

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister
en Physique

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES ALLIAGES Al-5% mass. Cu ET
Al-20% mass. Cu SOLIDIFIES RAPIDEMENT**

Spécialité

Science des Matériaux

Option : Cristallographie

Par : **BELGOUMRI Ghania**

Devant le jury :

Président :	A. BOUYOUCHEF	M.C. Université Mentouri - Constantine
Rapporteur :	C. SERRAR	M.C. Université Mentouri - Constantine
Examineurs :	A. KARAALI	M.C. Université Mentouri - Constantine
	Z. Ouili	M.C. Université Mentouri - Constantine

Soutenu le : 18 / 06 / 2007

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au "Laboratoire des Propriétés Thermodynamiques et Traitements de Surface des Matériaux " du département de physique de la faculté des Sciences de l'Université Mentouri de Constantine, dirigé par le Professeur S. Hamamda.

J'adresse mes plus sincères remerciements à monsieur C. Serrar, mon encadreur dans ce travail qui m'a fait profiter de ses compétences scientifiques et de sa rigueur pour le travail bien fait. Il n'a jamais ménagé sa personne ni son temps pour me prodiguer de judicieux conseils.

Je tiens à remercier Monsieur N.Boumaiza, chargé de cours dans le département de physique, pour son aide pour la réalisation de ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur O. Khalfallah pour sa collaboration et sa disponibilité, qui m'ont été très utile, en réalisant les observations en Microscopie Optique et Electronique.

Ma sincère gratitude va également à Monsieur S. Barama, Professeur au département de physique de l'Université Mentouri de Constantine, pour sa collaboration utile sur les mesures d'Analyse Thermique Différentielle.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur A. Bouyoucef, Maître de conférences au département de physique à l'Université Mentouri de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Z. Ouili, Maître de conférences au département de physique de l'Université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté de faire partie du jury d'examen.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur A. Karaali, Maître de conférences au département de physique de l'Université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté de faire partie du jury d'examen.

Enfin, je remercie tous les collègues pour leur soutien au cours de toutes ces années passées ensemble au Laboratoire LPTTSM.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I - Généralités sur la solidification des métaux	3
I-1- Solidification classique des alliages métalliques	3
I-1-1- Introduction.....	3
I-1-2- Germination et croissance des alliages métalliques.....	5
1- Phénomène de Germination	6
2- Croissance des cristaux.....	8
I-1-3- Phénomènes de diffusion	9
I-1-4- Défauts structuraux.....	10
I-1-5- Aluminium et ses alliages	13
1- Aluminium	13
2- Alliages d'aluminium	15
I-1-6- Précipitation.....	18
I-1-7- Précipitation dans les alliages d'aluminium.....	23
I-2- Solidification rapide des alliages métalliques	27
I-2-1- Introduction.....	27
I-2-2-Techniques d'élaboration des alliages métalliques SR.....	28
1-Elaboration par la méthode «liqui-sol»	28
2-Elaboration par les méthodes de condensation de vapeur « vapo-sol ».....	36
3-Elaboration par la méthode « dépôt en phase liquide ».....	37
4- Autre procédé « Implantation d'ions »	38
I-2-3- Généralités sur la SR des alliages métalliques.....	38
1- Origine de microstructure des alliages SR.....	38
2- Phases métastables obtenues par la solidification rapide des alliages	39
3- Effet du traitement thermique sur les alliages SR.....	42
4- Amorphésation des phases cristallines métastables par SR	43
5- Transition vitreuse	44
I-2-4- Solidification rapide des alliages d'aluminium.....	44
1- Structures des alliages d'aluminium SR.....	44
1-1- Structure amorphe des alliages d'aluminium	44
1-1-1 Conditions d'amorphisation dans les alliages d'aluminium	45

1-1-2- Propriétés des verres d'aluminium.....	46
1-1-3- Applications des verres d'aluminium	47
1-2- Structure cristalline des alliages d'aluminium	48
1-3- Structure quasi-cristalline des alliages d'aluminium	48
1-3-1- Propriétés des alliages d'aluminium quasicristallins	49
1-3-2- Applications de ces alliages	50
2- Quelques résultats de la littérature.....	51
Chapitre II - Elaboration des alliages Al-Cu SR et techniques de	
caractérisation.....	57
II-1- Préparation et solidification rapide des alliages Al-Cu.....	57
II-1-1- Choix des alliages	57
II-1-2- Préparation des alliages	57
II-1-2-1- Choix de la méthode d'élaboration : melt-spinning.....	57
1- Constituants principaux de la machine.....	59
2- Fonctionnement de la machine.....	60
II-1-2-2- Influence des conditions expérimentales théoriques.....	60
1- Etat de surface de la roue	60
2- Distance buse-roue	62
3- Longueur de contact	62
4- Pression de gaz inerte	62
5- Vitesse de trempe	63
II-1-3- Choix des conditions techniques d'élaboration des échantillons.....	64
II-1-3-1- Alliage Al-5% mass Cu (3000 tr/min).....	64
II-1-3-2- Alliage Al-5% mass Cu (4200 tr/min).....	64
II-1-3-3- Alliage Al-20% mass Cu (3000 tr/min).....	64
II-1-3-4- Alliage Al-20% mass Cu (4200 tr/min).....	65
II-2- Méthodes expérimentales de caractérisation.....	65
II-2-1- Microscopie optique	65
II-2-2- Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	65
II-2-3- Microdureté Hv.....	66
II-2-4- Diffraction des rayons X (DRX).....	67

Chapitre III- Résultats expérimentaux et interprétation	68
III-1- Introduction	68
III-2- Résultats expérimentaux	68
III-2-1- Observation par microscopie optique.....	68
III-2-1-1- Description morphologique des rubans élaborés.....	68
1- Etat de surfaces.....	68
2- Epaisseur, largeur, et longueur des rubans.....	69
III-2-1-2- Echantillon brut d'élaboration.....	71
III-2-1-3- Etat microstructural des alliages solidifiés rapidement (SR).....	71
III-2-2- Analyse par diffraction des rayons X.....	74
III-2-3- Analyse par calorimétrie différentielle DSC.....	80
III-2-4- Mesures de dureté Hv.....	84
III-2-4-1- Etat brut des rubans SR.....	84
III-2-4-2- Recuits isochrones entre 200 et 450°C.....	86
III-2-4-3- Recuits isothermes à 300 °C.....	90
III-3- Discussion et interprétation des résultats	94
Conclusion générale	101
Références bibliographiques	

Introduction générale

Dans la solidification classique, le mécanisme de formation des phases solides pendant la croissance eutectique dépend du transport atomique massif à l'interface liquide-solide. Ce dernier est influencé à la fois par la vitesse de refroidissement du liquide, le gradient de température et le sous refroidissement du liquide. La morphologie de l'eutectique est fortement influencée par les variations de la vitesse de croissance. La diminution de la vitesse de croissance augmente les espaces entre les phases et la microstructure est plus régulière et uniforme. La solidification des alliages eutectiques sous les conditions de très basses vitesses de croissance conduit à une croissance proche de l'eutectique et à une formation de microstructures biphasées très alignées et régulières ayant des propriétés anisotropiques.

Dans les années 1960, de nombreux procédés de trempe à partir de l'état liquide sont mis au point depuis 1969 pour la production de ruban amorphe en projetant un jet de métal liquide à l'intérieure d'un tambour métallique en rotation. C'est le premier pas vers l'approche industrielle des verres. Leur machine sera modifiée ultérieurement pour permettre la production en continu de rubans étroits (1973), puis plus large (1979).

Au contraire à la solidification classique, le procédé de solidification par trempe rapide (10^3 à 10^6 °K/s) (SR) telle que le melt-spinning, limite les phénomènes de diffusion et peut conduire à une croissance hors d'équilibre. En générale, la S.R peut conduire à des solutions solides sursaturées, à des phases métastables et même amorphes, à augmenter l'homogénéité chimique de l'alliage et les limites de solubilité, et enfin à une diminution de la taille des grains. L'amélioration de certaines propriétés (thermiques, mécaniques) est le résultat d'une ou plusieurs de ces transformations. Pour les composés intermétalliques très ordonnés par exemple, l'augmentation de la vitesse de refroidissement peut induire des changements structuraux dans l'alliage qui se traduit par un désordre ou par un plus bas degré d'état ordonné et ceci conduit à une amélioration de la ductilité. Dans les composés intermétalliques, la ductilité est améliorée aussi par un affinement des grains ou par l'introduction de fines particules distribuée de manière uniforme. Ces dernières années, on observe une répartition d'activité dans le domaine des alliages solidifiés rapidement particulièrement ceux basés sur les métaux légers comme les alliages d'aluminium pour l'application possible dans l'industrie aérospatiale et pour que ces alliages ne sont pas chers.

Le mémoire commence par une introduction générale dans laquelle on présente et on justifie le choix du sujet, suivie d'un premier chapitre traitant des généralités sur la solidification des matériaux. Ce chapitre est divisé en trois parties : la première partie est un rappel théorique sur la

solidification classique des alliages métalliques, suivie par une deuxième partie qui étudie la solidification rapide des alliages métalliques en général (techniques d'élaboration, généralités théoriques). Enfin la troisième partie comporte une synthèse des différents travaux bibliographiques obtenus sur les alliages solidifiés rapidement, tout en traitant en particulier les alliages à base d'aluminium. Le second chapitre est consacré aux conditions expérimentales de l'élaboration et de la préparation des échantillons ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail. Préciserons ici notamment que la composition en cuivre des deux alliages étudiés à base de Al est de 5 et 20% pds et que les vitesses de solidification choisies sont de 31.5 et 42 m/s. Les résultats expérimentaux et leur interprétation sont décrits dans le troisième chapitre permettant de bien mettre en évidence l'effet de la vitesse de solidification sur l'évolution thermique et microstructurale des rubans obtenus, et son influence surtout sur les propriétés mécaniques tel que la dureté. Nous terminons enfin par une conclusion générale déduite de l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE I:

*GENERALITES SUR LA
SOLIDIFICATION DES
METAUX*

I- Généralités sur la solidification des métaux

I-1- Solidification classique des alliages métalliques

I-1-1- Introduction

Un alliage peut exister sous différents états : solide cristallisé (en agrégat de microcristaux appelés grains, souvent de variétés cristallines distinctes), liquide ou gazeux.

Ces différents états représentent les diverses phases contenues dans l'alliage et qui peuvent changer en fonction des conditions imposées à ce « système thermodynamique », principalement la composition chimique et la température, mais aussi la pression. Pour des conditions fixées, il faut un certain temps de maintien à haute température pour stabiliser le système alliage dans un état apparemment définitif, qui s'identifie à l'équilibre thermodynamique stable du système. Mais il existe aussi des faux équilibres, appelés métastables. Pour réaliser l'équilibre, il est nécessaire que tous les atomes des constituants puissent se déplacer à l'intérieur de toutes les phases : c'est ce que l'on appelle la diffusion chimique. Dans les liquides et les gaz, la diffusion est généralement active et rapide mais, dans les phases cristallisées, il faut dépasser une certaine « température de diffusion » pour obtenir le mouvement interne des atomes, qui s'effectue par permutation avec les sites vacants sur le réseau cristallin.

C'est l'expérience qui permet d'observer les phases coexistantes dans un alliage, en fonction de la composition chimique, de la température de réalisation de l'équilibre, voire de la pression appliquée. C'est également l'expérience qui permet de déterminer les lignes des transitions de phases sur lesquelles apparaissent ou disparaissent certaines d'entre elles. On constate en pratique que la variable pression a très peu d'impact sur l'équilibre des phases condensées liquide ou solide, que cet état soit monphasé ou polyphasé.

Les diagrammes d'équilibre de phases représentent donc, dans des conditions prévisibles par la thermodynamique, les domaines d'existence à l'équilibre des diverses phases qui se forment dans le système en fonction de sa composition chimique et des paramètres externes qui lui sont imposés, comme exemple pour les alliages d'aluminium (fig.1 et fig.2). Ils permettent une visualisation rapide de l'état du système. Puisque les propriétés des alliages dépendent largement des phases qui le constituent, on comprend l'intérêt d'une telle représentation qui permet de matérialiser les conditions

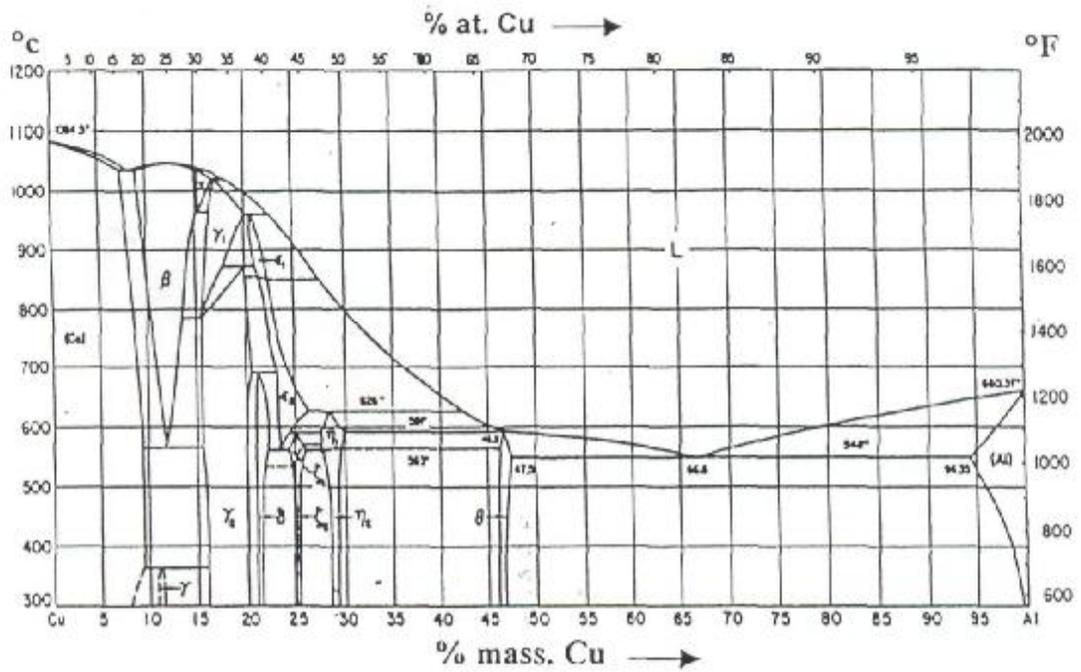


Fig.1: Diagramme d'équilibre des alliages Al-Cu.

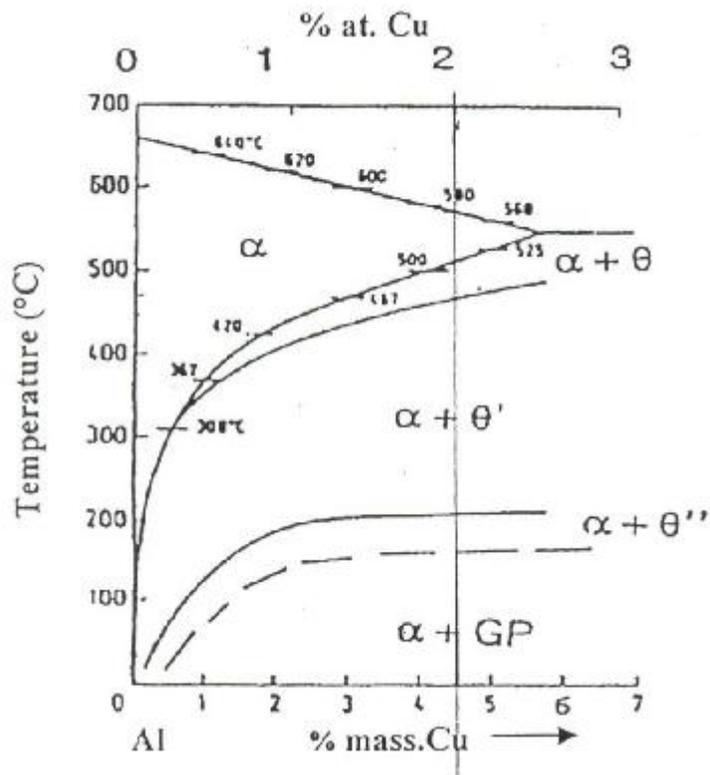


Fig. 2: Phases d'équilibre dans les alliages Al-Cu

d'obtention des phases souhaitées ou, à l'inverse, d'éviter la formation des phases indésirables. Les diagrammes d'équilibre constituent donc le document de base des métallurgistes, outil indispensable que l'on consulte en priorité.

La thermodynamique de l'équilibre ne prend pas en compte la cinétique nécessaire pour atteindre un équilibre, ni les mécanismes d'évolution vers cet équilibre. En pratique, l'état d'équilibre est rarement complètement atteint ; ainsi après la solidification d'un alliage, les phases solides qui le constituent ne présentent pas une composition homogène ; c'est ce que l'on appelle la ségrégation mineure primaire, qui ne peut s'effacer que par un long recuit d'homogénéisation. L'état de non-équilibre est beaucoup plus prononcé encore pour les transformations qui se produisent entre phases solides et qui s'effectuent à plus basse température que la solidification : les vitesses de diffusion des atomes sont alors considérablement ralenties.

Les diagrammes de phase ne donnent aucune indication sur la cinétique des transformations, de la même façon, ils ne permettent pas de représenter les transitions vitreuses ni les transformations sans diffusion (transitions martensitiques), ni les transformations avec diffusion partielles (comprenant un cisaillement martensitique dans un enchaînement de transformations), appelées transformations bainitiques.

Ainsi les diagrammes de phase ne renseignent que sur la présence des phases à l'équilibre thermodynamique, en fonction de la composition de l'alliage et des conditions extérieures qui lui sont imposées, sans information sur la morphologie de ces phases : dimension et forme des microcristaux appelés « grains » ou répartition spatiale des mélanges polyphasés. De même, les diagrammes de phase ne donnent aucune indication sur les défauts de structure dans les solides tels que les joints de grain, les dislocations ou les défauts ponctuels.

I-1-2- Germination et croissance

Dans l'alliage initialement porté à haute température dans le domaine où il existe sous forme d'une seule phase homogène, puis refroidi jusqu'à une température où cette phase devient instable, apparaissent après un certain temps à l'état dispersé de petits individus cristallins de la phase nouvelle. Ces individus se développent aux dépens de la matrice jusqu'à l'envahir totalement dans les cas de transformations allotropiques. Dans une précipitation au sein d'une solution sursaturée, ils cessent de s'accroître lorsque cette dernière a atteint son nouvel état d'équilibre [1].

Dans ce mode de démixtion, des fluctuations de concentration aléatoires peuvent atteindre localement la concentration critique. Les germes sont stables puisque leur grossissement entraîne une diminution de l'énergie libre du système. La période pendant laquelle se créent des germes stables est la période de germination.

La croissance des zones est assurée par la diffusion des atomes de soluté de la matrice durant la période de la croissance. En effet, le mécanisme de germination et de croissance est compliqué par l'incertitude sur son origine qui peut être due, soit à une fluctuation au hasard (germination homogène), soit à quelques hétérogénéités capables d'attirer suffisamment d'atomes de même espèce (germination hétérogène) [2].

1- Phénomène de Germination

Les idées de base de la théorie classique de la germination ont été données par Gibbs en 1878, elles tournaient autour du fait que la germination nécessite un rapport d'énergie pour créer une interface entre la nouvelle phase et la phase mère [2].

Le cas le plus simple que l'on peut décrire par cette théorie est la solidification d'un métal pur, c'est-à-dire la germination d'une phase solide dans un liquide. En effet, il n'y a pas de changements de composition et l'énergie de déformation accompagnant la croissance d'un germe solide dans un liquide est parfaitement négligeable. De cette manière, il y aura deux termes dans le bilan énergétique, l'un représentant la force motrice même de la transformation, qui est le gain en énergie libre volumique, et l'autre représentant une quantité d'énergie qu'il faut compenser pour donner un germe stable, et c'est de là que vient la barrière d'énergie qu'il faut franchir ; un franchissement qui devient possible grâce à l'agitation thermique. C'est pour cela qu'on dit que la germination est un phénomène thermiquement activé.

- Germination homogène

La germination qui apparaît complètement au hasard à travers tout un système est dite homogène. Pour qu'il ait germination homogène il faut qu'un petit élément de volume de la phase mère soit structuralement, chimiquement et énergétiquement identique à n'importe quel autre élément ; cela constitue un cas idéal de germination homogène, vu qu'en réalité les alliages présentent toujours des imperfections qui s'opposent à ce que ce processus soit homogène [1].

En effet, la germination tend à s'opérer de préférence, et en premier lieu sur des hétérogénéités de la phase mère qui abaissent l'enthalpie libre de la formation du germe, en réduisant soit l'énergie

superficielle, soit l'énergie de déformation, soit les deux. Ces hétérogénéités peuvent être des impuretés, des inclusions, des dislocations, des surfaces ou des joints de grains [2].

Si on suppose que le germe est sphérique avec un rayon r , alors l'équation du bilan énergétique en fonction de la taille du germe peut s'écrire de la façon suivante :

$$\Delta G = - 4/3\pi r^3 (\Delta G_v - \Delta G_s) + 4 \pi r^2 \gamma$$

Où ΔG_v , ΔG_s et γ sont la variation de l'énergie libre associée au phénomène de germination, la variation de l'énergie de déformation élastique, l'énergie libre superficielle par unité de surface respectivement.

- Vitesse de germination homogène

On peut définir la vitesse de germination, comme étant le nombre de germes stables produits dans une unité de volume non transformé, par unité de temps.

Statistiquement le nombre d'atomes qui ont une énergie supérieure à l'énergie d'activation de la germination est $n^* = n \exp(-\Delta G^*/kT)$, n étant le nombre d'atomes dans la matrice, et il y a une probabilité de voir se former un germe ; ce qui veut dire que la vitesse de germination est proportionnelle à $\exp(-\Delta G^*/kT)$ ainsi qu'au nombre d'atomes dans la matrice par unité de volume n . La vitesse à laquelle chaque germe croîtra, sera directement proportionnelle à la fréquence avec laquelle un atome voisin pourra rejoindre le germe, est cela est fonction du coefficient de diffusion en volume qui est lui-même proportionnelle à $\exp(-\Delta G_m/kT)$, ΔG_m étant l'énergie d'activation de la diffusion d'un atome en substitution. Finalement on aura la relation simplifiée suivante :

$$N = A n \exp(-\Delta G_m/kT) \exp(-\Delta G^*/kT)$$

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

A cause de la valeur élevée de l'énergie d'activation de la diffusion (1 à 4 eV pour les atomes en substitution), la valeur de D et par conséquent, la vitesse de germination devient très faible à basse température, ce qui donne un temps d'incubation très important. Pour les hautes températures, l'énergie d'activation de la germination augmente suite à la diminution de la force motrice de la transformation, ce qui réduit la vitesse de germination et provoque encore un accroissement du temps d'incubation.

Finalement, la vitesse maximum de germination qui correspond à un minimum pour le temps d'incubation, est obtenue pour un compromis entre les deux variables: température et énergie d'activation [2].

- Germination hétérogène

La germination dans les solides, comme dans les liquides, est presque toujours hétérogène. Tous les défauts tels que les lacunes en excès, les dislocations, les joints de grains, les fautes d'empilement, les inclusions, les impuretés, et les surfaces libres, sont en réalité des sites préférentiels de germination, simplement parce qu'ils ne font pas partie de la structure d'équilibre du matériau et qu'ils augmentent l'énergie libre du cristal. Si, par le processus de germination, il y a « destruction » du défaut, une certaine quantité ΔG_d va être libérée, ce qui contribue à la diminution de l'énergie d'activation (ou même l'élimine complètement).

Par conséquent le bilan énergétique peut être écrit de la manière suivante :

$$\Delta G_{\text{hét}} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A_\gamma - G_d$$

- Vitesse de germination hétérogène

La germination aura lieu rapidement sur les hétérogénéités. Cependant, leur influence sur la vitesse de germination avec laquelle se transforme l'alliage dépend de leur concentration pour la germination hétérogène ; chaque atome est un site de germination. Par contre dans le cas de germination sur les joints de grains pouvant participer à ce processus [3].

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

$$V_{\text{hét}} = A C_1 \exp(\Delta G_m/kT) \cdot \exp(\Delta G_{\text{hét}}^*/KT)$$

2- Croissance des cristaux

Le processus de croissance des précipités à partir d'une solution solide sursaturée peut être gouverné par :

- la diffusion d'atomes de soluté au sein de la phase mère, qui se manifeste au début du phénomène, lorsque les précipités présentent un interface d'aire limitée ; la quantité d'atomes qui traversent cet interface est par conséquent faible.

- la traversée de l'interface lorsque les cristaux prendront des dimensions plus grandes et le flux de diffusion diminue progressivement, parce que la disparition continue du soluté de la solution réduit le gradient de concentration, tandis que le flux total à travers l'interface augmente avec l'aire de ce dernier.

I-1-3- Phénomènes de diffusion

Les hétérogénéités chimiques, dont on a exposé plus haut l'origine, peuvent s'atténuer ultérieurement par le jeu de phénomènes de diffusion.

Considérons un constituant C réparti d'une façon non uniforme dans un alliage, soit δ un élément de surface pris dans le métal. Désignons par dm la quantité du constituant C qui traverse cet élément pendant le temps dt ; le rapport dm/dt est appelé vitesse de diffusion.

La vitesse de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration et augmente avec la température ; d'une façon plus précise, elle est proportionnelle à une exponentielle de la forme $e^{-Q/RT}$, où R est la constante de gaz, Q est une certaine énergie d'activation et T la température absolue.

La diffusion est rendue possible par l'existence, dans le réseau cristallin, de vides résultant de l'absence de certains atomes. Les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres en occupant successivement ces vides. La vitesse de diffusion est d'autant plus élevée que le constituant considéré a un point de diffusion plus différent de celui de l'élément dans lequel il est dissous et que la différence de rayons atomiques est plus grande (ou que la solubilité à l'état solide est plus faible).

La diffusion est plus rapide lorsque l'élément diffusant forme une solution interstitielle, car alors seuls les petits atomes interstitiels ont besoin de se déplacer.

Le jeu de la diffusion peut, à une température suffisamment élevée, annuler complètement les ségrégations majeure, normale ou inverse qui restent peu affectées en raison de la grandeur des distances intéressées par rapport à l'échelle atomique [4].

I-1-4- Défauts structuraux

Les structures cristallines « parfaites », se trouvent très rarement dans la réalité. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental sur les propriétés des matériaux. Ils sont décrits ici sans préjuger, pour le moment, des avantages et inconvénients liés à leur existence.

Les défauts sont généralement classés selon le nombre de dimensions de l'espace qui sont concernées. Tous possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal [5].

-Défauts ponctuels (dimension 0)

Ce sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts atomiques, on trouve les lacunes (sites vacants sur le réseau), les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal), les atomes d'espèce différente en solution de substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiels). Parmi les défauts électroniques on trouve les paires électron/trou.

Dans les solides ioniques ou iono-covalents, les défauts (y compris les lacunes) peuvent être chargés et on trouve fréquemment des associations de défauts qui préservent la neutralité électrique : défauts de Schottky (lacune de cation + lacune d'anion associées), défauts de Frenkel (lacune et interstitiel de charges opposées), selon la stabilité thermodynamique de tel ou tel de ces défauts. Parmi les propriétés influencées par ces défauts on trouve le comportement mécanique à chaud, les propriétés de percolation et de transport (diffusion de matière, de chaleur), ainsi que la conductivité électrique [5].

En A de la figure. 3 un motif est absent, alors il existe au sein du cristal une lacune. La lacune d'un cation s'accompagne souvent d'une lacune d'un anion. Ces lacunes de type anion-cation s'appellent des défauts de SCHOTTKY. Elles préservent la neutralité du cristal. Leur formation demande relativement peu d'énergie.

Une lacune d'un anion dans un cristal, crée un défaut de charge(s) négative(s). Ce défaut se corrige très rapidement par la présence d'électrons libres qui se logent dans les interstices. Ce type de défaut a souvent pour conséquence de colorer le cristal. Ce type d'imperfection est dit de type F, du mot allemand Fabre qui signifie couleur.

En B de la même figure, on observe la présence d'un motif du réseau dans une zone interstitielle. S'il s'agit d'un ion, ce déplacement d'un ion du motif du réseau vers une zone interstitielle préserve la neutralité du réseau et se nomme un défaut de Frenkel. Ce type de déplacement est d'autant plus facile (demande d'autant moins d'énergie) que les interstices sont importantes. Par exemple, c'est le cas du déplacement d'un cation petit dans réseau ionique où les anions sont gros.

En C, on observe la présence d'une impureté de substitution. Un motif est remplacé par un autre. Par exemple, dans un cristal métallique, un atome de zinc remplace un atome de cuivre [6].

- Défauts linéaires (dimension 1)

Ce sont les dislocations, qui représentent des distorsions locales du réseau. On distingue les dislocations « coin » (frontière d'un demi-plan « supplémentaire » de l'espace), les dislocations « vis » et les dislocations mixtes (caractère à la fois coin et vis).

La figure 4 montre ce qu'on appelle la dislocation coin (A) et la dislocation vis (B) [6]. Dans la dislocation coin il y a un plan de motifs qui s'insère comme un coin dans une bûche. Le réseau se dilate dans la partie concernée pour laisser l'espace nécessaire à ce plan partiel. La dislocation vis est caractérisée par le fait qu'une partie d'un plan de motifs est déformée, s'est déplacée d'un ou de plusieurs motifs par rapport au plan voisin. Au voisinage de la déchirure, le réseau est soumis à une force de cisaillement.

Ces dislocations ont des conséquences mécaniques importantes. Si on calcule pour un cristal parfait la force nécessaire pour faire glisser un plan par rapport à un autre il faut compter sur des forces de l'ordre de 10^9 newtons. La force réellement requise est plutôt de l'ordre de 10^6 newtons. Cette facilité relative est principalement due à la présence de dislocation coin. Si l'on frappe sur la partie latérale supérieure droite de la structure, le plan partiel responsable de la dislocation se déplace vers la gauche (fig. 5) [6].

- Défauts surfaciques (dimension 2)

Ce sont par exemple les surfaces libres (perturbation du voisinage des atomes de surface qui ont perdu certains de leurs voisins) et les interfaces entre grains ou entre phases différentes. Elles peuvent être cohérentes, semi-cohérentes (c'est-à-dire cohérentes « presque partout » moyennant un réseau de défauts) ou incohérentes. L'énergie d'interface est faible pour les interfaces cohérentes (distorsion élastique) et très élevée pour les interfaces incohérentes et les surfaces libres (forte perturbation du voisinage des atomes). Cette énergie d'interface joue un rôle considérable dans la formation et l'évolution de la structure des matériaux. On trouve aussi les fautes d'empilement, qui sont des perturbations de l'empilement des plans atomiques, et les joints de macles, qui sont des plans de symétrie (généralement denses) entre deux « grains » possédant une désorientation particulière.

