

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Métallurgie

THEME

*L'influence de la vitesse de chauffage sur
les transformations anisothermes des alliages
Al-12 % mass. Mg et Al-4,5 % mass. Cu*

Par

Bensouyad Hanene

Soutenu le : / / 2006

Devant le jury :

Président :	D. KHIREDDINE	Prof. Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	D. HAMANA	Prof. Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	M. BOUCHEAR	Prof. Université Mentouri-Constantine
	N. BOUKHEIT	M. C. Université Mentouri-Constantine
	A. BOUTEFNOUCHET	M. C. Université Annaba

DEDICACES

Au nom de dieu le clément et le Miséricordieux et En termes d'amour et de fidélité, je dédie ce présent mémoire :

Aux deux êtres les plus précieux au monde

ma MERE et mon PERE

QUE DIEU LES PROTEGE

A ma chère sœur Samia

A ceux qui m'ont entourée et soutenue

mes SŒURS ' Sabrina et Ibtissem '

mes FRERES ' Mohamed, Toufik, Yacine et Soufienne '

A la mémoire de mon si cher frère Noureddine

que Dieu l'accueille dans son vaste paradis

Pour leur affection, leur soutien et leur compréhension qu'ils m'ont prodiguée

durant toutes ces années de dur labeur

A mon neveu et mes nièces

Zinnedine, Marwa et Douaa

A ma belle Sœur 'Ibtissem' et mon beau Frère ' Noureddine '

mes TANTES et mes ONCLES

A mes chères cousines et cousins

Ainsi qu'a toute la famille : Bensouyad et Boudjrida

A tous mes amis et à tout ceux qui ont collaboré de près ou de loin au bon déroulement de ce modeste travail corroboré par ce mémoire

Hanene

Sommaire

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les processus de précipitation dans les solutions solides sursaturées

I.1. Introduction	3
I.2. Définition de la précipitation.....	3
I.2.1. Description de la précipitation par la théorie classique.....	4
I.2.1.1. Premier stade de la précipitation (germination).....	4
a- Germination homogène.....	4
b- Germination hétérogène.....	6
I.2.1.2. Deuxième stade de la précipitation (croissance).....	7
I.2.1.3. Troisième stade de la précipitation (coalescence)	8
I.2.2. Description de la précipitation par la décomposition spinodale.....	8
I.2.2.1. Décomposition spinodale.....	8
I.2.2.2. La germination des précipités cohérents à l'extérieur de la spinodale ...	11
I.3. L'évolution des vitesses de transformation en fonction de la température.....	12
I.4. Les types de précipitation.....	13
I.4.1. La précipitation continue.....	13
I.4.2. La précipitation discontinue	13
Références du chapitre I	14

Chapitre II : Précipitation dans les alliages d'aluminium

II.1. Introduction	15
II.2. Les différentes phases en présence	15
II.2.1. Les intermétalliques	15
II.2.2. Les dispersoïdes.....	15
II.2.3. Les précipités durcissants.....	16
II.3. La séquence générale de la précipitation dans les alliages d'aluminium	16
II.3.1. Solution solide sursaturée	16

V.1.2. Cas des échantillons vieilli 24h à 150°C.....	76
V.1.2.1. Résultats de l'analyse dilatométrique.....	76
V.1.2.2. Résultats de l'analyse calorimétrique.....	80
V.1.2.3. Les Paramètres cinétiques	85
A. Détermination de l'énergie d'activation	85
Ø Méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).....	85
Ø Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (OFW).....	85
Ø Méthode de Boswell	85
B. Détermination de l'exposant n de réaction par la méthode de Matusita.....	88
V.1.3. Etude microstructurales.....	90
V.2. Cas des alliages Al-4,5 % mass. Cu.....	94
V.2.1. Cas des échantillons trempé	94
V.2.1.1. Résultats de l'analyse dilatométrique.....	94
V.2.1.2. Résultats de l'analyse calorimétrique.....	100
V.2.1.3. Résultats des mesures de microdureté	105
V.2.1.4. Les Paramètres cinétiques	106
A. Détermination de l'énergie d'activation	106
Ø Méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).....	106
Ø B. Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (OFW).....	106
Ø Méthode de Boswell	106
B. Détermination de l'exposant n de réaction	113
V.2.2. Etude microstructurales.....	117
V.4. Discussion et interprétation des résultats obtenue	118
V.4.1. Cas de l'alliage Al - 12 % mass. Mg	118
.V.4.1. 1. Cas des échantillons trempés.....	118
V.4.1. 2. Cas des échantillons trempés et vieillis 24h à150 °C	120
V.4.2. Cas de l'alliage Al – 4,5 % mass. Cu.....	120
Références du chapitre V.....	123
Conclusion.....	124

Introduction

Les alliages à base d'aluminium ont récemment fait l'objet d'un important d'études. D'excellentes propriétés mécaniques combinées à une densité relativement faible en font une classe d'alliages promise à un grand avenir dans une large gamme d'applications (aéronautique, automobile, etc..). Néanmoins, ces propriétés mécaniques résultent de transformations de phase à l'état solide qui jouent un rôle très important dans la production d'un grand nombre de matériaux ; par conséquent, un grand intérêt existe pour une description générale de la cinétique des transformations de phases.

Théoriquement une étude de la cinétique des changements de phase qui mettent en jeu plusieurs processus comme la germination (homogène et hétérogène) et la croissance (gouvernée par la traversée de l'interface ou par la diffusion dans la phase mère) s'avère très difficile. En effet, aucune étude physique complète n'a pu être développée dans ce sens ; cependant certaines lois approximatives dans la mesure ou elle ne tiennent compte que de l'énergie d'activation apparente, sont couramment utilisées dans l'étude de la cinétique de précipitation parce qu'elles sont plus ou moins en accord avec des mesures expérimentales.

Un modèle général pour la cinétique des transformations de phases à l'état solide a été discuté. Le modèle est valide pour les deux types de transformation : isothermes et anisotherme. Dans certains cas spécifiques, le modèle cinétique peut être simplifié (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)). Dans le présent travail, on décrit le modèle numérique de genre cinétique (analyse isoconversionnelle), qui combine les deux processus de germination et de croissance ; ce modèle est applicable aux transformations isotherme et anisotherme, ce qui permet la correction de l'application inadaptée à la transformation anisotherme de certains concepts qui sont en fait seulement valides pour des transformations isothermes.

Bien que les processus mis en jeu durant les transformations de phase soient généralement complexes, l'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov est vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas et permet de mieux cerner les mécanismes.

L'intérêt d'une telle étude est justifié par l'existence d'un nombre important de méthodes d'analyse isoconversionnelle, plus ou moins sophistiquées comme celle

de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flyn-Wall (OFW) et celle de Boswell, ce qui rend difficile le choix d'une méthode particulière. Dans le but d'étudier l'influence des recuits anisothermes sur la décomposition des solutions solides sursaturées Al-12% mass. Mg et Al-4,5% mass. Cu, on va utiliser plusieurs vitesses de chauffage et on va calculer l'énergie d'activation des phases précipitées par différentes méthodes d'isoconversionnelles et déterminer l'exposant n de réaction.

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

En plus d'une introduction, d'une conclusion et d'une liste des références bibliographiques, ce mémoire est articulé autour de cinq chapitres :

∅ dans le premier chapitre, on présente quelques uns des aspects généraux des phénomènes de précipitation des solutions solides sursaturées,

∅ dans le deuxième chapitre, on décrit les différentes étapes de précipitation dans les alliages des systèmes Al-Mg et Al-Cu,

∅ dans le troisième chapitre on rappelle des études sur la cinétique des transformations isotherme et anisotherme et surtout sur l'effet de la méthode d'analyse isoconversionnelle sur la précision du calcul de l'énergie d'activation apparente pour chaque processus de transformation,

∅ dans le quatrième chapitre une présentation des alliages étudiés et des différentes techniques expérimentales est faite,

∅ enfin dans le cinquième et dernier chapitre on présente les résultats expérimentaux obtenus, leurs discussions et leurs interprétations.

Chapitre I

Généralités sur les processus de précipitation dans les solutions solides sursaturées

I.1. Introduction :

La précipitation d'une solution solide sursaturée est un processus physico-chimique dont la cinétique est déterminée par plusieurs facteurs. En particulier la présence des défauts du réseau et leur répartition dans l'alliage, et le type de transformation (décomposition spinodale, précipitation continue et précipitation discontinue). L'intérêt qui s'attache à l'étude des réactions de précipitation est dû principalement aux modifications des propriétés mécaniques des solutions solides au sein desquelles elles se produisent. Ces modifications consistent le plus souvent en une élévation de la limite élastique, de la charge de rupture et de la dureté. L'évolution de ces grandeurs au cours du vieillissement dépend dans une large mesure de la température et de l'état structural du matériau.

La précipitation continue résulte des mécanismes mettant en jeu simultanément, tout au long de la transformation, l'ensemble des atomes concernés; une des caractéristiques de la transformation homogène est la variation continue du paramètre du réseau de la phase mère durant le vieillissement.

I.2. Définition de la précipitation :

La précipitation peut être décrite par la succession de trois étapes : germination, croissance et coalescence.

Pendant la germination, une augmentation du nombre de précipités a lieu du fait d'une sursaturation importante de la solution solide. Lorsque la barrière de germination devient élevée, la germination s'arrête et les précipités existants vont croître. Pendant cette étape de croissance, le rayon des particules créées lors de la germination augmente, alors que le nombre de précipités reste constant. Enfin, lorsque la sursaturation s'approche de zéro, la seule force motrice qui permet au système d'évoluer est la diminution de la surface totale des précipités. Ce mécanisme se traduit par la croissance des plus gros précipités aux dépens des plus

petits : c'est la coalescence. Elle se traduit par une diminution du nombre de précipités.

En réalité, ces trois étapes peuvent intervenir simultanément et doivent être traitées ensemble pour modéliser les cinétiques de précipitation. Pour cela, il existe plusieurs méthodes qui permettent de simuler ces cinétiques, à différentes échelles.

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

- **premièrement** un traitement d'homogénéisation pour éliminer toute ségrégation dans l'alliage et arriver à un système monophasé homogène. La température d'homogénéisation est choisie au-dessus de celle de la limite de solubilité, dans le domaine monophasé et au dessous de celle de l'eutectique pour éviter les fusions partielles dues à une hétérogénéité de concentration.
- **deuxièmement** une trempe rapide pour obtenir une seule phase hors équilibre. Elle est dite solution solide sursaturée, puisqu'elle contient plus de soluté que la solution solide d'équilibre à cette température ; en plus une autre sursaturation en lacunes peut être provoquée.
- **troisièmement** un vieillissement à une température choisie dans le domaine biphasé, ce qui provoque l'apparition d'une ou plusieurs phases.

Il existe deux approches qui permettent de décrire la précipitation d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée : la décomposition spinodale et la théorie classique de la germination et de la croissance.

1.2.1. Description de la précipitation par la théorie classique :

1.2.1.1. Premier stade de la précipitation (germination) :

a- Germination homogène :

Lorsqu'une phase α , supposée initialement homogène, est portée à une température où elle devient instable, elle tend à donner naissance à une nouvelle phase β ; cette dernière ne devient effectivement stable que lorsqu'elle a atteint un certain volume critique que l'on peut évaluer de la façon suivante : l'enthalpie libre de formation du germe initial doit être négative pour que ce germe soit stable. Or, celle-ci comporte deux composantes, l'une effectivement négative représentant la variation d'enthalpie libre volumique ΔG_v , associée à la formation de phase β à partir de α , l'autre positive représentant la variation d'enthalpie libre superficielle ΔG_s ,

associée à la création de l'interface entre les deux phases (et auxquelles on doit normalement ajouter l'énergie de déformation élastique qu'on néglige pour faciliter les calculs). Dans le cas d'un germe sphérique de rayon r , on a :

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

$$\Delta G_s = 4 \pi r^2 \cdot \sigma$$

avec G_β et G_α les enthalpies libres spécifiques volumiques de β et de α et σ étant l'enthalpie libre superficielle spécifique de l'interface α/β .

La variation globale d'enthalpie libre liée à la formation du germe s'écrit donc :

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

La courbe de variation de ΔG en fonction de r est illustrée sur la figure 1. Elle présente un maximum pour une valeur r_0 de r donnée par la relation :

$$d(\Delta G)/dr=0$$

ce qui conduit à :

$$r_0 = - \frac{2\sigma}{G_b - G_a}$$

En effet, si $r > r_0$, on a $d(\Delta G)/dr < 0$ ce qui signifie que pour tout germe dont le rayon est supérieur au rayon critique une augmentation du rayon doit entraîner une diminution de l'enthalpie libre du système c-à-d un accroissement de la stabilité.

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

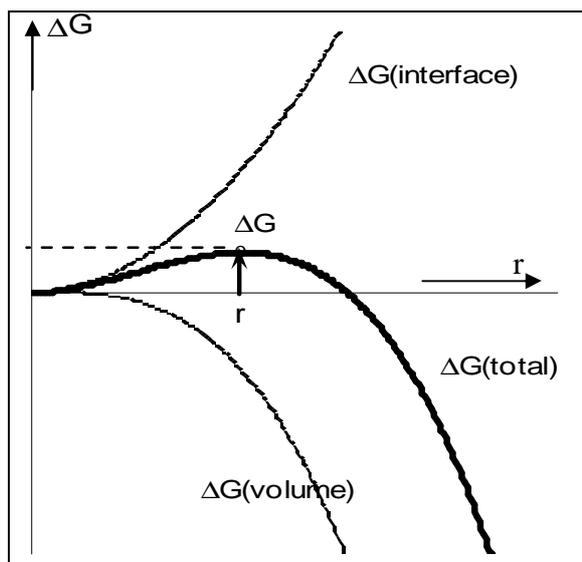


Fig. 1. Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique ΔG en fonction du rayon r de ce germe.

b- Germination hétérogène :

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

Dans le cas d'un joint de grain, une étude a montré que l'enthalpie libre de formation d'un germe sur un joint de grain ΔG_j , est liée à celle de la formation d'un germe sphérique de même rayon dans la matrice ΔG_m par la relation suivante [1] :

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

où θ est l'angle d'équilibre des tensions.

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

I.2.1.2. Deuxième stade de la précipitation (croissance) :

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, cette dernière phase a une composition différente de celle de la phase mère.

Au début du phénomène la quantité d'atomes qui traversent l'interface par unité de temps est faible car l'aire de l'interface est limitée et parce que la distance sur laquelle la diffusion doit se produire est voisine de zéro, c'est donc la traversée de l'interface qui est la plus lente. Mais lorsque les cristaux sont plus gros, c'est l'inverse qui est vrai : le flux de diffusion diminue progressivement parce que la disparition continue du soluté de la solution solide réduit le gradient de concentration qui est la force motrice de la diffusion tandis que le flux total à travers l'interface augmente avec l'aire de ce dernier.

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).

Dans le cas d'une croissance contrôlée par la diffusion en volume, des calculs [2] ont permis de prédire que la croissance devrait obéir à une équation de la forme :

$$r = \alpha (Dt)^{1/2}$$

où :

r : le rayon du précipité après un temps t ,

D : le coefficient de diffusion en volume,

α : est fonction de la sursaturation.

La plupart des résultats expérimentaux sont en accord avec cette formule. Pour les précipités de forme aplatie, des calculs similaires ont donné une évolution parabolique analogue au premier cas. Cependant dans le cas d'une structure de Widmanstätten la vitesse de croissance se révèle plus lente que la prédiction théorique, à cause justement du fait que cette structure se caractérise par une bonne correspondance entre la matrice et les précipités, ce qui favorise l'apparition d'interfaces cohérents ou semi-cohérents qui présentent une mobilité réduite.

I.2.1.3. Troisième stade de la précipitation (coalescence) :

A la fin de la croissance, la force motrice disponible pour faire croître les précipités par un apport de soluté de la matrice devient très faible. Les précipités vont alors coalescer pour minimiser leur énergie de surface, les petits précipités auront une solubilité plus importante que les gros. Ainsi, ils vont se dissoudre, alors que les gros précipités vont croître, ce phénomène est expliqué comme suit : au voisinage des particules fines, la concentration des atomes de soluté est plus grande, alors que dans les volumes adhérent aux particules grosses, cette concentration est plus 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 devient sursaturée, ce qui conduit à leur croissance. Par contre, au voisinage des particules plus dispersées, la solution solide devient insaturée et les particules se dissolvent, c'est le phénomène de coalescence.

I.2.2. Description de la précipitation par la décomposition spinodale :**I.2.2.1. Décomposition spinodale :**

La décomposition spinodale constitue le second mode important de décomposition d'une phase homogène. Contrairement au mécanisme de germination et croissance les hétérogénéités jouent un rôle beaucoup plus faible dans ce mécanisme de décomposition. Celle-ci est due aux fluctuations de grande longueur qui réussissent à moduler la composition d'une solution solide binaire rendant ainsi le système instable. La phase se forme par un processus continu ; elle doit posséder la même structure cristallographique que la phase mère. Elle n'en diffère que par sa composition.

A l'intérieur de la spinodale non seulement ΔG est négative pour n'importe quelle petite fluctuation mais on remarque aussi l'augmentation de la magnitude de ΔG avec l'augmentation de ΔC , l'augmentation de ΔC étant due à la diffusion des atomes de soluté à partir des régions de faible concentration vers les régions de forte concentration.

La figure 2 montre l'augmentation de l'amplitude de la fluctuation sinusoïdale de la composition qui résulte de la diffusion dans le sens contraire du gradient de

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

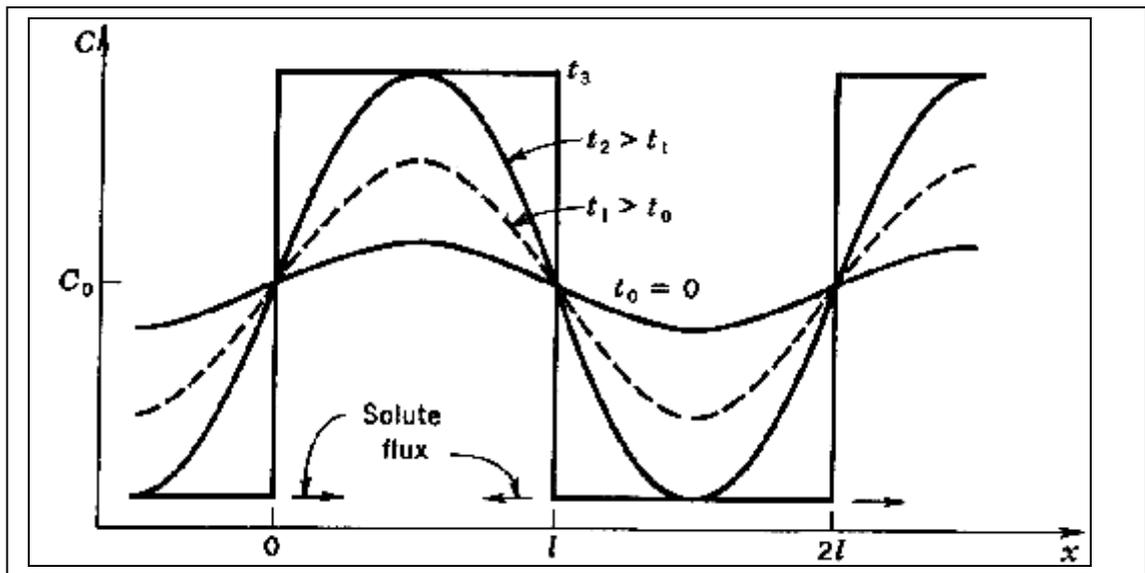


Fig. 2. Augmentation de l'amplitude de fluctuation avec le temps dans le cas où $G'' < 0$.

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

$$J = -D \frac{dC}{dx} = -MC \frac{dm}{dx} \dots\dots (5)$$

où M est la mobilité et m est le potentiel chimique du composant indiqué :

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

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

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

$$C(x,t) = C(x,0) \exp \frac{-pDt}{l^2} \dots\dots(8)$$

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

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

$$\Delta G = (\Delta C)^2 \left(G'' + \frac{a}{I^2} \right) \dots \dots \dots (9)$$

ce qui indique que même si $G'' < 0$ à une température donnée, les fluctuations peuvent diminuer l'énergie libre du système sauf si $I^2 > \frac{-G''}{a}$ [3].

L'approche de la spinodale développée par Hillert [4] montre que cette longueur critique tend vers l'infini et les tensions superficielles empêchent que la décomposition ne s'effectue à une très petite échelle ; les fluctuations vont donc croître suivant une longueur d'onde privilégiée.

I.2.2.2. La germination des précipités cohérents à l'extérieur de la spinodale :

La nouveauté de la décomposition spinodale est que l'énergie diminue par n'importe quelle fluctuation. Considérons maintenant la précipitation dans les compositions en dehors de la spinodale puisque ΔG dans ce domaine est positive pour des petites fluctuations. Une barrière d'énergie finie existe et la plupart des petites fluctuations s'amortissent avec le temps ; néanmoins, la germination peut se produire avec une vitesse finie. La figure 3 indique la barrière d'énergie qui doit être surmontée pour la formation d'une fluctuation supercritique de composition dans un alliage initialement homogène de composition C_1 .

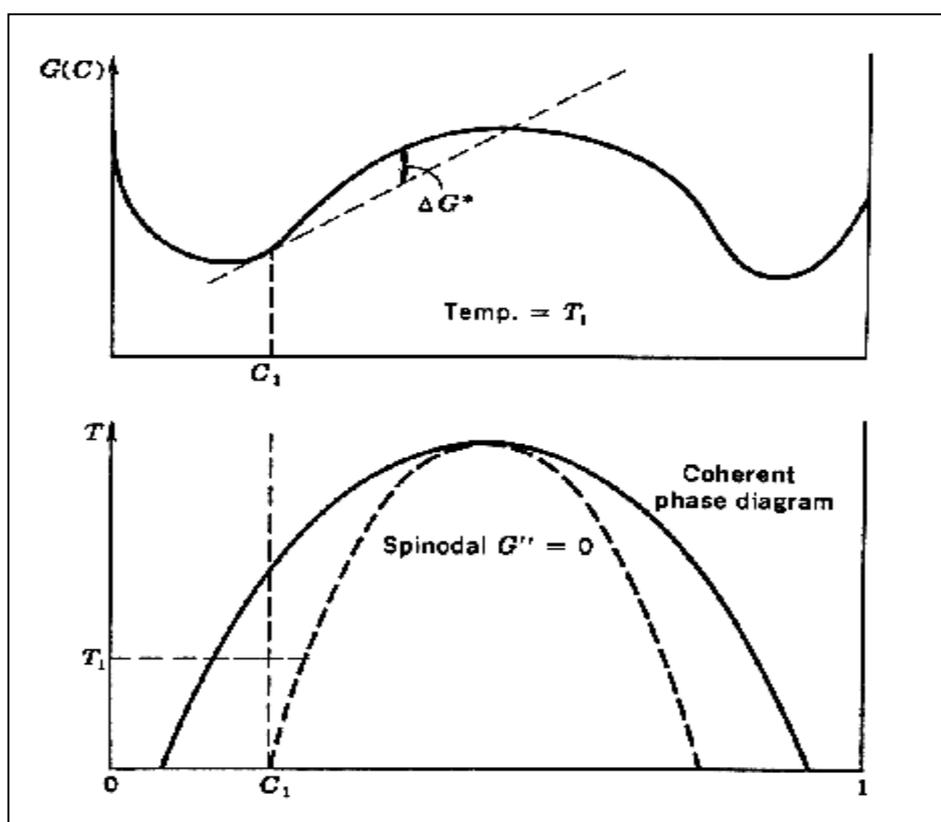


Fig. 3. La barrière d'énergie qui doit être surmontée pour former un germe supercritique dans un alliage de composition C_1 .

La barrière d'énergie qui doit être surmontée lors de la formation des zones de Guinier-Preston (G.P.) dans un alliage Al-Zn doit être très petite parce que les zones G. P. se forment avec un temps d'incubation négligeable. Dans les alliages Al-Cu un temps d'incubation fini est observé spécialement après réversion et refroidissement jusqu'à la température ambiante. Ceci indique une barrière de germination comme

celle qui peut être attendue, puisque la concentration maximum en cuivre qui peut être dissoute dans α conduit toujours à des solutions qui sont proches de la limite du domaine de miscibilité zones G.P.-matrice. Il faut noter que la discussion de la germination et de la décomposition spinodale donnée s'applique seulement à ces systèmes dans lesquelles la précipitation est totalement cohérente, ceci n'est pas toujours le cas. Des précipités aux différentes structures cristallines et/ou une appréciable différente densité de la matrice peuvent probablement germer sur les hétérogénéités tels que les joints de grains ou les dislocations [3].

I.3. L'évolution des vitesses de transformation en fonction de la température :

Les cinétiques globales, c'est à dire l'évolution temporelle du volume de phase transformé (aspect caractérisé par un taux de transformation) peuvent être obtenues par des méthodes expérimentales différentes (calorimétrie, dilatométrie,.....).

Chaque mécanisme de transformation est caractérisé par une courbe, ces courbes trouvent leur explication dans le fait que les vitesses de germination et de croissance varient en fonction de la température en passant par un maximum (Fig. 4).

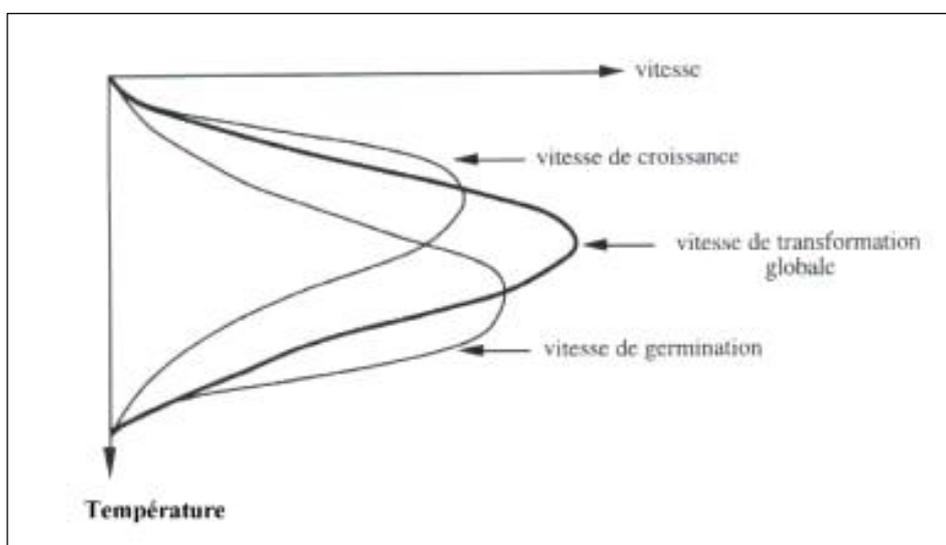


Fig. 4. Evolution des vitesses de germination et de croissance en fonction de la température

A haute température, la vitesse de germination est faible par rapport à la vitesse de croissance ; un nombre réduit de germe apparaît et ces derniers croissent à une vitesse importante, cela conduit généralement à une structure finale à gros

grains. Au contraire, à basse température, la vitesse de croissance est relativement faible par rapport à la vitesse de germination et la structure finale sera donc formée cette fois-ci d'un nombre important de cristaux de petite taille. Pour des températures intermédiaires, l'existence d'un compromis conduit à une vitesse globale de transformation maximale. Ainsi, d'une manière générale, cette forme de compétition entre germination et croissance se trouve à l'origine des courbes en C. Dans la partie supérieure de ces courbes en C, la réaction est contrôlée par la faible vitesse de germination tandis que dans la partie inférieure elle sera liée à la faible vitesse de croissance.

I.4. Les types de précipitation :

On distingue en général deux grands types de précipitation.

I.4.1. La précipitation continue :

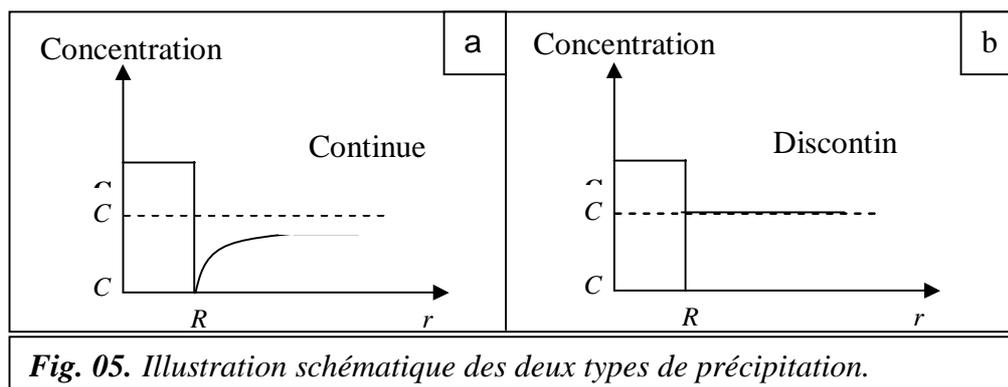
Au cours de laquelle la solution solide sursaturée commence à s'appauvrir d'une manière continue aléatoire et théoriquement homogène dans toute la matrice. On observe alors un seul paramètre du réseau dont l'évolution sera continue (Fig. 5a). Parfois la précipitation continue apparaît principalement dans les joints de grains et les plans de glissement ; elle est alors appelée précipitation localisée ou hétérogène.

I.4.2. La précipitation discontinue :

Auparavant, la précipitation discontinue était connue sous l'appellation « le phénomène énigme », car elle était une réaction inconnue. La précipitation est dite discontinue lorsqu'au cours de la transformation il y a l'apparition de deux régions :

- une où la transformation est complète,
- et l'autre où la solution solide est encore sursaturée.

La transformation s'amorce en général sur les joints de grains en développant des cellules (d'où l'appellation précipitation cellulaire). Lors de cette précipitation le paramètre de la maille varie d'une manière discontinue avec deux valeurs distinctes (Fig. 5b).



Références du chapitre I

- [1] J. W. Christian, "The theory of transformations in metals and alloys", Pergamon press, 2nd Ed. (1995).
- [2] H. B. Aeron, D. Fainsten, G. R. Kotler. J. Appl. Phys., 41, p. 4404 (1956).
- [3] P.G. Shewmen, Mc Graw series in materials science and engineering transformations in metals (1969).
- [4] M. Hillert, Acta Metall, 9, p. 525 (1961).

Chapitre II

Précipitation dans les alliages d'aluminium

II.1. Introduction :

Nous avons reporté dans ce chapitre, quelques uns des aspects généraux des alliages d'aluminium et leurs propriétés métallurgiques.

Les différentes phases en présence ont été brièvement recensées ainsi que les différents types d'alliages classés selon la nature des microstructures qu'ils peuvent engendrer.

Ce chapitre est consacré à la présentation des connaissances disponibles sur les deux systèmes étudiés ; dans un premier temps, nous allons brièvement présenter la forme de la transformation de phase dans les alliages à base d'aluminium ; ensuite, nous nous intéresserons à la précipitation dans les alliages des systèmes Al-Cu et Al-Mg.

II.2. Les différentes phases en présence :

II.2.1. Les intermétalliques :

Durant la solidification, il y a formation des composés intermétalliques ; ces particules ont une influence non négligeable sur la recristallisation et donc sur la taille des grains. Elles contiennent souvent les éléments Al, Fe, Mn. Les intermétalliques peuvent aussi jouer le rôle des sites pour la précipitation hétérogène et donc induire la formation d'une zone appauvrie en soluté autour d'eux, appelée PFZ (precipitate free zone).

II.2.2. Les dispersoïdes :

Les alliages peuvent contenir une fine distribution de dispersoïdes. Ces particules sont incohérentes avec la matrice et contiennent les éléments Mn, Fe, Cr, et Zr. Elles se forment durant la déformation à chaud et mesurent entre 10 et 100 nm. Elles retardent la recristallisation et la croissance des grains en ancrant les joints de grains et peuvent aussi jouer le rôle des sites de précipitation hétérogène.

II.2.3. Les précipités durcissants :

Les précipités durcissants améliorent les propriétés mécaniques de l'alliage. Ils se forment à partir des éléments d'alliage (ici Cu et Mg) et à assez basse température. Ils peuvent être remis en solution par un traitement thermique.

II.3. La séquence générale de la précipitation dans les alliages d'aluminium :

La séquence de précipitation rencontrée dans les alliages d'aluminium est généralement constituée de :

II.3.1. Solution solide sursaturée :

Après une remise en solution totale des atomes de soluté, l'alliage est trempé pour empêcher la décomposition de la solution en précipités d'équilibre grossiers. On obtient une solution solide sursaturée en éléments d'alliage et en lacunes.

II.3.2. Zones G.P. :

La solution solide sursaturée est métastable. Durant la maturation à température ambiante, l'alliage se durcit progressivement et la solution solide se décompose pour former des petits agrégats d'atomes de soluté (les zones de Guinier-Preston ou zones G.P.) en très grand nombre (10^{17} à 10^{18} /cm³) [1].

II.3.3. Précipités de transition :

Un revenu de 100 à 200 °C dissout les zones G.P. et permet la précipitation des particules très fines (2 à 50 nm) et très nombreuses (10^{16} à 10^{17} /cm³) qui durcissent au maximum l'alliage. Ces précipités sont des composés intermétalliques métastables ou précipités de transition qui possèdent un réseau cristallin et une composition chimique propre, par exemple θ'' et θ' pour les alliages Al-Cu.

II.3.4. Composé intermétallique d'équilibre :

La précipitation du composé intermétallique d'équilibre appauvrit au maximum la matrice en soluté. Ce stade n'est souvent possible que lors d'un sur revenu. L'alliage connaît alors un adoucissement dû à la coalescence des précipités.

II.4. Précipitation dans les alliages du système Al-Cu :

II.4.1. Séquence de précipitation :

Le diagramme d'équilibre du système binaire Al-Cu (Fig. 1) laisse prévoir, pour le côté riche en aluminium, la séquence de précipitation suivante [2] :

Solution Solide Sursaturée (S.S.S) → zones G.P. → phase θ'' → phase θ' →
phase d'équilibre θ (Al_2Cu)

L'histoire de la précipitation qui durcit les alliages d'aluminium revient à 1906 quand A. Wilm [3] a découvert lorsqu'un alliage Al-Cu-Mg refroidi rapidement (trempe à partir de 550 °C dans l'eau) et maintenu à la température ambiante se durcit, d'où l'appellation de durcissement par vieillissement de cet alliage. Il a examiné ses échantillons dans un microscope optique, mais il était incapable de détecter un quelconque changement structural sauf qu'il a constaté que la dureté augmentait. Ce n'est qu'à partir de 1919 que Merica, Waltenberg et Scott [4] ont proposé une explication. Dans leur étude d'un alliage du système Al-Cu, ces chercheurs ont aussi observé l'augmentation de sa dureté après trempe et ont démontré que la solubilité à l'état solide du cuivre dans l'aluminium décroît avec la diminution de la température (Fig.1). Ils interprétèrent que le durcissement par vieillissement après trempe par la précipitation d'atomes de cuivre à partir de la solution solide. En 1932, Merica [5] a suggéré que ce durcissement par vieillissement dans les alliages du système Al-Cu résultait du rassemblement des atomes de cuivre en une collection aléatoire de petits amas (nodules) lesquels interfèrent avec le glissement quand les grains sont déformés ; par exemple, quand le durcissement associé avec le vieillissement est mesuré par indentation avec une pointe en diamant. La première preuve directe des nodules de Merica a été fournie en 1938 par le travail historique de Guinier [6] et Preston [7] qui, en utilisant la diffraction des rayons X, ont observé que le durcissement est associé à un processus de pré-précipitation : des "zones" fines parallèles à {100} riches en cuivre, avec une réduction locale des dimensions du réseau, parce que les atomes de cuivre sont plus petits que ceux de l'aluminium. Ils ont précisé que ces zones se développent au cours du vieillissement en d'autres structures intermédiaires. Les phases intermédiaires du système Al-Cu qui ont été observées et leurs domaines d'existence déterminés ; ce sont θ'' , θ' , θ (Fig. 2) et elles ont une structure hexagonale.

