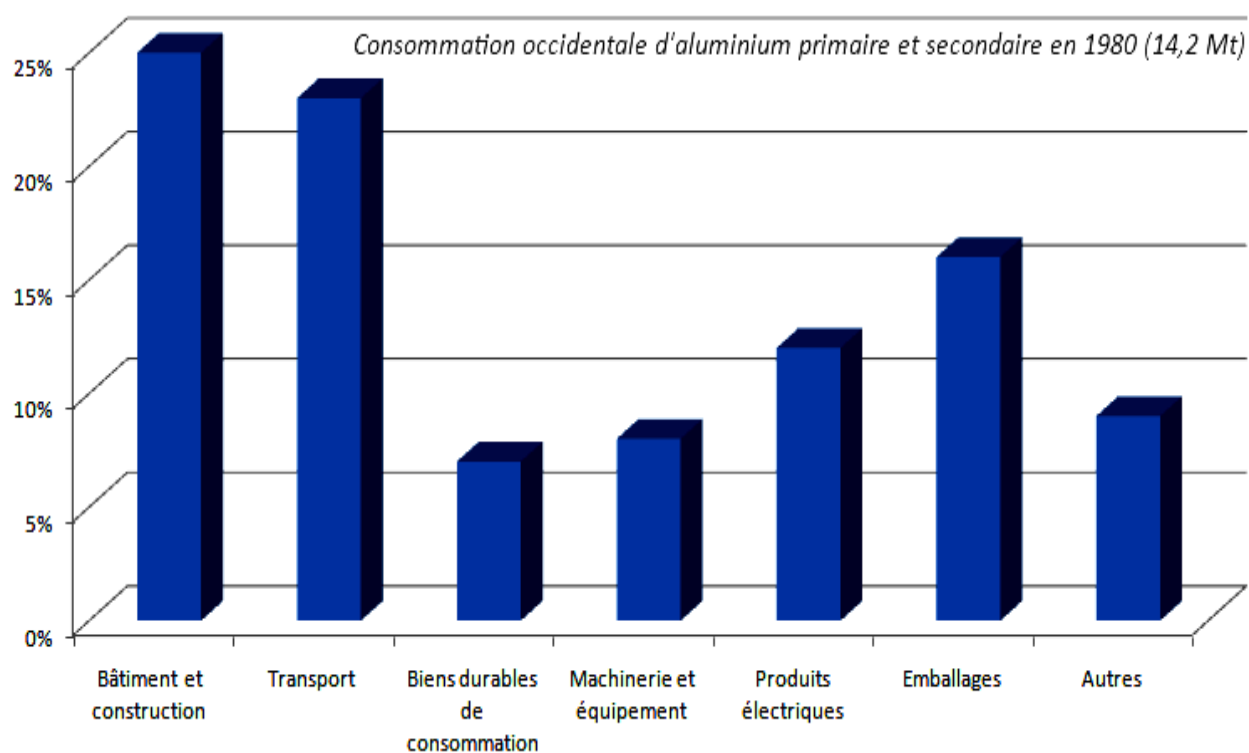


Figure 03 : Evolution de la consommation occidentale et mondiale d'aluminium primaire et secondaire entre 1980 et 2005 par secteurs utilisateurs [127].

Annexe 02 : Composition chimiques des éléments d'additions des différents alliages de la série 6xxx.