L'épaisseur de la zone perturbée étant faible (de l'ordre de quelques distances interatomiques), les interfaces occupent généralement un volume très faible de la matière ; ceci n'est cependant plus

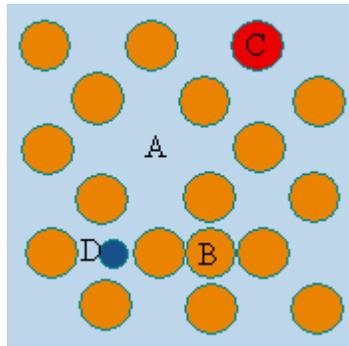


Fig. 3 : Défauts ponctuels

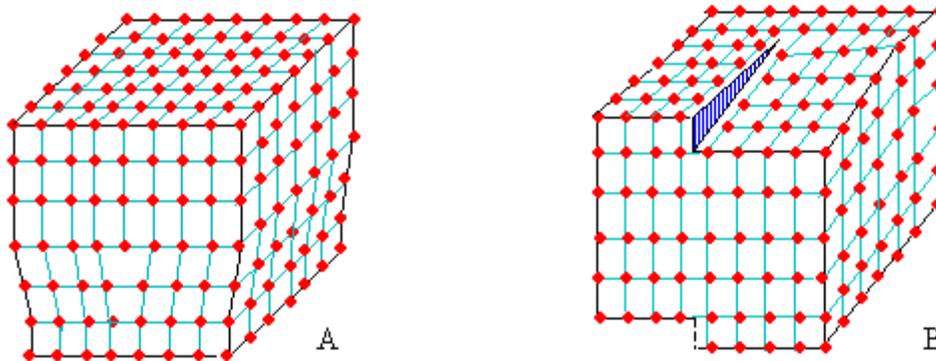


Fig. 4 : Dislocations coin (A) et vis (B) dans les cristaux.

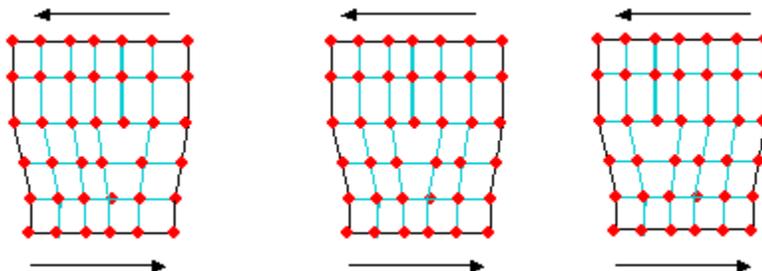


Fig. 5 : Déplacement latéral d'une partie d'un cristal sous l'effet de la dislocation coin.

le cas dans un matériau possédant une très forte densité d'interfaces, comme les matériaux

« nanocristallins » qui peuvent contenir jusqu'à 10 ou 15% en volume de zones « interfaciales », ce qui entraîne une modification importante de leurs propriétés [5].

- Défauts volumiques (dimension 3)

Les défauts dits « volumiques » sont essentiellement des cavités, des phases non désirées, des inclusions (morceaux de matière étrangère, provenant de l'élaboration, par exemple particules venant d'un creuset).

I-1-5- Aluminium et ses alliages

1- Aluminium

L'aluminium est le troisième élément le plus abondant juste après le silicium et l'oxygène. Sa production industrielle n'a commencé qu'au début du 20^{ème} siècle. C'est le métal le plus utilisé après le fer et les aciers [4].

-Propriétés de l'aluminium

• Propriétés physiques

L'aluminium est un métal blanc argenté très malléable, de masse volumique 2.7 g/cm^3 . Ces températures de fusion et d'ébullition sont respectivement 660°C et 2056°C , il a une structure cubique à faces centrées dont le paramètre à 21°C est 4.04912 \AA (pour le titre 99.992). Cette structure est la seule forme stable dans l'état solide. L'aluminium bout à 2270°C environ. L'étendue du domaine liquide est responsable des bonnes propriétés de fonderie des alliages légers. L'aluminium se dilate deux fois plus que le fer, son coefficient de dilatation est de $24.10^{-6} \text{ mm/}^\circ\text{C}$ pour le domaine de température compris entre 20°C et 100°C . L'aluminium pur est un bon conducteur électrique et thermique et il possède un bon pouvoir réflecteur.

• Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'aluminium sont très sensibles à son degré de pureté et aux traitements thermomécaniques auxquels il a été soumis. L'aluminium non allié recuit possède de faibles propriétés de résistance et une grande aptitude à la déformation.

L'allure du diagramme, contrainte-déformation, à partir duquel on détermine les caractéristiques mécaniques est très sensible à la déformation antérieure par laminage ou tréfilage.

La résistance mécanique, l'allongement et le module d'élasticité évoluent favorablement lorsqu'on abaisse la température jusqu'au voisinage du zéro absolu. Aucun alliage d'aluminium ne devient fragile aux basses températures. Le module d'élasticité E de l'aluminium est faible 65000 N/mm^2 à 70000 N/mm^2 .

• Propriétés chimiques

L'aluminium possède une grande affinité pour l'oxygène et forme en présence de celui-ci un film continu d'alumine, adhérent et protecteur. La chaleur d'oxydation, de 200 kilocalories par atomegramme, permet à l'aluminium d'être un puissant réducteur (aluminothermie) et est responsable de la grande quantité d'énergie nécessaire à l'élaboration (405.10^8 calories/tonne d'aluminium).

Le film d'alumine protège le métal contre la corrosion atmosphérique. Cette couche protectrice présente la particularité suivante : l'écart entre le potentiel apparent du métal et celui de son oxyde peut atteindre 1000 mV. Il en résulte que les zones du métal sur lesquelles le film d'oxyde est absent sont fortement anodiques par rapport au reste de la surface. Il s'ensuit, en milieu acide ou aqueux, la formation de piqûres de corrosion. La plupart des acides attaquent l'alumine, ce qui est néfaste à son autoprotection.

L'acide nitrique à une action relativement modérée, surtout lorsque le titre du métal est élevé. L'acide sulfurique et l'acide phosphorique ont une attaque modérée à la température ambiante et accentuée à des températures comprises entre 80°C et 120°C . Les acides organiques dissolvent rapidement l'alumine et attaquent l'aluminium. A part l'ammoniaque dont l'action est modérée, les bases fortes attaquent rapidement l'aluminium. La dissolution de l'alumine par la soude est utilisée industriellement pour le décapage de l'aluminium [7].

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. Cependant, la séparation de l'aluminium du minerai est un procédé délicat. Le procédé utilisé dans l'industrie « Hall Héroult » est un procédé de purification électrolytique. L'aluminium se prête facilement aux traitements de surface et à toutes modalités de soudage. Au chauffage il présente une aptitude au grossissement du grain, ce qui altère la plasticité.

L'aluminium est un 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 (Al_2O_3) qui 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 insoluble dans tous les composés chimiques courants, et mauvais conducteur d'électricité. Elle présente une température de fusion élevée, légèrement supérieure à 2000°C [8].

2- Alliages d'aluminium

- Classification des alliages d'aluminium

Les alliages d'aluminium les plus répandus sont Al-Cu, Al-Si, Al-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Si, Al-Mg-Si, ainsi que Al-Zn-Mg-Cu. A l'état d'équilibre tous ces alliages forment une solution solide faiblement alliée et des phases intermétalliques telles que Al_2Cu (θ), Mg_2Si (β). Il existe deux grandes classes d'alliages d'aluminium déformés plastiquement : ceux à durcissement par déformation et les alliages à durcissement par précipitation [9].

- Utilisation d'aluminium et ses alliages

L'aluminium et ses alliages sont utilisés dans tous les domaines de l'industrie et de la vie quotidienne : constructions aéronautique, automobile, ferroviaire et navale (superstructures et équipement) ; dans le bâtiment (toitures, façades, aménagement intérieur) ; dans l'industrie électrique (câbles et appareillages) ; pour la fabrication d'appareils ménagers, l'emballage, la décoration.

L'aluminium est peu utilisé à l'état pur, sauf en miroiterie, du fait de sa faible résistance mécanique (au maximum 20 Kg/mm²), d'où son utilisation sous forme d'alliages. En effet, l'addition contrôlée des éléments d'alliages tels que : le cuivre, le silicium, le magnésium, le manganèse, le titane, le chrome, le zinc, le cobalt améliorent les propriétés mécaniques.

- Propriétés des alliages d'aluminium

Température de travail élevée, très bonne résistance à la corrosion, légère, très bonne solidité, dureté et rigidité, bon rapport force/poids, bonnes propriétés de protection contre les interférences électromagnétiques. Bonne conductivité thermique, conductivité électrique élevée, bonnes caractéristiques de finition, entièrement recyclable.

- Eléments d'addition dans les alliages d'aluminium

Le durcissement structural de l'aluminium est obtenu par l'ajout des éléments d'addition. Ces derniers peuvent être soit en solution soit sous forme de précipités.

Les éléments d'addition et, en particulier, les éléments de transitions, jouent un rôle très important dans la métallurgie de l'aluminium [10].

La teneur des éléments d'addition est limitée par le facteur de solubilité. Les éléments d'addition peuvent en même temps améliorer ou détériorer les autres propriétés physiques, chimiques et technologiques de l'aluminium pur [11]. Un certain nombre d'éléments d'addition sont rajoutés dans certains alliages pour lui donner une propriété particulière.

Les éléments d'addition qu'on peut rencontrer en proportion importante (jusqu'à 10 ou 20%) dans les alliages à base d'aluminium sont le cuivre, le silicium, le magnésium et le zinc. En teneur plus faible (au plus 2%), on y trouve encore le nickel, le manganèse, le fer et le cadmium, et en proportion très faible, le titane, le chrome, l'antimoine, etc.

Les éléments en proportion très faible ont généralement pour principal but l'affinement du grain, que ce soit à la solidification, ou par la suite, du fait que ces additions s'opposent au grossissement du grain lors de la recristallisation [12].

Les alliages à base d'aluminium contiennent habituellement une certaine quantité de cuivre, de manganèse et de fer suite à la méthode d'élaboration de ces alliages. Ces éléments peuvent être aussi ajoutés délibérément pour fournir les propriétés matérielles spéciales. La présence de magnésium améliore la trempabilité du matériel. Le manganèse est habituellement ajouté pour réduire les effets néfastes des impuretés comme le fer et le silicium. Les éléments d'alliage peuvent entrer partiellement dans la solution solide et former en partie les particules intermétalliques. La composition des composés intermétalliques dépend du procédé de solidification lors de l'élaboration de l'alliage. Les joints de grains sont généralement les plus préférés.

Parmi tous les éléments d'addition, le fer est probablement le plus important, parce qu'il a une affinité avec plusieurs éléments d'addition tel que Mn, Cr et Si.

Il peut former ainsi une large gamme de composés intermétalliques tel que (α) $Al_{15}(Mn, Fe)_3Si_2$ et (β) $Al_{15}FeSi$. Ces composés intermétalliques sont nuisibles aux propriétés mécaniques des alliages lorsque leur taille excède les $3 \mu m$ [10]. En revanche, ils présentent l'avantage de la résistance au fluage à hautes températures.

Les éléments Mn et Cr se caractérisent par une faible solubilité dans les alliages d'aluminium. L'introduction de Mn et Cr modifie de façon générale la forme et éventuellement la taille des grains [13] et améliore la ductilité et la ténacité, ils sont souvent utilisés dans les alliages d'aluminium pour

éviter la recristallisation au cours de la mise en solution. L'addition de Mn aux alliages d'aluminium facilite la précipitation dans les joints de grains, et son introduction réduit la proportion de Si en solution dans les alliages Al-Mg-Si par la formation de précipité de type AlMnSi et réduit ainsi la précipitation de Si et de Mg₂Si dans les joints de grain [14].

Pour les alliages d'aluminium-cuivre (Al-Cu) qui se caractérisent par une mauvaise coulabilité, si on ajoute Ni +Mg on obtient des bonnes propriétés à chaud. Si nous rajoutons Fe + Ni, nous obtenons une précipitation de Al₉Fe Ni qui nous donne une bonne tenue mécanique jusqu'à 230°C (fabrication des moteurs à turbine et structures d'avions supersoniques). A l'état trempé et vieilli, la résistance à la corrosion est médiocre.

- Durcissement structural dans les alliages d'aluminium

C'est au début de XX^{ème} siècle, que WILM en étudiant un alliage Al-Cu constata par hasard une évolution de l'état trempé se traduisant par une augmentation de la dureté en fonction du temps à la température ambiante.

L'évolution de la structure après la trempe est appelée durcissement structural. Au cours de ce traitement, après une période d'incubation, la dureté augmente jusqu'à une valeur maximale avant de décroître si on prolonge le traitement. Cette évolution se traduit par la décomposition partielle de la solution solide sursaturée obtenue préalablement par trempe. Les différentes étapes de cette décomposition sont schématisées ci-dessous :

Solution solide sursaturées (SSS) → Zones de Guinier et Preston (GP) → un ou plusieurs composés intermétalliques de transition → composé intermétallique d'équilibre.

Le durcissement structural des alliages de type Al-Cu est obtenu par un processus comportant :

- la mise en solution des éléments durcissant.
- la trempe, c'est-à-dire un refroidissement rapide interdisant toute diffusion afin d'amener cette solution solide dans un état sursaturé métastable.
- vieillissement à une température inférieure à celle de la température d'homogénéisation, afin de faciliter le retour partiel vers les conditions d'équilibre [8].

I-1-6- Précipitation**- Définition**

L'apparition d'une seconde phase dans une solution solide sursaturée par précipitation continue présente un intérêt pratique évident par suite du durcissement important qui se produit. Elle conduit soit à l'apparition d'une phase stable, généralement à une température assez voisine de la température de mise en solution solide du soluté, soit au dépôt de phases intermédiaires métastables, si la réaction se produit à plus basse température. La précipitation peut généralement être discontinue (cellulaire) si elle permet le développement de cellules biphasées issues de sites particuliers (joints de grains, dislocations...).

- Croissance des précipités

Après la formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction des atomes ou molécules à l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produit un flux d'atomes ou de molécules de la phase mère vers la phase en développement.

Dans la croissance par diffusion d'une phase dans un système binaire, il faut considérer non seulement le transfert des atomes à travers l'interface, mais aussi la redistribution des deux espèces d'atomes, puisque la phase en développement à une composition différente de celle de la phase mère. La vitesse de croissance dépend alors de la vitesse à laquelle les atomes sont apportés vers l'interface par diffusion ou éloignés de cette dernière (croissance contrôlée par la diffusion dans la phase mère), et de la vitesse à laquelle ils traversent l'interface (croissance contrôlée par la traversée de l'interface) [3].

- Morphologie de la précipitation

Dans le cas d'un refroidissement lent, les précipités sont grossiers et très espacés. Dans le cas d'un refroidissement rapide, ils sont fins et très rapprochés (fig. 6) [15].

Quand on refroidit lentement, l'enthalpie libre de précipitation est faible et le taux de germination est faible aussi et pour assurer la proportion d'équilibre en Al_2Cu , les rares germes doivent croître en de gros précipités très distants les uns des autres.

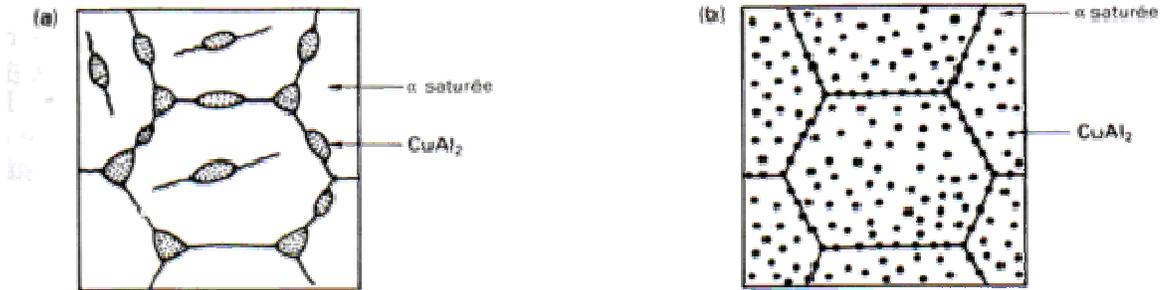


Fig. 6 : microstructures obtenues dans un alliage Al-4% Cu. a) par refroidissement lent à partir de 550°C. b) par refroidissement rapide à partir de 550°C.

Les dislocations n'ont pas de mal à contourner les précipités et l'alliage ainsi obtenu a de faibles caractéristiques mécaniques. Si au contraire, on refroidit l'alliage rapidement, la structure obtenue est beaucoup plus fine. Comme l'énergie motrice est élevée, le nombre de germes l'est aussi. Les précipités, quoique petits, sont très rapprochés. Les dislocations mobiles ont du mal à les franchir et l'alliage est ainsi plus dur.

Si on refroidit trop rapidement, la précipitation peut être totalement évitée. Cependant, il est possible d'augmenter considérablement la dureté de l'alliage en lui faisant subir un vieillissement.

- Précipitation discontinue

On dit qu'il y a précipitation discontinue quand, pendant la transformation, le cristal est divisé en deux catégories de régions: les unes où la transformation est complète, les autres où la solution solide sursaturée (α') reste inchangée. Elle nécessite donc la germination et la croissance des cellules constituées de produits biphasés (lamelle de seconde phase noyée 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).

- 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 n'ont pas tous dans des conditions thermiques données, la même probabilité d'apparition.

En effet les relations cristallographiques entre la phase mère et le produit de la précipitation déterminent les énergies associées à l'interface ($\alpha\beta$) et l'énergie élastique (ΔE) emmagasinée dans la matrice et dans l'embryon.

On peut, suivant une classification due à Hornbogen [9], envisager trois types de produit:

1 - des précipités cohérents possédant soit la même structure cristalline que la matrice, soit une structure cristalline différente qui peut être obtenue par cisaillement à partir de la phase mère.

Bien que l'interface soit toujours cohérente, les déformations élastiques des deux réseaux dans les deux cas entraînent la présence d'un terme (ΔE) important ;

2 - des précipités semi-cohérents pour lesquels l'interface précipité-matrice contient un certain nombre de défauts linéaires.

3 - des précipités dont la structure sont si différentes de celle de la matrice qu'il ne peut exister aucune interface cohérente.

Les précipités des deux premiers types appartiennent généralement à la catégorie des phases intermédiaires β' , alors que les précipités incohérents sont de type β [16].

- Coalescence des précipités

A la fin de leur croissance, les proportions de phase dans un alliage polyphasé tendent vers les rapports prévus par le diagramme d'équilibre ; on observe simultanément que les gros précipités continuent de croître aux dépens des plus petits qui finissent par disparaître. Ce phénomène est expliqué comme suit : au voisinage des précipités fins plus dispersés, la concentration des atomes de soluté est plus grande, alors que dans le volume adhérent aux grosses particules, cette concentration est plus faible ; cette différence en concentration confirme que les atomes de soluté diffusent depuis la surface de séparation des particules fines vers la surface de séparation des grosses particules, et les atomes du composant de diffusion de base de la grosse particule fine. Une telle distribution des précipités de diffusion se fait que près des gros cristaux de la seconde phase et la solution solide α devient sursaturée, ce qui conduit à leur croissance. Par contre, au voisinage des particules plus dispersées, la solution solide devient pauvre et les particules se dissolvent. Ce phénomène est appelé coalescence.

- Paramètres influençant le phénomène de la précipitation**• Rôle des défauts de structure dans la précipitation**

Le cristal réel a un arrangement atomique qui s'écarte localement de la structure du cristal idéal, en raison de la présence de défauts dans la structure cristalline (lacunes, dislocations, défauts d'empilement, joints de grains,...) ; ces défauts jouent un rôle important dans le processus de vieillissement, puisqu'ils peuvent avoir une influence sur la germination et sur la croissance des particules de la nouvelle phase, par leur effet direct sur la diminution de l'énergie d'interface et sur le coefficient de diffusion [3].

• Rôle des dislocations dans la précipitation

C'est celui de l'accommodation des atomes de soluté solide des distorsions élastiques du réseau du solvant, soit de compression ou de tension, selon la taille relative des atomes du soluté et celle de la phase dont ils disposent pour s'insérer dans la solution. Dans ces conditions, un gradient de déformation élastique provoque aussi la diffusion car l'énergie d'un atome de soluté est réduite quand il se déplace dans le réseau vers une position pour la quelle la formation est de sens opposé à celle associée à l'atome. Les dislocations créent donc des gradients de déformation.

Dans le cas d'une dislocation coin positive le réseau situé au-dessus du plan de glissement est en compression, et celui qui est au-dessous en tension. Donc l'énergie libre d'un atome de soluté dans son voisinage est réduite, s'il se place dans la région tendue d'une dislocation et inversement. L'énergie libre partielle molaire des atomes de solutés est plus faible si ceux-ci sont situés aux voisinages de la région tendue d'une dislocation que dans les régions parfaites du réseau. Ces atomes s'amoncellent sur ces défauts de structure formant des « atmosphères » autour de dislocation. Dans une solution solide sursaturée, la germination de la nouvelle phase se produit dans l'atmosphère précédente et les autres atomes de soluté sont drainés vers la dislocation, sous l'influence du champ de contrainte pour nourrir les cristaux en croissance.

• Rôle des lacunes dans la précipitation

Il est évident qu'après trempe à partir des températures élevées, le réseau cristallin des métaux et des alliages devient sursaturé en lacune. Dans une solution solide sursaturée, la présence de lacunes influe beaucoup la vitesse de précipitation, car dans la majorité des alliages de type solution solide de substitution, la diffusion est proportionnelle à l'élévation de la concentration des lacunes dans le réseau cristallin.

Après avoir longtemps considéré que les lacunes hors d'équilibre n'influaient pas sur la vitesse de diffusion dans les joints de grains, on a remarqué que le processus de formation des précipités est accéléré grâce à l'augmentation de nombre de lacunes qui sont en fait un potentiel chimique à prendre en considération dans la réaction de précipitation. L'influence des lacunes hors d'équilibre sur le processus de vieillissement peut se résumer en deux points:

- © elles accélèrent la diffusion des atomes de soluté durant la pré-précipitation,
- © elles accélèrent le processus de germination des précipités.

● Rôle des lacunes dans la précipitation des phases métastables

Les lacunes hors d'équilibre jouent un rôle important dans le processus de précipitation des solutions sursaturées. La trempe à partir d'une température d'homogénéisation ou immédiatement après, mène à la formation de deux types d'amas :

- © rassemblement des atomes de soluté " zones de GP ",
- © rassemblement de lacunes en différentes configurations.

Cependant ces lacunes auront à disparaître vers les différents puits. Elles peuvent aussi être attirées les unes vers les autres pour former des amas de lacunes dont une partie s'arrange pour donner les boucles de dislocation qui peuvent être des sites préférentiels de germination des phases métastables.

● Rôle des joints de grains

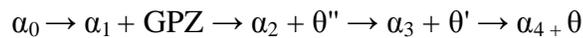
L'énergie nécessaire pour la germination sur un joint de grain est plus faible que celle dans la matrice du fait que l'énergie de surface ou l'énergie élastique diminue. C'est pour cette raison que la précipitation sur les joints de grains est plus favorisée et peut même se produire avant la formation de zones GP ou des phases intermédiaires.

La fréquence de précipitation sur le joint de grain diminue avec l'augmentation de leur degré de désorientation. Ceci s'explique par le fait que la vitesse de germination sur le joint dépend du nombre de centres et de l'énergie d'activation de cette germination ; quand la désorientation est grande, le nombre de centres de germination augmentent mais la densité élevée de dislocation et le recouvrement des champs de contraintes diminuent en fin de compte l'énergie d'activation.

La précipitation sur les joints de grains peut avoir une influence sur les propriétés mécaniques : elle peut fortement diminuer la plasticité dans le cas de la formation d'une couche fragile continue sur les joints de grains ou d'une zone molle appauvrie près des joints [3].

I-1-7- Précipitation dans les alliages d'aluminium

Les études effectuées sur la démixtion des solutions solides Al-Cu sont nombreuses et il nous est possible de les rapporter tous; le diagramme d'équilibre de ce système binaire laisse prévoir, pour le coté riche en aluminium, une précipitation au sein de la solution solide sursaturée qui s'effectue dans l'ordre suivant (fig.7) :



Ou α_0 est la solution solide sursaturée initiale, α_1 est la composition de la matrice en équilibre avec les zones G.P (GPZ), α_2 la composition de la matrice en équilibre avec θ'' etc.

La figure 8 donne un diagramme d'énergie libre schématique pour les phases susnommées. Les zones G.P ont la même structure que la matrice, donc ils sont sur la même courbe d'énergie libre (en mettant de côté les effets de l'énergie élastique). Les phases de transition θ'' et θ' sont moins stables que la phase d'équilibre θ et, par conséquent, ont une énergie libre plus élevée. La composition de la matrice en équilibre avec chaque phase ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$) est donnée par la règle de la tangente commune ; ces compositions correspondent aux solubilités des zones G.P, θ'' , θ' et θ .

L'énergie libre de l'alliage qui subit la séquence de précipitation précédente décroîtra de la manière suivante : $G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3 \rightarrow G_4$

Comme pour les zones G.P, les phases de transition ont aussi une énergie d'activation de germination moins élevée que celle de la phase d'équilibre. L'énergie libre de l'alliage décroît plus rapidement (Fig. 8), via les phases métastables, que par la transformation directe vers la phase d'équilibre.

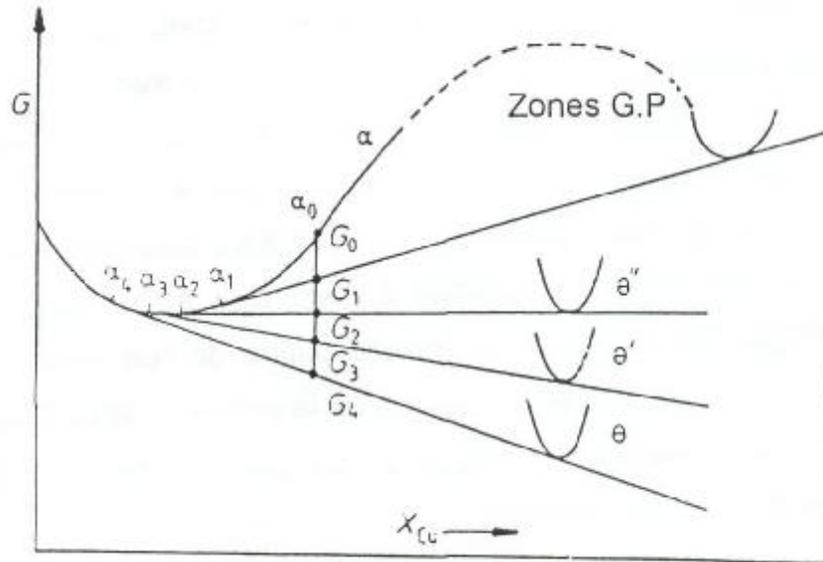


Fig. 7: Phases précipitées dans les alliages Al-Cu.

Energie libre totale.

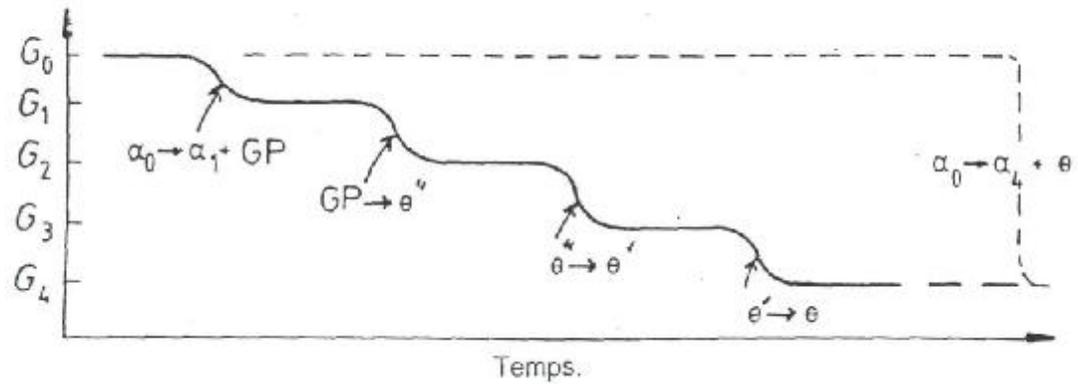


Fig. 8: Variation de l'énergie libre totale dans les alliages d'aluminium

Nous allons maintenant rappeler les modèles de structure des différentes phases de l'alliage Al-Cu généralement admis et leurs ordres d'apparitions successives :

- Zones GP (Zones de Guignier – Preston)

Des zones GP sous forme de disques germent à partir de la solution solide. Les faces des disques sont parfaitement cohérentes avec la matrice. Les côtés des disques sont aussi cohérents mais avec une forte déformation [17]. Ces zones ont été observées en général au-dessous de 130°C et restent toujours un sujet d'actualité, notamment en ce qui concerne leur composition et leur structure. Au contraire des autres alliages d'aluminium tels que Al-Zn, Al-Mg, Al-Mg où les zones se rapprochent d'un modèle sphérique et où les distorsions avec le réseau sont mineures, la zone GP de l'alliage Al-Cu possède la forme d'un disque d'épaisseur monoatomique, riche en cuivre, entouré de plan riche en aluminium, écartés anormalement les uns des autres. Les divers modèles proposés dans la littérature, s'accordent tous sur ces deux points. Leurs divergences se situent au niveau des valeurs des pourcentages d'atomes de soluté dans ces plans et de leurs déplacements occasionnés par la formation de la zone. C'est ainsi que Guinier [18], Toman et Gerold considèrent un plan central uniquement constitué d'atomes de cuivre (100%) alors que Guilot conclut à un pourcentage de 33%, soit déjà la composition Al_2Cu du précipité d'équilibre ; Arbeille retient cette dernière valeur, ce qui lui permet de situer la lacune de miscibilité métastable vers 1.6% mass. Cu à 20°C. Une analyse très récente par sonde atomique et par microscopie à champ ionique sur un alliage Al-1.7% mass. Cu a montré que ces zones sont des couches parallèles à la direction (100) de la matrice ; leur concentration moyenne en cuivre est d'environ 30%, de sorte qu'aucune couche de ces zones ne dépasse un pourcentage de 50% cuivre [18].

Contrairement au mécanisme de précipitation des deux phases métastables et stables, qui se fait généralement sur des structures d'hétérogénéités, la formation des zones G.P se fait d'une façon homogène ; son mécanisme a été largement étudié pour les alliages à base d'aluminium, où il a été établi que ces zones se forment à des températures suffisamment basses, et que les lacunes ont un rôle prédominant pour leur formation.

En effet se trouvant en excès après trempe à des températures suffisamment faibles, et avant d'atteindre leur limite d'équilibre à ces températures, les lacunes en excès permettent une diffusion des atomes de soluté qui se regroupent très rapidement sous forme de zones cohérentes ayant une forme et une structure bien déterminées [19].

- Précipitation de la phase θ'' (parfois « zone G.P.II »)

Certaines zones GP croissent pour former les précipités θ'' . Les autres zones GP se dissolvent alors et le cuivre ainsi libéré est incorporé par diffusion aux précipités θ'' qui grossissent [17].

Les faces des disques sont cohérentes avec la matrice. Les côtés des disques le sont aussi mais l'écart paramétrique génère des contraintes élastiques de cohérence.

Elle apparaît à des températures comprises entre 150°C et 200°C, elle est de structure tétragonale avec $a=b= 4.04\text{Å}$ et c variant de 8.0Å à 7.6Å avec le temps et avec le temps et la température. Elle présente des taches de structure dues au fait qu'elle est composée d'un arrangement périodique de plans de cuivre, de l'aluminium parallèles aux plans (100) de la matrice, donnant ainsi la composition moyenne Al_2Cu [10].

- Précipitation de la phase θ'

Des précipités θ' germent sur les dislocations de la matrice. Les précipités θ'' se dissolvent alors et le cuivre libéré est incorporé à la phase θ' qui grossit [20].