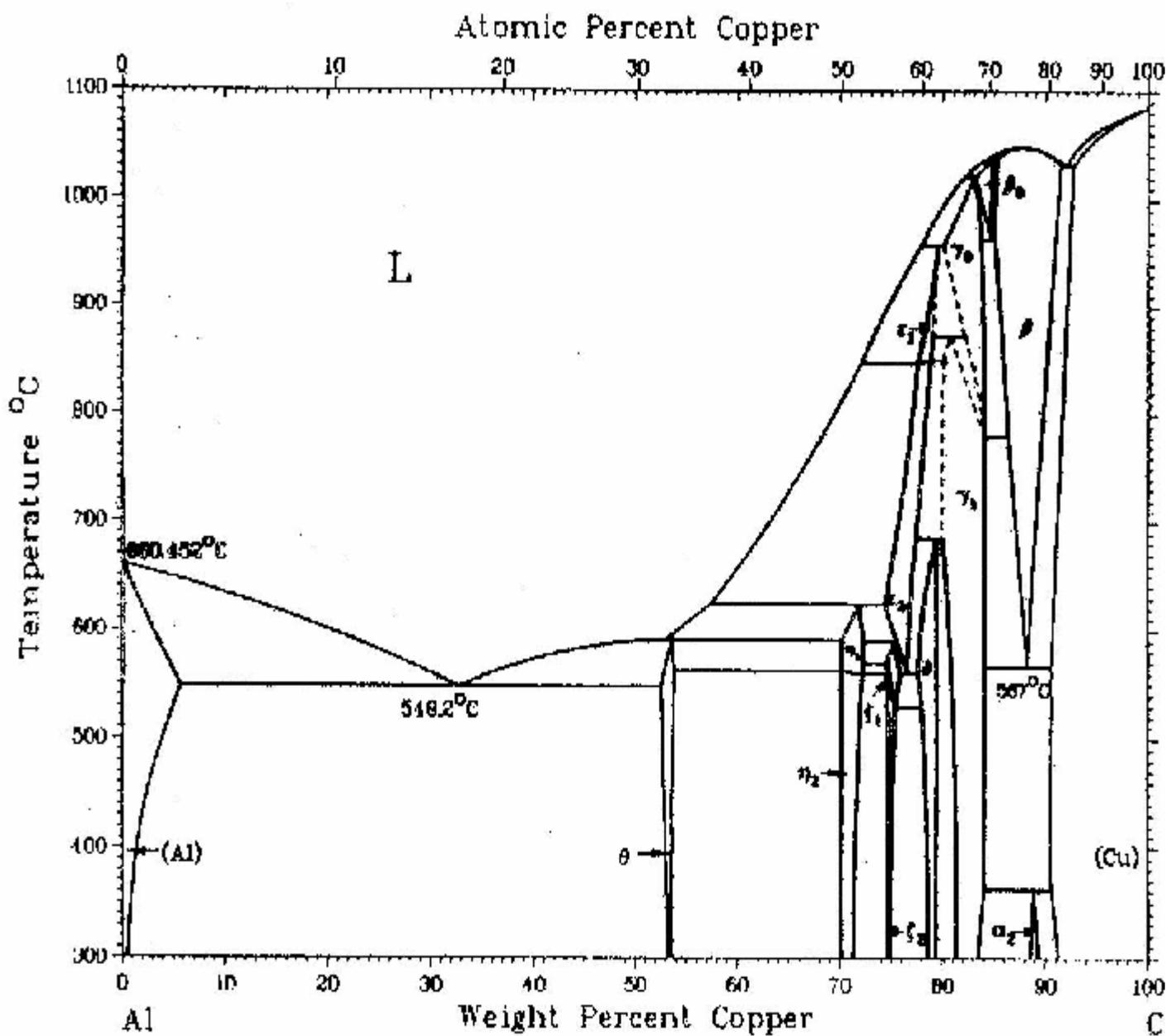


Fig. 1. Diagramme d'équilibre Al-Cu.

D'après Martin [8] pour les basses températures il y a d'abord formation des zones G.P. qui évoluent rapidement en phase θ'' dans la matrice avec laquelle elles sont cohérentes. La croissance de ces particules fait augmenter les contraintes élastiques dues à la cohérence et aux distorsions du réseau qui en résultent. Quand ces dernières atteignent la valeur de la résistance au cisaillement de la matrice, la cohérence est rompue et une dislocation d'accommodation se forme. Sur cette dislocation une particule de la phase θ' peut germer. Devenant plus stable, une telle particule θ' croîtra aux dépens de θ'' . Quand les particules θ' se développent, un nombre croissant de dislocations interfaciales (d'accommodation) se forment et dès que leur densité atteint une certaine valeur, l'interface de θ' devient incohérente. Un germe de la phase θ peut alors commencer à se former. De la même façon la phase stable θ croîtra aux dépens de la phase métastable θ' présente dans la matrice, de telle sorte qu'après un vieillissement prolongé seule la phase θ subsiste conformément aux données du diagramme d'équilibre. En conclusion, chaque phase de la séquence de précipitation apparaît à des intervalles de températures bien déterminés (Fig. 2) et se forme aux dépens de celle qui la précède.

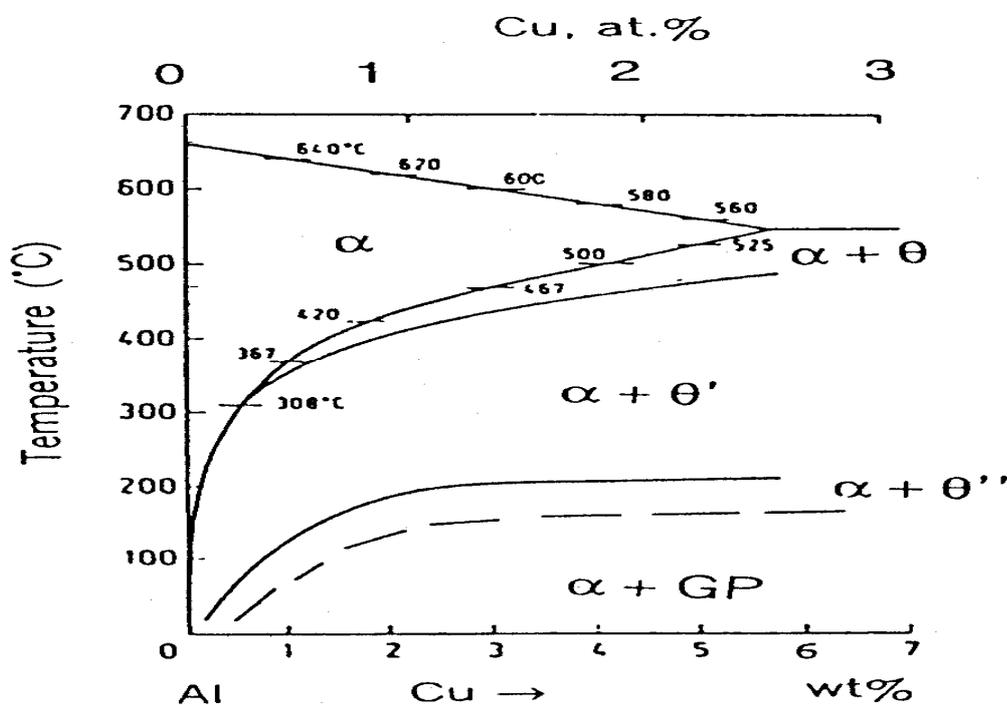


Fig. 2. Partie du diagramme d'équilibre du système Al-Cu riches en Al avec les domaines d'apparition des différentes phases.

II.4.2. Caractéristiques des différentes phases :

II.4.2.1. Les zones de Guinier et Preston (G.P.) :

Les premières structures ont été proposées par Guinier [9-10] et Preston [11]. Ils ont interprété leurs résultats de diffraction des rayons X par la présence de plaquettes riches en Cu situées dans les plans {100} de la matrice à l'origine d'un champ de déplacement dû à l'écart entre les tailles des atomes Cu et Al.

Gérolid [12] a proposé un modèle, également obtenu par diffraction des rayons X, qui reste toujours l'un des plus cités dans la littérature. Il propose une structure monocouche ne contenant que des atomes de cuivre. Le réseau subit une contraction sur cet amas avec une amplitude de 10 % pour le premier plan. L'amplitude de cette distorsion décroît linéairement avec la distance et s'annule au 15^{ème} plan.

De nombreux autres modèles et observations ont proposé la coexistence de multicouches (Auvray et al. [13], Matsubasa et Cohen [14], Muller et al. [15], Philips [16], Karlik [17]). Ces résultats sont obtenus respectivement par diffraction X, diffraction des neutrons et microscopie électronique à haute résolution (MEHR).

Jouffrey et Dornignac [18] ont observé par MET une zone G.P. dans laquelle une colonne sur deux présentait un contraste surbrillant donc une teneur en Cu proche de 50 % et peut-être une structure ordonnée.

Schönfeld et al. [19] modélisent leurs résultats de diffraction des neutrons par un cristal contenant des zones bi-couches et mono-couches. Ces dernières sont majoritaires. La composition moyenne de leurs zones G.P. serait de 84 %. Karlik et al. [20] ont étudié la teneur en cuivre des zones par comparaison du contraste d'images obtenues expérimentalement par microscopie électronique en transmission à haute résolution et simulées. Ils confirment la coexistence de zones de différentes compositions (variant de 40 % à 100 % Cu).

L'évolution de la puissance des calculateurs permet aujourd'hui de modéliser la séquence de précipitation. Takeda et Chiou [21] ont utilisé un calcul basé sur les orbitales moléculaires afin d'étudier la stabilité des zones gp dans différents plans de la matrice ({100}, {111} et {110}), leur structure et leur teneur en cuivre. Dans leurs calculs, ils ont négligé les champs de déformation autour des zones. D'après leur étude, le plan d'habitat le plus favorable est de type {100} et les structures ordonnées avec des teneurs en Cu de l'ordre de 50 % sont les plus stables. Une autre étude

basée sur la morphologie des précipités obtenus dans différents alliages par résolution de l'équation cinétique non linéaire d'Onsager est faite par Wang et al. [22] qui mettent en évidence la mise en plaquettes des précipités lorsqu'il existe un fort effet de taille entre les atomes solvant et soluté. Wolverton [23] par l'insertion d'un calcul thermodynamique dans un algorithme de Monté-Carlo, montre que la structure des zones la plus probable correspond dans son modèle à une monocouche 100 % cuivre et le premier plan d'aluminium subit une contraction de 16,4 % vers la zone. Il suggère de plus qu'à partir d'une certaine taille (~ 150 Å), la transition G.P.I et G.P.II est énergiquement favorisée.

II.4.2.2. Précipitation de la phase θ'' :

La phase θ'' (ou G.P.II) qui apparaît à des températures comprises entre 130 et 200 °C correspond au début de la mise en structure quadratique ($a = 0,404$ nm et $c = 0,753$ nm) (Fig. 3). Elle se présente sous la forme de plans riches en Cu (dans les plans $\{100\}$ de la matrice) séparés par deux (G.P.II (2)) ou trois (G.P.II (3)) plans riches en Al [24]. Cette phase qui est toujours cohérente sachant que les contraintes élastiques internes sont plus importantes que dans le cas des zones G.P.I. Elle est en partie responsable du maximum de durcissement des alliages du système Al-Cu.

L'idée qu'il y ait apparition d'une seconde phase cohérente au cours du vieillissement des alliages du système Al-Cu après les zones G.P.I et avant la formation des phases θ' et θ , a été proposée pour la première fois par Guinier [25-27]. Il a détecté l'apparition de réflexions de Bragg supplémentaires associées à ces zones. Ceci a été confirmé après par Silcock et al. [28]. Guinier a postulé que la structure de ces zones consiste en une couche centrale de cuivre entourée par deux couches 5/6 Al et deux couches Al pour donner la même composition du précipité d'équilibre θ (Al_2Cu) (Fig. 4a). Malheureusement, le modèle n'était pas convenable vis à vis des mesures quantitatives de l'intensité diffusée le long de $[100]$ dans le réseau réciproque [29].

Gérolde [30] a proposé un modèle différent dans lequel deux couches des plans $\{100\}$ du cuivre pur sont séparées par trois couches d'aluminium pur (Fig. 4b) L'espacement entre ces couches 1.82, 2.02, 2.02 et 1.82 Å est choisi pour avoir une longueur axiale égale à 7.68 Å pour le modèle tétragonale déterminé à partir des réflexions supplémentaires. Il faut noter que l'espacement 1.82 Å est celui des plans $\{100\}$ du Cu pur alors que 2.02 Å correspond à celui de l'aluminium pur. Bien qu'il

soit le modèle le plus favorisé, il ne satisfait pas la distribution de l'intensité des réflexions de la phase θ'' .

En examinant l'effet de contraste dans des images obtenues au MET à champ clair, Nicholson et Nutting [31] suggèrent que θ'' se présente sous forme d'une série alternative de plans Al et Cu dans les plans $\{100\}$ de la matrice. Dans une étude similaire faite par MET à haute résolution, Sato et al. [32] et Yoshida et al. [33-34] ont favorisé le modèle de Gérold bien qu'il n'y ait pas d'accord entre l'image du réseau calculé et celui observé.

II.4.2.3. Précipitation de la phase θ' :

La phase θ' qui se présente sous forme de plaquettes dont les grandes faces sont cohérentes et parallèles aux plans $\{100\}$ de la matrice a une structure tétragonale ($a = 0,404$ nm et $c = 0,581$ nm) (Fig. 3). Les petites faces sont semi-cohérentes et présentent des dislocations de désaccord de type $b=a/2\langle 100 \rangle$. L'énergie d'interface est de l'ordre de 0,1 à 0,23 J.m⁻² [35]. La figure 5 montre la structure de la phase θ' proposée par Silcock et al. [36] qui est co-responsable du maximum du durcissement avec la phase θ'' .

Aaronson et Laird [37] ont démontré par exemple que les champs de contraintes des plaquettes de θ' ne sont pas entièrement relâchés quand ces dernières deviennent incohérentes. Ces chercheurs mettent en évidence la présence de boucles de dislocations avec un vecteur de Burgers normal aux plaquettes $b=n(001)_{\theta'}$. Les dislocations d'accommodation dans les coins des plaquettes sont étroitement espacées et leur présence est associée avec une grande anisotropie de l'énergie libre interfaciale. Il est cependant clair que les grandes contraintes élastiques obtenues au cours du stade de germination de la phase θ' font en sorte qu'elle germe préférentiellement sur les dislocations, puis dans les champs de contraintes des plaquettes existantes.

Headley et Hren [38] ont montré que beaucoup de précipités θ' germent au cours de la trempe à partir de la solution solide sursaturée. Après la germination, les plaquettes θ' croissent par le processus de diffusion à longue distance.

Nicholson, et al. [39] ont étudié les interactions entre dislocations et précipités θ' au MET en faisant déplacer les dislocations sous le faisceau d'électrons. Leurs observations de répliques par cette technique montrent des précipités θ' cisailés par

les dislocations lors de la déformation plastique. Selon eux, l'adoucissement n'est pas dû au changement du type d'interaction (cisaillement/contournement) mais à la disparition des champs de distorsion élastique, à l'appauvrissement de la solution solide et à l'augmentation de la distance entre particules dans le plan de glissement.

II.4.2.4. Précipitation de la phase θ :

La perte de cohérence des précipités au cours du vieillissement est due au grossissement des germes, suivi de l'apparition de réseaux de dislocations parallèles à la direction $[100]_{\alpha}$ sur les faces larges des précipités θ' . Ces dislocations sont en fait des dislocations de "désaccord de structure" ou d'accommodation qui minimisent les tensions internes dans la matrice. Le processus de perte de cohérence des précipités de la phase θ' conduit à la formation d'autres précipités de la phase stable θ (Al_2Cu).

Au-dessus de 300°C , les derniers précipités se forment très rapidement et les particules de la phase d'équilibre θ de stœchiométrie Al_2Cu totalement incohérente et de structure tétragonale ($a = 0.607 \text{ nm}$ et $c = 0.487 \text{ nm}$) (Fig. 5) prennent place.

L'énergie d'interface est de l'ordre de 1 à 2 J m^{-2} [35]. Les précipités de cette phase se trouvent sous forme de bâtonnets sans orientation déterminée et leurs sites préférentiels sont les joints de grains.

Il faut signaler l'existence d'une autre explication du passage d'une phase à une autre dans ce système Al-Cu. En effet, d'après Ashby et Jones [40], les étapes de précipitation des alliages du système Al-Cu durant le vieillissement sont schématisées dans la figure 5. Des zones G.P. germent sous forme de disques (Fig. 5b) à partir de la solution solide (Fig. 5a). Les faces des disques sont parfaitement cohérentes avec la matrice. Leurs côtés sont aussi cohérents mais avec une forte déformation (Fig. 5c). Certaines zones G.P. croissent pour former les précipités θ'' (les autres zones G.P. se dissolvent et le cuivre ainsi libéré est incorporé par diffusion aux précipités θ'' qui grossissent). L'écart paramétrique entre matrice et précipité génère des contraintes élastiques de cohérence. Les précipités θ' germent sur les dislocations de la matrice (Fig. 5d). Lorsque les précipités θ'' se dissolvent, le cuivre ainsi libéré est incorporé à la phase θ' qui grossit. Les faces des disques sont cohérentes avec la matrice mais leurs côtés ne le sont plus. La phase d'équilibre θ (Al_2Cu) prend naissance aux joints de grains et aux interfaces $\theta'/\text{matrice}$

(Fig. 5e). Quand les précipités θ' se dissolvent, ils cèdent le cuivre à la phase θ qui précipite alors de façon complètement incohérente avec la matrice. Par conséquent, elle ne croît plus sous forme de disques mais sous forme de globules.

Les structures cristallines et les morphologies des phases θ'' , θ' et θ comparées à celle de la matrice d'aluminium du système Al-Cu, sont déjà présentées dans la figure 5.

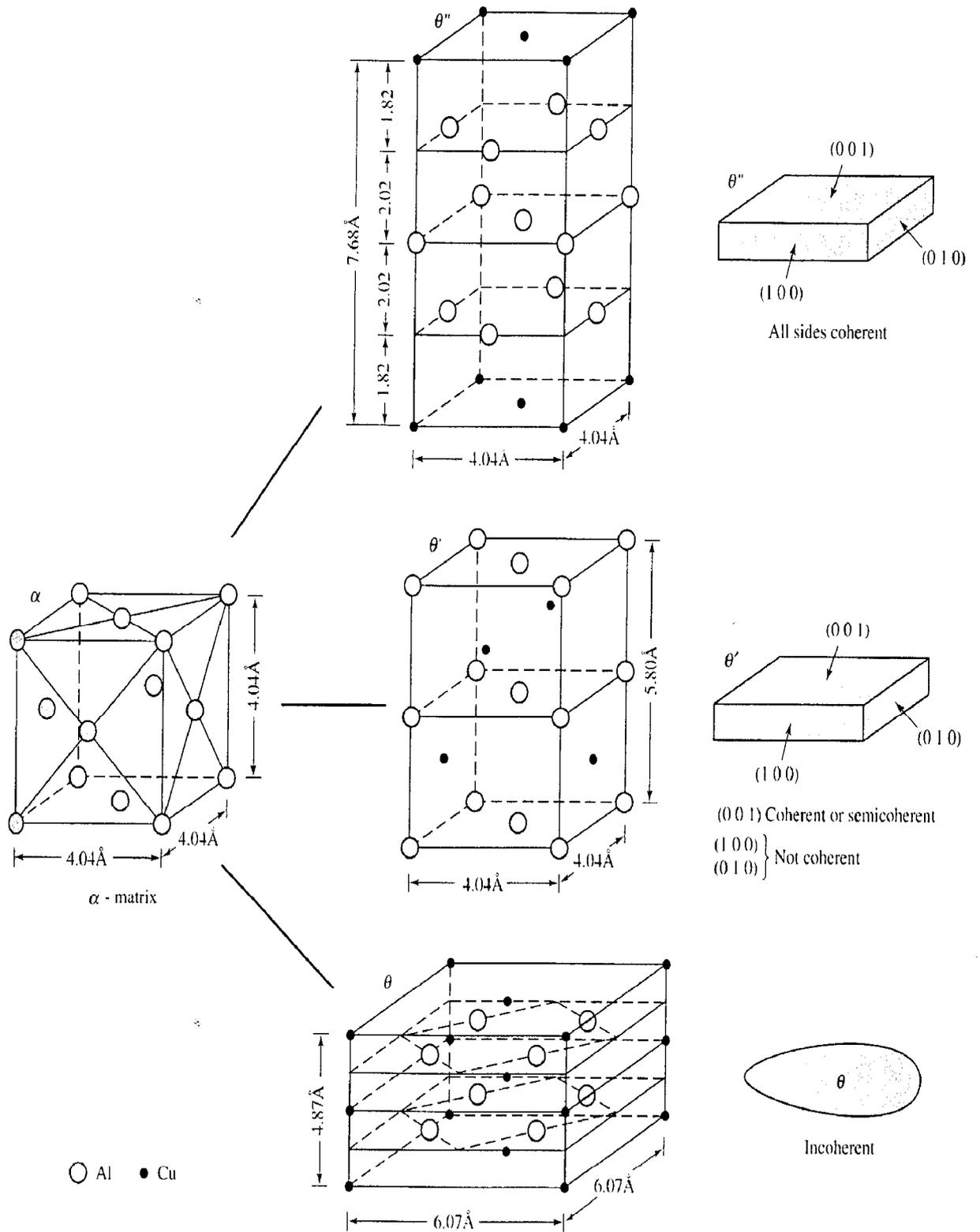


Fig. 3. Structure cristalline et morphologie des phases du système Al-Cu. La structure cristalline des phases est comparée avec celle la matrice d'aluminium [41].

Al	2.1	7.9Å
5/6 Al – 1/6 Cu	1.85	
Cu	1.85	
5/6 Al – 1/6 Cu	2.1	
Al	(a)	
Cu	1.82	7.68Å
Al	2.02	
Al	2.02	
Al	1.82	
Cu	(b)	

Fig. 4. Diagrammes schématiques des modèles de structure de la phase q'', d'après Guinier [25-27] (a) et Gerold [30] (b).

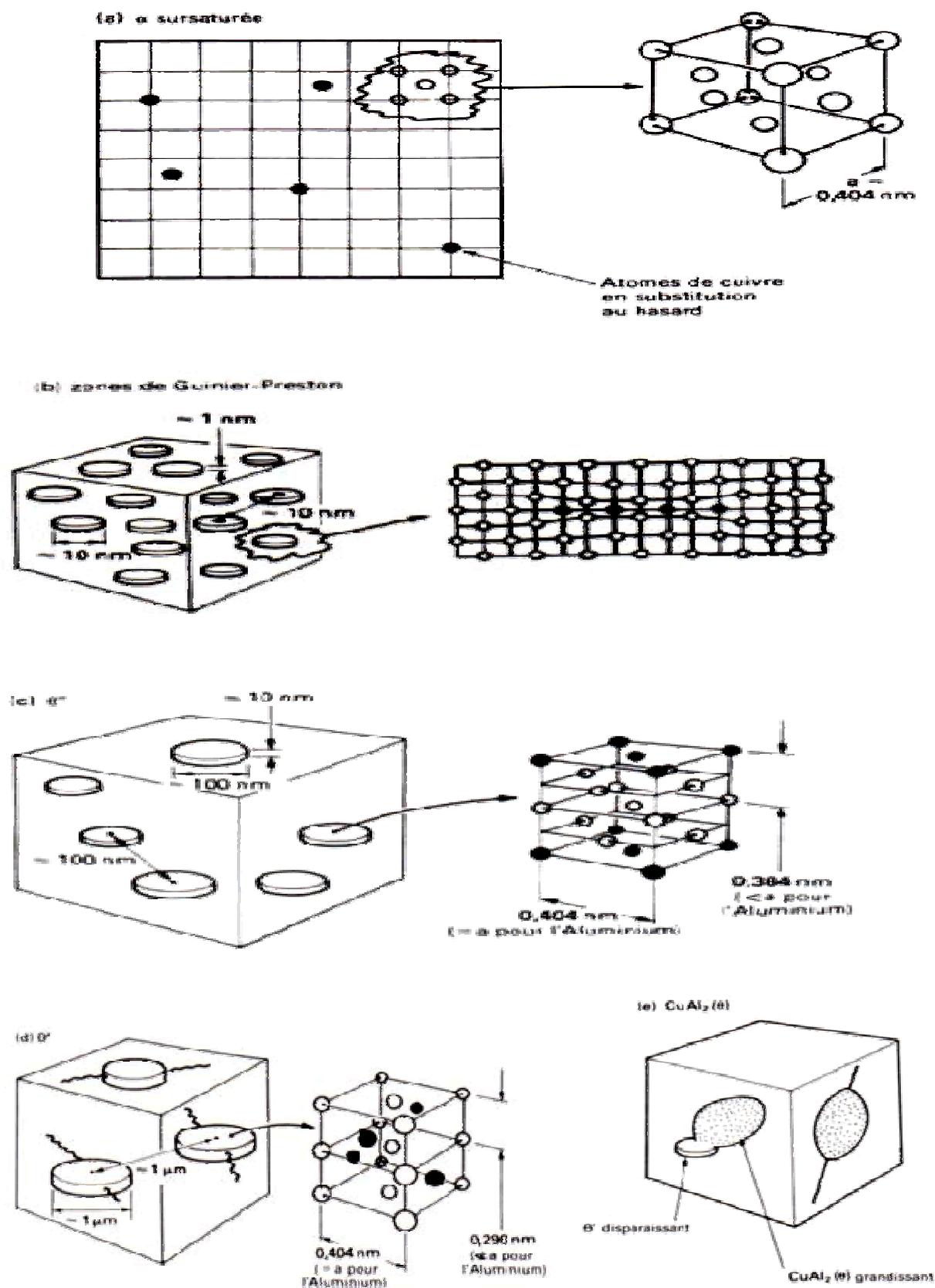


Fig. 5. Etapes de précipitation de la phase θ (Al_2Cu) dans le système Al-Cu [40].

II.5. Précipitation dans les alliages du système Al-Mg :

II.5.1. Séquence de précipitation :

La séquence de précipitation rencontrée dans les alliages d'Al-Mg est la suivante [42-43]:

Solution solide sursaturée α à β'' à β' à la phase d'équilibre β (Al_3Mg_2).

β'' et β' : étant des phases de transition métastable.

Le diagramme d'équilibre du système Al-Mg (Fig. 6) présente, pour le côté riche en aluminium, un domaine de solubilité limité à 17,4 % de Mg à 450 °C. Dans le domaine à deux phases, cette solution solide est en équilibre avec le précipité β (Al_3Mg_2).

Après trempe la solution solide se décompose et pour des températures voisines de 150 °C on assiste à l'apparition du précipité intermédiaire β' semi-cohérent suivi du précipité d'équilibre β incohérent [44]. Pour des températures plus élevées, β apparaît directement. Avec β' ou β les propriétés mécaniques et physiques de l'alliage 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 de plus la proximité des numéros atomiques des deux éléments fait que l'étude de ces alliages par les techniques classiques diffraction des rayons X n'est pas possible [45], il y a eu très peu de travaux sur la pré précipitation. La présence des zones G.P. suggérée par les mesures de résistivité ne fut mise en évidence qu'en 1971 par Dauger [46] 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 G.P. soient ordonnées.

II.5.2. Zones de Guinier et Preston (G.P.) et β'' :

Le premier stade de la précipitation dans les alliages Al-Mg correspond à la formation des zones G.P., appelé aussi stade de pré-précipitation. Les zones G.P. qui se forment dans les alliages binaires sont 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 G.P. de pré-précipitation au lieu de précipitation à cause du fait que les rassemblements d'atomes que représente les zones G.P., n'ont pas une structure cristalline avec une périodicité à trois dimensions bien définie, ce qui n'est pas le cas de la phase β'' qui en est une bien déterminée. Elles sont cohérentes avec la matrice ce qui les favorise 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 G.P. ; 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 G.P., 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 $\langle 100 \rangle$ et ayant une épaisseur de un ou deux plans atomiques [47].

La croissance ultérieure par le vieillissement prolongé, transforme les zones G.P. en particules sphériques β'' cohérentes de composition Al_3Mg 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 $\langle 100 \rangle$ [48, 49].

Certains auteurs pensent même que les zones G.P. peuvent se former au cours de la trempe [50] ce qui contredit d'autres [51-52] qui affirment qu'elles ne peuvent se former que lors du vieillissement ultérieur.

II.5.3. Précipitation de la phase intermédiaire β' :

Une élévation de la température du recuit aux environs de 100 °C [44] conduit à la dissolution des zones G.P. et des particules β'' permettant ainsi la formation de la phase intermédiaire également métastable β' 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 [53], comparable à la structure de Widmanstätten. Elle possède une structure hexagonale de paramètre $a = 1.002 \text{ nm}$ et $c = 1.636 \text{ nm}$ et une composition Al_3Mg_2 proche de celle de l'équilibre [46].

La stabilité de la phase β' reste mal déterminée ; certains auteurs la situent entre 100 et 200 °C [43], alors que d'autres [54] ont mentionné son existence entre 250 et 300 °C et l'ont décrite comme étant de haute stabilité thermique.

II.5.4. Précipitation de la phase d'équilibre β :

Selon le diagramme d'équilibre, le refroidissement suffisamment lent des alliages du système Al-Mg permet d'obtenir la phase d'équilibre dite β [55]. Cependant, elle peut aussi apparaître directement lors de vieillissements après trempe pour des températures supérieures ou égales 250 °C, sans passer par les autres phases intermédiaires. En effet la germination de la phase β 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 β cristallise suivant une structure CFC complexe avec un paramètre du réseau $a = 2,824 \text{ nm}$ et avec des relations d'orientation établies par Bernole [56] $(001)_{\text{Al}} // (001)_{\beta}$ et $\langle 110 \rangle_{\beta} // \langle 100 \rangle_{\text{Al}}$.

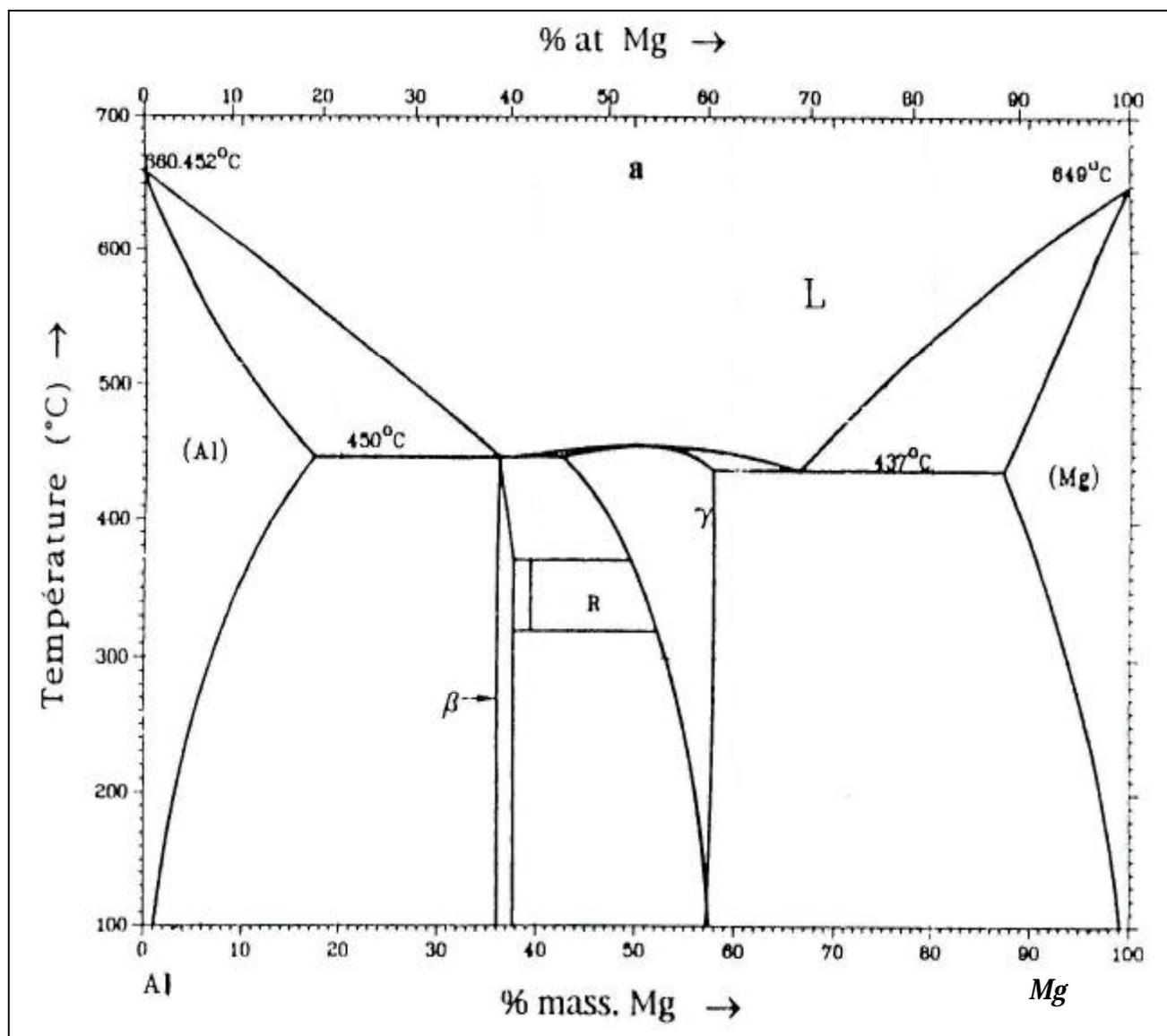


Fig.6. Diagramme d'équilibre Al-Mg [57].

Références du chapitre II

- [1] B. Dubost, P. Sainfort, «Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium»,
Techniques de l'ingénieur, fiche M240 -4.
- [2] W. R. Cahn, P. Haasen, "Physical metallurgy", tome 2, p. 1806 (1996).
- [3] M. Boucheur, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mentouri-Constantine, Algérie
(2000).
- [4] Merica, Waltrenberg, scott- trans.A.I.M.E., 64, 41 (1920).
- [5] P. D. Merica, Trans. Aime, 99, p. 13 (1932).
- [6] A. Guinier, Nature, 142, p. 569 (1938).
- [7] G. D. Preston, Nature 142, p. 570 (1938).
- [8] J. W. Martin. Micro-mechanism in particle hardened alloys, Cambridge University
Press, p.8 (1980)
- [9] A. Guinier, Journal de physique et de Radium, 6, p. 124 (1938).
- [10] A. Guinier, Journal de Physique et de Radium, 8, p. 122 (1938).
- [11] G. D. Preston, Proc. R. Soc., A167, 526 (1938).
- [12] V. Gerold, Z. Metallk, 45, 599 (1954).
- [13] X. Auvray, P. Georgopoulos and J. B. Cohen, Acta Met., 29, p. 1061 (1981).
- [14] E. Matsubana and J. B. Cohen. Acta Met., 33, p. 1945 (1985).
- [15] P. P. Muller, B. Schonfeld, G. Rostrz et W. Buhrer, Acta Met., 37, p. 2125 (1989).
- [16] V. A. Philips. Acta Met., 21, p. 219 (1973).
- [17] M. Karlik, Thèse 3^{ème} cycle, Ecole Centrale Paris (1994).
- [18] B. Jouffrey et D. Dorignac, J. Phys., I France. 2, p. 1067 (1992).
- [19] B. Schonfeld, Malik, G. Kostorz, W. Buhrer, physica B, 234, p. 983 (1997).
- [20] M. Karlik, B. jouffrey et S. Belliot, Acta. Metall., 46, p. 1817 (1998).
- [21] Takeda et chiou, Acta. Met., (1992).
- [22] Y. Wang, L. Q. Chem et A. G. Kachaturyan, Acta Met. Mater., 1, p. 279 (1993).
- [23] C. Wolverton, Phys. Rev. Lett., (1998).
- [24] Fujita et Lu, Mater. Trans. JIM 33, p. 892 (1992).
- [25] A. Guinier, Acta J. Physique Radium, 8, p. 122 (1942).
- [26] A. Guinier, Acta Crystallogr., 5, p. 121 (1952).
- [27] A. Guinier, Solid. St. Phys, 9, p. 293 (1959).
- [28] J. M. Silcock, T. J. Heal et H. K. Hardy, J. Inst. Metals, 82, p. 239 (1953-54).
- [29] R. Graff, Public, "Scientifique et techniques du ministère de l'air", p. 315 (1956).

- [30] V. Gerold. Z. Metallkd, 45, p.599 (1954).
- [31] R. B. Nicholson et J. Nutting, Phil. Mag. 3, p. 531 (1958).
- [32] T. Sato, Y. Kojima et T. Takahashi, Trans. Japan. Inst. Metals 23, p. 461 (1982).
- [33] H. Yoshida, D. J. H. Cockayne et M. J. Whelan, Phil. Mag., 34, p. 89 (1976).
- [34] H. Yoshida, H. Hashimoto, Y. Yokota et N. Ajika, Trans. Japan. Inst. Metals, 24, p. 378 (1983).
- [35] E. Hornbogen, Aluminium, 43 (2), p. 115 (1967).
- [36] J. M. Silcock *et al.*, Jimma. 21, Cité par Mondolfo, p. 616 (1976).
- [37] H. I. Aaronson et C. Laird, Trans. Metall. Soc. AIME 242, p. 1393 (1958).
- [38] T. J. Headley et J. J. Hren, J. Mater. Sci 11, p.1867 (1976).
- [39] R. B. Nicholson, G. Thomas et J. Nutting, Acta Met, 8, p. 172 (1960).
- [40] M. F. Ashby, D. R. H. Jones, Matériaux 2, "Microstructure et mise en œuvre", Dunod, Paris, 96 (1990).
- [41] J. P. Schaffer, A. Sawena, S. D. Antolovich, T. H. Sanders, S. B. Warner, The Science and Design of Engineering Materials, p. 337 (1995).
- [42] R. Nozato, S. Isihara, Trans. Japan Ins. Metals., 21, 580 (1980).
- [43] K. Osumara, T. Ogura, Metall Trans., 15, 835 (1984).
- [44] D. Hamana, M. Boucheur, M. Betrouche, Journal of Alloys and Compounds, 320, p. 93 (2001).
- [45] L. I. Kaigordova, The Physics of Metals and Metallography, 78, 5, p.490 (1994).
- [46] A. Dauger, J. P. Guillot, J. Caisso, Acta Met., 22, p.733 (1974)
- [47] M. Hillert, Acta Metall, 9, p. 525 (1961).
- [48] M. J. Starink, A. m. Zahra, Acta Mater, 46, p. 701 (1998).
- [49] A. Dauger, M. Femuan, J. P. Guillot, J. Appl.Crystallogr, 12, p. 429 (1979).
- [50] M. Roth, J. M. Rayral; J. Appl. Cryst, 7, p.219 (1974).
- [51] Sorbo, Treafitis, Turnbull, Acta Met., 6, p. 401 (1958).
- [52] S. Nebti, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Constantine, Algérie (1995).
- [53] M. Feller –Kniemeimer, K. Deterti, L. Thomas, Z. Metallkd., 55, p. 83 (1964).
- [54] E. C. W. Perryman, G. B. Brook, Jap. Metals, 79, p. 19 (1972).
- [55] D. Hamana, V. Avanesov, A.Sirenko, Scripta. Metall et Mater, 24, p. 2013 (1990).
- [56] M. Bernole, Thèse de doctorat, Université de Rouan, Rouan, France (1974).
- [57] T. B. Massalski (Ed), Binary Alloy Phase Diagrams, Second ed., ASM international, Materials Park, (1996).