| Désignation de l'alliage | Composition, wt% | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|-----|------|-----|-----|------------------------------|------|---------------------------------|--------|-----------|
| | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Ni | Zn | Ga | V | Indiqué autre éléments | Ti | Non spécifié autres éléments | | Al min |
| | | | | | | | | | | | | | Chacun | Totale | |
| 6101 | 0.30- 0.7 | 0.50 | 0.10 | 0.03 | 0.35- 0.8 | 0.03 | ... | 0.10 | ... | ... | 0.06B | ... | 0.03 | 0.10 | reste |
| 6201 | 0.50- 0.9 | 0.50 | 0.10 | 0.03 | 0.6- 0.9 | 0.03 | ... | 0.10 | ... | ... | 0.06B | ... | 0.03 | 0.10 | reste |
| 6301 | 0.50- 0.9 | 0.7 | 0.10 | 0.15 | 0.6- 0.9 | 0.10 | ... | 0.25 | ... | ... | ... | 0.15 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6002 | 0.6-0.9 | 0.25 | 0.10- 0.25 | 0.10- 0.20 | 0.45- 0.7 | 0.05 | ... | ... | ... | ... | 0.09-0.14 Zr | 0.08 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6003 | 0.35- 1.0 | 0.6 | 0.10 | 0.8 | 0.8- 1.5 | 0.35 | ... | 0.20 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6103 | 0.35- 1.0 | 0.6 | 0.20- 0.30 | 0.8 | 0.8- 1.5 | 0.35 | ... | 0.20 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6004 | 0.30- 0.6 | 0.10- 0.30 | 0.10 | 0.20- 0.6 | 0.40- 0.7 | ... | ... | 0.05 | ... | ... | ... | ... | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6005 | 0.6-0.9 | 0.35 | 0.10 | 0.10 | 0.40- 0.6 | 0.10 | ... | 0.10 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6105 | 0.6-1.0 | 0.35 | 0.10 | 0.10 | 0.45- 0.8 | 0.10 | ... | 0.10 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6205 | 0.6-0.9 | 0.7 | 0.20 | 0.05- 0.15 | 0.40- 0.6 | 0.05- 0.15 | ... | 0.25 | ... | ... | 0.05-0.15 Zr | 0.15 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6006 | 0.20- 0.6 | 0.35 | 0.15- 0.30 | 0.15- 0.20 | 0.45- 0.9 | 0.10 | ... | 0.10 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6106 | 0.30- 0.6 | 0.35 | 0.25 | 0.05- 0.20 | 0.40- 0.8 | 0.20 | ... | 0.10 | ... | ... | ... | ... | 0.05 | 0.10 | reste |
| 6206 | 0.35- 0.7 | 0.35 | 0.20- 0.50 | 0.13- 0.30 | 0.45- 0.8 | 0.10 | ... | 0.20 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|---------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|------|---------|-----|-----------|---------------------|------|------|------|-------|
| 6007 | 0.9-1.4 | 0.7 | 0.20 | 0.05-0.25 | 0.6-0.9 | 0.05-0.25 | ... | 0.25 | ... | ... | 0.05-0.20 Zr | 0.15 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6008 | 0.50- 0.9 | 0.35 | 0.30 | 0.30 | 0.40-0.7 | 0.30 | ... | 0.20 | ... | 0.05-0.20 | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6009 | 0.6-1.0 | 0.50 | 0.15-0.6 | 0.20-0.8 | 0.40-0.8 | 0.10 | ... | 0.25 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6010 | 0.8-1.2 | 0.50 | 0.15-0.6 | 0.20-0.8 | 0.6-1.0 | 0.10 | ... | 0.25 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6110 | 0.7-1.5 | 0.8 | 0.20-0.7 | 0.20-0.7 | 0.50-1.1 | 0.04-0.25 | ... | 0.30 | ... | ... | ... | 0.15 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6011 | 0.6-1.2 | 1.0 | 0.40-0.9 | 0.8 | 0.6-1.2 | 0.30 | 0.20 | 1.5 | ... | ... | ... | 0.20 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6111 | 0.7-1.1 | 0.40 | 0.50-0.9 | 0.15-0.45 | 0.50-1.0 | 0.10 | ... | 0.15 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6012 | 0.6-1.4 | 0.50 | 0.10 | 0.40-1.0 | 0.6-1.2 | 0.30 | ... | 0.30 | ... | ... | 0.7 Bi, 0.40-2.0 Pb | 0.20 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6013 | 0.6-1.0 | 0.50 | 0.6-1.1 | 0.20-0.8 | 0.8-1.2 | 0.10 | ... | 0.25 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6014 | 0.30- 0.6 | 0.35 | 0.25 | 0.05-0.20 | 0.40-0.8 | 0.20 | ... | 0.10 | ... | 0.05-0.20 | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6015 | 0.20- 0.40 | 0.10-0.30 | 0.10-0.25 | 0.10 | 0.8-1.1 | 0.10 | ... | 0.10 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6016 | 1.0-1.5 | 0.50 | 0.20 | 0.20 | 0.25-0.6 | 0.10 | ... | 0.20 | ... | ... | ... | 0.15 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6017 | 0.55- 0.7 | 0.15-0.30 | 0.05-0.20 | 0.10 | 0.45-0.6 | 0.10 | ... | 0.05 | ... | ... | ... | 0.05 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6151 | 0.6-1.2 | 1.0 | 0.35 | 0.20 | 0.45-0.8 | 0.15-0.35 | ... | 0.25 | ... | ... | ... | 0.15 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6351 | 0.7-1.3 | 0.50 | 0.10 | 0.40-0.8 | 0.40-0.8 | ... | ... | 0.20 | ... | ... | ... | 0.20 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6951 | 0.20- 0.50 | 0.8 | 0.15-0.40 | 0.10 | 0.40-0.8 | ... | ... | 0.20 | ... | ... | ... | ... | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6053 | 45 -65% of Mg | 0.35 | 0.10 | ... | 1.1-1.4 | 0.15-0.35 | ... | 0.10 | ... | ... | ... | ... | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6253 | 45 -65% of Mg | 0.50 | 0.10 | ... | 1.0-1.5 | 0.04-0.35 | ... | 1.6-2.4 | ... | ... | ... | ... | 0.05 | 0.15 | reste |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----|------|-----|------|-----|------|------|------|-------|
| 6060 | 0.30- 0.6 | 0.10-0.30 | 0.10 | 0.10 | 0.35-0.6 | 0.05 | ... | 0.15 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6061 | 0.40- 0.8 | 0.7 | 0.15-0.40 | 0.15 | 0.8-1.2 | 0.04-0.35 | ... | 0.25 | ... | ... | ... | 0.15 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6261 | 0.40- 0.7 | 0.40 | 0.15-0.40 | 0.20-0.35 | 0.7-1.0 | 0.10 | ... | 0.20 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6162 | 0.40- 0.8 | 0.50 | 0.20 | 0.10 | 0.7-1.1 | 0.10 | ... | 0.25 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6262 | 0.40- 0.8 | 0.7 | 0.15-0.40 | 0.15 | 0.8-1.2 | 0.04-0.14 | ... | 0.25 | ... | ... | ... | 0.15 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6063 | 0.20- 0.6 | 0.35 | 0.10 | 0.10 | 0.45-0.9 | 0.10 | ... | 0.10 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6463 | 0.20- 0.6 | 0.15 | 0.20 | 0.05 | 0.45-0.9 | ... | ... | 0.05 | ... | ... | ... | ... | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6763 | 0.20- 0.6 | 0.08 | 0.04-0.16 | 0.03 | 0.45-0.9 | ... | ... | 0.03 | ... | 0.05 | ... | ... | 0.03 | 0.10 | reste |
| 6863 | 0.40- 0.6 | 0.15 | 0.05-0.20 | 0.05 | 0.50-0.8 | 0.05 | ... | 0.10 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6066 | 0.9-1.8 | 0.50 | 0.7-1.2 | 0.6-1.1 | 0.8-1.4 | 0.40 | ... | 0.25 | ... | ... | ... | 0.20 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6070 | 1.0-1.7 | 0.50 | 0.15-0.40 | 0.40-1.0 | 0.50-1.2 | 0.10 | ... | 0.25 | ... | ... | ... | 0.15 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6081 | 0.7-1.1 | 0.50 | 0.10 | 0.10-0.45 | 0.6-1.0 | 0.10 | ... | 0.20 | ... | ... | ... | 0.15 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6181 | 0.8-1.2 | 0.45 | 0.10 | 0.15 | 0.6-1.0 | 0.10 | ... | 0.20 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |
| 6082 | 0.7-1.3 | 0.50 | 0.10 | 0.40-0.10 | 0.6-1.2 | 0.25 | ... | 0.20 | ... | ... | ... | 0.10 | 0.05 | 0.15 | reste |