Ni les précipités θ' ni les précipités θ'' ne génèrent de contrainte de cohérence mais pour des raisons différentes. Ces précipités θ' sont orientés de la même façon que les précipités θ'' et se présentent aussi sous la forme de plaquettes. La maille est tétragonale ($a=4.42\text{Å}$ et $c=5.8\text{Å}$) et l'épitaxie avec le réseau de la matrice s'organise entre les plans (001) de θ' et (100) de l'aluminium. Ces précipités θ' sont constitués de couches successives monoatomiques de Cu ou de Al. Les plans de cuivre étant deux fois moins peuplés que ceux de l'aluminium ; la composition globale est donc toujours celle de Al_2Cu .

La phase θ' apparaît soit directement par un processus de germination et croissance pour les revenus à des températures comprises entre 175 et 250°C, soit après formation de zones GP ou de θ'' pour des revenus à des températures de moins de 175°C. Cette apparition s'accompagne généralement par une augmentation de module de Young, due à une perte sensible d'atomes de cuivre et aux distorsions élastique introduites par non concordance, en volume et en structure, des précipités de cette phase, qui reste tous de même sensiblement cohérents avec la matrice [18].

- Précipitation de la phase θ

La phase d'équilibre θ Al_2Cu germe aux joints des grains et aux interfaces θ' /matrice. Les précipités θ' se dissolvent et transfèrent le cuivre à la phase θ qui précipite. Al_2Cu est complètement incohérent avec la matrice. Il ne croît plus sous forme de disque, mais sous forme de globules [20].

La perte de cohérence des précipités au cours du vieillissement est l'effet du grossissement de ces germes qui va être suivi par l'apparition des réseaux de dislocations parallèles à la direction (100) sur les faces larges des précipités θ' ; ces dislocations sont en fait des dislocations de « désaccord de structure » ou d'accommodation qui minimisent les tensions internes dans la matrice ; ce processus de perte de cohérence des précipités de la phase θ' conduit à la formation d'autres précipités de la phase stable θ (Al_2Cu).

Au dessus de 300°C , les derniers précipités se forment très rapidement, il se trouvent sous forme de bâtonnets sans orientation déterminée et leur structure est tétragonale avec $a=6.066\text{\AA}$ et $c=4.87\text{\AA}$. Leurs sites préférentiels sont les joints de grains.

Certaines zones GP croissent pour former les précipités θ'' . Les autres zones GP se dissolvent alors et le cuivre ainsi libéré est incorporé par diffusion aux précipités θ'' qui grossissent. Les faces des disques sont cohérentes avec la matrice. Les côtés des disques le sont aussi mais l'écart paramétrique génère des contraintes élastiques de cohérence [18].

Elle apparaît à des températures comprises entre 150°C et 200°C , elle est de structure tétragonale avec $a=b=4.04\text{\AA}$ et c variant de 8.0\AA à 7.6\AA avec le temps et la température. Elle présente des taches de structure dues au fait qu'elle est composée d'un arrangement périodique de plans de cuivre de l'aluminium parallèles aux plans (100) de la matrice, donnant ainsi la composition moyenne Al_2Cu [10].

I-2- Solidification rapide des alliages métalliques

I-2-1- Introduction

Les procédés d'hypertrempe consistent à refroidir suffisamment vite l'alliage liquide. Lorsque la vitesse de refroidissement du liquide augmente, la mise en ordre associée au phénomène de solidification tend à démarrer à une température plus basse que la température "normale" de solidification (c'est à dire celle observée en cas de refroidissement très lent). De plus, un intervalle de température est alors nécessaire pour que l'arrangement cristallin se réalise complètement. Ce retard à la solidification traduit la plus ou moins grande difficulté de mise en ordre des espèces présentes dans le liquide pour produire le cristal solide. Il peut varier considérablement selon la nature des constituants du liquide.

Pour les liquides constitués d'atomes d'une seule espèce comme par exemple les liquides de métaux purs, la mise en ordre associé à la solidification est relativement facile. Dans ce cas, un état

totale ou partiellement amorphe ne peut être obtenu qu'à condition de pratiquer des vitesses de refroidissement extrêmement élevées. Pour les composés, la difficulté de mise en ordre augmente à mesure que le nombre de composants augmente. La mise en ordre devient particulièrement difficile pour les liquides constitués de molécules complexes, de nombreux éléments ou refroidir le liquide par des vitesses plus élevées. La nature produit final (des rubans, des fils ou des poudres) est variable en fonction des constitutions du métal refroidi, vitesse de refroidissement, et la technique de préparation utilisée.

Les alliages binaires d'aluminium refroidis par la technique de melt-spinning sous forme de ruban, étudient l'évolution de toutes les propriétés de ses alliages.

I-2-2- Techniques d'élaboration des alliages métalliques SR

Le premier alliage métallique amorphe ($\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$) a été obtenu en 1959 par W. Klement, R.H. Willens and P. Duwez en satisfaisant de l'état fondu (splat refroidissement) ou «splat cooling». Depuis lors, toutes les trois phases de matière (solide, liquide, gazeux) ont été utilisées comme matières initiales pour produire des échantillons amorphes. A partir de la phase solide, les alliages amorphes peuvent être obtenus par irradiation, implantation d'ion, diffusion de l'état solide, ou même déposition électrolytique. Les matières amorphes peuvent aussi être produites en refroidissant rapidement la phase gazeuse et l'état fondu par les techniques détaillées dans la suite.

1- Elaboration par la méthode "liqui-sol"

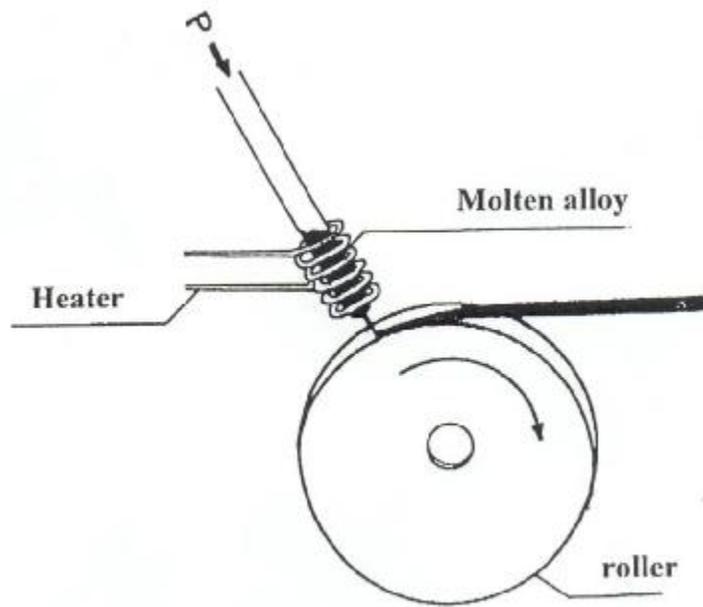
- Technique d'élaboration: melt-spinning

Rappelons que cette technique a été choisie pour la solidification de nos alliages.

La découverte de cette méthode de préparation par « melt-spinning », méthode de production en continu, a favorisé le développement des travaux de recherche, en mettant des échantillons à la disposition des laboratoires. Cette méthode de trempe rapide a été appliquée à de nombreux alliages, de nouvelles compositions amorphisables, de nouvelles phases cristallines ou microcristallines ont été identifiées.

C'est la méthode de l'hypertrempe la plus utilisée dans les laboratoires du fait de sa simplicité de mise en œuvre. Le jet liquide est projeté, à basse pression contre la surface externe d'un tambour en cuivre tournant avec une vitesse bien connue soit avec une seule roue (fig. 9a)), ou avec double roue (Fig. 9b)) [36]. Mais ce procédé possède un inconvénient : à l'impact du jet il se forme une

a)



b)

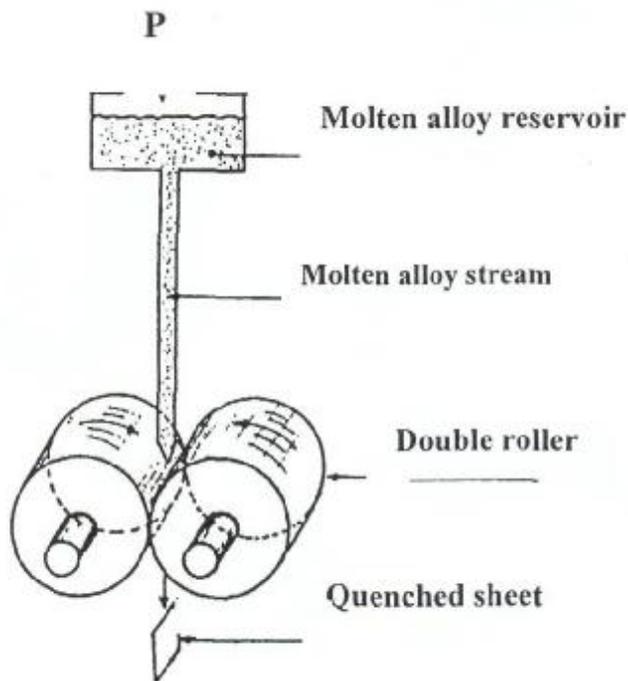


Fig. 9 : Méthode de melt-spinning a) avec une roue b) avec deux roue.

petite boule de liquide ou flaque (puddle), en équilibre sur le substrat mobile, qui est responsable de nombreuses instabilités rendant impossible l'obtention de rubans larges et uniformes.

Les paramètres expérimentaux agissant sur la morphologie du ruban et sur la vitesse de trempe sont bien connus. L'épaisseur du ruban augmente avec la pression d'éjection et diminue avec la vitesse de substrat. La largeur dépend du flux de liquide introduit, c'est-à-dire de la pression et du diamètre de la buse. L'inclinaison du jet sur la surface agit sur la morphologie du ruban et sur la vitesse de trempe.

L'équipement et technique de la méthode « melt-spinnig », présente la sélection de la roue et du creuset : en général le matériau de creuset basé sur la compatibilité chimique avec l'alliage fondu, sa résistance à la température, sa résistance au choc thermique, basse conductivité thermique, le matériau de la roue doit avoir une bonne conductivité thermique (cuivre par exemple). Ainsi que les méthodes de chauffage, de mesure de la température, nature de gaz d'éjection, atmosphère de la chambre.

En général la roue est en cuivre, mais en acier dans le cas, des alliages à base de fer. La largeur de la roue varie entre 7 à 10mm et de diamètre entre 150 et 250 mm. La vitesse linéaire moyenne de la roue entre 16 et 36 m/s, et pour certains cas pour former l'état amorphe la vitesse atteint 50 m/s.

Le gaz d'éjection en général est l'argon et dans quelques expériences l'éjection se fait par gaz He, avec une pression variant entre 0.3 et 2 bar. Le creuset en quartz avec un diamètre de la buse de 0.5 à 1.5 mm, et une distance buse-roue entre 0.15 à 5 mm.

- Splat cooling

Le principe consiste à écraser une goutte liquide entre deux plaques métalliques en cuivre ou à projeter celle-ci à grande vitesse sur une plaque métallique. On bénéficie ainsi d'un bon contact thermique pour les échanges de chaleur qui sont aussi favorisés par une valeur très grande du rapport surface-volume. Ce faisant, on évite le phénomène de caléfaction, c'est-à-dire la constitution d'une gaine gazeuse isolante thermiquement qui se produit lorsque la trempe consiste à plonger un solide chaud dans un bain liquide de refroidissement.

On peut écraser suivant différents modes : soit projeter la goutte sur un substrat très conducteur (cuivre par exemple) ou à l'intérieur d'un cylindre venant à la rencontre du jet, soit écraser la goutte entre un marteau et une enclume. Ici le synchronisme entre les parties mobiles (goutte et piston) doit être bien réglé, si l'on veut avoir une bonne probabilité de succès.

Les ordres de grandeurs des vitesses vont de 10^5 à 10^8 k/s. l'échantillon produit à une surface de l'ordre de centimètre carré et une épaisseur de quelques dizaines de micromètres.

La technique de splat cooling est bonne pour la fabrication de petites quantités de matières. Elle réussit dans le cas d'eutectiques profonds d'autant plus facilement que l'alliage est composé de plusieurs éléments. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les alliages métalliques à cause de leur bonne conductivité thermique.

Plusieurs autres techniques ont été imaginées puis développées, ces techniques sont :

- Méthode du melt-drag

Dans cette méthode, c'est indésirable pour l'écoulement régulier du métal liquide par la fonte de la piscine parce que les roulements doivent tirer le métal contre le travail de la gravité à la présence de la force de rotation. Les deux roues ayant même diamètre, les roulements ont été orientés tels que leur point de contact se trouve au-dessous de la piscine, et le jet liquide s'échappe à la paroi latérale du réservoir et forme le ruban au contact du tambour (fig. 10) [21].

Il se peut que l'épaisseur de bande diminue avec l'augmentation de la vitesse de rouleau. Ceci à cause du temps de contact faible avec les deux roues, par conséquent le temps prévu pour la solidification du métal liquide est également faible, et donne en conséquence des bandes plus minces [22].

- Méthodes de laminoirs (doubles rouleaux)

Une veine de métal liquide est dirigée entre deux cylindres d'un laminoir. L'écart entre les rouleaux doit être faible (~ 0.1 mm), et le débit de liquide bien contrôlé. Par certains aspects cette technique est intéressante puisque le refroidissement est symétrique (fig.11). Cependant le ruban quitte rapidement les rouleaux et reste longtemps à haute température ce qui favorise les conditions de solidification.

Les alliages à base d'aluminium préparé par cette méthode, sont sous forme de tôle et d'épaisseur autour de 1.2mm. L'avantage de cette méthode par rapport aux autres méthodes est qu'elle présente une uniformité dans l'épaisseur. Les observations optiques de la tôle ont montré qu'elles présentent deux zones distinctes : une zone près de la surface, en contact des deux roues et une deuxième zone au centre de la tôle.

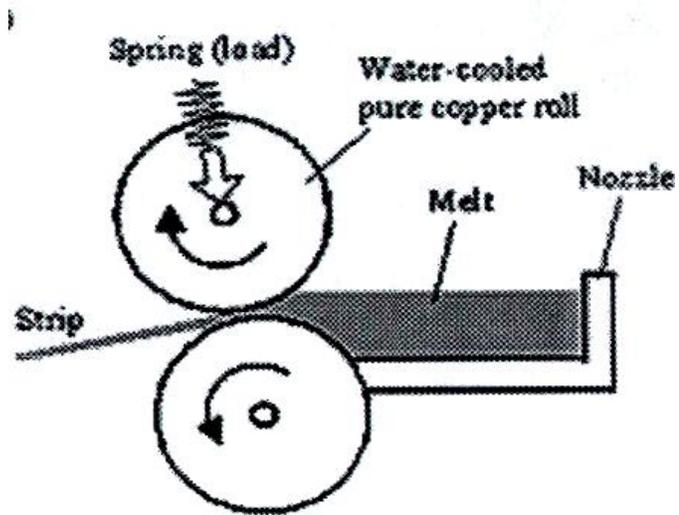


Fig. 10 : Schéma représentatif de la technique de melt-drag.

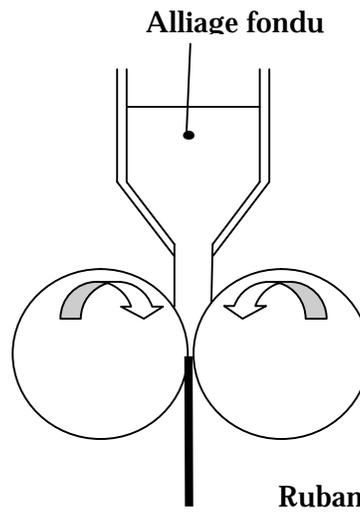


Fig.11 : Solidification rapide des rubans entre cylindres de laminoir

- Méthode à effet centrifuge

La centrifugation, encore appelée coulée sous-pression centrifuge est une technique de coulée basée sur les propriétés physiques de la force centrifuge. En faisant effectuer au moule en sable ou à l'intérieur d'un cylindre métallique tournant à grande vitesse avec une rotation autour d'un axe vertical ou horizontal, le métal acquiert les propriétés physiques supplémentaires suivantes par rapport à la coulée gravité classique :

- grande homogénéité du métal dans l'ensemble de la pièce,
- possibilité d'homogénéiser deux alliages métalliques de manière à ce que la pièce possède les propriétés physiques des deux alliages à la fois, le ruban est plaqué contre la paroi ce qui assure un bon transfert de la chaleur et donc un bon refroidissement, notamment lorsqu'un système extérieur de refroidissement par eau est mis en place, il doit y avoir une cristallisation plus régulière.

Ce procédé ne peut toutefois être appliqué que pour des pièces de formes simples tels que galets de roulement, roues, tubes, cylindres de laminoirs, calandres, chemises de moteurs, etc. L'utilisation la plus célèbre du procédé concerne la production de tuyaux en fonte à graphite sphéroïdal (Saint-Gobain Pam) ou en alliages cuivreux (le bronze industriel).

- Méthode du melt- extraction

Un disque vient toucher la surface du bain liquide et entraîne le ruban. Cette méthode est utilisée pour la production des fils métalliques amorphes.

Les alliages sont fondus dans un creuset en céramique sous atmosphère d'argon et éjectés sur une roue en cuivre de diamètre 200 mm, et de vitesse variant entre 10.5 et 41.9 m/s. Le fil obtenu est de diamètre variant entre 20 et 100 μm et de longueur autour de 10 m.

Par cette technique, il est possible de préciser les conditions d'extraction, et la morphologie, la stabilité thermique et la résistance mécanique, ainsi que les propriétés mécaniques des alliages sous forme de fils métalliques.

- Méthode de flot planaire

Ce procédé est à l'origine d'un développement industriel de la trempe rapide. Le principe de la méthode est issu de celui de melt-spinning avec pour différence essentielle que l'orifice cylindrique à l'extrémité de la buse est remplacé par une fente de quelques dixièmes de millimètres de largeur mais dont la longueur peut atteindre plusieurs centimètres, et l'écoulement de jet liquide est planaire, sur le tambour rotatif. La buse placée à une distance du tambour inférieur à 1mm, la flaque

liquide est alors bloquée entre le substrat et le nez de la buse ce qui élimine les instabilités que l'on observe en melt-spinning et assurant ainsi largeur et uniformité aux rubans. Cette méthode a permis de produire des rubans de façon continue de largeur supérieure à 10 cm.

- Solidification rapide par laser

Le principe a été notamment utilisé pour refroidir rapidement les alliages d'aluminium et qui est le suivant : injection de poudre coaxialement dans un faisceau laser sur une pièce en aluminium. L'énergie entraîne la fusion de la poudre et de la surface de la pièce, on forme ainsi un alliage de surface d'environ 1 mm avec une bonne liaison métallique. Technologiquement on a conçu deux buses d'injection coaxiales pour les lasers Nd Yag de 2 kW, 4 kW, les éléments d'apport sont le cuivre, le nickel, le fer, le chrome, le cobalt, le molybdène. La technique s'applique aussi bien au rechargement qu'à la contribution par fusion du matériau seul; elle permet d'élaborer des composites d'aluminium renforcé de particules de titane, de tungstène, de silicium [23].

Dans le travail [24], la SR par laser a été effectuée sur les alliages Al-Cu hypereutectiques de composition 36, 40, 44 %mass. Cu. La technique par MET a été utilisée pour observer les morphologies de croissance dans le domaine de vitesse de solidification 0.01-2.0 m/s, et la croissance eutectique : dendritique, cellulaire, bandes. En combinant ces résultats avec les observations antérieures faites sur les alliages Al-Cu avec une teneur en cuivre inférieure, il a été possible de produire une carte de sélection de microstructure pour les alliages Al-Cu. Cette carte corréle la microstructure à la vitesse de solidification et à la composition, pour une gamme de 0.01-2.0 m/s et teneur en cuivre de 0-44 % respectivement.

- Solidification rapide de poudre métallique (atomisation centrifuge)

Plusieurs techniques de production des alliages solidifiés rapidement sont sous forme de poudre métallique (atomisation par gaz inerte, centrifuge, spinning électrode).

La méthode d'atomisation, utilisée pour préparer les alliages à base d'Al solidifiés rapidement, dont le liquide tombe sur un disque rotatoire à grande vitesse (450-500 tr/s), avec une pression normale de gaz d'hélium, sont consolidés par extrusion (Fig.12). Ce procédé permet de produire des poudres microcristallines à faible ségrégation à des taux de refroidissement de l'ordre de 10^5 °K/s.

Les alliages à base d'aluminium solidifiés rapidement sont sous forme de poudre, préparés par atomisation, avec hélium/argon ou azote comme gaz refroidi (atomisé). Le compactage est réalisé par les deux méthodes d'extrusion et dans un tube en cuivre avec une vitesse dynamique de 2.5 mm/s et sont dégazées à 673°K pendant 2h respectivement. Ces études sont concentrées sur la

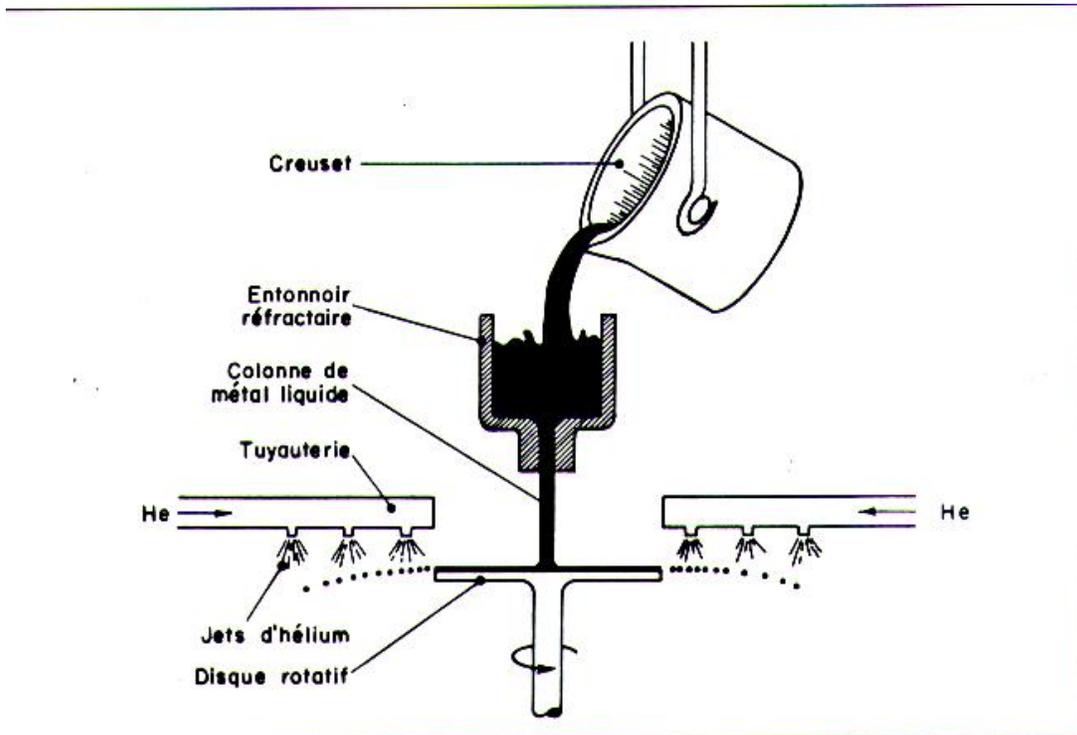


Fig. 12: Représentation schématique de la méthode de l'atomisation par l'effet centrifuge.

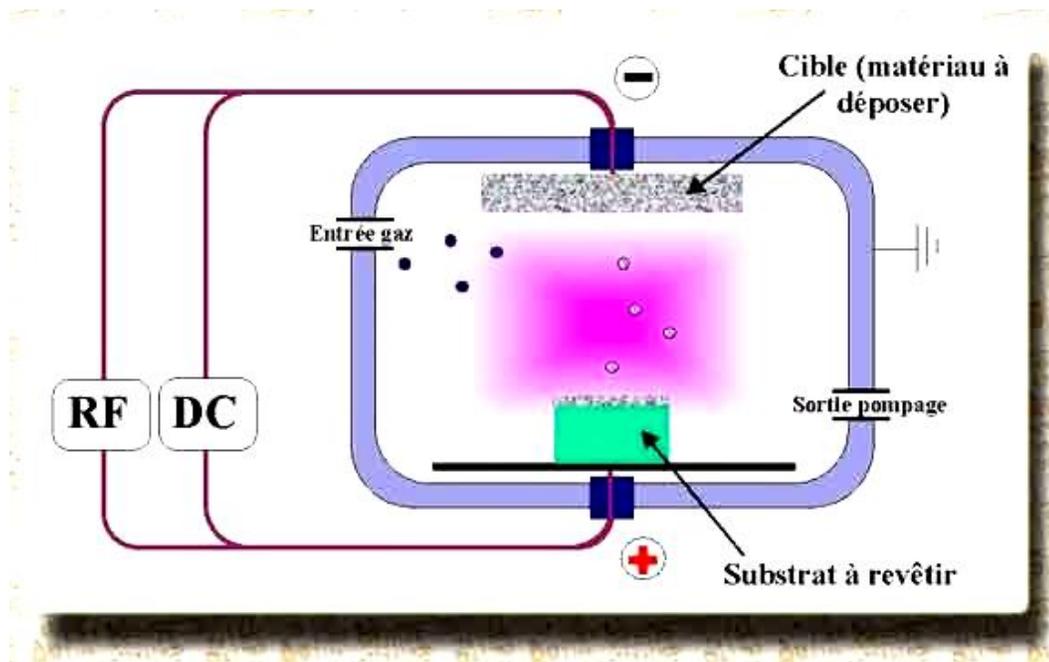


Fig. 13 : Illustration de la méthode de la pulvérisation cathodique.

stabilité thermique et l'évolution microstructurale ainsi que l'effet d'addition du troisième élément et de la durée de solidification sur le développement microstructural des alliages à base d'aluminium [25].

La fabrication de pièces massives à partir de ces poudres peut se faire par pressage isostatique à chaud ou d'autres méthodes de densification à chaud. Les pièces finies ont des propriétés mécaniques accrues et plus reproductibles par rapport aux pièces conventionnelles et peuvent être utilisées à des températures plus élevées [26].

2- Elaboration par les méthodes de condensation de vapeur « vapo-sol »

Le principe est de déposer une couche amorphe par évaporation, par pulvérisation cathodique ou par décomposition de gaz [16].

- Pulvérisation cathodique

L'enceinte de pulvérisation est maintenue sous vide poussé (environ 10^{-7} mbar) grâce à un système de pompage. Cette méthode (fig.13) de déposition permet de déposer presque tous les types de matériaux, simples ou composés, réfractaires ou non, conducteurs ou pas.

Un gaz neutre (argon) est introduit dans la chambre, la pression remonte entre 10^{-3} et 10^{-1} mbar. L'argon est maintenu à une pression de l'ordre 13.3 à 1.3 Pa et ionisé (Ar^+) par application d'une tension de 1 à 5 KV entre deux électrodes. En général le principe de la pulvérisation cathodique est comme suit : Les ions ainsi formés accélérés à partir d'un plasma gazeux vont alors bombarder la cible chargée négativement. La cathode (cible) attire les ions positifs ce qui provoque la pulvérisation des atomes, ces atomes sont arrachés de la cible et se déposent sur l'anode qui couramment utilisée comme substrat reçoit le dépôt, et qui est refroidie par circulation d'eau.

Les matériaux élaborés sous forme de multicouches avec des périodes nanométriques présentent des propriétés particulières. L'empilement périodique d'un matériau tenace (métal) et fragile (céramique) en est un bon exemple puisque l'on observe dans ces systèmes un renforcement des propriétés mécaniques et tribologiques. Ce phénomène est essentiellement dominé par les interfaces avec des densités de l'ordre de $10^6 \text{mm}^2/\text{mm}^3$. Ces multicouches (métal/nitride ou oxyde métallique) sont réalisés par pulvérisation cathodique radiofréquence. Les multicouches d'épaisseur totale égale à 300 nm avec des périodes variant entre 20 et 2.5 nm sont élaborés à partir d'une cible métallique à température ambiante. L'introduction d'azote ou d'oxygène permet la nitruration/oxydation du métal. Cette technique est également très utilisée pour la préparation des couches minces.

- Elaboration par évaporation

Cette méthode est utilisée dans de nombreux domaines pour la préparation des couches minces. Pour obtenir des dépôts amorphes il faut éviter la diffusion superficielle des atomes. Dans ce but les vapeurs métalliques sont recueillies sur un substrat froid, généralement à la température de l'azote liquide. Le dispositif, maintenu sous ultravide, comprend plusieurs évaporateurs où le métal est chauffé par bombardement électronique et une surface refroidie où se fait le dépôt. Leurs propriétés sont souvent différentes de celles des matériaux obtenus par trempe rapide, ces variations sont attribuées à des impuretés. Par ce procédé, les métaux purs auraient été préparés à l'état amorphe.

- Décomposition de gaz

Deux procédés sont utilisés en ce moment : la décharge dans un gaz et la décomposition par voie chimique.

La décharge dans un gaz utilise un plasma sans cible. La tension entre électrodes est une tension radiofréquence, et on peut, au besoin, ajouter un gaz réactif au gaz à décomposer. Par ce procédé, des métaux amorphes ont été fabriqués tels que le Nickel et le Fer à partir de Fer-carbonyle et Nickel-carbonyle ou encore le silicium-hydrogène.

La décomposition par voie chimique regroupe un ensemble de réactions en phase gazeuse allant de la simple décomposition thermique à des processus faisant intervenir des réactions chimiques complexes au niveau de substrat, entre l'élément à déposer et un gaz vecteur. Ces réactions sont effectuées dans une enceinte en verre où circulent les produits gazeux.

Par cette méthode, on a pu produire des matériaux amorphes tels que : SiO_2 , Si_3N_4 , Si, Al_2O_3 ainsi que des verres pour passivation électronique.

3- Elaboration par la méthode « dépôt en phase liquide »

Par ce procédé les premiers alliages métalliques amorphes ont été fabriqués industriellement. Le processus peut se faire par électrolyse ou par réaction chimique.

Le bain est constitué d'un mélange complexe contenant un sel de l'élément recherché, un composé réducteur intervenant dans l'équilibre et des produits tampons pour ajuster le PH.

Les alliages amorphes obtenus par électrolyse sont assez peu nombreux, essentiellement NiP, CoP, FeP, ils sont préparés sous forme de films fins.

4- Autre procédé « implantation d'ions »

Dans ce procédé, un faisceau d'ions est extrait d'une source et projeté sur la cible, les ions de 50 à 500 keV pénètrent dans le métal de cette cible et perdent leur énergie lors d'une série de collisions élastiques ou inélastiques avant de s'arrêter. La distribution en profondeur des ions implantés peut être représentée par une gaussienne. Il est important de noter que les compositions amorphisables obtenus par cette méthode sont proches de celles réalisées par trempe rapide.

I-2-3- Généralités sur la SR des alliages métalliques

1- Origine des microstructures des alliages SR

Le principe de la solidification rapide est basé sur la chaleur transférée par conduction dans les alliages fondus, qui est gouvernée par l'équation de Fourier de la transfert d'une quantité de la chaleur transféré l'unité de surface (A) par l'unité de temps proportionnellement au gradient de la température $\partial T/\partial x$.

$$Q = -\lambda A \partial T / \partial x$$

où Q (W) est le taux du transfert de la chaleur à travers la section A , λ (W/m°C) est la conductivité thermique de la matière, A (m²) la section à laquelle la chaleur est transférée, T (°C) la température, et x (m) est la distance normal à la section A . Généralement, les alliages peuvent être supposés pour être isotropiques. Par conséquent, pendant la solidification, l'équation de la conduction de la chaleur à trois dimensions des alliages fondus est donnée par [46] :

$$\partial^2 T / \partial x^2 + \partial^2 T / \partial y^2 + \partial^2 T / \partial z^2 = 1/\alpha \partial T / \partial t$$

où α (m²/s) est appelé le diffusivité thermique de la matière.