Chapitre III

Les cinétiques de transformations de phases

isotherme et anisotherme

III.1. Introduction :

Les transformations de phase à l'état solide jouent un rôle important dans la production d'un grand nombre de matériaux. Par conséquent, un grand intérêt existe pour la description générale de la cinétique, c.-à-d le comportement temps-température des transformations de phase. Les transformations de phase isotherme et anisotherme à l'état solide sont généralement les résultats des deux mécanismes, fonctionnant souvent simultanément : la germination et la croissance.

Nous allons décrire les différents modèles cinétiques généraux qui combinent les modèles de germination et de croissance. Ces modèles sont applicables aux transformations isothermes et anisothermes, ce qui va permettre la correction de l'application incorrecte à la transformation anisotherme de certains concepts qui sont valides seulement pour les transformations isothermes. Selon le type de modèles de germination et de croissance adoptés et d'approximations appliquées, il est possible de dériver des expressions analytiques pour la cinétique de transformation.

Le but de l'emploi de ces modèles d'analyse, serait de trouver une description proportionnée du développement de la réaction en fonction du temps et de la température.

III.2. Théorie générale des cinétiques

La cinétique de transformation (précipitation et dissolution des précipités) est toujours reliée aux concepts des énergies d'activation et de l'ordre de réaction.

Des études des processus de précipitation sont associées aux processus de germination et de croissance qui dominant dans les alliages sursaturés. En général, des énergies d'activation séparées doivent être identifiées à chaque étape de germination et de croissance dans une transformation, bien qu'elles aient été habituellement combinées en une énergie d'activation représentative du processus global de précipitation.

Des études de la précipitation dans les alliages sursaturés au cours du chauffage ont été réalisées par l'analyse calorimétrique et l'analyse dilatométrique. Dans ces méthodes anisothermes l'échantillon est chauffé avec différentes vitesses et l'évolution de la chaleur en fonction de la température est ainsi enregistrée. Des méthodes différentes ont été appliquées pour évaluer les énergies d'activation efficaces pour la précipitation et les processus de dissolution dans des conditions anisothermes.

En mesurant un paramètre matériel approprié pendant une transformation de phase, il est possible de tracer le progrès de cette transformation de phase en fonction du programme température-temps auquel le matériau est soumis. Le degré de transformation f ($0 \leq f \leq 1$) peut être calculé à partir des telles données. La fraction transformée ne dépend pas de t ou de T (t) d'une manière directe : l'histoire thermique du matériel détermine le degré de transformation. Par conséquent un variable α est présenté qui détermine entièrement le degré de transformation, et dépend de l'histoire thermique. La fraction transformée peut alors être donnée comme [1] :

$$f = F(a) \quad (1)$$

alors que :

$$a = \int k(T(t)).dt \quad (2)$$

Cette équation est compatible avec la règle d'additivité [1], qui suppose que dans tout l'intervalle de température d'intérêt le mécanisme de transformation est le même. La constante de vitesse $k(T(t))$ peut être donnée par une équation d'Arrhenius qui est décrite comme suit :

Ø Équation d'Arrhenius :

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

$$\frac{da}{dt} = f(a) * k(T) \quad .. \quad (3)$$

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

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

où : E est l'énergie d'activation de la réaction, k_0 le facteur pré exponentiel et R la constante des gaz.

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

Par le choix d'une fonction spécifique de $f(\alpha)$, le formalisme représenté par les deux équations ci-dessus (3 et 4) décrit les types spécifiques de cinétique de réaction. Par exemple, le formalisme de cinétique de Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK) pour :

$$f(a) = n[-\ln(1-a)]^{(n-1)/n} (1-a) \quad (5)$$

Dans ce concept, la description de l'évolution d'une réaction se réduit à trouver des valeurs appropriées pour E, k_0 , et la fonction $f(\alpha)$ supposées comme triplet cinétique. Dans les sections « détermination d'énergie d'activation » et « modèle de réaction en un seul stade », ci-dessous, des techniques pour l'analyse en DSC et en dilatométrie et des données isothermes basées sur les équations (3) et (4) sont pris en considération ; mais d'abord une approche qui permet la comparaison de l'évolution des réactions isothermes aux réactions anisothermes par le concept « de temps équivalent » est discutée. Les études des dix dernières années sont principalement considérées [2].

Dans la littérature, les théories des cinétiques pour des transformations anisothermes ont été habituellement dérivées commençant par des formulations pour les transformations isothermes [3-4].

III.3. Détermination des cinétiques et liens avec les mécanismes observés :

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

rappellerons brièvement l'établissement.

Bien que les processus mis en jeu durant les transformations de phase soient généralement complexes, l'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) est vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas [5-6] et permet de mieux cerner les mécanismes mis en jeu.

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

III.3.1. Le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) :

Les équations de Johnson Mehl Avrami Kolmogorov (JMAK) sont du type:

$$y(t) = 1 - \exp(-kt)^n \quad (6)$$

Avec :

y : fraction transformée,

t : temps de maintien isotherme (en secondes),

k : constante de vitesse dépendant essentiellement de la température,

n : coefficient de JMAK.

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

Sous cette forme, $y(t)$ varie bien entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale (Fig. 1)

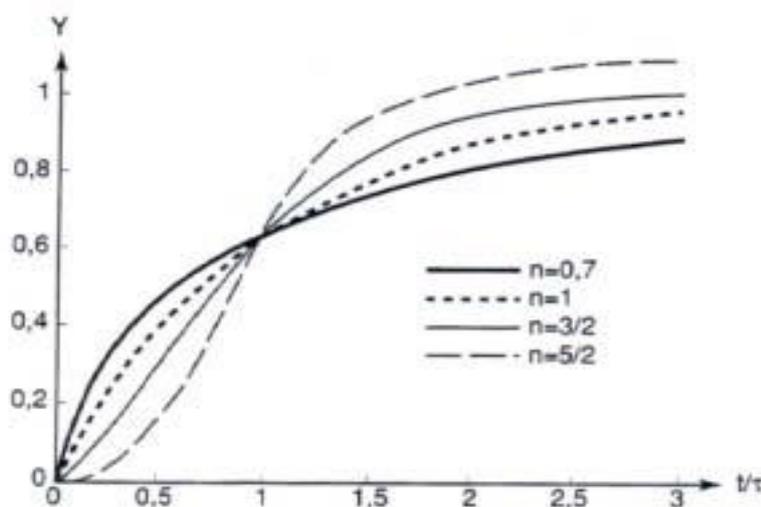


Fig. 1. : Cinétiques de JMAK : fraction volumique y en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposant n .

On distingue sur ce type de courbe 3 stades :

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

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

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

Le développement de l'équation de JMAK conduit à :

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

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

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

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

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

Les grandeurs $[Y = \ln(\ln(1/1 - y))]$ et $[X = \ln t]$ sont alors utilisées pour déterminer les valeurs respectives des coefficients n et k . L'équation de JMAK est vérifiée si $Y = f(X)$ présente une forme linéaire de pente n .

III.3.2. Détermination des coefficients de JMAK et liens avec les mécanismes de précipitation :

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

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

III.3.2.1. Détermination de l'exposant n de réaction :

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

Afin de mieux comprendre l'interprétation que l'on peut donner de la valeur de ces coefficients (et en particulier du coefficient n caractéristique du mécanisme lui-même), il est intéressant de rappeler brièvement les hypothèses et les principes de calculs aboutissant à l'approximation de JMAK pour les différents mécanismes simples de transformation de phase.

La précipitation peut être gouvernée soit par la germination soit par la croissance :

Ø Dans le cas de la germination sur les joints de grains, si celle-ci est assez rapide, les sites de nucléation sur la surface du joint sont saturés bien avant que le volume du grain ne soit rempli de précipités. L'exposant est alors caractéristique de la croissance, ce cas (Fig.1) conduit généralement à un coefficient de JMAK situé autour de 1.

Ø Dans le cas où la croissance est le processus dominant dans la transformation, la croissance d'un précipité peut être gouvernée soit par une réaction d'interface soit par la diffusion. On observe généralement que pour des petits germes, la diffusion se fait plus vite que la traversée de l'interface (que peu d'atomes de soluté peuvent traverser simultanément) ; lorsque la taille des précipités devient assez grande l'inverse peut alors se produire.

Dans le cas où la réaction est contrôlée par une réaction d'interface, la fraction volumique transformée augmente proportionnellement à $t^{1/3}$. Compte tenu d'une interaction faible entre précipités, un coefficient de JMAK situé autour de $n=3$ est généralement observé. Les réactions contrôlées par la diffusion présentent quant à elles des coefficients variant de 1 à 2 selon la morphologie des précipités qui se développent.

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

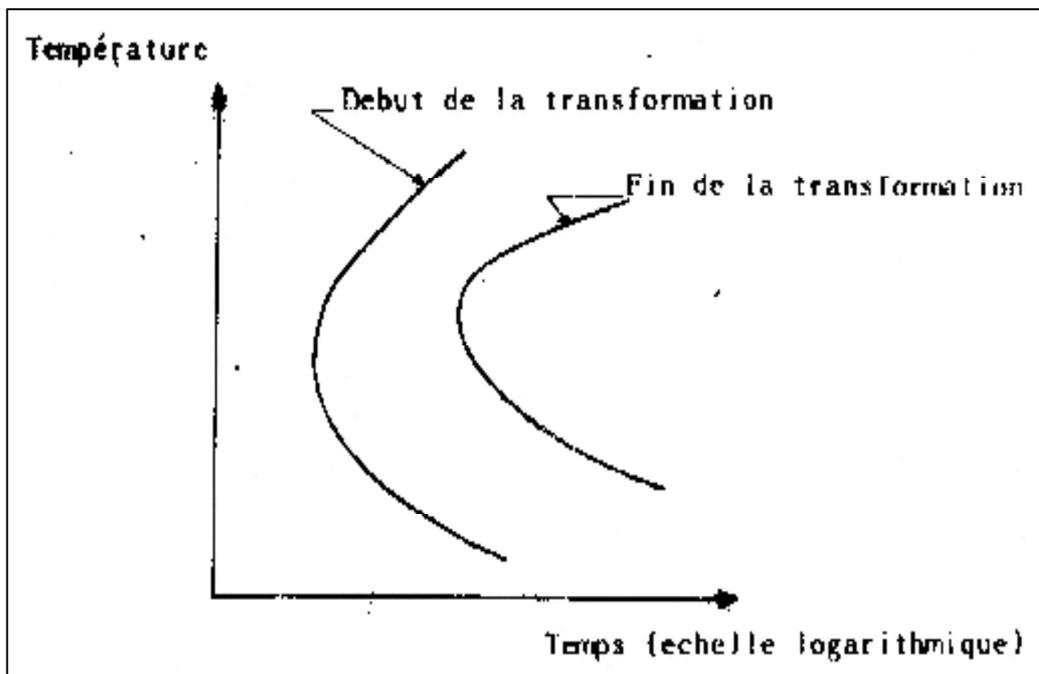


Fig. 2. : Exemple de diagramme température-temps-taux de transformation courbe (TTT)

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

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

Cette expression est dérivée par Matusita et Sakka [7] à partir de l'équation classique de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) à une température fixée et telle que la valeur de α est indépendante de la vitesse de chauffage V à $T=T_c$, alors à cette température T_c l'équation devient :

$$\ln \left[\ln(1 - a)^{-1} \right] = -n \cdot \ln V + Const$$

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

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

$$a = \frac{S_T}{S}$$

où : S est la surface totale des pics exothermiques (ou endothermiques) entre la température T_i où le pic commence (c-à-d la transformation commence) et la température T_f où le pic se termine (c-à-d la transformation se termine) ; le S_T est la surface partiel des pics exothermiques (ou endothermiques) entre la température T_i et T .

III.3.2.2. Détermination d'énergie d'activation :

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

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

A- Principe de l'analyse isoconversionnelle

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

$$\frac{\partial a}{\partial t} = A_a \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(a) \quad (7)$$

où : $f(\alpha)$ est une fonction cinétique et A_α , E_α sont des paramètres d'Arrhenius apparents qui varient avec le degré de conversion.

Par définition, l'analyse isoconversionnelle des données cinétiques (température, degré de conversion et/ou vitesse de réaction) consiste à calculer, l'évolution de la valeur de l'énergie d'activation apparente E_α en fonction de la conversion [7], sans faire des hypothèses sur A_α et $f(\alpha)$.

Comme nous le verrons, il existe plusieurs méthodes d'analyse isoconversionnelle permettant le calcul de E_α à partir des données cinétiques [8-9].

B- Etude des méthodes d'analyse isoconversionnelle

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

L'intérêt d'une telle étude est justifié par l'existence d'un nombre important de méthodes d'analyse isoconversionnelle, plus ou moins sophistiquées, ce qui rend difficile le choix d'une méthode en particulier. Aussi, après avoir présenté les principales méthodes isoconversionnelles décrites dans la littérature, les méthodes d'analyse isoconversionnelle peuvent être classées en deux groupes : d'un côté la méthode différentielle de FRIEDMAN et de l'autre les méthodes intégrales [8-9].

B.1. Méthode de FRIEDMAN :

Cette méthode utilise directement l'équation différentielle du modèle cinétique apparent (équation 7). En effet, en prenant le logarithme de cette équation, on obtient pour chaque degré de conversion :

$$\ln\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_\alpha = \ln[A_\alpha \cdot f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (8)$$

Pour une série des expériences anisothermes (DSC et/ou dilatomètre), généralement avec des balayages de température à différentes vitesses, la valeur de l'énergie d'activation apparente (E) peut alors être déterminée pour chaque degré de conversion (α) en calculant la pente de la droite obtenue en traçant le logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température, les deux valeurs obtenues peuvent être différentes suivant la méthode d'analyse utilisée.

La méthode de FRIEDMAN [10] a le double avantage d'être simple à utiliser et de ne nécessiter aucune approximation. Néanmoins, elle est sensible au bruit de fond de la mesure expérimentale [8]. Aussi, lors de sa création en 1963, de nombreux auteurs lui préférèrent les méthodes intégrales, moins influencées par la précision de mesure des calorimètres de l'époque.

B.2. Méthodes intégrales :

Par opposition avec la précédente, ces méthodes de calcul utilisent la forme intégrale de l'équation 8. En effet, si on prend le cas d'une réaction isotherme, l'intégration de cette équation conduit, après réarrangement à :

$$-\ln(t_{\alpha,i}) = \ln \left[\frac{A_a}{g(a)} \right] - \frac{E_a}{RT_i} \quad (9)$$

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

$$g(a) = \int_0^a \frac{1}{f(a)} da \quad (10)$$

Grâce à l'équation 9, il est possible d'obtenir E_α à partir d'une série d'expériences isothermes, en traçant le logarithme du temps t en fonction de l'inverse de la température T_i .

Dans le cas des expériences anisothermes, le problème est plus complexe. Aucune équation intégrale rigoureuse permettant le calcul de E_α ne peut plus être dérivée. Il est cependant possible d'obtenir des expressions moyennant certaines approximations, dans le cas des expériences en balayage de température à vitesse constante q (K/min). Pour cela, les auteurs considèrent une forme modifiée de l'équation 7 :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{A_\alpha}{q} \cdot \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (11)$$

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

Considérant l'équation 11, la forme intégrale de l'équation 8 est alors donnée par :

$$g(\alpha) = \frac{A\alpha E\alpha}{Rq} \cdot P(x) \quad (12)$$

avec :

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{Rq} - \int_0^{\infty} \left(\frac{e^{-x}}{x} \right) dx \quad (13)$$

et :

$$x = \frac{E\alpha}{RT} \quad (14)$$

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

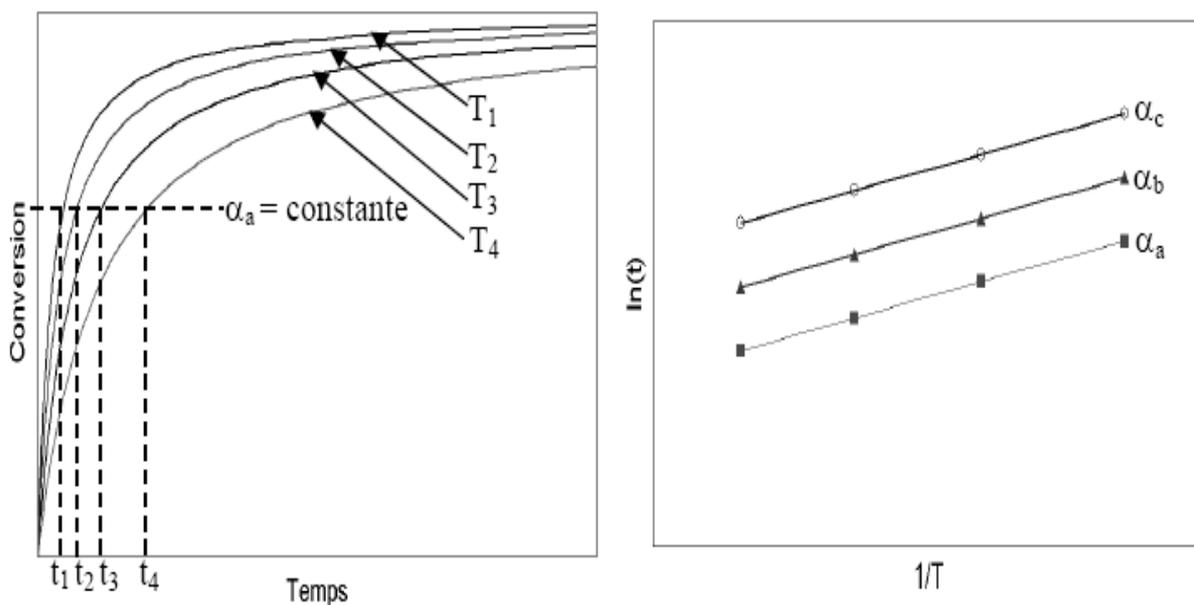


Fig. 3 : Description de l'analyse de la méthode intégrale isotherme.

B-2.1. Méthodes Intégrales Linéaires :

Les auteurs proposent donc d'utiliser une forme approchée de $P(x)$ pour pouvoir obtenir une équation linéaire dont la pente donne accès simplement à l'énergie d'activation apparente [8]. Les différentes méthodes intégrales linéaires proposées se distinguent alors par la forme approchée de $P(x)$ utilisée.

Ø Méthode de OZAWA-FLYNN-WALL :

La méthode (OFW) [11,12] repose sur l'approximation suivante, valable pour $20 < x < 60$:

$$\ln P(x) \cong -5,3305 - 1,052 x \quad (15)$$

On a alors, l'expression linéaire suivante, permettant de calculer E_α pour une série d'expériences en balayage de température :

$$\ln q \cong \ln \left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{R} \right) - \ln g(\alpha) - 5,3305 - 1,052 \left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{R} \right) \quad (16)$$

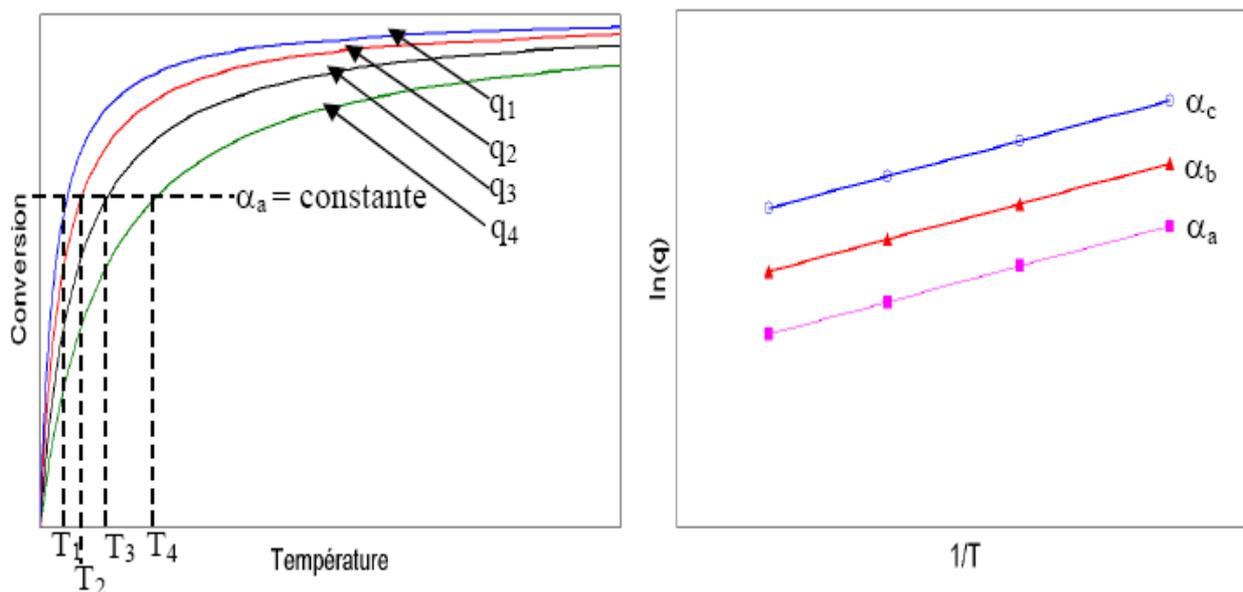


Figure 4: Description de l'analyse de la méthode d'Ozawa, Flynn et Wall.

Ø Méthode de KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE (KAS) :

Il s'agit aussi d'une méthode intégrale linéaire. L'approximation utilisée est la suivante, pour $20 < x < 50$:

$$P(x) = (e^{-x})/x^2 \quad (17)$$

On obtient alors l'équation de KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE [13,14] qui permet le calcul de l'évolution de l'énergie d'activation apparente en fonction de la conversion, par un tracé similaire au précédent:

$$\ln \left(\frac{q}{T_\alpha^2} \right) \cong \ln \left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha} \right) - \ln g(\alpha) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (18)$$

En fait, cette méthode constitue une extension de la méthode de KISSINGER, très répandue, qui permet de calculer l'énergie d'activation d'un système à partir de

l'évolution de la température T_m du maximum du pic exothermique en balayage de température, en fonction de la vitesse q , grâce à la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{q}{T_m^2}\right) = c - \frac{E}{RT_m} \quad (19)$$

Ø Méthode de Boswell :

Cette Méthode [15] est définie par la relation suivante :

$$\ln \frac{V}{T_p} = - \frac{E_{act}}{RT_p} + const \quad (20)$$

Et elle est aussi basée sur l'évolution de la température T_p du pic exothermique et ou endothermique en fonction de la vitesse V de chauffage ; donc la courbe du $\ln(V/T_p)$ contre $1/T_p$ rapporte une ligne droite approximative avec une pente de $(-E_{act}/R)$.

D'un point de vue pratique, l'analyse des données cinétiques par les méthodes isoconversionnelles décrites plus haut, nécessite une interpolation des données de manière à obtenir les vitesses de réaction et les températures aux mêmes degrés de conversion pour les différentes vitesses de balayage de température.

B.2.2. Méthode intégrale non linéaire de VYAZOVKIN :

Contrairement aux autres auteurs, VYAZOVKIN et al.[9] proposent une méthode de calcul non linéaire de l'énergie d'activation, l'objectif étant de limiter les erreurs dues à l'approximation de $P(x)$.

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

$$\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{q_1 R}\right) P\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}\right) = \left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{q_2 R}\right) P\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}\right) = \dots = \left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{q_n R}\right) P\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}\right) \quad (21)$$

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

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

$$S = \left| n(n-1) - \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \left[\frac{(q_j) P\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right)}{(q_i) P\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\right)} \right] \right| \quad (22)$$

Techniquement, la minimisation du critère S peut être effectuée par n'importe quelle méthode numérique. Selon, Vyazovkin et al. [9] il est raisonnable d'utiliser l'approximation de P(x) suivante :

$$P(x) \cong \frac{e^{-x}}{x} \cdot \frac{(x^2 + 10x + 18)}{(x^3 + 12x^2 + 36x + 24)} \quad (23)$$

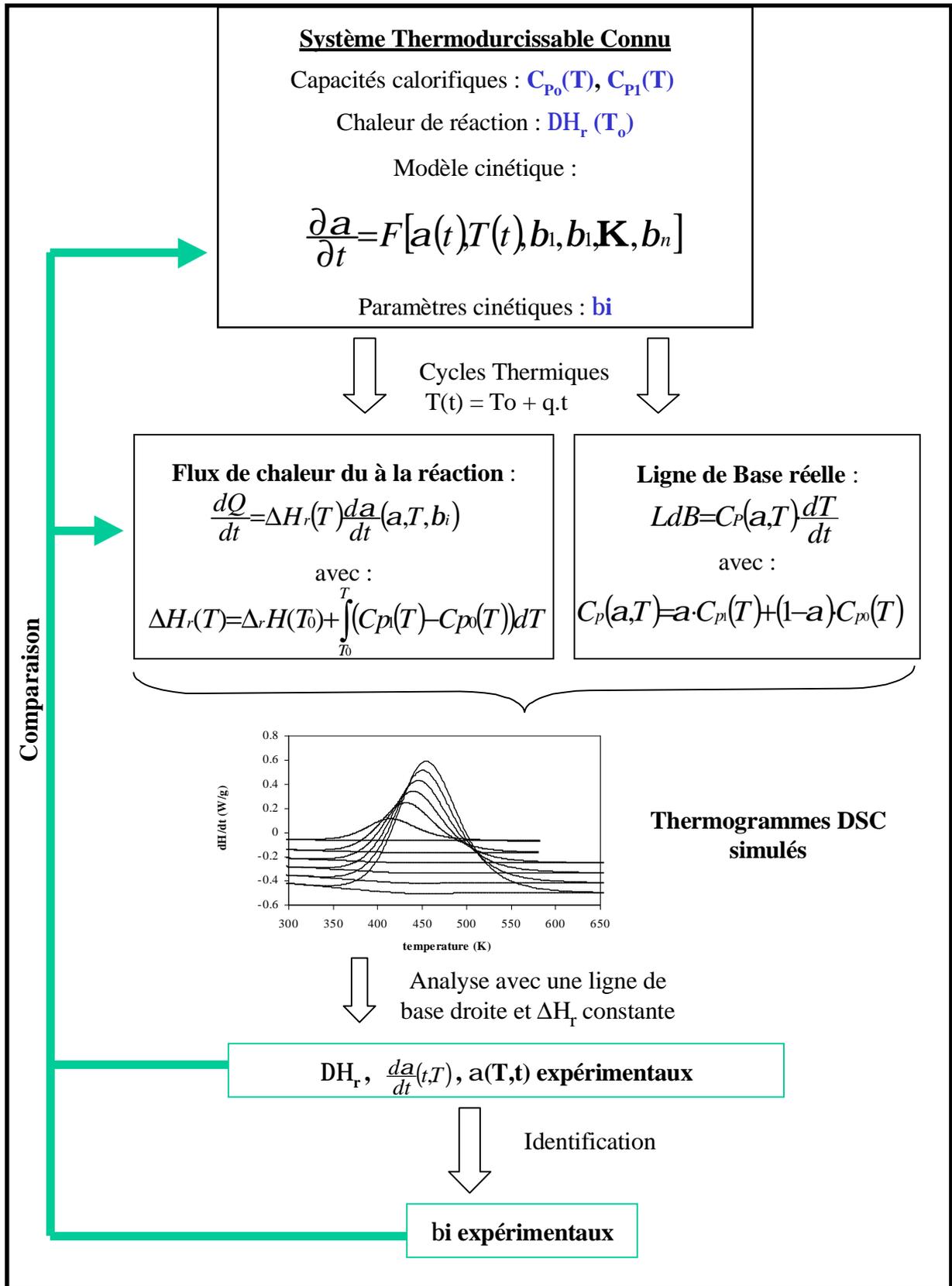


Figure 5 : Procédure d'étude des problèmes de la ligne de base et de l'estimation de la chaleur de réaction en DSC.

Références du chapitre III

- [1] E.J. Mittemeijer, *Analysis of the kinetics of phase transformations*, J. Mat. Sci., 27, pp. 3977-3987 (1992)
- [2] A. K. Galwey and M. E. Brown, in 'Handbook of thermalanalysis and calorimetry', Amsterdam, Elsevier (Ed. M. E. Brown), Vol. 1, p.147 (1998).
- [3] T.J.W.d. Bruijn, W.A.d. Jong, and P.J.V.D. Berg, "Kinetic parameters in Avrami-Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments", *Thermochim. Acta.*, 45, pp. 315-325 (1980).
- [4] P.Krüger, "on the relation between non-isothermal and isothermal Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami Crystallization kinetics", *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (11), pp.1549-1555 (1993).
- [5] G. Gueret et al., *J. Less Common Metals*, Vol 38, p. 31 (1974).
- [6] R. Lücke, K. Lu et W. Frantz, *Script. Metall. Mat.*, Vol 28, p.1071 (1993).
- [7] Kazumasa Matusita and Sumio Sakka, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 38 et 39, pp. 741-746 (1980).
- [8] N.Sbirrazzuoli, Y. Girault, L. Elégant "Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3 – Peak maximum evolution methods and isoconversional methods". *Thermochimica Acta*, Vol 293, pp. 25-37, (1997).
- [9] S. Vyazovkin, D. Dollimore, "Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids", *J. Chem. Inf. Comput. Sci*, Vol 36, pp. 42-45 (1996).
- [10] H.L. Friedman, *J. Polym. Sci*, Vol 6, p. 183 (1964).
- [11] T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, Vol 2, p. 301 (1970).
- [12] H. Flynn and L.A. Wall *J. Polym. Sci.*, Vol. 4, p. 323 (1966).
- [13] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, Vol. 29, p. 1702 (1957).
- [14] T. Akahira and T. Sunose, *Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes*, p. 246, (1969).
- [15] P.G. Boswell, *J. Thermal Anal.*, Vol 18, p 353 (1980).

Chapitre IV :

Alliages étudiés et méthodes expérimentales utilisées

IV.1. Alliages étudiés :

IV.1.1. Elaboration des alliages :

Dans ce travail notre choix s'est porté sur deux types des systèmes à base d'aluminium ; il s'agit de Al-Mg et Al-Cu, où la précipitation est toujours continue.

Les alliages étudiés sont :

Ø Al-12% mass. Mg : élaboré à l'institut d'aéronautique de Moscou à partir des éléments très purs Al à 99,999 % et Mg à 99,98 %.

Ø Al-4,5% mass. Cu : élaboré dans notre laboratoire à partir d'élément très pur (99,999 %).

La composition initiale en éléments d'addition de ces alliages est donnée dans le tableau 1 suivant :

Alliage	Al	Mg	Cu	Si	Fe	Mn
Al-12% mass. Mg	87,90	11,95	0,03	0,07	0,04	0,01
Al- 4,5% mass. Cu	95,47	0,00	4,49	0,00	0,01	0,03

IV.1.2. Traitements thermiques appliqués :

Dans le but d'obtenir des solutions solides sursaturées, les alliages ont été portés à 430°C pendant 17h pour Al-Mg et à 520°C pendant 7 à 14h pour Al-Cu afin de dissoudre tout le magnésium et le cuivre respectivement dans leurs solutions solides, et ensuite trempés rapidement dans l'eau froide.

Les températures d'homogénéisation sont choisies à partir des diagrammes d'équilibre des deux systèmes d'alliages.

Des vieillissements ont été effectués pendant 50h et 100h à 150°C suivi par des traitements thermiques réalisés dans le dilatomètre et dans la DSC, avec différentes vitesses de chauffage et de refroidissement.

Dans le but de faire des observations microscopiques, les échantillons sont polis mécaniquement sur papiers abrasifs (du numéro 250 au numéro 1200), puis à

la pâte diamantée de granulométrie 9 et 3 μm , et nettoyés chaque fois par l'eau distillée ; les surfaces ont été ensuite attaquées chimiquement par des réactifs d'attaque adéquats :

Ø Pour Al-Mg :

-Acide fluorhydrique :	10 ml.
-Chlorhydrique :	18ml.
-Acide nitrique :	46 ml.
-Eau distillée :	174 ml.

Ø Pour Al-Cu :

-Acide fluorhydrique :	10 ml.
-Acide nitrique :	34 ml.
-Eau distillée :	156ml.

La durée d'attaque dans les deux bains varie de 2 à 3 secondes.

IV.2. Méthodes expérimentales utilisées :

IV.2.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Elle permet de mesurer les libérations et les absorptions de flux d'énergie qui ont lieu dans un échantillon durant un cycle thermique. Ces variations de flux sont représentatives des modifications microstructurales qui s'opèrent : transformations de phases, restauration et recristallisation.

✓ Description :

L'analyseur est du type SETARAM DSC 131 équipé d'un processeur (Fig.1), d'une cellule de mesure et d'un traceur qui permet :

- la détermination des températures de transformation de phases, de la température ambiante à 500°C pour les creusets aluminium et à 700 °C, pour les creusets Al_2O_3 et Pt.

- la détermination du caractère exothermique ou endothermique de ces transformations, au cours du chauffage comme au refroidissement.



Fig. 1. L'appareil d'analyse calorimétrique différentielle utilisée (DSC) 131.

v Principe de la méthode :

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet de suivre les évolutions des matériaux dans le temps dans des conditions thermiques prédéfinies et sous atmosphère contrôlée.

Les cycles thermiques appliqués pour les alliages à base d'aluminium consistent en un chauffage de 20 à 430 °C pour les alliages Al-Mg et de 20 à 520°C pour les alliages Al-Cu avec différentes vitesses de chauffage ($V=0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots, 25, 30$ °C/min) suivi d'un maintien de 1 seconde et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec les mêmes vitesses.

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

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

IV.2.2. Analyse dilatométrique :

Elle sert pour la détermination des points de transformations et des températures de transformations avec le changement de volume du matériau lors des analyses.

v Description :

Le dilatomètre utilisé est : ADAMEL LHOMERGY du type DI24 (Fig.2) qui sert à suivre les transformations de phases par mesure des variations dimensionnelles relatives $\frac{\Delta L}{L_0}$ en fonction de la température.

Les analyses peuvent être faites soit sous vide ou sous atmosphère contrôlée avec des températures allant de 25 à T_{\max} de DI24 = 1600 °C.

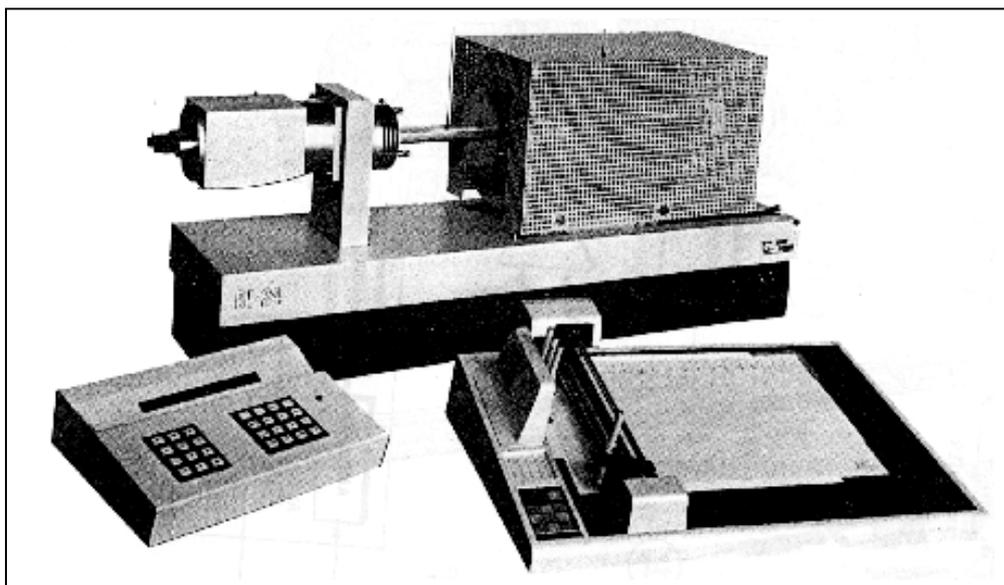


Fig. 2. Le dilatomètre utilisé du type DI24.

v Principe de la méthode :

Le dilatomètre nous donne les caractéristiques des changements de phase qui surviennent au cours d'un cycle thermique :

Ø Pour Al-Mg comprenant un chauffage de la température ambiante à 430 °C, un maintien de 5 min à cette dernière température suivi par un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Ø Pour Al-Cu comprenant un chauffage de la température ambiante à 520 °C, un maintien de 5 min à cette dernière température suivi par un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Le pilotage du dilatomètre est assuré automatiquement par un système informatique.

