

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE 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

**Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX**

Option : Métallurgie

**Intitulé**

*Etude de la formation des zones de Guinier-Preston dans l'alliage Al-12%mass. Mg après précipitation des phases b' et b*

*Par*

*Laouici Nourelhouda*

*Soutenu le: 28 /05 / 2007*

**Devant le jury:**

**Président:** R. BENZAHA

Prof. Université Mentouri-Constantine

**Rapporteur:** D. HAMANA

Prof. Université Mentouri-Constantine

**Examineurs :** M. BOUCHEAR

Prof. Université Mentouri-Constantine

A. BOUBERTAKH

M. C. Université Mentouri-Constantine



## *Dédicace*

*Aux êtres les plus chers :*

*mon père, ma mère, mon*

*marie, mes frères,*

*ma sœur, et tous ceux*

*qui me sont chères*

# Remerciements

*Tout d'abord je remercie Dieu tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin.*

*Mes remerciements très particuliers s'adressent à mon directeur de thèse monsieur D. HAMANA, Professeur à l'Université Mentouri et Directeur du Laboratoire de Transformations de Phases, pour avoir accepté, malgré ses charges pédagogiques et administratives, de me proposer ce sujet et m'orienter pour réaliser cet modeste travail.*

*Je remercie particulièrement monsieur R. BENSAHA Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Je tiens à remercier monsieur M. BOUCHEAR Professeur à l'Université Mentouri de Constantine et monsieur A. BOUBERTAKH Maître de Conférence à l'Université Mentouri de Constantine pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Je prie monsieur L. HADJADJ d'accepter l'expression de mes sincères remerciements pour les remarques qu'il a bien voulu me faire au moment de la rédaction de ce mémoire.*

*Je n'oublie pas de remercier monsieur A. Saouchi pour son aide concernant les problèmes informatiques.*

*Je remercie sincèrement tous mes collègues du Laboratoire de Transformations de Phases A. Azizi, L. Amiour L. Boumaza, F. Hanini, A. Hayoune L. Chetibi, S. Mammeri, S. Mahmoudi, qui ont créé autour de moi une ambiance familiale.*

*Je remercie évidemment toutes mes amies qui m'ont encouragée à poursuivre mes études.*

*Enfin je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b><i>Chapitre I : phénomène de pré-précipitation</i></b>	
<b>1- Introduction.....</b>	<b>4</b>
<b>2-Cinétique de changement de phase .....</b>	<b>4</b>
<b>2- 1. Phénomène de germination .....</b>	<b>4</b>
<b>2- 2. La croissance des précipités .....</b>	<b>5</b>
<b>2- 3. La coalescence des précipités .....</b>	<b>6</b>
<b>3- Définition des zones GP.....</b>	<b>6</b>
<b>4- La cinétique de la formation des zones GP .....</b>	<b>10</b>
<b>5- Influence des paramètres de trempe sur la cinétique de formation des zones GP.....</b>	<b>11</b>
<b>6- Influence des lacunes sur la formation des zones GP .....</b>	<b>12</b>
<b><i>Chapitre II : la précipitation dans l'alliage Al-Mg</i></b>	
<b>1-Introduction .....</b>	<b>14</b>
<b>2-Diagramme d'équilibre du système Al-Mg .....</b>	<b>14</b>
<b>3-Propriétés générales de l'Aluminium et du Magnésium.....</b>	<b>16</b>
<b>3- 1. L'Aluminium .....</b>	<b>16</b>
<b>3- 2. Le Magnésium .....</b>	<b>16</b>
<b>4- précipitation dans les alliages du système Al-Mg .....</b>	<b>17</b>
<b>5-Séquence de précipitation .....</b>	<b>17</b>
<b>5- 1. Les zones GP<sub>I</sub>/GP<sub>II</sub>(β'') .....</b>	<b>18</b>
<b>5- 2. précipitation de la phase intermédiaire β' .....</b>	<b>19</b>
<b>5- 3. Précipitation de la phase d'équilibre β .....</b>	<b>19</b>

6- Durcissement structural .....	20
----------------------------------	----

***Chapitre III : Matériaux étudiés et Méthodes expérimentales utilisées***

1- L'alliage utilisé.....	25
2-Traitement thermique.....	25
3- Forme de l'échantillon .....	26
4-Méthodes expérimentales :.....	26
4- 1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	26
4- 2 dilatométrie .....	28
4- 3. Microscopie optique .....	29
4- 4. Mesure de microdureté .....	30
4- 5. Diffraction des rayons X .....	32

***Chapitre IV : Résultats expérimentaux et interprétations***

Résultats de l'analyse dilatométrique.....	34
Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle.....	48
Résultats des mesures de microdureté.....	62
Étude microstructurale.....	65
Résultats de la diffraction des rayons X.....	69
Discussion et interprétation des résultats.....	75
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>77</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>79</b>

# *Introduction Générale*

La métallurgie se propose d'établir des relations quantitatives entre les propriétés macroscopiques des métaux et leur structure à différentes échelles accessibles par diverses méthodes expérimentales telles que la microscopie optique, la diffraction des rayons X, la dilatométrie ...

Pour étudier les transformations de phases on utilise le diagramme d'équilibre qui permet de suivre l'évolution de systèmes de composition donnée en fonction de la température dans des conditions d'équilibre.

L'aluminium et ses alliages ont une grande importance dans l'industrie. Ils occupent la deuxième place dans la construction de différentes pièces après le fer grâce à leurs propriétés générales bien connues: faible masse volumique, bonne usinabilité en usinage économique, bonne résistance à la corrosion, bonne résistivité électrique et thermique,...

Le durcissement de l'aluminium est obtenu par l'ajout d'éléments qui modifient plus ou moins sa microstructure soit en entrant en solution solide de substitution (cas du magnésium), soit en formant des précipités hors solutions solides (cas du manganèse), soit en permettant le durcissement structural. Ce dernier phénomène extrêmement important, est le processus par excellence qui permet d'obtenir une résistance mécanique élevée. Ce durcissement structural s'explique par la décomposition en plusieurs étapes de la solution solide sursaturée quand les atomes de l'élément d'addition forment de très fins précipités, plus ou moins cohérents avec la matrice d'aluminium. Un important durcissement est observé par exemple dans les alliages du système Al-Mg mûris à l'ambiante à cause de la formation des zones de Guinier-Preston (G.P) [1,2]; apparemment ce durcissement se produit même à plus basse température, et car ces zones peuvent se former au cours de la trempe [3].

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

D'habitude les zones de Guinier-Preston se forment dans les alliages de certains systèmes d'aluminium tel que Al-Cu, Al-Zn et Al-Mg après trempe et mûrissement à la température ambiante. Le regroupement des atomes de soluté est alors assuré par la présence des lacunes hors d'équilibre dont la concentration augmente avec la vitesse de refroidissement.

Dans un précédent mémoire de magister [4] les résultats obtenus sur se même alliage Al-12% mass.Mg homogénéisé, trempé à l'eau et mûri à  $-12^{\circ}\text{C}$  et  $+24^{\circ}\text{C}$ , ont montré que ces zones se forment après un maintien d'une année et plus. La présence de ces zones a été mise en évidence par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et par analyse dilatométrique différentielle. Un deuxième cycle de chauffage réalisé juste après le premier avec le même vitesse ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) montre que ces zones n'existent plus, ce qui est normal car la concentration en lacunes hors d'équilibre est presque nulle (la vitesse de refroidissement utilisée ( $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) étant assez lente, elles ont le temps de s'éliminer dans les différents puits). Cependant, dans un précédent travail [5] et dans le cadre de la préparation d'une thèse de doctorat, Hamana et al ont montré qu'après un nouveau maintien de ces échantillons pendant une année à  $-12^{\circ}\text{C}$  et 2 mois à  $+24^{\circ}\text{C}$ , juste après les deux essais calorimétriques et dilatométriques, les zones GP réapparaissent. Par ailleurs ils ont pu mettre en évidence la formation de ces zones non seulement après une première précipitation mais même après une première précipitation [6], Ils ont alors conclu que ces zones se forment apparemment sans la présence des lacunes hors d'équilibre.

Dans le cadre de ce mémoire nous allons essayer de vérifier et confirmer ces résultats, en suivant la formation des zones GP au cours du mûrissement à basses températures d'échantillons ayant déjà subi la précipitation par formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$ . Pour cela on va effectuer des vieillissements à plus haute température pour former les phases semi cohérentes  $\beta'$  et incohérentes  $\beta$ , réaliser des essais dilatométriques et calorimétriques et maintenir ensuite les échantillons à la température ambiante pour voir si les zones de Guinier-Preston vont encore réapparaître.

En utilisant différentes méthodes expérimentales telles que l'analyse calorimétrique différentielle, l'analyse dilatométrique différentielle, la diffraction des rayons X, les mesures de microdureté et l'observation au microscope optique, on peut aisément vérifier les résultats attendus.

Le présent mémoire est composé de quatre chapitres, d'une introduction où on expose et on justifie le choix de ce thème de recherche et d'une conclusion où on résume l'essentiel des résultats obtenus.

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur la précipitation où l'on donne une définition des zones GP et leur influence sur les propriétés mécaniques ainsi que les différents travaux déjà réalisés dans ce domaine. Dans le deuxième chapitre on présente les différentes étapes de la précipitation dans les alliages Al-Mg et une définition du phénomène de durcissement par précipitation. Le troisième chapitre est une présentation de l'alliage étudié et les différentes méthodes expérimentales utilisées. Les résultats expérimentaux sont discutés et interprétés dans le dernier chapitre.

On terminera ce mémoire par une liste des références bibliographiques citées.

# *Chapitre I*

## *Phénomènes de pré précipitation*

### **1- Introduction**

Les changements les plus importants des propriétés mécaniques, lors de la précipitation des alliages à durcissement structural, se produisent sans que des effets microstructuraux puissent être observés par le microscopie optique ; ces changements de propriétés résultent de l'apparition de domaines riches en atomes de soluté appelés zones de Guinier-Preston (GP) [1, 2]. Ces zones qui se forment dans les alliages binaires à base d'aluminium sont maintenant bien connues, tant du point de vue thermodynamique que cristallographique grâce aux très nombreux travaux qui leur ont été consacrés ; ce sont de petits domaines cohérents dont la concentration bien définie en atomes de soluté, est plus grande que celle de la matrice et qui provoquent des distorsions plus au moins importantes du réseau cristallin [7]. La concentration dans les zones GP est définie par une lacune de miscibilité métastable. L'existence d'une telle lacune fut mise en évidence pour la première fois par Gérold [8] dans le système Al-Zn par diffusion centrale des rayons X.

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

- 1- la proximité des numéros atomiques de l'aluminium et du magnésium qui entraîne une très faible différence de densité électronique entre zone et matrice,
- 2- la limite supérieure de leur domaine d'existence pour les concentrations de l'ordre de 10% Mg qui est voisine de la température ambiante [9].

## 2- Cinétique des changements des phases

### 2- 1. Phénomène de germination

Le début de la précipitation est encore imparfaitement compris, car le mouvement du joint de grain est en relation étroite avec la naissance des premiers germes des précipités sur le joint même. La germination s'opère de préférence sur les hétérogénéités de la phase mère qui abaissent l'enthalpie libre de formation du germe en réduisant soit l'énergie superficielle, et /ou l'énergie de déformation. Ces imperfections peuvent être les joints de grains, les surfaces de polygonisation, les dislocations isolées, les défauts d'empilement et les défauts ponctuels, ainsi que leurs amas [10]. Dans le cas d'un joint de grain l'enthalpie libre de formation est donnée par l'expression:

$$\Delta G_j = \Delta G_m (2-3\cos\theta + \cos 3\theta) \dots\dots\dots (1)$$

Ou  $\Delta G_m$  : l'enthalpie libre de la matrice

$\theta$  : l'angle d'équilibre des tensions

Une étude basée sur l'égalité des vitesses des atomes qui traversent le joint de grain dans les deux sens, montre que seule la courbure du joint de grain intervient. D'autre part, la probabilité pour qu'un assemblage d'atomes atteigne une certaine taille dépend presque entièrement du nombre d'atomes et très peu de la forme de l'amas. Nous pouvons donc considérer qu'un amas non sphérique constitue un germe dans le joint de grain s'il crée une certaine courbure. Si cet embryon correspond au rayon critique, la partie courbe de sa surface aurait autant de chances de grossir que de diminuer [11].

### 2- 2. La croissance des précipités

Après la formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction d'atomes ou de 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 a une composition différente de celle de la phase mère [12]. La vitesse de croissance dépend alors de la vitesse à laquelle les atomes sont apportés vers ou éloignés de l'interface par diffusion (croissance commandée par la diffusion dans la phase mère), et de la vitesse à laquelle ils traversent l'interface (croissance commandée par la traversée de l'interface).

## 2- 3. La coalescence des précipités

A la fin de la croissance les proportions de phases dans un alliage polyphasé tendent vers les rapports prévus par le diagramme d'équilibre; on observe simultanément que les gros précipités continuent à croître aux dépens des plus petits qui finissent par disparaître. Ce phénomène est expliqué comme suit : au voisinage des particules plus dispersées (plus fines), la concentration des atomes de soluté est plus grande, alors que dans les volumes adhérent aux particules grosses, cette concentration est faible; la différence de concentration fait 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 base, de la particule grosse à la particule fine. Une telle distribution des composants de diffusion fait que près des gros cristaux de la seconde phase la solution solide  $\alpha$  devient sursaturée, ce qui conduit à leur croissance. Par contre, au voisinage des particules plus dispersées, la solution solide devient non saturée et les particules se dissolvent, c'est le phénomène de coalescence.

## 3- Définition des zones GP

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

L'étude par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission montre que la cause de ce durcissement est la formation d'un grand nombre de petits « clusters » (rassemblement d'atomes) ; ces « clusters » sont complètement cohérents et se forment sur la structure CFC de la matrice. Ces clusters sont appelés zones de Guinier [1] et Preston [2]. Les zones GP se forment donc rapidement et même durant la trempe dans certains alliages, ensuite elles vont croître et coalescer avec le temps au dessus de

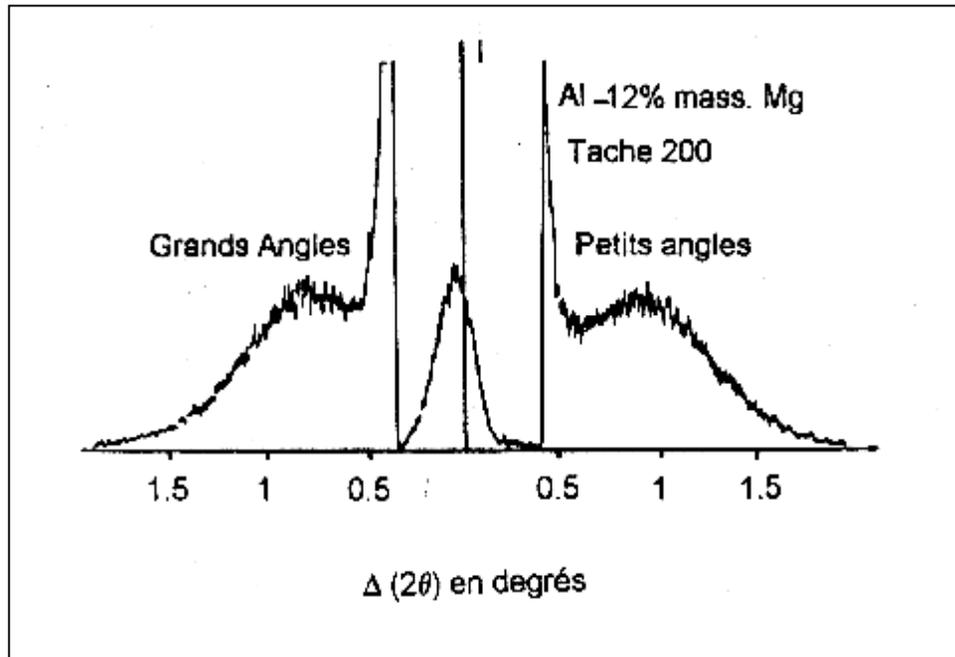
la température ambiante. Ces clusters ont 1  $\mu\text{m}$  de diamètre et une distance de 2  $\mu\text{m}$ , ce qui donne  $10^{11}$  particules/ $\text{cm}^3$  ou bien  $10^7$  particules/ $\text{cm}^2$ , c'est à peu près la densité des dislocations correspondant à un simple vieillissement. Avec l'augmentation du temps de vieillissement, les petits clusters se dissolvent et les atomes de soluté participent à la formation de grands clusters, ce qui diminue le nombre total des zones et augmente leur diamètre moyen; leur composition moyenne et leur volume total restent constants et la composition en atomes de soluté est indépendante de la composition de l'alliage, ce qui indique qu'elles sont moins stables que les phases indiquées par le diagramme d'équilibre [13].

Les zones GP ont été découvertes pour la première fois en 1938 dans les alliages Al-Cu [14]; elles sont de petits rassemblements d'atomes minoritaires qui se forment durant les premières étapes de durcissement de certains alliages. Elles sont en forme de disque d'épaisseur monoatomique dans les alliages Al-Cu. Mérica en 1932 [15] a remarqué qu'il y'a changement appréciable de la dureté de certains alliages lors d'une trempe suivie d'un vieillissement, alors que les précipités ne sont pas encore visibles. Il a expliqué ce phénomène en supposant que quelques atomes identiques se rassemblent dans la solution solide mais il a remarqué cependant que la diffusion nécessaire à leur formation était opposée au gradient de concentration, ce qui, à l'époque, était surprenant. Cette idée a été confirmée par Guinier [1] et Preston [2] en 1938 ; ils ont étudié la diffraction des rayons X au voisinage des tâches de Bragg et ils ont remarqué une asymétrie dans la diffusion générale qui vient de l'interférence entre la diffusion due aux défauts de structure et celle due à une distorsion du réseau associée à ces défauts. Darken [16], Becker [17] et Dehlinger [18] justifièrent cette diffusion « ascendante » et montrèrent que le coefficient de diffusion peut être négatif dans certaines régions des diagrammes de phase ; les frontières de telles régions peuvent être déduites à partir du concept de stabilité de Gibbs [19] qui définit la limite de la région instable par le lieu des points tels que

points tels que  $\left( \frac{\partial^2 F}{\partial C^2} \right)_{T,P} = 0$ ,  $F$  représentant l'énergie libre molaire de la solution solide de

composition  $C$  ; cette limite est appelée la courbe spinodale. En 1971 à l'aide de la diffusion des rayons X aux grands angles, Dauger [20] a étudié la répartition de l'intensité des rayons X aux grands angles de part et d'autres de la tâche de Bragg pour un alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé une heure à 450 °C, trempé à l'eau glacée puis vieilli deux mois à la température ambiante. Cette étude a permis à la même équipe de

chercheurs de proposer un modèle de zones GP de forme isotrope ayant une structure interne ordonnée et une concentration voisine de 25 % en atomes de magnésium, dans une matrice appauvrie contenant plus de 8 % en atomes de magnésium [21] (Fig. 1) ; ce modèle a été confirmé tout de suite après par des mesures de diffusion centrale de neutrons [22].



**Fig. 1 :** Répartition de l'intensité diffusée au voisinage du nœud (200) par un alliage Al-12% Mg vieilli à 20°C [21]

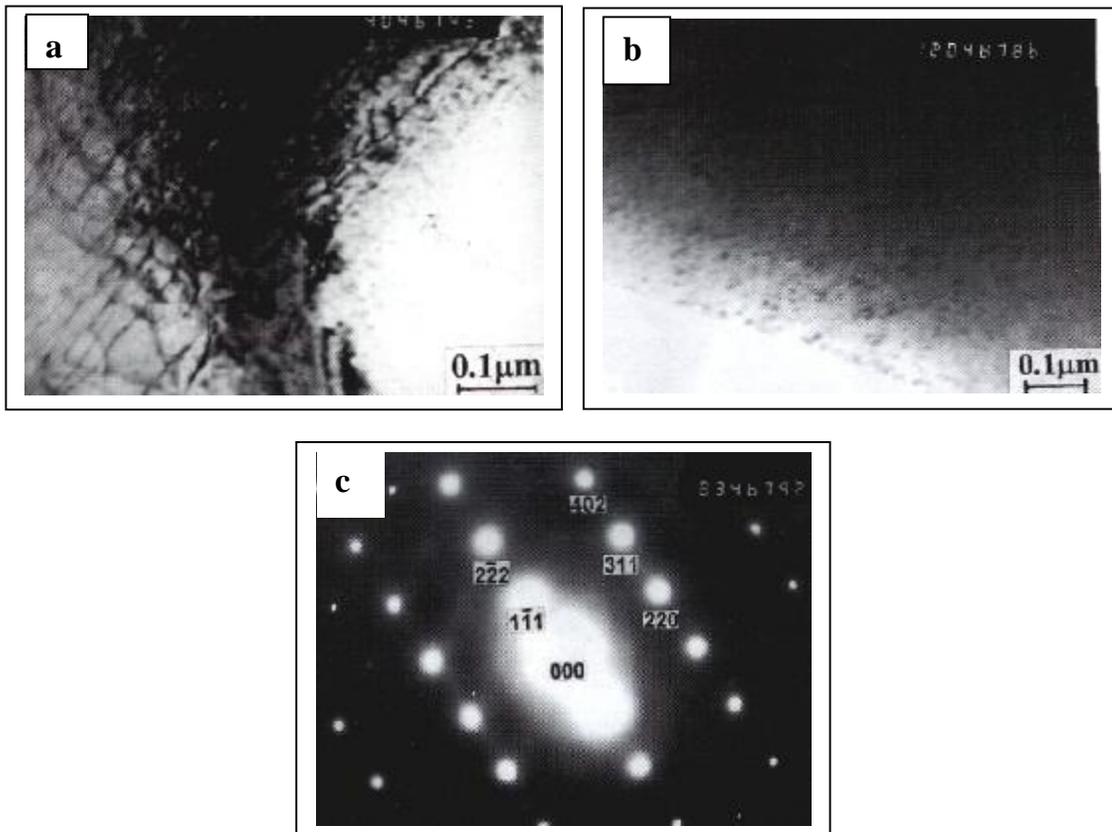
Sous certaines conditions favorables, les zones GP peuvent être observées par microscopie électronique à transmission [22]. Boucheur et al. [24] a montré que la faible diffraction des zones GP dans les alliages Al-8 % mass. Mg ne permet pas d'obtenir une diffraction électronique de ces zones mais l'observation du contraste est probablement due à la contrainte de cohérence. La diffraction électronique de l'axe de zone a  $[\bar{1}12]_{Al}$  qui correspond à la figure 2a est donnée dans la figure 2c et le réseau de diffraction montre des tâches dues seulement à la matrice d'aluminium, ce qui confirme que les zones GP ont la même structure que la matrice d'aluminium.

La taille exacte et la forme des zones GP dépendent de l'alliage dans lequel elles se forment et de l'histoire thermique et mécanique de l'échantillon ; leur forme peut parfois être déduite par des études détaillées [25, 26]. Les zones GP sphériques se forment

souvent quand les tailles des atomes du solvant et du soluté sont presque égales (cas des systèmes Al-Ag, Al-Zn). S'il y'a une grande différence entre les tailles des atomes comme dans le système Al-Cu, les zones GP apparaissent généralement sous forme de disques dont les plans sont parallèles à un certain plan du réseau et forment donc de petites régions dans l'ordre du réseau.

Ce sont essentiellement des régions distordues du réseau de la matrice et non des particules discrètes d'une nouvelle phase ayant un réseau différent. C'est pour cela qu'elles sont complètement cohérentes avec la matrice.

Suite à leur mise en évidence, les zones GP dans les alliages Al-Mg ont été étudiées par différentes techniques. Des mesures de résistivité effectuées sur des alliages Al-10 % mass. Mg homogénéisés et trempés dans l'eau glacée puis vieillis aux températures de vieillissement allant de 0 à 100 °C, ont montré une augmentation de la résistivité pour les températures de vieillissement allant de 0 à 20 °C [27, 28]. Des zones GP sphériques de 80 à 100 Å de diamètre ont été observées par microscopie électronique à transmission (MET) dans les échantillons vieillis à ces mêmes températures [29]. Des résultats obtenus par diffraction des neutrons aux petits angles dans les alliages Al-11.5 % mass. Mg montrent que la distance moyenne entre les zones diminue avec l'augmentation de la température de vieillissement ; elle est égale à 56, 130 et 200 Å pour les températures de vieillissement égales à 0, 25 et 40 °C respectivement [30]. Une analyse quantitative des échanges de chaleur mis en jeu lors de la dissolution des zones GP dans les alliages Al-Mg vieillis à l'ambiante pour différentes durées a pu être réalisée par DSC par Van Rooyen et al. [31].