Les structures ainsi formées dépendent du système de refroidissement particulier. La pulvérisation des poudres, melt-spinning et chauffage de laser sont les méthodes les plus populaires. Un certain taux de refroidissement (vitesse de solidification) dT/dt limite le nombre de sauts atomiques. Le taux de refroidissement dépend de la différence de la température qui diminue avec le temps [28] : $dT/dt = k (T-T_0)$ et sur la position x à l'intérieur du matériau : $dq/dt = \lambda dT/dx$.

La gamme entre la solidification rapide (SR) et la solidification ordinaire dans un corps comprend beaucoup d'ordres de grandeur : 10^8 K/s > dT/dt > 10^{-8} K/s.

Pour l'analyse de la relaxation, réactions de décomposition et de cristallisation, il est plus commode d'employer le traitement thermique isotherme, pendant une période à $T=\text{const}$. Le nombre

moyen de sauts atomiques qui ont lieu pendant cette période est commandé par le coefficient de diffusion $D = D_0 \exp -Q /RT$.

2- Phases métastables obtenues par la solidification rapide des alliages

Le refroidissement de métaux fondus à des vitesses de l'ordre du million de degrés par seconde permet d'obtenir des alliages renfermant des phases métastables ; c'est-à-dire des phases amorphes, cristallines ou quasicristallines, thermodynamiquement instables, mais fixées pratiquement de manière définitive lors du refroidissement rapide. La bonne homogénéité de ces alliages leur confère des propriétés bien spécifiques comme, par exemple, une grande tenue mécanique, une plus grande résistance à la corrosion, de meilleures propriétés magnétiques...etc.

-Etat cristallin

Nombreuses techniques de la solidification rapide (melt-spinning, atomisation centrifuge, laser, flot planaire...) et dans des conditions d'élaboration telles que : la vitesse de trempe et la composition de l'alliage refroidi, donnent des matériaux (fils, poudre, rubans) à structure cristalline,

La trempe est un refroidissement brutal de liquide en vue d'augmenter sa résistance mécanique. Elle permet de fixer une certaine structure cristalline, ou une part de structure cristalline et une autre structure moins cristalline.

Le mécanisme de la trempe est lié aux changements de formes cristallines d'un métal en fonction de la température. Un métal est une forme cristalline au sein de laquelle des atomes peuvent venir se loger (composé interstitiel). La solubilité de ces atomes dans la maille dépend de la structure de celles-ci et de sa taille. Une variation brusque de température d'un cristal dans lequel est dissout une grande quantité d'un composant passant d'une maille munie de sites importants vers une maille plus serrée emprisonne ces atomes dans le nouveau cristal et crée une contrainte dans celle-ci.

La déformation plastique d'un métal résulte du déplacement des défauts du cristal le composant (les dislocations). Les dislocations se propagent (dans les directions principales résultant du croisement des plans de compacité maximale) plus difficilement dans un cristal dont la maille est contrainte. D'autres effets permettent de durcir un métal: la présence de beaucoup de dislocations (elles se gênent mutuellement dans leurs déplacements) ou écrouissage, le durcissement structural ou la substitution d'atomes d'un cristal par d'autres (autres manières que la trempe d'introduire des composants dans un cristal).

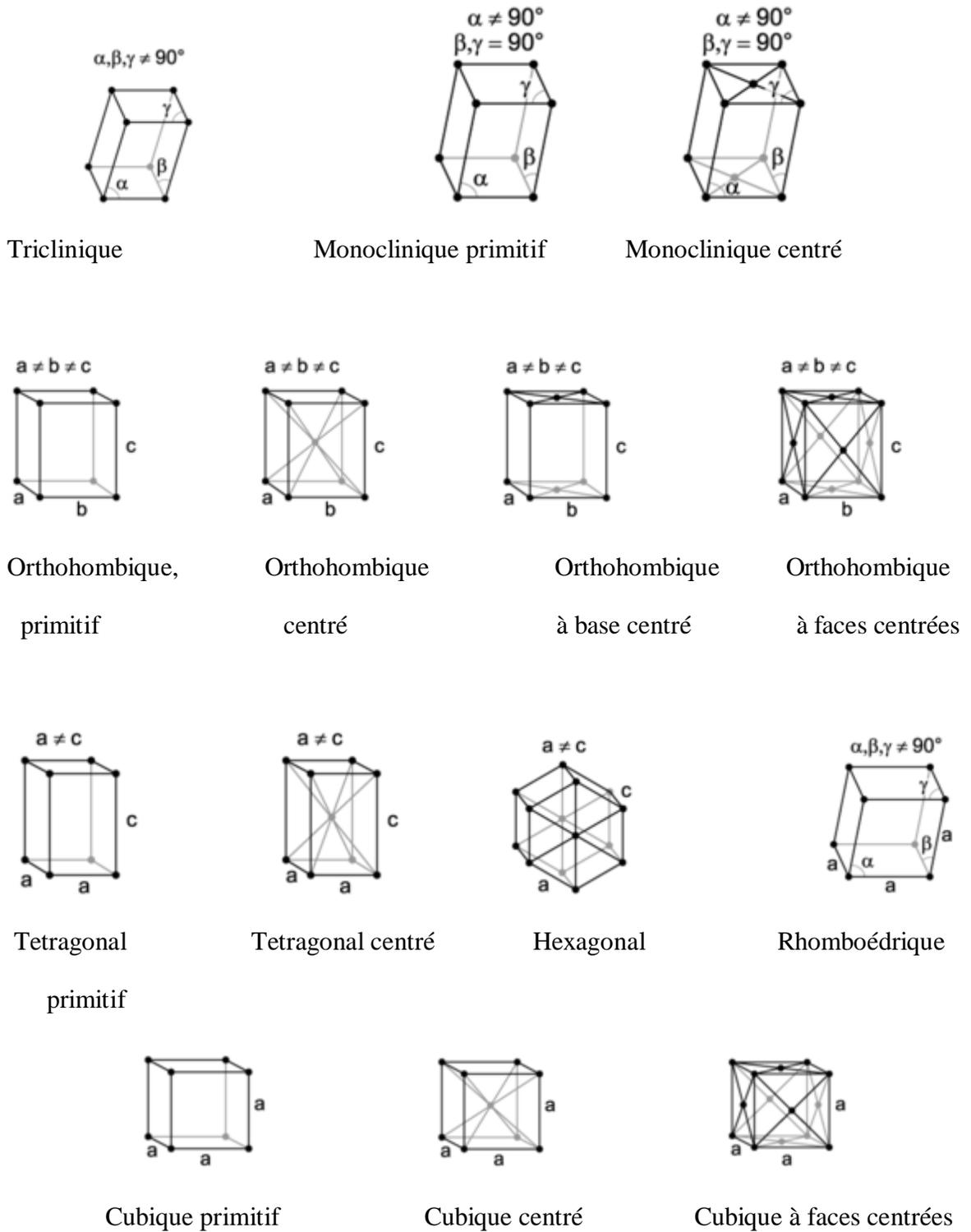


Fig. 14 : Les réseaux de Bravais

Les paramètres principaux d'une trempe sont le taux de composants étrangers dissous dans le cristal, la vitesse de refroidissement, ainsi que les proportions de certains additifs.

Cette vitesse va déterminer quelle proportion de composant intrus va avoir le temps de migrer à l'extérieur du cristal sous l'effet des contraintes. Les atomes de la structure cristalline sont empilés d'une manière régulière et périodique dans les trois directions de l'espace avec des symétries, qui doivent être compatibles avec la condition de périodicité. On trouve des rotations d'ordre n , avec $n = 2, 3, 4$ ou 6 (seules valeurs possibles), combinées ou non à des translations selon l'axe de la rotation ou à des inversions. Selon les symétries existantes, on distingue 32 groupes ponctuels et 14 réseaux d'espace (dits de Bravais), sur 7 systèmes cristallins (Fig.14) [5].

- Etat amorphe

Des méthodes de trempes ultrarapides ont données de nouveaux matériaux, par exemple les alliages métalliques amorphes. Curiosité de laboratoire, à leur découverte par P.Duwez en 1960, on commence à les fabriquer industriellement à cause de leur propriété spécifique et de leur fabrication économique. Leur fabrication consiste à refroidir le liquide de façon à éviter la formation des germes cristallins, le domaine critique de température où ils se forment doit être franchis en un temps d'autant plus court que leur taux de création est plus grand. L'état amorphe est caractérisé au contraire par des atomes placés de façon plus irrégulière dans lesquels on ne peut construire aucun réseau à distance. Sa structure inaccessible par les rayons X ou par la diffraction électronique est plus difficile à étudier.

Les recherches concernant cette structure se sont développées de façon considérable notamment à l'aide de la microscopie électronique, les matériaux amorphes comprennent en dehors des verres de nombreux polymères de poids moléculaire élevé, quelques composés inorganiques et un petit nombre d'éléments chimiques [5].

- Etat quasicristallin (les quasicristaux)

Field et Fraser [29] ont indiqué que les alliages d'Aluminium (Al-Mn, Al-Fe, ou Al-Cr) solidifiés rapidement peuvent produire, avec les modèles de diffraction des électrons, des taches tranchantes de la symétrie icosaédrique.

Les deux propriétés, ordre et périodicité, étaient par conséquent considérées comme équivalentes. Cette vision des choses fut remise en cause par la découverte en 1982 par Shechtman et al. [30] d'un solide possédant d'une part un spectre de diffraction essentiellement discret - signe de l'existence d'un ordre microscopique et d'autre part des symétries interdisant sa périodicité.

La découverte de ce solide, désigné communément par le terme de quasicristal, ainsi que les découvertes similaires qui ont suivi, ont conduit à une révision de la notion de cristal, actuellement défini comme un solide possédant un spectre de diffraction essentiellement discret. Les cristallographes définissent ainsi les cristaux comme des solides dont la structure microscopique est ordonnée, mais restent vagues sur la nature précise de cet ordre. Suivant la définition la plus répandue, un quasicristal est alors à son tour défini comme un cristal possédant des symétries interdisant la périodicité.

Et pourtant, la recherche sur ce sujet avait rondement commencé. Au printemps 1982, Dany Shechtman, chercheur de l'institut de technologie Technion (Haifa) en séjour au NBS (aujourd'hui NIST) à Washington DC, découvre dans un alliage AlMn rapidement solidifié, une phase ayant toutes les caractéristiques d'un cristal mais possédant une symétrie icosaédrique incompatible avec la périodicité cristalline.

Depuis leur découverte en 1984 par Dany Shechtman, les quasicristaux continuent de narguer la communauté scientifique. Structure atomique, stabilité thermodynamique, propriétés électroniques ou mécaniques, autant de questions auxquelles ne sont apportées que des réponses encore incomplètes qui posent elles-mêmes d'autres questions plus fondamentales aux mathématiciens, physiciens et chimistes.

3-Effet de traitement thermique sur les alliages métalliques SR

Si on compare différentes familles de matériaux dans un diagramme microdureté/résistance à la corrosion, on constate que les alliages métalliques solidifiés rapidement peuvent être clairement catégorisés dans les alliages à durcissement structural. Pour ce type d'alliages, la résistance à la corrosion, pour une valeur de dureté donnée, est de manière significative plus élevée que pour les matériaux céramiques qui sont en fait beaucoup plus fragiles dans leur comportement à l'abrasion. Dans le cas des alliages élaborés à partir du système Al-Ni-Sm, la nanocristallisation a été suivie: des particules pures en aluminium (de forme dendritique et de structure cfc) sont uniformément réparties dans la matrice amorphe mère.

Au cours du traitement thermique, les atomes de soluté (Sm et Ni), totalement rejetés vers la matrice amorphe, jouent un rôle significatif sur le mécanisme de croissance des nanocristaux et sur la stabilité finale des alliages nanostructurés ainsi obtenus [31].

L'importante observation est l'augmentation très sensible des propriétés mécaniques, et en particulier des propriétés tribologiques, lors des traitements thermiques des alliages amorphes à base

d'aluminium. En fait, il existe une parfaite corrélation entre l'augmentation de la microdureté et de la résistance à la corrosion avec le pourcentage en volume de nanophases cristallisées [32].

Une dureté deux fois supérieures aux meilleurs alliages à base d'aluminium, actuellement disponibles sur le marché, est mesurée pour les rubans complètement amorphes et une valeur presque triple peut-être obtenue avec des taux de nanocristallisation élevés (environ 30% en volume). De la même manière, la résistance à la corrosion augmente de façon significative atteignant environ deux fois la valeur obtenue sur la structure amorphe initiale [33, 34].

Par solidification rapide, il est alors possible d'obtenir des verres métalliques et des alliages nanostructurés par traitements thermiques de dévitrification qui présentent des propriétés de dureté et de résistance à la corrosion exceptionnelle. Toutefois, à cause de la trop faible stabilité des phases amorphes, il n'est toujours pas possible à l'heure actuelle de les élaborer sous forme de matériaux réellement massifs réduisant ainsi leurs potentiels d'application. Cependant, pour les pièces mécaniques de faibles dimensions ou en tant que revêtements de protection, ces alliages se révèlent très efficaces en situation de sollicitation par frottement.

4- Amorphisation de phases cristallines métastables par SR

Dans la littérature, les auteurs [35] ont étudié une famille d'alliage en fonction de son aptitude à former des phases cristallines, quasicristallines et amorphes au cours de différents traitements en température et en pression. Les transitions entre ces diverses phases ont été étudiées situées en temps réel au cours de traitements thermiques, par diffraction des neutrons aux grands et petits angles et par calorimétrie

En dehors des techniques traditionnelles de préparation des matériaux cristallins, amorphes et quasicristallins, basées sur la trempe rapide depuis l'état liquide ou vapeur, plusieurs autres techniques d'amorphisation se sont développées récemment, basées sur la transformation à l'état solide. Une de ces techniques, la trempe thermobarique, développée dans le groupe russe, consiste en une transformation de la phase cristalline métastable vers l'état amorphe : les matériaux sont synthétisés à haute température par application d'une pression de l'ordre de 10 GPa pendant quelques heures ou quelques jours, puis trempés jusqu'à température de l'azote liquide. La pression est ensuite réduite jusqu'à la pression atmosphérique. Au cours de traitements thermiques ultérieurs à faible vitesse de chauffage jusqu'à la température ambiante, certains matériaux subissent une transformation de cristal vers l'amorphe alors que d'autres conservent leur état cristallin.

5- Transition vitreuse

Les cinétiques de germination et de croissance dépendent de la vitesse de diffusion des atomes dans le liquide et, finalement, de la vitesse à laquelle les atomes arrivent à l'interface cristal-liquide ; ces vitesses dépendent de la température. A l'équilibre thermodynamique, la solidification a lieu à la température de fusion T_f . Si on augmente suffisamment la vitesse de refroidissement, la cristallisation ne se produit pas et le liquide reste en surfusion pour les températures inférieures à T_f . Or dans un liquide, au-dessous d'une certaine température, les vitesses de diffusion des atomes décroissent de façon exponentielle avec la température. Au-dessous de cette température appelée température de transition vitreuse, la configuration des atomes est donc gelée et toute réorganisation n'est que locale ; cette température est comprise entre un tiers et deux tiers de la température de fusion de l'alliage

I-2-4- Solidification rapide des alliages d'aluminium

1- Structures des alliages d'aluminium SR

Les alliages d'aluminium solidifiés rapidement peuvent se classer en général en trois groupes [36]:

► Les alliages de premier groupe haute solidité et résistance à la corrosion élevée, basse densité, bonnes résistances mécaniques. Ils contiennent un élément d'addition ou plus avec un maximum de solubilité solide plus de 2 % at. Ces types d'alliages sont préparés usuellement par atomisation.

► Les alliages de second groupe sont basés au lithium additionné avec d'autres éléments tels que le cuivre, magnésium et zirconium.

► Les alliages du troisième groupe consistent à l'addition de deux ou plus d'éléments insolubles, tels que métal de transition et les éléments de terre rare.

1-1- Structure amorphe des alliages d'aluminium

Les verres métalliques ont été découvertes en 1958 par Pol Duwez aux Etats-Unis [30] et ils ont été systématiquement explorés depuis 30 ans pour leur intérêt scientifique et leurs applications industrielles.

Les mécanismes physiques qui permettent d'obtenir ces états métastables de type verre dépendent de la nature de la phase de départ, liquide ou gazeuse. Dans tous les cas, on diminue

suffisamment vite la température pour figer les atomes des solides dans une configuration amorphe ; cette structure correspond à un minimum local de l'énergie.

Les verres métalliques à base d'aluminium on fait l'objet de beaucoup de recherches à travers le monde du fait de leurs excellentes propriétés mécaniques. Ces propriétés mécaniques peuvent devenir meilleures s'il est possible d'obtenir une structure biphasée constituée d'une précipitation de nanocristaux d'Al (diamètre entre 10 et 100 nm) à partir de la matrice amorphe mère par traitement thermique de vitrification.

Malheureusement, la possibilité d'obtention d'une structure amorphe reste très limitée avec les fortes compositions en Al (> 85at%) ne permettant pas pour l'instant l'élaboration de verres métalliques massifs pour ce type d'alliages. La technique de solidification rapide par trempe sur roue (avec des vitesses de trempe > 10^5 K/s) est donc toujours nécessaire aujourd'hui et l'épaisseur des rubans amorphes produits ne dépasse guère les 50-60 μm .

Il a été observé que les compositions les plus amorphisables sont celles élaborées à partir des systèmes ternaires Al-Ni-TR (TR : Terres rares, Y, Ce, Yb, Sm...) dans ce contexte, et à cause des épaisseurs réduites obtenues lors de l'élaboration des verres métalliques à base d'aluminium, les recherches ont été focalisées sur les propriétés tribologiques, avec comme but de rendre attractif l'utilisation de ces matériaux amorphes et nanostructurés comme revêtement de protection par la combinaison d'une bonne dureté et d'une bonne résistance à l'usure [30].

1-1-1- Conditions d'amorphisation dans les alliages d'aluminium

Les alliages binaires d'aluminium amorphisables par la technique de trempe sur rouleau comportent de l'aluminium et une terre rare (yttrium, cérium ou lanthane) ; ils sont peu nombreux. La plupart des compositions amorphisables comportent au moins trois éléments. Ceci correspond bien l'idée intuitive que plus les espèces sont nombreuses, plus les structures sont complexes, favorables au désordre, et plus facilement amorphisables. Ainsi les verres métalliques sont-ils de compositions très différentes de celles des alliages commerciaux à base d'aluminium.

Les trois classes d'alliages amorphisables ternaires incluent, en plus de l'aluminium :

-soit un élément de transition de la droite du tableau de Mendeleïev (Cu, Ni, Fe, Mn ou Cr) et un métalloïde (Si ou Ge).

-soit un élément de transition de la droite du tableau de Mendeleïev (Cu, Co, Ni ou Fe) et un élément à gauche du tableau (Ti, Zr, Hf, V, Nb ou Mo).

-soit une terre rare et un élément de la droite de tableau de Mendeleïev.

Les teneurs minimales en éléments d'addition sont de l'ordre de 10 pour cent en l'absence de métalloïde et de 20 pour cent quand un métalloïde est présent [30].

1-1-2- Propriétés des verres d'aluminium

Les recherches d'application visent à valoriser des propriétés originales des verres d'aluminium sous la forme de produits minces (rubans, fils), des revêtements de surface ou de produit massifs.

Le ruban directement obtenu par solidification rapide présente un ensemble de propriétés de résistance mécanique, de ductilité et de résistance à la corrosion adaptés au renfort d'autres matériaux composites.

• Propriétés mécaniques

Beaucoup de rubans amorphes à base d'aluminium se brisent en morceaux très fins à la moindre déformation: on les dit fragiles. Cependant, pour certaines compositions riches en aluminium, il est possible de plier le ruban à 180 degrés sans le rompre, auquel cas on le dit ductile. Cette fragilité est expliquée par l'ordre local relevé dans le verre à base d'aluminium.

La mesure de la résistance à la traction des verres d'aluminium atteint des valeurs très élevées. Dans les alliages $Al_{87}Ni_5Y_8$, ces valeurs sont deux fois plus élevées que celles des meilleurs alliages commerciaux.

La dureté peut prendre des valeurs très différentes suivant la taille, la nature de la distribution des différents constituants [30]. Ils présentent aussi une bonne tenue à la fatigue et une résistance à la traction élevée. Les propriétés mécaniques des alliages amorphes dépendent cependant fortement du domaine de température où les essais sont réalisés [37].

• Propriétés électriques

Bien que les verres métalliques aient en générale une forte densité d'électrons de conduction, leur comportement électrique est assez différent du microcristallisé correspondant. Tous désordre perturbe la trajectoire des électrons et correspond à une augmentation de la résistance électrique : l'amorphe est plus résistif que le cristal de même composition.

La résistance électrique augmente fortement avec la température dans l'alliage cristallin, par un effet de distorsion du réseau ; dans un verre, la température modifie la densité d'électrons de

conduction et la résistance électrique augmente ou diminue selon les alliages ; cette variation est très faible que dans le cas de l'alliage cristallin correspondant [30].

- **Résistance à la corrosion**

Les verres métalliques à base d'aluminium présentent une résistance à la corrosion bien supérieure à celles relevées sur des alliages d'aluminium classiques [30], ce qui peut être attribué à l'homogénéité chimique et à l'absence de précipités ou de phases secondaires et de défauts structuraux (joints de grains, dislocations, défauts d'empilement...) qui constituent des emplacements préférentiels pour une attaque corrosive [37], ainsi que la perte de l'état amorphe par cristallisation s'accompagne d'une augmentation de plusieurs ordres de grandeurs des courants de corrosion, et la présence de défauts cristallins doit être évitée [30].

1-1-3- Applications des verres d'aluminium

Alors même que la physique de base des matériaux amorphes est encore en pleine évolution, que les connaissances dans de nombreux domaines relatifs à leur structure et leurs propriétés sont dans l'enfance, on a pu entendre, d'assez nombreux exemples d'utilisations pratiques de composés amorphes qui, parfois, permettent de supplanter les matériaux classiques «Cristallisés».

C'est peut-être le cas, par exemple, dans le domaine de dispositifs semi-conducteurs dopés et plus particulièrement les photodiodes utilisables pour la conversion de la lumière solaire où le silicium amorphe possède des propriétés tout à fait remarquables qui notons-le au passage, semblent plus tenir de son aspect "alliage non ordonné" que de son caractère amorphe. Ceci ne devrait pas laisser un métallurgiste indifférent.

Un autre exemple d'application très spectaculaire à été fourni par J.CORNET [30] avec la description de l'utilisation de verres semi-conducteurs pour réaliser des mémoires reprogrammables capables de stocker ou (et) de restituer optiquement des informations.

La grande résistance à la corrosion de nombreux matériaux amorphes qui sont donc d'excellents candidats pour être employés comme revêtement de protection. Cette propriété intéressante peut être sans doute reliée à une certaine "continuité structurale", empilement continu d'atomes ou de motifs, sans périodicité à grande distance, donc sans dislocations vraies, ni joints de grains...etc. On constate d'ailleurs que lorsque cette continuité structurale n'existe pas, le matériau amorphe ne possède pas cette passivité vis-à-vis des agents chimiques extérieurs.

Lorsque les composés amorphes sont magnétiques, ils peuvent également être très compétitifs. Certains alliages amorphes métal de transition-métalloïde possèdent à la fois un champ coercitif très faible, une aimantation à saturation élevée et une grande résistivité électronique ; ils ont de se fait tout ce qui est demandé à un bon noyau de transformateur ou une tôle de blindage magnétique [30].

D'autres applications sont déjà prometteuses [31]. Par exemple la structure désordonnée d'un matériaux amorphe semble être bien souvent parfaitement insensible aux effets d'irradiation, ceci devrait en faire un excellent candidat dans bien des problèmes de technologie nucléaire.

1-2- Structure cristalline des alliages d'aluminium

Les structures cristallines des composés à base d'aluminium couvrent une extraordinaire variété d'édifices cristallins. Certaines structures, comme celles de Al_3Ni ou Al_2Cu , peuvent être formellement rattachées à une solution solide interstitielle, les atomes de nickel ou de cuivre se logeant dans les trous laissés vacants à l'intérieur du réseau d'aluminium. Cette solution solide serait instable mécaniquement, parce que le nickel ou le cuivre sont trop gros pour les interstices disponibles. Il en résulte des réarrangements collectifs qui mènent soit au cristal, soit au verre, selon qu'une ou plusieurs directions de réarrangements atomiques collectifs sont excitées. Mais l'état cristallin est toujours l'état le plus stable que l'amorphe. Lorsque l'on chauffe un verre métallique d'aluminium, il existe une température de cristallisation au voisinage de laquelle le verre évolue vers une configuration cristalline plus stable ; cette température sert l'indicateur de la stabilité du verre. La température de cristallisation dépend de la composition de l'alliage. Elle augmente avec la teneur en certains éléments - tels que les métaux de transition - qui forment avec l'Al des composés d'équilibre très stables. La température de transition varie entre 200°C pour les compositions les plus riches en aluminium, et 400°C pour les plus chargées en élément de transition [30].

1-3- Structure quasi-cristalline des alliages d'aluminium

En 1984, un alliage de manganèse et d'aluminium préparé par trempe rapide a créé une véritable surprise à la vue de son cliché de diffraction [19].

En vertu des applications possibles des quasi-cristaux, elle relance l'intérêt pour la solidification rapide des alliages d'aluminium. Ainsi on connaît de nombreux composés, comme Al-Mn, Al-Cr, Al-Pd, etc [30].

En effet, il a révélé une symétrie icosaédrique tridimensionnelle or un icosaèdre possède des axes de symétrie d'ordre cinq. La cristallographie classique exclut ce type de symétrie car elle est incompatible avec la périodicité (le pavage de Penrose (1974) rend bien compte de cette

incompatibilité). Il est en effet impossible de remplir l'espace avec un pavage continu et périodique de pentagone.

Un autre alliage quasicristallin fut découvert en 1986. Il était composé d'aluminium, de lithium et de cuivre. Deux ans plus tard, un quasicristal de AlFeCu fut obtenu, suivi en 1990 de AlPdMn. Ces deux derniers possèdent une phase stable et sont apparemment "parfaits", et tous les quasicristaux stables sont composés de trois atomes différents. Leurs structures peuvent être décrites précisément par des modèles atomiques basés sur la symétrie icosaédrique. Ils sont actuellement la meilleure preuve de l'existence des quasicristaux, alliages intermétalliques ordonnés présentant une symétrie d'ordre cinq.

En effet, le quasicristal est une structure ordonnée à grande échelle. Il est possible de générer les positions des atomes par des opérations parfaitement déterminées dans tout l'espace. La symétrie de la structure icosaédrique est décrite par un groupe ponctuel dans l'espace réciproque qui contient des axes deux, trois et cinq. Ainsi l'absence de translation fait que la notion de réseau de Bravais cruciale dans la description des cristaux devient inutile dans l'espace réel à trois dimensions pour décrire la structure des quasicristaux, ils sont principalement composés de métaux (Al, Cu, Fe ...) [19].

1-3-1- Propriétés des alliages d'aluminium quasicristallins

• Propriétés électroniques

Ces alliages Obtenus à partir de métaux bons conducteurs (quelques mW.cm à basse température), ils présentent des résistivités exceptionnellement élevées (atteignant 10mW.cm pour les meilleurs quasicristaux AlPdRe) qui suivent, en température, une loi de Matthiesen inverse : la résistivité augmente lorsque la température diminue. Il s'agit là d'un effet de confinement des électrons dû à la symétrie qui tend à localiser les états électroniques sur certains atomes de ces amas. Ce genre d'effet, rencontré dans les systèmes amorphes où il s'explique par une décohérence relative des électrons due au désordre de position, est ici, au contraire, dû à des effets cohérents partiellement destructifs dus à l'ordre quasipériodique [30]. Leur conductivité électrique est très petite comparée à celle des métaux purs qui le composent [19].

• Conductivité thermique des quasicristaux

Elle suit globalement la même tendance, (un facteur 10 entre AlPdMn et l'or). Pour des alliages métalliques, ce sont d'exceptionnels isolants thermiques [30]. Ce sont de mauvais conducteurs thermiques [19].

• Propriétés mécaniques des quasicristaux

Ces propriétés sont similaires à celles des phases intermétalliques complexes à grande maille cristalline. Ce sont des matériaux durs et fragiles. Les dislocations, défauts linéiques responsables de la déformation plastique, sont peu ou pas mobiles compte tenu des nombreux réarrangements atomiques locaux nécessaires à leurs progressions. Les quasicristaux présentent une spectaculaire transition fragile-ductile à haute température, lorsque la mobilité atomique devient suffisante pour permettre aux dislocations de bouger en balayant derrière leur sillage les effets de désordre local du pavage dû à leur présence. On constate alors un phénomène d'adoucissement de la courbe contrainte-déformation qui permet d'atteindre une déformation de plus de 100% sans rupture et sans que la structure atomique quasicristalline s'en trouve significativement dégradée [30].

1-3-2- Applications de ces alliages

Les quasicristaux devraient trouver une niche technologique dans le cadre des matériaux de structure et/ou de fonction pourvu qu'un certain nombre d'obstacles soient définitivement franchis. La fabrication d'un bon quasicristal est une opération qui reste aujourd'hui encore délicate en laboratoire [30]. Les compositions doivent être ajustées avec une grande précision et les traitements thermiques, en particulier à haute température, parfaitement contrôlés, alors qu'on ne connaît avec précision qu'un petit nombre de diagrammes de phase.

Les phases quasicristallines apparaissant dans la plupart des cas à l'occasion d'une transformation péritectique [31], les voies les mieux adaptées de fabrication industrielle de quasicristaux. Ce sont les poudres obtenues autour d'atomisation où le refroidissement est suffisamment rapide pour éviter les transitions à forte ségrégation. Ces poudres peuvent ensuite être utilisées à trois fins, revêtement à faible frottement ou pour isolation thermique, comme ajout dispersoïde à effet durcissant dans des métaux à basse température de fusion, ou pour frittage et moulage haute température pour l'obtention de pièces massives cristallines aussi bien en tant que matériaux de structure (socles d'axes de petits rotors rapides) que de matériaux de fonction pour leurs propriétés électroniques (thermo-résistances à basse température).

Au-delà des matériaux eux-mêmes, la découverte de Dany Shechtman a permis de démarrer de nombreuses études mathématiques et physiques d'objets quasipériodiques abstraits dont certaines sont susceptibles de retombées avales. Par exemple, comme il est maintenant facile de construire dans le plans des ensembles de points de symétrie de rotation d'ordre fini quelconque parfaitement ordonnés, on peut en simuler numériquement les propriétés vibrationnelles ou propagatrices, par exemple, celles des ondes électromagnétiques. Dans 'hypothèses de propriétés intéressantes (ouverture d'un gap photonique par exemple), il est possible d'en faire des réalisations concrètes par les procédés usuels de photogravure à des échelles microniques voire nanométriques pour enrichir la panoplie d'objets artificiels utilisables dans la microélectronique.

Comme l'on voit, la découverte des quasicristaux a engendré une foultitude de questions fondamentales depuis celle d'une redéfinition de la notion d'ordre dans les solides, des traitements des spectres de structures électroniques des milieux quasipériodiques jusqu'aux problèmes métallurgiques de la maîtrise de ces composés Les solutions actuelles montrent de substantiels progrès mais se heurtent à des difficultés tant conceptuelles qu'expérimentales.

3- Quelques résultats de la littérature

Dans la littérature [38] les auteurs étudient les changements de microstructure d'un alliage d'aluminium (l'alliage Al-5,2 poids %, Si, 1,0 poids %,Ti , 0,8 poids Pb) pendant la solidification ordinaire et rapide, pour l'étude de l'effet de la vitesse de refroidissement dans la gamme 10 et 10^6 k/s sur les microstructures de ces alliages.