L'exploitation des courbes dilatométriques enregistrées se fait à l'aide d'un logiciel particulier (LOGIDIL) qui permet le traitement des courbes de dilatation en fonction du temps ou de la température pour chaque segment du cycle thermique imposé, avec la courbe dérivée correspondante.

IV.2.3. Microscopie optique :

Elle sert pour l'observation et la détermination de la microstructure.

✓ Description :

Le microscope optique utilisé est un microscope métallurgique à grand champ OLYMPUS de type BX51 (Fig.3). C'est un appareil optique muni de lentilles qui permettent le grossissement de l'image pour déterminer la microstructure d'un métal ou d'un alliage.



Fig. 3. Le microscope optique de type OLYMPUSBX51M

✓ Principe de la méthode :

Le microscope optique est basé sur l'augmentation du pouvoir séparateur de l'œil. On démontre en optique que le pouvoir séparateur d'un microscope est la distance minimum de deux points qui peuvent être vus séparément. Ce pouvoir séparateur est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde vraie $\frac{\lambda}{n}$.

Les microscopes optiques métallographiques permettent l'observation par réflexion d'une surface métallique parfaitement plane, obtenue par polissage mécanique et

ayant subie des traitements thermiques voulus. On colore différemment les phases composant les alliages étudiés par les réactifs d'attaque.

La métallographie optique, par un grossissement jusqu'à X1000 permet d'appréhender la morphologie des grains avec leurs tailles et formes. L'utilisation de l'attaque chimique peut révéler des traces d'impuretés non observées. L'attaque chimique consiste à révéler la morphologie des précipités.

IV.2.4. Microdureté :

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

▼ Description :

C'est un microduromètre semi-automatique du type ZWICK à pénétration Vickers (Fig. 4) ; avec une charge de mesure de 0,3 Kg lié à un micro-ordinateur qui permet la mesure automatique de microdureté grâce à un logiciel approprié.



Fig. 4. Le microduromètre utilisé de Type ZWICK

▼ Principe de la méthode :

Il consiste à exercer sur la surface de l'échantillon à étudier une force constante pendant un temps (t) donné à l'aide d'un poinçon en diamant très dur appelé pénétrateur, ce dernier a une forme pyramidale à base carrée, la dureté Vickers (Vickers Hardness) est alors définie par le rapport :

$$H_v = \frac{m}{S}$$

Avec :

m : la charge appliquée (en Kg) par le pénétrateur

S : la surface latérale (en mm^2) de l'empreinte pyramidale.

et elle est définie par :

$$S = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{\sin \frac{136}{2}} \quad \text{è} \quad H_v = 1.8544 \cdot \frac{m}{d^2}$$

Il suffit de mesurer la longueur de la diagonale de la base carrée de l'empreinte pour accéder à la valeur de la dureté Vickers ; on tire les valeurs de la dureté à partir de deux longueurs d_1 et d_2 des deux diagonales et on fait la moyenne et ceci est répété pour dix empreintes ; on prend ensuite la valeur moyenne de ces dix mesures, laquelle sera prise comme la valeur de H_v pour le matériaux (ou l'état) étudié.

Les essais que nous avons réalisés avec une charge très faible ($m=0,3\text{Kg}$) sont appelés essais de microdureté. L'empreinte de quelques dizaines de micromètres obtenue est mesurée à l'aide d'un microscope dont est équipé le microduromètre ; cet appareil permet éventuellement une étude très localisée de la surface.

Chapitre V *Résultats expérimentaux et interprétations*

V.1. Cas des alliages Al-12 % mass. Mg :

V.1.1. Cas des échantillons trempés :

Le cycle thermique utilisé consiste en un chauffage jusqu'à 430°C, suivi d'un maintien de 5 minutes à cette température et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec différentes vitesses (de chauffage et de refroidissement) : $V = 0.5, 1, 2, 3, 7$ et 8 °C/min

V.1.1.1. Résultats de l'analyse dilatométrique:

La courbe dérivée du segment de chauffage du cycle complet d'un échantillon homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé et chauffé avec une vitesse $V=4$ °C/min est présentée dans la figure 1a. La courbe de refroidissement ne présente pas d'anomalies particulières mais la courbe de chauffage est assez intéressante ; en effet, un examen plus détaillé permet de constater que :

- ∅ une anomalie importante apparaît entre 240 et 400 °C. Elle est composée d'une expansion dans l'intervalle [240 -309 °C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 269°C et d'une contraction entre 309 et 400 °C.
- ∅ une anomalie supplémentaire dans l'intervalle [38-100 °C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 64 °C.

L'anomalie dans l'intervalle [38-104 °C] est due à la dissolution des zones G.P. formées au cours de la trempe.

Pour ce qui est de l'anomalie importante, elle est due à la précipitation des phases β' et β donnant une expansion suivie de leur dissolution donnant une contraction.

Une variation de la vitesse de chauffage et de refroidissement ($V=0.5, 1, 2, 4$ et 6 °C/min) (Figs. 2-4) mène pratiquement aux mêmes effets et anomalies c-à-d les courbes ont la même allure. Comme on le voit sur les figures 1b, 2 et 3 il y a un pic dû à la dissolution des zones G.P. et une importante anomalie due à la formation et à la dissolution des phases β' et β ; on remarque aussi que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène à une diminution de l'intensité et les pics de la courbe dérivée sont décalés vers les plus hautes températures.

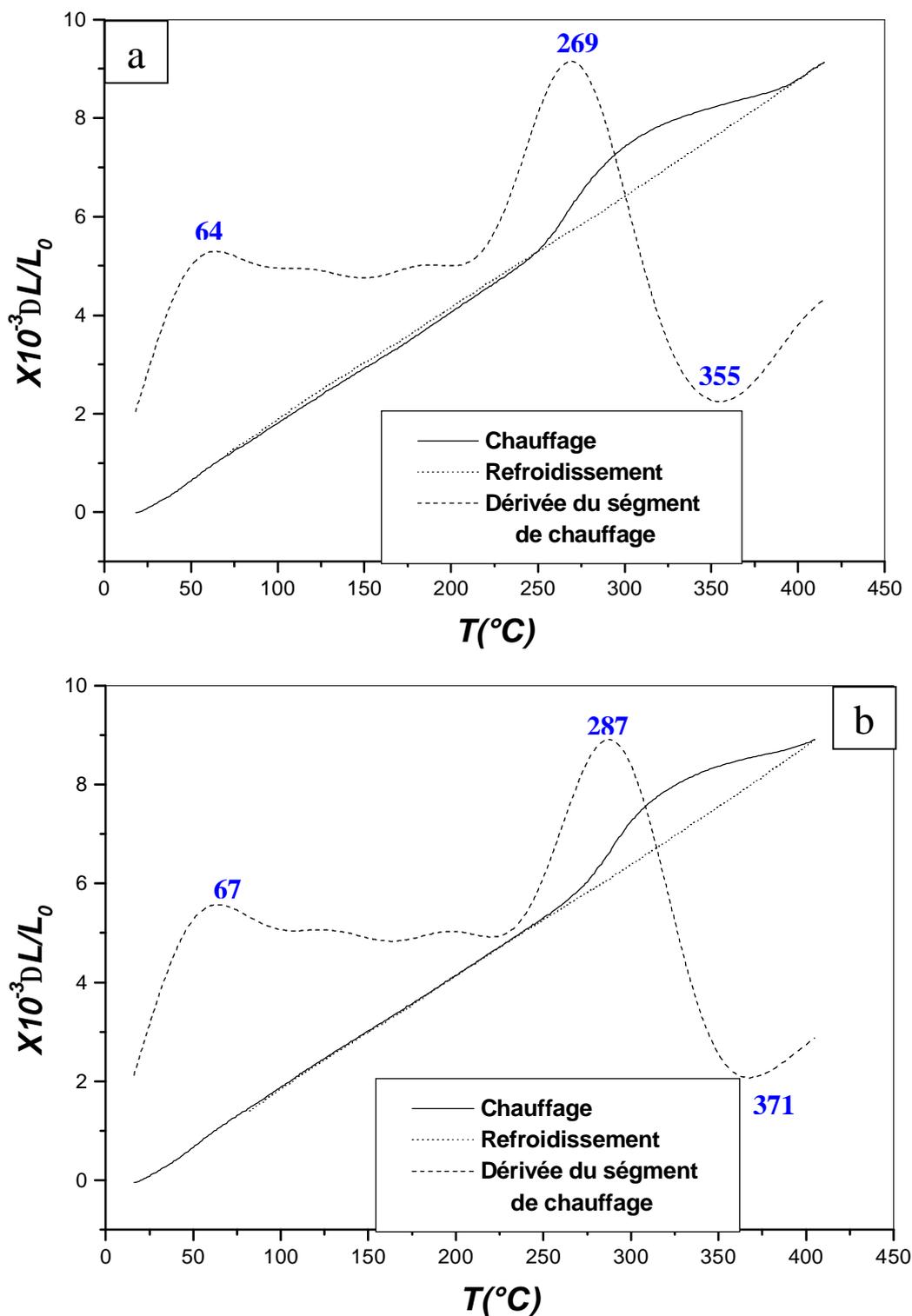


Fig. 1. Courbes de dilatation $DL/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du ségment de chauffage d'un échantillon de l'alliage Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430°C, trempé et chauffé avec une vitesse : $V=4^{\circ}C/min$ (a) et $V=6^{\circ}C/min$ (b)

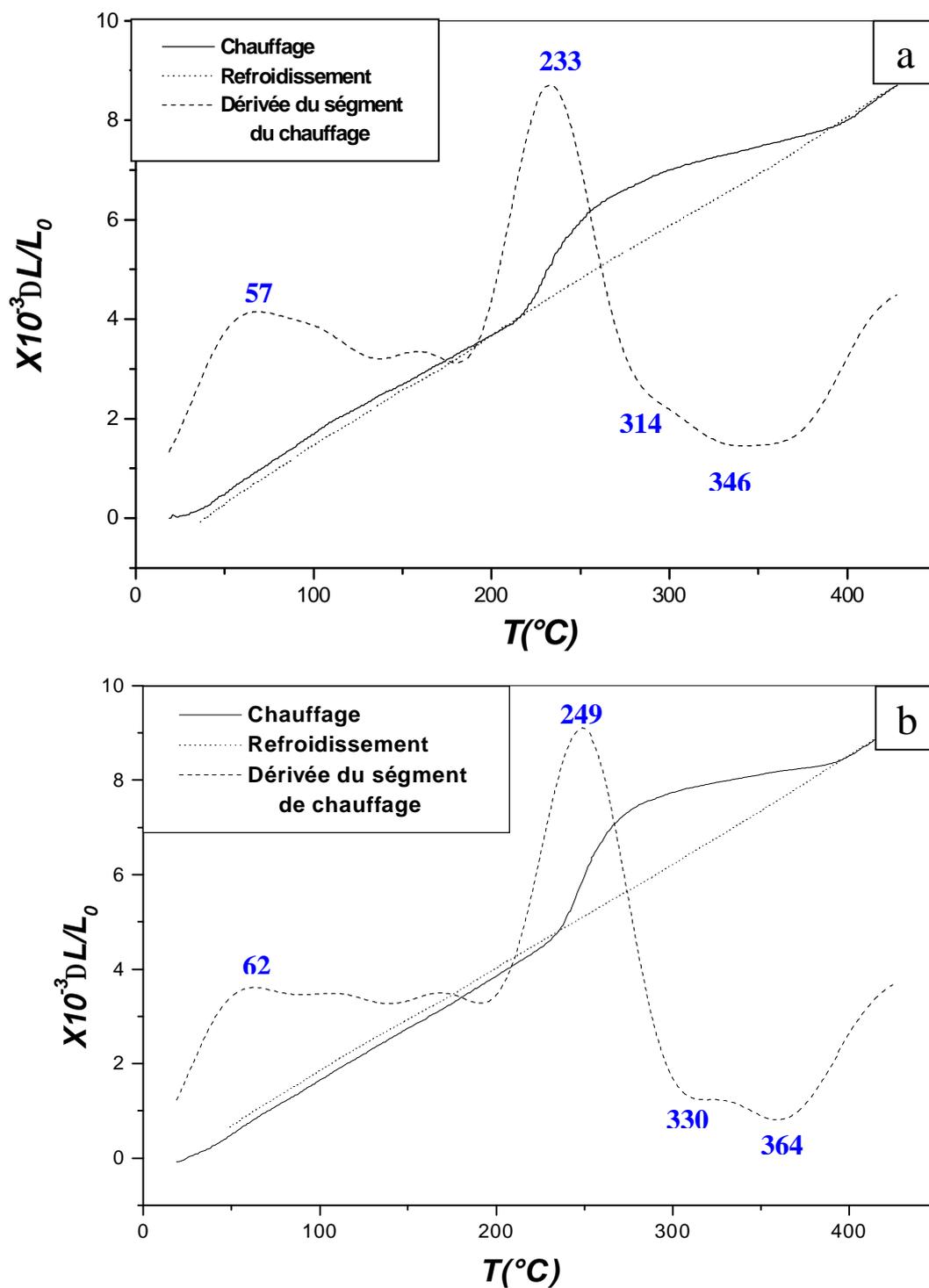


Fig. 2. Courbes de dilatation $DL/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon de l'alliage Al-12% mass. Mg homogénéisé 17 h à 430°C, trempé et chauffé avec une vitesse : $V= 1^{\circ}C/min$ (a) et $V=2^{\circ}C/min$ (b)

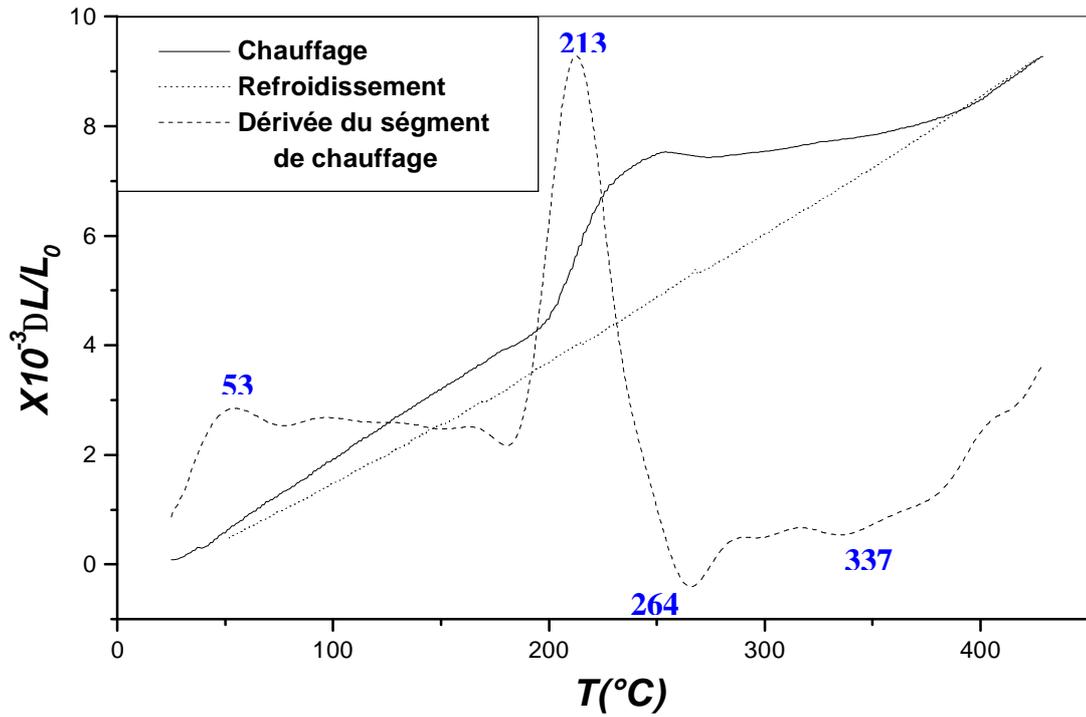


Fig. 3. Courbe de dilatation $DL/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon de l'alliage Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et chauffé avec une vitesse : $V= 0.5^{\circ}C/min$

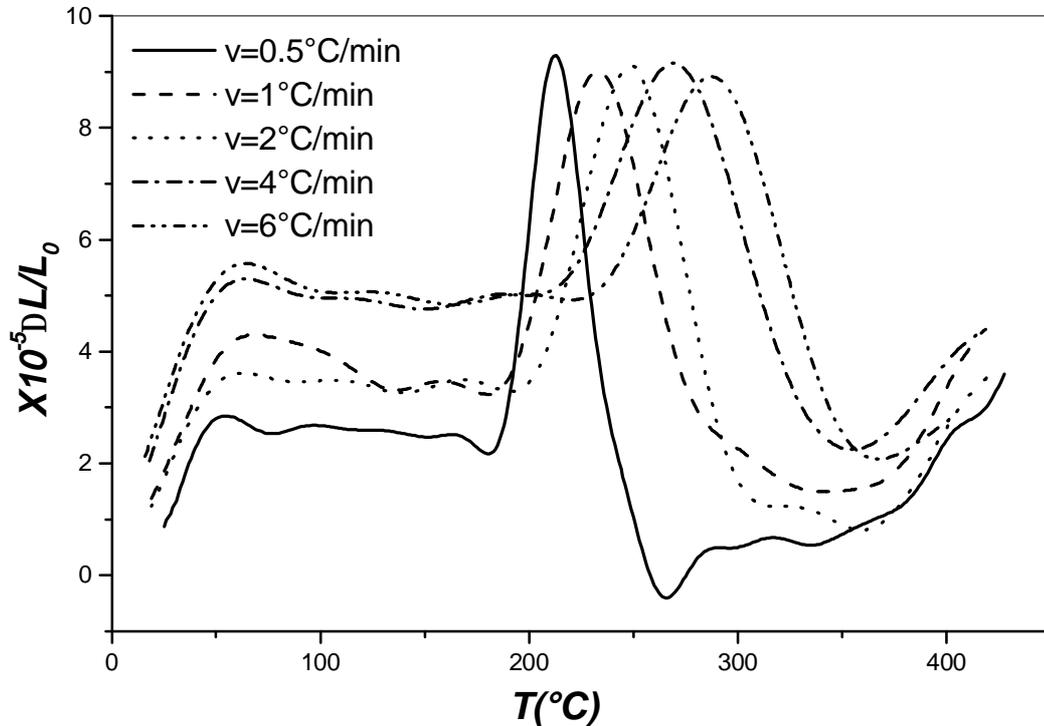


Fig. 4. Les courbes dérivées des segments de chauffage des échantillons de l'alliage Al-12% mass. Mg homogénéisés, trempés et chauffés avec différentes vitesses : $V= 0.5, 1, 2, 4$ et $6^{\circ}C/min$.

V.1.1.2. Résultats de l'analyse calorimétrique:

Pour pouvoir comparer l'influence des recuits anisothermes durant les essais calorimétriques avec celle observée lors des essais dilatométriques, nous avons utilisé les mêmes vitesses de chauffage et de refroidissement.

Les cycles thermiques appliqués consistent en un chauffage jusqu'à 430 °C, avec différentes vitesses ($V=0.5, 2, 3, 4, 6, 15, 20, 25$ et 30 °C/min) (Figs. 5-9) suivi d'un maintien de 5 minutes à cette température et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec les mêmes vitesses.

La courbe DSC obtenue au cours du chauffage de 20 à 430°C avec une vitesse de 6 °C/min d'un échantillon homogénéisé et trempé (Fig. 7a) présente deux pics endothermiques et un pic exothermique :

Ø le premier pic endothermique apparaît dans l'intervalle [54-124 °C] avec un minimum situé vers 76 °C.

Ø le pic exothermique apparaît dans l'intervalle [282-370 °C] avec un maximum situé vers 349 °C suivi directement d'un pic endothermique dans le domaine de température [370-420 °C].

Le premier pic endothermique est dû à la dissolution des zones de Guinier-Preston (G. P.) et peut être même de la phase β'' (ou G.P. II) formées juste après trempe. Le pic exothermique présente un épaulement dû certainement à la précipitation de deux phases (en principe β' et β). Enfin, le second pic endothermique (qui suit immédiatement le pic exothermique) représente normalement la dissolution de ces deux phases β' et β .

Le second pic endothermique (de dissolution) vient juste après le pic exothermique (de précipitation), ce qui veut dire que les phases précipitées (β' et β) commencent à se dissoudre à partir de 370 °C. Par contre, le premier pic endothermique n'est suivi d'aucune anomalie (il s'arrête vers 124 °C et le pic qui le suit ne débute que vers 282 °C), ce qui veut dire que les zones G.P. se dissolvent bien avant l'apparition des phases β' et β et ne contribuent donc pas directement à leur formation, résultat déjà observé par d'autres auteurs [1,2].

Les thermogrammes obtenus lors des essais en DSC des autres échantillons homogénéisés 17 h à 430 °C et trempés pour différentes vitesses de chauffage et de refroidissement ($V=0.5, 2, 3, 4$ et 6 °C/min) (Fig. 10) présentent pratiquement les mêmes effets c-à-d les courbes ont la même allure. Comme on le voit sur la

figure 10 on a un pic endothermique dû à la dissolution des zones G.P. et un pic exothermique suivi d'un autre endothermique dû à la formation et à la dissolution des phases β' et β ; on remarque aussi que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène à la diminution de l'intensité des pics endothermiques et exothermiques avec leur décalage vers les hautes températures.

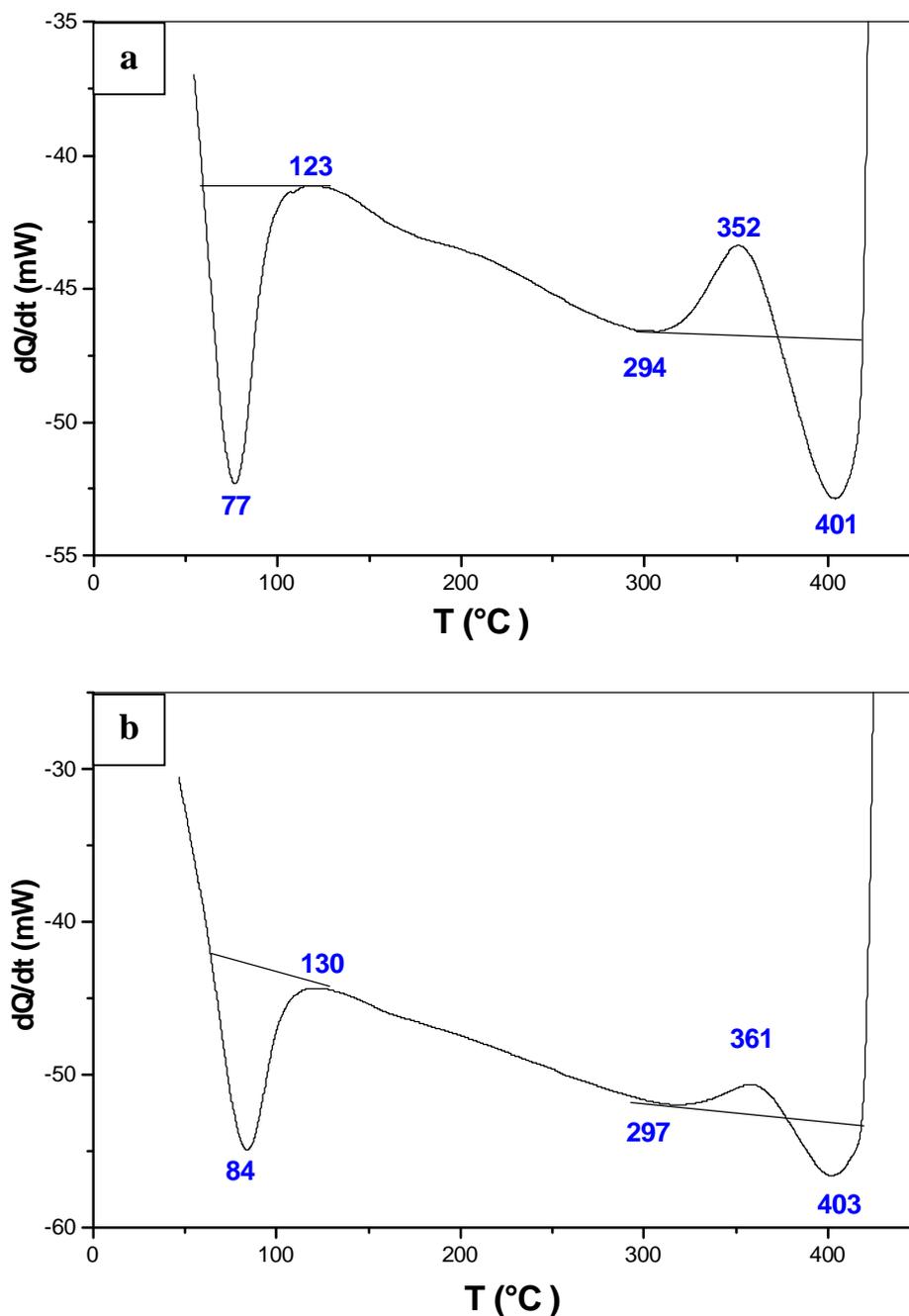


Fig. 5. Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon de l'alliage Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et chauffé avec une vitesse : $V = 25$ °C/min (a) et $V = 30$ °C/min (b).

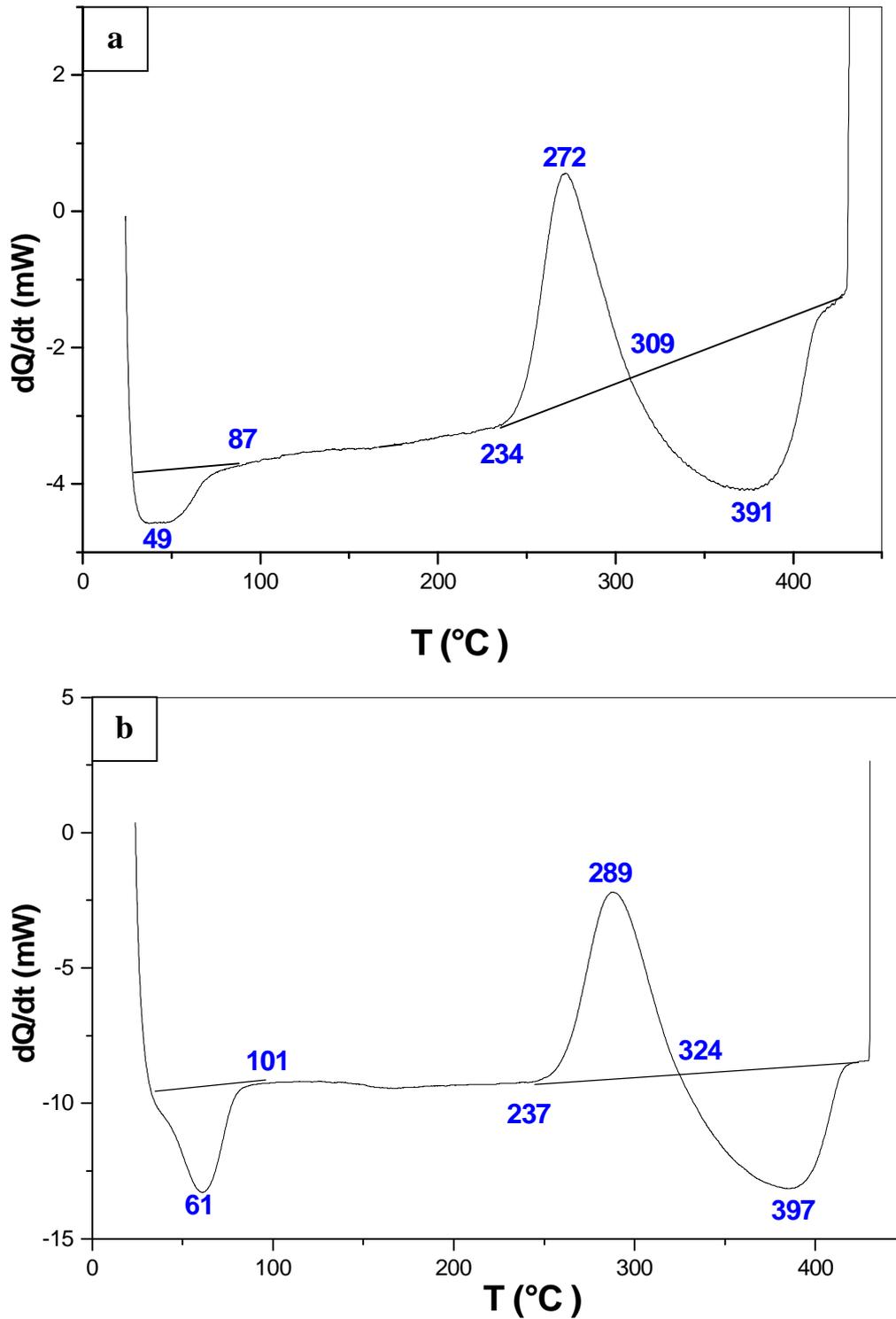


Fig. 6. Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon de l'alliage Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et chauffé avec une vitesse : $V = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (a) et $V = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (b).

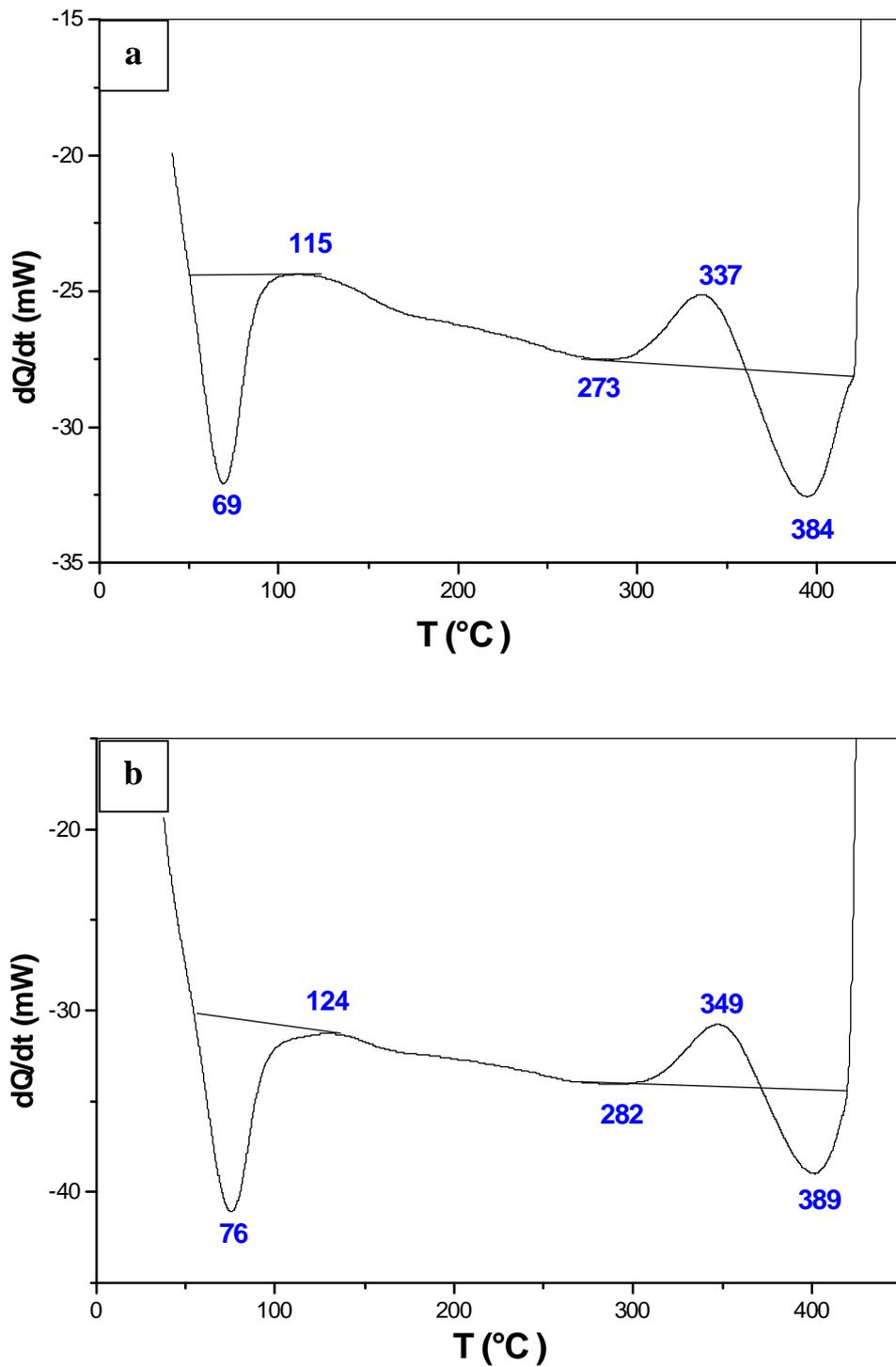


Fig. 7. Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon de l'alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et chauffé avec une vitesse : $V = 4$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (a) et $V = 6$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (b).

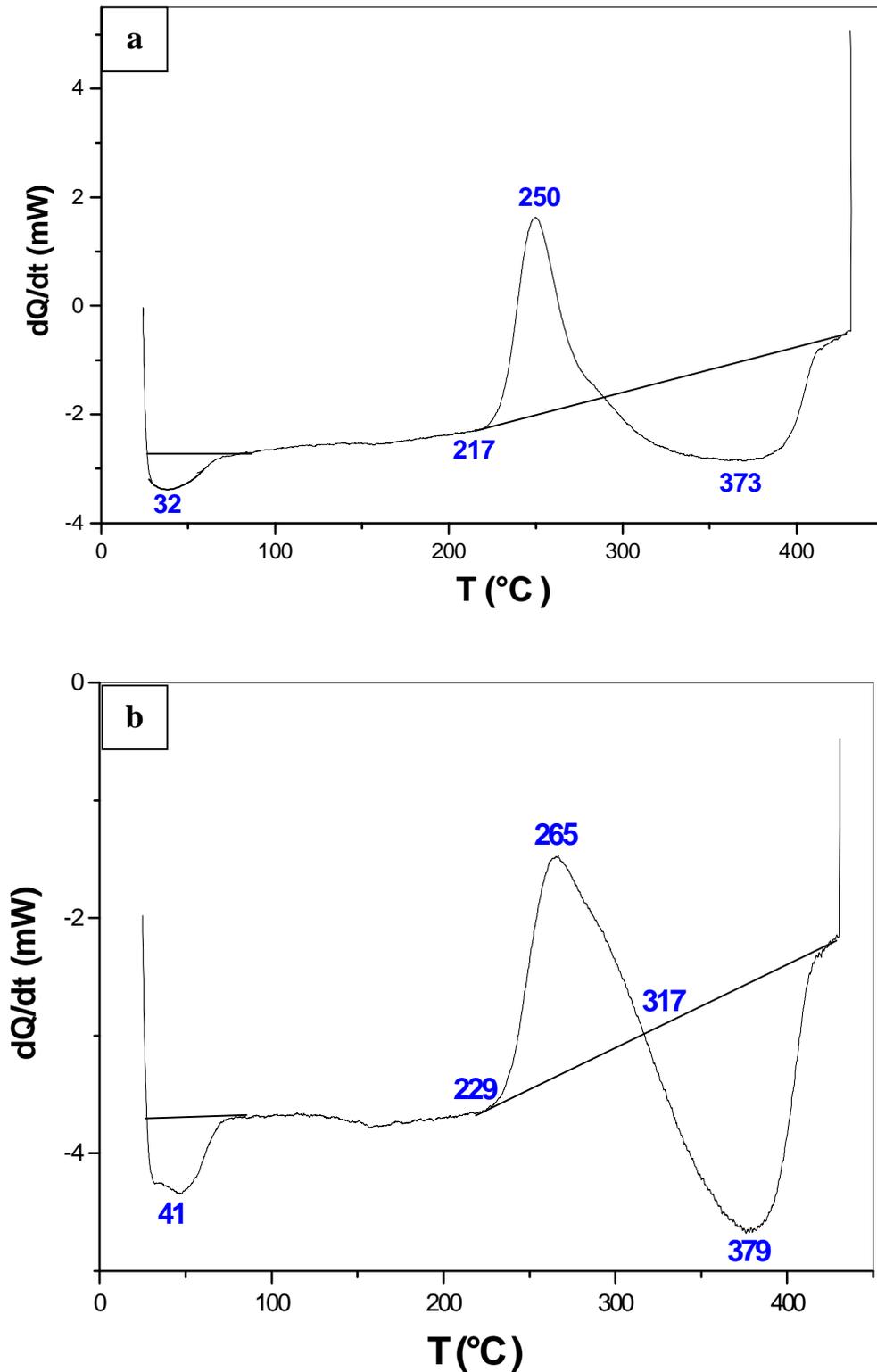


Fig. 8. Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon de l'alliage Al-12 % mass. Mg homogénéisé, trempé et chauffé avec une vitesse : $V = 2$ $^{\circ}C/min$ (a) et $V = 3$ $^{\circ}C/min$ (b).