Tableau 02: Composition chimiques des éléments d'additions des différents alliages de la série 6xxx [3].

Annexe 03: Les phases précipitent dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) et leurs structures cristallines.

| <i>Phase</i> | <i>Structure</i> | <i>Notes</i> | <i>Mg/Si (%.mass)</i> | <i>Référence</i> |
|------------------------|--|---|---------------------------|-------------------------|
| Cluster | Al-Mg-Si-Cu, Mg:Si = 1:1 | APFIM, 3DAP, Co-clusters de Mg et Si | | Murayama et al. [24] |
| Cluster | Al-Mg-Si | MET, HREM, 3DAP, clusters de Mg et Si et Co-clusters | | Murayama et al. [25] |
| Cluster | Al-Mg-Si | MET, 3DAP, Co-clusters de Mg et Si | 0.50 | Hasting et al. [128] |
| Zones G.P | Orthorhombique, Mg:Si = 2:1, a= 8.08 Å, b=8.74 Å, c= 4.05 Å | Empilement alternatif de deux rangées de Mg et d'une rangée de Si dessus (011), MoPt ₂ . | 1.59 | Thomas [18] |
| Zones G.P | Cubique, Mg:Si = 1:1, a= 4.05 Å | Rangées de Mg et de Si le long de [100]. | 1.73 | Matsuda et al. [40] |
| Zones G.P (pré-β'') | Monoclinique (Al + Mg) ₅ Si ₆ , a= 14.78 Å ;b= 4.05 Å, c=6.74 Å, γ=106.8° . | Accomplir la structure cristalline rapportée | 0.67 | Marioara et al. [43] |
| β'' | Monoclinique Mg ₅ Si ₆ a= 15.16 Å, b= 4.05 Å, c= 6.74 Å, γ= 105.3° | Accomplir la structure cristalline rapportée | 0.94 | Zandbergen et al. [129] |
| β'' | Monoclinique a= 15.34 Å, b= 4.05 Å, c= 6.83 Å, γ= 106° | Aiguilles | 1.01 | Edwards et al. [23] |
| β'' | Monoclinique a=b= 6.16 Å, c= 7.10 Å, α=β= 90°, γ=82° | SAED, Aiguilles. | 0.09 | Wahi et al. [130] |
| β'' | Monoclinique a= 3.00 Å, b= 3.30 Å, c= 4.00 Å, α=β= 90°, γ=71° | Aiguilles | 1.73 | Lynch et al. [34] |
| β'' | Monoclinique | Aiguilles, TEM | 0.45 | Miao et el. [28] |
| β'' | Monoclinique, a= 6.50 Å, b= 7.60 Å, c= 4.05 Å, γ= 70° | HRTEM, SAED, Aiguille | 1.54 | Sagalowicz et al. [37] |
| β'' | Monoclinique, Al:Mg:Si= 3:1:6 a= 7.70 Å, b= 6.70 Å, c= 2.03 Å, γ= 75° | HRTEM, SAED, EDX | 0.83 | Matsuda et al. [40] |

| | | | | |
|------------|--|--|--------------|---|
| β' | Hexagonal, a=b= 7.05 Å, c= 4.05 Å | Bâtonnets | 1.73 | Jacobs [21] |
| β' | Hexagonal, Mg _{0.44} Si, a=b= 7.08 Å, c= 4.05 Å | Bâtonnets | 1.73 | Lynch et al. [34] |
| β' | Hexagonal, Mg:Si =2:1, a=b= 7.10 Å, c= 4.05 Å | Modèle proposé (Croquis) Positions atomiques projetées dessus (0001) | 0.83 1.73 | Matsuda et al. [53] Matsuda et al. [131] |
| β' | Hexagonal, a=b= 7.15 Å, c= 4.05 Å | Bâtonnets | 1.8 | Vissers et al. [132] |
| β' | Hexagonal, a=b= 7.10 Å, c= 4.05 Å | Bâtonnets | 1.54 | Cayron et al. [55] |
| ' phase u' | Hexagonal, a=b= 6.70 Å, c= 8.08 Å | Al-Mg-Si avec Mn et/ou Cr | 0.64 | Lodgaard et al. [133] |
| Type A | Hexagonal, Al:Mg:Si = 4:1:5, a=b= 4.05 Å, c=6.70 Å | Modèle proposé (Croquis) | 0.83 | Matsuda et al. [131] |
| U1 | Trigonal, Al:Mg:Si = 2:1:2, a=b= 4.05 Å, c= 6.74 Å | Type Al ₂ CaSi ₂ (La ₂ O ₃) | 0.66 | Froseth et al. [134] |
| Type B | Orthorhombique Al:Mg:Si = 4:2:5, a= 6.83 Å, b= 7.94 Å, c= 4.05 Å | Modèle proposé (Croquis) | 0.83 | Matsuda et al. [131] |
| U2 | Orthorhombique Al:Mg:Si = 4:4:4; a= 6.75 Å, b= 4.05 Å, c= 7.94 Å | Coordonnées atomiques rapportées | 0.66 | Froseth et al. [134] |
| Type C | Hexagonal, a=b= 10.40 Å, c= 4.05 Å | HRTEM, EDS. | 0.83 | Matsuda et al. [131] |
| B' | Hexagonal, a=b= 10.50 Å, c= 4.05 Å | MET, lattes. | 1.67 | Dumolt et al. [135] |
| B' | Hexagonal, a=b= 10.50 Å, c= 4.05 Å | Lattes, MET | 1.01 | Edwards et al. [23] |
| M | Hexagonal, a=b= 10.30 Å, c= 4.05 Å | HRTEM, SAED | 0.91 | Sagalowicz et al. [136] |
| QP | Hexagonal, a=b= 3.95 Å, c= 4.05 Å | Structure mélangée et partielle | 1.54 | Cayran et al. [55] |
| QC | Hexagonal, a=b= 7.10 Å, c= 4.05 Å | Structure mélangée et partielle | 1.54 | Cayran et al. [55] |
| Q' | Hexagonal | DSC, MET | 0.44 | Miao et al. [137] |
| Q | Hexagonal, Al ₄ Cu ₂ Mg ₈ Si ₇ , a=b= 10.39 Å, c= 4.02 Å | Lattes | 1.12 | Arnberg et al. [138] |
| β | Cubique, Mg ₂ Si, a= 6.39 Å | TEM, type CaF ₂ . | 1.73 | Geisler et al. [139] |
| β | Cubique, Mg ₂ Si, a= 6.40 Å | DRX, type CaF ₂ . | 1.73 | Jacobs [21] |