Les échantillons ayant une épaisseur inférieure à $250 \mu\text{m}$ ont été obtenus par la technique de solidification rapide du liquide (melt-spinning), tandis que les autres d'épaisseur supérieure à cette valeur ont été préparés par la technique de solidification directe (DC casting). Les structures dendritiques d'Al se transforment successivement en des structures cellulaires et micros cellulaires, varient proportionnellement avec les vitesses de refroidissement comprises entre 10 et 10^6 k/s (épaisseur d'échantillons 20mm à $40 \mu\text{m}$).

Notons que la transition de la structure dendritique à la structure cellulaire pour les rubans obtenus par melt-spinning se fait à partir de $180\mu\text{m}$ d'épaisseur (10^4 k/s) et que la dépendance d'espacement cellulaire avec l'épaisseur reste légère. Cette transition pendant la solidification rapide ressemble généralement au processus réversible de la transition cellulaire vers la structure dendritique dans les conditions de solidification ordinaire.

Quand la vitesse de refroidissement ou de solidification est assez élevée, le premier espacement entre les branches dendritiques est si étroit que les branches secondaires dendritiques ne peuvent pas se développer en raison de l'insuffisance du temps et de manque d'espace. Donc cela fait que la structure dendritique se transforme en une structure cellulaire ou micro cellulaire formée à une vitesse élevée de croissance d'interface solide/liquide, de plus, la plus grande vitesse de refroidissement (rubans plus minces), donne des structures cellulaires plus fines, des structures micro cellulaires plus fines pour une épaisseur de 40 μm ($\sim 10^6 \text{k/s}$).

Aux faibles vitesses de refroidissement (épaisseur d'échantillons entre 20 et 1 mm) ; la matrice d'Al apparaît comme une morphologie dendritique avec un eutectique Al-Si inter dendritique, toutes ces phases deviennent successivement de plus en plus fines avec la diminution de l'épaisseur de l'échantillon de 20 à 1 mm.

L'effet de la vitesse de trempe et le teneur des éléments d'addition a été examiné par les chercheurs [39] sur les alliages ternaires Al-X-Zr (X = Si, Cu, Ni) qui ont été préparés par la technique de melt-spinning où la vitesse de la surface de la roue est de 45 m/s.

Les microstructures nanocristallines pour ces alliages ternaires élaborés possèdent une grande fraction de phases intermétallique contribuant à la très haute dureté qui évolue jusqu'à 5 GPa.

Les additions de Zr (~ 3 at. %) aux alliages de Al sont connus pour accomplir l'affinement du grain, améliorer la dureté et la résistance à la corrosion sous contrainte et figer la recristallisation, grâce à la solubilité et la diffusivité limitée de Zr dans les alliages Al. Les auteurs de cet étude observent que les alliages ternaires avant la solidification rapide (2.5–3.5 GPa) sont au moins deux fois plus dures que leurs équivalents binaires (0.8–1.7 GPa). Cela indique que Zr joue un rôle considérable dans la réalisation de cette élévation de la dureté dans les alliages ternaires.

Les auteurs de la littérature [40] examinent l'influence de la vitesse de trempe et les conditions de refroidissement sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-8–16 wt % Si rapidement solidifiés. L'expérience de la solidification rapide se fait comme suit : le liquide fondu à une température 750 °C puis projeté par une pression de projection (argon) à partir d'une buse de 0.5mm de diamètre orifice sur roue du cuivre qui tourne avec une vitesse de 35 m/s.

L'analyse DRX a indiqué que la solubilité de Si dans la matrice Al a été augmentée avec l'augmentation de la vitesse de solidification, en outre, les propriétés mécaniques (microdureté) ont été examinés en utilisant un microduremètre Vickers à une charge appliquée (0.098 N) montrent une augmentation des valeurs de la dureté des rubans élaborés de telle sorte qu'elles étaient

approximativement trois fois plus élevées que celles d'équivalents de l'alliage avant SR. Cette augmentation peut être attribuée aux solutions solides sursaturées.

Les micrographies des échantillons analysées par la microscopie électronique à transmission (MET) et la diffraction de deux côtés des rubans montrent que les structures des côtés externes (libres) sont plus grossières que celles des côtés de la roue. C'est dû au fait probablement que la vitesse de refroidissement du côté de la roue est plus élevée que celui du côté externe. On peut voir clairement l'augmentation de la dureté qui évolue pour les rubans rapidement solidifiés avec le contenu de Si dans ces alliages. Cette augmentation peut être interprétée comme indication que la dureté de l'alliage Al-Si est une fonction de la concentration totale du soluté.

Les transformations de la structure de l'alliage Al-Ni-Fe solidifié rapidement étudié par la littérature [41]. Les rubans élaborés par la technique de melt-spinning avec une rotation de la roue par une vitesse de 40 m/s, ayant une largeur d'environ 1.0 mm et une épaisseur de 10 à 20 μm .

La solidification rapide de ces alliages résulte des rubans ayant deux compositions $\text{Al}_{100-x}(\text{T-2})_x$ et $\text{Al}_{100-x}(\text{T-8})_x$ qui sont constituées d'un mélange de la phase de l'aluminium et la phase quasicristalline $\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23.7}\text{Fe}_{4.7}$ (T-2), et de l'aluminium avec la phase quasicristalline de composition $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{15}$ (T-8) respectivement.

Dans cette étude, les auteurs dressent une carte de la structure des alliages rapidement solidifiés en fonction de la teneur en phase quasicristalline contient dans ces deux compositions et ils distinguent trois groupes de structures.

Le premier groupe à basse teneur en phase quasicristalline résulte une structure contient la phase de l'aluminium plus la phase quasicristalline de composé avec l'apparition de la phase cristalline Al_9NiFe à condition que $x \leq 20$ pour $\text{Al}_{100-x}(\text{T-2})_x$ ou $x \leq 30$ pour $\text{Al}_{100-x}(\text{T-8})_x$.

Le deuxième groupe qui est à moyenne constitution de la phase quasicristalline, la microstructure devient un mélange de fcc-Al et la phase quasicristalline avec l'apparition d'une phase amorphe pour x entre 25 et 50 pour $\text{Al}_{100-x}(\text{T-2})_x$ ou pour x entre 35 et 40 pour les alliages $\text{Al}_{100-x}(\text{T-8})_x$.

La phase amorphe dans ces alliages se transforme en une structure complètement cristalline après recuit à la température de la cristallisation correspondante.

Le dernier groupe à constituants plus élevés de la phase quasicristalline, la structure comprend en plus de la phase de l'aluminium et la phase quasicristalline, les rubans comprend aussi deux

phases cristallines Al_9NiFe et Al_3Ni avec x entre 60 et 70 pour l'alliage $Al_{100-x}(T-2)_x$ et comprend seulement la phase cristalline Al_9NiFe avec x entre 50 et 60 pour $Al_{100-x}(T-8)_x$.

La dureté augmente dans les alliages avec plus des éléments, dû au durcissement de la solution de la phase fcc de l'aluminium dispersée dans la matrice amorphe et dans la phase quasicristalline.

L'effet de la vitesse de solidification sur la microstructure d'un alliage Al-5Sb rapidement solidifié est étudié par la littérature [42]. Les rubans sont élaborés sur une roue du cuivre de diamètre de 0.35 m et tourne avec deux vitesses de solidification (500 et 1500 tr/min).

La microstructure des rubans élaborés est composée de particules AlSb fondamentales dispersées dans une matrice constituée de cellules de Al avec l'intercellulaire AlSb.

La vitesse de refroidissement a une influence considérable sur la microstructure de l'alliage Al-5Sb; puisque les microstructures de l'alliage élaboré à 500 tr/min est composé essentiellement de particules AlSb dispersées dans une matrice comprenant les cellules équiaxes de Al, les particules intercellulaires AlSb et l'eutectique Al/AlSb. Quand on augmente la vitesse de solidification à 1500 tr/min, la microstructure est composée essentiellement de particules AlSb dispersées dans une matrice qui comprend les cellules de Al et les particules intercellulaires AlSb. En conclusion que les vitesses plus élevées de refroidissement suppriment la formation de l'eutectique.

En outre, les particules fondamentales AlSb sont plus grosses que celles dans l'alliage élaboré à 1500 tr/min à cause de la faible vitesse de solidification.

La microstructure de l'alliage Al-20 wt.% Si solidifié rapidement été étudié par les auteurs de la littérature [43]; les rubans (40 μ m d'épaisseur) sont fabriqués en utilisant la technique de Melt-Spinning à une seule roue tournante avec une pression d'éjection de 0.05 MPa et une vitesse de la roue de 30 m/s. Le temps de la solidification et la vitesse de refroidissement ont été estimés à 6.59×10^{-5} s et 1.11×10^6 °K/s, respectivement. Lorsque l'alliage fondu touche la roue, le transfert de chaleur due à la conduction peut être généré entre l'alliage fondu (portée à une température relativement élevée) et la roue en cuivre (avec une température nettement plus basse). Etant donné que la dimension du ruban est souvent plus grande dans la largeur et dans la direction de la longueur que dans la direction de l'épaisseur, les gradients de température suivant la largeur et la direction de la longueur sont alors négligeables. Les dimensions morphologiques de la phase du silicium dans le ruban varient entre une dimension maximale de 5 μ m, une dimension minimum de 0.5 μ m et une dimension moyenne de 2 μ m, et la plus petite dimension du silicium de l'eutectique peut être obtenue en utilisant la technique de melt-spinning à des vitesses très élevées.

La solidification rapide est utilisée normalement pour diminuer la dimension du grain, augmenter l'homogénéité chimique et la limite de solubilité, et produire de nouvelles phases cristallines ou même amorphes pour but principal d'améliorer les caractères des métaux.

Le mécanisme par lequel les phases solides sont formées pendant la solidification rapide dépend du transport de masse à l'interface solide/liquide, et est forcément influencé par la vitesse de refroidissement, le gradient de température et la température de fusion du liquide avant le refroidissement, ces variations influencent fortement sur la morphologie, les propriétés et sur la microstructure des rubans élaborés.

Les auteurs de la littérature [44] montrant bien l'importance du processus de solidification rapide par la technique de melt-spinning sur les alliages eutectiques Ni-Si. L'alliage est porté à 1300 °C puis projeté avec une pression d'éjection de 300 mbar sur roue en cuivre tournant à une vitesse tangentielle d'environ 63 m/s.

L'analyse morphologique est faite par microscopie optique et structurale par diffraction de rayons X utilisant Cu K α . Enfin l'analyse thermique par calorimétrie différentielle a été réalisée pour identifier les transformations de la phase solides et la formation possible d'une phase métastable.

Les deux phases observées par la microscopie électronique sont : α -Ni et β -Ni₃Si, étaient prévues par le diagramme d'équilibre Ni-Si, dans l'eutectique lamellaire des alliages composés de 35.6 vols. % de α -Ni et de 64.4 vols. % de la phase β -Ni₃Si. L'augmentation du taux de croissance conduit à une microstructure affinée et à une transition de croissance planaire vers une croissance cellulaire (taux de croissance de 180 mm/h).

L'analyse d'électron secondaire (MEB) révèle la phase α -Ni (phase grise) et la phase riche en Si (phase noire) dispersée dans la matrice. Initialement, cette dernière phase est supposée être la phase intermétallique β -Ni₃Si. Cependant, en considérant l'analyse thermique et DRX, cette phase supposée unique s'avère inexacte et il a été conclu que la matrice (phase noire) est composée d'une combinaison d'une phase métastable et de la phase β -Ni₃Si.

L'analyse calorimétrie de différentiel (DSC) montre, une réaction exothermique près de 500°C pendant le premier cycle de chauffage (rubans avant traitement thermique de 900 °C à 1 h) qui est associé à une décomposition de la phase métastable, et trois autres transformations endothermiques aux températures plus élevées. D'après le diagramme de phase Ni-Si, la première transformation qui se produit à 1050°C peut être en rapport avec la transformation $\beta_1 \rightarrow \beta_2$, alors que la seconde qui se

produit à 1117 °C peut être associée à la transformation $\beta_2 \rightarrow \beta_3$, et la dernière transformation de l'eutectique qui se produit à 1147° C peut signifier la transformation $\alpha + \beta_3 \rightarrow$ liquide.

Le deuxième cycle de chauffage (900 °C, pendant 1 h) soumis à ce même échantillon, n'a produit aucune réaction exothermique près de 500 °C. Ceci suggère que ce type de réaction peut être causé par une transformation irréversible de la phase métastable qui implique l'absence totale de cette phase métastable, en indiquant sa basse stabilité aux températures plus élevées. Les pics endothermiques concernant les transformations $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ et $\beta_2 \rightarrow \beta_3$ pour les échantillons recuits étaient plus petits que ceux observés pendant le premier cycle de chauffage, indiquant qu'à une étape du premier cycle, il y avait une plus grande fraction volumique de la phase β_1 et donc une plus grande fraction volumique de la phase β_2 .

L'analyse DRX des rubans a été faite pour identifier la phase métastable. Le spectre montre la présence en plus de α -Ni et β -Ni₃Si une phase Ni₇₄Si₂₆.

Cette découverte indique que la vitesse élevée de refroidissement imposée par ce processus de la trempe induit une augmentation de l'eutectique anormale et une formation d'une phase métastable. Cette solidification rapide étudiée précédemment résulte la basse solubilité de Si dans α -Ni, conduit à la ségrégation du Si qui s'est produite dans le métal et cela, combiné avec le taux de croissance élevé, a produit la phase métastable Ni₇₄Si₂₆. A ce niveau, la solidification a subi une augmentation rapide du nombre de phases solides avec parution de chaleur latente de fusion, ce qui réalise une augmentation remarquable dans les valeurs de la dureté.

CHAPITRE II:

*ELABORATION DES ALLIAGES
Al-Cu SR ET TECHNIQUES DE
CARACTERISATION*

II- Elaboration des alliages SR et techniques de caractérisation

II-1- Préparation et solidification rapide des alliages Al-Cu

II-1-1- Choix des alliages

Les deux alliages d'aluminium qui ont fait l'objet de notre étude sont : Al-5% mass Cu et Al-20% mass Cu.

Le premier alliage a été choisi avant la limite du domaine monophasé α -Al du diagramme d'équilibre de l'alliage binaire Al-Cu, pour pouvoir obtenir après trempe la phase α . Le deuxième proche du point eutectique, de température de fusion plus basse, facilite la solidification rapide. Nous étudierons l'influence de la solidification rapide en fonction de la teneur en cuivre et de la vitesse de refroidissement sur les propriétés structurales et microstructurales.

La préparation de ces alliages se fait à partir de l'aluminium et du cuivre purs tous deux en forme de tôle, avec une pureté au moins égale à 99.9%, de la manière suivante :

II-1-2- Préparation des alliages

Pour la préparation de ces alliages, une quantité des éléments (Aluminium et cuivre) sont mis dans un creuset en alumine rempli de KCl sous forme de poudre, avant d'être introduit ont four pour protéger notre alliage contre l'oxydation pendant la fusion des éléments métalliques, et qui est aussi très efficace pour les températures utilisées et pour ces types de métaux. La température du four est fixée à 1150°C atteinte après une heure avec un temps de maintien d'environ 30 min.

Après fusion et solidification, l'homogénéisation des alliages obtenus est faite à 350 °C pendant 15 heures afin d'éliminer la ségrégation mineure éventuelle.

II-1-2-1- Choix de la méthode d'élaboration : melt-spinning

Soulignons que la découverte de la méthode de préparation par trempe sur roue « melt-spinning », méthode de production en continue, a favorisé le développement des travaux de recherche, en mettant des échantillons à la disposition des laboratoires. Cette méthode de trempe rapide a été appliquée à de nombreux alliages, de nouvelles compositions amorphisables, de nouvelles phases cristallines ou microcristallines ont été identifiées.

L'alliage préparé à l'état recuit (figure 15) est découpé puis mis dans un tube à quartz pour être fondu à l'aide d'un four à résistance électrique, et ensuite éjecté par une pression de gaz neutre (Argon).



Fig. 15: Photographie de la machine de SR utilisée dans cette étude.

Le liquide sort par une buse de coupe circulaire de 1.5 mm de rayon, située au bout du tube à quartz. Le jet liquide est alors solidifié très rapidement au contact de la roue en cuivre tournant à la vitesse de trempe fixée préalablement.

1- Constituants principaux de la machine de refroidissement rapide

-Moteur électrique:

Le rôle de moteur électrique est d'entraîner la roue servant de substrat au jet du liquide. Celui-ci a été choisi avec une puissance de 1.5W assez suffisant et une vitesse initiale de rotation de 1400 trs/min qui est relativement faible pour nos expériences. L'interposition d'un variateur de vitesse et d'un multiplicateur de vitesse permet d'atteindre une vitesse maximum de 4500 trs/min.

- Une bouteille d'argon :

La bouteille d'argon est reliée au tube à quartz à l'aide d'un tube élastique et d'un accessoire bien adapté à la fixation des deux éléments. Cette bouteille est équipée d'un manomètre de réglage de pression afin d'éjecter le métal fondu à travers la buse tombant sur le substrat avec une pression voulue qui est choisie identique pour toutes les expériences (0.5 bar).

- Tube à quartz

Le tube à quartz est choisi comme creuset pour la fusion de l'alliage, car sa longueur s'adapte mieux au four et il résiste à la température élevée et ne réagit pas avec nos alliages. Pour nos expériences, sa longueur est de 300 mm, et son diamètre est de 10 mm, et son épaisseur est d'environ 1mm. A son extrémité nous avons élaboré une orifice (buse) de diamètre (1 - 1.5mm) servant de sortie du métal fondu.

- Four à résistance électrique :

Le four est composé d'une chambre en brique réfractaire servant à la fois de support et d'isolant aux fils à résistance chauffante. Cette brique est taillée à la meule et percée d'un trou de diamètre légèrement supérieur à celui du tube en quartz dans lequel s'effectue la fusion du métal préalable à la solidification rapide.

- Roue (substrat) :

La roue joue le rôle de substrat au liquide, elle est en cuivre, et est choisie pour sa bonne conductibilité de chaleur. Son diamètre est de 200mm suffisamment grand pour avoir des vitesses de refroidissement assez importantes, son épaisseur est de 10mm. La surface de la roue servant de substrat au liquide est polie jusqu'au grain 500 puis nettoyée par l'acétone.

2- Fonctionnement de la machine :

Au moment où le moteur est mis sous tension ($V= 380v$), le mouvement de rotation est transmis à la poulie1 (fig. 16), qui, à son tour, transmet à la poulie2 par l'intermédiaire d'une courroie. Ce mouvement de rotation qui est transmis à l'ordre intermédiaire permet à la roue dentée, de renvoyer le mouvement à l'ordre de sortie afin de faire tourner la roue.

Au début du mouvement, la poulie1 est positionnée à son plus petit diamètre, contrairement à la poulie2 qui est fixée à son plus grand diamètre possible. En actionnant le bras de la manivelle dans le sens de la roue, on crée une force de serrage. Cette force est transmise, par le biais de l'axe poussoir à la fourchette qui appuie sur le flasque mobile de la poulie1, ce qui agrandit davantage le diamètre. Ce diamètre étant plus grand, la poulie est mis alors sous tension.

Ces actions normales seront de sens inverse dans la poulie2. Autrement dit la courroie sous tension applique ces forces sur les gantes de la poulie2, et cela fait augmenter le diamètre de la poulie2, et en aura en conséquence une multiplication de vitesse.

La vitesse ainsi atteinte peut varier de 2000 à 4200 tr/min. La fixation à chaque position correspondant à une vitesse donnée et assurée à l'aide d'une vis de fixation, empêchant le bras de la manivelle, sous l'action de la force de rappel du ressort, de revenir à sa position initiale.

Dés que la vitesse est choisie, le four est mis sous tension (220v).

L'alliage préparé est mis dans le tube à quartz, relié ensuite à une bouteille de gaz neutre (l'argon). Une fois que l'alliage est fondu sous pression très faible d'Argon, on ajoute la pression d'Argon jusqu'à environ 0.5bar pour l'éjecter à travers la buse située au bout du tube à quartz. Le jet liquide est alors solidifié très rapidement au contact de la roue en cuivre tournant à la vitesse de trempe fixée préalablement à 31.5 ou à 42m/s.

II-1-2-2- Influence des conditions expérimentales

Les rubans élaborés par la technique du melt-spinning se montrent différents microscopiquement et macroscopiquement suivant les conditions techniques d'élaboration: état de surface de la roue, diamètre de la buse, distance buse-roue, longueur de contact, pression d'éjection du gaz, vitesse de la roue. Il est par conséquent important de les préciser.

1. Influence de l'état de surface de la roue :

L'effet de la surface de la roue sur les deux faces de ruban, dont l'une est en contact directe avec la roue, peut conduire à des surfaces plus ou moins rugueuses suivant le degré de polissage de cette roue.

Une roue à surface convenablement préparée (à rugosité moyenne) conduit à un ruban dont la face en contact avec la roue comporte des aspérités uniformément réparties et non profondes. Ce phénomène s'explique par la formation de bulles de gaz sur des sites situés sur les stries de rugosité du substrat. Les défauts créés par les bulles de gaz emprisonnées sont d'autant plus importants que les sites de nucléation sont nombreux.

Au contraire, si la roue est parfaitement polie, les sites de nucléation sont moins nombreux mais les cupules sont alors plus grosses.

Dans les cas extrêmes, quand le ruban est de faible épaisseur, les cupules peuvent déboucher sur la face atmosphère des rubans et on obtient un ruban poreux. L'emprisonnement des bulles de gaz entre la roue et le ruban limite le coefficient du transfert thermique.

Pour notre cas, la roue en cuivre de diamètre 20 cm et de largeur 12 mm, a été polie au papier emery jusqu'au grain 500.

2. Influence de la distance buse-roue :

Lors de l'écoulement de l'alliage fondu sur le substrat, On distingue deux cas :

- 1) Si l'on place la buse trop près de la roue, l'écoulement sera lent et le liquide risque d'être alors refroidi avant la trempe à cause de la formation d'une flaque. Pour limiter ce risque, on peut augmenter la pression du liquide fondu et la distance buse-roue.
- 2) Si l'on place trop loin de la roue, on risque de refroidir l'alliage avant son contact avec la roue, ou au plus, il aura le temps de cristalliser même partiellement. Pour y remédier, il faut élever la température au-dessus de T_f . Pour notre cas nous avons pris une distance variant entre 0.15 et 2mm.

3. Influence de la longueur de contact

Lors de son contact avec la roue, l'alliage fondu se solidifie. La longueur de ce contact est en relation avec le diamètre de la roue: plus le diamètre de la roue est grand, plus la longueur de contact augmente et plus le refroidissement du liquide est plus rapide. Dans ces conditions les rubans obtenus ont des longueurs relativement plus grandes.

4. Pression de gaz inerte :

Pour faire éjecter le liquide, une pression est souvent indispensable, on choisit généralement un gaz inerte (N, Ar,...) pour ne pas entraîner une éventuelle oxydation des métaux présents. La nature du gaz inerte est choisie en fonction de la composition chimique de l'alliage et la pression varie en général entre 0.3 et 2 bar pour l'argon qui est en général largement utilisé.

5. Vitesse de trempe :

- Influence de la vitesse de trempe

La vitesse de trempe est un paramètre très important dans cette technique, elle est comprise entre 10^5 et 10^8 K°/s.

La vitesse linéaire de la roue (en m/s) est calculée comme suit:

$$V \text{ (m/s)} = N \text{ (trs/s)} \cdot D/2 \text{ (m)}$$

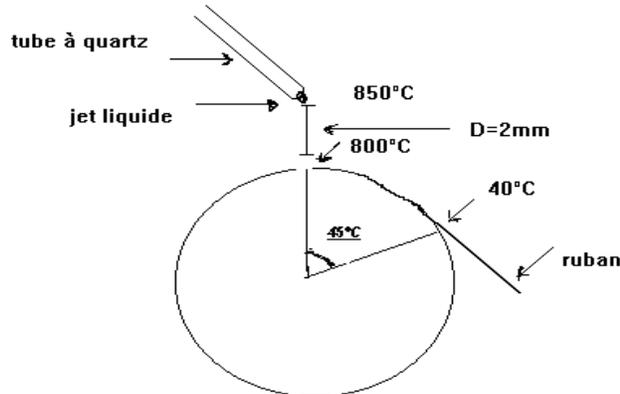
N : vitesse de rotation de la roue (2000 à 4200trs/min)

D (m) : diamètre de la roue.

L'épaisseur de ruban dépend directement de la vitesse de la trempe et de la pression de gaz d'éjection : plus la vitesse est grande, plus l'épaisseur du ruban est faible, et plus la pression est grande, plus l'épaisseur est grande, et est en général de l'ordre de quelques dizaines de microns (10 à 60 μm). La largeur du ruban est directement liée à celle de la largeur de la buse.

- Calcul élémentaire de la vitesse de refroidissement des rubans élaborés

La vitesse angulaire de la roue tournante (trs/min) est calculée à l'aide d'un Takymètre, et les calculs de la vitesse de trempe en °K/s conduisent aux estimations suivantes:



$\Delta T = 800 - 40 \text{ °C} = 760 \text{ °C}$, et le liquide tombe sur la roue tournante et est éjecté après avoir fait une trajectoire circulaire de contact. Si on estime les angles entre 15° et 60° (de début et de fin de contact), et soit Δx cette distance de contact qui est estimée entre 0.026 et 0.1 m, et sachant que l'expression de la vitesse est:

$$V (\text{°K/s}) = \Delta T / \Delta t$$

avec $\Delta t = \Delta x \text{ (m)} / v \text{ (m/s)}$

Compte tenu de l'épaisseur de nos rubans comprise entre 20 et 60 μm et après calcul approximatif nous obtenons alors des vitesses de refroidissement de l'ordre de $3 \cdot 10^5$ à $1,1 \cdot 10^6 \text{ °K/s}$.

II-1-3- Choix des conditions pratiques d'élaboration des échantillons

La préparation des rubans se fait comme suit :

II-1-3-1- *Alliage Al-5% mass Cu (3000 tr/min)*

- Vitesse de la roue : 3000 tr/min correspondant à une vitesse linéaire de 31.5 m/s.
- Pression d'éjection : 0.5 bar.
- Longueur du tube à quartz : 30 cm.
- Diamètre du tube : 16 mm
- Diamètre de la buse : 1.5 mm
- Distance buse-roue : 2 mm
- Chauffage direct jusqu'à la température de 800 °C, atteinte après 20min environ.

II-1-3-2- *Alliage Al-5% mass Cu (4200 tr/min)*

- Vitesse de la roue : 4200tr/min correspondant à une vitesse linéaire de 42 m/s.
- Pression d'éjection : 0.5 bar.
- Longueur du tube à quartz : 30 cm.
- Diamètre du tube : 16 mm
- Diamètre de la buse : 1.5 mm
- Distance buse-roue : 2 mm
- Chauffage direct jusqu'à la température de 800 °C, atteinte après 30min environ.

II-1-3-3- *Alliage Al-20% mass Cu (3000 tr/min)*

- Vitesse de la roue : 3000tr/min correspondant à une vitesse linéaire de 31.5m/s.
- Pression d'éjection : 0.5 bar.

- Longueur du tube à quartz : 30 cm.
- Diamètre du tube : 16 mm.
- Diamètre de la buse : 1.5 mm.
- Distance buse-roue : 2 mm.
- Chauffage direct jusqu'à la température de 800 °C, atteinte après 30min environ.

II-1-3-4- Alliance Al-20% mass Cu (4200 tr/min).

- Vitesse de la roue : 4200tr/min correspondant à une vitesse linéaire de 42m/s.
- Pression d'éjection : 0.5 bar.
- Longueur du tube à quartz : 30 cm.
- Diamètre du tube : 16 mm.
- Diamètre de la buse : 1.5 mm.
- Distance buse-roue : 3mm et 2 mm.
- Chauffage de l'alliage jusqu'à 800 °C, atteinte après 30 min environ.

Un essai réalisé avec un diamètre de la buse de 3 mm n'a pas pu donner de ruban et a donc échoué à cause de la chute brutale du liquide avant même l'éjection de la pression. Ceci nous indique la limite maximum du diamètre de la buse à ne pas franchir.

II-2- Méthodes expérimentales de caractérisation

II-2-1- Microscopie optique

La première approche, pour une compréhension des effets des différentes vitesses de solidification effectuées sur les alliages, est d'observer au microscope optique leur microstructure. En effet on peut caractériser la taille des grains et la répartition des précipités. L'utilisation de microscope métallographique à grands champs LEITZ de type MM6 nous a permis de suivre l'évolution microstructurale des alliages étudiés.

II-2-2- Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Tout matériau soumis à un programme thermique subit des transformations qui absorbent ou libèrent de l'énergie. Autrement dit, à toute transformation est liée une variation d'enthalpie que l'on mesure par calorimétrie. Initialement, seule une différence de température ΔT entre l'alliage et la référence inerte était mesurée. L'évolution technologique a permis actuellement que l'on transforme ce ΔT en une différence de flux thermique entre l'alliage et la référence.

L'analyse thermique différentielle ou l'analyse calorimétrique différentielle permettent de suivre l'évolution des matériaux, dans des conditions thermiques prédéfinis et sous atmosphère contrôlée. Les deux méthodes mesurent ou restituent des grandeurs différentes :

♣ Une différence de température (ATD) entre l'alliage et une substance inerte (référence).

♣ Des flux thermiques (DSC).

Dans le premier type d'appareil, on mesure un déséquilibre thermique instantané, c-à-d la différence de température entre l'alliage et la référence ; alors que dans le deuxième cas, on mesure un déséquilibre <électrique> c-à-d la différence de puissance électrique fournie pour maintenir la même température entre la référence et l'alliage. La DSC permet la détection de très faibles chaleurs de réaction et présente aussi une sensibilité plus forte que celle caractérisant les appareils de type ATD.

Lors d'une réaction exothermique (formation de phase), la DSC enregistre un pic situé au-dessus de la ligne de base et pour les réactions endothermiques (dissolution d'une phase), elle enregistre un pic au-dessous de la ligne de base. Le logiciel associé à l'appareillage nous fournit la température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme :

$$\Delta C_p = f(t), \text{ soit } \Delta H = \int C_p \cdot dT$$

Pour nos analyses thermiques nous avons utilisé un analyseur SETARAM DSC 92 équipé d'un processeur et d'un traceur. Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage régulier à partir de l'ambiante jusqu'à un maximum de 530°C, avec une vitesse de 5°C/min, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse.

Les alliages sont découpés en petits morceaux, pesés (environ 47 mg) à l'aide d'une balance électrique de sensibilité 10^{-3} puis introduits dans un creuset (2 mm de hauteur et 5 mm de diamètre) fourni avec l'appareil.

II-2-3- Microdureté Hv

La dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la déformation. La mesure de microdureté est basée sur la détermination des dimensions d'empreintes produites dans le matériau par enfoncement d'un pénétrateur, sous l'action d'une charge appliquée. Le rapport de la force appliquée F à la surface en cours S de l'empreinte donne la dureté H ($H=F/S$).

Nous avons utilisé un micro-duremètre Vickers du type ZWICK, réglé pour sa charge minimale de 200g, relié à un micro-ordinateur qui permet la mesure automatique de la valeur moyenne des diagonales en μm et les valeurs correspondantes de microdureté vickers Hv.