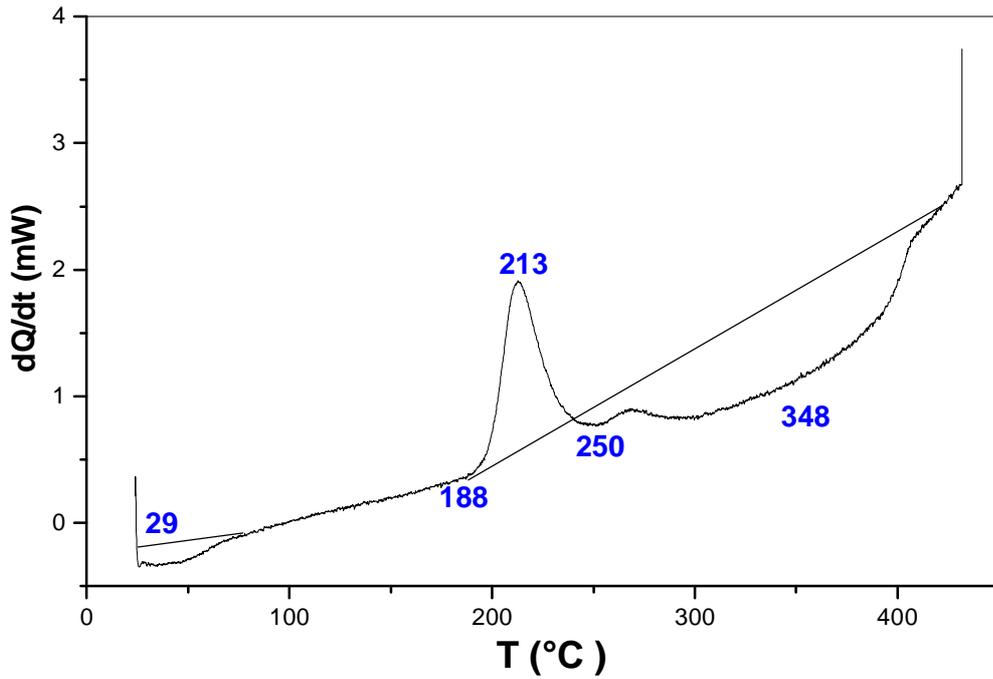


Fig. 9. Courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon de l'alliage Al-12% mass. Mg homogénéisé, trempé et chauffé avec une vitesse : $V = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$.

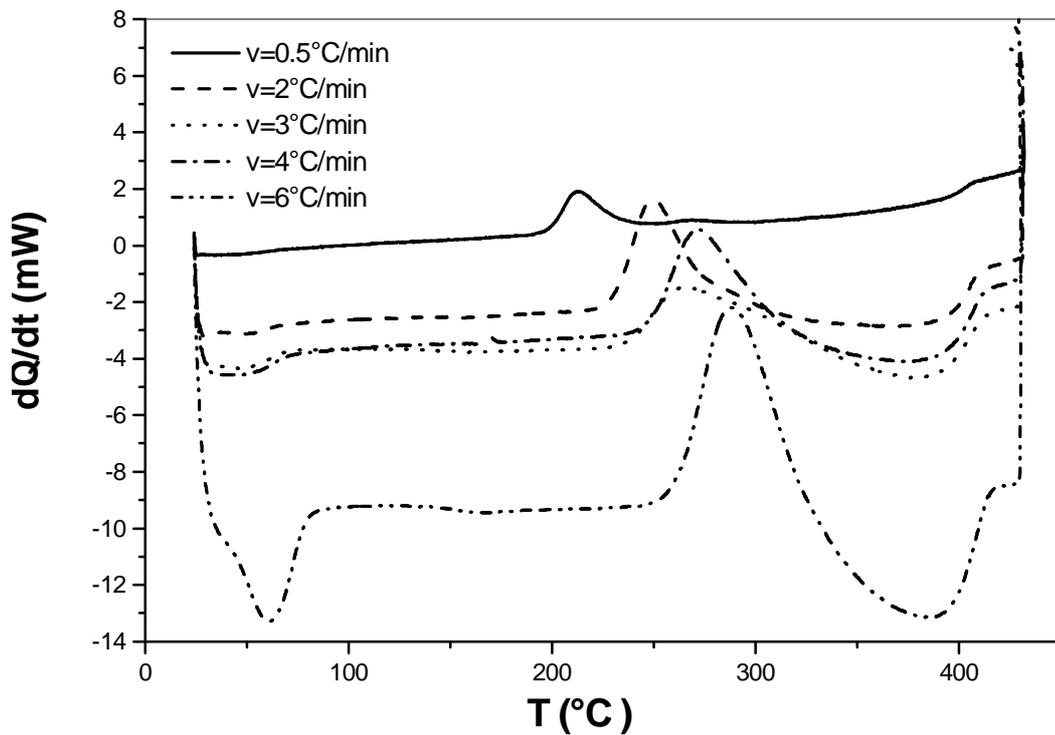


Fig. 10. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage des échantillons Al-12% mass. Mg homogénéisés, trempés et chauffés avec différentes vitesses : $V = 0.5, 2, 3, 4$ et $6 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$

V.1.1.3. Les Paramètres cinétiques :**A- Détermination de l'énergie d'activation :**

La détermination des paramètres cinétiques et principalement de l'énergie d'activation, s'appuie sur différentes méthodes. Parmi ces modèles, citons ceux de Kissinger [3, 4], de Flynn, Wall et Ozawa [5, 6] et de Boswell [7] que nous avons utilisés car ils permettent d'effectuer les calculs des paramètres cinétiques.

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

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

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{V}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + c$$

Où :

$$c = \ln\left(\frac{E_a}{Rk_0}\right)$$

Pour chaque vitesse de montée en température, sous air, nous avons déterminé la température T_p pour laquelle la transformation (formation ou dissolution) est maximale dans la première étape, l'évolution de $\ln\left(\frac{T_p^2}{V}\right)$ en

fonction de $\frac{1}{T_p}$ est donc linéaire avec une pente de $\frac{E_a}{R}$.

L'avantage évident de cette méthode est sa simplicité puisqu'elle ne nécessite aucune connaissance, ni même hypothèse sur la fonction cinétique, les résultats de cette méthode sont représentés sur la figure 11. :

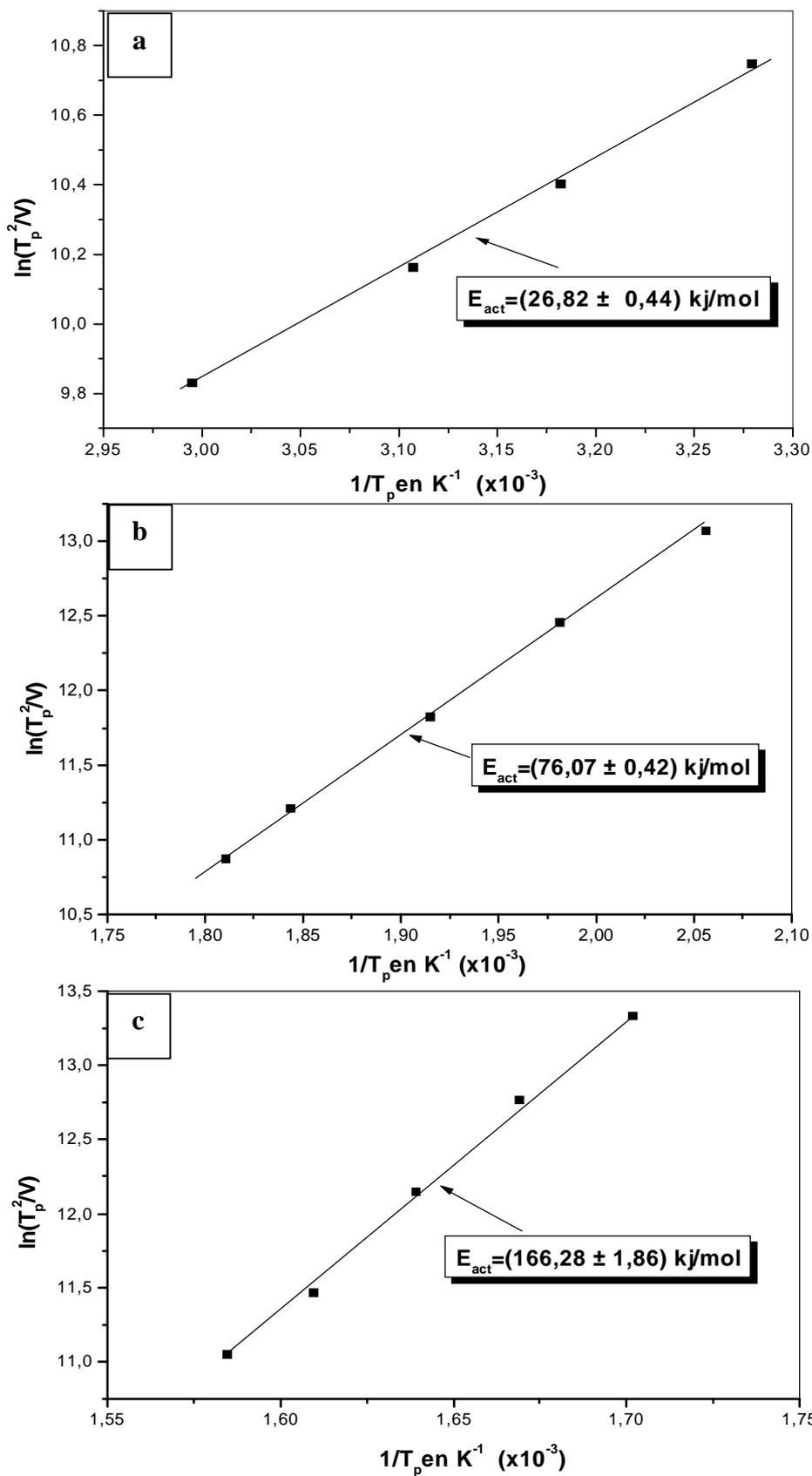


Fig. 11. Courbes de Kissinger pour les pics endothermiques et exothermiques dus à la : (a) dissolution des zones G.P., (b) formation des phases β' et β et (c) dissolution des phases β' et β .

La valeur de la pente des droites calculée est égale à : $\frac{E_a}{R}$.

Les énergies d'activation des processus de transformation sont alors égales à :

- ∅ E_{act} (dissolution des zones G.P.) = $(26,82 \pm 0,44)$ Kj/mol (Fig.11a),
- ∅ E_{act} (formation des phases β' et β) = $(76,07 \pm 0,42)$ Kj/mol (Fig.11b),
- ∅ E_{act} (dissolution des phases β' et β) = $(166,28 \pm 1,86)$ Kj/mol (Fig.11c).

Les paramètres de l'équation de Kissinger et la valeur de l'énergie d'activation concernant les processus de transformation (formation ou dissolution) sont bien déterminés dans le tableau suivant :

Processus	V (K/min)	T_p (K)	$1/T_p$ ($\times 10^{-3}$)	$\ln(T_p^2 / V)$	E_{act} (Kj/mol)
Dissolution des Zones G.P.	2	304,90	3,279	10,74700	= $26,82 \pm 0,44$
	3	314,30	3,182	10,40200	
	4	321,90	3,107	10,16200	
	6	333,90	2,995	9,82980	
Formation des phases b' et b	2	525,87	1,902	11,83696	= $76,07 \pm 0,42$
	3	539,54	1,853	11,48282	
	4	546,55	1,830	11,22096	
	6	561,44	1,781	10,86925	
Dissolution des phases b' et b	2	587,27	1,669	11,50000	= $166,28 \pm 1,86$
	3	610,08	1,639	10,94800	
	4	621,17	1,610	10,31900	
	6	631,03	1,585	9,97000	

∅ Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (OFW) :

Pour calculer l'énergie d'activation on a utilisé cette méthode isoconversionnelle d'Ozawa qui est très répandue et basée sur l'évolution de la température T_p du pic exothermique et ou endothermique en fonction de la vitesse V de chauffage, et qui est définie par la relation suivante :

$$\ln V = -1.0516 \frac{E_{act}}{RT_p} + const$$

La courbe $\ln V = f(1/T_p)$ donne une ligne droite approximative avec une pente de $(-1,0516 E_{act}/R)$.

Les énergies d'activation des processus de transformation sont donc égales à :

- Ø E_{act} (dissolution des zones G.P.) = $(28,57 \pm 0,41)$ KJ/mol (Fig.12a),
- Ø E_{act} (formation des phases β' et β) = $(75,87 \pm 1,13)$ KJ/mol (Fig.12b),
- Ø E_{act} (dissolution des phases β' et β) = $(171,70 \pm 1,72)$ KJ/mol (Fig.12c).

Ø Méthode de Boswell :

Cette Méthode est définie par la relation suivante :

$$\ln \frac{V}{T_p} = - \frac{E_{act}}{RT_p} + const$$

Elle est aussi basée sur l'évolution de la température T_p du pic exothermique et ou endothermique en fonction de la vitesse V de chauffage ; la courbe $\ln(V/T_p) = f(1/T_p)$ donne donc une ligne droite avec une pente égale à $(-E_{act}/R)$.

Les énergies d'activation des processus de transformation sont donc égales à :

- Ø E_{act} (dissolution des zones G.P.) = $(29,48 \pm 0,42)$ KJ/mol (Fig.13a),
- Ø E_{act} (formation des phases β' et β) = $(72,35 \pm 1,14)$ KJ/mol (Fig.13b),
- Ø E_{act} (dissolution des phases β' et β) = $(170,06 \pm 1,71)$ KJ/mol (Fig.13c).

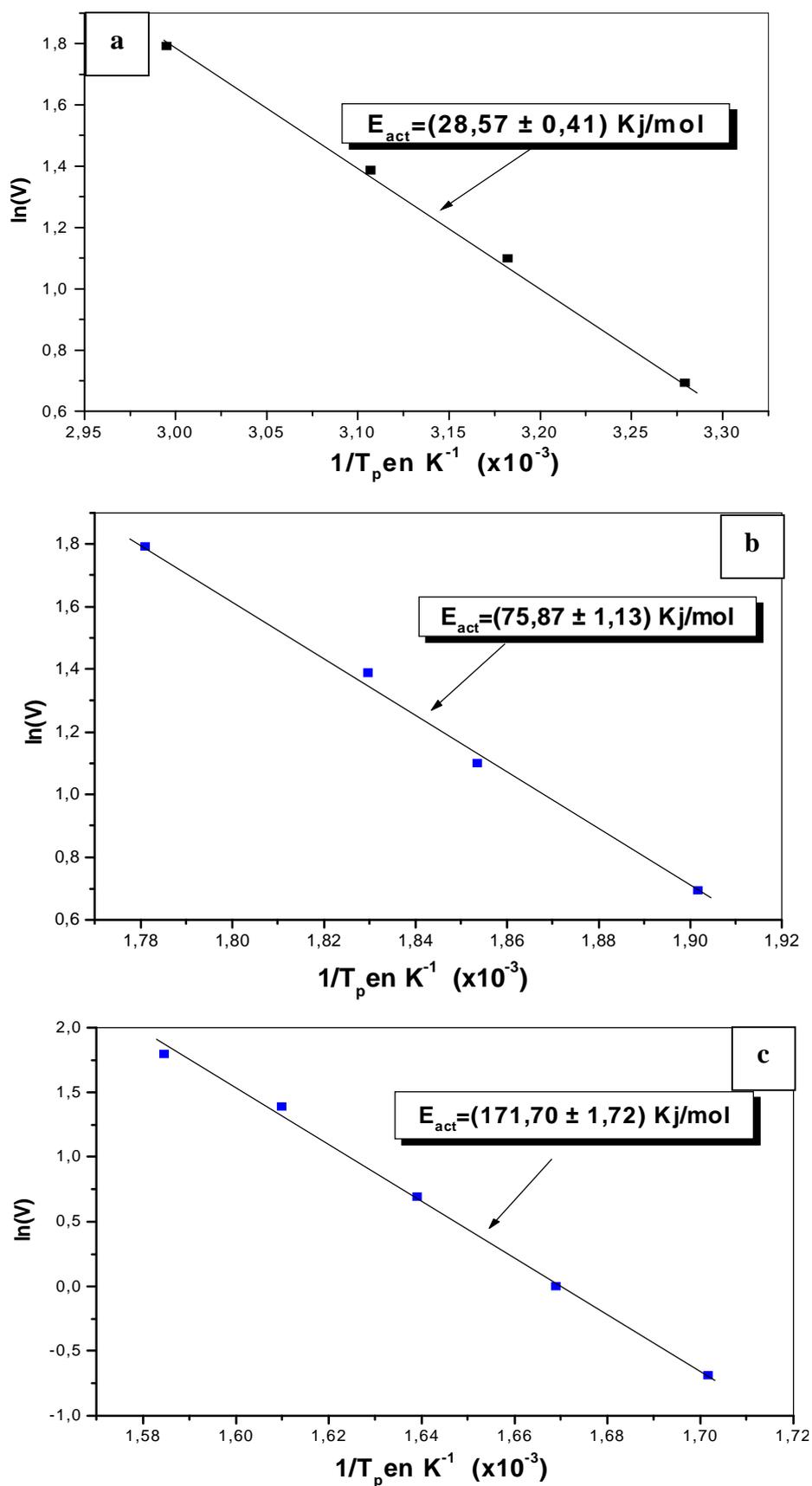


Fig. 12. Courbes d'Ozawa, Flynn et Wall pour les pics endothermiques et exothermiques dus à la : (a) dissolution des zones G.P., (b) formation des phases β' et β et (c) dissolution des phases β' et β .

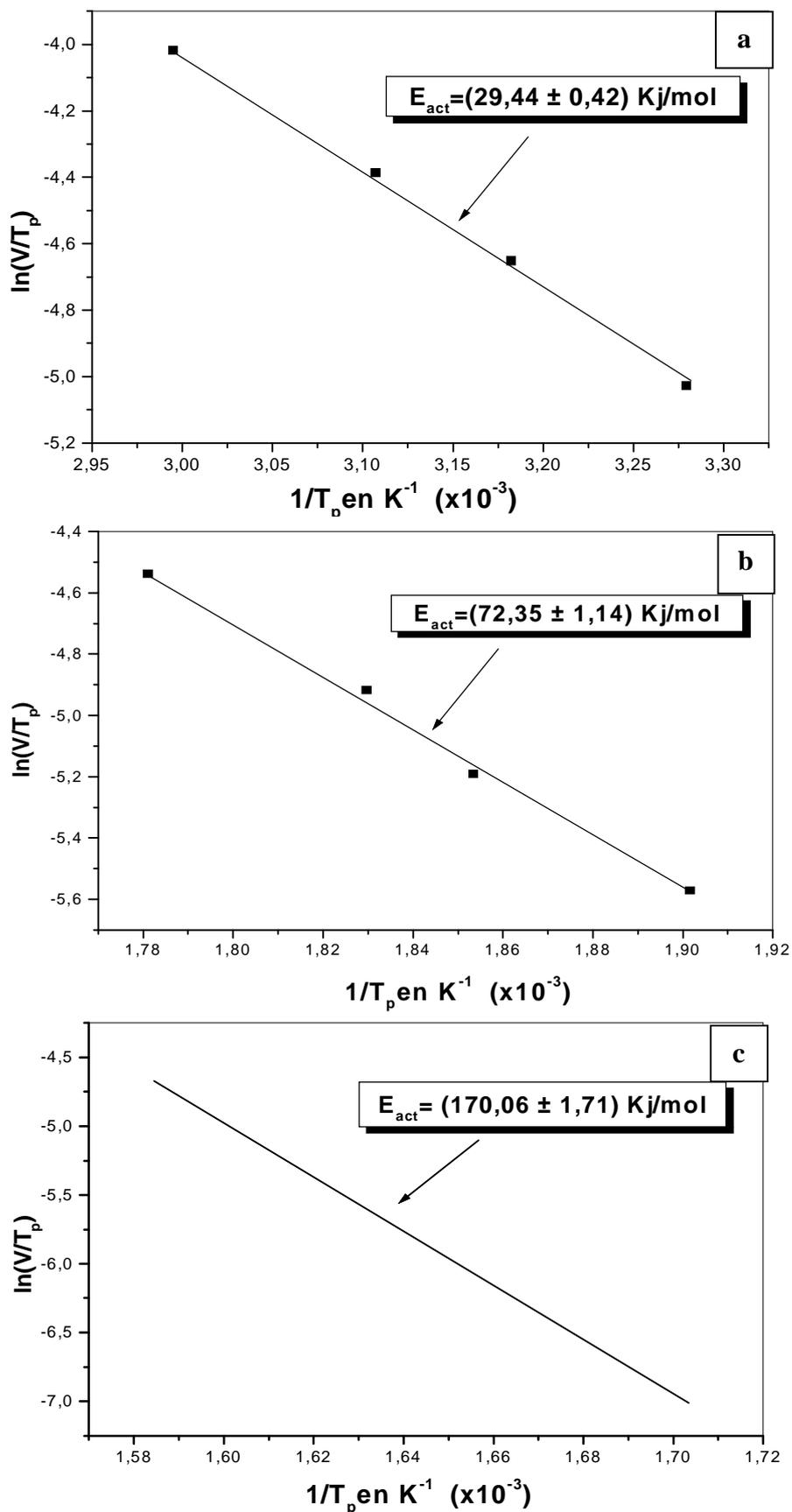


Fig. 13. Courbes de Boswell pour les pics endothermiques et exothermiques dus à la :
 (a) dissolution des zones G.P., (b) formation des phases β' et β et (c) dissolution des phases β' et β .

On peut donc résumer toutes les valeurs de l'énergie d'activation obtenues par les différentes méthodes isoconversionnelles dans le tableau suivant :

Processus	Energie d'activation (Kj/mol)		
	Kissinger (KAS)	Ozawa (OFW)	Boswell
	$\ln\left(\frac{T_p^2}{V}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + c$	$\ln V = -1.0516 \cdot \frac{E_{act}}{RT_p} + c$	$\ln \frac{V}{T_p} = -\frac{E_{act}}{RT_p} + c$
Dissolution des zones G.P.	26,82 ± 0,44	28,57 ± 0,41	29,44 ± 0,42
Formation des phases b' et b	76,07 ± 0,42	75,87 ± 1,13	72,35 ± 1,14
Dissolution des phases b' et b	166,28 ± 1,86	171,70 ± 1,72	170,06 ± 1,71

On remarque bien qu'elles ne sont pas très différentes.

B- Détermination de l'exposant n de réaction par la Méthode de Matusita :

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

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

Cette expression est dérivée par Matusita et Sakka [8] à partir de l'équation classique de Johnson-Mell-Avrami-Kolmogorov (JMAK) à une température fixe $T=T_c$ et telle que la valeur de α soit indépendante de la vitesse de chauffage V. A cette température T_c l'équation devient alors :

$$\ln\left[\ln(1-a)^{-1}\right] = -n \cdot \ln V + Const$$

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

La fraction α transformée à n'importe qu'elle température T est donnée par la relation :

$$a = S_T / S$$

où : S est la surface totale des pics exothermiques (ou endothermiques) entre la température T_i où le pic commence (c-à-d où la transformation commence) et la température T_f où le pic finit (c-à-d où la transformation se termine) et S_T est la surface partielle des pics exothermiques (ou endothermiques) entre la température T_i et T .

Processus	T_c (K)	V (K/min)	a	L'exposant n
Dissolution des Zones G.P.	334	2	0,97	3,31
		3	0,68	
		4	0,33	
		6	0,09	
Formation des phases b' et b	545	2	0,91	1,33
		3	0,79	
		4	0,59	
		6	0,45	
Dissolution des phases b' et b	677	2	0,97	2,24
		3	0,78	
		4	0,49	
		6	0,26	

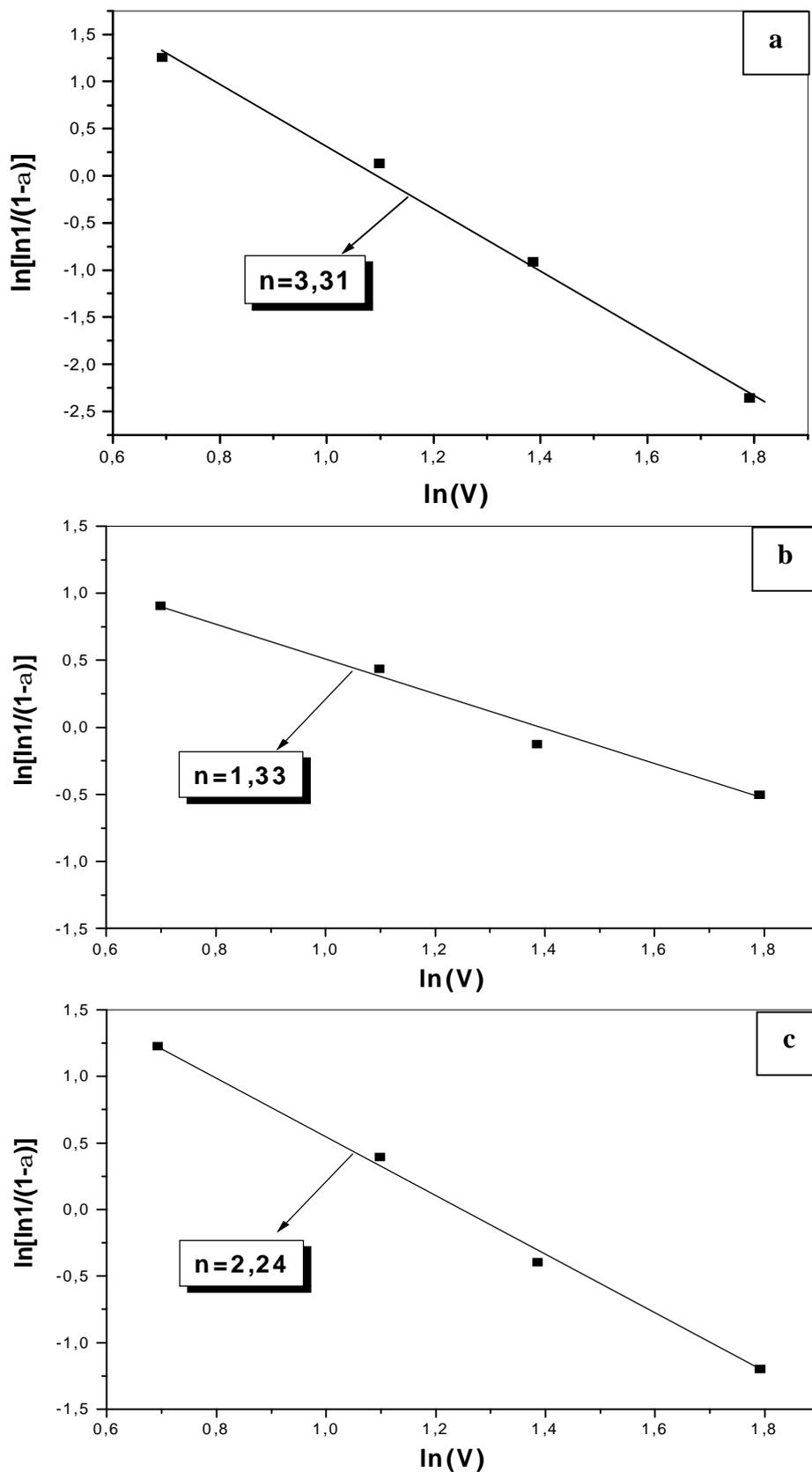


Fig. 14. Courbes de $\ln[\ln 1/(1-a)]$ en fonction de $\ln V$ pour les pics endothermiques et exothermiques dus à la: (a) dissolution des zones G.P., (b) formation des phases β' et β et (c) dissolution des phases β' et β .

V.1.2. Cas des échantillons vieillis 24h à 150°C :**V.1.2.1. Résultats de l'analyse dilatométrique:**

La courbe dérivée du segment de chauffage du cycle dilatométrique complet d'un échantillon homogénéisé 17h à 430 °C , trempé, vieilli pendant 24 h à 150 °C et chauffé avec une vitesse $V=0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, est présentée dans la figure 15a. La courbe de refroidissement ne présente pas d'anomalies particulières mais la courbe de chauffage est assez intéressante ; un examen plus détaillé permet de constater :

∅ deux expansions avec deux maxima des courbes dérivées situés vers 103 et 184 °C,

∅ une contraction avec deux minima des courbes dérivées situés vers 261 et 373 °C,

∅ une contraction « résiduelle » après refroidissement final (à la température ambiante),

∅ l'absence du premier pic dû à la dissolution des zones G.P.

Les deux expansions sont dues respectivement à la précipitation des phases β' et β les deux contractions représentent leur dissolution (résultats déjà observé par Boucheur [1]).

Une variation de la vitesse de chauffage et de refroidissement conduit pratiquement aux mêmes effets c-à-d les courbes ont la même allure (Figs.15b et 16). Sur la figure 17 on constate une importante anomalie due à la formation et à la dissolution des phases β' et β et on constate toujours l'absence du premier pic lié à la dissolution des zones G.P. ; on remarque aussi que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène aux décalages des pics des courbes dérivées vers les hautes températures.

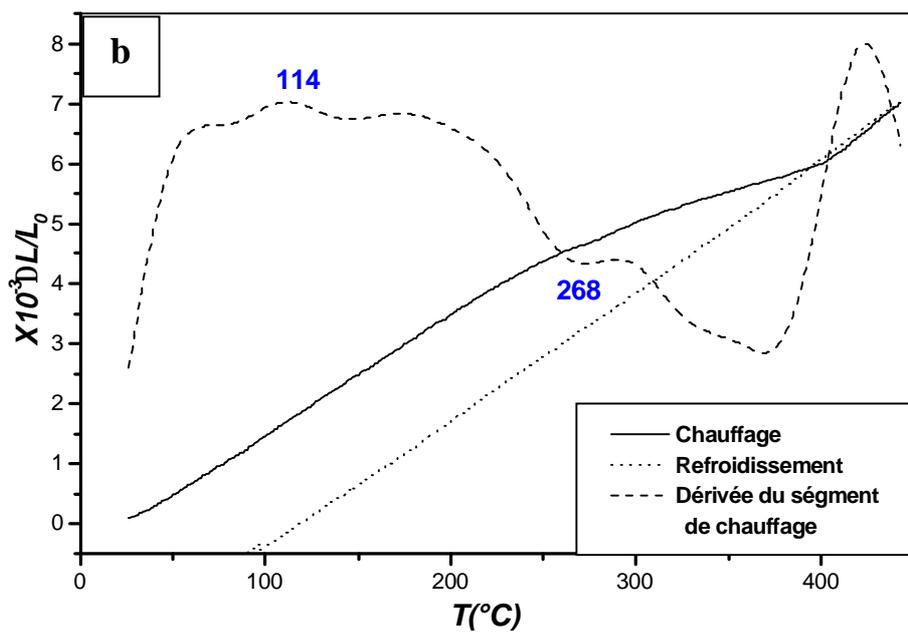
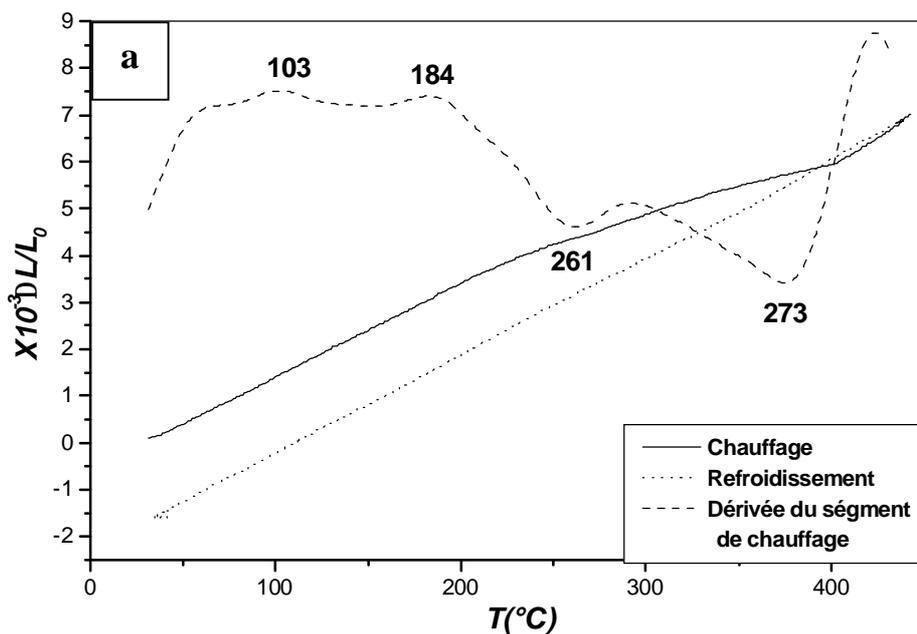


Fig. 15. Courbes de dilatation $DL/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé, vieilli 24h à 150°C et chauffé avec une vitesse : $V= 0,5$ °C/min (a) et $V=1$ °C/min (b)

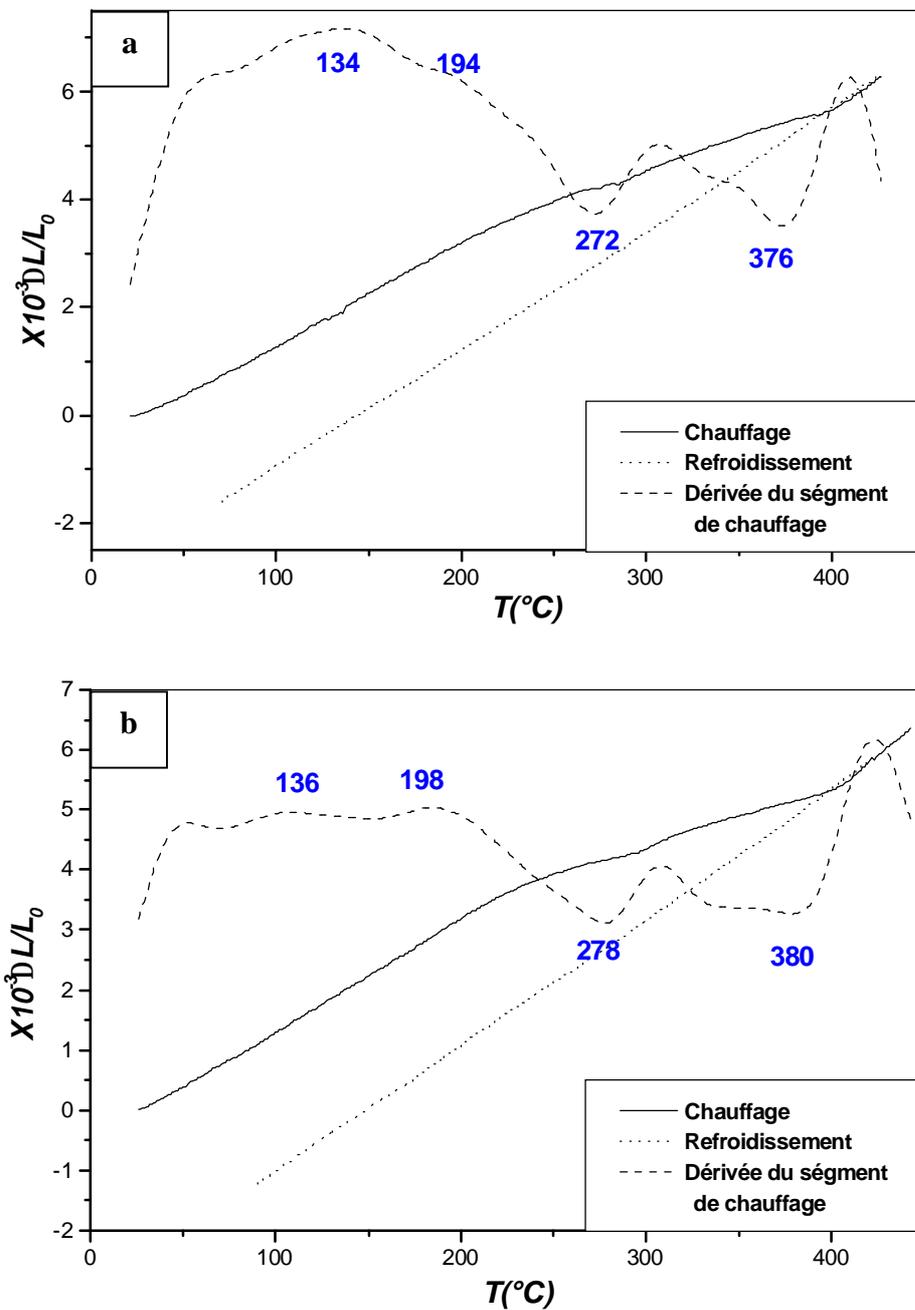


Fig. 16. Courbes de dilatation $DL/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 $^{\circ}C$, trempé, vieilli 24h à 150 $^{\circ}C$ et chauffé avec une vitesse : $V= 4^{\circ}C/min$ (a) et $V=6^{\circ}C/min$ (b).