Tableau 03: Phases précipitent dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) et leurs structures cristallines.

Références

Références bibliographiques

- [1] L.F. Mondolfo; Aluminium Alloys: Structures and Properties, Butterworth; 1st edition, London, (1976).
- [2] D. Albert, M. Bonin, G. Gardès, D. Robert, C. Vargel; Matériaux Métalliques; Michel Colombié et coll. 2^{ème} édition Dunod, Paris, 2001, (2008) 347-349.
- [3] ASM handbook; Nonferrous alloys and special purpose materials, 2 (1992).
- [4] W.A. Anderson; Work Hardening, Recovery, Recrystallization and Grain Growth, American Society for Metals; 1 (1967) 79-80.
- [5] H.Y. Hunsicker; Metallurgy of Heat Treatment; American Society for Metals; 1 (1967) 109-162.
- [6] G.W. Lorimer; FIZIKA 2 Suppl. 2 (1970) 01-16.
- [7] G. W. Lorimer; Precipitation in aluminum alloys in Precipitation processes in Solids, TMS-AIME Warrendale, P. A, (1978) 87-119.
- [8] O. Beffort, C. Solenthaler, P. J. Uggowitzer; Mat. Sci. Eng., 191 (1995) 121-134.
- [9] K.T. Kashyap, T. Chadrashkar; Bull. Mater. Sci., 24 – 4 (2001) 345-353.
- [10] M. Volmer, A. Weber; J. Phys. Chim., 119 (1925) 277-301.
- [11] R. Becker, W. Doring; Ann. Phys. 2 (1935) 719-752.
- [12] V. Laaksonen, D.W. Talanquer; Oxtaby: Nucleation, measurements theory, and atomospheric applications. Annu. Rev. Phys. Chim 46 (1995) 489-524.
- [13] J. W. Christian; The theory of transformations in metals and alloys, Pergamon press. 2nd Edition, (1975).
- [14] E. Hornbogen; Nucleation; M. Becker. Inc New - York, (1969) 309-378.
- [15] J. Mercier ; Introduction à la science des matériaux, 3^{ème} édition, Lausanne, (2002).
- [16] A. Guinier, H. Lambot; C. Rendus de l'Académie des Sciences, 229 (1949) 74-79.
- [17] A. Lutts; Acta Metall., 9 (1961) 577-586.
- [18] G. Thomas; J. Inst. Metals, 90 (1961) 57-63.
- [19] D.W. Pashley, J.W. Rhodes, A. Sendorek; J. Inst. Metals, 94 (1966) 41-49.
- [20] D.W. Pashley, M.H. Jacobs, J.T. Vietz; Phil. Mag., 16 (1967) 51-76.
- [21] M.H. Jacobs ; Phil. Mag., 26 (1972) 1-9.
- [22] F. De Geusera; Thèse de doctorat, Université de Rouen, (2005).
- [23] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, M.J. Couper; Acta Mater., 46 (1998) 3893-3904.
- [24] M. Murayama, K. Hono, M. Saga, M. Kikuchi; Mater. Sci. Eng. A, 250 (1998) 127-132.
- [25] M. Murayama, K. Hono; Acta Mater., 47 (1999) 537-1548.