II-2-4- Diffraction des rayons X

Les différentes variations dans les matériaux (phases, paramètres des réseaux) avant et après SR, ont été suivies par diffraction de rayons x. On utilise un diffractomètre à poudre automatisé (Siemens D8 Advance) pour enregistrer les spectres de diffraction des rayons X avec une anticathode de cuivre ($I=20$ mA et $V=30$ KV). La vitesse d'exploration du compteur a été de $2^\circ/\text{min}$ (2θ) entre 10° et 120° . Les résultats obtenus par cet appareil sont d'une grande précision.

CHAPITRE III:

*RESULTATS EXPERIMENTAUX
ET INTERPRETATION*

III- Résultats expérimentaux et interprétation

III-1- Introduction

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la vitesse de solidification rapide et de la teneur en cuivre sur la morphologie des rubans élaborés, leur microstructure, ainsi que leurs propriétés thermiques et mécaniques des alliages à teneur en cuivre 5 et 20 %mass, en choisissant deux vitesses d'hypertrempe : 31.5 et 42 m/s. Ceci afin de compléter le travail effectué précédemment [25]. La plus grande, avoisine le maximum de vitesse de rotation possible obtenue par notre machine.

Nous allons donc présenter et discuter les résultats expérimentaux obtenus suivant les différentes techniques de caractérisation : microscopie optique, DRX, DSC et microduremètre vickers H_v .

III- 2- Résultats expérimentaux

III-2-1- Observations optiques

III-2-1-1- Description morphologique des rubans élaborés

1- Etats de surface

Les alliages élaborés sont sous forme de rubans et présentent deux faces (figure 17):

- Face brillante : (en contact avec la roue) peu ou pas rugueuse. Cette rugosité est en relation directe avec celle du substrat (roue) que nous avons poli jusqu'au papier 600. Les défauts de rugosité générés par le substrat créent des sillons à leur surface. Ces sillons peuvent emprisonner des bulles de gaz pendant le refroidissement, et influencent alors sur les transferts thermiques entre la roue et le ruban élaboré au moment de la solidification. L'état de surface de la roue est donc un facteur important pour l'aspect du ruban, il est intéressant de procéder à des essais d'hypertrempe tout en améliorant l'état de surface du substrat afin de diminuer davantage les défauts de rugosité et permettre alors un meilleur transfert thermique, plus homogène, ainsi que l'obtention d'une longueur de ruban plus importante et plus régulière. Ceci conduit à une réduction de l'épaisseur de ruban, entraînant une vitesse de solidification plus rapide, ce qui influence fortement la microstructure des rubans.

- Face mate : (face libre) de rugosité et de défauts géométriques plus élevés.

La figure 17, illustre bien la différence entre les deux états de surface des rubans: côtés roue et libre, l'une brillante et l'autre mate.

2- Epaisseur, largeur, et longueur des rubans

► Suivant les résultats de notre expérience, l'épaisseur des rubans est relativement inhomogène suivant la longueur et est en moyenne entre, 30 et 60 μm pour ceux refroidis à 31.5m/s et de 20 et 50 μm pour ceux obtenus à la vitesse de 42m/s (fig.17). Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par la littérature [38,45] où l'épaisseur obtenue des rubans varient entre 20 et 60 μm (les auteurs [38] obtiennent une épaisseur des rubans élaborées par la technique du melt-spinning de 40 μm nécessitant un temps de solidification estimé à 6.59×10^{-5} s et correspondant en conséquence à une vitesse de refroidissement de 1.11×10^6 °K/s).

En général, l'épaisseur des rubans dépend des conditions d'élaboration. En ce qui concerne la vitesse de solidification (vitesse linéaire de la roue), l'épaisseur diminue avec celle-ci. Elle varie inversement avec la distance buse-roue et proportionnellement avec le diamètre de la buse.

► Pour nos conditions d'élaboration, nous avons obtenu des rubans (figure 18) d'une largeur variant entre 1.5 et 3 mm. La largeur des rubans dépend du diamètre de la buse, de son état de surface et de la vitesse de solidification (rotation de la roue) ; en général la largeur du ruban augmente avec le diamètre de la buse.

► La longueur la plus grande que nous avons obtenue est de 40 cm pour l'alliage 20 %Cu solidifié à 42m/s. Cette longueur dépend de l'état de surface de la roue (sa rugosité moyenne), de la nature chimique de l'alliage, de la vitesse linéaire du substrat et de la pression d'éjection (Argon) du liquide. L'élaboration des rubans sous forme d'une longueur continue (figure 18) dépend donc fortement de tous ces facteurs.



Fig. 17: Micrographie optique obtenue suivant la section du ruban Al-20 %Cu élaboré à 42 m/s.



Fig. 18: Photographie des rubans élaborés par la méthode du melt-spinning pour l'alliage Al-5 %Cu refroidi à 31.5 m/s.

III-2-1-2- Echantillon brut d'élaboration

Les échantillons bruts d'élaboration sont homogénéisés à 350°C pendant 16 h. La micrographie des échantillons obtenue par des différents grossissements (20, 50, 100) pour les deux alliages montre une distribution régulière de l'eutectique aux joints de grains avec une légère précipitation de la phase d'équilibre θ (Al_2Cu) à l'intérieur des grains de la matrice α (Al).

La microstructure des alliages Al-20 %Cu et Al-5 %Cu est illustrée respectivement sur les figures 19a), b), c) et figures 20a), b), c). Sur les figures 19a), 20a) (grossissement 20), on observe une distribution homogène avec de nombreux grains de la phase α , et l'eutectique est bien localisé aux joints de grains avec quelques traces de précipités de la phase θ à l'intérieur des grains. Les figures 19b) et c), et 20b) et c) montrent une structure relativement plus homogène mais à grains légèrement plus gros et une précipitation de l'eutectique au niveau de joints de grains, accompagnée d'une précipitation de θ à l'intérieur des grains bien visible à fort grossissement.

III-2-1-3- Etat microstructural des alliages solidifiés rapidement (SR)

L'étude de la microstructure des alliages SR obtenus sous forme de rubans est réalisée par microscopie optique sur la section des rubans. La principale caractéristique des microstructures est d'être hétérogènes sur l'épaisseur des rubans (60 μm). On distingue généralement, à partir de sa face côté roue (FB) du ruban vers la face côté libre (FM), deux zones distinctes: une zone hyper-trempée suivie d'une zone grisâtre. La zone hyper-trempée de nos rubans a une épaisseur de 5 à 20 μm et est formée au contact de la roue et se caractérise par une microstructure plus fine (taille plus réduite des grains), consécutive à la surfusion initiale du liquide et aux bonnes conditions de transfert thermique qui assurent une vitesse de solidification probablement plus élevée. On remarque que l'épaisseur de cette zone hyper-trempée augmente pour une vitesse de solidification plus élevée. Les travaux précédents [42] confirment bien que cette zone qui n'est habituellement difficilement décelable par microscopie optique sur la section des rubans, et on y observe par MEB des structures microcristallines qui se sont formées en régime de solidification sans ségrégation. La deuxième zone obtenue dans des conditions de solidification moins rapide que pour la première, s'étend sur le reste de l'épaisseur des rubans, correspond à une structure plus grossière provenant d'une solidification davantage ralentie: en effet, une quantité de la chaleur supplémentaire traverse la section, de la face côté roue vers le côté libre ce qui causerait une augmentation de la température dans cette partie.

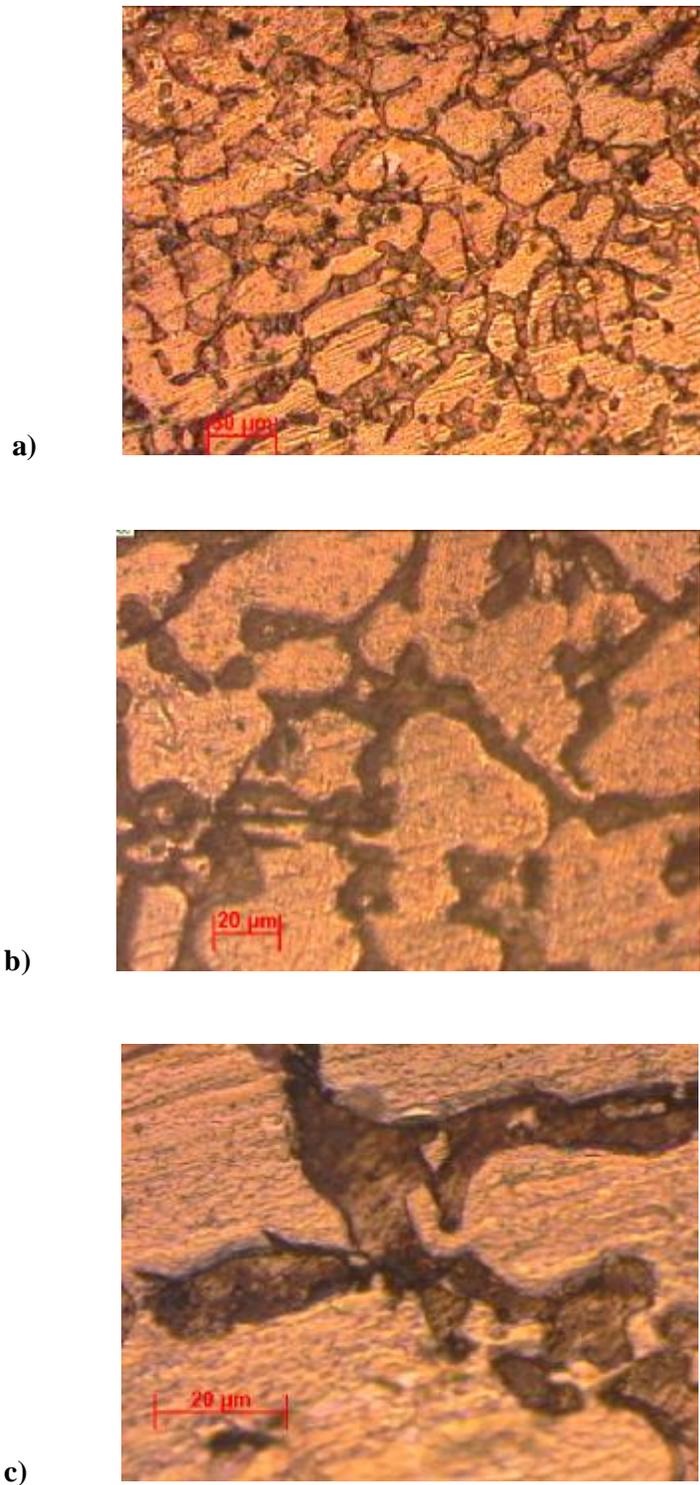


Fig. 19 : Micrographie d'un échantillon Al-20 %Cu brut homogénéisé à 350 °C suivant les grossissements: 20, 50, 100 pour respectivement les figures a) b) c).

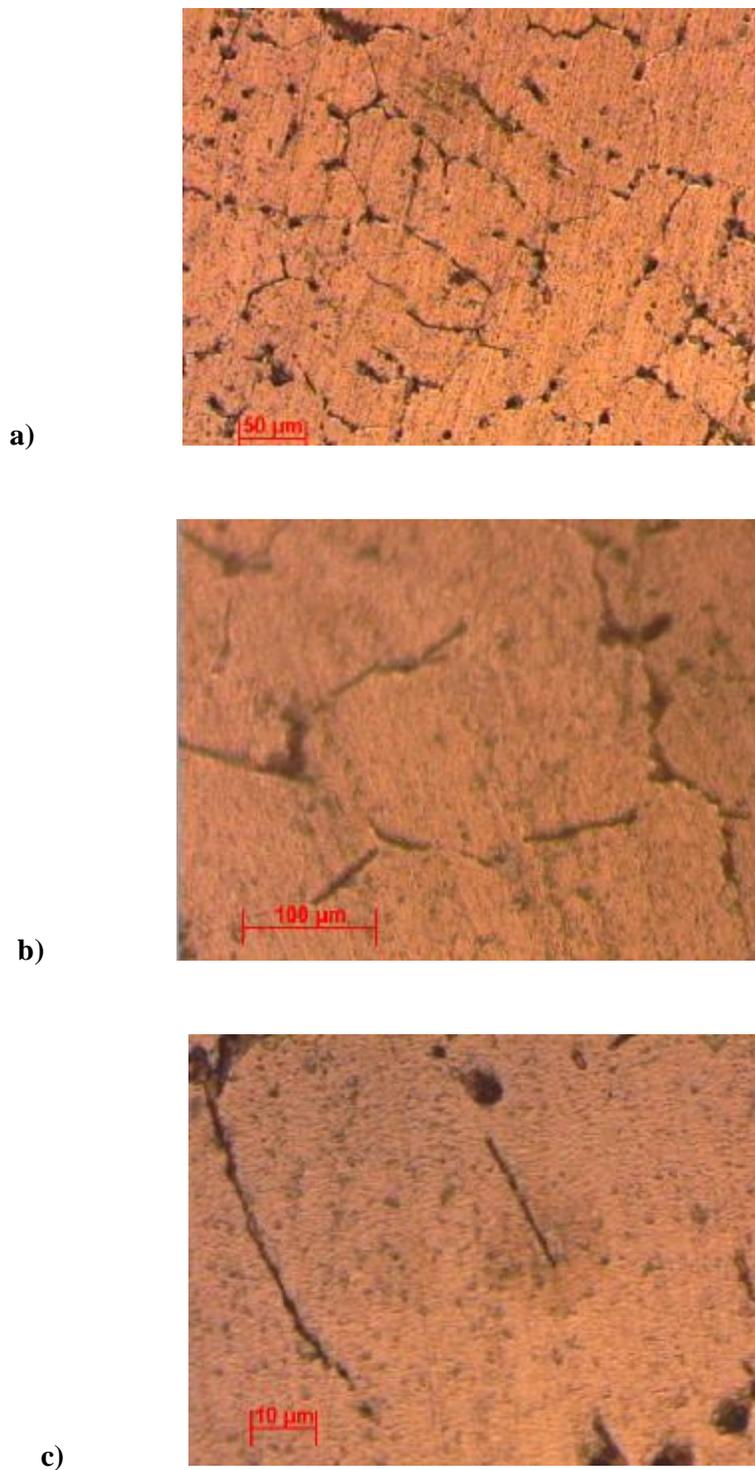


Fig. 20 : Micrographie d'un échantillon Al-5 %Cu brut homogénéisé à 350 °C obtenue suivant les grossissements: 20, 50 et 100 pour les figures respectives a), b) c).

III-2-2- Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est l'un des moyens le plus adapté pour mettre en évidence les phases dans divers alliages, car elle est très sensible à toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin.

Nous rappelons que les pics obtenus par diffraction X résultent des plans du réseau qui vérifient la loi de BRAGG : $2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$ où $\lambda(\text{Cu}_{k\alpha}) = 1.5406\text{\AA}$.

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus sur les alliages Al-5 % et 20 %Cu à l'état brut d'élaboration sont représentés sur les figures 21a), 21b). L'identification des raies qui apparaissent correspondent bien à la phase α de l'aluminium et à la phase intermétallique θ (Al_2Cu) prévues par le diagramme d'équilibre. On remarque, pour l'échantillon Al-5 %Cu (figure 21a)), un nombre plus réduit de raies de la phase θ (Al_2Cu) comparativement à celui de l'alliage Al-20 %Cu (figure 21b)), ce qui confirme bien une quantité plus élevée de la phase θ (Al_2Cu) pour ce dernier alliage et qui est associée à une teneur en cuivre plus élevée.

Les spectres de diffraction X des échantillons Al-5 %Cu et Al-20 %Cu solidifiés rapidement avec des vitesses de 31.5 et 42m/s, sont représentés sur les figures 22a), 22b) et 23a), 23b) respectivement. Pour tous les échantillons SR étudiés, on observe que les pics de la solution solide α -Al qui apparaissent suivant le plan (111) sont les plus intenses, et que le nombre de pics de la phase θ (Al_2Cu) qui apparaissent ici est plus grand que dans le cas de l'état brut (tableau I et tableau II), ceci est associé à l'existence d'un plus grand nombre d'orientations possibles des grains. On remarque aussi pour les deux échantillons, l'apparition d'une nouvelle phase métastable δ de composé intermétallique Al-Cu. Concernant la position des pics on constate un décalage des raies des phases α , θ et δ (tableaux I et II) induites par la SR. Ce décalage est d'autant plus important que la vitesse de solidification et la teneur en cuivre dans l'alliage est plus grande.

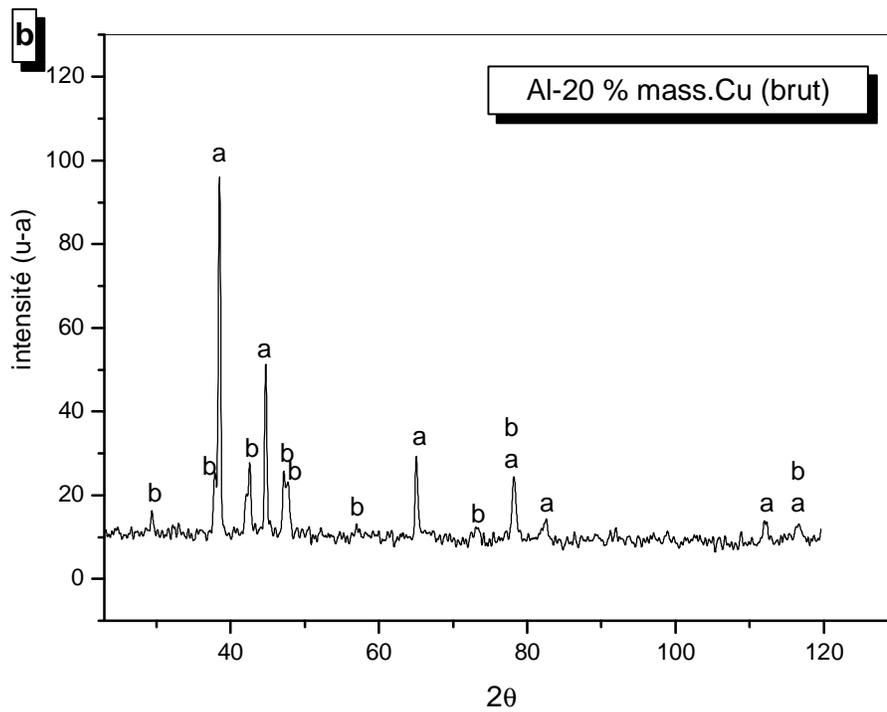
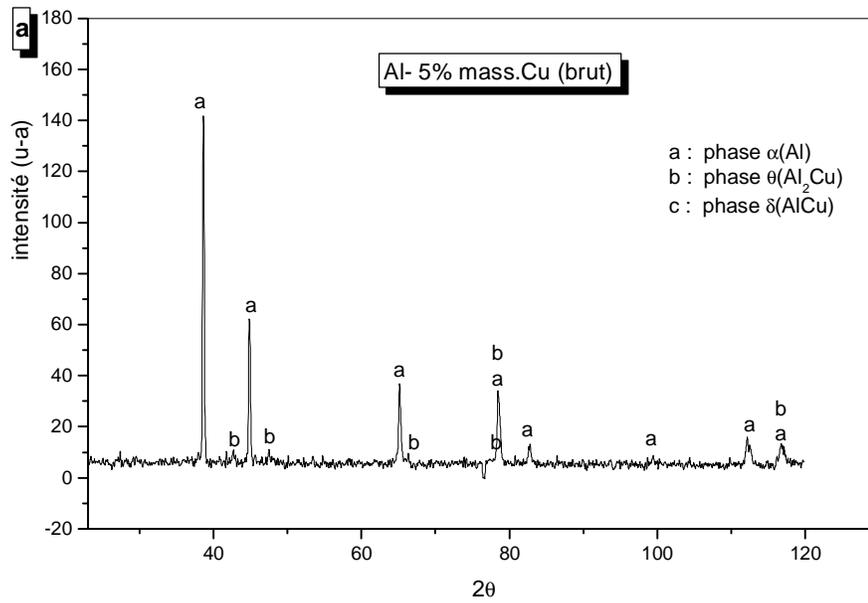


Fig. 21 : Spectres de diffraction de rayons X obtenus sur des échantillons à l'état brut d'élaboration homogénéisés à 350 °C, a) Al-5 %Cu, b) Al-20 %Cu

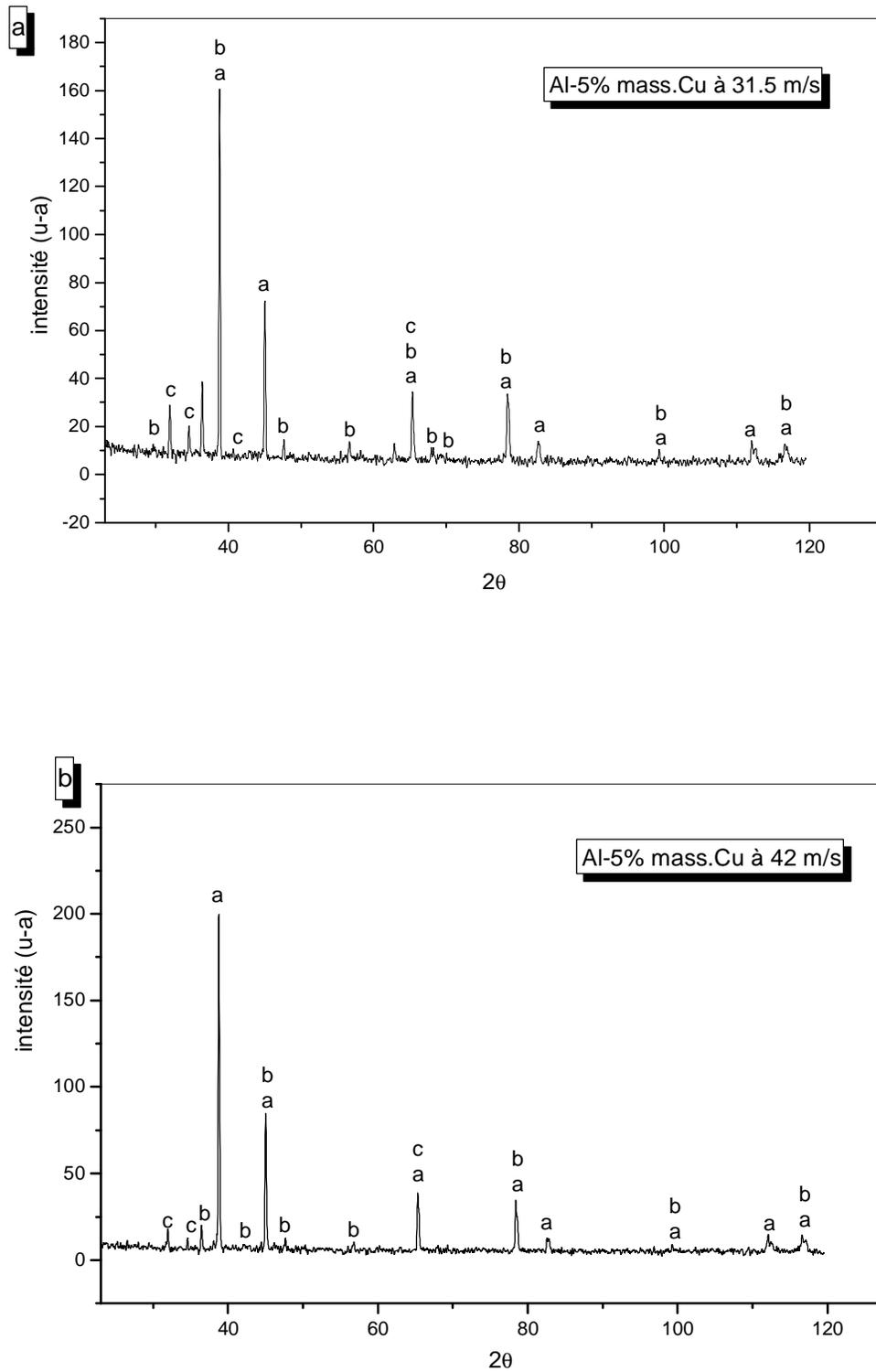


Fig. 22 : Spectres de diffraction de rayons X obtenus sur l'alliage Al-5 %Cu solidifié rapidement à: a) 31.5 m/s et b) 42 m/s.

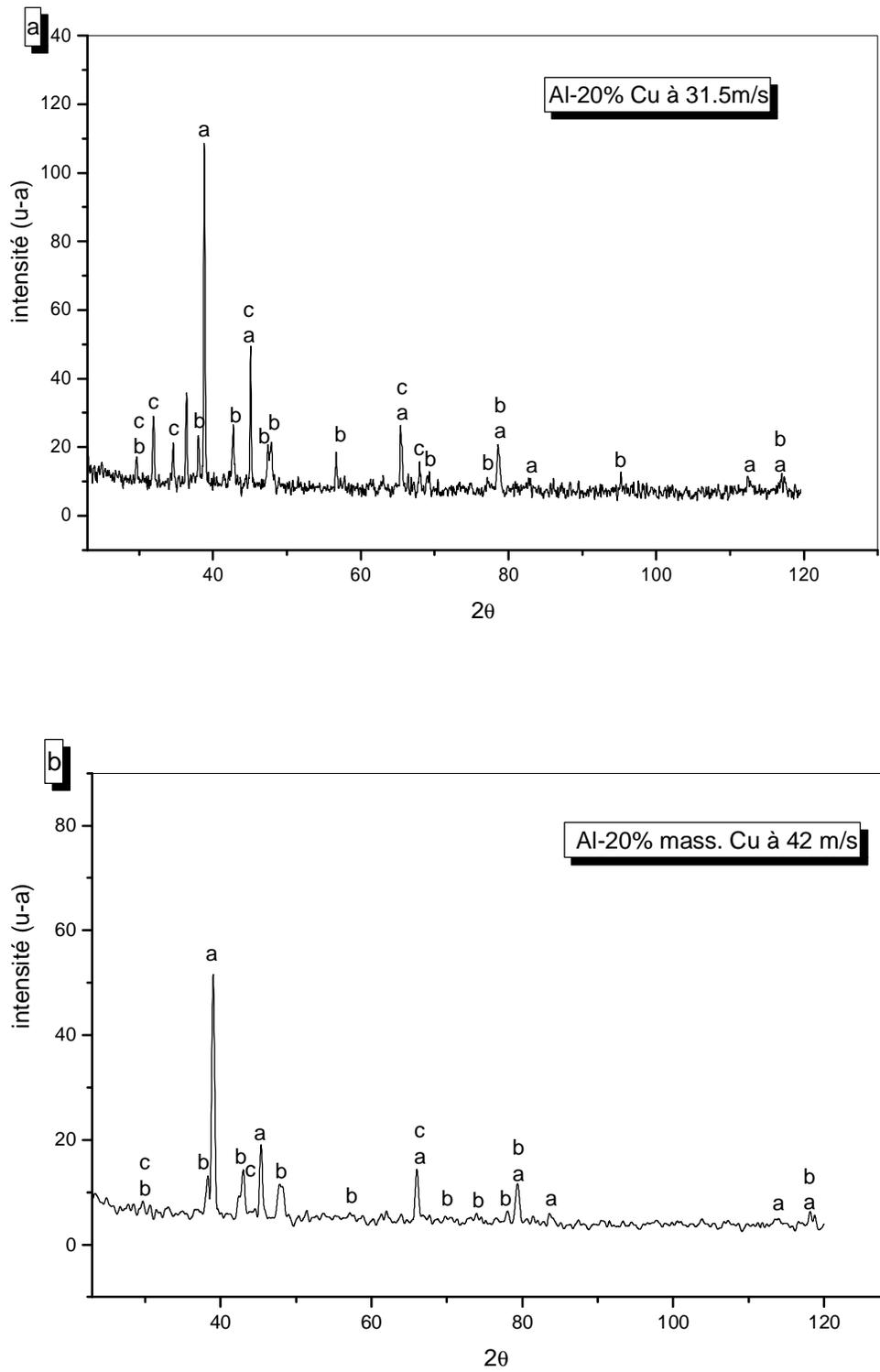


Fig. 23 : Spectres de diffraction de rayons X obtenus sur l'alliage Al-20 %Cu solidifié rapidement à: b) 31.5 m/s et c) 42 m/s

a)

Phase α	2 θ	38.58	44.83	65.33	78.54	82.82	99.35	112.23	116.84
	hkl	111	200	220	311	222	400	331	420
	d _{hkl}	2.334	2.027	1.426	1.223	1.167	1.014	0.928	0.906
Phase θ	2 θ	42.52	47.48	66.32	78.21	116.53			
	hkl	112	202	411	004	424			
	d _{hkl}	2.139	1.926	1.400	1.223	0.906			

b)

Phase α	2 θ	38.58	44.83	65.33	78.54	82.82	99.36	112.56	116.84
	hkl	111	200	220	311	222	400	331	420
	d _{hkl}	2.334	2.027	1.426	1.223	1.167	1.014	0.928	0.906
Phase θ	2 θ	29.65	38.58	47.48	56.75	65.33	68.29	69.20	78.54
	hkl	200	211	202	222	411	420	420	004
	d _{hkl}	2.963	2.334	1.926	1.605	1.426	1.376	1.351	1.223
	2 θ	99.36	116.84						
	hkl	600	424						
	d _{hkl}	1.014	0.906						
Phase σ	2 θ	31.96	34.61	40.55	65.33				
	hkl	-402	-312	-203	004				
	d _{hkl}	2.751	2.568	2.201	1.426				

c)

Phase α	2 θ	38.66	44.75	65.17	78.56	82.74	99.33	112.12	116.56
	hkl	111	200	220	311	222	400	331	420
	d _{hkl}	2.334	2.027	1.426	1.223	1.167	1.014	0.928	0.906
Phase θ	2 θ	37.71	42.19	47.28	56.55	78.56	99.33	116.56	
	hkl	211	112	310	222	004	600	424	
	d _{hkl}	2.407	2.139	1.926	1.634	1.223	1.014	0.906	
Phase σ	2 θ	31.65	34.52	40.55	65.17				
	hkl	-402	-312	-203	004				
	d _{hkl}	2.853	2.568	2.201	1.426				

Tableau I : Position des pics de diffraction de rayons X obtenus sur les échantillons Al-5 %Cu suivant différents états : a) brut, b) solidifiés rapidement à 31.5 m/s et c) à 42 m/s.

a)

Phase α	2 θ	38.58	44.83	65.33	78.54	82.82	112.23	116.84		
	hkl	111	200	220	311	222	331	420		
	d _{hkl}	2.334	2.027	1.426	1.223	1.167	0.928	0.906		
Phase θ	2 θ	29.31	37.56	42.52	47.14	47.82	57.05	73.58	78.21	116.53
	hkl	200	211	112	310	202	222	402	004	424
	d _{hkl}	3.081	2.407	2.139	1.926	1.926	1.605	1.284	1.223	0.906

b)

Phase α	2 θ	38.66	44.75	65.50	78.57	82.74	112.42	116.90		
	hkl	111	200	220	311	222	331	420		
	d _{hkl}	2.334	2.027	1.426	1.223	1.167	0.928	0.906		
Phase θ	2 θ	29.74	37.71	42.49	47.28	47.62	56.55	69.99	77.31	
	hkl	200	211	112	310	202	222	420	332	
	d _{hkl}	2.963	2.407	2.139	1.926	1.926	1.634	1.351	1.242	
	2 θ	78.57	95.19	116.90						
	hkl	004	530	424						
	d _{hkl}	1.223	1.041	0.906						
Phase σ	2 θ	29.74	31.65	34.52	44.75	65.50	67.73			
	hkl	-401	-402	-312	-511	004	-801			
	d _{hkl}	2.963	2.853	2.568	2.027	1.426	1.376			

c)

Phase α	2 θ	38.66	45.06	65.81	78.91	83.36	113.69	117.86		
	hkl	111	200	220	311	222	331	420		
	d _{hkl}	2.334	2.027	1.426	1.203	1.167	0.917	0.896		
Phase θ	2 θ	29.43	37.71	42.83	47.62	57.19	69.64	73.78	77.6	
	hkl	200	211	112	202	222	420	402	332	
	d _{hkl}	3.081	2.407	2.082	1.926	1.605	1.351	1.283	1.223	
	2 θ	78.91	117.86							
	hkl	004	424							
	d _{hkl}	1.204	0.917							
Phase σ	2 θ	29.43	43.14	65.81						
	hkl	-401	-512	004						
	d _{hkl}	3.081	2.082	1.426						

Tableau II : Positions des pics de diffraction de rayons X obtenus sur les échantillons Al-20 %Cu : a) bruts d'élaboration, b) solidifiés rapidement à 31.5 m/s et c) à 42 m/s.