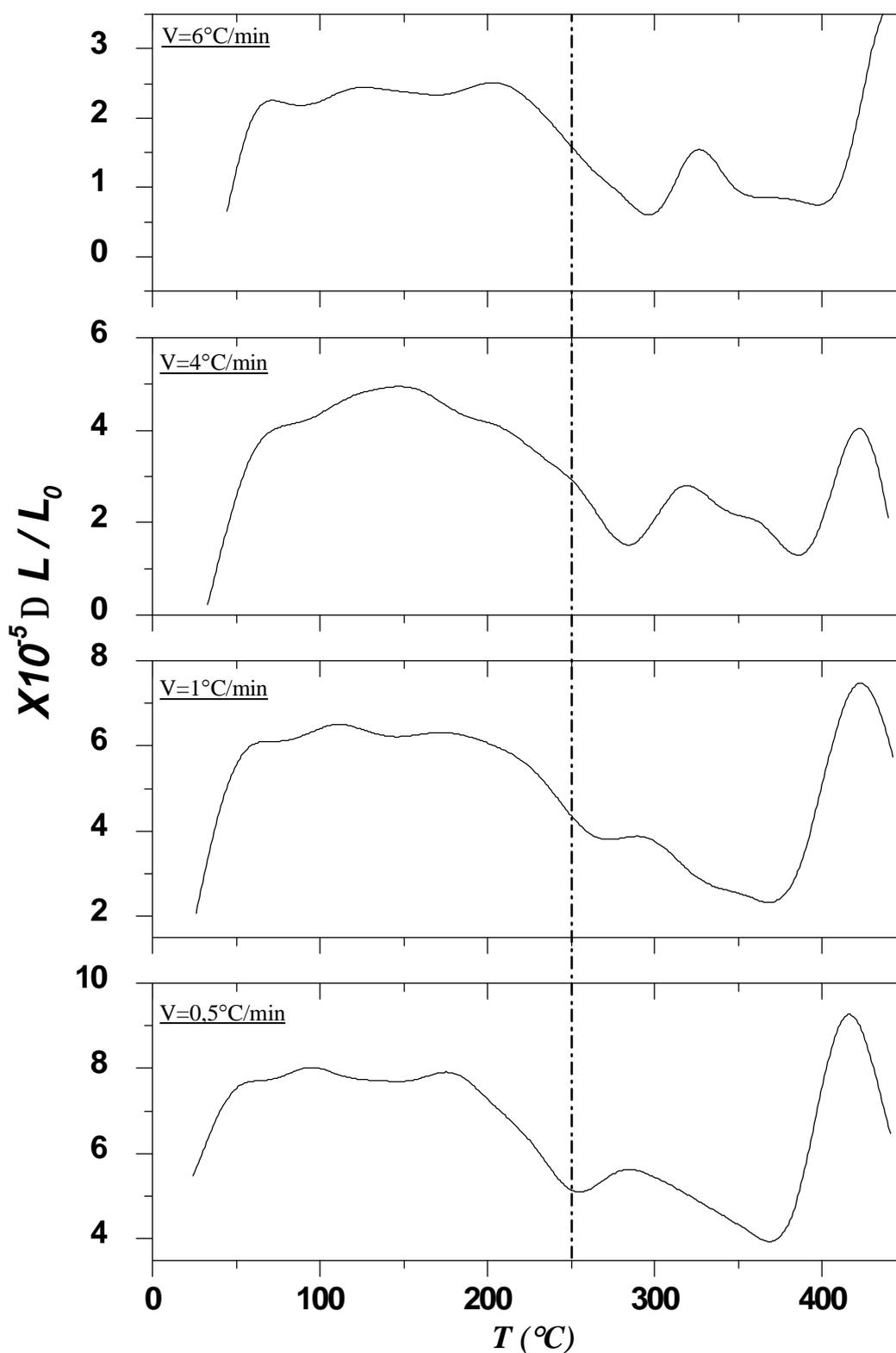


Fig. 17. Courbes dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé, vieilli 24h à 150°C et chauffés avec différentes vitesses.

V.1.2.2. Résultats de l'analyse calorimétrique:

Pour pouvoir comparer l'influence des recuits anisothermes durant les essais calorimétriques avec celle observée lors des essais dilatométriques, nous avons utilisé les mêmes vitesses de chauffage et de refroidissement.

La courbe DSC obtenue au cours du chauffage de 20 à 430 °C avec une vitesse de 3 °C/min d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 24h à 150 °C (Fig. 18) présente deux pics, l'un est exothermique et l'autre est endothermique. Le pic exothermique qui s'étend de 168 °C à 303 °C est dédoublé, ce qui témoigne de la précipitation des deux phases b' et b , alors que le pic endothermique dans l'intervalle de température [303 °C - 415 °C] qui représente la dissolution des particules précipitées, est plus important à cause de la grande quantité de particules de la phase b' formées pendant le vieillissement (24 h à 150 °C) avant l'essai, en plus de celles apparues au cours du chauffage en D.S.C (donnant le pic exothermique); on remarque aussi l'absence du premier pic qui est dû à la dissolution des zones G.P.

Une augmentation de la vitesse de chauffage et de refroidissement conduit pratiquement aux mêmes effets c-à-d les courbes ont la même allure (Figs. 19-21). Comme on le voit sur la Figure 22 on a toujours des pics exothermiques et endothermiques qui sont dues à la formation et à la dissolution des phases β' et β et on constate l'absence du pic endothermique dû à la dissolution des zones GP; on remarque aussi que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène aux décalages des pics vers les hautes températures (Fig. 22).

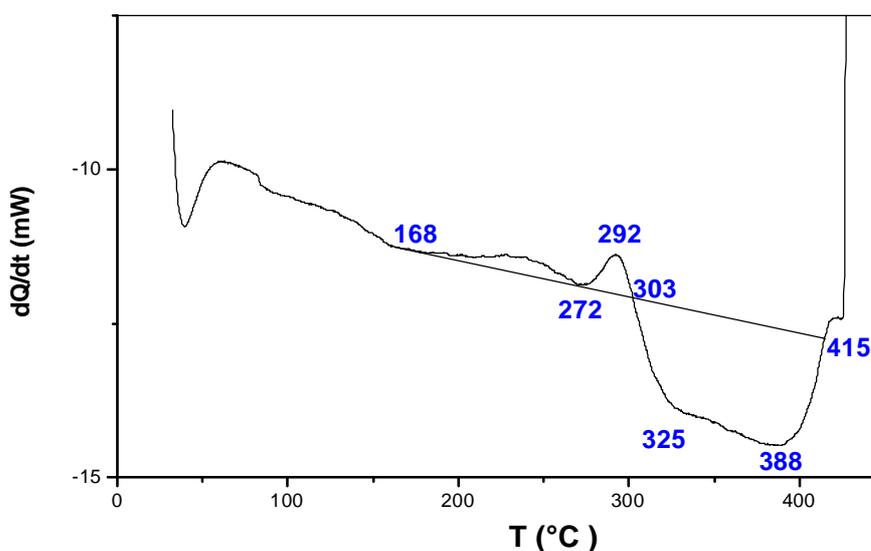


Fig. 18. La courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé, vieilli 24h à 150°C et chauffé avec : $V= 3$ °C/min

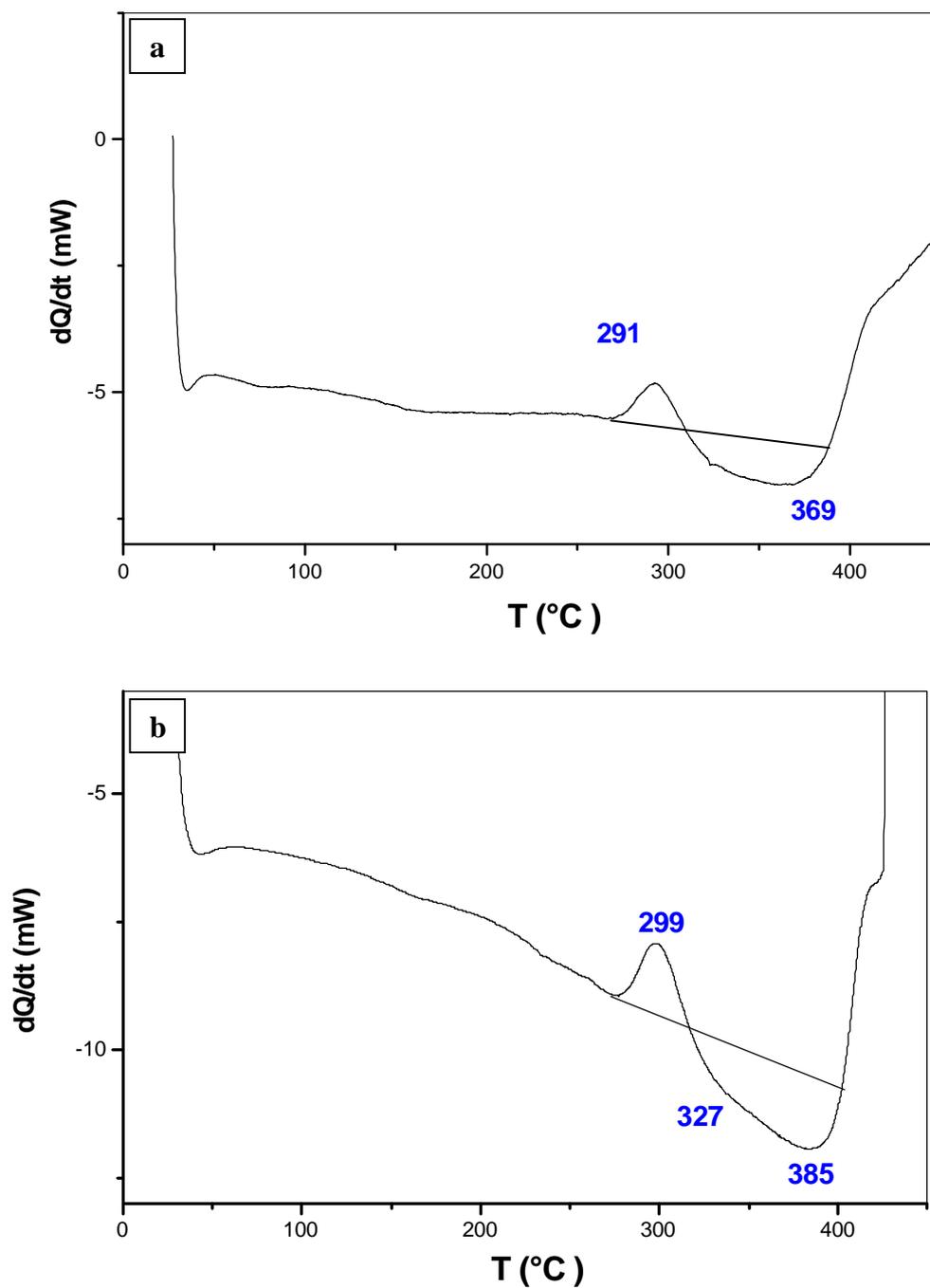


Fig. 19. Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 $^{\circ}\text{C}$, trempé, vieilli 24h à 150 $^{\circ}\text{C}$ et chauffé : $V = 5$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (a) et $V = 6$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (b).

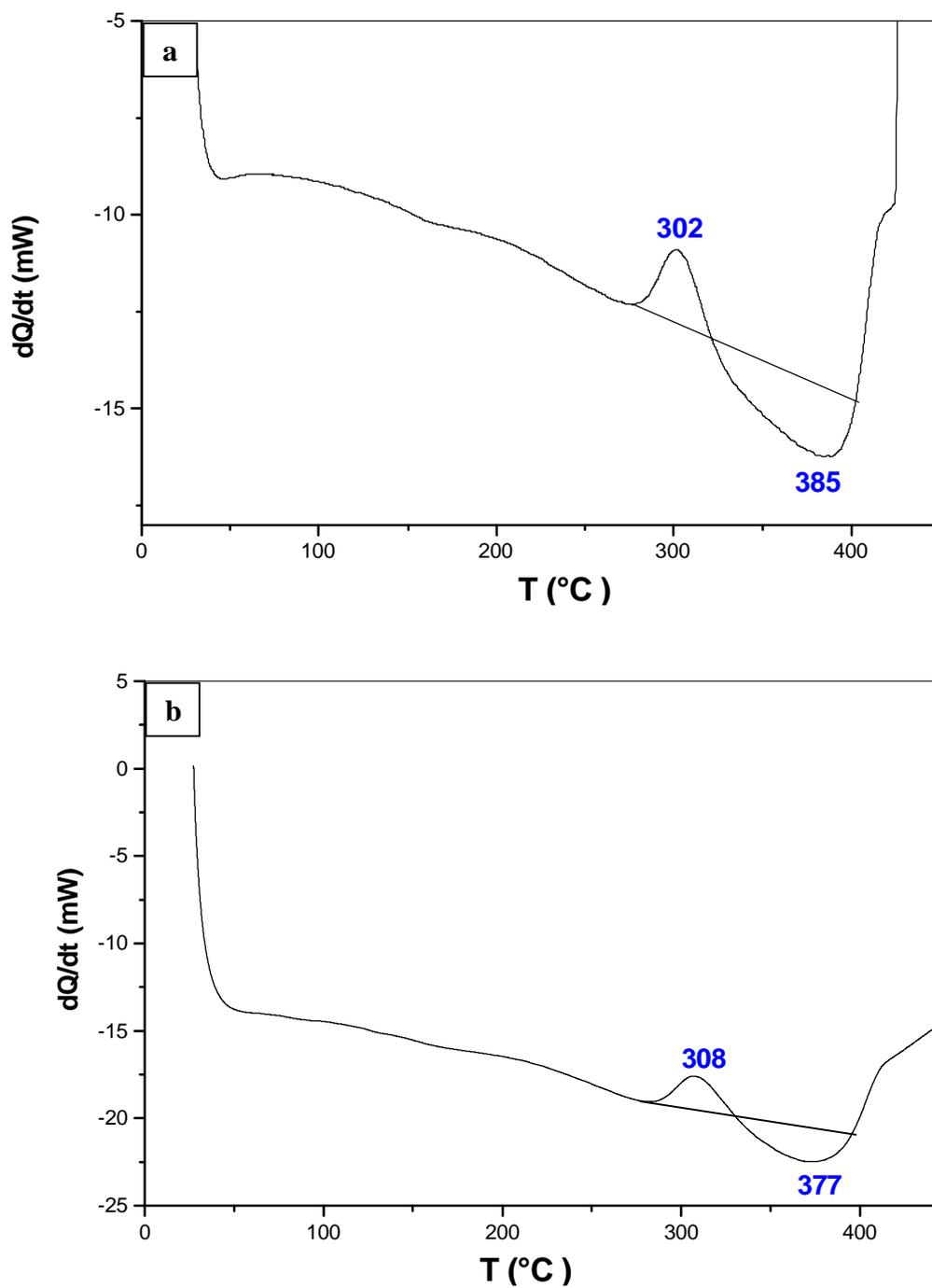


Fig. 20. Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé, vieilli 24h à 150°C et chauffé : $V = 7$ °C/min (a) et $V = 10$ °C/min (b).

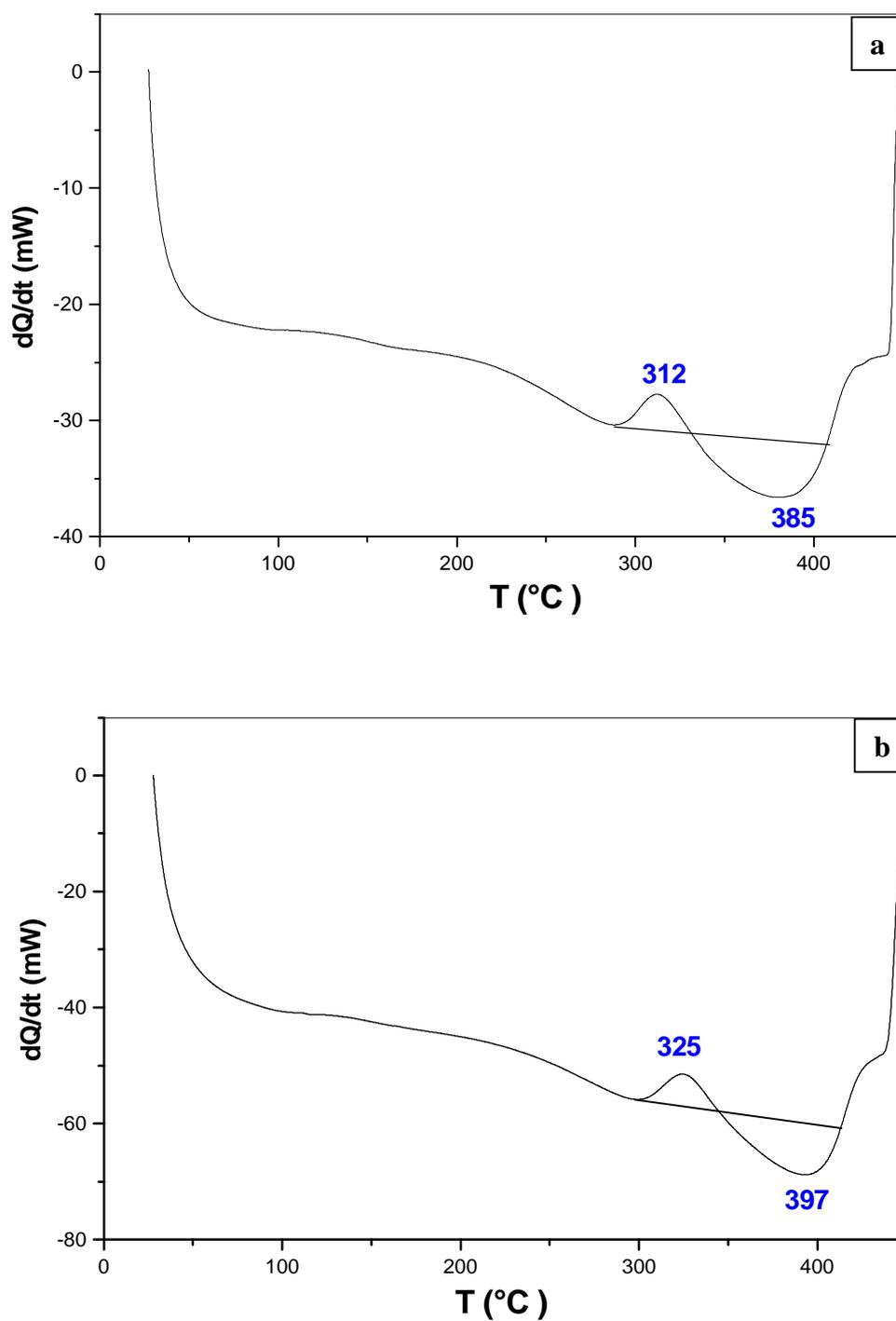


Fig. 21. Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé, vieilli 24h à 150°C et chauffé : $V= 15$ °C/min (a) et $V= 25$ °C/min (b).

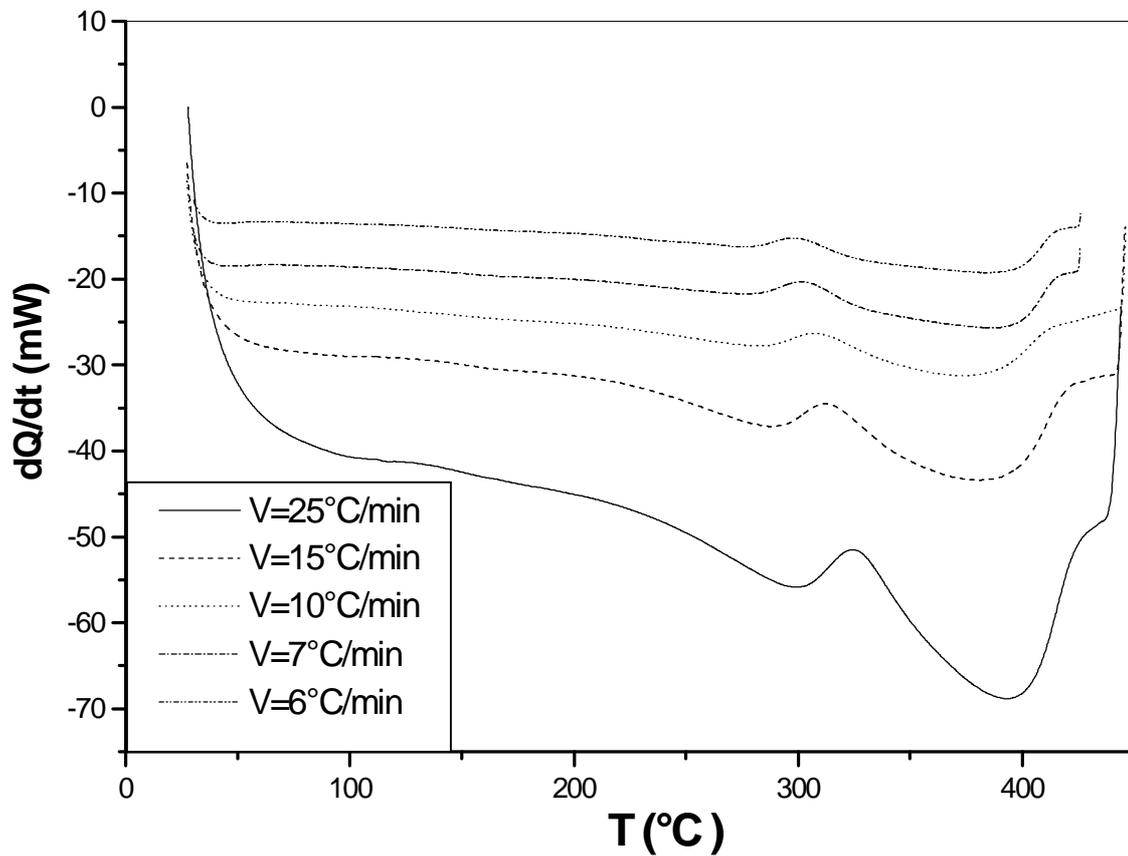


Fig. 22. Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-12 % mass. Mg homogénéisé 17 h à 430 °C, trempé, vieilli 24h à 150°C et chauffé avec différentes vitesses.

V.1.2.3. Les Paramètres cinétiques :**A- Détermination de l'énergie d'activation :****Ø Méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) :**

L'énergie d'activation du processus de transformation est égale à :

Ø E_{act} (formation des phases β' et β) = 137,56 Kj/mol (Fig. 23a).

Ø E_{act} (dissolution des phases β' et β) = 146,95 Kj/mol (Fig. 24a).

Ø Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (OFW) :

L'énergie d'activation du processus de transformation est égale à :

Ø E_{act} (formation des phases β' et β) = 137,18 Kj/mol (Fig. 23b),

Ø E_{act} (dissolution des phases β' et β) = 149,53 Kj/mol (Fig. 24b).

Ø Méthode de Boswell :

La courbe $\ln(V/T_p) = f(1/T_p)$ donne une ligne droite approximative avec une pente de $(-E_{act}/R)$.

L'énergie d'activation des processus de transformation est alors égale à :

Ø E_{act} (formation des phases β' et β) = 138,11 Kj/mol (Fig. 23c),

Ø E_{act} (dissolution des phases β' et β) = 145,18 Kj/mol (Fig. 24c).

Processus	Energie d'activation (Kj/mol)		
	Kissinger (KAS)	Ozawa (OFW)	Boswell
	$\ln\left(\frac{T_p^2}{V}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + c$	$\ln V = -1.0516 \cdot \frac{E_{act}}{RT_p} + c$	$\ln \frac{V}{T_p} = -\frac{E_{act}}{RT_p} + c$
Formation des phases β' et β	137,56 ± 3,16	137,18 ± 3,70	138,11 ± 1,38
Dissolution des phases β' et β	146,95 ± 2,88	149,53 ± 2,88	145,61 ± 1,66

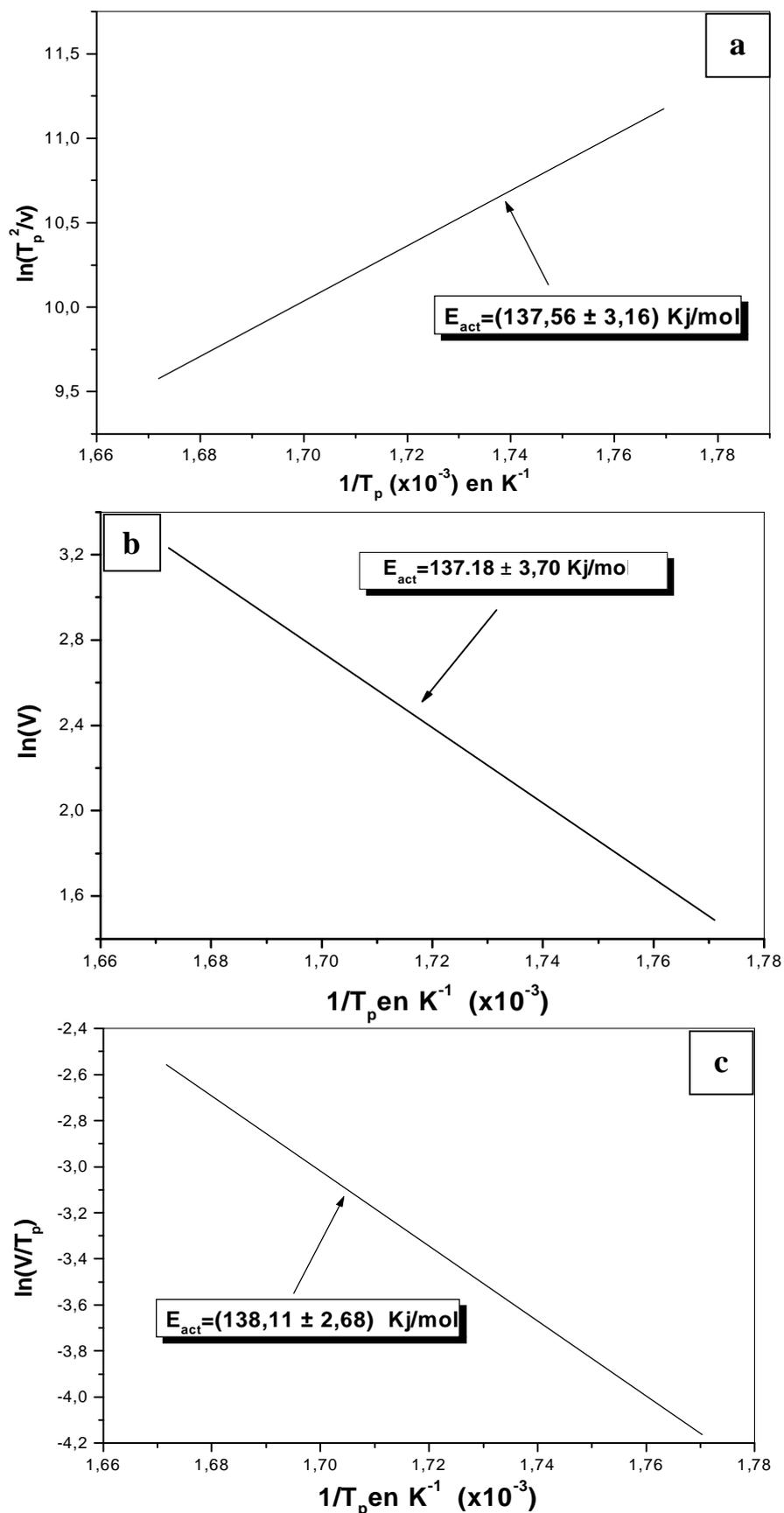


Fig. 23: Courbes de Kissinger (a), Ozawa (b) et Boswell (c) pour les pics exothermiques dus à la formation des phases β' et β .

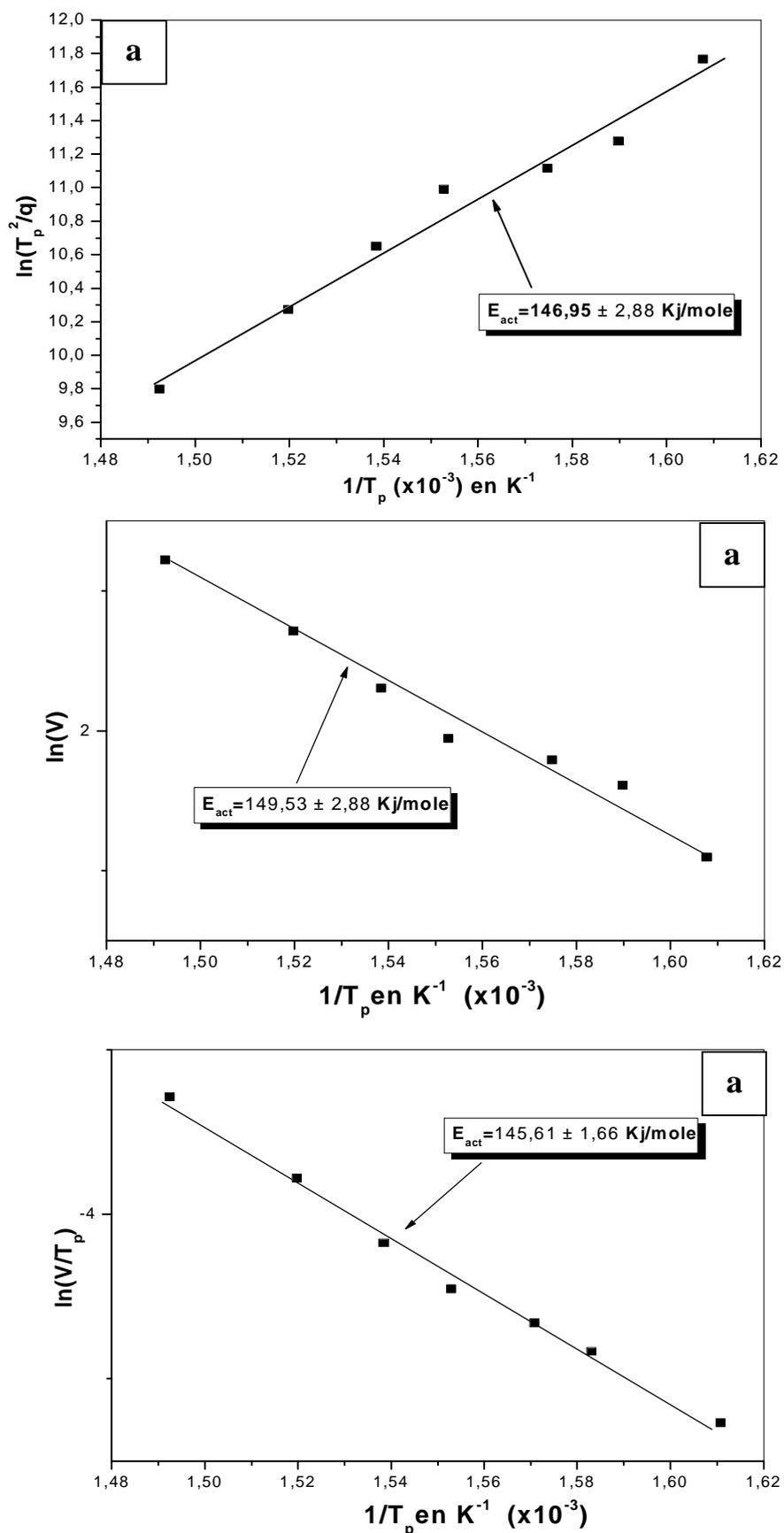


Fig. 24: Courbes de Kissinger (a), Ozawa (b) et Boswell (c) pour les pics endothermiques dus à la dissolution des phases β' et β .

B- Détermination de l'exposant n de réaction par la Méthode de Matusita :

La fraction transformé (α) et l'exposant n de réaction à une température constante T pour la formation des phases β' et β sont bien déterminés dans le tableau suivant :

Processus	T_c (K)	V (K/min)	a	L'exposant (n)
Formation des phases b' et b	573	6	0,77	2,17
		7	0,64	
		10	0,38	
		15	0,27	
		25	0,05	
Dissolution des phases b' et b	669	6	0,95	1,03
		7	0,89	
		10	0,81	
		15	0,69	
		25	0,48	

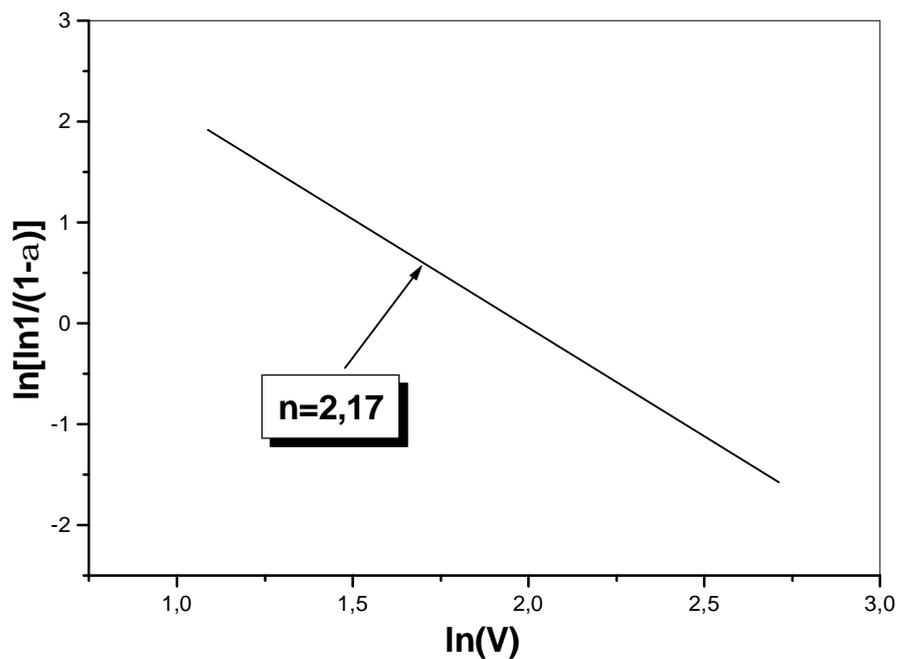


Fig. 25: Courbe $\ln [\ln 1/ (1-a)] = f (\ln V)$ pour les pics exothermiques dus à la formation des phases β' et β .

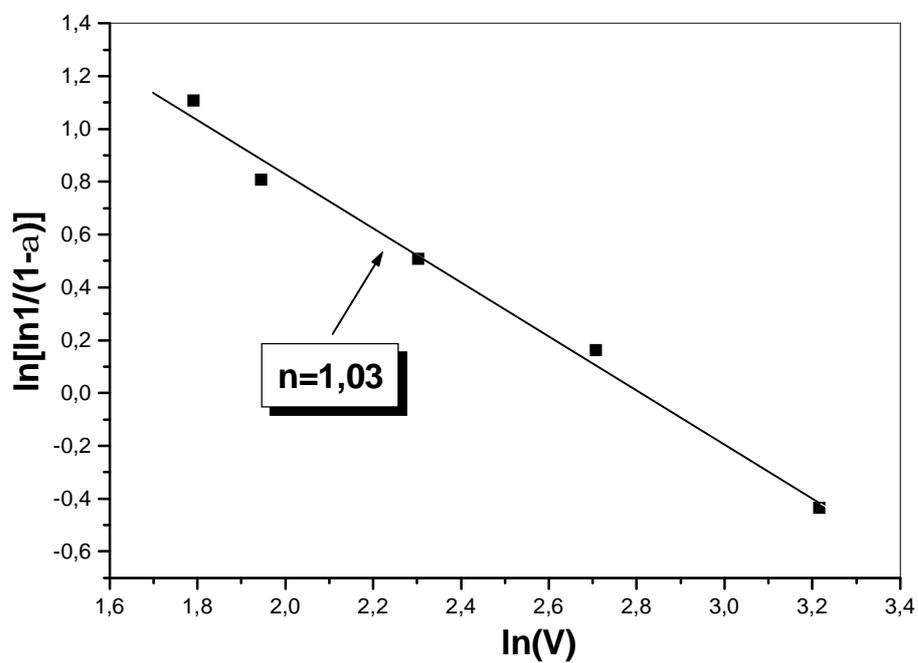


Fig. 26: Courbe $\ln [\ln 1/ (1-a)] = f (\ln V)$ pour les pics endothermiques dus à la dissolution des phases β' et β .

V.1.3. Etude microstructurales :

L'observation au microscope optique d'un échantillon homogénéisé, trempé (Fig. 27) et ayant subi un essai dilatométrique et/ou calorimétrique avec une vitesse de chauffage égale à 4 °C/min (Fig. 28) montre que la microstructure évolue différemment. Les précipités des phases β' (sous forme d'aiguilles) et β (sous forme de bâtonnets) est observée. Les mêmes résultats sont obtenus pour les états des échantillons vieillis 24h à 150°C/min et chauffés avec $V= 0.5, 1, 6, 7$ et 25 °C/min (Figs. 29-32)

La Quantité de précipités des phases β' (sous forme d'aiguilles) et β (sous forme de bâtonnets) n'est pas la même.