- [26] D. Vaumousse, A. Cerezo, P.J. Warren, S.A. Court; *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 693-698.
- [27] D. Vaumousse, A. Cerezo, P.J. Warren; *Ultramicroscopy*, 95 (2003) 215-221.
- [28] W.F. Miao, D.E. Laughlin; *Scripta Mater.*, 40(7) (1999) 873-878.
- [29] A.K. Gupta, D.J. Lloyd, S.A. Court; *Mater. Sci. Eng. A*, 301 (2001) 140-146.
- [30] D.J. Chakrabarti, Y. Peng, D.E. Laughlin; *Mater. Sci. Forum*, 396 (2002) 857- 862.
- [31] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin; *Progr. in Mater. Sci.*, 49 (2004) 389-410.
- [32] K. Fukui, M. Takeda, T. Endo; *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 3317-3320.
- [33] K. Fukui, M. Takeda, T. Endo; *Mater. Lett.*, 59 (2005) 1449-1448.
- [34] J.P. Lynch, L.M. Brown, M.H. Jacobs; *Acta Metall.*, 30 (1982) 1389-1395.
- [35] R.P. Wahli, M. Von Heimendahl; *Physica Status Solidi (a)*, 24 (1974) 607.
- [36] J.Y. Yao, D.A. Graham, B. Rinderer, M.J. Couper; *Micron*, 32 (2001) 865-870.
- [37] L. Sagalowicz, G. Hug, D. Bechet, P. Sainfort, G. Lapasset; *ICAA4*, (1994) 636-643.
- [38] N. Maruyama, R. Uemori, N. Hashimoto, M. Saga, M. Kikuchi; *Scripta Mater.*, 36(1) (1997) 89-93.
- [39] P. Donnadieu, A. Prout; *Mater. Sci. Forum*, 217-222 (1996) 719-724.
- [40] K. Matsuda, T. Naoi, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, S. Ikeno; *Mater. Sci. Eng. A*, 262 (1999) 232-237.
- [41] S.J. Andersen; *Acta Mater.*, 46 (1998) 3283-3298.
- [42] T. Epicier, V. Massardier, P. Merle; *Inst. Phys. Conference. Series.*, 161 (1999) 6-10.
- [43] C.D. Marioara, S.J. Andersen, J. Jansen, H.W. Zandbergen; *Acta Mater.*, 49 (2001) 321-328.
- [44] C.D. Marioara, S.J. Andersen, J. Jansen, H.W. Zandbergen; *Acta Mater.*, 51 (2001) 789-796.
- [45] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop; *Appl. Surf. Sci.*, 76-77 (1994) 219-225.
- [46] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, M.J. Couper; *Mater. Sci. Forum*, 217-222 (1996) 713-718.
- [47] A. Perovic, D.D. Perovic, G.C. Weatherly, D.J. Lloyd; *Scripta Mater.*, 41(7) (1999) 703-708.
- [48] V. Massardier, T. Epicier, P. Merle; *Acta Mater.*, 48 (2000) 2911-2924.
- [49] V. Massardier, T. Epicier; *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 851-856.
- [50] J.E. Janse, L. Zhuang, J. Mooi, P. De Smet; *Mater. Sci. Forum*, 396 (2002) 607-612.
- [51] F. Delmas, M.J. Casanove, A. Couret, A. Coujou; *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 1109-1114.

- [52] P. Donnadiou, G.F. Dirras, J. Douin; Mater. Sci. Forum, 396- 402 (2002) 1019-1024.
- [53] K. Matsuda, S. Tada, S. Ikeno, T. Sato, A. Kamio; In 4^{eme} ICAA, (1994) 598-604.
- [54] S.J. Andersen; Mater. Sci. Eng. A, 390 (2005)127-138.
- [55] C. Cayron, P.A. Buffat; Acta Mater., 48 (2000) 2639-2653.
- [56] K. Matsuda, S. Tada, S. Ikeno, T. Sato; Scripta Metall., 32 (1995) 1175-1180.
- [57] K. Matsuda, S. Ikeno, T. Sato, A. Kamio; Scripta Mater., 34(11) (1996) 1797-1802.
- [58] K. Matsuda, T. Kawabata, Y. Uetani, T. Sato, S. Ikeno; Scri Mater., 47 (2002) 467-471.
- [59] S. Esmaeili, D.J. Lloyd; Scripta Mater., 50 (2004) 155-158.
- [60] A. Somoza, M.P. Petkov, K.G. Lynn, A. Dupasquier; Phys. Rev. B, 65 (2002) 94-107.
- [61] K. Matsuda, S. Taniguchi, K. Kido, S. Ikeno; Mater. Sci. Forum, 396 (2002) 941-946.
- [62] K. Kido, K. Matsuda, T. Kawabata, T. Sato, S. Ikeno; Mater. Sci. Forum, 396-402 (2002) 953-958.
- [63] M. Tanaka, T. Warner; Mater. Sci. Forum, 331-337 (2000) 983-988.
- [64] K. Matsuda, D. Teguri, T. Sato, S. Ikeno; Mater. Sci. Forum, 396-402 (2002) 947-952.
- [65] K. Matsuda, D. Teguri, Y. Uetani, T. Sato, S. Ikeno; Scrip Mater., 47 (2002) 833-837.
- [66] A.K. Gupta, D.J. Lloyd, S.A. Court; Mater. Sci. Eng. A, 316 (2001) 11-17.
- [67] S.M. Hirth, G.J. Marshall, S.A. Court, D.J. Lloyd; Mater. Sci. Eng. 319 (2001) 452-456.
- [68] M. Murayama, K. Hono, W.F. Miao, D.E. Laughlin; Metall. Mater. Trans. A, 32 (2001) 239-246.
- [69] K. Matsuda, S. Ikeno, T. Sato, A. Kamio; Mater. Sci. Forum, 217-222 (1996) 707-712.
- [70] C. Cayron; thèse de doctorat, École polytechnique fédérale de Lausanne, (2000).
- [71] Y. Birol; Z. Metallkd., 96(4) (2005) 380-384.
- [72] Y. Birol; Mater. Sci. Eng. A, 391 (2005) 175-180.
- [73] S. Esmaeili, D.J. Lloyd, W.J. Poole; Mater. Lett., 59 (2005) 575-577.
- [74] D. Vaumousse; thèse de doctorat, University of Oxford, (2003).
- [75] C. Wolverton; Acta Materialia, 49 (2001) 3129-3142.
- [76] R. Guemini; thèse de doctorat d'Etat, Université de Constantine (2002).
- [77] A. Boubertakh; thèse de doctorat d'Etat, Université de Constantine (2002).
- [78] Y. Aouabdia; thèse de Doctorat en sciences, Université de Constantine, (2011).
- [79] Y. Aouabdia, A. Boubertakh, S. Hamamda; Materials Letters, 4 (3) (2010) 353-356.
- [80] T. Ozawa; Polymer, 12 (1971) 150-158.
- [81] C. Y. Zahra, A. M. Zahra; Thermochim. Acta, 276 (1996) 161-174.
- [82] H. Bensouyad, D. Hamana; R. J. App. Sci. 3 (6) (2008) 434-437.
- [83] H. Bensouyad, D. Hamana; J. Eng. App. Sci. 3 (7) (2008) 583-586.