**Fig. 2 :** La micrographie d'un échantillon Al-8% Mg vieilli 12 ans à la température ambiante [24]:

- (a) Réseau de dislocations et zones GP.
- (b) Le contraste de contrainte de la cohérence.
- (c) Le réseau de diffraction électronique

#### 4- Cinétique de formation des zones GP

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

Un modèle pour le mécanisme de formation et de croissance des zones GP sphériques basé sur la diffusion du complexe soluté – lacune vers les zones a été proposé [32]. Sous certaines conditions physiques favorables, quand le complexe atteint l'interface zones–matrice, la lacune libère le soluté et se dirige vers la matrice pour y heurter d'autres atomes de soluté et donner naissance à de nouveaux complexes. La cinétique de

formation de ces zones est déduite à partir de la variation de la résistivité électrique en fonction du temps de maintien ; trois stades apparaissent sur la courbe :

- 1- une période d'incubation qui correspond à la réaction durant laquelle apparemment rien ne se passe,
- 2- une augmentation rapide de  $\rho$  qui a été expliquée comme étant la formation des clusters de soluté juste après trempe par la décomposition spinodale [33] et qui est stimulée par la grande concentration des lacunes figées après trempe ; cette partie de la réaction qui correspond à la formation des « clusters » étant appelée réaction rapide,
- 3- avec le prolongement du temps de maintien, la sursaturation en atomes de soluté et en lacunes diminue et la résistivité continue son augmentation lentement , cette étape correspond au grossissement des zones assuré par la diffusion des atomes de soluté et la coalescence des clusters qui sont thermodynamiquement plus stables. Ce dernier stade de transformation est appelé la réaction lente qui est assurée par des lacunes fournies par l'un ou l'autre des deux mécanismes ou les deux en même temps : soit elles sont piégées par les zones GP ensuite libérées lentement, soit une certaine concentration de ces lacunes persiste en équilibre avec les boucles de dislocation ou autres configurations possibles de condensation des lacunes [34].

## **5- Influence des paramètres de trempe sur la cinétique de formation des zones GP**

Le but de la trempe, lors d'un traitement avant le vieillissement de l'alliage, est de maintenir l'état monophasé et provoquer un état sursaturé en élément(s) d'addition(s) (l'état hors d'équilibre) ; cependant, parallèlement à cette sursaturation en soluté(s), on provoque par la trempe une autre sursaturation, celle en lacunes ; cette sursaturation dépend fortement des paramètres de la trempe dont les plus importants sont  $T_h$  (la température à laquelle sont produites les lacunes, c'est à dire la température d'homogénéisation),  $T_f$  (la température finale de la trempe, c'est à dire la température du milieu trempant), et la vitesse de la trempe (qui dépend surtout du milieu de trempe). Ainsi, plus  $T_h$  est élevée, plus importante sera la proportion des lacunes produites et plus grande sera la sursaturation après trempe ; de même plus basse est  $T_f$ , plus faible sera la mobilité des lacunes à la fin de la trempe et moindre sera leur élimination dans différents puits ; enfin, plus élevée est la vitesse de trempe plus grande sera la concentration des

lacunes retenues, car en refroidissant le matériau, la concentration d'équilibre diminue et les lacunes en surplus tentent de disparaître. Pour freiner ce retour à l'équilibre il faut réduire la mobilité de ces lacunes le plus rapidement possible en descendant en température le plus vite possible ; ce qui est confirmé par Boudierba [35] qui utilisa la dilatométrie pour étudier l'effet des différentes vitesses de trempe sur la précipitation de l'alliage Al-12 % mass. Mg. Il remarqua qu'après trempe dans l'azote liquide, une importante expansion apparaît sur la courbe dilatométrique, ce qui témoigne de la formation (au cours de la trempe) et de la dissolution (au cours de l'essai dilatométrique) d'une grande quantité de zones GP.

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

Lorsque on fait subir une trempe à un métal qui était porté à une température élevée, on arrive à garder pratiquement la concentration en lacunes que celle d'avant la trempe. Bien évidemment, cette concentration est loin de celle correspondant à l'équilibre, ce qui nous amène à dire qu'on a une sursaturation en lacunes. Par la suite, cette sursaturation va influencer la cinétique de décomposition des alliages sursaturés.

Le rôle de la sursaturation en lacunes, lors du vieillissement ultérieur de l'alliage, peut être subdivisé en deux groupes :

- elle accélère le phénomène de diffusion des atomes de soluté lors de la précipitation,
- elle stimule la germination hétérogène des précipités.

Le 1<sup>er</sup> facteur ne joue pas un grand rôle lors de la croissance des précipités, parce que cette croissance a lieu à des températures assez élevées où la durée de vie des lacunes en sursaturation est trop courte par rapport à la durée que prend la croissance. Le 2<sup>ème</sup> facteur n'entre pas en jeu dans la formation des zones GP qui semblent ne pas nécessiter des défauts de structure pour voir le jour.

L'excès de lacunes, sans égard à leurs modes de création, stimule la migration des atomes de solutés en substitution.

Les zones GP apparaissent en général à des températures inférieures à  $T_M/2$ ,  $T_M$  étant la température du solidus de l'alliage.

La diffusion des atomes de soluté due aux lacunes de l'équilibre thermique à ces températures est très lente ; d'un autre côté la formation des zones GP nécessite une grande vitesse de diffusion des atomes de soluté au vu des grandes vitesses avec lesquelles elles apparaissent. En réalité, le seul moyen pour permettre aux atomes de

soluté de diffuser avec une vitesse aussi élevée à des températures aussi basses, serait de les mettre en présence d'une grande concentration de lacunes ; une condition qui sera, en fait, assurée par les lacunes en sursaturation qui ont été figées lors de la trempe. En effet, le coefficient de diffusion d'un atome de soluté peut s'écrire en première approximation de la façon suivante :

$$D_i = A \exp\left(\frac{-E_F}{KT}\right) \cdot B_i \exp\left(\frac{-E_B}{KT}\right) \cdot C_i \exp\left(\frac{E_{M_i}}{KT}\right) \dots\dots\dots(2)$$

Le 1<sup>er</sup> facteur représente la concentration des lacunes sans considérer l'effet des atomes de soluté, le 2<sup>ème</sup> terme représente le rapport entre la concentration des lacunes autour d'un atome de soluté et la concentration des lacunes dans la matrice, E<sub>B</sub> étant l'énergie de liaison entre un atome de soluté et une lacune.

Le produit des deux premiers termes représente en réalité la concentration moyenne de lacunes autour d'un atome de soluté. Le 3<sup>ème</sup> terme représente la mobilité apparente de la paire (atome de soluté-lacune). Quand on est en présence d'un excès de lacunes, le 1<sup>er</sup> terme est remplacé par la concentration de ces lacunes C<sub>v</sub> qui est indépendante de la diffusion ou de la température de vieillissement, c'est à dire :

$$D_i = C_v B_i C_i \exp\left(\frac{-E_B + E_{M_i}}{KT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

Cette partie de la transformation qui prend plus de temps est appelée réaction lente « slow réaction ».

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

- 1- une concentration en excès des lacunes persiste en équilibre avec les boucles de dislocation ou avec les autres formes de regroupement de lacunes,
- 2- les lacunes sont piégées par les zones GP, ensuite elles sont libérées lentement.

# Chapitre II

## *Le phénomène de précipitation et de pré précipitation dans les alliages du système Al -Mg*

### 1- Introduction

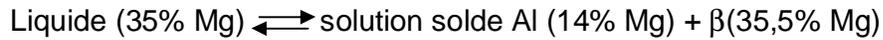
La nécessité de réduire au minimum l'énergie d'activation de la germination, lorsque la précipitation s'opère aux basses températures, conduit dans certains systèmes à un processus de précipitation en plusieurs stades qui peuvent se succéder parfois dans le temps, mais plus souvent dans l'échelle des températures ; chacun de ces stades peut correspondre à la formation d'une phase précipitée d'un type particulier, caractérisée par une structure cristallographique et par un mode d'épitaxie spécifiques.

Le système Al-Mg, illustre bien la diversité des mécanismes de précipitation conduisant à des étapes différentes suivant la température ou la durée du revenu. On remarquera que la tendance à assurer l'évolution du système vers un état plus stable sans toutefois mettre en jeu une énergie interfaciale élevée entre le précipité et la matrice, conduit à l'apparition des phases métastables dont les structures différentes de celle du constituant normal de précipitation, se prêtent vraisemblablement mieux à l'établissement d'interfaces cristallographiques cohérentes.

### 2- Diagramme d'équilibre du système Al-Mg

Quel que soit le type d'alliage, la solubilité de l'élément B dans le métal A va dépendre de la température ; les diagrammes d'équilibre ont pour objet de définir, en fonction de cette dernière, l'état physique liquide, solide ou solide + liquide de l'alliage dans des conditions où la cinétique de transformation est suffisamment lente pour qu'à chaque instant soit réalisé l'équilibre thermodynamique. Ces diagrammes ne donnent donc pas d'informations directes sur les transformations de phase susceptibles d'intervenir lors d'une variation rapide de la température ; c'est le cas de la trempe des alliages du système Al-Mg qui donne naissance à des solutions solides de substitution métastables sursaturées en atomes de soluté qui évoluent par formation d'amas riches en magnésium, appelés zones de Guinier et Preston.

Le diagramme d'équilibre du système Al-Mg (Fig. 3) présente pour le coté riche en atomes d'aluminium, un domaine de solubilité limitée à 17 % mass en Mg à 450 °C [36]. Aux extrémités de ce diagramme existent deux domaines monophasés l'un de magnésium dans l'aluminium ayant la structure de l'aluminium et l'autre d'aluminium dans le magnésium ayant la structure du magnésium. Pour les températures 450 °C et 437°C respectivement, il existe deux paliers eutectiques correspondant à l'équilibre :



et

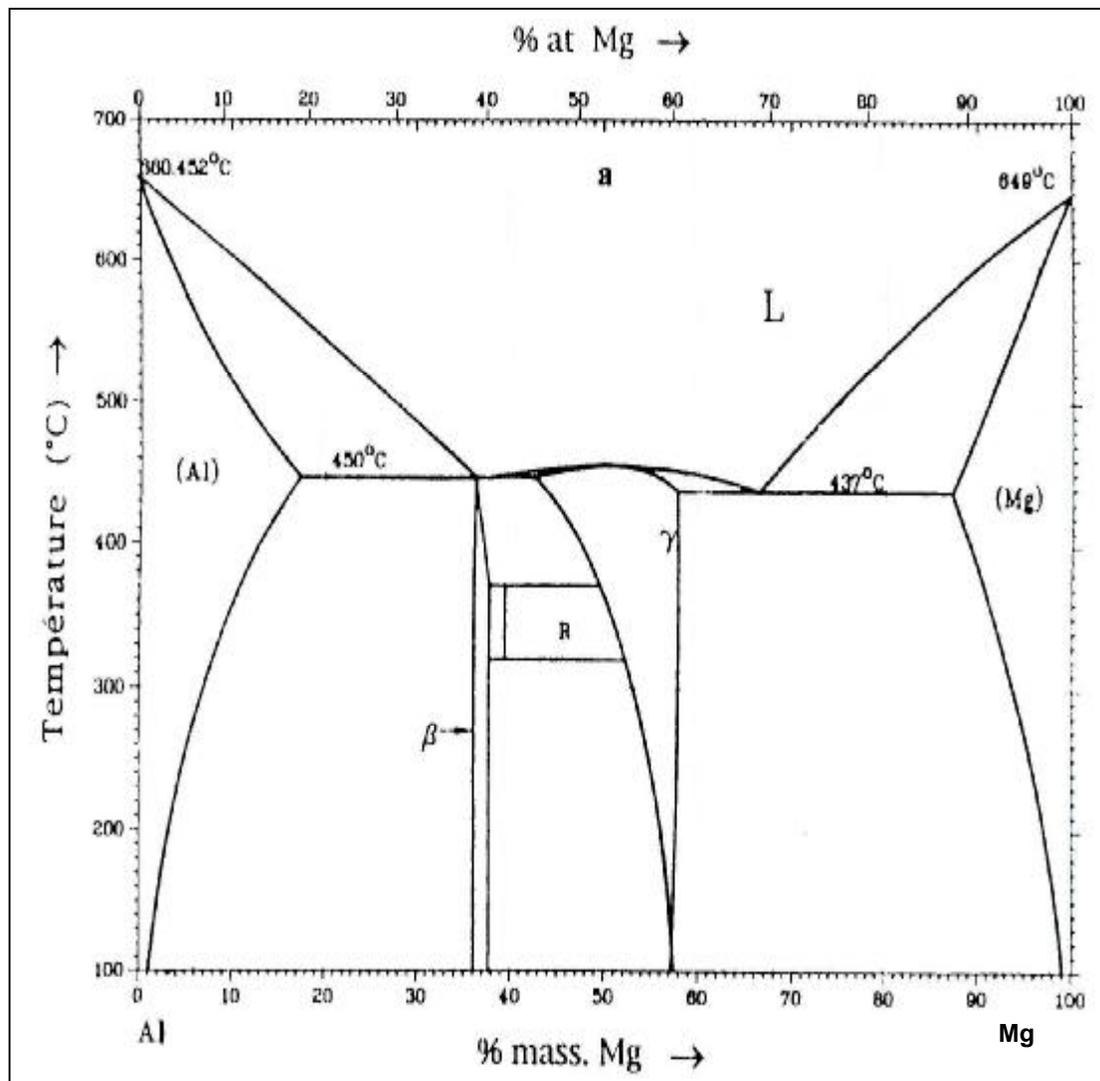
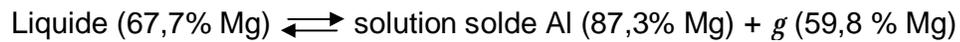


Fig. 3: Diagramme d'équilibre du système Al-Mg [37].

### 3- Propriétés générales de l'Aluminium et du Magnésium

#### 3-1. L'aluminium

L'aluminium est un élément du 3<sup>ème</sup> groupe de classification de Mendéléiev, dont le nombre atomique est 13, la masse atomique 26,98 et la température de fusion 660 °C. L'aluminium possède un réseau cubique à faces centrées à équidistance  $a=4,0412 \text{ \AA}$ , et sa caractéristique la plus importante est la faible densité ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ) avec une conductibilité électrique élevée ( $2,6548 \text{ ohm.mm}^2/\text{m}$ ) [38].

L'aluminium pur est un métal blanc argenté, très léger (3 fois plus léger que l'acier) et extrêmement réactif. Au contact de l'air, il se couvre rapidement d'une couche résistante et transparente d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2 \text{O}_3$ ) qui le protège de la corrosion. C'est pourquoi les matériaux en aluminium ne ternissent pas et résistent naturellement à l'air et à l'eau. De nombreuses pierres précieuses, comme le rubis le saphir, sont essentiellement constituées d'oxyde d'aluminium. C'est également un excellent conducteur d'électricité et de chaleur [39].

Par ailleurs, l'aluminium présente deux propriétés remarquables, une inertie chimique et une excellente stabilité métallurgique, qui font de lui un matériau idéal pour la conservation et la protection des produits alimentaires. Et pour finir, l'aluminium est 100% recyclable. C'est pourquoi c'est l'un des métaux les plus utilisés dans le monde.

#### 3-2. Le Magnésium

Le magnésium est un métal alcalo-terreux du 2<sup>ème</sup> groupe de classification de Mendéléiev ; son numéro atomique est 12, sa masse atomique 24,312 et son intérêt particulier est sa faible densité ( $1,74 \text{ g/cm}^3$ ). Son réseau cristallin est hexagonal ( $a=3,203 \text{ \AA}$ ,  $c=5,2002 \text{ \AA}$ ,  $c/a=1,62354$ ). La conductibilité thermique du magnésium est sensiblement plus faible que celle de l'aluminium ( $0,3 \text{ cal/cm.s } ^\circ\text{C}$ ) ; il fond vers  $650^\circ\text{C}$  [38]. Il existe uniquement combiné à d'autres éléments, en particulier dans les minéraux tels que la magnésite, ainsi que dans de nombreux silicates formant des roches et dans l'eau de mer. On le trouve également sous forme de sels tels que le chlorure de magnésium.

Le magnésium est un solide blanc, il est malléable et ductile lorsqu'il est chauffé. À l'exception du béryllium, c'est le métal le plus léger à rester stable dans des conditions ordinaires. Il n'est pas attaqué ni par l'oxygène ni par l'eau [39].

#### 4- Précipitation dans les alliages du système Al-Mg

Le comportement au vieillissement des alliages binaires Al-Mg a été étudié par plusieurs chercheurs en utilisant différentes techniques expérimentales.

Dans le domaine à deux phases pour le coté riche en atomes d'aluminium la solution solide est en équilibre avec le précipité  $\beta$  ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ). Quand la solution de concentration en aluminium inférieure à 17% poids en Mg est maintenue dans le domaine monophasé  $\alpha$  puis trempée, la solution solide devient sursaturée et se décompose ; pour des températures voisines de 150 °C on assiste à l'apparition du précipité intermédiaire  $\beta'$  semi cohérent suivi du précipité d'équilibre  $\beta$  incohérent [40]. Pour les températures plus élevées  $\beta$  apparaît directement et les propriétés mécaniques et physiques évoluent notablement. Par contre pour les températures de vieillissement voisines de l'ambiante, l'évolution des alliages Al-Mg a longtemps passé pour inexistante. Comme la « proximité » des numéros atomiques des deux éléments fait que l'étude de ces alliages par les techniques classiques de rayons X ne soit pas possible [41], il y a eu très peu de travaux sur la pré précipitation. La présence des zones GP suggérée par les mesures de résistivité ne fut mise en évidence qu'en 1971 par Dauger [21] à l'aide de la diffusion des rayons X aux grands angles ; ces résultats ont été confirmés par diffusion centrale des neutrons et par microscopie électronique du fait que les zones GP soient ordonnées [4].

#### 5- Séquence de précipitation

La séquence de précipitation dans les alliages Al-Mg est la suivante [42,43]



Avec :

$\alpha$  : la solution solide sursaturée.

GP : les zones de Guinier-Preston

$\beta''$  et  $\beta'$  : sont des phases de transition métastables

$\beta$  : est la phase d'équilibre.

## 5- 1. Zones de Guinier et Preston (GP) et $\beta''$

Il est bien confirmé que les changements des propriétés mécaniques dans les alliages Al-Mg, aux premiers stades de vieillissement, sont dus à la formation des zones GP qui se forment dans les alliages binaires sous forme de petits domaines enrichis en atomes de soluté. Elles provoquent souvent des distorsions dans le réseau cristallin de la matrice.

On qualifie la formation des zones GP de pré précipitation au lieu de précipitation à cause du fait que les rassemblements d'atomes que représente les zones GP, n'ont pas une structure cristalline avec une périodicité à trois dimensions bien définie, ce qui n'est pas le cas de la phase  $\beta''$  qui en est une bien déterminée. Elles sont cohérentes avec la matrice, ce qui les favorisent lors de la germination avec une interface totalement cohérente à faible énergie ; cependant, du fait que les atomes de magnésium aient un rayon plus élevé que celui des atomes d'aluminium, ce rassemblement provoquera un effet de taille positif; ce qui va créer des distorsions dans le réseau soit pour accommoder la différence de volume, soit pour garder la cohérence des zones avec la matrice. Ces distorsions restent la cause principale du durcissement provoqué par les zones GP ; un durcissement qui vient se superposer à celui dû à la solution solide, car il entrave le mouvement des dislocations en les soumettant à un champ de contrainte supplémentaire.

La forme que peuvent prendre les zones GP, dépend fortement de l'ampleur de la déformation nécessaire pour garder la cohérence et pour occuper un volume qui est le plus souvent plus grand (effet de taille négatif) ou plus petit (effet de taille positif). Elles ont une forme de plaquettes fines allongées suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  de la matrice et ayant une épaisseur de un ou deux plans atomiques [44].

La croissance ultérieure par le vieillissement prolongé, transforme les zones GP en particules sphériques  $\beta''$  cohérentes de composition  $\text{Al}_3\text{Mg}$  avec un diamètre de 8 à 10 nm ayant une structure ordonnée du type  $L_{12}$  dans laquelle les atomes d'aluminium et de magnésium sont alternativement alignés dans une périodicité tridimensionnelle le long des directions  $\langle 100 \rangle$  [45, 46].

Certains auteurs pensent même que les zones GP peuvent se former au cours de la trempe [27] ce qui contredit d'autres [47,48] qui affirment qu'elles ne peuvent se former que lors du vieillissement naturel ultérieur.

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

Une élévation de la température du recuit aux environs de 100 °C [40] conduit à la dissolution des zones GP et des particules  $\beta''$  permettant ainsi la formation de la phase intermédiaire également métastable  $\beta'$  qui se forme par germination et croissance sur les hétérogénéités structurales surtout sur celles qui résultent de la condensation de lacunes figées après trempe.

Elle apparaît au microscope optique sous forme de lamelles perpendiculaires suivant deux orientations bien définies parallèles aux rangées  $\langle 110 \rangle$  ou  $\langle 120 \rangle$  avec des plans d'accolement  $\{100\}$  de la matrice [49], comparable à la structure de Widmanstätten. Elle possède une structure hexagonale de paramètre  $a=1.002$  nm et  $c=1.636$  nm et une composition  $Al_3Mg_2$  proche de celle de l'équilibre [44]. La stabilité de la phase  $\beta'$  reste mal déterminée ; certains auteurs la situent entre 100 et 200 °C [43], alors que d'autres [50] ont mentionné son existence entre 250 et 300 °C et l'ont décrite comme étant de haute stabilité thermique.

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

Selon le diagramme d'équilibre, le refroidissement suffisamment lent des alliages du système Al Mg permet d'obtenir la phase d'équilibre dite  $\beta$  [51]. Cependant, elle peut aussi apparaître directement lors de vieillissements après trempe pour des températures supérieures à 250 °C, sans passer par les autres phases intermédiaires. En effet la germination de la phase  $\beta$  s'opère de préférence, et en premier lieu, sur les hétérogénéités de structure, en l'occurrence les joints de grains, ce qui provoque une dégradation des propriétés de l'alliage vis-à-vis de la corrosion surtout lorsque les précipités ont le temps de former un film continu le long du joint.

La phase d'équilibre  $\beta$  est une phase incohérente avec la matrice et cristallise suivant une structure cubique à faces centrées (CFC) de paramètre  $a=2.824$  nm et de composition  $Al_3Mg_2$  avec des relations cristallographiques bien établies [52].

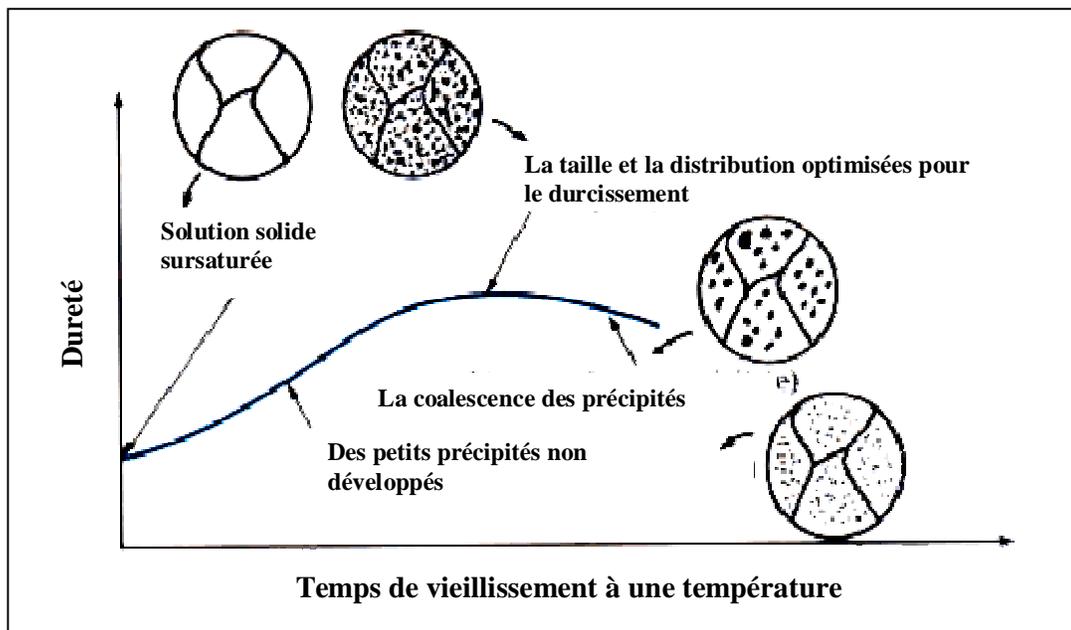
$$(001)_{Al} // (001)_{\beta} \text{ et } \langle 110 \rangle_{\beta} // \langle 100 \rangle_{Al}.$$

## 6- Durcissement structural

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

La vitesse de précipitation est naturellement très faible, mais elle augmente avec la température et comme elle varie selon la composition chimique, on distingue les alliages qui durcissent à froid, c'est à dire à la température ambiante pendant plusieurs jours et ceux qui durcissent à chaud, c'est à dire à des température de 120 °C. Le durcissement structural par revenu est défini comme étant l'augmentation de la dureté après trempé avec le prolongement du temps de vieillissement ; ce phénomène ne peut être observé que si la solubilité des atomes de soluté dans le solvant augmente avec la température ; ce caractère est attaché surtout aux alliages d'aluminium où l'intérêt pratique réside dans le fait d'avoir un matériau léger et doté de hautes propriétés mécaniques surtout la dureté.

L'évolution des propriétés mécaniques des alliages d'aluminium est pratiquement toujours conditionnée par les mêmes étapes dans le durcissement de la structure. Ces trois états successifs sont l'état sous-vieilli, bien vieilli et sur-vieilli. Cette séquence provoque une augmentation puis une diminution des caractéristiques de résistance et les propriétés de ductilité varient en sens inverse.