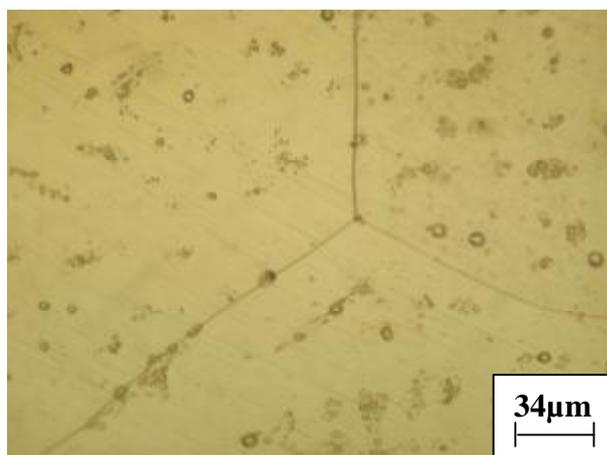


Fig. 27. Microstructure de l'échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17h à 430°C, trempé.

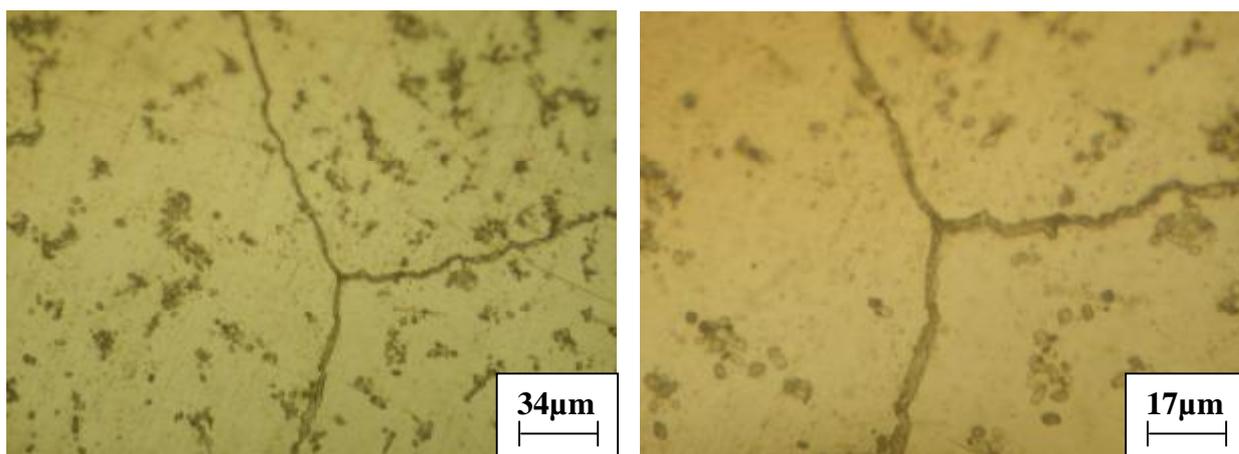


Fig. 28. Microstructure de l'échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17h à 430°C, trempé et ayant subi un essai dilatométrique avec la vitesse $V=4$ °C/min.

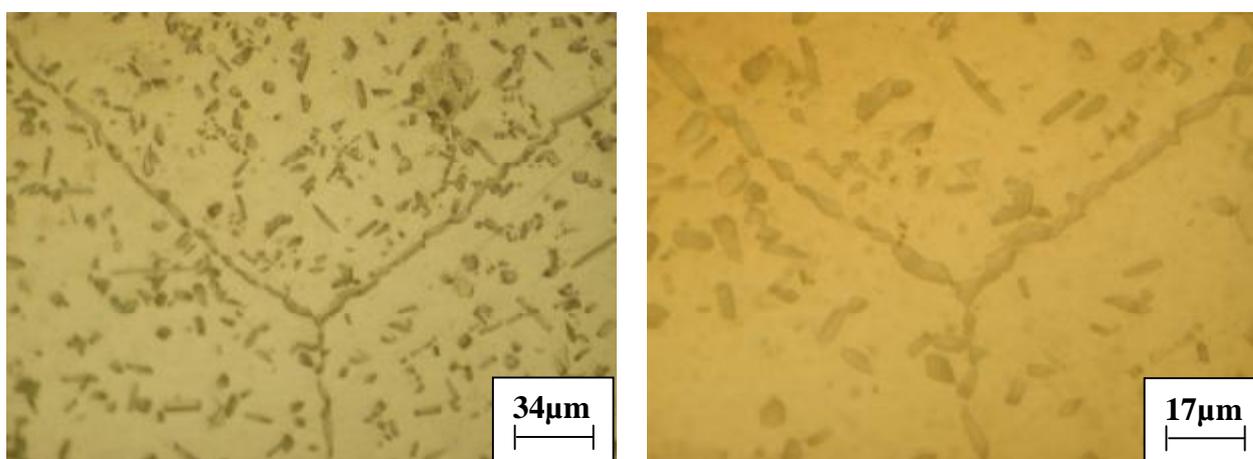


Fig. 29. Microstructure de l'échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17h à 430°C, trempé vieilli 24h à 150°C et ayant subi un essai dilatométrique avec la vitesse $V=0,5$ °C/min.

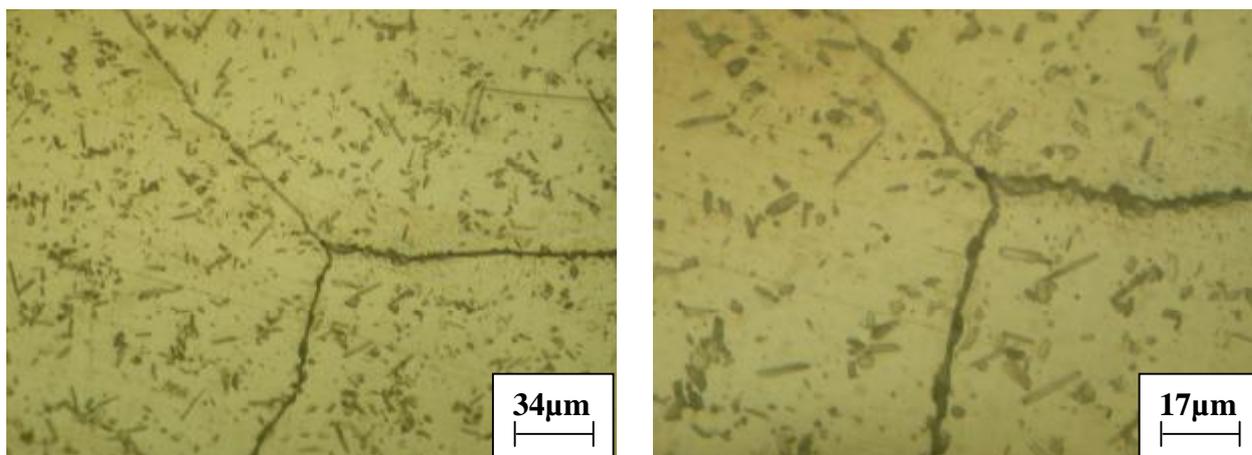


Fig. 30. Microstructure de l'échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17h à 430°C, trempé, vieilli 24h à 150°C et ayant subi un essai dilatométrique avec la vitesse $V=1$ °C/min.

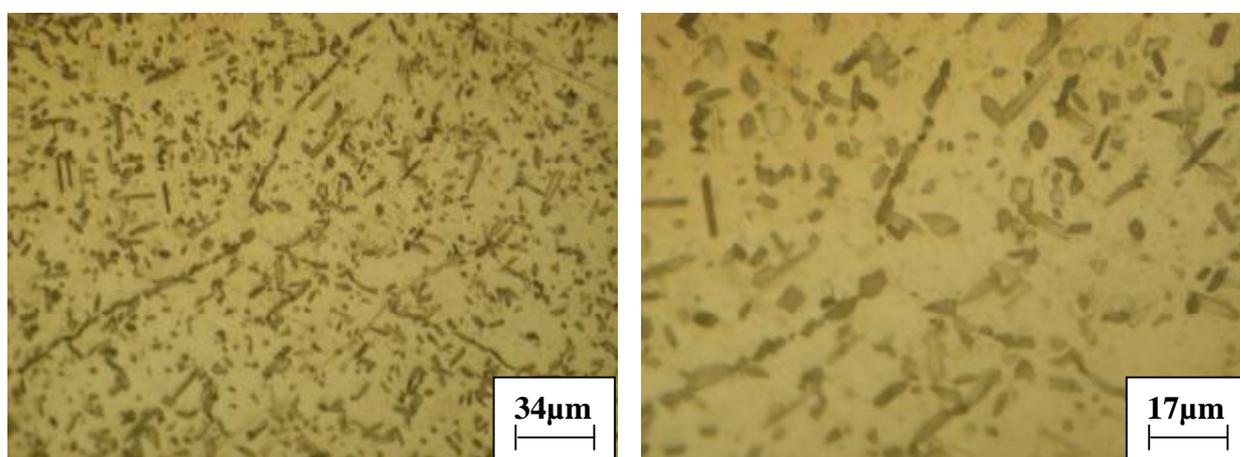


Fig. 31. Microstructure de l'échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17h à 430°C, trempé, vieilli 24h à 150°C et ayant subi un essai dilatométrique avec la vitesse $V=6$ °C/min.

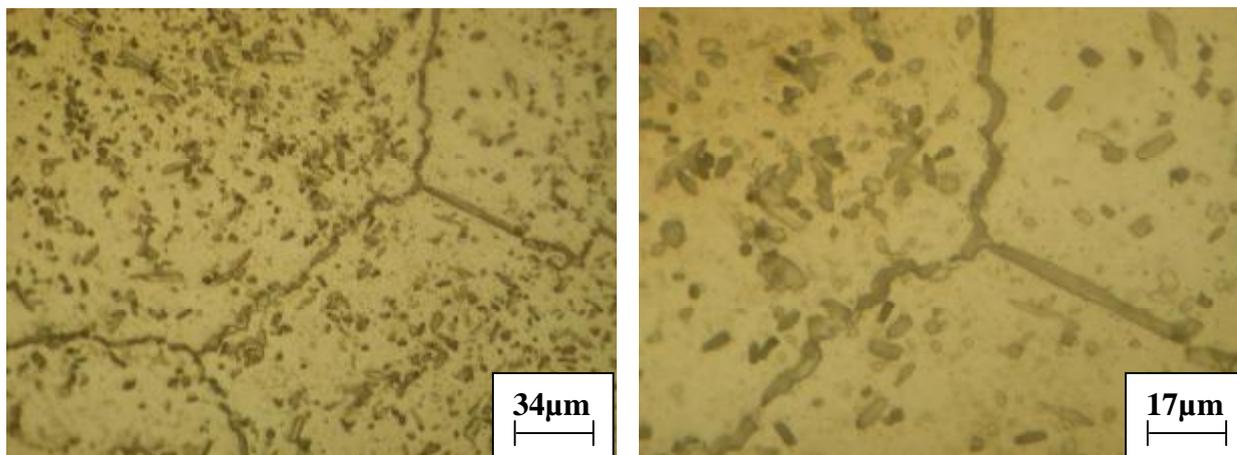


Fig. 32. Microstructure de l'échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17h à 430°C, trempé, vieilli 24h à 150°C et ayant subi un essai dilatométrique avec la vitesse $V=7$ °C/min

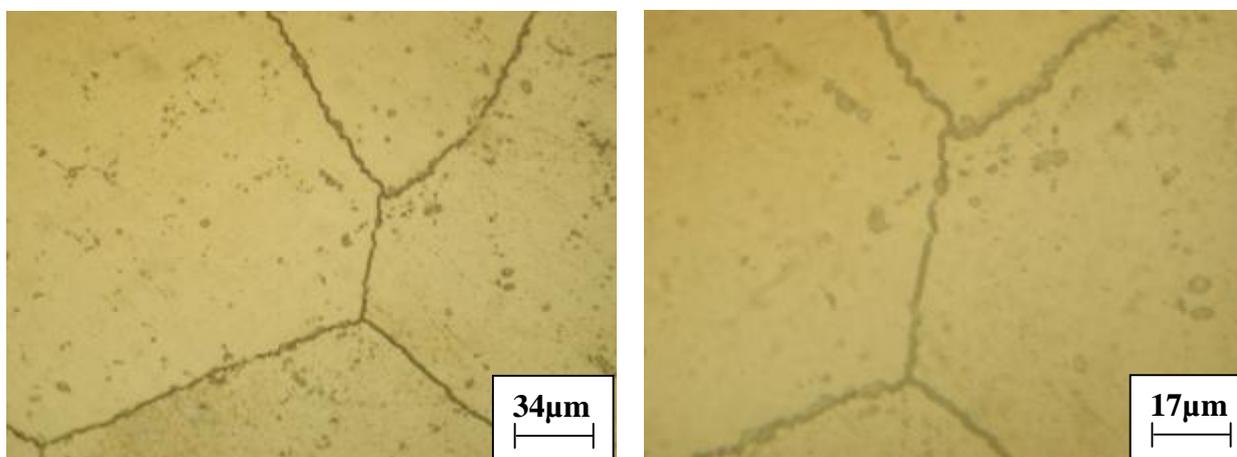


Fig. 33. Microstructure de l'échantillon Al-12% mass. Mg homogénéisé 17h à 430°C, trempé, vieilli 24h à 150°C et ayant subi un essai dilatométrique avec la vitesse $V=25$ °C/min.

V.2. Cas des alliages Al-4,5 % mass. Cu :

V.2.1. Cas des échantillons trempés :

Le cycle thermique utilisé consiste en un chauffage jusqu'à 520 °C, suivi d'un maintien de 5 minutes à cette température et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec différentes vitesses (de chauffage et de refroidissement) : $V = 0.5, 1, 2, 3, 4, 6$ et 7 °C/min

V.2.1.1. Résultats de l'analyse dilatométrique:

La courbe dérivée du segment de chauffage du cycle dilatométrique complet d'un échantillon homogénéisé 15h à 520 °C , trempé et chauffé avec une vitesse $V=3$ °C/min est présentée dans la figure 34a. La courbe de refroidissement ne présente pas d'anomalies particulières mais la courbe de chauffage est assez intéressante ; en effet, un examen plus détaillé permet de constater que :

- Ø une anomalie importante apparaît entre 250 et 430 °C. Elle est composée d'une expansion dans l'intervalle [250 -335 °C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 309°C et d'une contraction entre 335 et 430°C avec un pic de la courbe dérivée vers 395°C.
- Ø une anomalie supplémentaire composée de deux expansions peu importantes avec des maxima situés vers 104 °C et 187 °C déjà observée par Mechiakh [14].

Les deux premières expansions sont attribuées à la dissolution des zones G.P.1 et la phase θ'' , la troisième est liée à la précipitation de la phase θ' et/ou la phase θ et la contraction ne peut être due qu'à leur dissolution.

Une variation de la vitesse de chauffage et de refroidissement ($V=0.5, 1, 2, 4, 6$ et 7 °C/min) (Figs. 34b-37) mène pratiquement aux mêmes effets et anomalies c-à-d les courbes ont la même allure. Comme on le voit sur les figures 34b et 35-37 on a deux pics dus à la dissolution des zones G.P.1 et la phase θ'' et une importante anomalie due à la formation et à la dissolution des phases θ et θ' ; on remarque aussi que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène à un décalage des pics des courbes dérivées vers les hautes températures (Fig. 38).

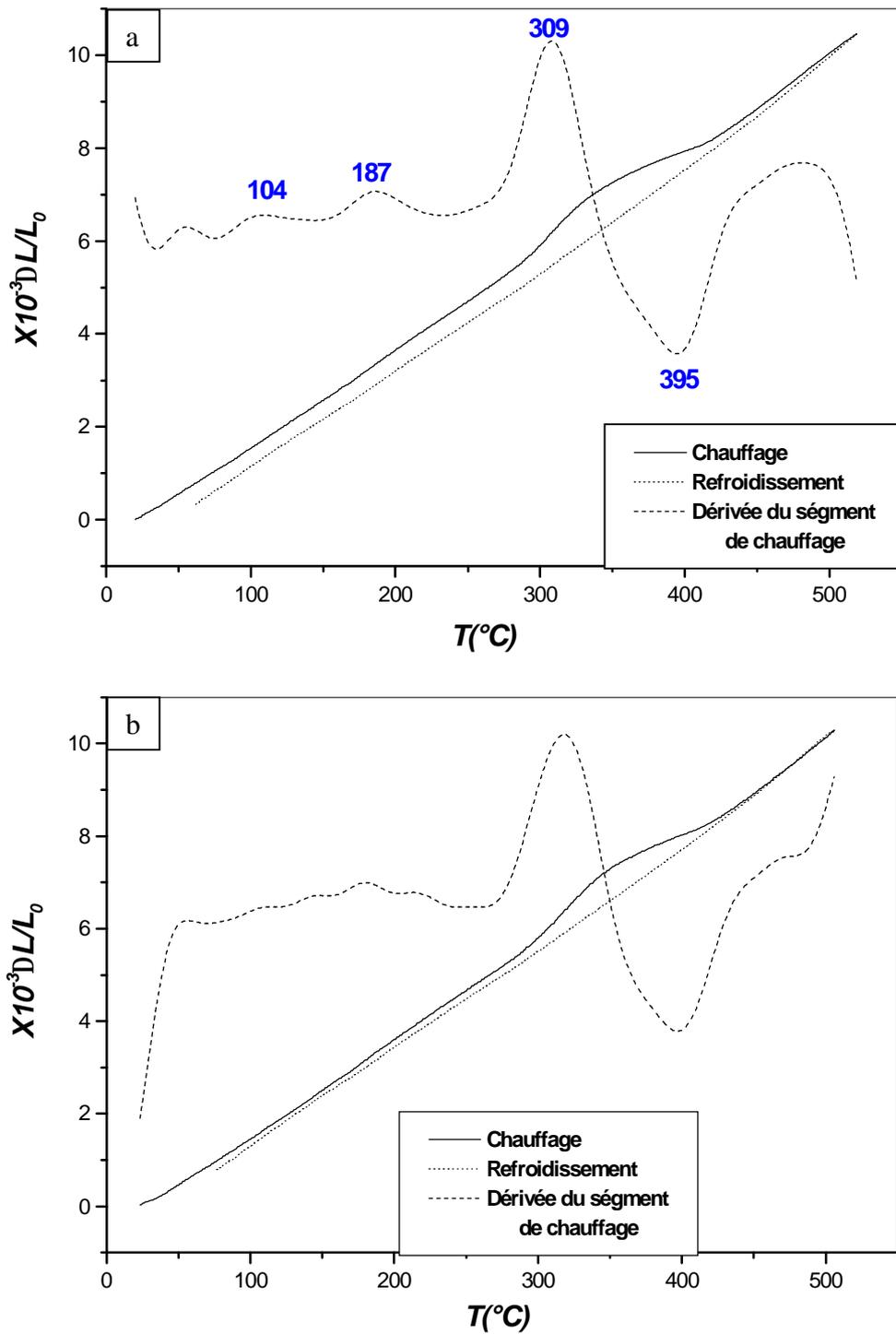


Fig. 34. Courbes de dilatation $DL/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-4,5 % mass. Cu homogénéisé 15 h à 520 °C, trempé et chauffé avec une vitesse : $V= 3^\circ\text{C}/\text{min}$ (a) et $V=4^\circ\text{C}/\text{min}$ (b)

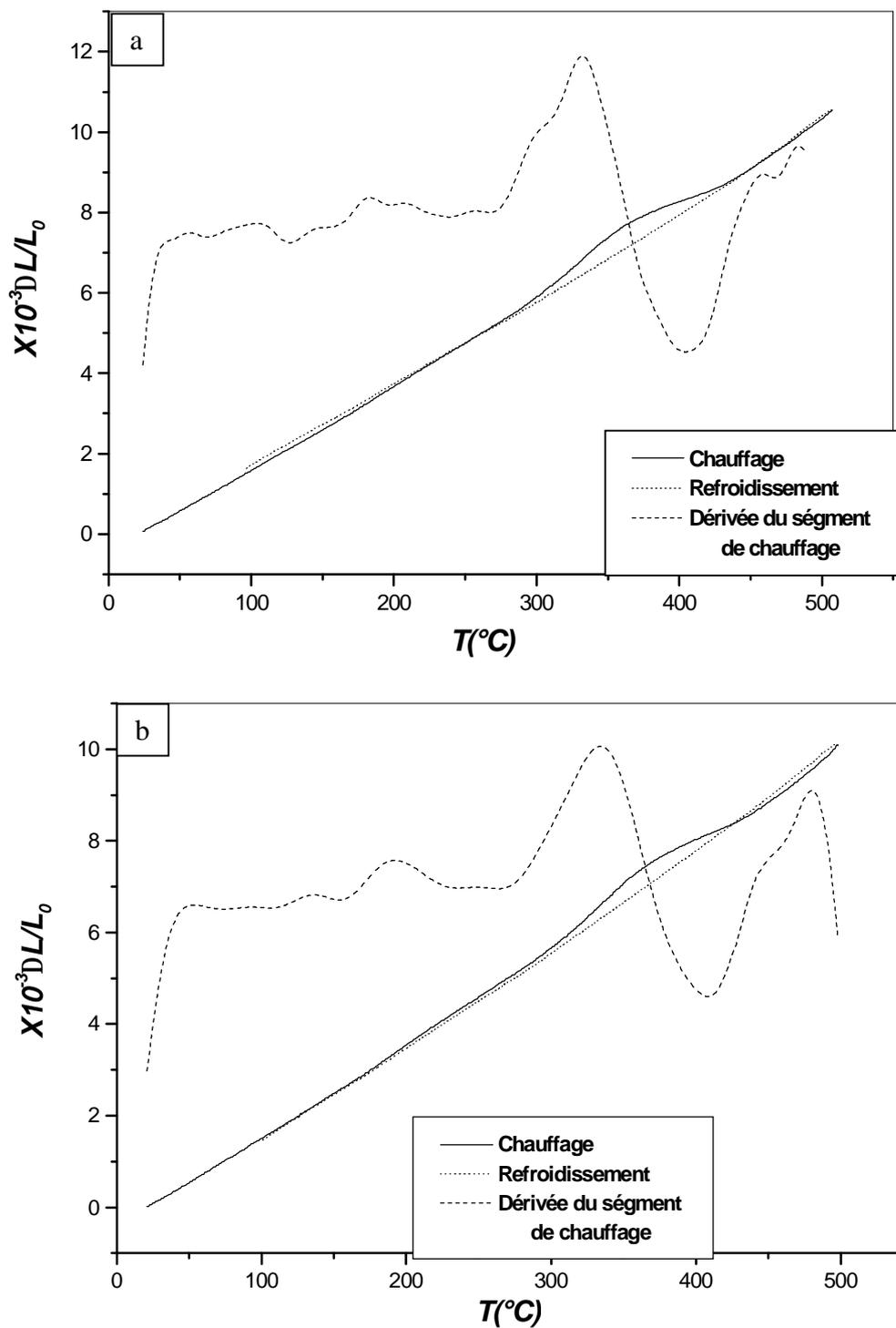


Fig. 35. Courbes de dilatation $DL/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-4,5 % mass. Cu homogénéisé 15 h à 520 °C, trempé et chauffé avec une vitesse : $V=6^{\circ}C/min$ (a) et $V=7^{\circ}C/min$ (b)

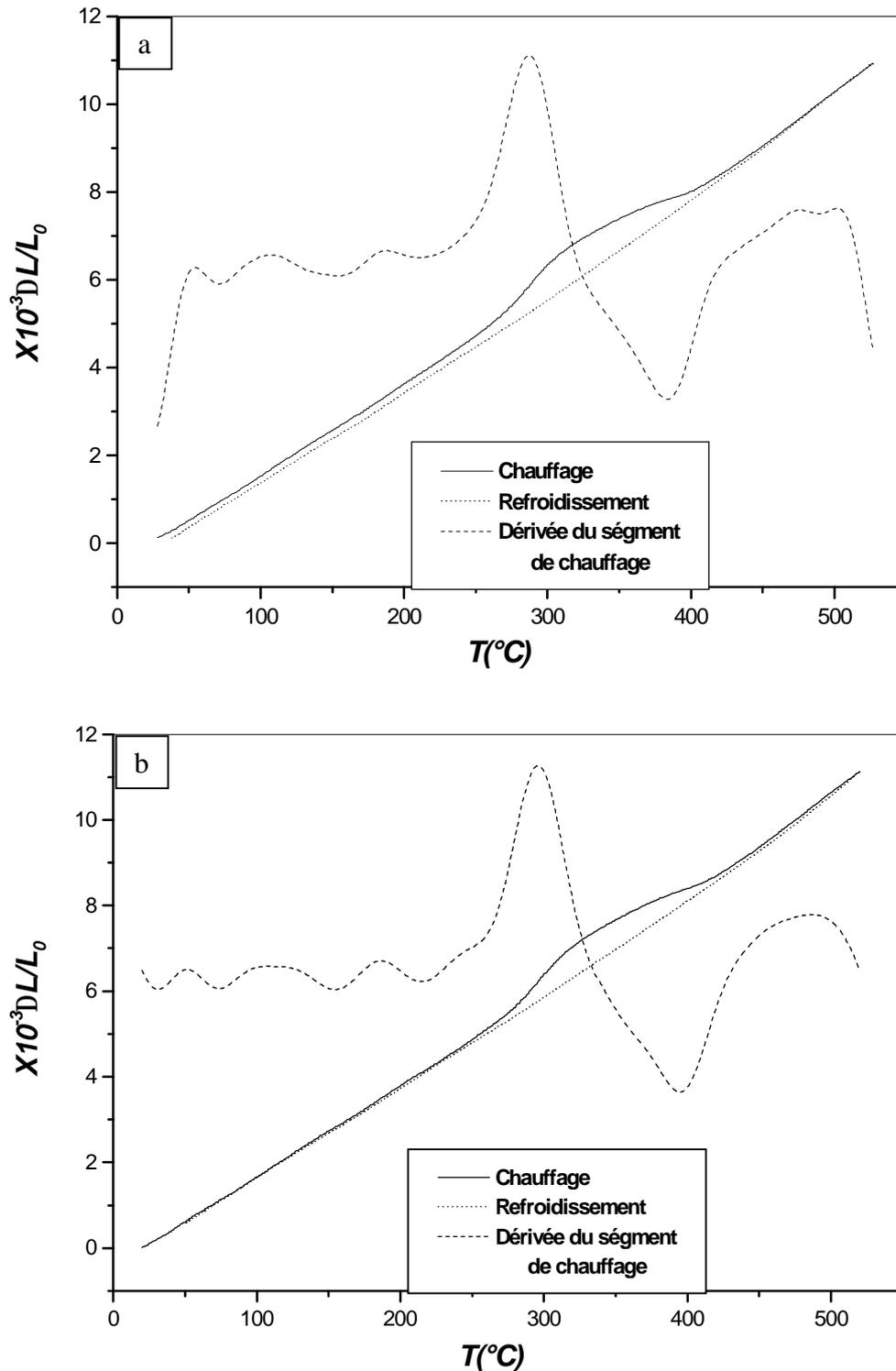


Fig. 36. Courbes de dilatation $DL/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-4,5 % mass. Cu homogénéisé 15 h à 520 °C, trempé et chauffé avec une vitesse : $V= 1^{\circ}C/min$ (a) et $V=2^{\circ}C/min$ (b)

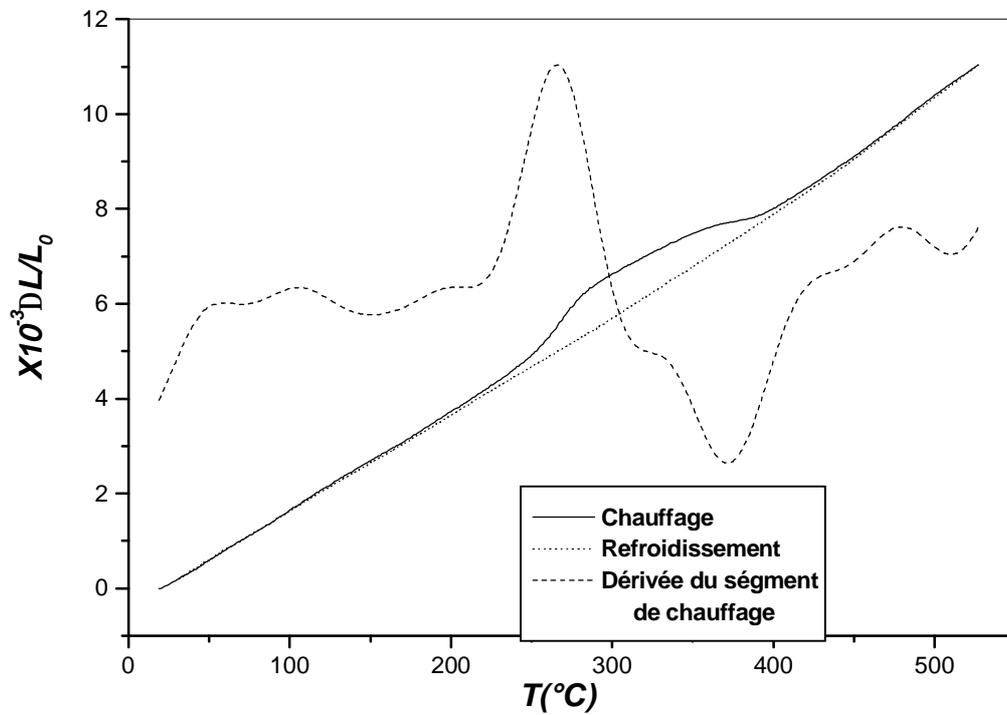


Fig. 37. Courbe de dilatation $DL/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Al-4,5 % mass. Cu homogénéisé 15 h à 520 °C, trempé et chauffé avec une vitesse : $V= 0,5$ °C/min

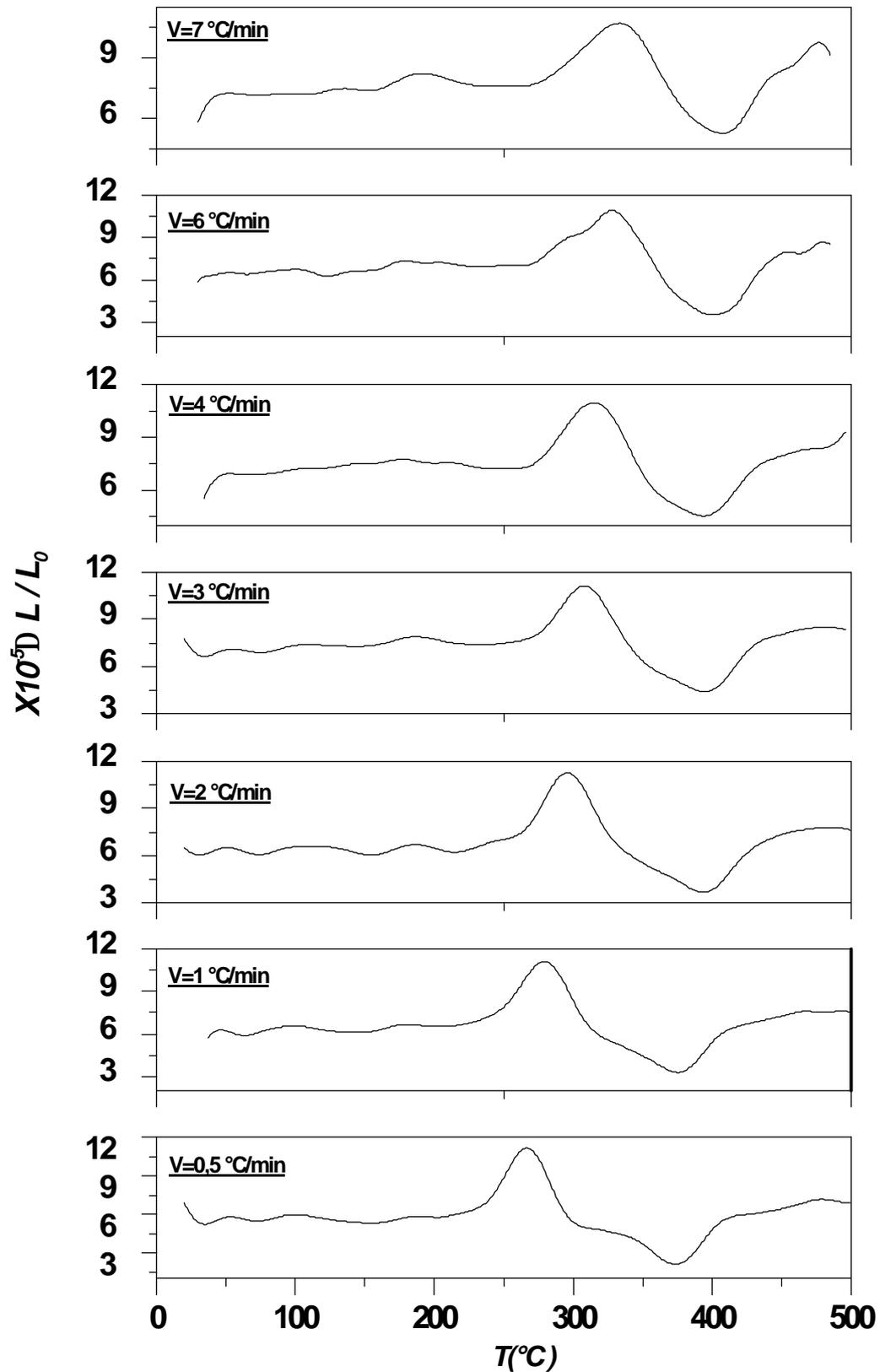


Fig. 38. Les courbes dérivées des segments de chauffage des échantillons Al-4,5 % mass. Cu homogénéisés trempés et chauffés avec différentes vitesses $V = 0,5, 1, 2, 3, 4, 6$ et $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

V.2.1.2. Résultats de l'analyse calorimétrique:

Pour pouvoir comparer l'influence des recuits anisothermes durant les essais calorimétriques avec celle observée lors des essais dilatométriques, nous avons utilisé les mêmes vitesses de chauffage et de refroidissement

La courbe DSC obtenue au cours du chauffage de 20 à 520°C avec une vitesse de 7 °C/min d'un échantillon homogénéisé et trempé (Fig. 39a) présente deux pics endothermiques et un pic exothermique :

Ø un premier pic endothermique étalé et dissymétrique apparaît dans l'intervalle de température [93-241 °C] avec un maximum situé vers 201 °C,

Ø un pic exothermique dédoublé apparaît dans l'intervalle [241-378 °C] avec un maximum situé vers 349 °C suivi directement d'un pic endothermique dédoublé dans le domaine de température [378-514 °C] avec deux minima situés vers 405 °C et 483 °C,

Le premier pic endothermique est dû à la dissolution des zones de Guinier-Preston (G. P.1) et la phase θ'' (ou G.P.2) formées au cours et/ou juste après trempé. Le pic exothermique est dû à la précipitation de deux phases (en principe θ' et θ). Enfin, le second pic endothermique dédoublé (qui suit immédiatement le pic exothermique) représente normalement la dissolution de ces deux phases θ' et θ .

Les thermogrammes obtenus lors des essais en DSC des autres échantillons homogénéisés 15 h à 520 °C, trempés et chauffés avec différentes vitesses ($V=0.5, 1, 2, 4, 6$ et 7 °C/min) (Figs. 39b-41) présentent pratiquement les mêmes effets ; on remarque aussi que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène à l'augmentation de l'intensité des pics endothermiques et exothermiques avec leur décalage vers les hautes températures (Fig. 42).

En plus on trouve que la courbe DSC de l'échantillon homogénéisé 15 h à 520 °C, trempé et chauffé avec une vitesse lente de $V=0,5$ °C/min (Fig. 41b) ne présente presque rien ; cela montre qu'on ne peut pas suivre l'évolution structurale des alliages au cours du chauffage avec des vitesses lentes.