III-2-3- Analyse par Calorimétrie Différentielle DSC

Cette méthode permet de suivre l'évolution structurale au cours d'un chauffage continu (traitement anisotherme) sur cet appareil. Les essais de chauffage se font à partir de la température ambiante jusqu'à 520 °C.

Les courbes obtenues durant le chauffage en DSC, progressivement de 30 à 520 °C avec une vitesse de montée en température de 5°C/min, pour tous nos échantillons étudiés : Al-5 %Cu à l'état brut, puis SR à 31.5 et à 42 m/s et Al-20 %Cu à l'état brut, SR à 31.5 et à 42 m/s, sont représentées sur les figures 24a), 24b), 24c) et 25a), 25b), 25c) respectivement.

Pour l'échantillon Al-5 %Cu à l'état brut, la courbe DSC figure 24a) révèle au cours du chauffage, quatre pics exothermiques : le premier pic exothermique est situé entre [43-53°C], et le deuxième entre [95-131°C] un peu plus intense. Le troisième pic exothermique d'amplitude plus importante se situe dans l'intervalle de température [208-375°C], enfin le quatrième pic exothermique, plus petit que le troisième dans l'intervalle [436-464°C], suivi par un pic endothermique dans l'intervalle [477-487°C].

L'identification de ces pics exothermiques montre que le premier correspond à la formation de zones GP (zones de Guiner-Preston), le deuxième correspond à la formation de la phase θ'' et les deux derniers pics correspondent aux phases θ' et θ respectivement. Enfin, le dernier pic endothermique qui se situe juste après le pic exothermique de la précipitation de θ traduit lui, la dissolution de cette phase. Pour ce même alliage mais SR à 31.5 m/s, les résultats DSC sont montrés sur la figure 24b). On note aussi l'apparition des deux premiers pics exothermiques, décalés vers les hautes températures, correspondant l'un à la formation des zones GP dans l'intervalle [59-104°C], et l'autre entre [150-185°C], à la phase θ'' . Le troisième pic exothermique situé entre [293-334] correspondant à θ' est secondé par un pic exothermique dans l'intervalle de température [152-184°C] et d'intensité aussi importante, correspond probablement à la formation de la phase δ (AlCu). Ces deux pics sont toujours décalés vers les hautes températures. En outre, on note l'apparition de deux pics endothermiques: le premier situé dans l'intervalle de température [345-364°C] traduit la dissolution de la phase δ et le deuxième dans l'intervalle [374-415°C], celle de θ' . Le dernier pic exothermique de la phase θ se situe dans l'intervalle [398-474°C], toujours décalé vers les hautes températures. Enfin, pour ce même alliage SR à 42 m/s sa courbe DSC est représentée sur la figure 24c). En comparant cette courbe avec les deux précédentes (état brut et celle pour le solidifié rapidement à 31.5 m/s), on observe l'absence des pics exothermiques des zones GP et de θ'' . Alors que les pics exothermiques de la phase δ et θ' apparaissent dans les intervalles de températures [261-290°C] et [293-328°C]

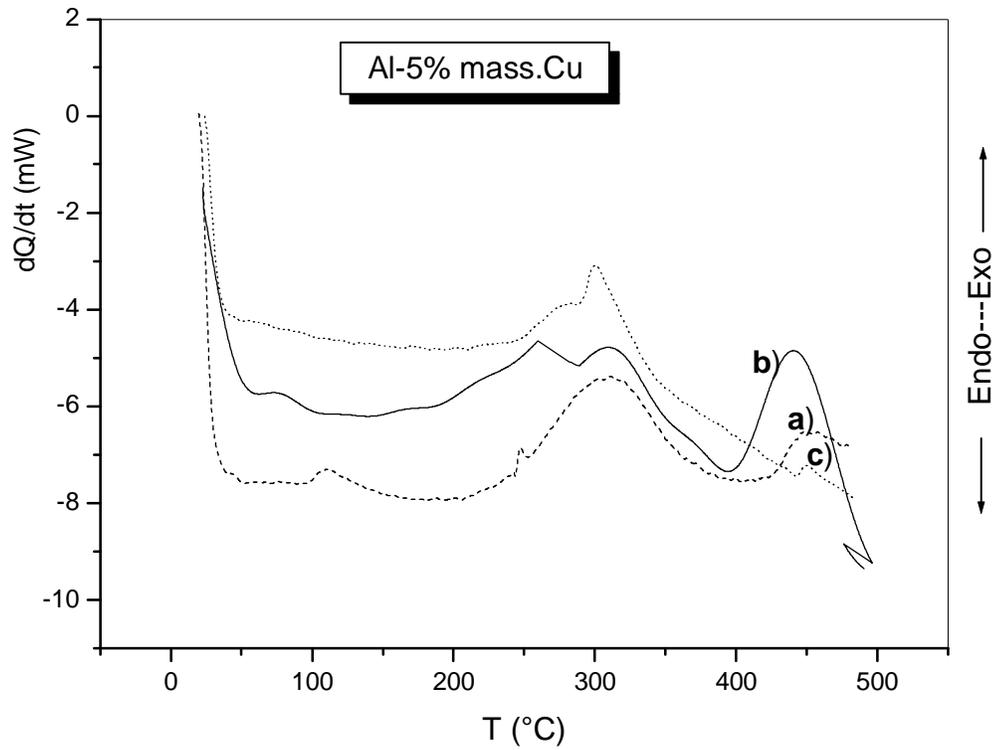


Fig. 24 : Courbes DSC obtenues par chauffage à 5 °C/min des échantillons Al-5 %Cu :
a) état brut d'élaboration, et solidifiés rapidement à: b) 31.5 m/s, c) 42 m/s.

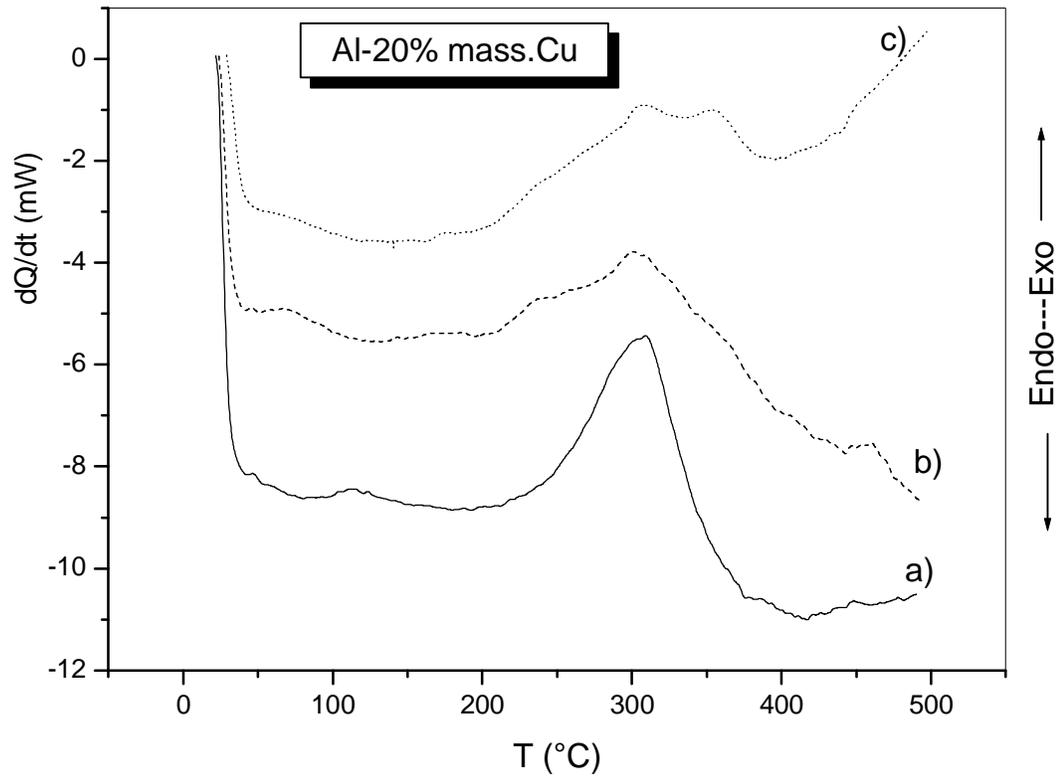


Fig. 25: Courbes DSC obtenues par chauffage à 5 °C/min des échantillons Al-20 %Cu:
a) état brut d'élaboration, et solidifiés rapidement à: b) 31.5 m/s, c) 42 m/s.

respectivement avec un décalage toujours vers les hautes températures. Successivement à ces derniers pics on note la présence des deux pics de dissolution de ces deux dernières phases et qui sont situés respectivement dans les intervalles de températures [337-358°C] et [434-449°C]. Enfin, le dernier pic exothermique de la phase θ apparaît comme pour l'état brut d'élaboration et SR à 31.5 m/s, se situe dans l'intervalle de température [448-461°C].

Concernant l'alliage Al-20 %Cu, les courbes DSC enregistrées durant le chauffage des échantillons, effectué dans les mêmes conditions que les précédentes, à l'état brut, SR à 31.5 m/s et SR à 42 m/s sont représentés sur les figures 25a), 25b), 25c). La figure 25a) montre l'existence de quatre pics exothermiques, le premier dans un intervalle [40-51°C] plus réduit en température et en intensité, correspond à la formation des zones GP, juste suivi par un pic endothermique dans l'intervalle [51-58°C] probablement dû à la dissolution de ces zones GP. Le deuxième pic exothermique [100-131°C] correspond à la formation du précipité θ'' . Le pic suivant qui est le plus intense et le plus large se situe dans l'intervalle de température [228-384°C] est probablement dû au précipité θ' . Le quatrième pic exothermique qui est situé dans l'intervalle [433-476°C] correspond à la formation de la phase la plus stable θ et le pic endothermique qui le succède dans l'intervalle de température [479-487°C], traduit bien la dissolution de cette même phase.

Pour le même alliage mais refroidi rapidement à 31.5 m/s (figure 25b)), l'analyse DSC montre la présence de quatre pics exothermiques détectés comme précédemment à l'état brut, mais avec un décalage vers les hautes températures. Les deux pics exothermiques concernant la formation des zones GP et la phase θ'' sont situés respectivement dans les intervalles de température [45-100°C] et [135-190°C]. Le pic suivant est nettement plus intense et est composé de deux pics, très rapprochés : l'un se positionne dans l'intervalle de température [220-250°C] et l'autre dans l'intervalle [275-336°C]. Ils correspondent tout deux respectivement à la formation de la phase métastable δ (Al-Cu) et de la phase θ' . Consécutivement à ces pics, on observe l'apparition de deux pics endothermiques dans les intervalles [393-407°C] et [434-452°C] traduisant le phénomène de leur dissolution. Enfin le pic de la formation de la phase θ apparaît dans l'intervalle de température [440-467°C], et celui de sa dissolution dans l'intervalle [471-483°C]. Pour ce même alliage (Al-20 %Cu) mais SR à 42 m/s (figure 25c)), on note une disparition totale du pic exothermique des zones GP. Le pic exothermique de la phase intermédiaire θ'' situé dans l'intervalle de température [163-196°C], présente un décalage dirigé vers les hautes températures légèrement supérieures à celui de l'alliage SR à 31.5 m/s. Les deux pics correspondant aux phases δ et θ' situés respectivement entre [293-330°C] et [334-370°C], sont aussi décalées vers les températures élevées. Successivement à ces pics, on note la présence de deux pics mais endothermiques dans les intervalles [376-389°C] et [393-410°C] et qui sont

due à leur dissolution respective. Le dernier pic exothermique situé entre [430-443°C] indique l'apparition de la phase stable θ .

Les essais d'analyses thermiques DSC montrent bien une évolution de l'état thermodynamique des phases en fonction de la vitesse de solidification et de la teneur en cuivre. Nous allons tenter d'associer ces changements liés aux variations microstructurales des échantillons, en étudiant leurs comportements mécaniques en microdureté HV.

III-2-4- Mesures de dureté Hv

III-2-4-1- Etat brut des rubans SR

Les tableaux (IIIa) et IIIb)) et les figures 26a) et 26b) donnent les résultats concernant la microdureté des échantillons Al-5 % et 20 %Cu obtenus suivant les deux vitesses de solidification étudiée dans ce travail (31.5 et 42 m/s).

D'après ces résultats, on remarque que la dureté obtenue sur les deux faces des rubans (côté roue et côté libre) est nettement plus importante que celle correspondant aux états bruts de solidification ordinaire. On constate que pour un même ruban il n'existe presque aucune différence de dureté entre les deux faces, mais cette différence est nettement plus importante avec la variation de la vitesse de solidification. Cette dureté augmente nettement avec la teneur en cuivre pour un même état de solidification. On note que la dureté maximale (194 Kg/mm²) est observée pour la face côté roue du ruban de l'alliage 20 %Cu élaboré à 42 m/s.

Nous avons aussi recherché l'effet du vieillissement des rubans, en choisissant des recuits allant de 200 à 450 °C. Le recuit des rubans se fait de la manière suivante : recuit isochrone de 90 min entre 200 °C et 450°C, et recuit isotherme à 300 °C pour des durées variant entre 0.25 et 24 heures.

a)

Face/Etat	Côté roue (FB)	Côté libre (FM)
brut	95	
Solidifié rapidement à 31.5 m/s	102	104
Solidifié rapidement à 42 m/s	137	125

b)

Face/Etat	Côté roue (FB)	Côté libre (FM)
brut	110	
Solidifié rapidement à 31.5 m/s	170	147
Solidifié rapidement à 42 m/s	194	180

Tableaux III: Résultats obtenus sur la dureté Hv des échantillons suivant différents états : brut, solidifiés rapidement à 31.5 m/s et à 42 m/s: a)Al-5 %Cu, b)Al-20 %Cu.

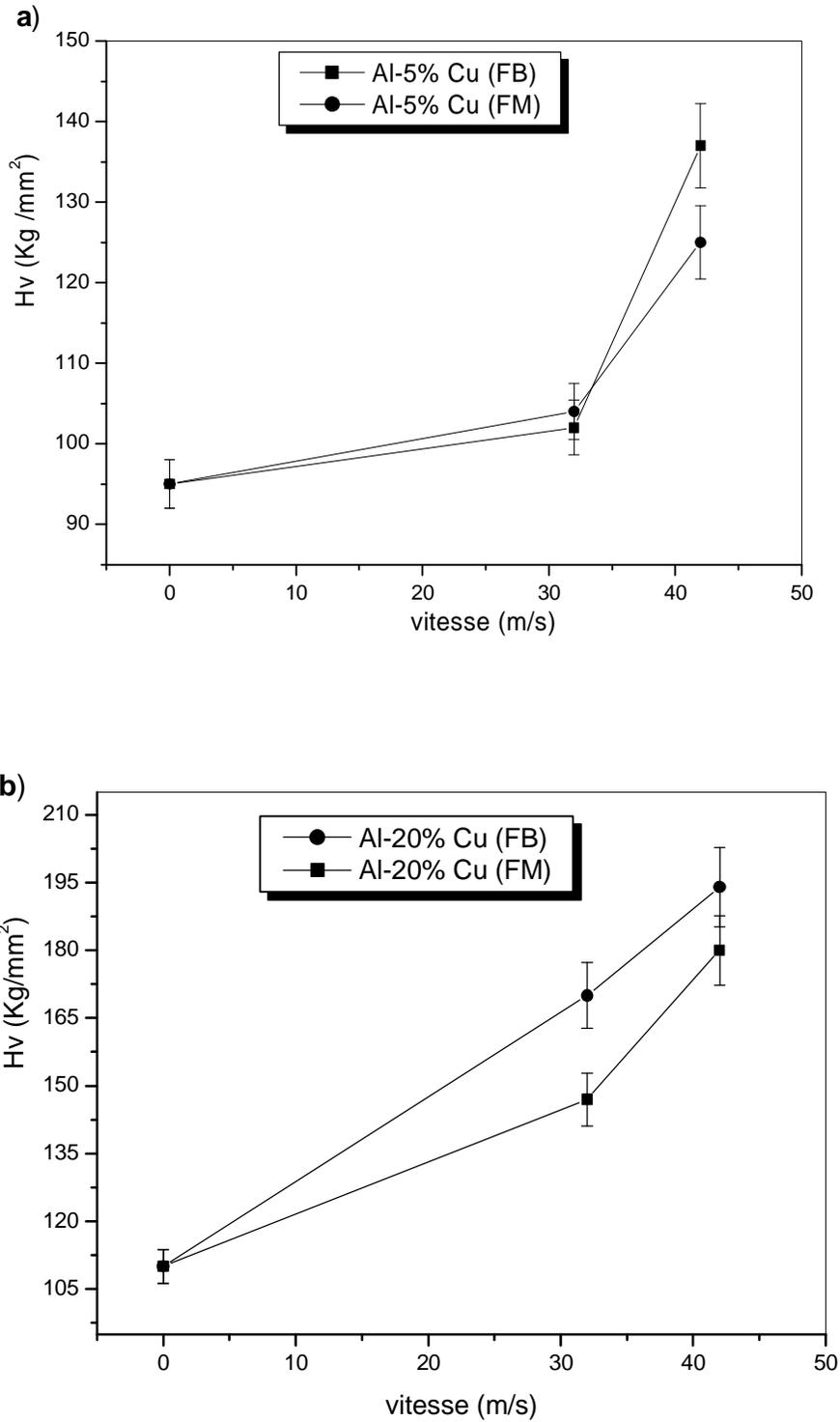


Fig. 26 : Variation de la dureté Hv en fonction de la vitesse de solidification des alliages : a) Al-5 %Cu, b) Al-20 %Cu.

III-2-4-2- Recuits isochrones entre 200 et 450°C**• Alliage Al-20 %Cu**

Les tableaux IVa) et IVb) et la figure 27 représentent les résultats en fonction de la température de la microdureté effectuée sur des alliages Al-20 %Cu solidifiés à 31.5 et à 42 m/s. On remarque que pour l'échantillon solidifié à 31.5 m/s, sa dureté reste presque inchangée jusqu'à la température 250 °C. Cependant, pour l'échantillon solidifié à 42 m/s, on note une augmentation relativement importante de la dureté à partir de 200 °C, et qui atteint une valeur maximale à 350 °C et jusqu'à 400 °C pour le cas des deux vitesses de refroidissement ; au-delà de 400 °C la dureté diminue rapidement jusqu'à des valeurs encore plus basses que pour l'état non recuit (450 °C).

a)

T°C	200	250	300	350	400	450
d. 10 ⁻³ (μm)	45.26	44.60	44.06	43.70	42.43	50.57
H_V	183	188	198	207	208	145
Δ H_V	8.086	8.430	8.987	9.473	9.804	5.734

b)

T°C	200	250	300	350	400	450
d. 10 ⁻³ (μm)	43.66	40.66	38.98	36.62	35.89	46.66
H _V	200	228	247	285	285	189
Δ H _V	9.161	11.214	12.673	15.565	15.881	8.101

Tableaux IV : Evolution de la microdureté H_v des échantillons Al-20 %Cu en fonction de la température, refroidis à : a) 31.5 m/s et b) 42 m/s.

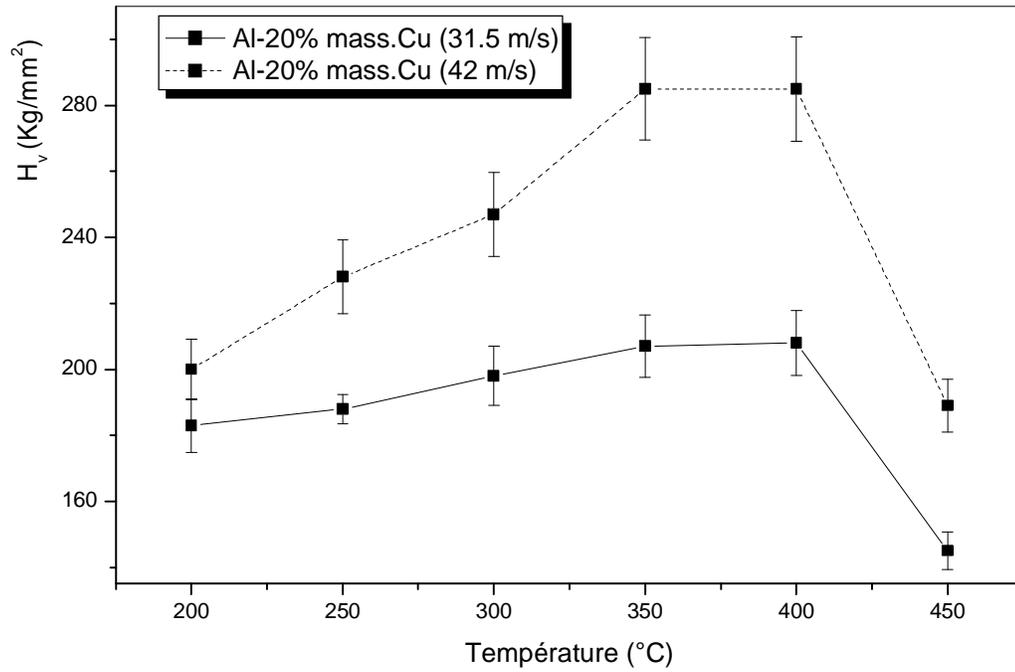


Fig. 27 : Variation de la dureté H_v en fonction de la température obtenue sur les échantillons Al-20 %Cu, refroidis à 42 m/s et à 31.5 m/s.

● **Alliage Al-5 %Cu**

Les tableaux Va) et Vb) et la figure 28 résument les résultats donnant la variation de la microdureté en fonction de la température de recuit des échantillons Al-5 %Cu élaborés à 31.5 et 42 m/s respectivement. Le même phénomène est observé que précédemment, où la dureté reste presque inchangée lorsque le maintien se fait à basse température (200 et 250 °C) pour les deux vitesses. L'augmentation franche de la dureté ne s'observe qu'à partir de 300 °C; elle atteint, comme pour l'alliage précédent, un maximum mais à partir de 350 °C, et diminue au delà de 400 °C.

a)

T°C	200	250	300	350	400	450
d. 10^{-3} (μm)	60.30	59.96	54.74	51.48	50.98	60.93
H_v	107	110	125	140	143	100
ΔH_v	3.548	3.669	4.567	5.439	5.610	3.282

b)

T°C	200	250	300	350	400	450
d. 10^{-3} (μm)	49.97	47.52	45.94	44.24	43.25	53.72
H_v	153	173	182	197	198	133
ΔH_v	6.123	7.281	7.923	8.905	9.156	4.951

Tableaux V : Evolution de la microdureté H_v des échantillons SR Al-5 %Cu en fonction des recuits isochrones (90 min.) à différentes températures :
a) 31.5 m/s, b) 42 m/s.

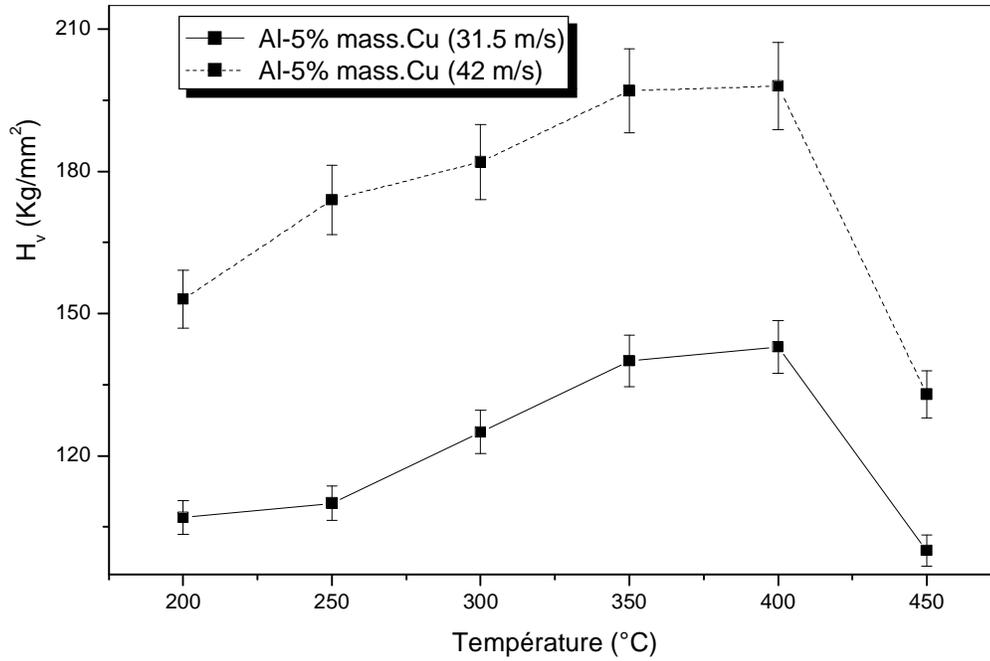


Fig. 28 : Variation de la dureté H_v en fonction de la température de recuit obtenue sur les échantillons Al-5 %Cu, SR à 31.5 m/s et à 42 m/s.

III-2-4-3- Recuits isothermes à 300 °C**• Alliage Al-20 %Cu**

Les tableaux VIa) et VIb) et la figure 29 représentent la variation de la dureté des échantillons Al-20 %Cu élaborés à 31.5 et 42 m/s respectivement. D'après ces résultats, on remarque que, pour les deux vitesses, la dureté reste inchangée pendant les premiers instants du recuit. Cependant, le prolongement du temps de recuit de 1 h à 2 h induit une augmentation légère de la dureté, et ensuite devient nettement plus importante après 16 h. On constate sur la courbe une légère diminution de la dureté pour un prolongement au-delà de 24 heures (vieillessement).

a)

t (h)	1/4	1	2	16	24
H _v	165	183	231	246	244
d (μm)	47.65	44.90	40.10	38.86	39.04
Δ H _v	6.925	8.151	11.521	12.660	12.50

b)

t (h)	1/4	1	2	16	24
H _v	194	234	270	336	289
d (μm)	43.72	39.80	37.10	33.26	36.84
Δ H _v	8.874	11.758	14.555	20.204	15.689

Tableaux VI : Dureté en fonction du temps de recuit isothermes à 300 °C des échantillons Al-20 %Cu, SR à: a) 31.5 m/s et b) 42 m/s.

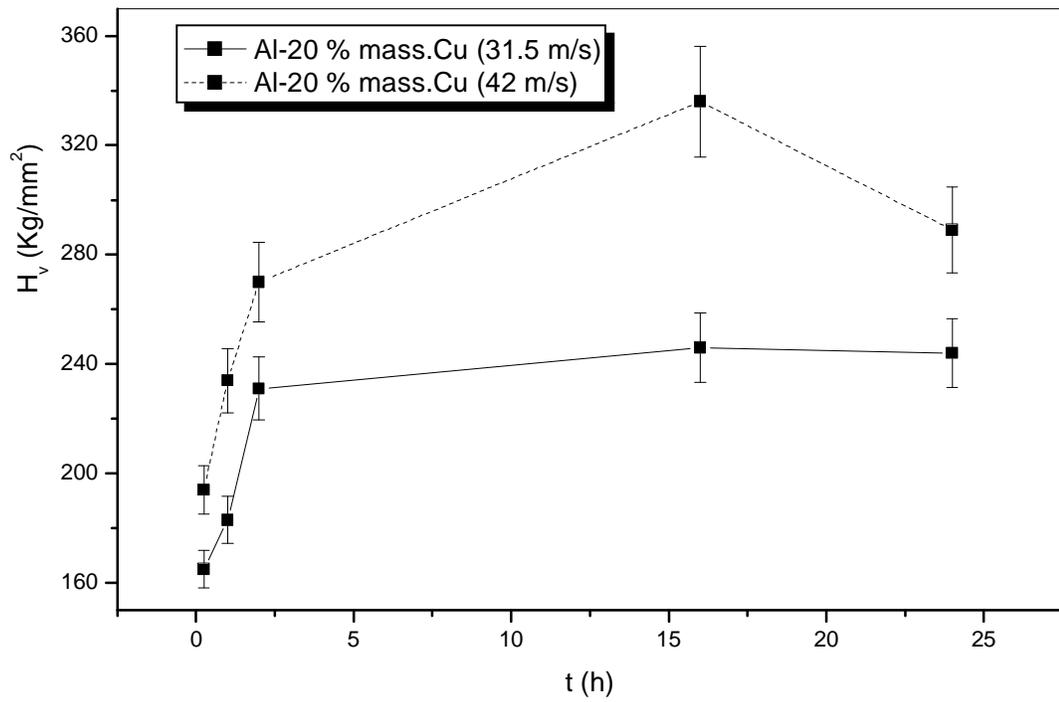


Fig. 29 : Courbes de variation de la dureté H_v en fonction du temps de recuit isothermes à 300 °C obtenue sur des échantillons Al-20 %Cu, SR à 31.5 m/s et à 42 m/s.

• **Alliage Al-5 %Cu**

Des résultats analogues sont obtenus pour l'alliage Al-5 %Cu, où la dureté reste pratiquement inchangée pour des temps de recuit relativement courts. L'augmentation de la dureté ne commence qu'après un temps de recuit de 2 h (tableaux VIIa), VIIb) et figure 30) et atteint sa valeur maximale après 16 h de maintien, puis diminue au-delà de ce temps jusqu'à 24 h

a)

t (h)	1/4	1	2	16	24
H _v	141	177	199	208	205
d (µm)	51.18	45.95	43.06	42.26	42.55
Δ H _v	5.509	7.704	9.242	9.843	9.635

b)

t (h)	1/4	1	2	16	24
H _v	102	113	134	155	147
d (µm)	60.62	57.45	52.68	48.94	50.23
Δ H _v	3.365	3.933	5.087	6.334	5.853

Tableaux VII : Dureté en fonction du temps de recuit isothermes à 300 °C des échantillons Al-5 %Cu: a) 31.5 m/s, b) 42 m/s.