- [84] M. Salehi, F. Clemens, T. Graule, B. Grobéty; *Applied Energy*, 95 (2012) 147-155.
- [85] S. Perrin ; thèse de Doctorat ; école des mines, Saint-Etienne, France (2002).
- [86] L. C. Doan, K. Nakai, Y. Matsuura, S. Kobayashi, Y. Ohmori; *Mater. Trans*, 34(6) (2002) 1371-1380.
- [87] T. Abid, A. Boubertakh, S. Hamamda; *J. Alloys and Comps*, 490 (2010) 166-169.
- [88] M. Avrami ; *J. Chem. Phys* ; 7 (1939) 1103-1112.
- [89] M. Avrami ; *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 212-224.
- [90] E.J. Mittemeijer; *J. Mat. Sci.*, 27 (1992) 3977-3987.
- [91] T.J. Bruijn, W.A. Jong, P.J. Berg; *Thermochim. Acta*, 45 (1980) 315-325.
- [92] P. Krüger; *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (11) (1993) 1549-1555.
- [93] M. Avrami; *J. Chem. Phys*; 9 (1941) 177-184.
- [94] G. Gueret; *J. Less Common Metals*, 38 (1974) 31-51.
- [95] R. Lücke, K. Lu, W. Frantz ; *Script. Metall. Mat.*, 28 (1993) 1071.
- [96] K. Matusita, S. Sakka ; *J. Non-Crystalline Solids*, 38- 39 (1980) 741-746.
- [97] N. Sbirrazzuoli, Y. Girault, L. Elégant ; *Thermochimica Acta*, 293 (1997) 25-37.
- [98] S. Vyazovkin, D. Dollimore; *J. Chem. Inf. Comput. Sci*, 36 (1996) 42-45.
- [99] H.L. Friedman; *J. Polym. Sci*, 6 (1964) 183-195.
- [100] H. E. Kissinger; *Anal. Chem*, 29 (1957) 1702-1706.
- [101] T. Akahira, T. Sunose; *Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes*; 246 (1969) Research Report, Chiba Inst. Technology, *Sci. Technol.* 16 (1971) 22-31.
- [102] P.G. Boswell; *J. Thermal Anal.*, 18 (1980) 353-358.
- [103] T. Ozawa; *J. Therm. Anal.*, 2 (1970) 301-324.
- [104] H. Flynn, L.A. Wall; *J. Polym. Sci.*, 4 (1966) 323-328.
- [105] F. Serradj; *Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine*, (2005).
- [106] B.D. Cullity; *DRX elements*, 2nd edition, Wesley Publishing Compagny, INC, (1978).
- [107] H. Farh; *Thèse de doctorat es sciences, Université d'Oum el Bouaghi*, (2012).
- [108] R. Guemini, A. Boubertakh, G.W. Lorimer ; *J. Alloys. Comp*, 486, 3 (2009) 451-457.
- [109] S. Hamamda, A. Boubertakh, M. Benabdoun et R. Guemini ; *Ann. Chim. Sci. Mat.* 25 (2000) 401-409.
- [110] A. Jaafar, A. Rahmat, I. Zainol, Z. Hussain ; *J. App. Sci*, 12 (8) (2012)775-780.
- [111] A. Boubertakh, M. Benabdoun, S. Hamamda; *Ann. Chim. Sci. Mat*, 26 (5) (2001) 29-33.
- [112] L.V. Meeisel, P. J. Cote ; *Acta. Metall.*, 31(7) (1983) 1053-1059.
- [113] A. G. Fros, R. Hoier; *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 106-116.