**Fig. 4:** Evolution schématique de la dureté et de la résistance mécanique d'un alliage à durcissement structural pendant le vieillissement [53].

Le durcissement structural peut être réalisé par un traitement thermique effectué en trois étapes (Fig. 4):

- Ø chauffage à une température suffisamment élevée  $T_1$  comprise entre 450 et 550 °C suivant les alliages pour mettre les éléments d'addition en solution solide,
- Ø refroidissement rapide ou trempe pour maintenir la solution solide sursaturée à la température ambiante,
- Ø le durcissement de l'alliage peut être obtenu par simple maturation à la température ambiante ou par revenu c'est à dire chauffage à une température  $T_2$  comprise entre 100 et 250 °C selon les alliages.

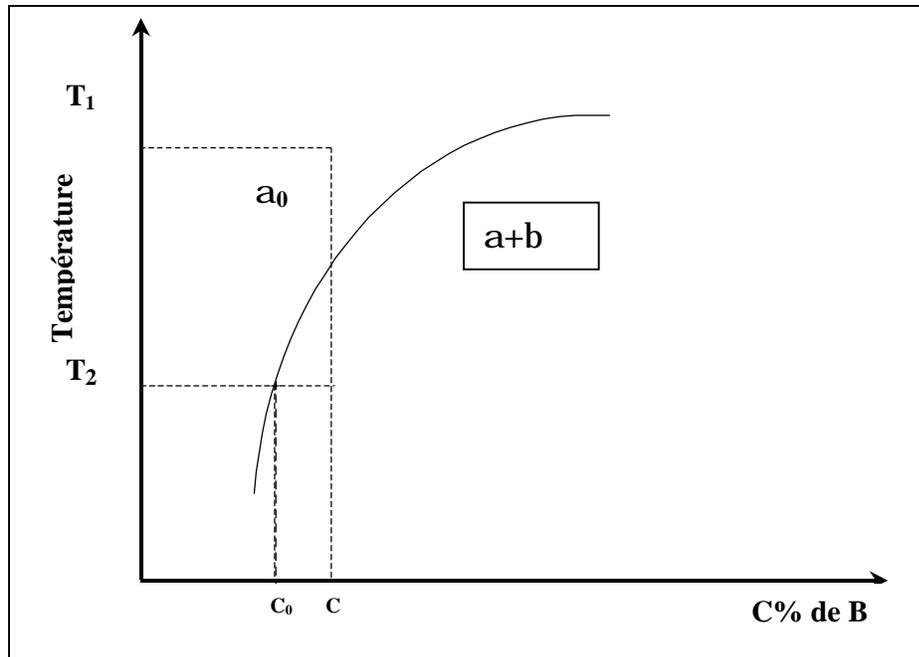


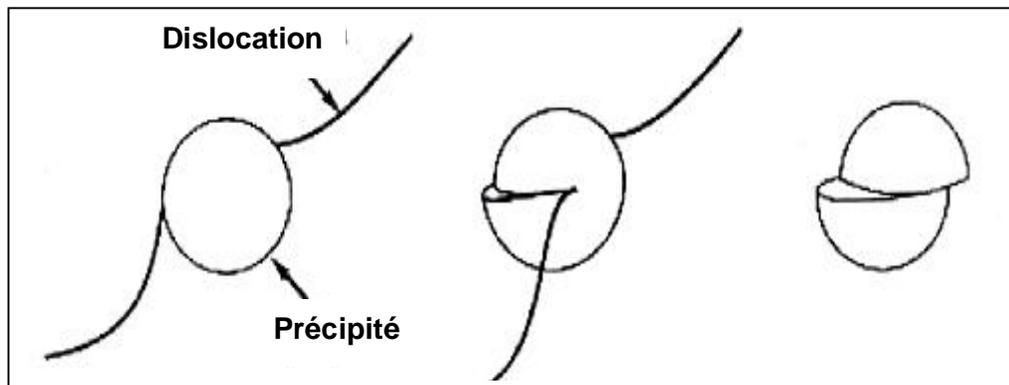
Fig. 5 : Courbe de solubilité d'un métal B dans un métal A.

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

Les déformations autour des zones GP<sub>1</sub> et GP<sub>2</sub> qui assurent leur cohérence avec la matrice, génèrent des contraintes qui empêchent le mouvement des dislocations. La formation de ces zones ne correspond généralement pas au maximum de durcissement de l'alliage ; en effet, l'évolution des propriétés mécaniques avec la durée du revenu à une température modérée est relativement complexe et dépend des phases métastables présentes dans l'alliage.

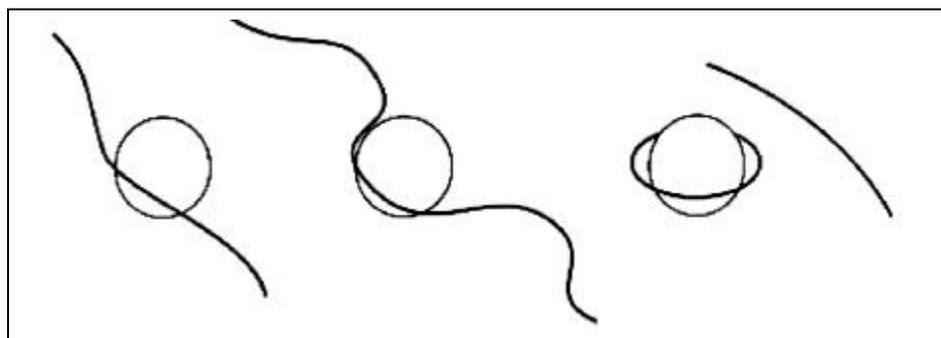
La phase d'équilibre offre généralement peu d'intérêt du point de vue des propriétés mécaniques (particules grossières et très dispersées). Les précipités s'opposent directement au passage des dislocations mais leur efficacité est limitée; d'une part les dislocations peuvent les cisailer d'autre part, elles peuvent les contourner. La résistance au cisaillement dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels la résistance au cisaillement

du précipité lui même. En fait la contrainte de cisaillement augmente avec la durée de vieillissement car la distance entre précipités diminue ; au contraire le contournement est plus facile quand les précipités sont distants les uns des autres. Pour franchir un réseau d'obstacles, une ligne de dislocation peut donc rester quasiment rectiligne (cas des obstacles faibles) en cisillant les précipités qu'elle rencontre (Fig. 6) ou se développer entre les précipités individuels (cas des obstacles durs).



**Fig. 6 :** Schéma représentant le cisaillement d'un précipité par une dislocation et la création de deux nouvelles interfaces.

Si la contrainte de dislocations n'est pas suffisante pour cisiller l'obstacle, la dislocation prend alors une configuration semi circulaire instable et progresse en se recombinant derrière l'obstacle et en laissant une boucle de dislocation autour de celui-ci (Fig. 7) [54].



**Fig. 7 :** le mécanisme de contournement d'Orowan.

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

# Chapitre III

## Matériaux étudiés et méthodes expérimentales

### 1- L'alliage utilisé

Dans ce travail on utilise un seul d'alliage, Al-12 % mass. Mg, où la précipitation est toujours continue. L'alliage a été élaboré par fusion convontionnelle à partir des éléments très purs Al à 99,999 % et Mg à 99,98 %. Sa composition initiale en éléments d'addition est donnée dans le tableau suivant :

Eléments d'alliage	Al	Mg	Cu	Si	Fe	Mn
Concentrations en masse	87,90	11,95	0,03	0,07	0,04	0,01

### 2- Traitements thermiques

Pour provoquer le phénomène de précipitation de la solution solide sursaturée, les alliages ont été portés à 430 °C pendant 17h afin de dissoudre tout le magnésium dans la matrice d'aluminium, ensuite trempés rapidement dans l'eau puis vieillis pendant 2h et 4h à 150°C, 1h et 15min à 250°C pour provoquer la formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$  respectivement.

Dans le but de faire des observations microscopiques, les échantillons sont polis mécaniquement par papiers abrasifs (du numéro 220 au numéro 1200), puis à la pâte diamantée de granulométrie 9 et 3  $\mu\text{m}$ , et nettoyés chaque fois par l'eau distillée ; les surfaces ont été ensuite attaquées chimiquement par un réactif d'attaque de Keller qui contient :

-CH <sub>3</sub> OH 95% :	50 ml.
-Acide Chlorhydrique :	50 ml.
-Acide nitrique :	50 ml.
-HF 40% :	1 ml.

### **3- Forme des échantillons**

1. Pour les essais dilatométriques, les échantillons sont cylindriques ( $25 \times 5 \text{ mm}^2$ ) ou parallélépipédiques ( $25 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ).
2. Pour les essais calorimétriques (DSC), ils sont cylindriques ( $5 \times 2 \text{ mm}^2$ ) et de masse 200 mg environ.

### **4- Méthodes expérimentale**

#### **4- 1. Analyse calorimétrique différentielle**

Tout matériau solide ou liquide subit des transformations qui absorbent ou libèrent de l'énergie lorsqu'il est soumis à un cycle thermique. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet de suivre les évolutions structurales de tels matériaux [55].

Initialement, seule une différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon et la référence inerte peut être mesurée; l'évolution technologique a permis actuellement que l'on transforme ce ( $\Delta T$ ) en une différence de flux thermique entre l'échantillon et la référence. L'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permettent de suivre les évolutions des matériaux dans le temps, dans des conditions thermiques prédéfinies et sous atmosphère contrôlée. Les deux méthodes mesurent ou restituent des grandeurs différentes :

- Ø une différence de température (ATD) entre l'échantillon et une substance inerte (référence),
- Ø des flux thermiques (DSC).

Dans le premier type d'appareil, on mesure un déséquilibre thermique instantané : différence de température entre l'échantillon et la référence, alors que dans le deuxième cas, on mesure un déséquilibre électrique : différence de puissance électrique fournie pour maintenir la même température entre la référence et l'échantillon.

La DSC permet la détection de très faibles chaleurs de réaction et présente ainsi une sensibilité plus forte que celle caractérisant les appareils du type ATD, c'est pour cela qu'on l'utilise dans ce travail.

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

Le 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.

$$\Delta C_p = F(T) \dots\dots\dots(1)$$

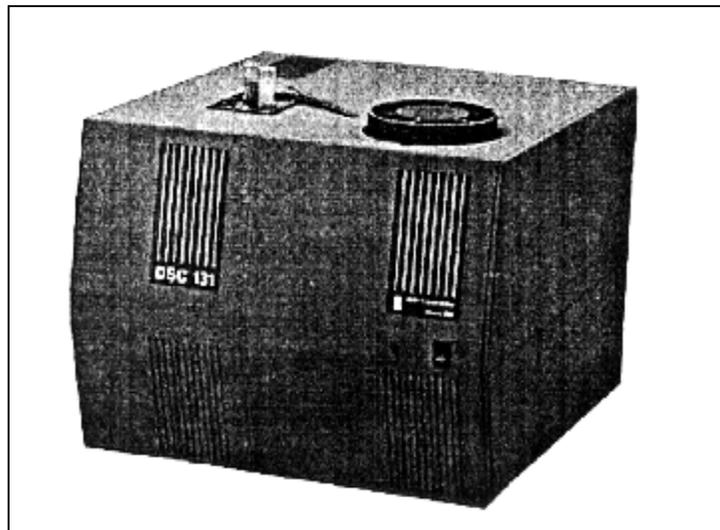
Soit

$$\Delta H = \int C_p dT \dots\dots\dots (2)$$

Dans notre étude nous avons donc utilisé un analyseur SETARAM DSC 131 (Fig. 9) équipé d'un processeur, d'une cellule de mesure et d'un traceur.

Le traitement thermique réalisé dans la DSC consiste en un chauffage avec une vitesse égale à 5 °C/mn de la température ambiante jusqu'à 430 °C, un maintien à cette dernière température pendant 5 minute puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante avec une vitesse égale à 2 °C/mn dans le cas du premier cycle et 1 °C/mn dans le cas du deuxième cycle. Les vitesses de refroidissement sont plus faibles pour éviter une trempe relative de l'échantillon et permettre ainsi un retour vers la concentration d'équilibre des lacunes.

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



**Fig. 8: SETARAM DSC 131**

## **4- 2. Dilatométrie**

On a utilisé cet appareil pour caractériser le comportement thermique des matériaux, non seulement sur leur dilatabilité mais aussi en ce qui concerne les diverses évolutions structurales dont ils peuvent être le siège.

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

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

Les essais dilatométriques ont été réalisés à l'aide d'un dilatomètre différentiel ADAMEL LHOMARGY de type DI24 (Fig. 9).

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

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

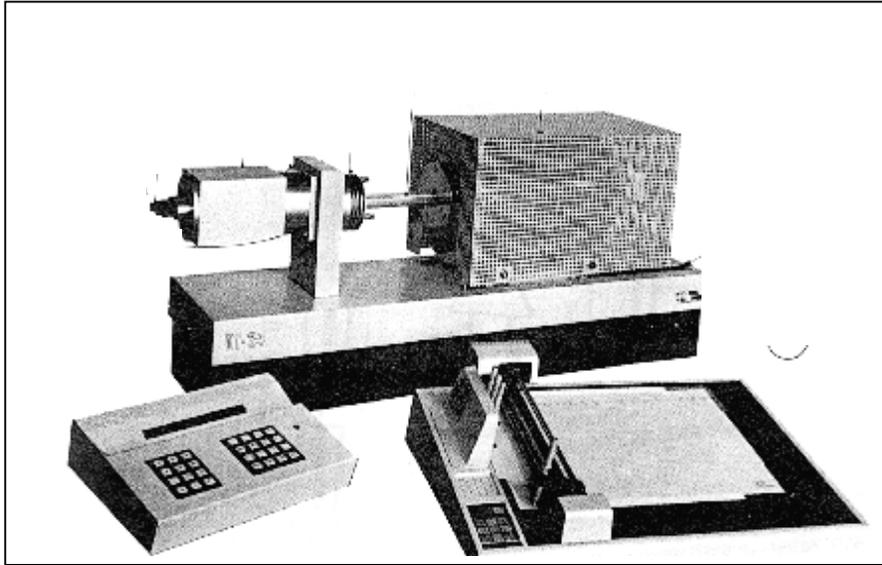


Fig. 9 : Dilatomètre différentiel ADAMEL LHOMARGY de type DI24.

### 4- 3. Microscopie optique

Parmi les appareils qui augmentent le pouvoir séparateur de l'œil, on peut citer le microscope optique ; la distance minimale entre deux points qui peuvent être vus séparément par ce microscope est donnée par la formule :

$$Y = \frac{0.61\lambda}{n \sin u} \dots\dots\dots (3)$$

Où:

- $\lambda$  : La longueur d'onde du rayonnement utilisé,
- $n$  : L'indice de réfraction du milieu environnant,
- $u$  : le demi angle d'ouverture de l'optique.

Le pouvoir séparateur du microscope optique atteint moins de 0,5  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire 2000 distances interatomiques, ce qui permet l'observation par réflexion d'une surface métallique parfaitement plane, obtenue par polissage mécanique ou électrolytique. On colore différemment les phases apparaissant dans le métal ou l'alliage par une attaque métallographique sélective.

Les évolutions microstructurales des alliages ayant subi des traitements thermiques isothermes ont été suivies à l'aide d'un microscope métallographique à

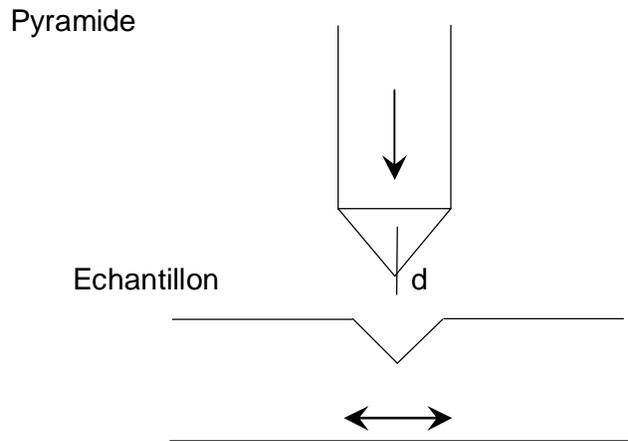
grand champ Olympus BX51M (Fig. 10), par appréciation métallographique de la taille de grains, de la quantité de précipités formés et de leurs formes ; pour cette étude les échantillons traités ont subi un polissage mécanique et ont été ensuite attaqués chimiquement par le réactif de Keller.



**Fig. 10** : Microscope optique de type Olympus BX51M.

#### **4- 4. Mesures de Microdureté**

La dureté d'un matériau est la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un corps plus dur que lui. L'essai de microdureté consiste à imprimer dans l'échantillon une tête en forme de pyramide droite à base carrée, d'angle au sommet de  $136^\circ$ , sous une charge  $P$  pendant un temps donné. On mesure ensuite la diagonale de l'empreinte laissée sur la surface après enlèvement de la charge (Fig. 11).



**Fig. 11 : Essai de dureté Vickers [56]**

La dureté Vickers est donnée par la formule :

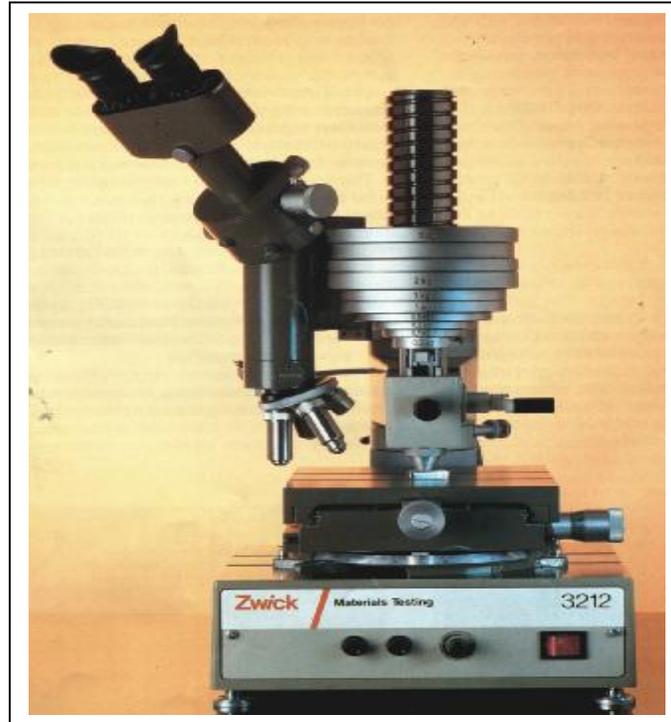
$$Hv=1,85 F/d^2$$

Avec F : charge d'essai en kilogramme force à  $\pm 1\%$

$$d= (d_1+d_2)/2 \text{ (en mm) ..... (4)}$$

Le pénétrateur de type Vickers est utilisé pour les essais de dureté et les essais de microdureté. Les essais de dureté correspondent à des charges comprises entre 5 et 100 kilogrammes force et les essais de microdureté correspondent à des charges inférieures à 1000 g et relatent la dureté sur des domaines microscopiques. Nous avons utilisé une charge de 300 grammes force ; les microduretés  $Hv_{0,3}$  nous permettent de définir la dureté des constituants de la microstructure en présence.

L'appareil utilisé de marque **ZWICK** (Fig. 12) est équipé d'un microscope optique pour permettre de positionner l'empreinte sur la phase désirée et connecté à un ordinateur permettant l'acquisition automatique des valeurs de la microdureté  $H_V$ .

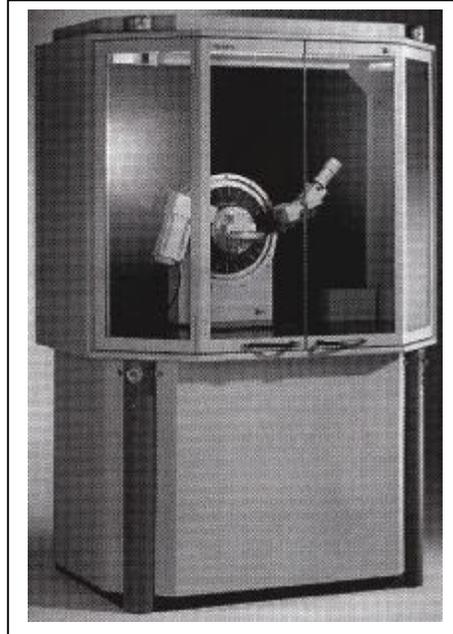


**Fig. 12 :** Microduromètre semi automatique du type ZWICK à pénétration Vickers

#### **4- 5. La diffraction des Rayons (DRX) :**

Elle permet d'avoir des informations relatives aux propriétés physico-chimiques d'une substance cristalline et d'étudier les solutions solides. On a utilisé un diffractomètre à poudre automatisé Siemens D8 Avance (Fig. 13) avec un tube céramique de cuivre et un monochromateur ( $I = 20 \text{ mA}$  et  $V = 40 \text{ KV}$ ). Le balayage a été fait pas par pas, entre  $10$  et  $120^\circ$ .

**Fig. 13** : Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance



L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires identifiés par les indices de Miller (hkl), ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition où la loi de Bragg est satisfaite :

$$2 d \sin (\theta) = n\lambda \dots\dots\dots (5)$$

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marches des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier.

# Chapitre IV

## Résultats expérimentaux et interprétations

### 1- Résultats de l'analyse dilatométrique :

#### 1- 1. État de trempe :

La courbe de refroidissement d'un échantillon homogénéisé 17 h à 430°C et trempé ne présente aucune anomalie particulière ; par contre, une anomalie importante apparaît au cours du chauffage.

La dérivée du segment de chauffage (Fig. 1a) présente deux expansions et une seule contraction:

- une première expansion entre 26°C et 80°C due à la dissolution des zones GP formées durant la trempe,
- une deuxième expansion importante entre 198°C et 269°C avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 231°C suivi directement par une contraction indiquant la formation et la dissolution des phases  $\beta'$  et/ ou  $\beta$  respectivement.

Le deuxième essai réalisé juste après le premier (Fig. 1b) montre que la deuxième expansion diminue d'intensité et les pics de la courbe dérivée sont décalés vers les hautes températures avec la disparition de la première expansion.

#### 1- 2. État de vieillissement :

##### 1- 2. a. Formation des zones GP après celle de la phase b'

Les courbes dilatométriques des échantillons homogénéisés, trempés et vieillis à 150°C présentent des effets différents de ceux de l'échantillon trempé. En effet, pour l'échantillon vieilli 2h à 150°C (Fig. 2), on observe une importante anomalie entre 210°C et 410°C composée d'une expansion entre 211°C et 300°C avec un pic de la courbe dérivée situé vers 255°C, suivie d'une contraction entre 300°C et 418°C.

Il faut noter l'absence de la petite expansion due à la dissolution des zones GP observée à l'état de trempe.

Après un maintien d'un mois à la température ambiante de ce même échantillon (Fig. 3a) on note la réapparition de l'expansion due à la dissolution des zones GP. Ces dernières se sont formées durant le mûrissement d'un mois apparemment sans la

présence des lacunes hors d'équilibre qui ont été éliminées au cours du vieillissement isotherme à 150°C.

Un deuxième cycle du même échantillon (Fig. 3a) mène à la disparition de ce pic et au décalage des autres pics de la courbe dérivée vers les hautes températures (Fig. 3b).

Le prolongement du temps de maintien jusqu'à un mois et demi et 3 mois à la température ambiante (Fig. 4a et 5a) mène toujours à la réapparition de l'expansion due à la dissolution des zones GP avec une augmentation de son amplitude au cours du maintien.

Dans le deuxième cycle on a toujours les mêmes pics avec une diminution de leur amplitude par rapport au premier cycle et la disparition de l'expansion due à la dissolution des zones GP (Fig. 4b et Fig. 5b).

La courbe de dilatation du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 4h à 150°C (Fig. 6) présente une expansion et une seule contraction :

- Ø Une expansion entre 115°C et 250°C avec un maximum de la dérivée situé vers 224°C due à la formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$  suivie par une contraction due à leurs dissolution

Après mûrissement d'un mois et demi (Fig. 7a), on observe les mêmes pics avec une augmentation de leur amplitude et la réapparition de pic dû à la dissolution des zones GP.

Les mêmes effets sont observés si l'échantillon est maintenu à l'ambiante pendant 3 mois (Fig. 8a). Par contre dans le deuxième cycle on observe les mêmes pics avec une diminution de leur amplitude et un décalage de la courbe dérivée vers les hautes températures.

### **1- 2. b. Formation des zones GP après celle de la phase b**

La courbe de dilatation du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 15 minutes à 250°C (Fig. 9a) présente une expansion avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 256°C suivie d'une contraction.

Il faut noter la disparition de premier pic dû à la dissolution des zones GP et la diminution de l'amplitude des autres pics par rapport à l'état de trempe.

La figure 9b présente le deuxième cycle réalisé juste après le premier ; on y observe les mêmes pics avec une diminution importante de leur amplitude.

Après un maintien de 6 mois à la température ambiante (Fig. 10a) on remarque :

- la réapparition du pic dû à la dissolution des zones GP, entre 46 °C et 108 °C, avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 82 °C.
- une anomalie entre 203°C et 303°C avec un maximum de la courbe dérivée situé vers 249°C suivie d'une contraction.

L'échantillon homogénéisée, trempé et vieilli 1h à 250°C (Fig. 11a) présente une seule contraction due à la dissolution de la phase  $\beta$ .