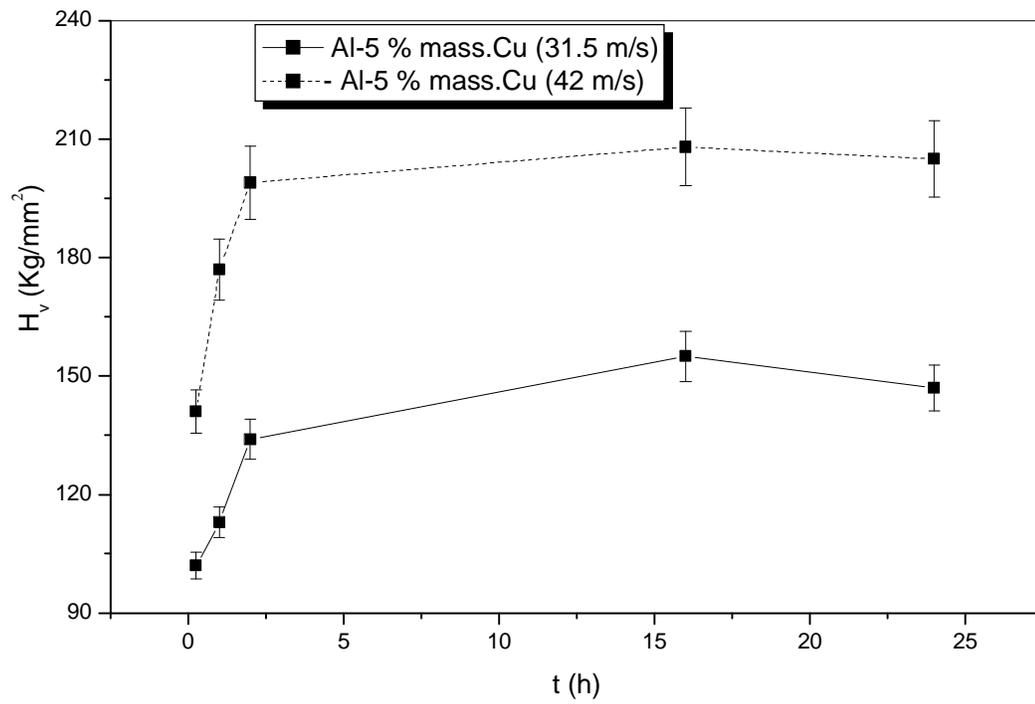


Fig. 30 : Courbes de variation de la dureté H_v en fonction du temps de recuit isothermes à 300 °C obtenues sur l'échantillon Al-5 %Cu SR à 42 m/s et à 31.5 m/s.

III-3- Discussion et interprétation des résultats

Pendant le refroidissement ordinaire du liquide, les atomes de cuivre ont tendance à diffuser vers l'interface liquide/solide pour la formation de la phase α pur en Al. Au fur et à mesure que la température baisse et au point eutectique, le liquide très riche en cuivre se solidifie en donnant l'eutectique ($\alpha+\theta$) qui tend à se localiser généralement aux joints de grains de α -Al et à l'intérieur du grain α -Al pour les fortes concentrations de Cu, ceci a été confirmé par les micrographies optiques obtenues surtout pour le cas de l'alliage Al-20 %Cu. Lors de la solidification rapide, une fraction des atomes de cuivre (Cu) n'aurait pas eu le temps de diffuser vers l'interface Liquide /Solide et seraient piégés dans le réseau de la matrice α -Al, cette fraction atomique serait d'autant plus grande que la vitesse de refroidissement est plus élevée (42 m/s), et que la teneur en cuivre est plus élevée. Les résultats DRX précédents, obtenus sur les deux alliages Al-5 %Cu et Al-20 %Cu solidifiés rapidement à 31.5 m/s et à 42 m/s, montrent la présence en plus de la phase α -Al et θ (Al_2Cu), d'une nouvelle phase métastable σ (AlCu) qui a été décelée. La formation de la phase θ nécessite une quantité plus faible de cuivre que la phase σ . En effet, la quantité relativement faible de Cuivre piégé dans le réseau α -Al à l'intérieur du grain et pendant la SR ne serait favorable que pour la précipitation de la phase θ (Al_2Cu) plus stable thermodynamiquement que la phase σ . La précipitation de cette phase métastable σ ne serait alors favorable qu'aux joints de grains de α -Al à côté de la phase θ . Ces résultats ont été observés par A.T. Dutra et al. [44], dans le cas d'un alliage Ni-Si et ont été attribués à la basse solubilité de l'élément soluté dans la matrice Al. Dans le cas de nos alliages ce phénomène conduit à la ségrégation de Cu au niveau des joints de grain α -Al et ceci d'autant plus sous l'effet de l'augmentation de la vitesse de solidification entraînant la précipitation inévitable de σ .

Le déplacement relativement élevé des raies vers les grandes valeurs de 2θ de la matrice α -Al, sous l'effet de l'augmentation de la vitesse de solidification, signifie clairement une diminution du paramètre a de la maille. Cette diminution de a est attribuée à la vitesse de trempe et la teneur en cuivre et est d'autant plus importante que les valeurs de ces deux paramètres sont élevées. Pour ce dernier cas, la diminution de a s'explique par un nombre plus élevé d'atomes de cuivre (piégés dans le réseau α -Al) qui peuvent se placer facilement en substitution dans la maille ces derniers ayant un rayon atomique inférieur à celui du réseau hôte Al.

On remarque aussi que le nombre de pics de la phase θ , dans le diagramme de diffraction X, est beaucoup plus grand pour l'état brut d'élaboration, ceci est la conséquence d'une quantité de plus grande de θ et d'une microstructure qui serait nettement plus fine notamment les grains qui sont plus petits et seraient donc plus nombreux donnant alors plus d'orientations possibles des

plans qui diffractent) et enfin de l'existence de contraintes internes (sous l'effet de vitesses de trempe élevées).

Concernant la section des rubans, l'hétérogénéité microstructurale à ce niveau s'explique par un gradient de la vitesse de solidification entre la face en contact de l'air (FM) et la face en contact de la roue (FB) : en effet la solidification étant un phénomène exothermique, la chaleur est évacuée plus par la roue en cuivre (FB) que par la face libre (FM) en contact de l'air, le liquide résiduel étant situé vers l'extérieur de la roue et qui se solidifie alors moins rapidement, et ce phénomène se traduit par une hétérogénéité métallographique visible même à l'échelle macroscopique sur la section d'un ruban (la face en contact de la roue est moins rugueuse que celle côté libre). Par ailleurs, nous avons vérifié que les analyses DRX donnent les mêmes résultats entre la face mate et la face brillante alors que les mesures de dureté HV donnent des valeurs plus élevées du côté roue du ruban, ce qui se justifie leur différence que probablement par la microstructure, côté roue, plus fine que celle du côté libre. Une autre explication de cette différence d'état microstructural entre la microstructure des deux côtés FM et FB, est que la surfusion initiale du liquide et les conditions de transfert thermique de la roue en cuivre peuvent assurer tous les deux une vitesse de solidification davantage plus élevée [40, 45]. Ceci peut aussi être dû au changement de la morphologie de croissance des grains (en mode planaire, colonnaire, cellulaire ou dendritique) [38], en fonction de la vitesse croissante de solidification.

Concernant les résultats des analyses par calorimétrie différentielle DSC des échantillons Al-20% Cu aux états brut d'élaboration (figure 25a)) et SR à 31.5 m/s (figure 25b)) et Al-5 %Cu aux états brut (figure 24a)) et SR à 31.5 m/s (figure 24b)), on remarque sur les thermogrammes que le premier pic exothermique correspond bien à la formation des zones de Guinier-Preston (GP) (entre 40 et 120 °C) comme prévu par la littérature [46] dans le diagramme d'équilibre du système Al-Cu, pour lequel en dessous de 130 °C on ne doit avoir que la phase mère α -Al et les zones GP. La formation de ces zones après la SR des échantillons, aux basses températures, ne peut s'expliquer que par la diffusion plus élevée des atomes du soluté (Cu), facilitée par les lacunes de densité plus élevée, favorisant ainsi la diffusion relativement plus rapide des atomes de cuivre et la formation de ces zones GP.

Par ailleurs, dans les courbes DSC des échantillons Al-20 %Cu et Al-5 %Cu SR à 42 m/s (figures 25c) et 24c)), on observe une absence de pic exothermique lié à la formation de ces zones GP, ce qui s'explique probablement soit par l'effet de cette vitesse de trempe du liquide suffisamment élevée, escamotant alors sa formation soit qu'elles existent en très faible quantité non décelables par l'appareil ce qui expliquerait leur disparition dans les courbes DSC. En plus de cela, la déformation plastique pendant la découpe du ruban en de très petits morceaux pour l'analyse DSC, peut jouer un rôle important sur la précipitation dans une solution solide

sursaturée et contenant déjà un excès de défauts (ponctuels, dislocations) par l'effet de la trempe rapide et engendrerait alors davantage de défauts au sein du réseau, en provoquant dans la majorité des cas une accélération du processus de la précipitation.

Les précipitations de θ'' , θ' et de la phase stable θ sont toutes détectées dans toutes les analyses DSC des échantillons étudiés, et sont situées dans des intervalles de température proche de celles prévues par le diagramme d'équilibre de l'alliage Al-Cu. On remarque parmi ces trois phases que l'intervalle correspondant à la phase θ' est le plus large puisque sa formation nécessite beaucoup plus d'énergie, et de plus les défauts linéaires tels que les dislocations générées par la SR qui sont d'autant plus denses avec la vitesse de trempe, sont aussi des sites préférentiels pour la germination de cette phase et θ' précède alors toujours le pic exothermique de la phase θ . Cette dernière phase plus stable se formant à hautes températures [46], se fait au détriment de θ' qui, successivement se fait elle-même au détriment de θ'' .

Concernant le pic exothermique de la phase métastable σ (AlCu), cette dernière n'apparaît que pour des échantillons trempés sous la SR et précède juste le pic exothermique de la phase θ' dont la température de formation semble être constamment successive à la phase stable θ .

Le décalage des pics de précipitation et de dissolution de ces phases générés par la trempe rapide, traduit le fait que la précipitation qui prend place de plus en plus facilement, résiste plus à la température et est plus stable. Ceci s'explique probablement par le nombre de sites préférentiels de la germination (défauts ponctuels, dislocations formées sous la SR...) plus élevé en fonction de la vitesse de solidification et dont la concentration augmente d'autant, ainsi que par le mode particulier de croissance des grains [45, 46, 47].

Les résultats concernant la formation et la dissolution de toutes les phases intermédiaires sont rassemblés dans le tableau VIII.

Concernant les mesures de microdureté HV, nous avons suivi l'évolution de cette dernière en fonction de la vitesse de trempe (SR), du temps et de la température de recuit des deux alliages SR. En général, pour tous les cas étudiés, la microdureté Hv augmente avec la vitesse de trempe SR de l'alliage et peut atteindre des valeurs maximales (336 et 208 Kg/mm²) respectivement pour le cas des échantillons Al-20 %Cu et Al-5 %Cu élaborés à 42 m/s. Ces valeurs relativement élevées de la dureté sont probablement le résultat d'une microstructure plus fine (diminution de la taille des grains et en conséquence augmentation du nombre de ceux-ci) comme conséquence de vitesses de solidification élevées, et pouvant être aussi attribuées aux solutions solides sursaturées en Cu [40]. Ce qui conforterait donc l'explication de l'affinement des grains avec la vitesse de solidification suivant la règle: plus la vitesse est grande, plus les dimensions des grains sont plus petites. Ce changement de la microstructure des grains entre les

Etat	Pic exo I	Pic endo I	Pic exo II	Pic exo III	Pic endo III	Pic exo IV	Pic endo IV	Pic exo V	Pic endo V
Al-5% Brut	[43-53°C]	—	[95-131°C]	—	—	[208-375°C]	—	[436-464°C]	[477-487°C]
Al-20% Brut	[40-51°C]	[51-58°C]	[100-131°C]	—	—	[228-384°C]	—	[433-476°C]	[479-487°C]
Al-5% SR à 31.5 m/s	[59-104°C]	—	[152-184°C]	[225-289°C]	[345-364°C]	[293-334°C]	[374-415°C]	[398-474°C]	—
Al-20% SR à 31.5 m/s	[45-100°C]	—	[135-190°C]	[220-250°C]	[393-407°C]	[275-336°C]	[434-452°C]	[471-483°C]	—
Al-5% SR à 42 m/s	—	—	—	[261-290°C]	[337-358°C]	[293-328°C]	[434-449°C]	[448-461°C]	—
Al-20% SR à 42 m/s	—	—	[163-196°C]	[293-330°C]	[376-389°C]	[334-370°C]	[393-410°C]	[430-443°C]	—

Tableau VIII : Séquences de précipitation des phases en cours de chauffage obtenues par DSC (5 °C/min).

cas brut d'élaboration et SR a déjà été montré dans la littérature [38, 39, 45]. Ainsi, pour les mesures de microdureté d'un échantillon à 20 % de cuivre, nous avons noté que ces valeurs sont largement supérieures à celles obtenues dans l'alliage à 5 %Cu, ce qui confirme bien la durcissement de la matrice par addition de cuivre [11, 12], et qui peut être interprété comme une indication que la dureté est une fonction de la concentration totale du soluté confirmé aussi par la littérature [40].

Ainsi les microstructures ayant une fraction élevée de phases intermétalliques (y compris celles métastables apparaissant après la SR comme pour notre cas la phase σ) ont été rassemblées suivant une série des recherches [40, 42, 44] sur les alliages à base d'Aluminium qui atteint au moins deux fois celle de l'eutectique binaire correspondant, en utilisant le traitement de la solidification rapide. Comme pour notre étude, la phase métastable σ , clairement détectée par les analyses DSC et DRX, joue un rôle important dans l'augmentation de la dureté.

Les recuits des échantillons à 300 °C montrent, pour des temps de recuit inférieurs à 1 heure, que la dureté ne varie que très légèrement à cause de la formation, dans ce domaine de température, de la phase semi-cohérente θ' . Le maintien du temps jusqu'à 2 heures, augmente de manière appréciable la dureté, ce qui s'explique par la transformation d'une quantité de la phase θ' en phase incohérente θ .

Le prolongement jusqu'à 16 heures augmente davantage la dureté, ce qui résulterait de la formation d'une quantité importante des deux phases θ (incohérente) et σ et par l'effet des traitements thermiques, susceptibles de provoquer la diminution de la densité de différents défauts générés par la SR ou simplement leur annihilation, comme affirmé dans la littérature [33, 34, 40, 44]. La légère diminution de la microdureté après 24 heures de maintien à cette température s'expliquerait soit par le phénomène de coalescence des précipités soit par l'absence de la phase σ .

Lorsqu'on fait subir à l'alliage Al-20 %Cu SR à 31.5 m/s (figure 31a)) un recuit à 200 °C on constate une formation d'un pic exothermique dans l'intervalle de température [50-72°C] correspondant à formation de zones GP, et d'un autre pic exothermique de la phase σ entre [265-290°C] suivi de deux autres entre [293-433°C] et [440-470°C] associés aux phases θ' et θ respectivement. Sur la même figure, un recuit à 300 °C montre bien la présence des phases σ , θ' , et θ associés aux pics exothermiques respectifs suivants : [268-306°C], [308-343°C], [437-460°C]. Par contre un recuit effectué à 450 °C provoque lui, la disparition du pic correspondant à la formation de la phase σ et génère l'apparition de ceux de θ' et θ dans les deux intervalles de température respectifs: [258-365°C] et [437-464°C].

Sur la figure 31b), les deux courbes DSC obtenues pour des recuits à 300 °C et à 450 °C montrent une disparition totale de pics associés aux zones GP et à la phase θ' . Cependant pour la courbe DSC obtenue après un recuit à 300 °C, on note l'apparition de pics exothermiques des phases σ dans l'intervalle [292-336°C], θ' et θ elles dans les intervalles respectifs [346-401°C] et [433-445]. La courbe obtenue après recuit à 450 °C ne fait apparaître que les deux pics exothermiques de θ' et θ dans les intervalles respectifs de température [274-355°C] et [445-463].

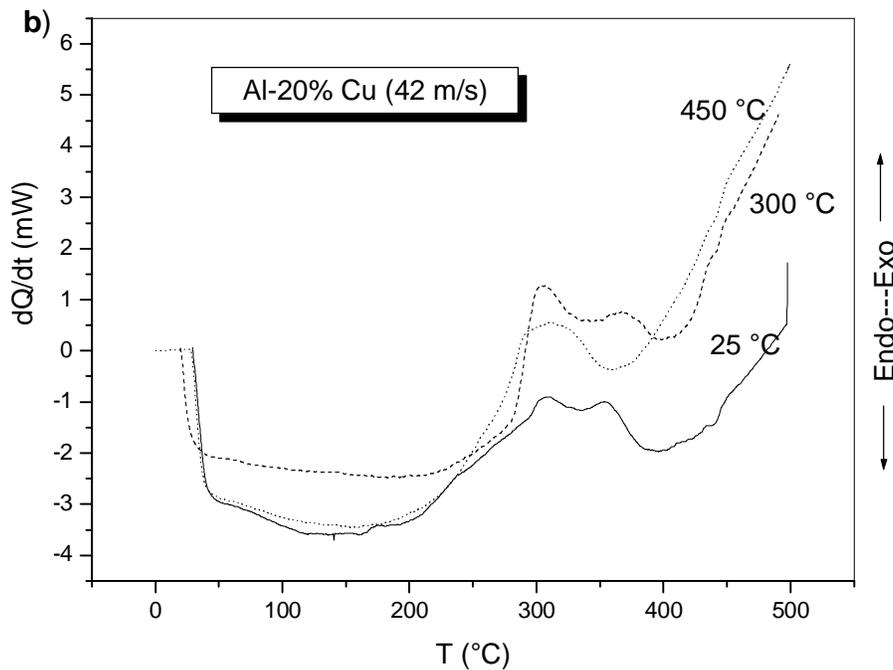
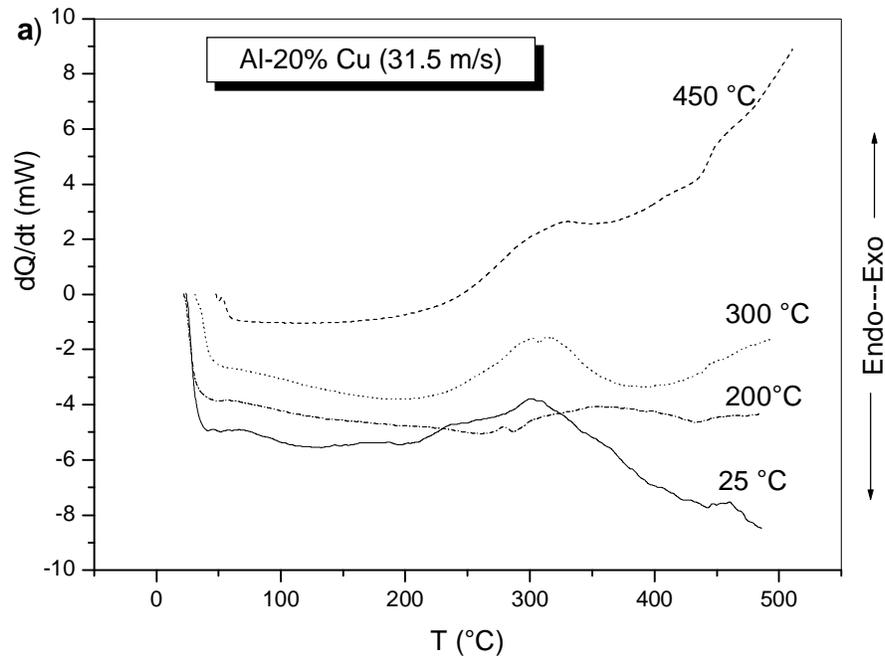


Fig. 31 : Courbes DSC obtenues en fonction des températures de recuit pendant 90 min., sur des alliages Al-20 %Cu trempés par la SR à : a) 31.5 m/s, b) 42 m/s.

Les mesures de microdureté faites sur les échantillons de l'alliage Al-20 %Cu élaboré à des vitesses de 42 et 31.5 m/s et recuits pendant 90 min (figure 27), montrent que la dureté n'augmente que légèrement entre 100 et 150 °C; ce qui est probablement dû à la présence d'une quantité de zones GP et d'une faible quantité de la phase σ .

L'augmentation la plus importante de la dureté et qui ne débute qu'à partir des échantillons recuits à 200 °C, évolue vers une valeur maximale pour des recuits à 350 °C. Ce comportement peut probablement s'expliquer par une augmentation de la quantité de la phase σ avec la température de recuit. La figure 31 confirme bien ces résultats, puisque nous remarquons que l'intervalle de pic de σ plus petit dans l'alliage Al-20 %Cu SR à 31.5 m/s et recuit à 200 °C pendant 90 min que celui observé, après les mêmes conditions de recuit, mais à 300 °C. Pour des températures de recuit supérieures à 350°C, la dureté diminue d'abord légèrement, que l'on peut expliquer par un phénomène de coalescence des précipités, et ensuite diminue de manière relativement brutale jusqu'à des recuits à 450 °C à cause probablement de la croissance des grains et de la disparition totale de la phase σ à ce stade. En effet, les analyses DSC de l'alliage recuit à 450 °C ne montrent aucune présence de la phase σ (phase métastable disparue aux températures élevées). Des constatations analogues peuvent être faites concernant les analyses des échantillons de l'alliage Al-5 %Cu: on note une légère augmentation de la dureté jusqu'à des échantillons recuits à 150 °C puis une augmentation relativement plus importante à partir des recuits à 200 °C et ensuite évolue jusqu'à un maximum vers des recuits à 350 °C. A partir des recuits à 400 °C, on note une diminution de la dureté avec la température de recuit jusqu'à 450°C. En conséquence, l'augmentation de H_V est probablement attribuée au durcissement structural s'expliquant par la formation simultanée des deux phases métastable et stable; au contraire la dissolution de la phase θ et l'absence de formation de la phase métastable, implique une diminution de la dureté et qui s'attribue au phénomène de croissance des grains. On peut donc conclure que la croissance des grains, plus accentuée dans les échantillons recuits à 450 °C pour un temps de vieillissement de 90 min, peut l'être davantage à température de recuit plus élevée. Il est enfin clair que tous ces résultats obtenus sur la microdureté H_V concordent bien avec ceux obtenus par l'analyse calorimétrique différentielle DSC.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la vitesse de solidification sur les caractéristiques morphologiques, structurales et mécaniques des rubans élaborés par la méthode de trempe sur roue. Nous avons pour cela élaboré deux alliages à base d'aluminium à teneur en cuivre de 5 % et 20 % Cu (en poids) en les solidifiant rapidement, en choisissant deux vitesses de trempe (à la périphérie de la roue): 31.5 m/s et 42 m/s, afin d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement et de la teneur en cuivre.

Les rubans élaborés par cette méthode, ont une épaisseur variant entre 30 et 60 μm , une largeur de 1.5 à 3 mm et ont une longueur moyenne variant entre quelques centimètres et pouvant atteindre jusqu'à 40 cm.

L'observation au MO dans la section des rubans montre l'existence de deux zones distinctes : celle en contact avec la roue d'épaisseur 5 à 20 μm , de micrographie plus fine, correspond probablement à des grains plus petits dans cette zone, l'autre qui s'étend sur le reste du ruban et qui correspond à des conditions de solidification moins rapide, de structure nettement plus grossière,. Les mesures de dureté Vickers correspondantes montrent par exemple pour le ruban Al-20 %Cu SR à 31.5 m/s, qu'elle diminue d'une zone à l'autre de 170 à 147 Kg/mm^2 respectivement.

Les analyses DRX effectuées sur les deux alliages élaborés montrent, pour les deux vitesses de solidifications (31.5 et 42 m/s) l'existence d'une nouvelle phase AlCu (σ) métastable et ceci en plus des deux phases α -Al et θ (Al_2Cu) prévues par le diagramme d'équilibre AlCu. Soulignons que l'intensité et le nombre de pics présents pour la phase θ sont nettement plus grands en fonction de la vitesse de trempe, signifiant clairement une augmentation de nombre de grains induite par la plus forte vitesse de solidification rapide qui se traduit inéluctablement par un affinement des grains. En outre, L'analyse du spectre DRX des échantillons solidifiés rapidement a montré un déplacement relativement élevé de raies α -Al vers les grandes valeurs de 2θ signifiant clairement une légère augmentation du paramètre du réseau avec la vitesse de trempe, qui s'explique par une solution solide de α davantage saturée en cuivre.

Les analyses complémentaires des courbes DSC des échantillons solidifiés rapidement à l'état bruts montrent outre la confirmation de la présence de la phase σ , la formation pendant le chauffage des phases métastables GP, θ'' et θ' . Ces zones GP ont tendance à disparaître en augmentant la vitesse de solidification (de 31 à 42 m/s). Un recuit des échantillons à 450 $^\circ\text{C}$ pendant 90 min entraîne la disparition totale des zones GP, θ'' et de la phase σ .

Concernant les mesures de dureté Hv, les résultats montrent une augmentation nette de celle-ci avec la vitesse de solidification. En outre, cette dureté augmente avec la température de recuit et atteint une valeur maximale (336 Kg/mm²) après un recuit de 300 °C pendant 16 h.

Il est clair que la solidification rapide par la méthode du "melt-spinning" améliore certaines propriétés pour le cas des alliages Al-Cu néanmoins pour ce domaine de composition et augmente donc leur potentiel d'application.

Il serait donc intéressant d'envisager des études sur l'effet des additions d'un troisième et même d'un quatrième élément pour améliorer davantage les caractéristiques de ces types d'alliages.

L'élaboration des alliages trempés rapidement nécessite aussi une amélioration permanente des conditions techniques d'élaboration afin d'obtenir notamment des échantillons plus réguliers en épaisseur, moins poreux et plus homogènes chimiquement, permettant en particulier de faciliter leur reproductibilité et la mise en œuvre de leur analyse.

Résumé

Ce travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des alliages à base d'aluminium (Al-5 %mass. Cu et Al-20 %mass. Cu) solidifiés rapidement par la méthode de melt-spinning (refroidissement sur une seule roue), suivant deux vitesses linéaires 31.5 et 42 m/s. On a recherché l'influence de la vitesse de solidification et de la teneur en cuivre de l'alliage sur la morphologie des rubans élaborés, les propriétés thermiques, structurales et mécaniques de ces alliages à base d'aluminium. Pour cela nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation : microscopie optique (MO), diffraction des rayons X (DRX), calorimétrie différentielle (DSC) et microdureté (HV).

Morphologiquement, les rubans présentent deux faces : une face brillante qui est en contact avec la roue et une face libre (très rugueuse). Les rubans obtenus ont une épaisseur qui varie entre 30 et 60 μm , une largeur variant entre 1.5 et 3 mm et une longueur continue allant parfois jusqu'à 40 cm. L'étude micrographique au niveau de la section des rubans montre une microstructure hétérogène sur l'épaisseur constituée d'une première zone plus fine formée au contact de la roue (entre 5 et 20 μm d'épaisseur), et d'une deuxième zone à microstructure progressivement de en plus grosse, qui s'étend sur le reste de l'épaisseur des rubans.

L'analyse DRX révèle la présence d'une nouvelle phase AlCu (σ) en plus de α -Al et de θ (Al_2Cu) et ceci pour tous les alliages étudiés. La quantité de cette phase σ semble augmenter simultanément avec la teneur en cuivre et la vitesse de solidification. Une analyse thermique complémentaire DSC confirme la présence de cette phase (σ) en plus des phases métastables GP, θ'' et θ' préalablement formées.

L'étude de la microdureté HV des deux alliages montre que celle-ci augmente de manière significative avec la vitesse de solidification et la teneur en cuivre. La dureté atteint un maximum de 336 pour l'alliage Al-20 %mass.Cu solidifié à 42 m/s après un recuit isotherme à 300 °C pendant 16 heures. Aux températures de recuit supérieures, la dureté diminue. Ceci peut être attribué à la fois au grossissement des grains et à la dissolution de la nouvelle phase métastable σ .

Mots clés: Solidification, Solidification rapide des alliages d'aluminium, alliages amorphes.

ملخص

هذا العمل المقدم هو لتحضير و دراسة سبائك الألمنيوم (ذات نسب النحاس الكتلية فيها 5 و 20% على التوالي) المبردة تبريدا سريعا انطلاقا من السائل بواسطة الطريقة "melt-spinning" (التبريد على عجلة واحدة) تبعا لسرعتين خطيتين للعجلة: 31.5م/ثا و 42م/ثا. و بحثنا عن تأثير سرعة التبريد و نسبة المذاب في السبيكة على شكل الأشرطة المحضرة ، خواصها الحرارية، البنيوية والميكانيكية لسبائك الألمنيوم. من اجل هذا فحصت الأشرطة المحصلة باستعمال تقنيات مختلفة كالمجهر الضوئي، حياد الأشعة X، الماسح المسعري التفاضلي و الصلادة.

شكليا، الأشرطة المحضرة تيبين وجهين، وجه ملامس للعجلة و جد لامع ووجه حر خشن. الأشرطة ذات سمك غير متجانس و متغير بين 30 و 60 كم و ذات العرض متغير بين 1.5 و 3 ملم و ذات الطول المستمر يصل حتى الى 40 سم. الملاحظة المجهرية الضوئية علي مستوي المقطع بينت بنية غير متجانسة خلال السمك المكون من منطقة اولي ذات حجم الحبيبات صغير محاذية للجانب الملامس للعجلة ذات السمك بين 5 و 20 كم و منطقة ثانية حرة تمتد على بقية السمك.

الدراسة باستعمال حياد الأشعة X بينت وجود طور جديد σ AICu (اضافة الي الطورين α_{Al} و θ Al_2Cu) في جميع السبائك المدروسة وكمية الطور σ تزداد بزيادة كمية النحاس المضافة وكذا مع سرعة التبريد. الدراسة بالمسعر الحراري التفاضلي أثبتت وجود هذا الطور الجديد غير المستقر (σ) اضافة الي الأطوار غير المستقرة المحتمل تشكلها GP، θ و θ' .

دراسة الصلادة بينت أن هذه الأخيرة تزداد بشكل معتبر بزيادة سرعة التبريد وكمية النحاس. الصلادة تصل الي قيمة عظمي 336 في السبائك ذات نسبة النحاس الكتلية 20 % مبردة بسرعة 42 م/ثا بعد تلييد الأشرطة مدة 16 سا عند درجة حرارة ثابتة 300°م. عند درجات الحرارة المرتفعة للتلييد، الصلادة تنخفض وهذا راجع الي كبر الحبيبات و تحلل الطور الجديد σ .

الكلمات الدالة: التبريد، التبريد السريع لسبائك الألمنيوم، السبائك الابلورية.

Abstract

This present work consists in the elaboration and characterization of aluminium-based alloys (Al-5 %mass.Cu and Al-20 %mass.Cu), rapidly solidified by melt-spinning method (cooling on a single wheel). They prepared by using two linear speeds (for the wheel): 31.5 and 42m/s. We established the influence of the rate of solidification and the alloy copper content on the morphology of the ribbons, thermal, structural, and mechanical properties of aluminium-base alloys. For that, we use differents techniques of a carcterization optical microscopy (MO), X-ray diffraction (DRX), diffential scanning calorimetry (DSC) and microhardness (HV).

Morphologically, the ribbons present two differents faces : the bright face which was in contact with the wheel and a free face cuhiclus very rough. The ribbons have a thickness which varies between 30 and 60 μ m, between 1.5 and 3 mm of width, and a continuous length up to 40cm. The micrographic study at the section of ribbons showed an hétérogeneous microstructure through the thickness, and it was composed in a finer zone which formed in direct contact with the single wheel (5 to 20 μ m thick), and a second zone, in a structure gradually bigger, which extends over the rest of the ribbons thickness.

DRX analysis showed the presence of a new phase AlCu (σ) in addition of α -Al and θ (Al₂Cu) phases for the studied alloys. The quantity of the σ phase decrease in the same time with the alloy copper content and the rate of solidification.

A scanning calorimetry (DSC) complementary analysis confirm the presence of this phase in addition of GP, θ'' and θ' metastable phases can be formed.

Microhardness (HV) study of the tow alloys show that it increase, in a significant manner, whith the rate of solidification and the alloy copper content. The microhardness reached the maximum of 336 for Al-20 %mass. Cu alloy which rapidly solidified at 42 m/s after annealing samples at 300 °C for 16 hours. At higher annealing temperatures, the hardness decreases.and this can attribute to the grain growth and to dissolved new metastable phase (σ).

Key words: Solidification, Rapid solidification of aluminium alloys, The amorphous alloys