- [114] A. Jaafar, A. Rahmat, Z. Hussain, I. Zainol; *J. Alloys. Comp*, 509 (2011) 8632-8640.
- [115] J.W. Martin; *Precipitation Hardening*, 2nd edition; Butterworth- Oxford, (1998).
- [116] R.S. Yassar, D.P. Field; *J. Mater. Res*, 20 (2005) 2705-2711.
- [117] I. Dutta, S.M. Allen; *J. Mater. Sci. Lett*, 10 (1991) 323-326.
- [118] N.A. Jaafar, G.W. Lorimer, N.C. Parson; *Mater. Sci. Forum* 519 (2006) 227-232.
- [119] L.C. Doan, Y. Ohmori, K. Nakai; *Mater. Trans, JIM*, 42-2 (2000) 300-305.
- [120] D.E. Laughlin, W.F. Miao; *Miner. Met. Mater. Soc.* (1998) 63-79.
- [121] E. Leroy ; thèse de doctorat, Université de Lyon, France (2000).
- [122] A.F. Gaber, N. Afify, A. Gadalla, A. Mossad; *High Temperatures*, 31 (1999) 613-625.
- [123] F. Serradj, R. Guemini, H. Farh, K. Djemmal; *Ann. Chim. Sci. Mat.* 35 (2010) 59-69.
- [124] F. Serradj, R. Guemini, H. Farh, K. Djemmal; *Alg. Adv. Mat*, 5 (2008) 113-116.
- [125] F. Serradj, R. Guemini; *Aluminium Alloys: Their physical and mechanical properties*, editor Wiley-VCH Verlag GmbH, 2 (2008) 1610-1617.
- [126] F. Serradj, R. Guemini; *Aluminium Alloys: Their physical and mechanical properties*, editor Wiley-VCH Verlag GmbH, 1 (2008) 614-621.
- [127] P. Mouak ; thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France (2010).
- [128] M. Proulx ; le complexe Jonquière dans l'industrie mondiale de l'aluminium, Étude économique commanditée par Promotion Saguenay, (2010) 78-79.
- [129] H.S. Hasting, J.Walmsley, C.D. Marioara, A. VanHelvoort, R. Holmestad, F. Danoix, W. Lefebvre; *Journal of Physics: Conference Series* 26 (2006) 99-102.
- [130] H.W. Zandbergen, S.J. Andersen, J. Jansen; *Science* 277 (1997) 1221-1225.
- [131] R.P. Wahi, M. Von Heimendahl; *Phys Status Solidi A24* (1974) 607-612.
- [132] K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamia et al ; *J Mater Sci* 35 (2000) 179-189.
- [133] A.G. Froseth, R. Hoier, P.M. Derlet, S.J. Andersen, C.D. Marioara; *Phys Rev B* 67 (2003) 224106-224116.
- [134] Lodgaard L, Ryum N. *Mater Sci Eng; A283* (2000) 144-152.
- [135] R. Vissers, J. Jansen, H.W. Zandbergen. N. C. HREM; Netherlands (2004).
- [136] S.D. Dumolt, D.E. Laughlin, J.C. Williams; *Scr. Metall* 19 (1984) 1347-1350.
- [137] L. Sagalowicz, G. Lapasset, G. Hug; *Phil. Mag. Lett* 74 (1996) 57-66.
- [138] W.F. Miao, D.E. Laughlin; *Metal. Mater. Trans* 31A (2000) 361-671.
- [139] L. Arnberg, B. Aurivillius; *Acta Chem Scand* A34 (1980) 1-5.
- [140] A.H. Geisler, J.K. Hill; *Acta Cryst* 1 (1948) 238-252.
- [141] T. Minoda, M. Asano, H. Yoshida; *Mate. Sci. Forum* 519-521 (2006) 859-864.

Thème

Etude de la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si contenant différentes teneurs des éléments d'additions

Résumé :

Les alliages d'aluminium et en particulier les alliages Al-Mg-Si (série 6xxx) ont un grand intérêt vu leur utilisation privilégiée surtout dans les industries automobile et aéronautique.

Cette étude est focalisée sur la compréhension de l'influence des éléments d'addition et plus particulièrement le cuivre et l'excès de silicium, sur la microstructure, la cinétique de précipitation et les propriétés mécaniques dans une série d'alliages Al-Mg-Si.

L'utilisation des différentes techniques expérimentales telles que la microscopie électronique à transmission (MET), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et la microdureté (Hv) ont permis de définir l'influence des éléments d'addition sur la cinétique de précipitation et de caractériser le durcissement structural par précipitation des alliages Al-Mg-Si.

L'effet des traitements thermiques de vieillissement artificiel, naturel et de prérevenu sur l'évolution de la microstructure et les propriétés mécaniques a été étudié. Les alliages Al-Mg-Si à excès de silicium (0,50%) présentent la plus grande densité des précipités. Les alliages à excès de Si nécessitent une énergie d'activation plus grande pour la précipitation malgré que l'excès de Si accélère la cinétique de précipitation.

La séquence de précipitation obtenue, dans les quatre alliages étudiés, dépend de la concentration des éléments d'addition Si et Cu:

Formation des zones G.P → précipitation de la phase β'' → précipitation de la phase β' ou Q' → précipitation de la phase β et /ou des particules de Si.

L'addition du cuivre aux alliages Al-Mg-Si conduit à l'amélioration des propriétés mécaniques après le traitement de vieillissement artificiel à 185°C. La présence du cuivre (0,10%) et l'excès de silicium (0,50%) dans les alliages Al-Mg-Si a un effet très important sur l'amélioration des propriétés mécaniques (la dureté) surtout après le traitement de prérevenu.

Mots clés : Alliages Al-Mg-Si, Précipitation, Cinétique de transformation, Excès de silicium, DSC, Energie d'activation, Traitements thermiques.

Theme
Study of precipitation kinetics in Al-Mg-Si alloys containing different concentration of addition elements

Abstract:

The aluminium alloys; in particular the Al-Mg-Si alloys (6xxx series) have a great interest for their privileged uses in the automotive and aeronautical industries.

The aims of this research is focused on the comprehension of the influence of the addition elements and more particularly copper and excess silicon on the microstructure, the precipitation kinetics and the mechanical properties in Al-Mg-Si alloys series.

The use of the different experimental techniques such as transmission electronic microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC) and Hardness Vickers (Hv) allowed us to define the influence of the addition elements on the precipitation kinetics, and to characterize age-hardening behavior of the Al-Mg-Si alloys.

The effect of artificial ageing, natural ageing and preaging heat treatments on the microstructural evolution and the mechanical properties was studied, too. The Al-Mg-Si alloys with excess silicon presents the largest density of precipitates. The alloys with an excess of silicon require larger activation energy for precipitation despite the acceleration of the precipitation by the excess of silicon.