Le prolongement du temps de maintien jusqu'à 24 mois à la température ambiante ne change rien à l'allure de la courbe dilatométrique (Fig. 11b).

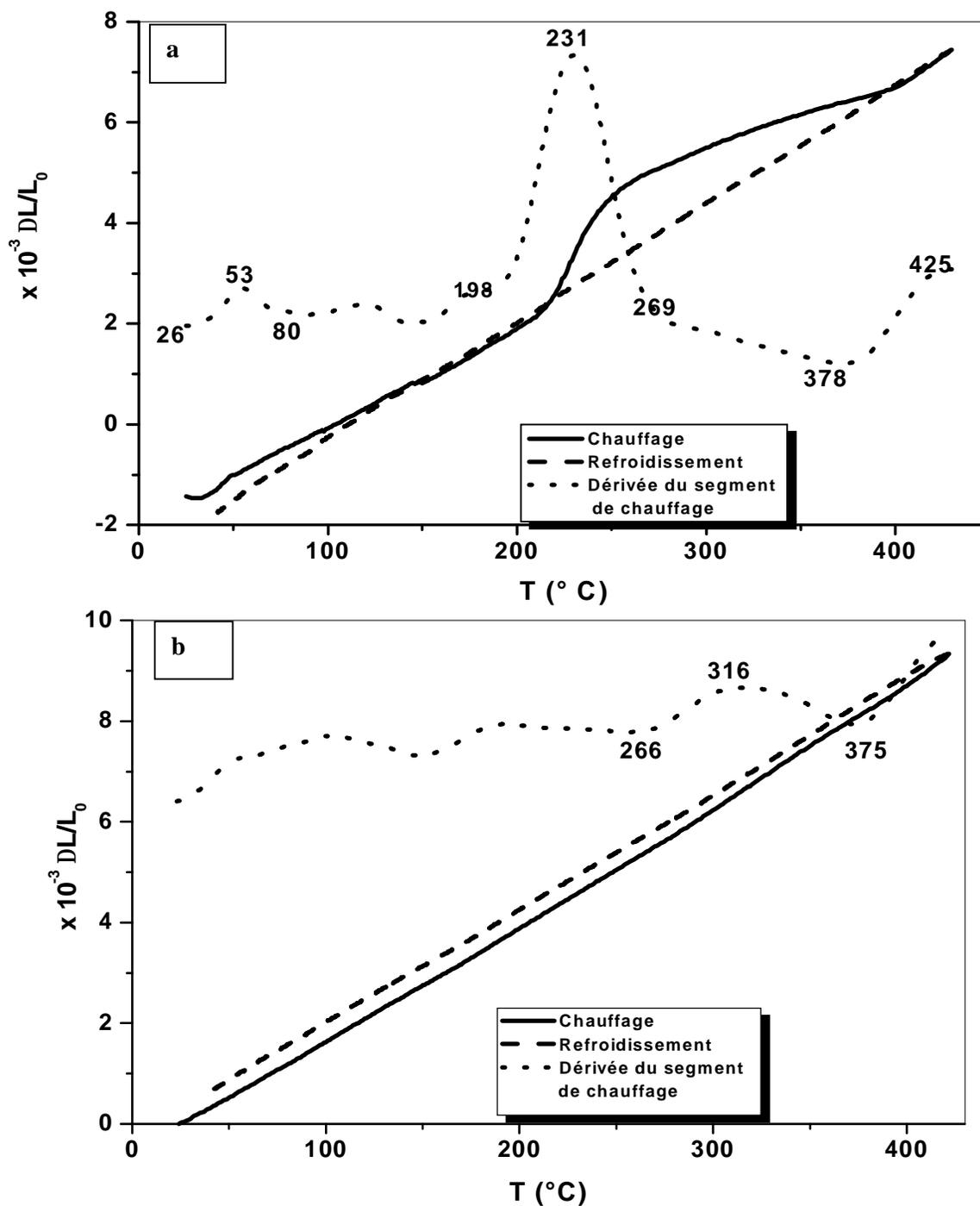
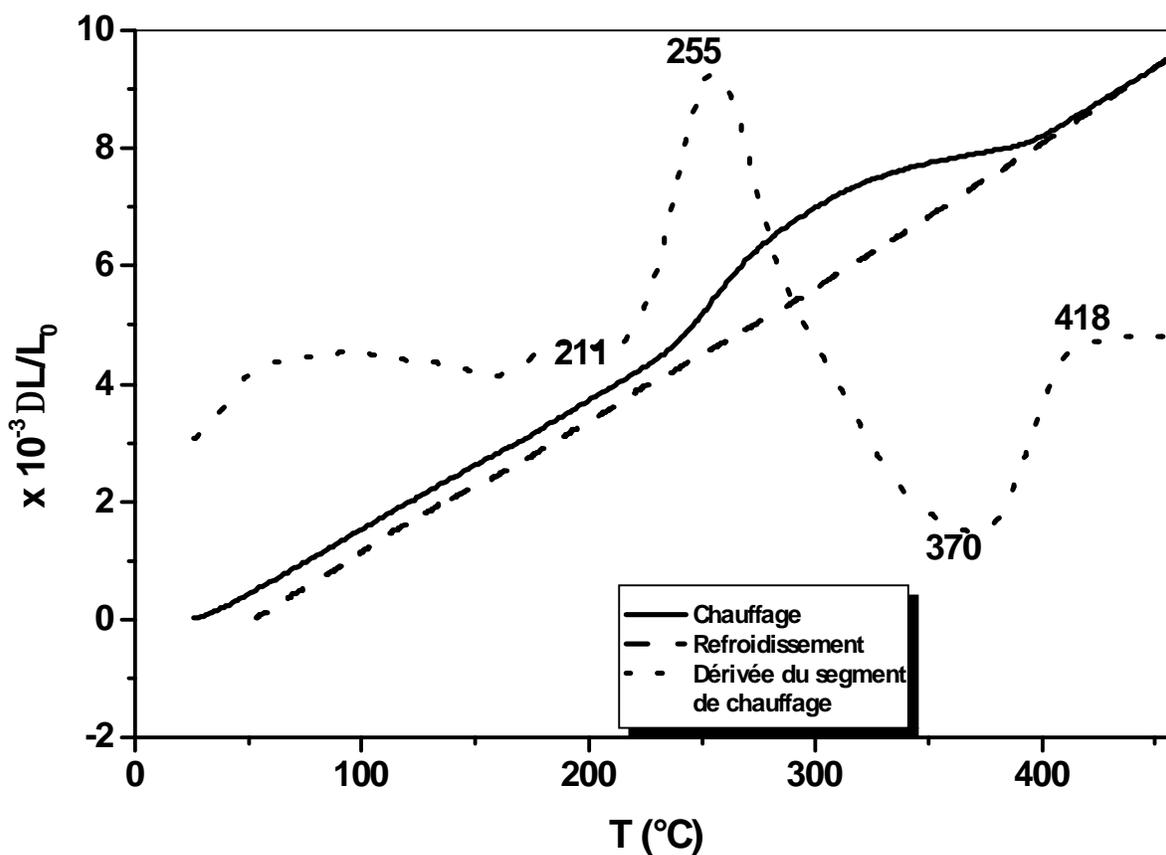


Fig. 1 : Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C et trempé à l'eau: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).



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

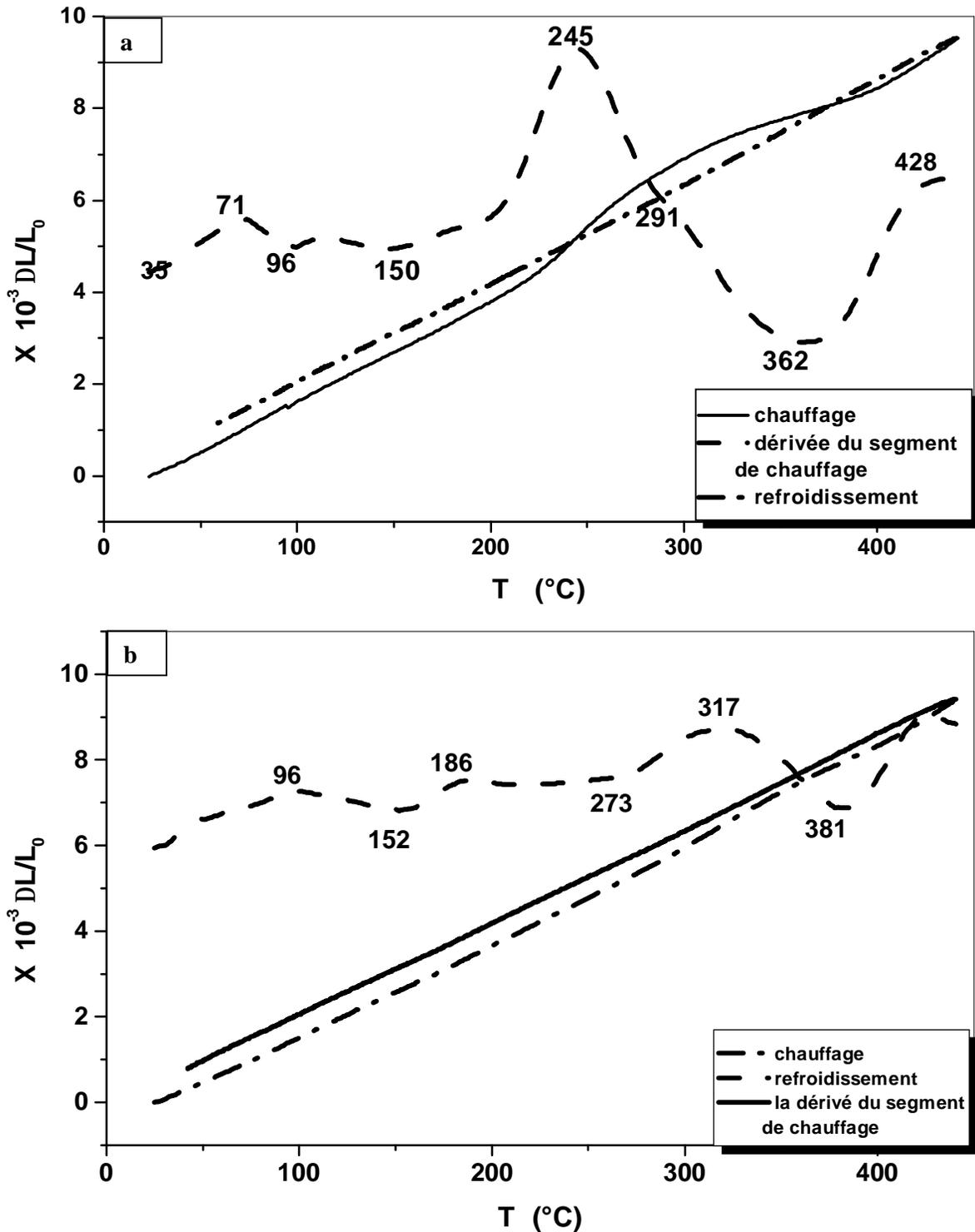


Fig. 3 : Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé à l'eau et vieilli 2h à 150°C et 1 mois à 22°C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

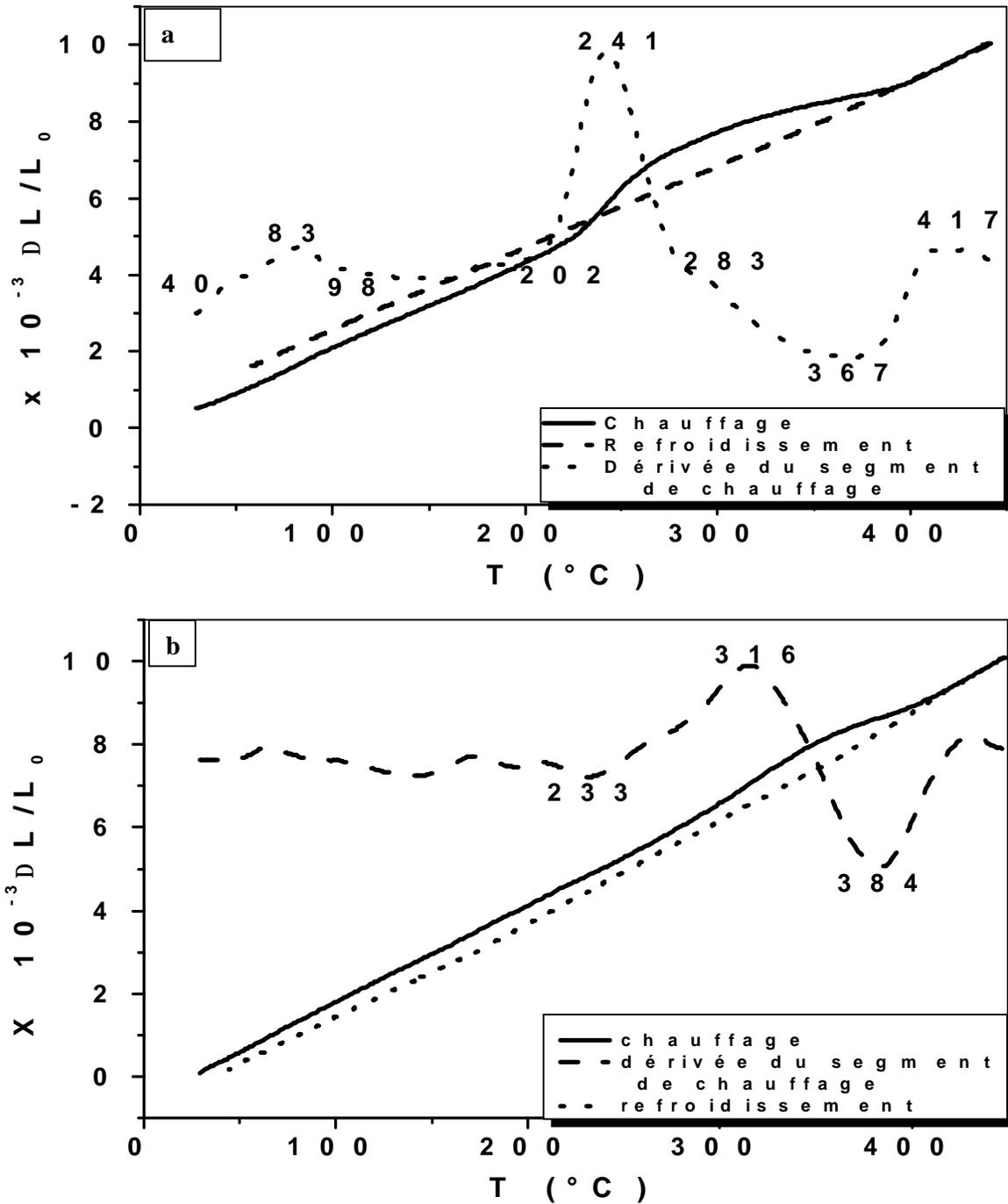


Fig. 4 : Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé à l'eau et vieilli 2h à 150°C et 1,5 mois à 22°C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

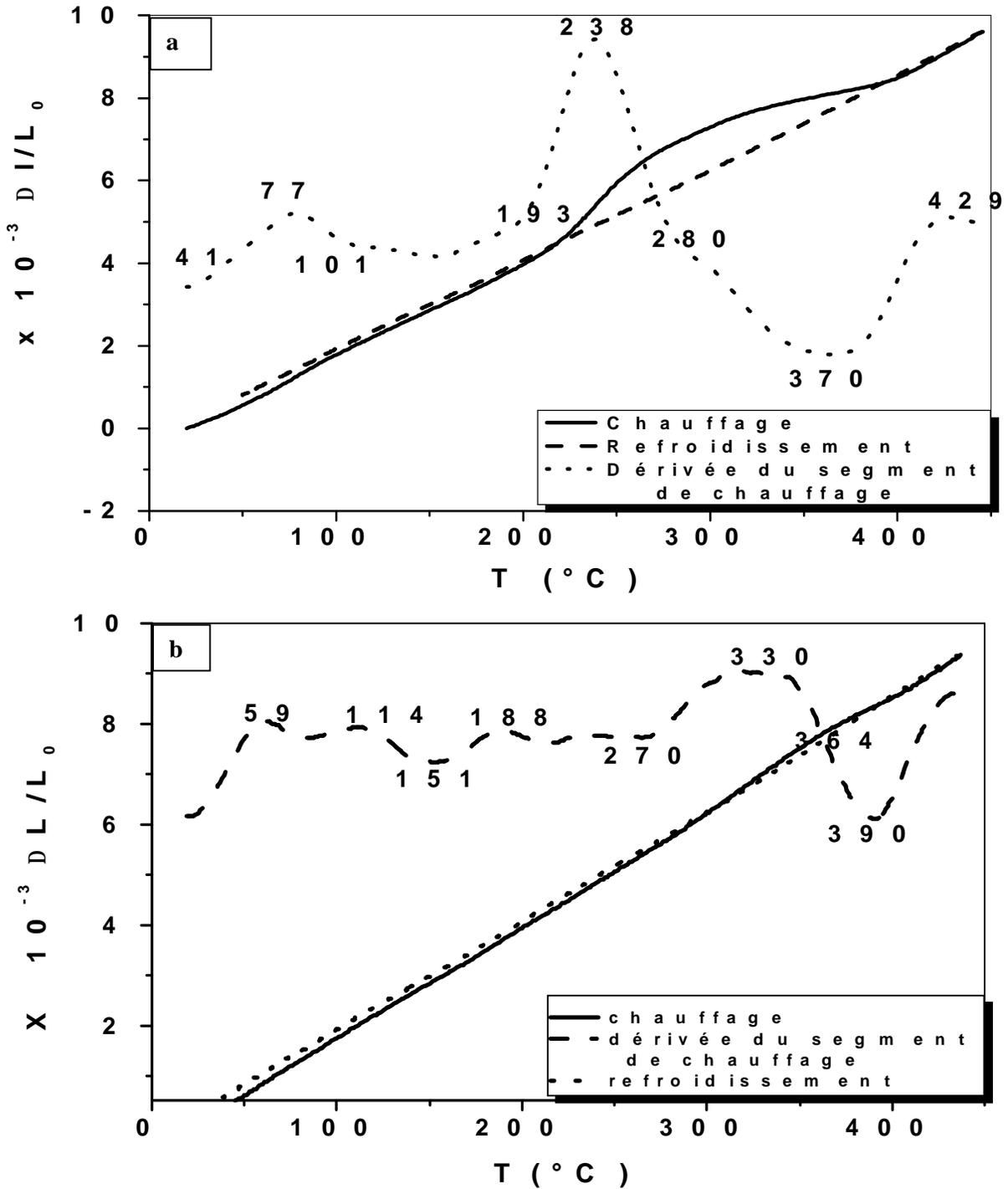
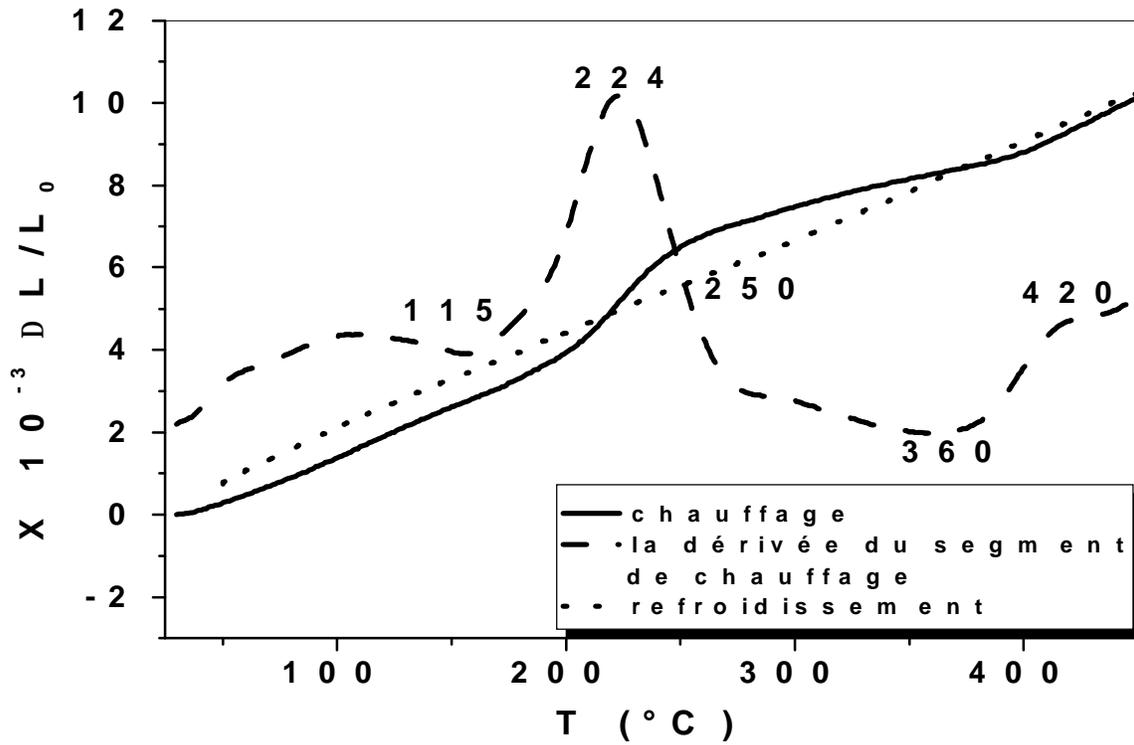


Fig. 5 : Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et vieilli 2h à 150°C et 3 mois à 22°C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).



**Fig. 6 :** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé à l'eau et vieilli 4h à 150°C.

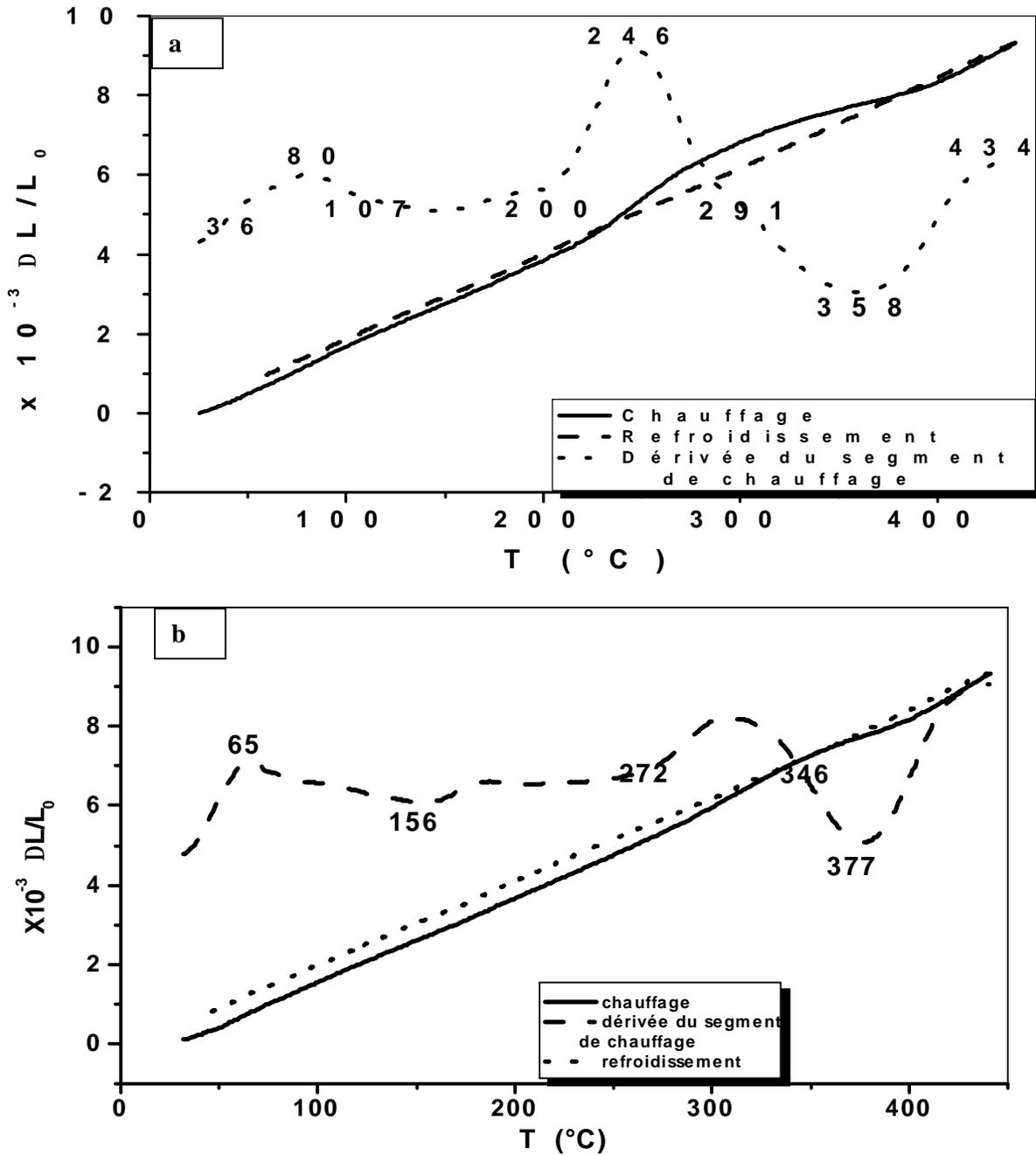


Fig. 7 : Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé à l'eau et vieilli 4h à 150°C et 1,5 mois à 22°C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

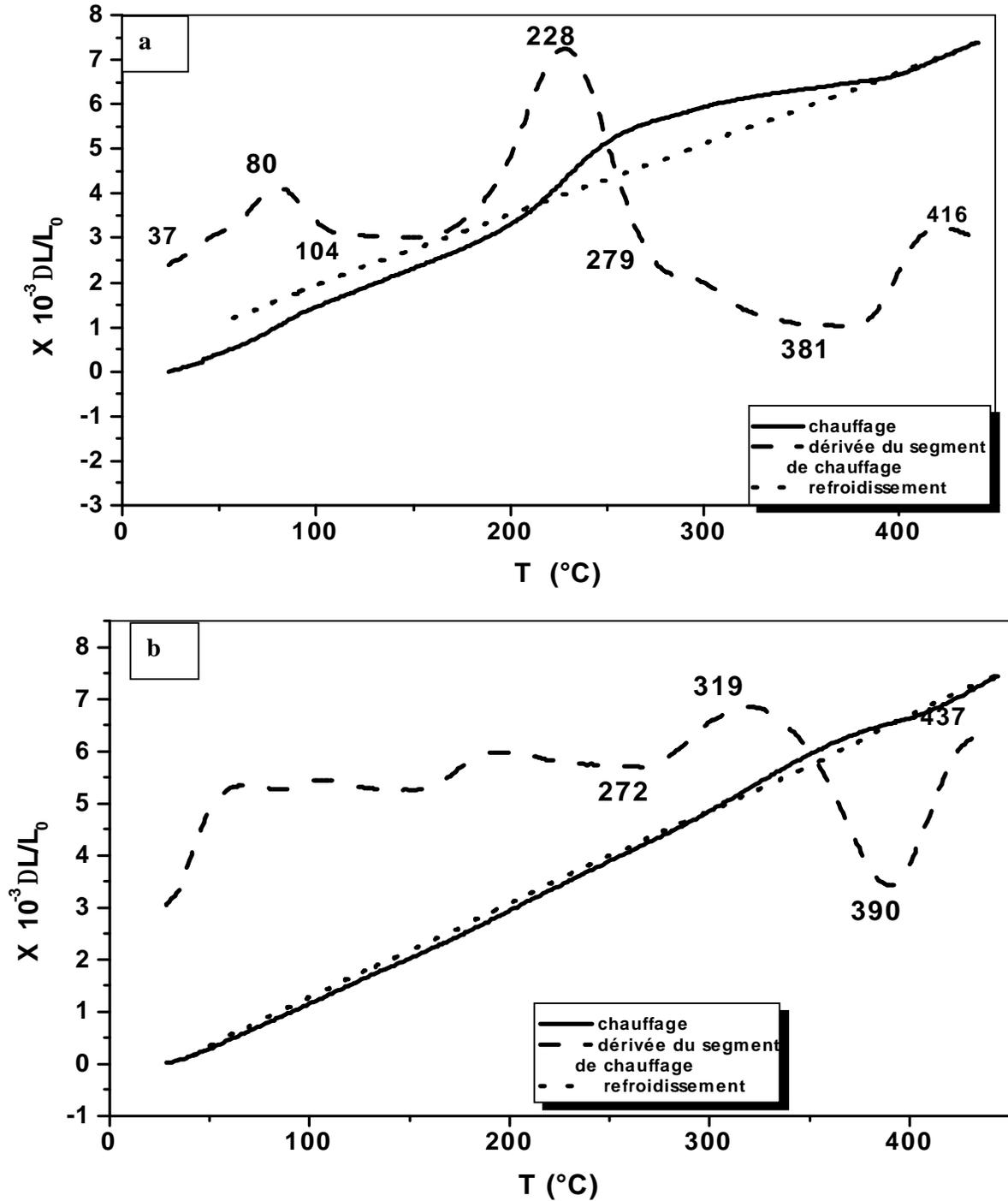


Fig. 8 : Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé à l'eau et vieilli 4h à 150°C et 3 mois à 22°C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

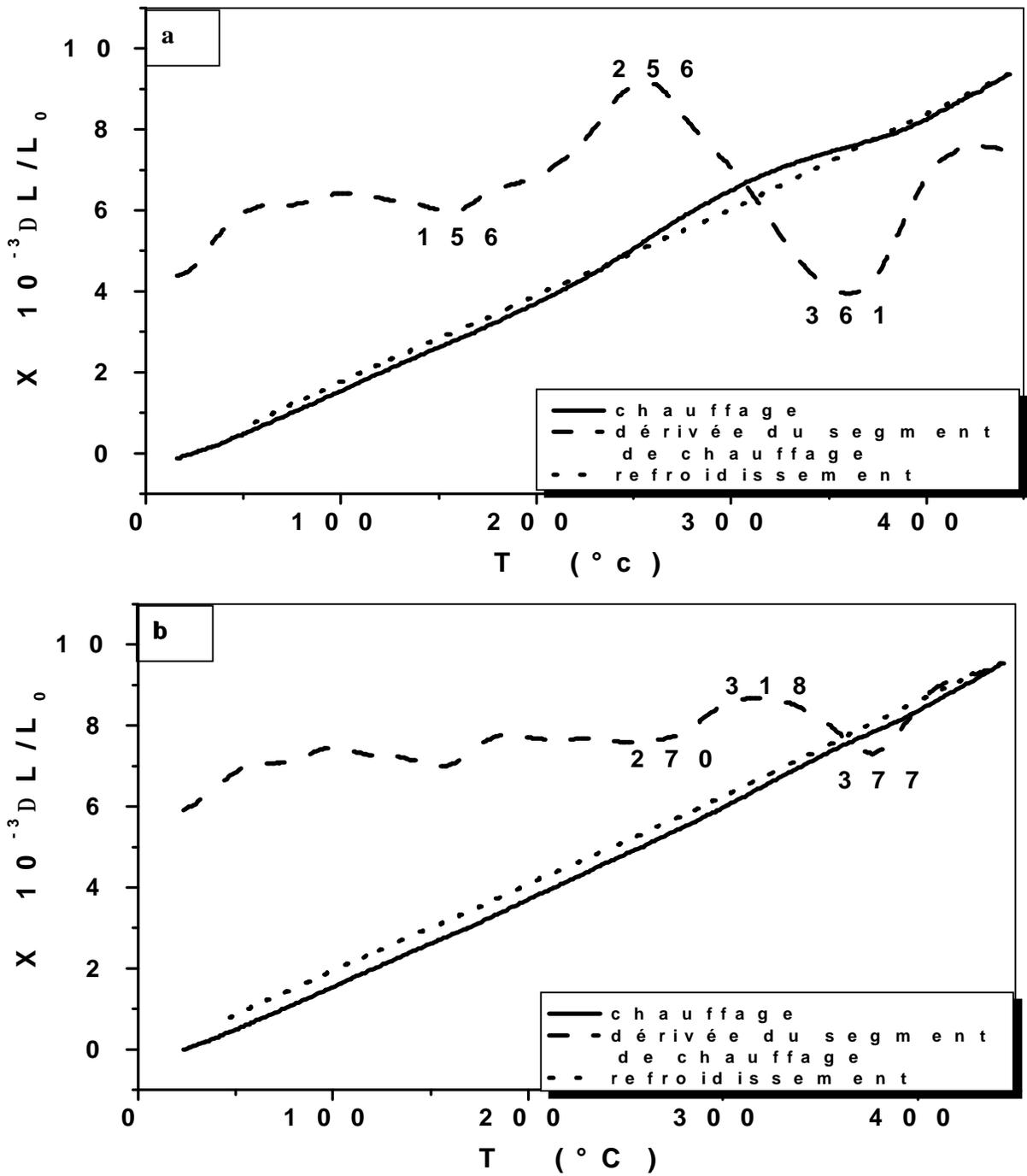
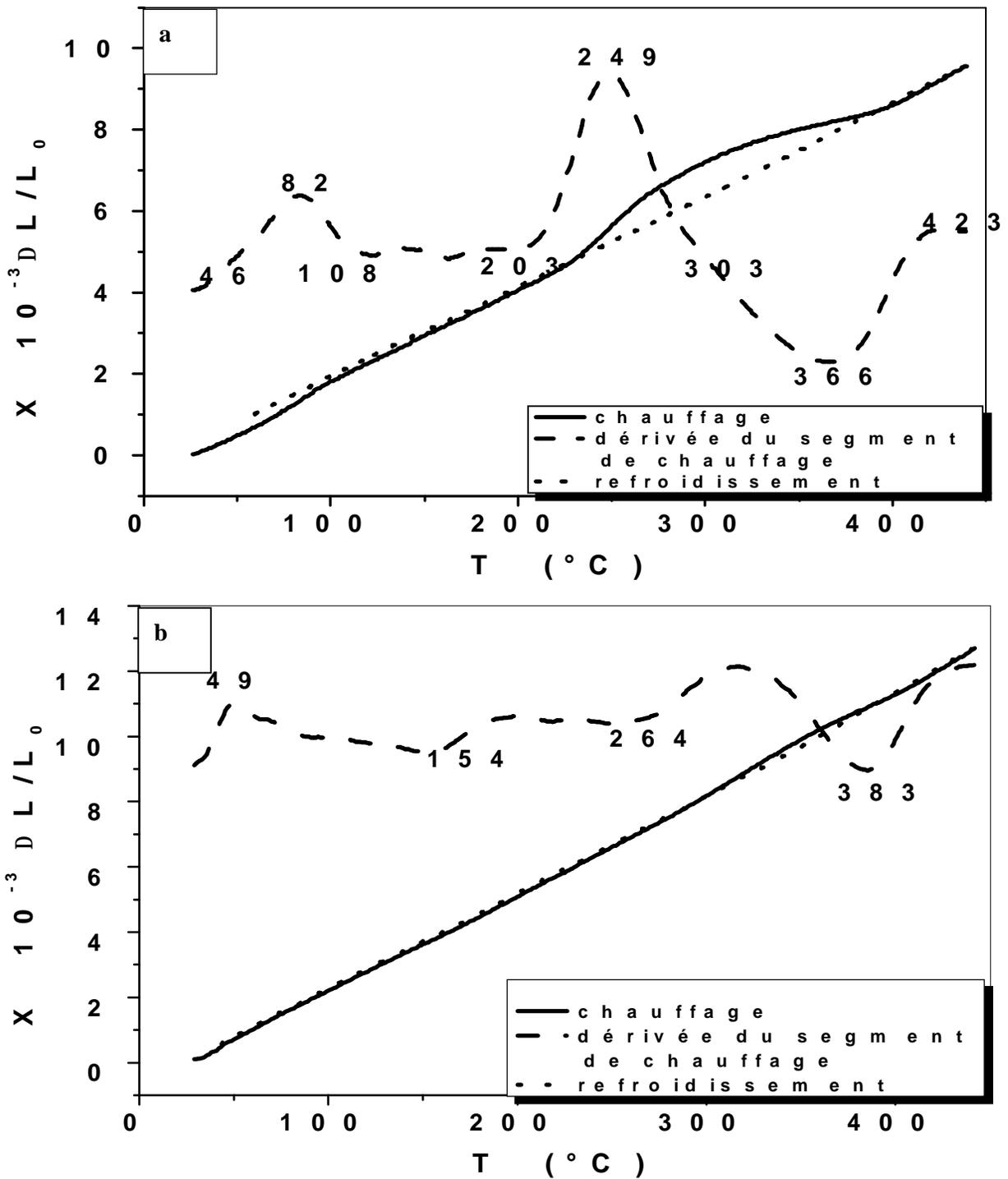
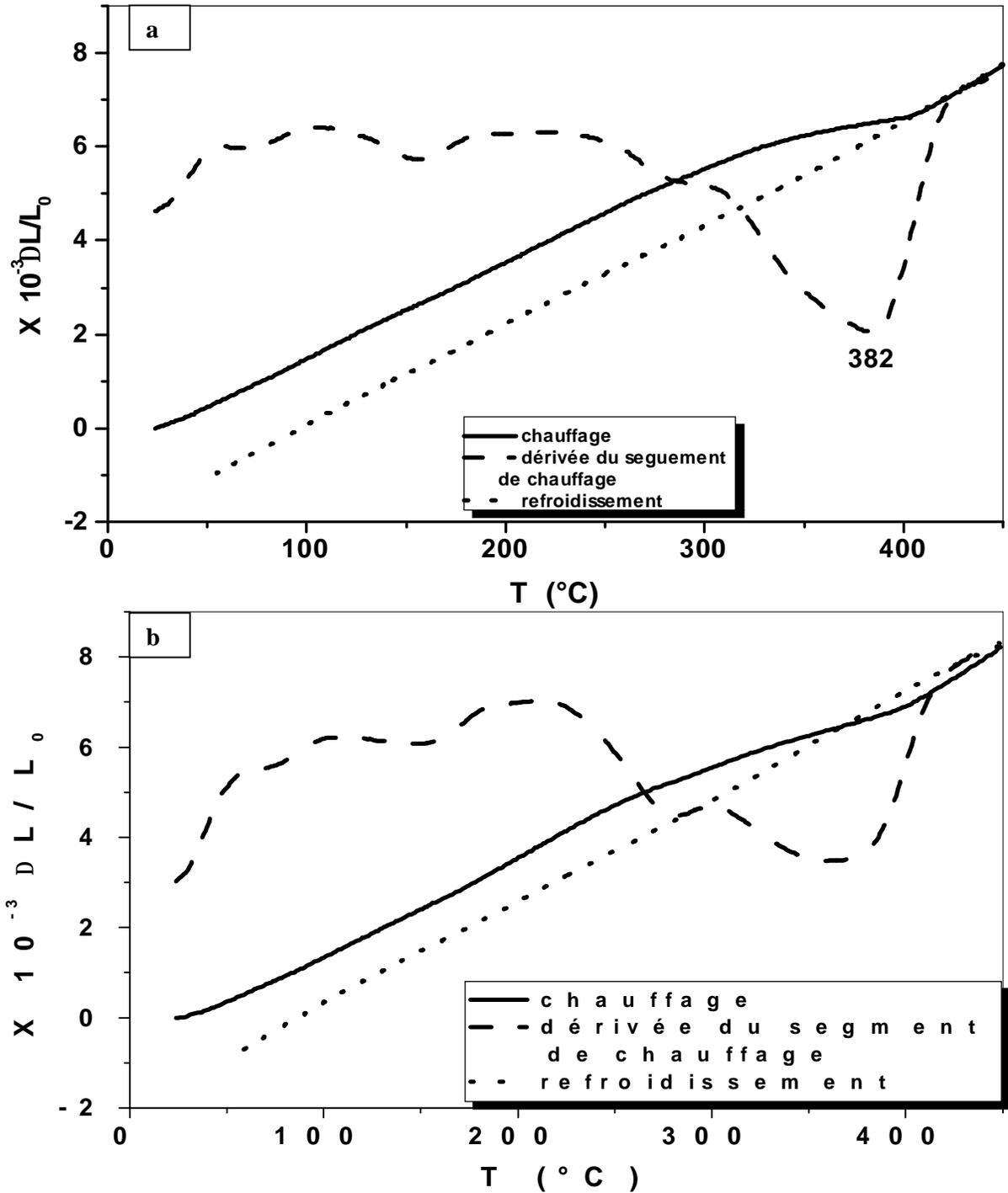


Fig. 9 : Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430  $^{\circ}C$ , trempé à l'eau et vieilli 15 min à 250 $^{\circ}C$ :1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle



**Fig. 10 :** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé à l'eau et vieilli 15min à 250°C et 6 mois à 22°C: 1<sup>er</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).



**Fig. 11 :** Courbes de dilatation  $\Delta L/L_0=f(T)$  du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé à l'eau et vieilli (a) 1h à 250°C et (b) 1h à 250°C et 24 mois à 22°C.

## 2- Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC):

### 2- 1. État de trempe :

La courbe de DSC obtenue au cours du chauffage avec une vitesse de 5°C/ min d'un échantillon homogénéisé et trempé (Fig. 12a) présente deux pics endothermiques et un pic exothermique. Le premier pic endothermique apparaît dans l'intervalle [34-67 °C] dû à la dissolution des zones GP et le pic exothermique dû à la précipitation des phases  $\beta'$  et  $\beta$  apparaît dans l'intervalle [231-319 °C] avec un maximum situé vers 265 °C suivi directement d'un pic endothermique dans le domaine de température [319-418 °C]. Ces deux derniers sont respectivement liés à la précipitation et la dissolution des phases  $\beta'$  et  $\beta$ . Un deuxième cycle (Fig. 12b) mène à la diminution de l'amplitude des deux pics endothermiques avec un décalage vers les hautes températures et la disparition du pic exothermique.

### 2- 2. État de vieillissement :

#### 2- 2. a. Formation des zones GP après celle de la phase $\beta'$

La courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 2h à 150°C (Fig. 13) présente un pic exothermique qui débute à 260°C avec un maximum situé vers 299°C correspondant à la formation des phases  $\beta'$  et/ou  $\beta$ , suivi directement par un pic endothermique dû à leurs dissolution.

Le prolongement du temps de maintien à un mois et demi à la température ambiante permet la réapparition du pic endothermique dû à la dissolution des zones GP et la diminution de l'intensité des autres pics de formation et de dissolution des phases  $\beta'$  et  $\beta$  respectivement (Fig. 14a). Sur la figure 14b présentant le deuxième cycle, on remarque la disparition du pic exothermique et la diminution de l'amplitude du deuxième pic endothermique avec un décalage vers les hautes températures.

Après un maintien de trois mois à la température ambiante après 2h de vieillissement à 150°C, la courbe DSC obtenue au cours du chauffage présente les mêmes pics avec un dédoublement du pic exothermique dû à la formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$  (Fig. 15a). Au cours de deuxième cycle, seul le deuxième pic endothermique dû à la dissolution de la phase  $\beta$  reste (Fig. 15b).

La courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg, homogénéisé, trempé et vieilli 4h à 150°C est présentée sur la figure 16; on y observe un pic exothermique dédoublé qui débute à 226°C avec un premier maximum situé vers 259°C dû certainement à la formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$ , suivi directement d'un pic endothermique dû à leurs dissolution.

Après un maintien d'un mois et demi à la température ambiante on observe les mêmes pics (Fig. 17a), mais lors du second cycle seul le deuxième pic endothermique reste (Fig. 17b). Le prolongement du temps de mûrissement jusqu'à 3 mois à la température ambiante (Fig. 18a) ne donne aucun changement : on a toujours deux pics endothermiques et un pic exothermique :

- le premier pic endothermique dans l'intervalle [59 - 109°C] avec un minimum situé vers 89°C est dû à la dissolution des zones GP,
- le pic exothermique qui débute à 239°C avec un maximum situé vers 274°C dû à la formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$ ,
- le deuxième pic endothermique dû à la dissolution des phases  $\beta'$  et  $\beta$  entre 320°C et 416°C.

Au cours du deuxième cycle un seul pic endothermique apparaît vers 420°C avec une diminution de son amplitude (Fig. 18b).

## **2- 2. b. Formation des zones GP après celle de la phase b**

La courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg, homogénéisé, trempé et vieilli 15 minutes à 250°C (Fig. 19a) présente un pic exothermique à partir de 233°C avec un maximum situé vers 275°C dû à la formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$  suivi par un pic endothermique dû à leurs dissolution. Au cours du second cycle seul un petit pic endothermique apparaît vers 404°C (Fig. 19b).

Le prolongement du temps de mûrissement jusqu'à 6 mois à la température ambiante après 15 minutes à 250°C (Fig. 20a) montre que le pic de dissolution des zones GP devenu plus important, réapparaît vers 91°C, alors que le pic exothermique est décalé vers les basses températures avec un maximum situé vers 263°C suivi directement par un pic endothermique vers 386°C.

On note toujours au deuxième cycle les mêmes pics avec une diminution de leur amplitude (Fig. 20b).

La courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 1h à 250°C est présenté sur la figure 21 ; on y remarque un seul pic endothermique dédoublé indiquant la dissolution des phases  $\beta'$  et  $\beta$ .

Après un maintien de 24 mois à température ambiante (Fig. 22) aucun changement n'est signalé.

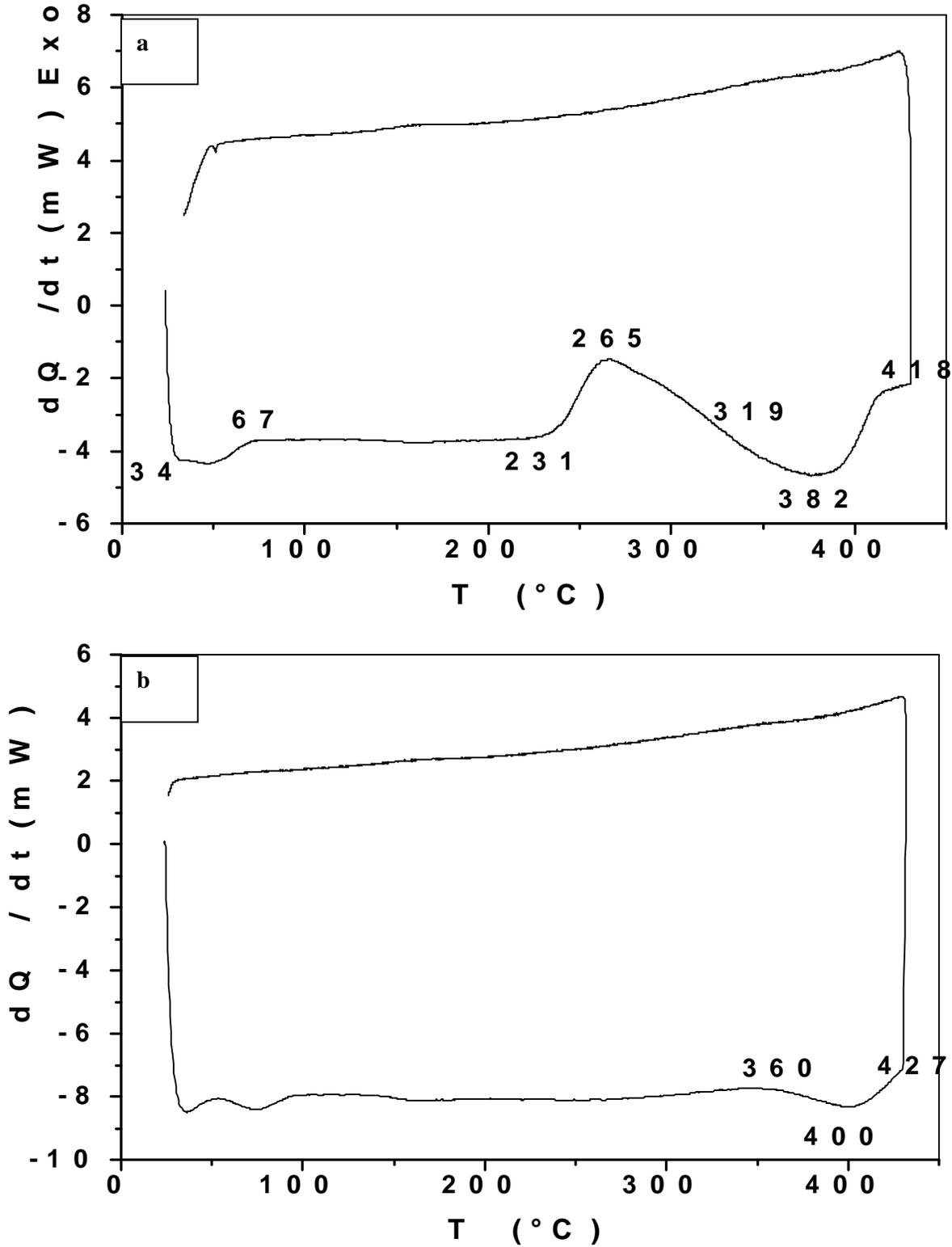
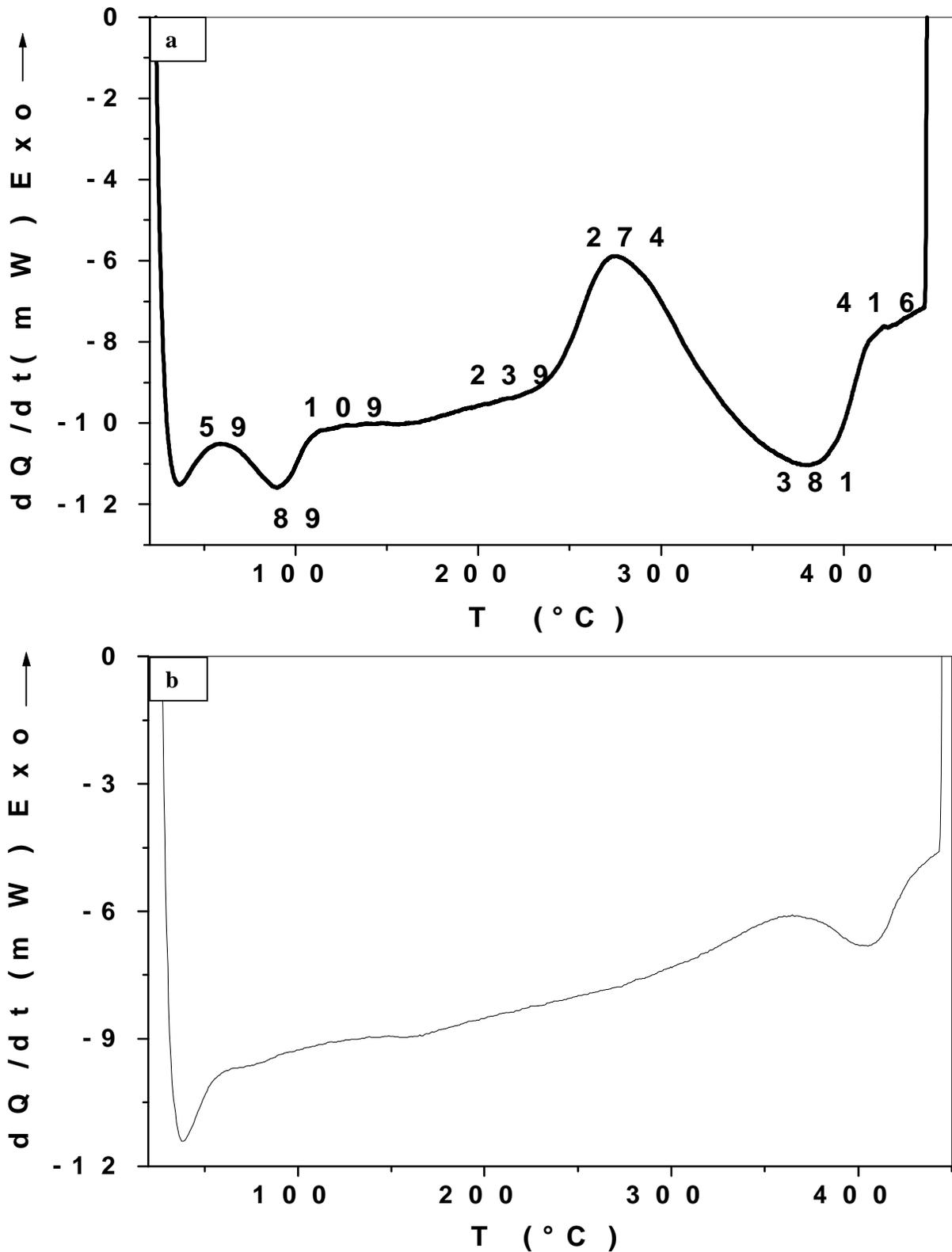


Fig. 12 : Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé et trempé : 1<sup>er</sup> cycle (a), 2<sup>ème</sup> cycle.