The precipitation sequence of the four Al-Mg-Si alloys depends on the concentration of the addition elements silicon and copper. It is obtained as:

Formation of Guinier - Preston (G.P) zones → precipitation of β'' phase → precipitation of β' or Q' phase → precipitation of β phase and/or the Si particles.

The copper addition to the Al-Mg-Si alloys led to the mechanical properties improvement after the heat treatment of an artificial ageing at 185°C. The double effect of the addition copper (0,10%) and the excess silicon (0,50%) in Al-Mg-Si alloys is found to have a very significant effect on the improvement of the mechanical properties (Hardness), especially after a preaging heat treatment.

Key words: Al-Mg-Si alloys, Precipitation, Transformation kinetics, Excess silicon, DSC, Activation energy, Heat treatments.

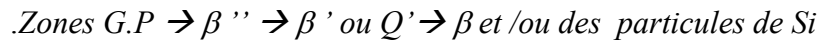
عنوان البحث:

دراسة حركية الترسيبات في سبائك الألمنيوم-المغنيزيوم-السيليوم تحتوي عناصر مضافة مختلفة التركيز

ملخص

إن سبائك الألمنيوم، و بالتحديد سبائك الألمنيوم-المغنيزيوم-السيليوم $Al-Mg-Si$ المعروفة أيضا بسبائك السلسلة δ_{xxx} لها فائدة كبيرة في عدة قطاعات و مجالات صناعية أهمها صناعة السيارات و الطائرات و المركبات الفضائية فهي تعوض استعمال سبائك الحديد و الفولاذ في هذه الصناعات. الهدف الأساسي من هذا العمل هو دراسة و تحديد تأثير العناصر المضافة إلى الألمنيوم، خاصة تأثير النحاس (Cu) و السيليوم بوفرة على البنية المجهرية، على حركية الترسيبات و على الخصائص الميكانيكية لسبائك الألمنيوم-المغنيزيوم-السيليوم. إن استعمال عدة تقنيات و وسائل تجريبية مثل المجهر الالكتروني (MET) و الماسح الحراري التفاضلي (DSC) و جهاز قياس الصلادة ($Vickers$) سمح لنا بتحديد تأثير العناصر المضافة إلى الألمنيوم على حركية الترسيبات، ودراسة خصائص الصلادة البنيوية بواسطة الترسيبات لسبائك الألمنيوم-المغنيزيوم-السيليوم. تطرقنا في هذا العمل أيضا إلى تأثير المعالجة الحرارية، خاصة المعالجة الحرارية بواسطة التقادم الطبيعي و الاصطناعي على تطور الخصائص الميكانيكية و البنيوية. لاحظنا وجود كثافة كبيرة من الترسيبات في السبائك التي تحوي فائض في السيليوم نسبة ($0,50\%$)، رغم هذا فهي تتطلب طاقة نشاط أكبر.

الترسيبات المشكولة في سبائك الألمنيوم-المغنيزيوم-السيليوم المدروسة تتعلق أساسا بتراكيز العناصر المضافة (النحاس و السيليوم)، و التي تتشكل كالتالي:



إن إضافة النحاس ($0,10\%$) لهذه السبائك يحسن الخصائص الميكانيكية (الصلادة) بعد المعالجة الحرارية بواسطة التقادم الاصطناعي عند $185^{\circ}C$. كما أن الإضافة المزدوجة للنحاس ($0,10\%$) و الفائض في السيليوم ($0,50\%$) لها تأثير كبير جدا على تحسين الخصائص الميكانيكية.

الكلمات المفتاحية:

سبائك الألمنيوم-المغنيزيوم-السيليوم، الترسيبات، حركية التحول، فائض في السيليوم، الماسح الحراري التفاضلي، طاقة النشاط، المعالجة الحرارية.

Thème

Etude de la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si contenant différentes teneurs des éléments d'additions

Résumé :

Les alliages d'aluminium et en particulier les alliages Al-Mg-Si (série 6xxx) ont un grand intérêt vu leur utilisation privilégiée surtout dans les industries automobile et aéronautique.

Cette étude est focalisée sur la compréhension de l'influence des éléments d'addition et plus particulièrement le cuivre et l'excès de silicium, sur la microstructure, la cinétique de précipitation et les propriétés mécaniques dans une série d'alliages Al-Mg-Si.

L'utilisation des différentes techniques expérimentales telles que la microscopie électronique à transmission (MET), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et la microdureté (Hv) ont permis de définir l'influence des éléments d'addition sur la cinétique de précipitation et de caractériser le durcissement structural par précipitation des alliages Al-Mg-Si.

L'effet des traitements thermiques de vieillissement artificiel, naturel et de prérevenu sur l'évolution de la microstructure et les propriétés mécaniques a été étudié. Les alliages Al-Mg-Si à excès de silicium (0,50%) présentent la plus grande densité des précipités. Les alliages à excès de Si nécessitent une énergie d'activation plus grande pour la précipitation malgré que l'excès de Si accélère la cinétique de précipitation.

La séquence de précipitation obtenue, dans les quatre alliages étudiés, dépend de la concentration des éléments d'addition Si et Cu:

Formation des zones G.P → précipitation de la phase β'' → précipitation de la phase β' ou Q' → précipitation de la phase β et /ou des particules de Si.

L'addition du cuivre aux alliages Al-Mg-Si conduit à l'amélioration des propriétés mécaniques après le traitement de vieillissement artificiel à 185°C. La présence du cuivre (0,10%) et l'excès de silicium (0,50%) dans les alliages Al-Mg-Si a un effet très important sur l'amélioration des propriétés mécaniques (la dureté) surtout après le traitement de prérevenu.

Mots clés : Alliages Al-Mg-Si, Précipitation, Cinétique de transformation, Excès de silicium, DSC, Energie d'activation, Traitements thermiques.