**Fig. 18 :** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 4h à 150° et 3 mois à 22°C: 1<sup>ère</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

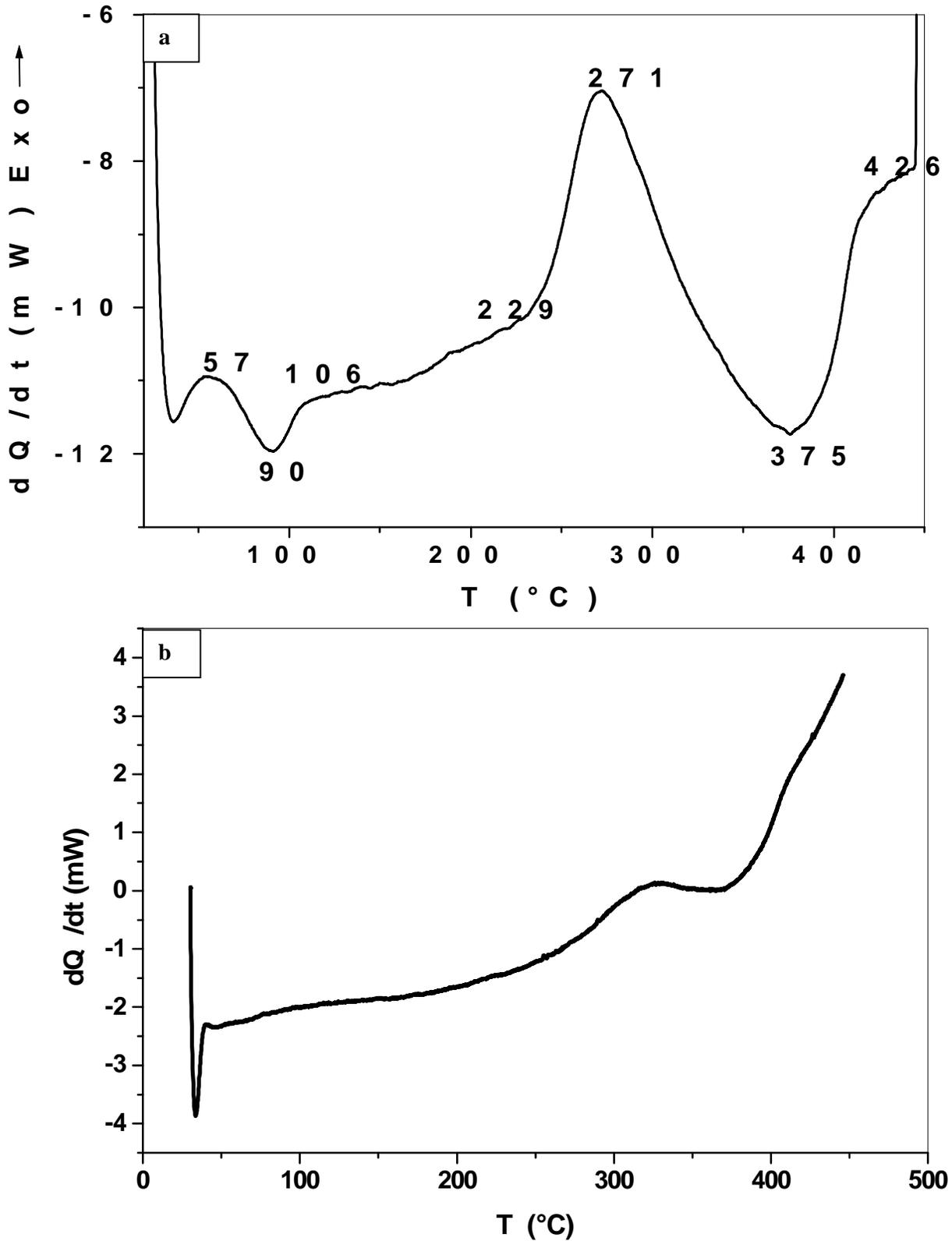
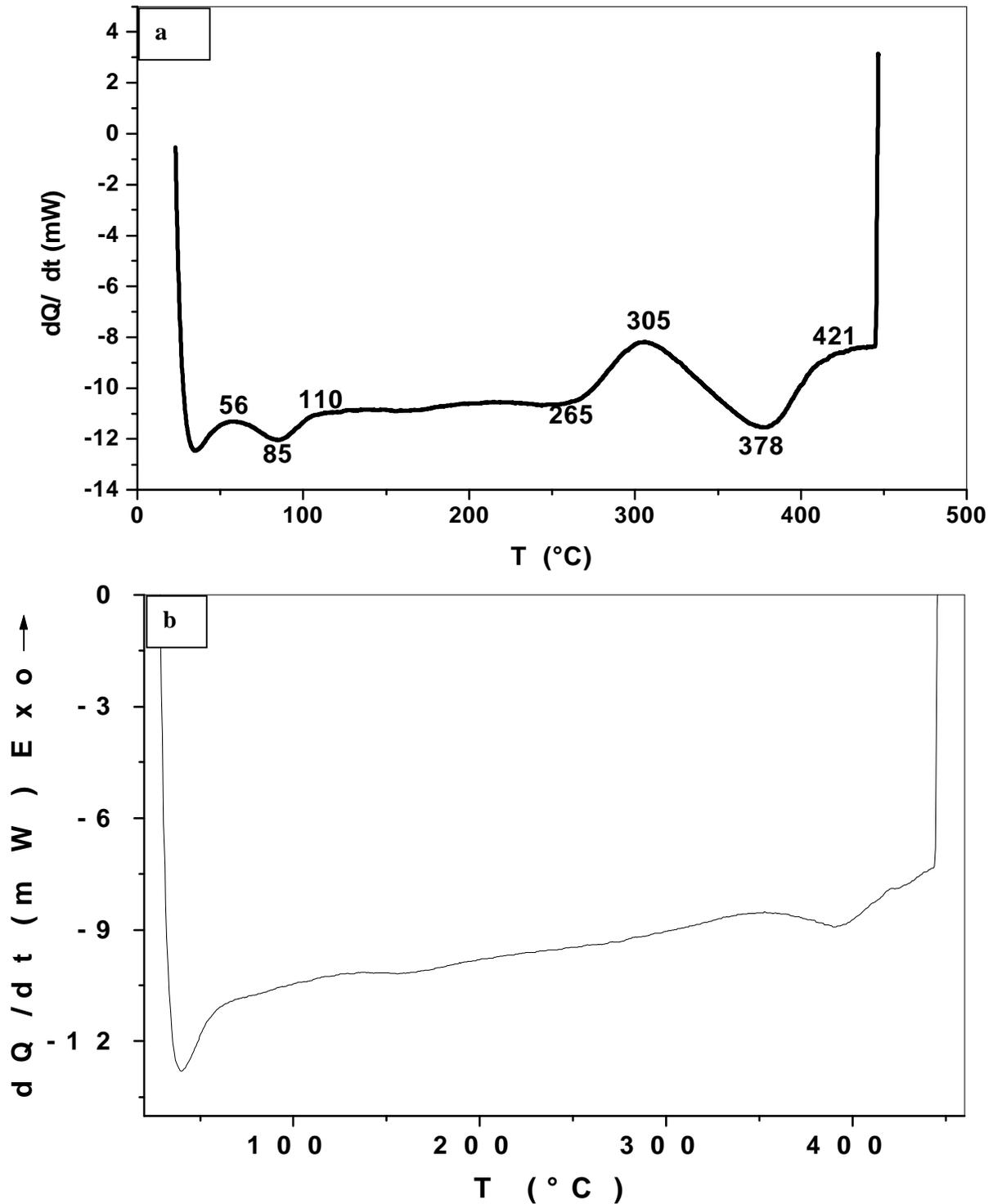
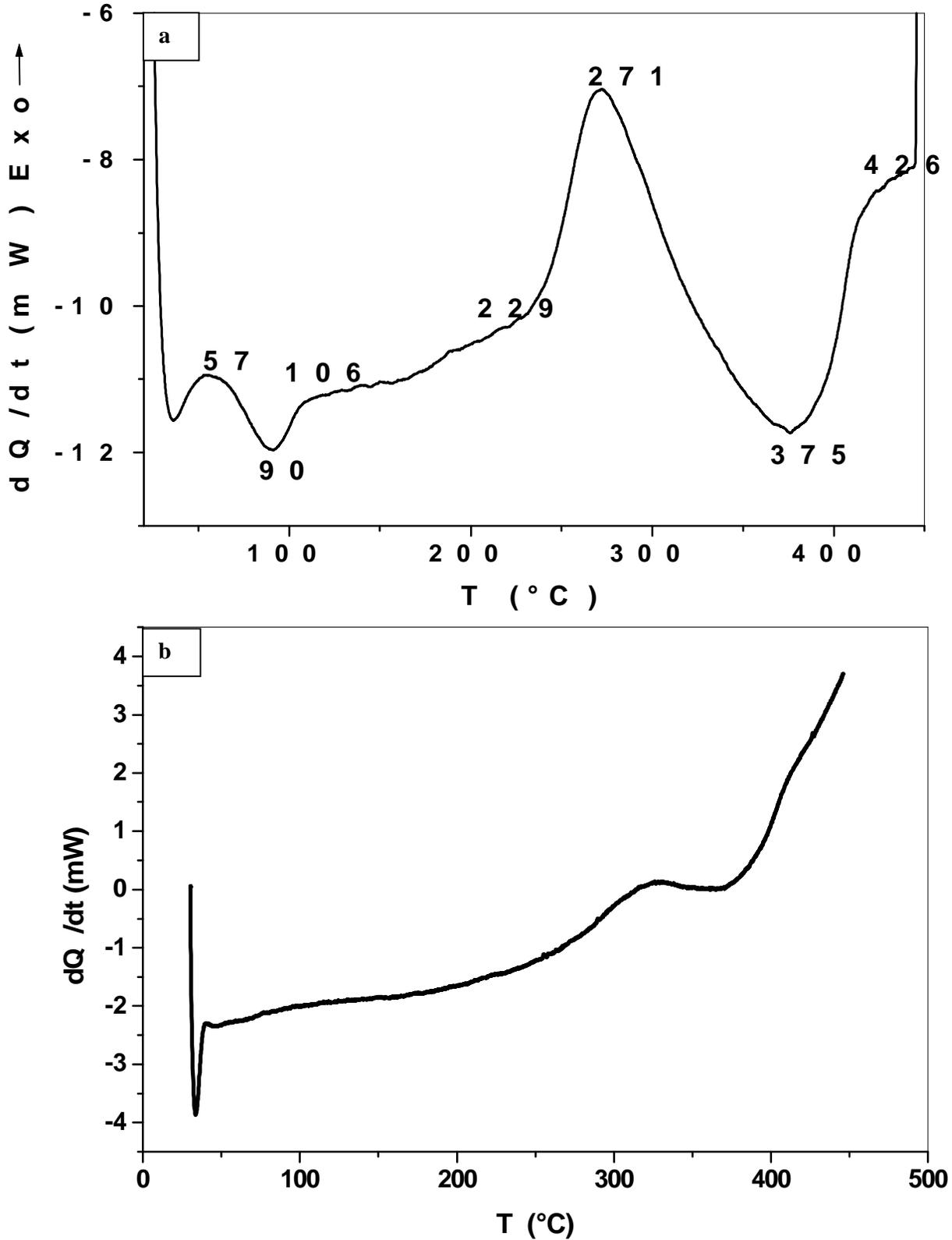


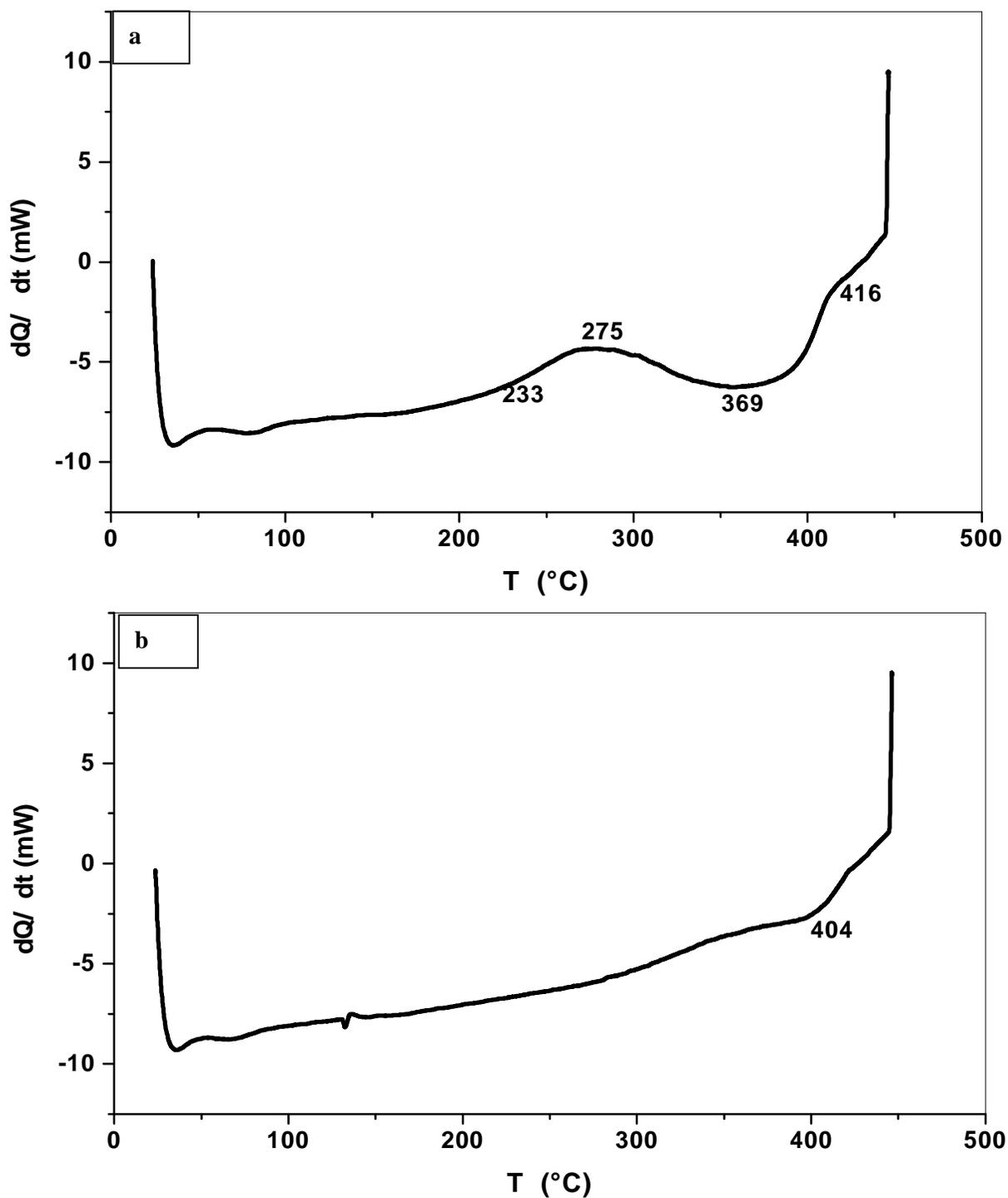
Fig. 17 : Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 4h à 150°C et 1.5 mois à 22°C : 1<sup>ère</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).



**Fig. 14 :** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 2h à 150°C et 1.5 mois à 22°C: 1<sup>ère</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).



**Fig. 17 :** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 4h à 150°C et 1.5 mois à 22°C : 1<sup>ère</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).



**Fig. 19 :** Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 15 min à 250°C: 1<sup>ère</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

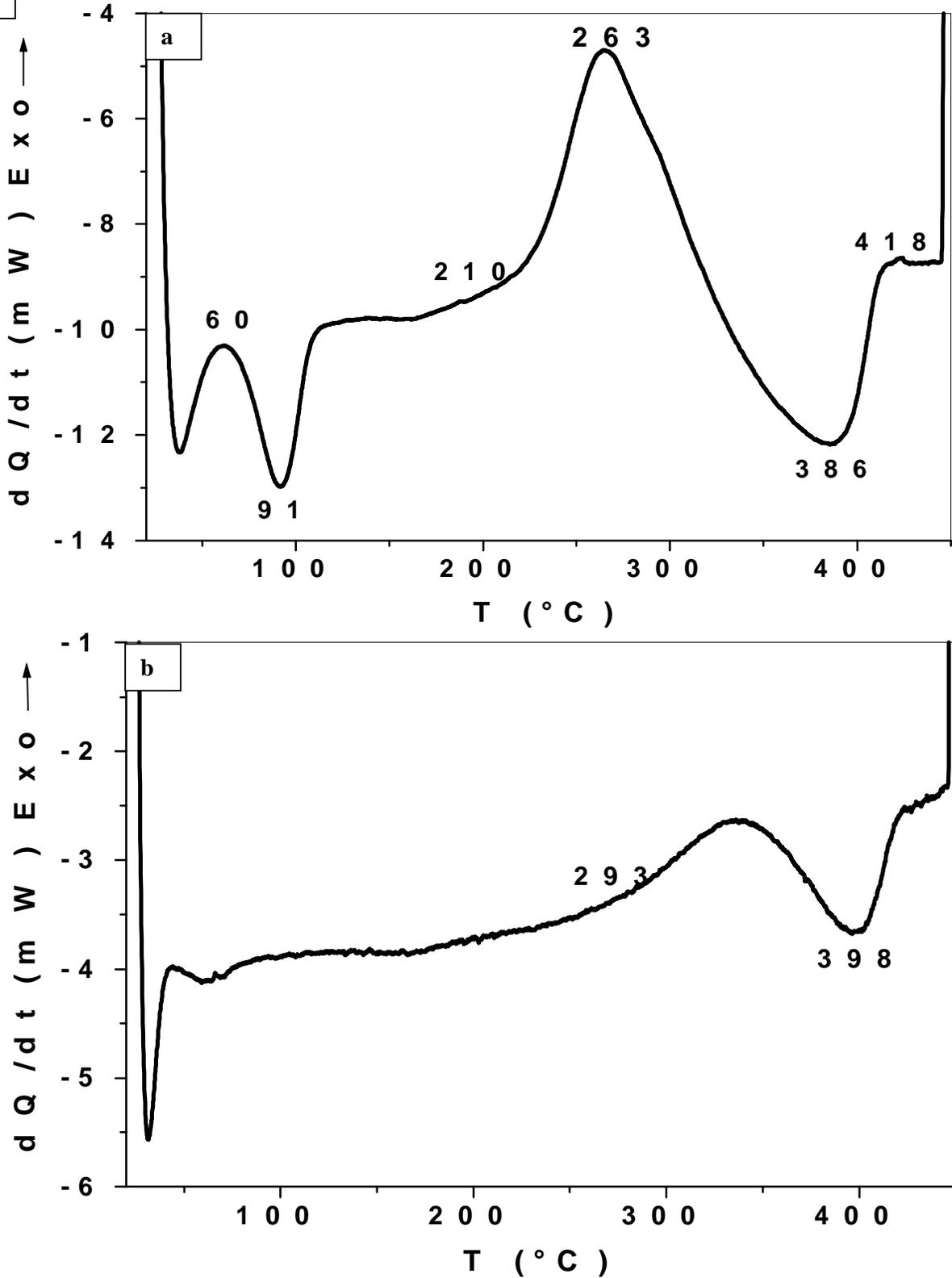


Fig. 20 : Courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 15min à 250°C et 6 mois à 22°C: 1<sup>ère</sup> cycle (a) et 2<sup>ème</sup> cycle (b).

### 3- Résultats des mesures de microdureté :

Les mesures de microdureté nous ont permis de suivre l'évolution de cette dernière en fonction du temps de vieillissement à 150°C et à 250°C et du mûrissement.

#### 3- a. Cas de l'échantillon vieilli à 150°C:

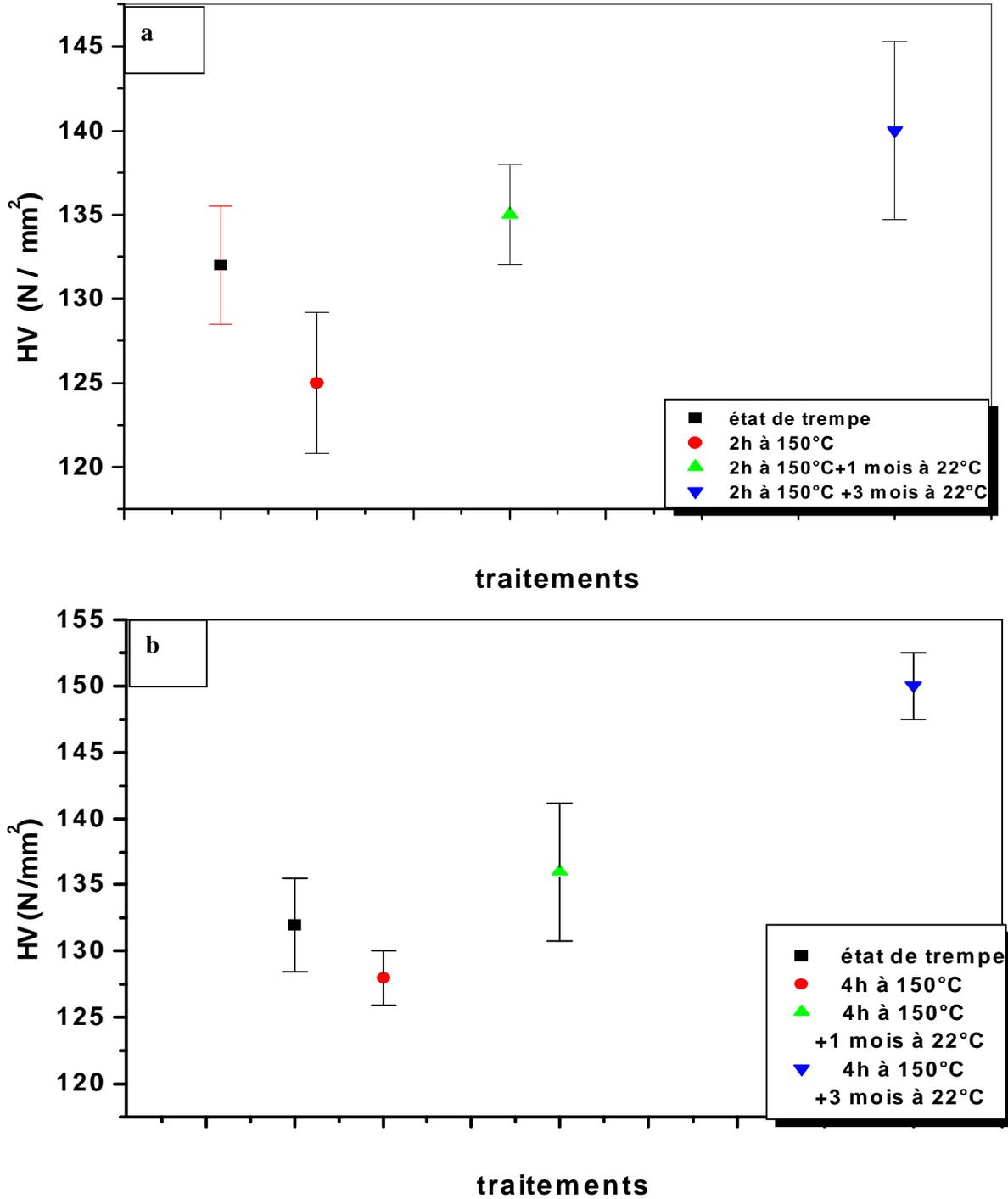
Les résultats présentés dans la figure 23a montrent que la dureté de l'échantillon vieilli 2h à 150°C ( $H_v = 125 \text{ N/mm}^2$ ) est moins importante que celle de l'état de trempe ( $H_v = 132 \text{ N/mm}^2$ ). Cependant, une augmentation est observée après les maintiens de 1 mois, 1.5 mois et 3 mois à température ambiante suivant le vieillissement de 2h à 150°C ; elle est bien sûr due à la formation des zones GP durant ces maintiens à la température ambiante.

La figure 23b présente la variation de la microdureté en fonction du temps de mûrissement d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 4h à 150°C ; on note qu'il y a une diminution ( $H_v = 128 \text{ N/mm}^2$ ) suivie par une augmentation remarquable par rapport à l'état de trempe (après 1 mois et 3 mois à température ambiante), ce qui confirme la formation des zones GP durant ces différents maintiens, même après la précipitation de la phase  $\beta'$ .

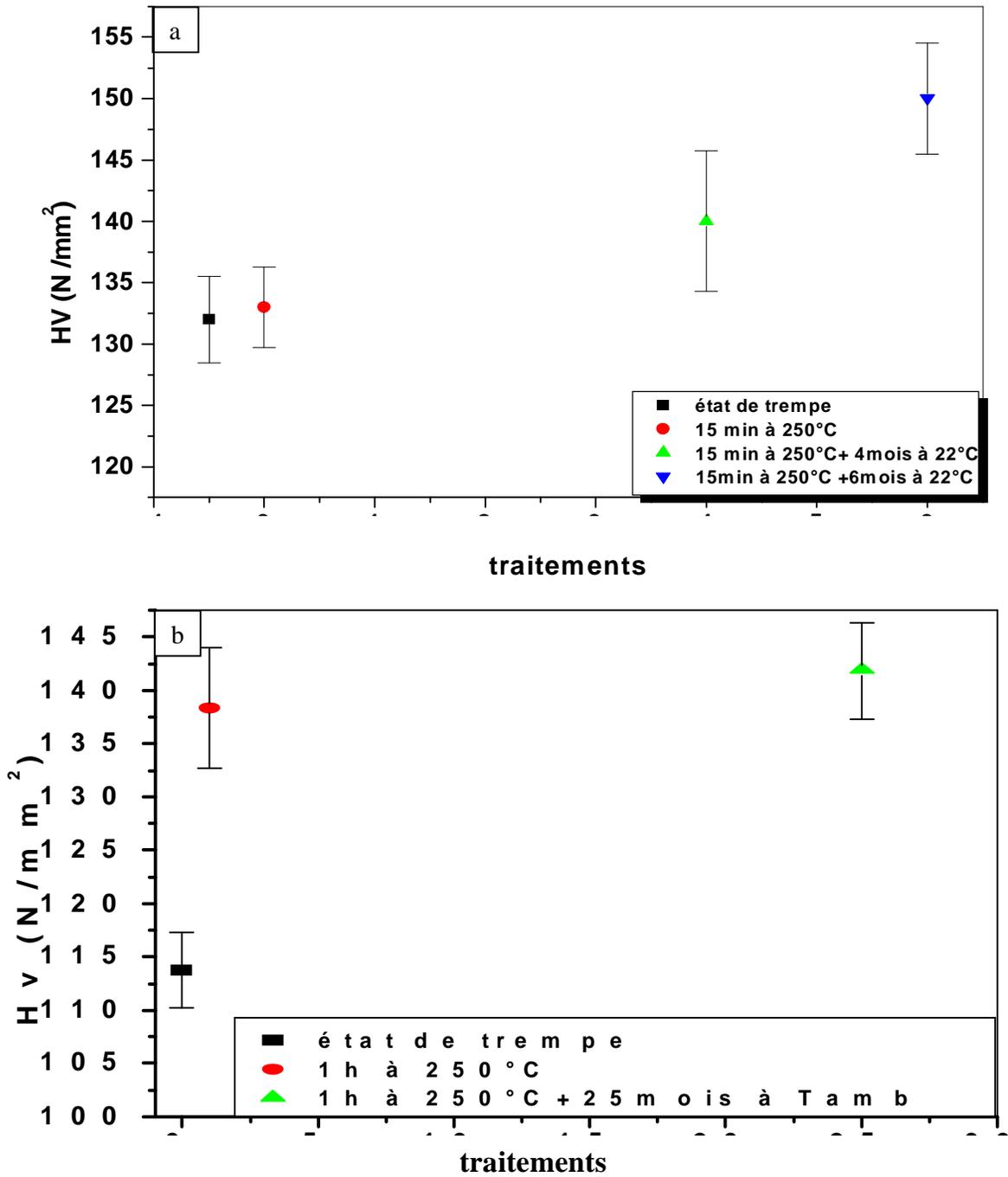
#### 3- b. Cas de l'échantillon vieilli à 250°C :

Si l'on vieillit un échantillon 15 minutes à 250°C, on remarque une légère augmentation de la microdureté ( $135 \text{ N/mm}^2$ ) par rapport à l'état de trempe ( $132 \text{ N/mm}^2$ ).

Par contre si le temps de maintien est prolongé à 6 mois, on remarque une importante augmentation de la microdureté ( $160 \text{ N/mm}^2$ ), certainement à cause de l'apparition des zones GP.



**Fig. 23 :** variation de la microdurté en fonction de différents traitements d'un alliage Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli (a) 2h à 150°C et (b) 4h à 150°C.



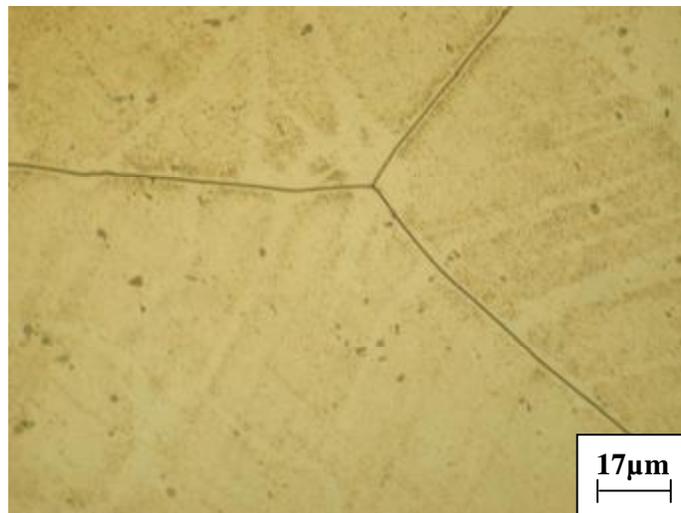
**Fig. 24 :** variation de la microdurté en fonction de différents traitements d'un alliage Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli (a) 15 minutes à 250°C et (b) 1h à 250°C.

#### **4- Etude microstructurale**

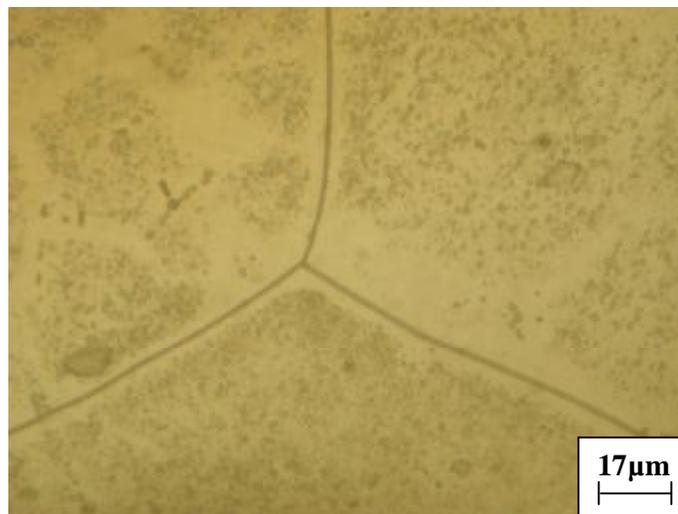
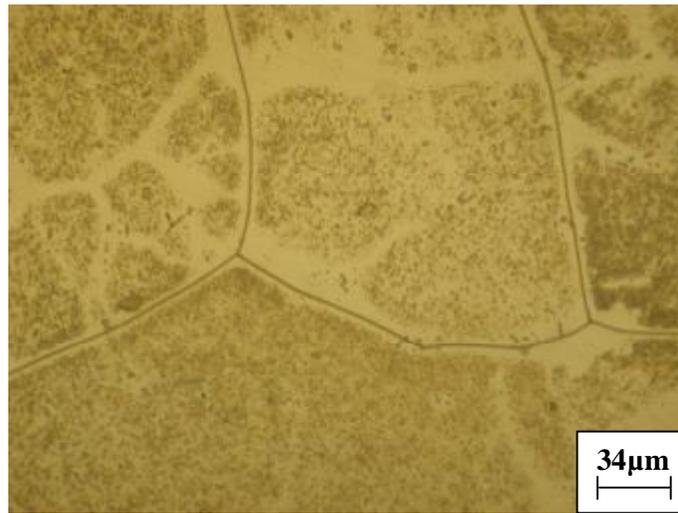
L'observation au microscope optique des échantillons homogénéisés, trempés et vieillis 2h à 150°C puis maintenus 3 mois à la température ambiante (Fig. 25), montre que la microstructure n'a pas évolué ; les mêmes observations ont été faites pour l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 4h à 150°C, ensuite maintenu 3 mois à la température ambiante (Fig. 26), seuls des précipités de la phase  $\beta'$  sont observés.

La figure 27 présente la microstructure d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 1h à 250°C, ensuite maintenu 24 mois à la température ambiante ; on observe des précipités des phases  $\beta'$  et  $\beta$ .

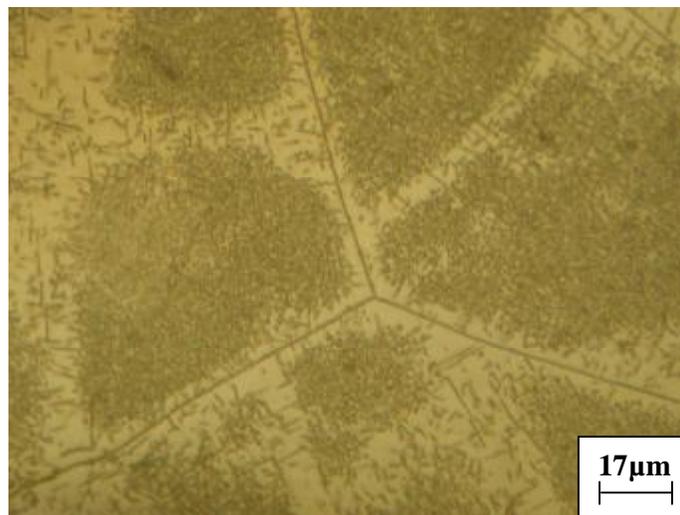
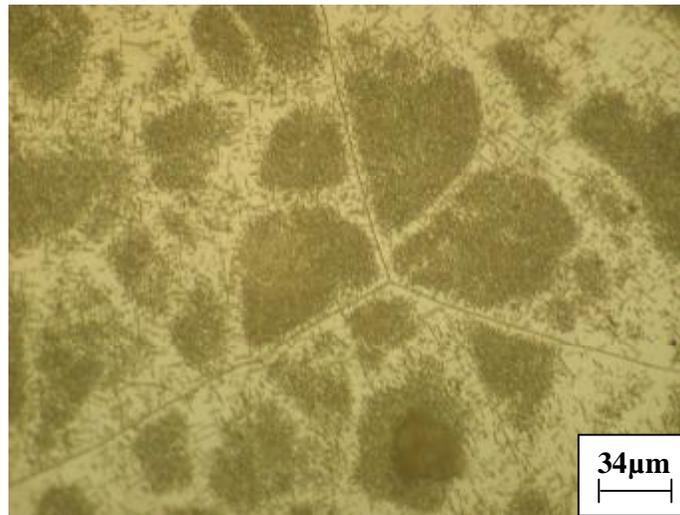
L'examen métallographique à l'aide d'un microscope optique des alliages étudiés n'a pas relevé une différence notable concernant l'évolution de la microstructure avec le temps de mûrissement; la présence de zones G.P. ne peut être observée que par microscopie électronique à transmission (MET).



**Fig. 25** : Microstructure de l'échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 2h à 150°C et 3 mois à 22°C.



**Fig. 26 :** Microstructure de l'échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 4h à 150°C et 3 mois à 22°C.



**Fig. 27 :** Microstructure de l'échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 1h à 250°C et 12 mois à 22°C.

## 5- Résultats de la diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de l'alliage Al-12% mass. Mg homogénéisé 17h à 430°C et trempé, est présenté dans la figure 28. Les pics de diffraction de la solution solide sursaturée. nous ont permis de calculer le paramètre du réseau de la solution solide sursaturée, correspondant à la mise en solution de 12% mass. Mg, en utilisant la relation de Bragg :  $2d\sin\theta = n\lambda$  et le plus grand angle de diffraction  $2\theta = 113.84^\circ$  correspondant à la raie  $(420)_\alpha$  :  $a = 4.102 \text{ \AA}$ .

Le diffractogramme d'un échantillon de l'alliage Al- 12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430°C, trempé et vieilli 2h à 150°C (Fig. 28) présente toujours les pics de diffraction de la solution solide qui est moins sursaturée ( à cause de la précipitation de la phase  $\beta'$ ), le paramètre de réseau calculé à partir de la raie  $(420)_\alpha$  correspondant à l'angle de diffraction  $2\theta = 114.44^\circ$  est  $a = 4.097 \text{ \AA}$ . Cette dernière valeur confirme une précipitation assez abondante de la phase  $\beta'$ .

L'enregistrement du spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon mûri après un vieillissement de 2h à 150°C de l'alliage Al- 12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430°C et trempé (Fig. 28), a permis de calculer le paramètre du réseau correspondant  $a = 4,097 \text{ \AA}$ . Cette valeur est identique à celle de l'état précédent.

Si l'échantillon est vieilli jusqu'à 4h à 150°C (Fig. 29) on remarque bien que le paramètre de réseau diminue ( $a = 4.059 \text{ \AA}$ ) mais avec le prolongement de temps du maintien à température ambiante, on observe que le paramètre de réseau ne change plus.

Le vieillissement de 15 minutes à 250°C ( $a = 4.092 \text{ \AA}$ ) mène à la diminution du paramètre de réseau par rapport à l'état de trempe ( $a = 4.102 \text{ \AA}$ ) (Fig. 30a). On ne relève aucune variation au cours du maintien à la température ambiante (Fig. 30b).

Les mêmes observations ont été faites pour les échantillons vieillis pendant 1h à 250°C. Cependant, on note la diminution du paramètre de réseau au cours du vieillissement à 250°C ( $a = 4.086 \text{ \AA}$ ), cette diminution est due à la formation de la phase d'équilibre  $\beta$  (Fig. 31).

Le mûrissement effectué après le vieillissement artificiel à 150°C et 250°C, ne mène pas à un changement quelconque du paramètre de réseau. Cela s'explique par le fait que la formation des zones GP, se traduit par un regroupement des atomes du soluté Mg dans la solution solide dont ils ne sortent pas.

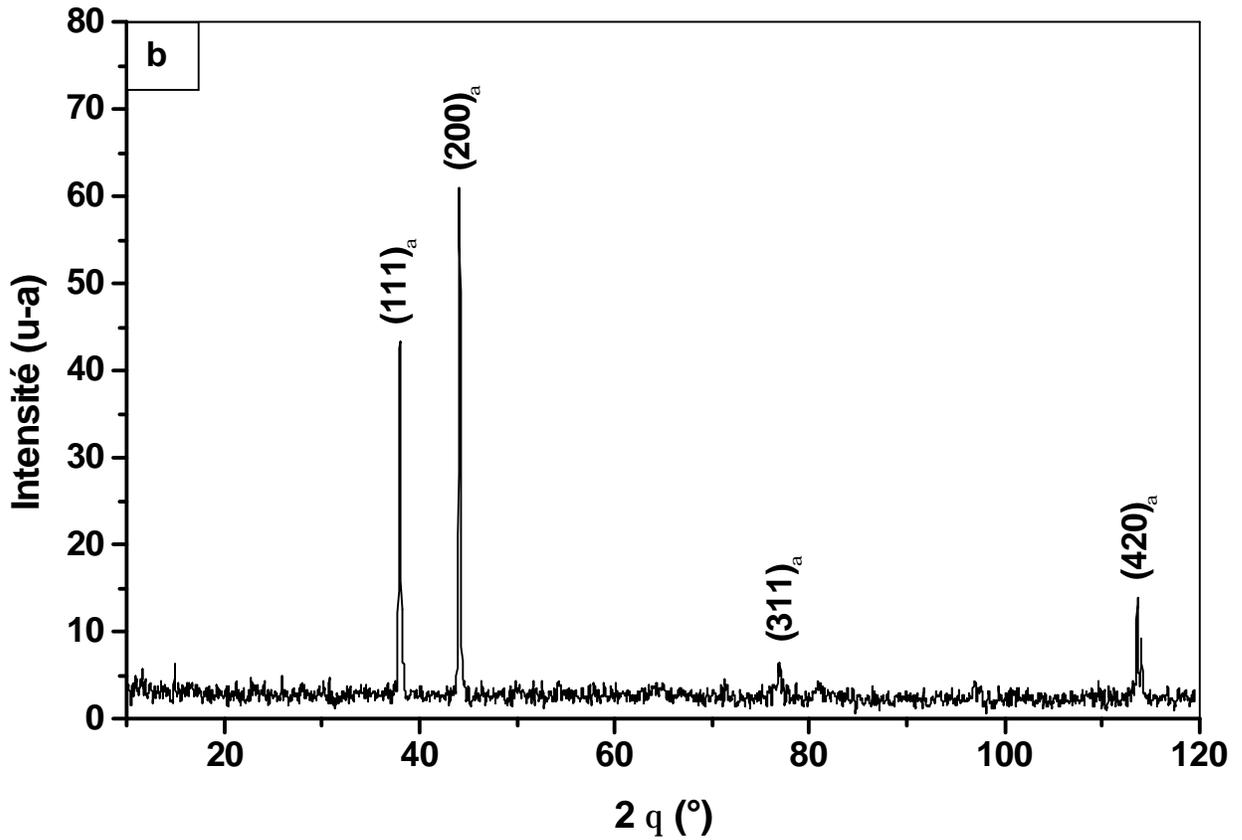
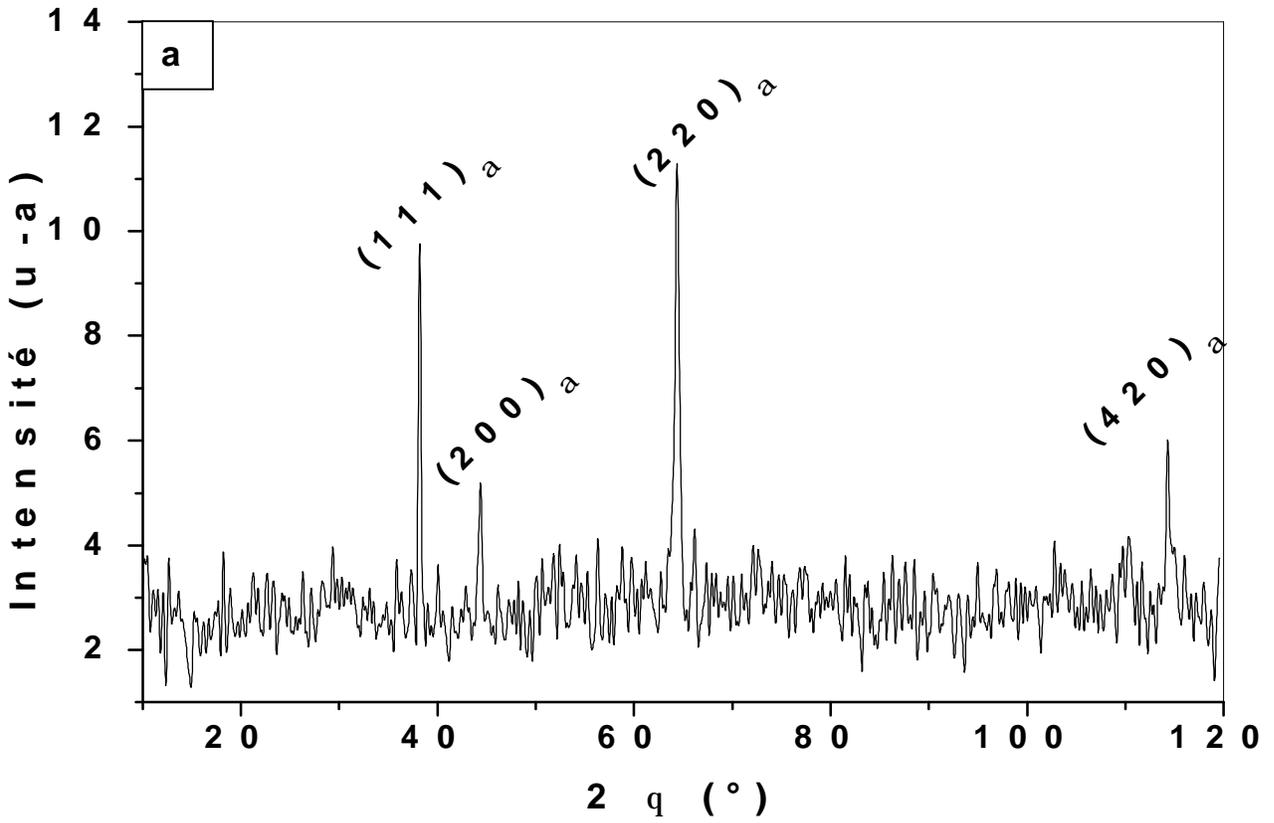


Fig. 28 : Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Al-12%. Mass. Mg homogénéisé, trempé (a) et vieilli 2h à  $150^\circ\text{C}$  (b).

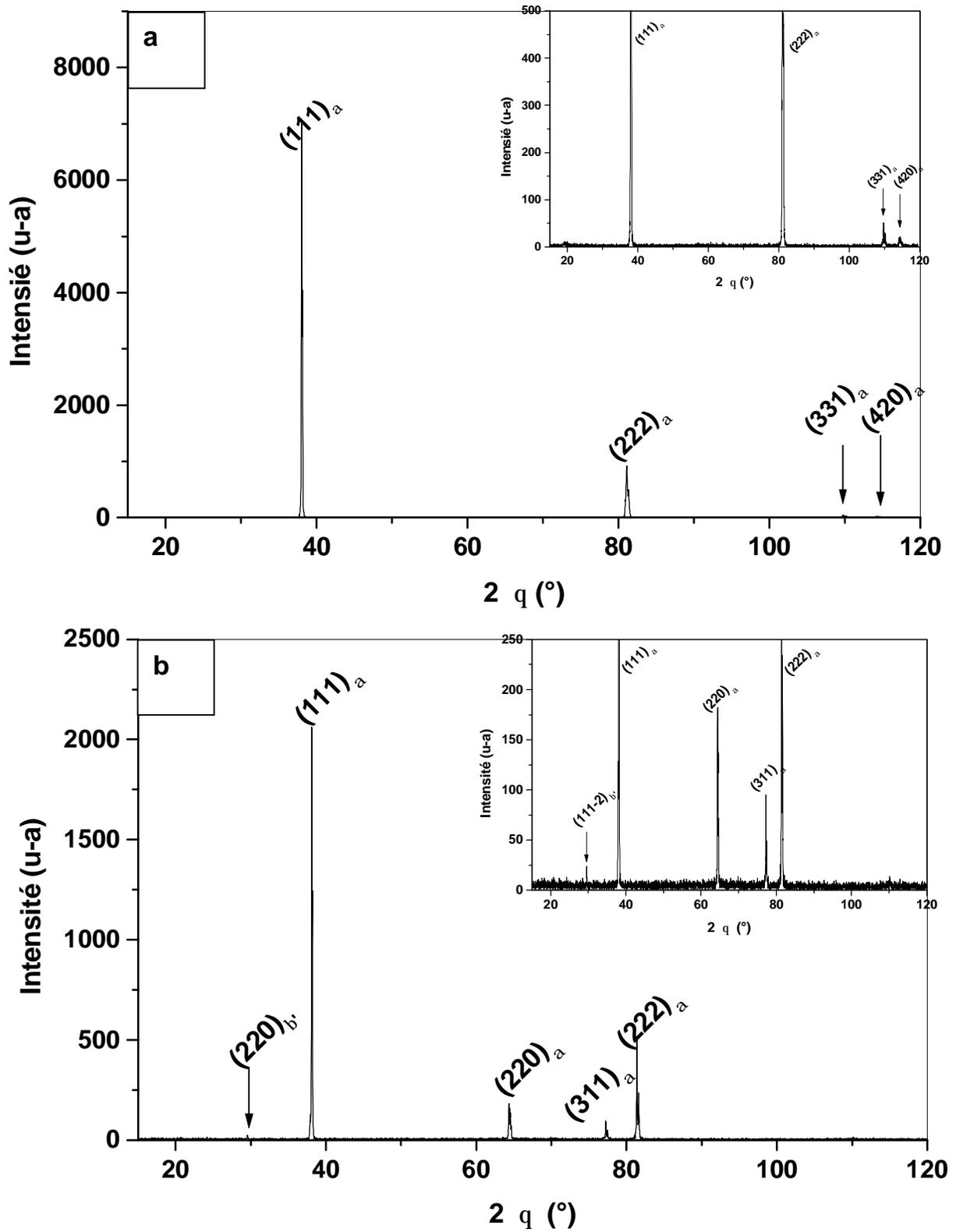


Fig. 29 : Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Al-12%.mass.Mg homogénéisé, trempé et vieilli 2h à  $150^\circ\text{C}$  ensuite mûri pendant 1 mois à  $22^\circ\text{C}$  (a) et 4 mois à  $22^\circ\text{C}$  (b).

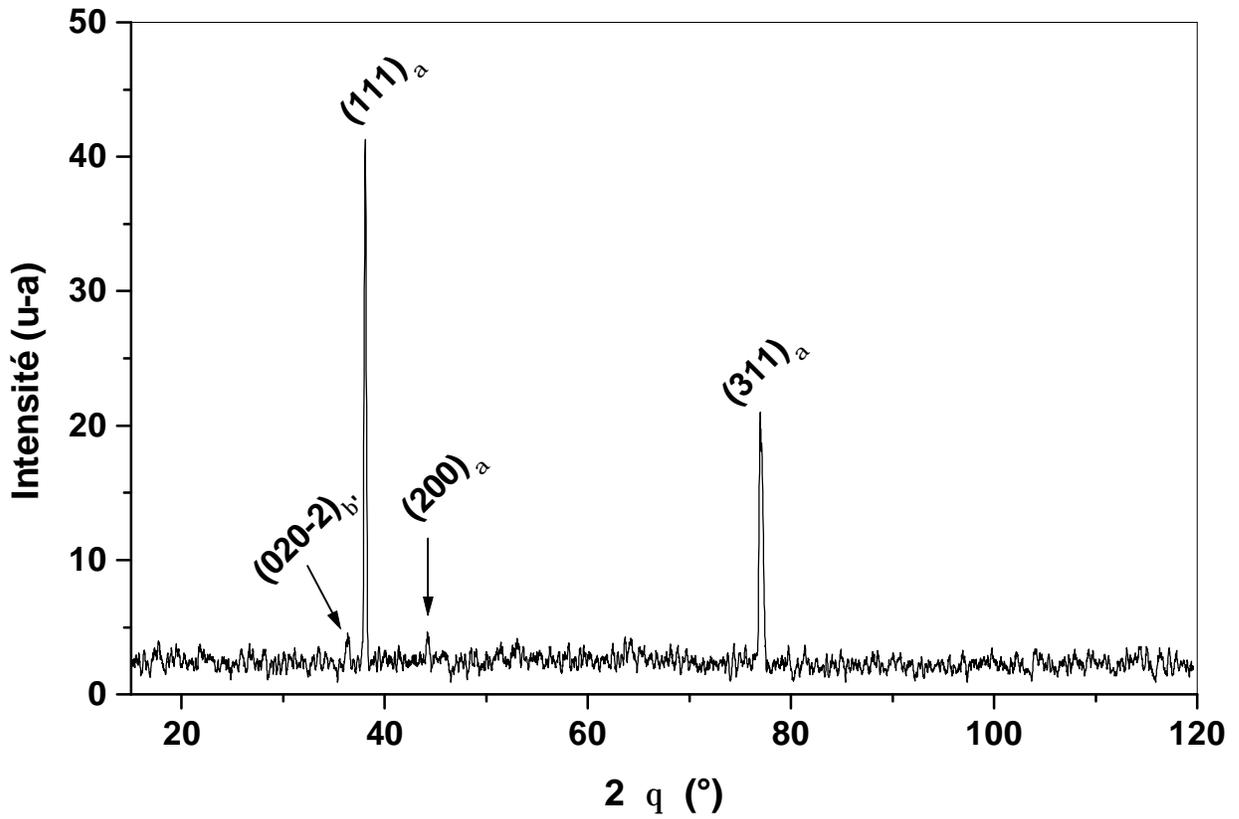


Fig. 30 : Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Al-12%.mass.Mg homogénéisé, trempé et vieilli 4h à 150°C.

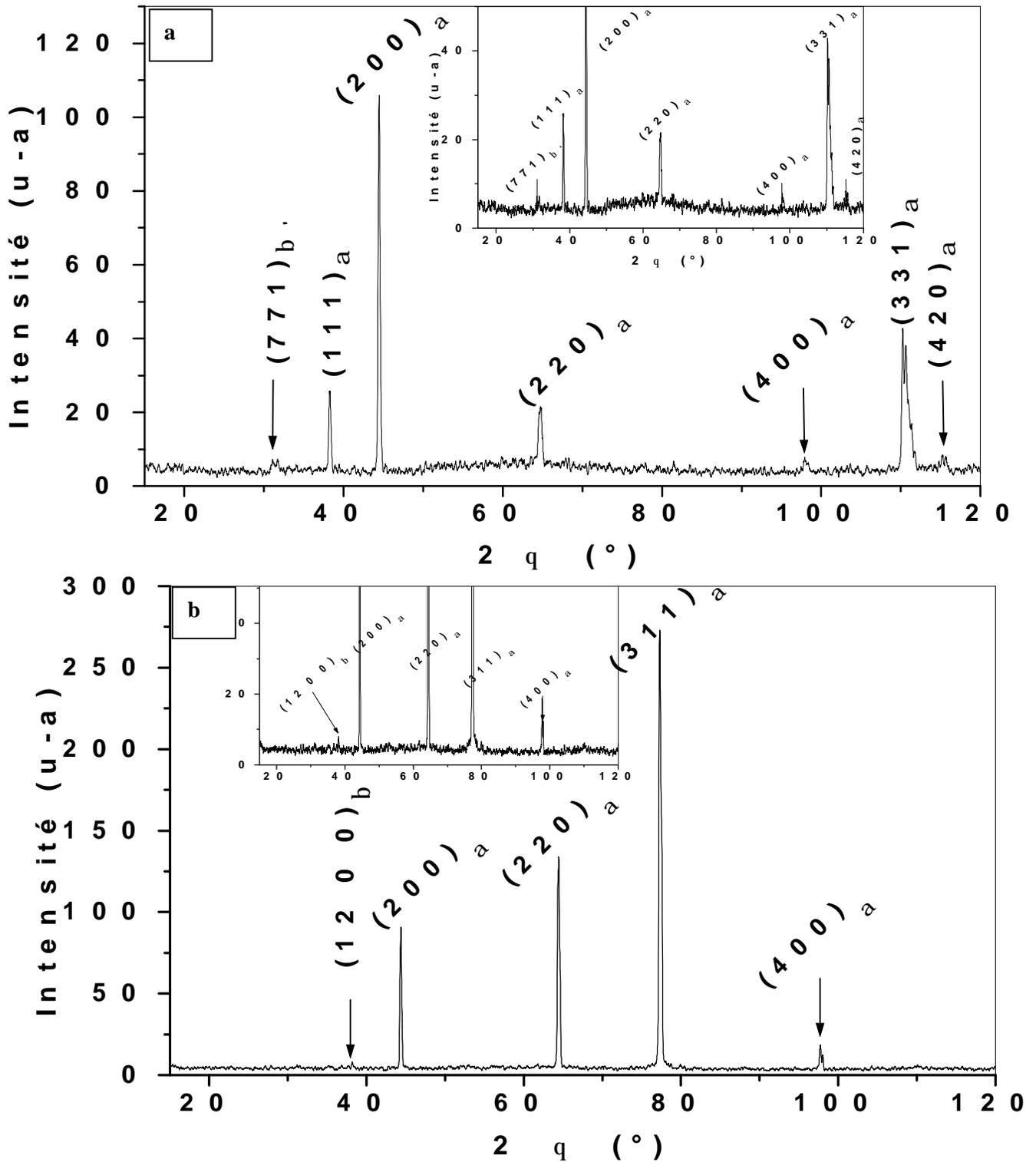
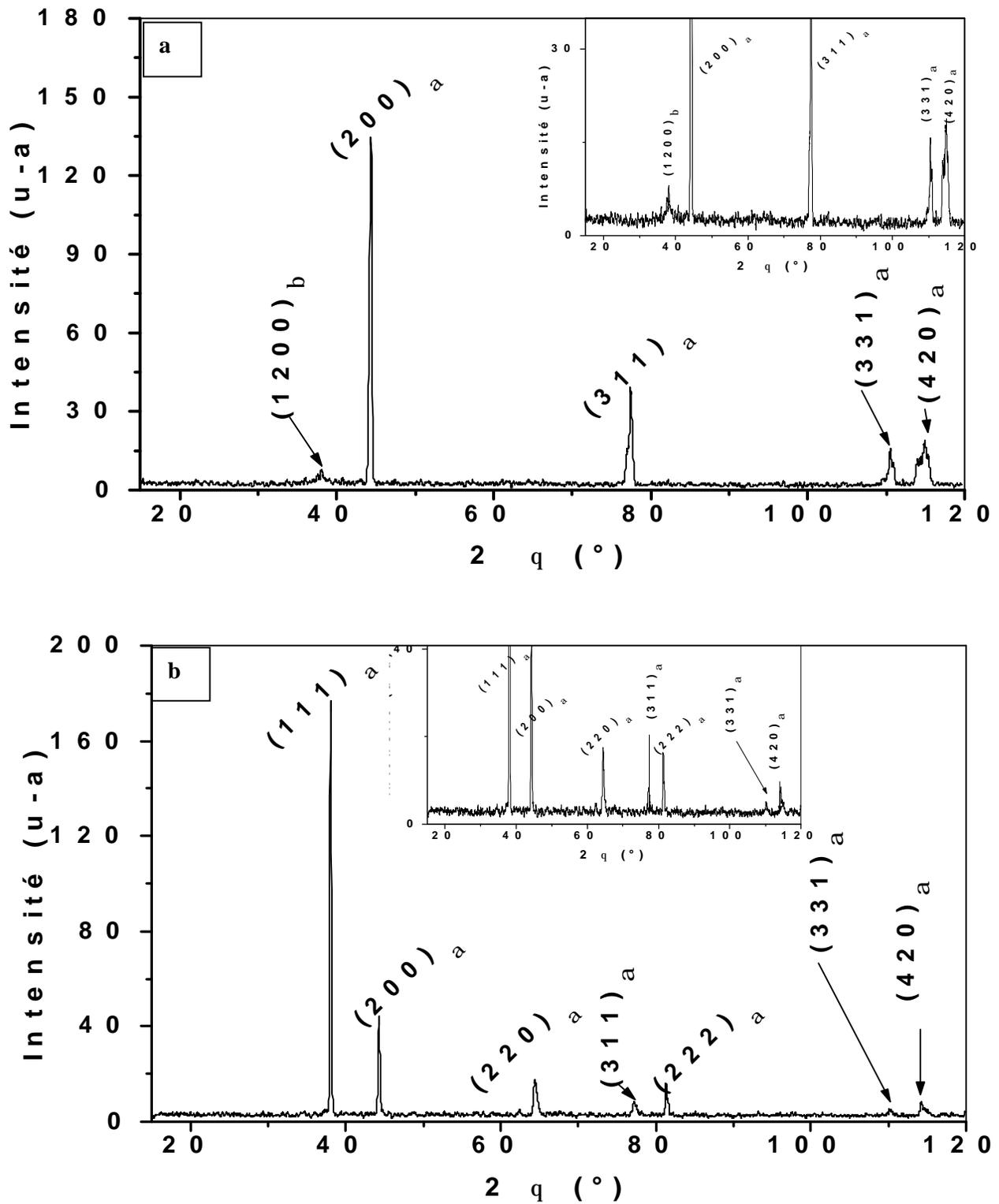


Fig. 31 : Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et vieilli 15min à 250°C (a) ensuite mûri pendant 4 mois (b).



**Fig. 32 :** Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Al-12%.mass.Mg homogénéisé, trempé et vieilli 1h à 250°C (a) ensuite maintenu à 22°C pendant 20 mois (b).

## 5-Discussion et interprétation des Résultats

### 5- a. Discussion des résultats dilatométriques

La formation des zones GP est toujours liée à la présence d'une forte concentration en lacunes hors d'équilibre créées au cours de la trempe, qui stimulent la diffusion des atomes de soluté à basse température.

La présence d'une expansion entre 40 et 100°C sur la courbe dilatométrique de l'échantillon Al-12%mass. Mg homogénéisé et trempé est expliquée par la dissolution des zones GP au cours du chauffage.

La contraction résiduelle observée sur quelques courbes dilatométriques pour les différents temps de vieillissement à 150°C, est probablement liée à la présence des précipités qui restent après l'essai dilatométrique, parce que même si le temps de maintien (5 minutes) à 430°C est insuffisant pour dissoudre tous les précipités formés, la quantité de ces précipités reste quand même inférieure à celle observée avant l'essai dilatométrique.

### 5- b. Discussion des résultats de l'analyse calorimétrique différentielle

Dans le but de confirmer les résultats inattendus obtenus par l'analyse dilatométrique on a procédé à quelques analyses par DSC en effectuant le même cycle thermique.

Les courbes de DSC obtenues au cours des différents temps de maintien à 150 °C et 250°C présentent trois effets qui prennent place dans le même intervalle de température. Les trois effets observés sur les courbes de DSC (dissolution des zones GP, formation et dissolution des phases  $\beta$  et  $\beta'$ ) apparaissent dans les mêmes intervalles de températures que ceux observés lors des essais dilatométriques et s'expliquent de la même manière.

### 5- c. Discussion des résultats de la microdureté

L'augmentation de la microdureté d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli à 150°C est due à la formation de la phase semi-cohérente  $\beta'$ .

Le durcissement provoqué par les zones GP et les particules  $\beta''$  (zones GPII) est dû au champ de contraintes créé par leur cohérence avec la matrice, qui gêne le déplacement des dislocations.

#### **5- d. Evolution microstructurale**

La microstructure des échantillons homogénéisés, trempés et vieillis à 150°C et à 250°C puis maintenus à température ambiante, n'évolue pratiquement pas, parce que les zones GP ne peuvent être observées que par le microscope électronique à transmission.

#### **5- e. Discussion des résultats des rayons X**

Les diffractogrammes montrent que le paramètre de réseau diminue pendant le vieillissement et ne change pas pendant le maintien à température ambiante quand les zones GP se forment car la concentration en atomes de soluté de la solution solide reste invariante.

## Conclusion générale

Dans ce travail on a essayé de vérifier et de confirmer si les zones GP peuvent se former au cours du mûrissement à basses températures d'échantillons ayant déjà subi la précipitation par formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$ .

Pour cela on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux scientifiques, pour suivre les diverses évolutions structurales. On s'est essentiellement basé sur la dilatométrie, tout en la complétant par l'analyse calorimétrique différentielle, la microscopie optique, la diffraction des rayons X et les mesures de microdureté.

L'utilisation de ces méthodes très complémentaires et l'étude systématique des phénomènes de pré précipitation et de précipitation dans l'alliage Al-12% mass. Mg nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ∅ la formation des zones GP à basses températures peut avoir lieu sans la présence des lacunes en sursaturation et suite à une précipitation partielle de la phase d'équilibre  $\beta$  ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ) ou de la phase intermédiaire  $\beta'$  ;
- ∅ l'analyse de plusieurs courbes dilatométriques après différentes durées de maintien à température ambiante d'échantillons vieillis à  $150^\circ\text{C}$ , montre que l'augmentation du temps de maintien à la température ambiante conduit à l'augmentation de l'amplitude de l'expansion due à la dissolution des zones GP, ce qui traduit l'augmentation de leur quantité durant ce maintien ;
- ∅ les résultats obtenus par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) sont en bon accord avec ceux de la dilatométrie ;
- ∅ la diffraction des rayons X nous a permis de calculer le paramètre de réseau,
- ∅ la microdureté augmente avec le temps de maintien à la température ambiante d'échantillons vieillis à  $150^\circ\text{C}$  et à  $250^\circ\text{C}$ , ce qui confirme la formation des zones GP ;
- ∅ l'examen métallographique des alliages étudiés à l'aide d'un microscope optique, n'a pas révélé de changement notable concernant l'évolution de la microstructure

avec le temps de mûrissement; les zones GP ne peuvent être observées que par microscopie électronique à transmission (MET).

# Références bibliographiques

- [1] A. Guinier, Nature, 142, 569 (1938).
- [2] G. D. Preston, Proc. R. Soc., 167, 526 (1938).
- [3] M. Betrouche, Mémoire de Magister, Département de physique, Faculté des sciences exactes, Université de Constantine, Algérie (1998).
- [4] L. khadraoui, Mémoire de Magister, Département de physique, Faculté des sciences exactes, Université de Constantine, Algérie (2005).
- [5] D. Hamana, A. Azizi, G. Tellouche and M. Boucheur, Philosophical magazine letters,84,11,697-704 (2004).
- [6] D. Hamana, A. Azizi, Materials Scien. And Eng., (to be published 2007).
- [7] V. Gerold, Phys. Status Solidi, 1, 37 (1961).
- [8] V. Gerold, Z. Metallk, 45, 599 (1954).
- [9] C. Pensari, T. Federigui, S.Ceresara, trans.TMS-Aime,227,1113 (1963).
- [10] G. Benard,A. Michel,J. Philibert, J. Talbop, « Métallurgie générale »,Masson,P.258 (1969).
- [11] B.Chalmers, "Métallurgie physique", Dunod, P.224 (1963).
- [12] J. Burke,"la cinétique des changements de phase dans les métaux", Ed.,Masson & Cie, Paris (1968).
- [13] P.G. Shewmen, Mc Graw series in materials science and engineering transformations in metals (1969).
- [14] A. Guinier,G.D.Preston.Philos.Mag.26 (1938).
- [15] P. D. Merica, Trans Aime, 99, 13 (1932).
- [16] L. S. Darken, Trans. Aime,175,184 (1948).
- [17] R. Becker, Z. Metallk, 29, 245 (1937).
- [18] U. Dehlinger, Z. Metallk, 29, 401 (1937).
- [19] J. W. Gibbs, collected works, 1, 105 (1948).
- [20] A. Dauger, J. P. Guillot, J. Caisso; Compte Rendu Acad Sci. Paris, 273, 215(1971).
- [21] A. Dauger, J. P. Guillot, J. Caisso, Acta Met, 22, 733 (1974)
- [22] J. Raynal, M. Roth, M. Bernole, P. Guyot et R. Gral, Compte Rendu Acad. Sci. Paris, 277, 225 (1973).
- [23] C. D. Moriora, S. J. Anderson, J. Jansen, Acta Material, 51, 789 (2003).
- [24] M. Boucheur, D. Hamana, T. Laoui, Phil. Mag., 73, 1733 (1996).

- [25] H. Kimura, *Scient Ind. Res.*, 32, 599 (1973).
- [26] M. F. Ashby, L. Brown; *Phil Mag*, 8, 1083 (1963).
- [27] M. Roth, J. M. Raynal; *J. Appl. Cryst*, 7, 219 (1974).
- [28] M. Bernole, R. Graff, P. Guyot; *Phi. Mag*, 28, 771 (1973).
- [29] R. Nozato et G. Nakai ;*Trans. Jim*, 18, 679 (1977).
- [30] M. Bernole, R. Graff, P. Guyot; *Phi Mag*, 28, 771 (1973).
- [31] M. Van rooyen, J. A. Suite Maartensdijk, E. J Memeiger; *Metll. Trans*,19, 2433 (1988).
- [32] L. A. Girifalco, H. herman, *Acta Met. Trans.*, 13, 583 (1965).
- [33] T. sato, Y. Kojima et T. Takahachi, *Metall. Trans.*, 13, 1374 (1982).
- [34] H. Kimura, *scient. Ind. Res*, 32, 599 (1973).
- [35] H. Bouderberba, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie (1999).
- [36] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagram*, ASM International, Metals Park, OH, 170 (1991).
- [37] T. B. Massaslki (Ed), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second ed., ASM International, Materials Park, Oh, (1996).
- [38] I. Lakhtine, *Métallographie et Traitements Thermiques des métaux*, 367, édition Mir (1977).
- [39] [www.encarta.msn.com](http://www.encarta.msn.com) Encarta (2006).
- [40] D. Hamana, M. Boucheur, M. Betrouche, *Journal of Alloys and compounds* 320, 93 (2001).
- [41] L. I. Kaigorodova, *The Physics of Metals and Metallography*, 78, 490 (1994).
- [42] R. Nozato, S. Isihara, *Trans. Japan Ins. Metals.* , 21, 580 (1980).
- [43] K. Osumara, T. Ogura, *Metall Trans.* , 15, 835 (1984).
- [44] M. Hillert, *Acta Metall*, 9, 525 (1961).
- [45] M. J. Starink, A. m. Zahra, *Acta Mater*, 46, 701 (1998).
- [46] A. dauger, M. Femuan, J. P. Guillot, M. Roth, *J. Appl.Crystallogr*, 12, 429 (1979).
- [47] Sorbo, Treaftis, Turnbull, *Acta Met.*, 6, 401 (1958).
- [48] S. Nebti, Thèse de Doctorat d'état, Uiversité de Constantine, Algérie (1995).
- [49] M. Feller –Kniemeimer, K. Deterti, L. Thomas, *Z. Metallkd.*, 55, 83 (1964).
- [50] E. C. W. Perryman, G. B. Brook, *Jap. Metals*, 79, 19 (1972).
- [51] D. Hamana, V. Avanesov, A. F. Sirenko, *Scripta. Metall et Mater*, 24, 2013 (1990).
- [52] M. Bernole, Thèse de Doctorat, Université de Rouan, Rouan, France (1974).
- [53] W. F. Smith, *Principles of Materials Sciences and Engineering*, McGraw-Hill, 528

(1996).

[54] S. Belliot, Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay (2000).

[55] D. Larouche, C. Laroche, M. Bouchard, *Acta Material*, 51, 2161 (2003).

[56] A. Ayadi, Mémoire de Magister, Département de physique, Faculté des sciences exactes, Université de Constantine, Algérie (2006).

# *Study of GP zones formation in Al-12%Wt. Mg alloy after precipitation of $\beta'$ and $\beta$ phases*

## *Abstract*

In this memory we tried to show that GP zones can be form during natural ageing of samples at low temperatures even after precipitation of  $\beta'$  and  $\beta$  phases. For that, we have carried out ageings at high temperature to form intermediate  $\beta'$  phase and the equilibrium  $\beta$  phase, and then held at room temperature to see if the Guinier-Preston (GP) zones can appear. The dilatometric and calorimetric results confirm the formation of GP zones after the precipitation of the intermediate  $\beta'$  and the equilibrium  $\beta$  phases.

**Key words:** Al-12% wt. Mg alloy, GP zones, precipitation, dilatometry, calorimetry.

## دراسة تكوين مناطق Preston-Guinier في سبيكة Mg Al-12 % mass بعد

ترسب الطورين  $\beta$  و  $\beta'$

### ملخص

نحاول من خلال دراستنا لهذه المذكرة أن نبين أن مناطق Guinier -Preston يمكن أن تظهر حتى بعد ترسب الطورين  $\beta$  و  $\beta'$  لهذا الغرض نخضع العينة إلى تعتيق في درجات حرارة عالية ( $150^{\circ}\text{C}$  و  $250^{\circ}\text{C}$ ) بهدف الحصول على الطورين  $\beta$  و  $\beta'$ .

لهذا استعملنا عدة طرق تجريبية بسيطة و دقيقة تتوافق مع هذا النوع من الأبحاث و التي استعملت لتتبع مختلف التطورات البنوية الناتجة عن مختلف المعالجات الحرارية : طريقة التمدد الحراري و المسح الحراري التفاضلي.

مجموع النتائج المحصل عليها بينت أنه يمكن تكون مناطق Guinier -Preston حتى بعد ترسب الطورين  $\beta$  و  $\beta'$ .

**الكلمات الدالة:** السبيكة Al-Mg، مناطق Guinier -Preston، الترسيب، التمدد الحراري، المسح الحراري التفاضلي.

# *Résumé*

Dans le cadre de ce mémoire nous avons essayé de vérifier si les zones G.P. peuvent aussi se former au cours du mûrissement à basses températures d'échantillons ayant déjà subi la précipitation par formation des phases  $\beta'$  et  $\beta$ . Pour cela on a effectué des vieillissements à assez haute température pour former les phases semi cohérentes  $\beta'$  et incohérentes  $\beta$ , réaliser des essais dilatométriques et calorimétriques et maintenu ensuite les échantillons à la température ambiante pour voir si les zones de Guinier-Preston vont encore réapparaître.

On a pu montrer que la formation des zones GP est possible même après la précipitation de la phase semi cohérente  $\beta'$  et la phase incohérente  $\beta$ , en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle et l'analyse dilatométrique différentielle.

**Mots clés :** Al-Mg, zones GP, précipitation, dilatométrie, analyse calorimétrique.