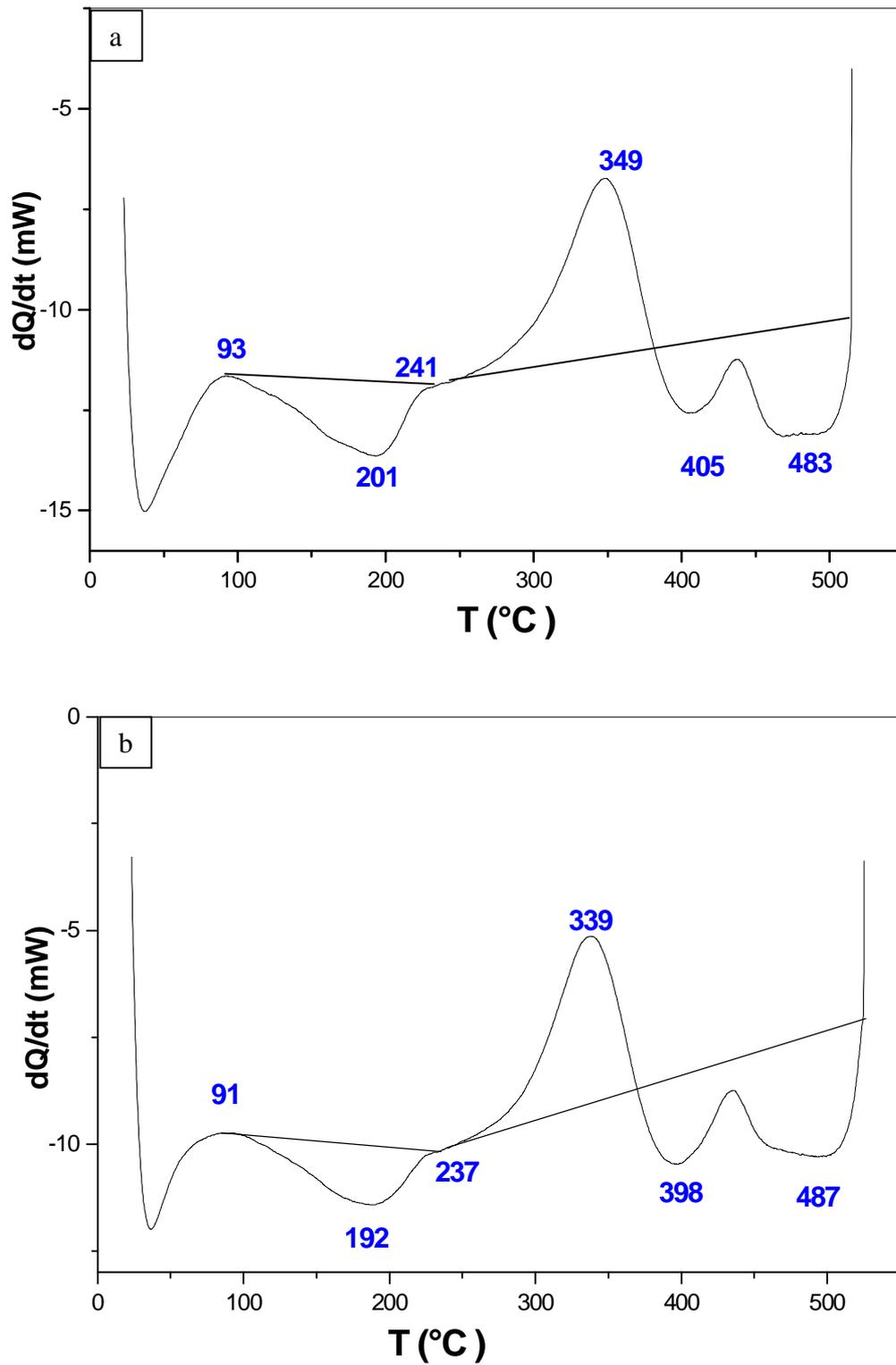


Fig. 39. Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-4,5 % mass. Cu homogénéisé, trempé et chauffé avec : $V=7$ C/min (a) et $V=6$ C/min.

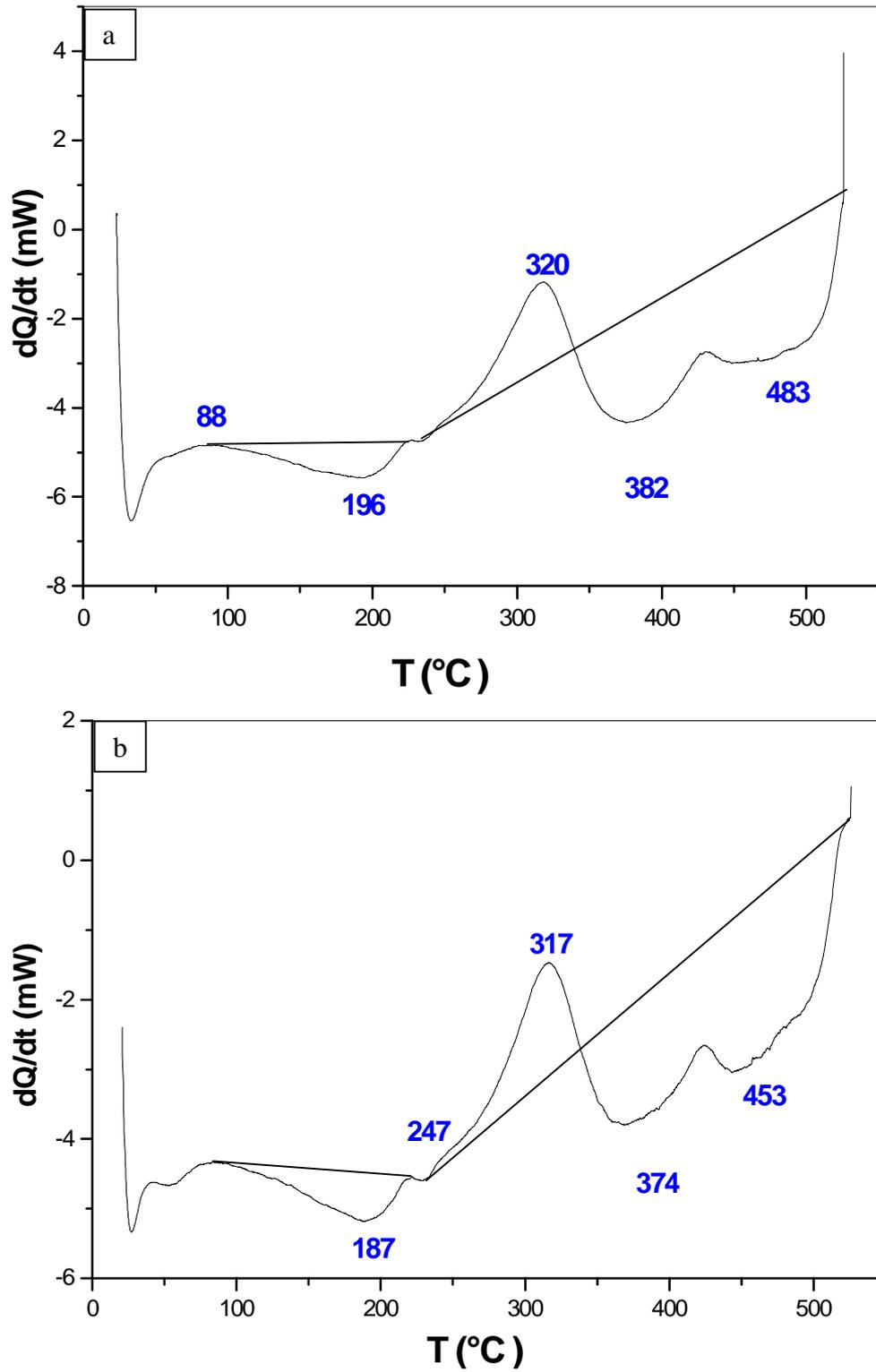


Fig. 40. Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-4,5 % mass. Cu homogénéisé, trempé et chauffé avec : $V = 4$ C/min (a) et $V = 3$ C/min.

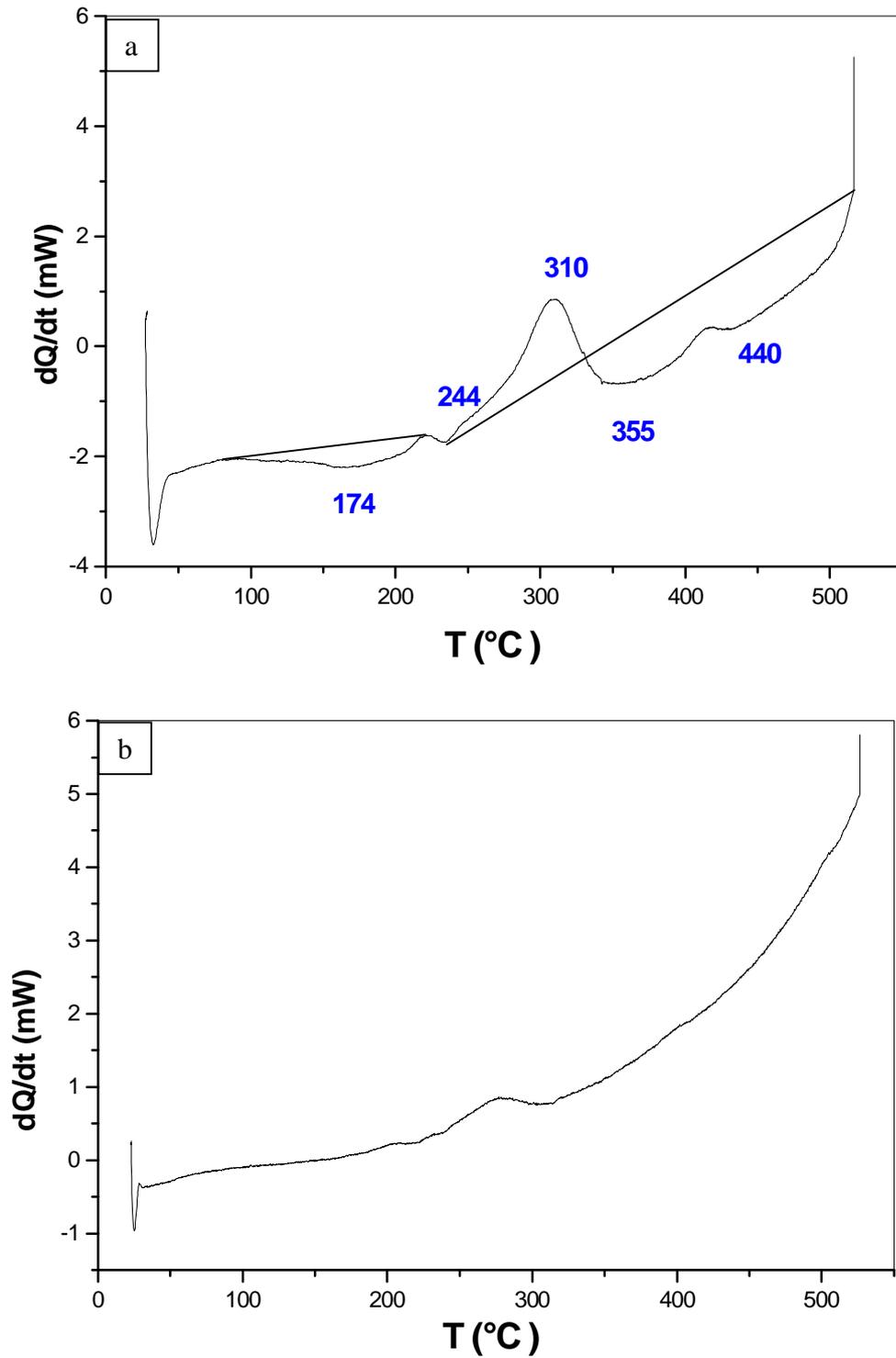


Fig. 41. Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage d'un échantillon Al-4,5 % mass. Cu homogénéisé, trempé et chauffé avec : $V = 2$ C/min (a) et $V = 0,5$ C/min (b).

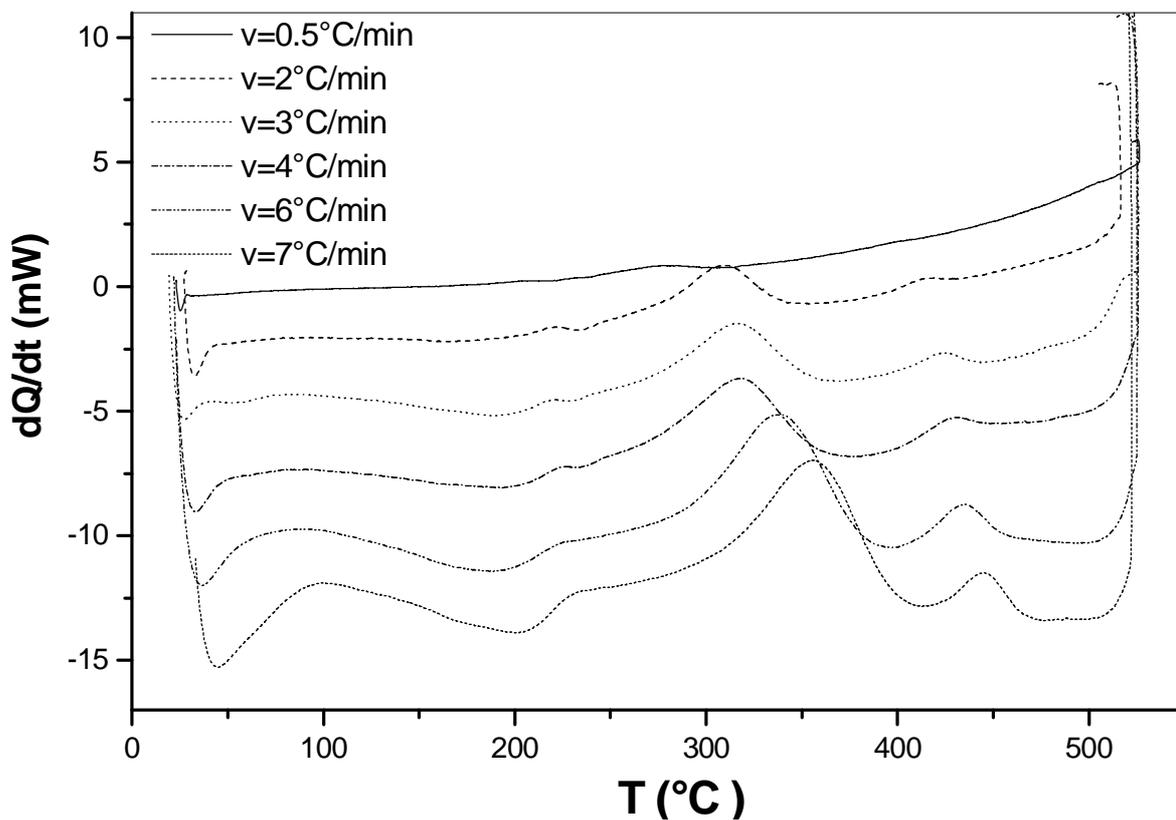


Fig. 42. courbes DSC obtenues au cours du chauffage des échantillons Al-4,5 % mass. Cu homogénéisés, trempés et chauffés avec différentes vitesses $V= 0.5, 1, 2, 4, 6$ et $7^\circ\text{C}/\text{min}$.

V.2.1.3. Résultats des mesures de microdureté :

A l'état de trempe on remarque une augmentation de la microdureté avec la vitesse de chauffage.

D'après les résultats présentés sur la figure 43 représentant la variation de la microdureté Vickers (H_V) après analyse dilatométrique de l'alliage Al-4,5% mass. Cu homogénéisé 15 h à 520 °C, en fonction des vitesses de chauffage et de refroidissement, on observe une augmentation remarquable de la dureté ; les résultats présentés dans cette dernière figure montrent que la dureté des échantillons chauffés avec les grandes vitesses est plus importante, ce qui est peut être expliqué par la formation d'une quantité importante de zones G.P. formées durant le refroidissement rapide.

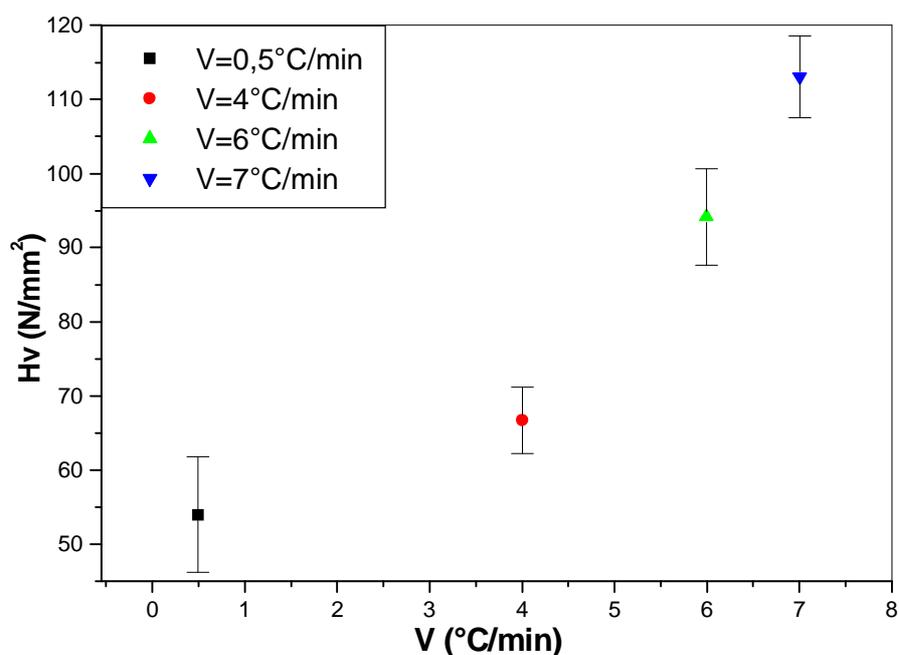


Fig. 43. Variation de la microdureté d'un alliage Al-4,5% mass. Cu en fonction de la vitesse de chauffage après analyse dilatométrique.

V.2.1.4. Les Paramètres cinétiques :**A. Détermination de l'énergie d'activation :****Ø Méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) :**

Pour chaque vitesse de montée en température, sous air, nous avons déterminé la température T_p pour laquelle la transformation (formation ou dissolution) est maximale dans la première étape ; on trace donc l'évolution de $\ln \left(\frac{T_p^2}{V} \right)$ en

fonction de $\frac{1}{T_p}$: la valeur de la pente des droites calculée est égale à : $\frac{E_a}{R}$.

Les énergies d'activation des processus de transformation sont alors égales :

- Ø E_{act} (dissolution des zones G.P.) = $(76,88 \pm 3,11)$ Kj/mol (Fig. 44a),
- Ø E_{act} (formation des phases θ' et θ) = $(101,51 \pm 3,08)$ Kj/mol (Fig. 44b),
- Ø E_{act} (dissolution de la phase θ) = $(78,89 \pm 1,27)$ Kj/mol (Fig. 45a),
- Ø E_{act} (dissolution de la phase θ) = $(142,77 \pm 3,11)$ Kj/mol (Fig. 45b).

Ø B. Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (OFW) :

La courbe $\ln V = f(1/T_p)$ donne une ligne droite approximative avec une pente de $(-1,0516 E_{act}/R)$.

Les énergies d'activation des processus de transformation sont alors égales :

- Ø E_{act} (dissolution des zones G.P.) = $(80,72 \pm 2,55)$ Kj/mol (Fig. 46a),
- Ø E_{act} (formation des phases θ' et θ) = $(105,43 \pm 3,07)$ Kj/mol (Fig. 46b),
- Ø E_{act} (dissolution de la phase θ') = $(83,84 \pm 1,02)$ Kj/mol (Fig. 47a),
- Ø E_{act} (dissolution de la phase θ) = $(147,19 \pm 3,03)$ Kj/mol (Fig. 47b).

Ø Méthode de Boswell :

La courbe $\ln V/T_p = f(1/T_p)$ donne une ligne droite approximative avec une pente de $(-E_{act}/R)$.

Les énergies d'activation des processus de transformation sont alors égales :

- Ø E_{act} (dissolution des zones G.P.) = $(78,62 \pm 1,56)$ Kj/mol (Fig. 48a),
- Ø E_{act} (formation des phases θ' et θ) = $(106,25 \pm 3,07)$ Kj/mol (Fig. 48b),
- Ø E_{act} (dissolution de la phase θ') = $(85,45 \pm 3,01)$ Kj/mol (Fig. 49a),
- Ø E_{act} (dissolution de la phase θ) = $(141,76 \pm 1,27)$ Kj/mol (Fig. 49b).

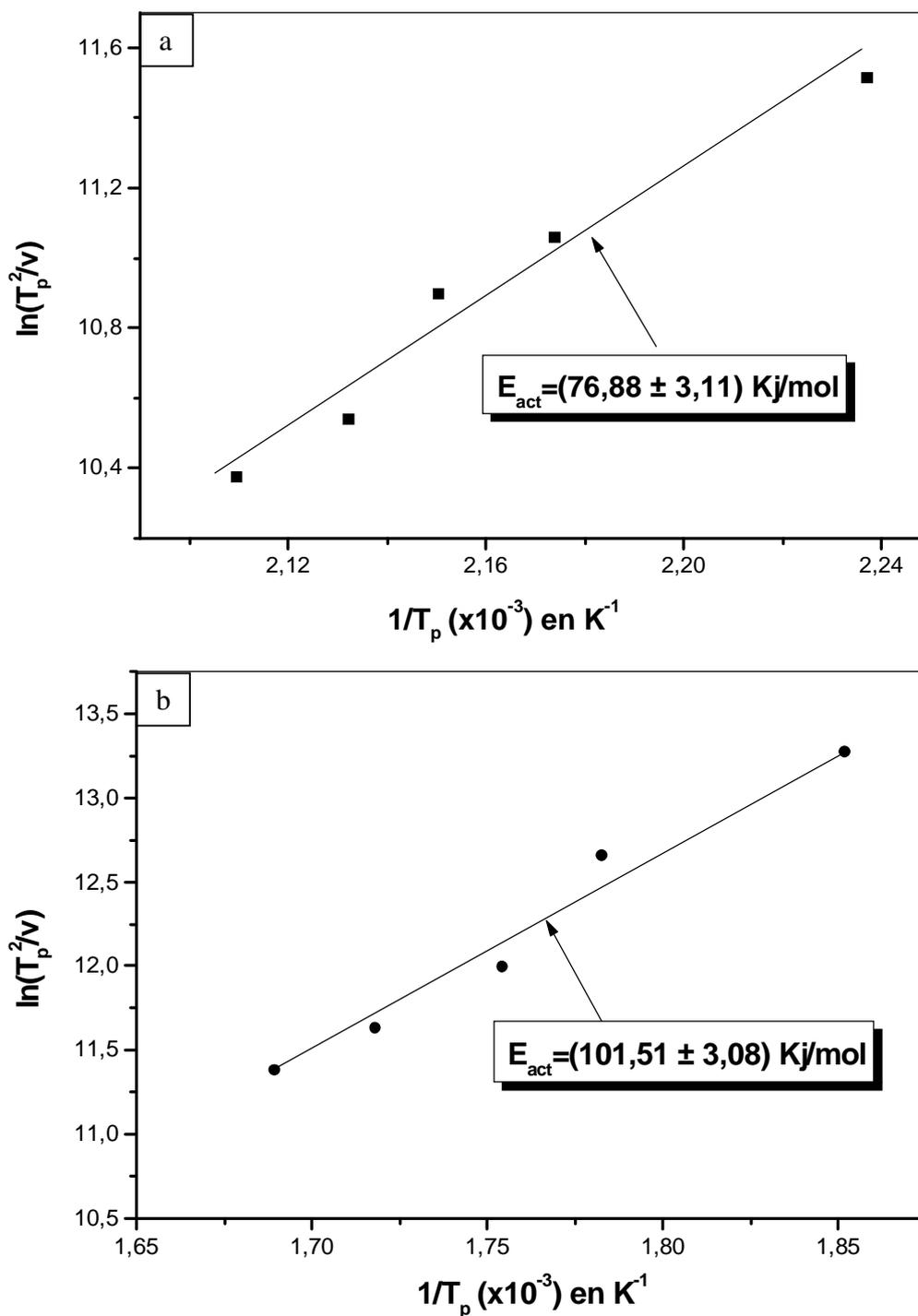


Fig. 44. Courbes de Kissinger pour les pics endothermiques et exothermiques dus à la : (a) dissolution des zones G.P. et (b) formation des phases q' et q .

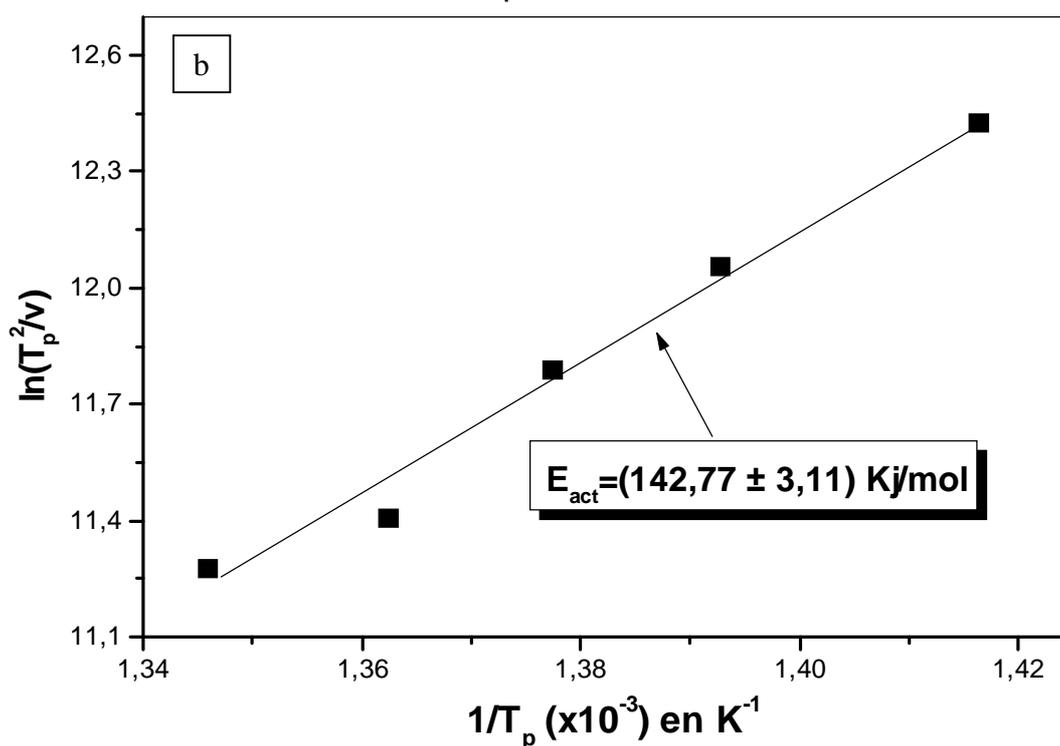
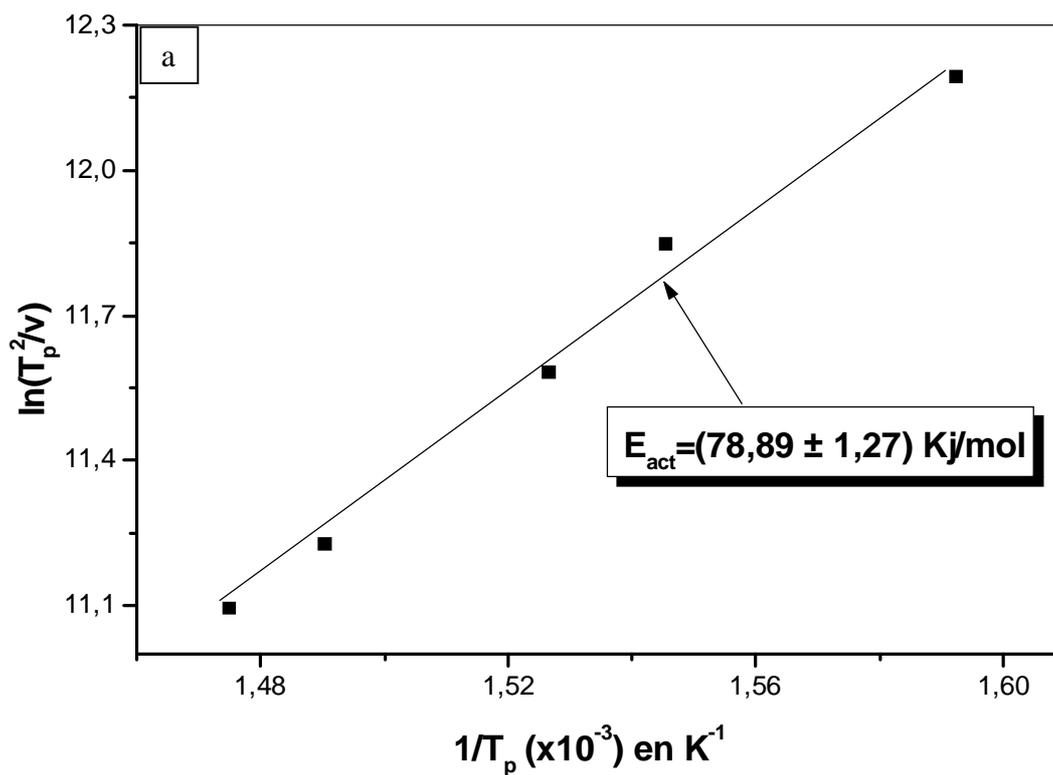


Fig. 45. Courbes de Kissinger pour les pics endothermiques dus à la :
 (a) dissolution de la phase q' et (b) dissolution de la phase q.

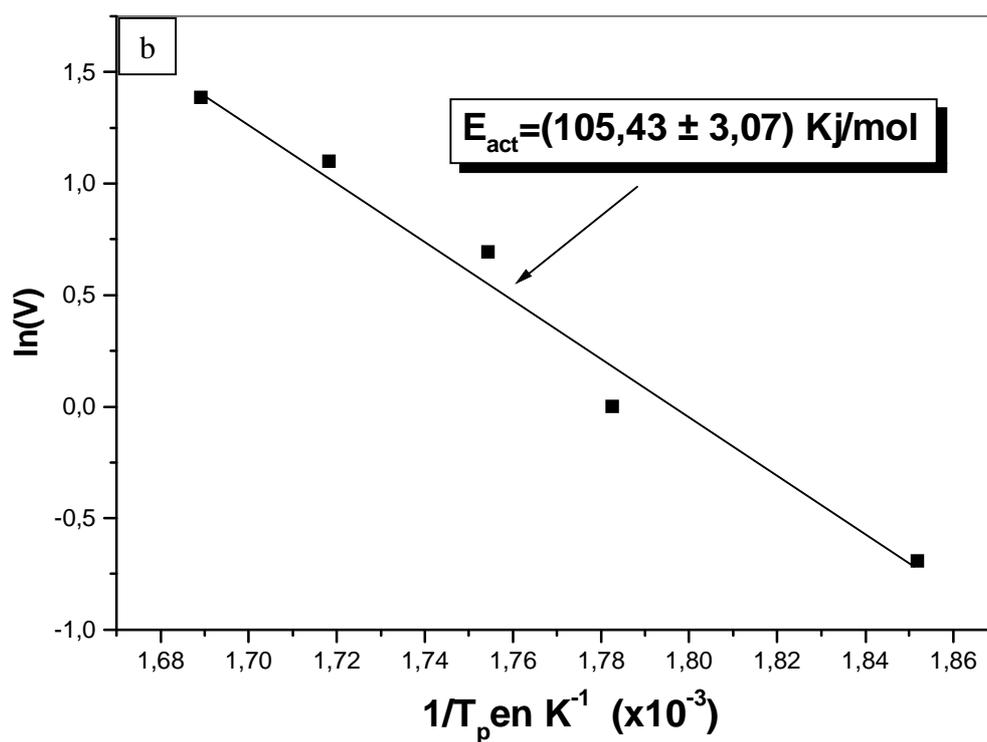
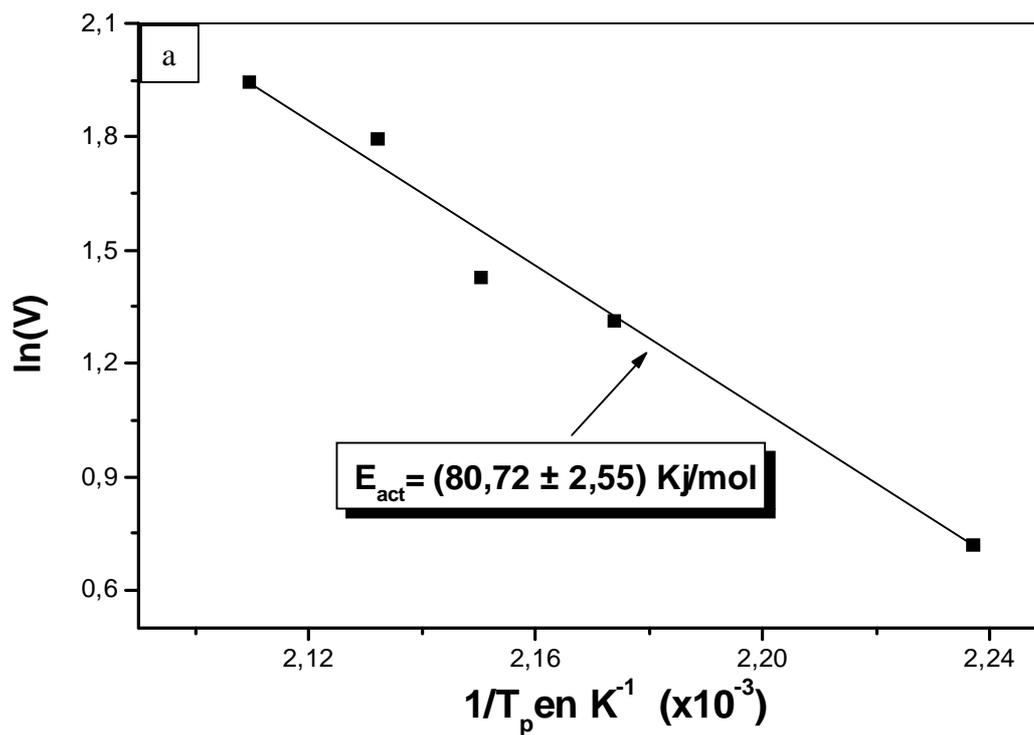


Fig. 46. Courbe d'Ozawa pour les pics endothermiques et exothermiques dus à la : (a) dissolution des zones GP et (b) formation des phases q' et q.

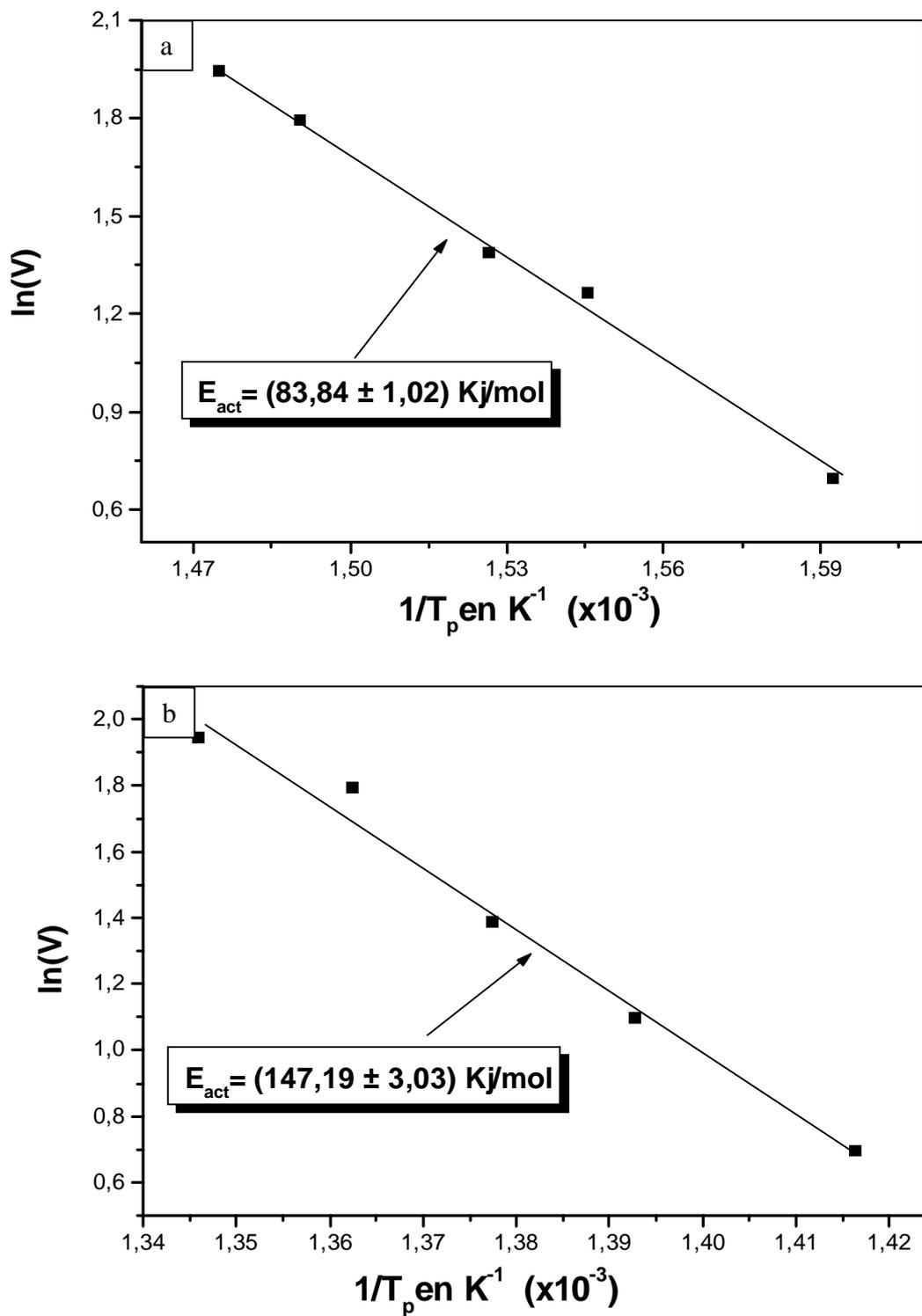


Fig. 47. Courbes d'Ozawa pour les pics endothermiques dus à la: (a) dissolution de la phase q' et (b) dissolution de la phase q .

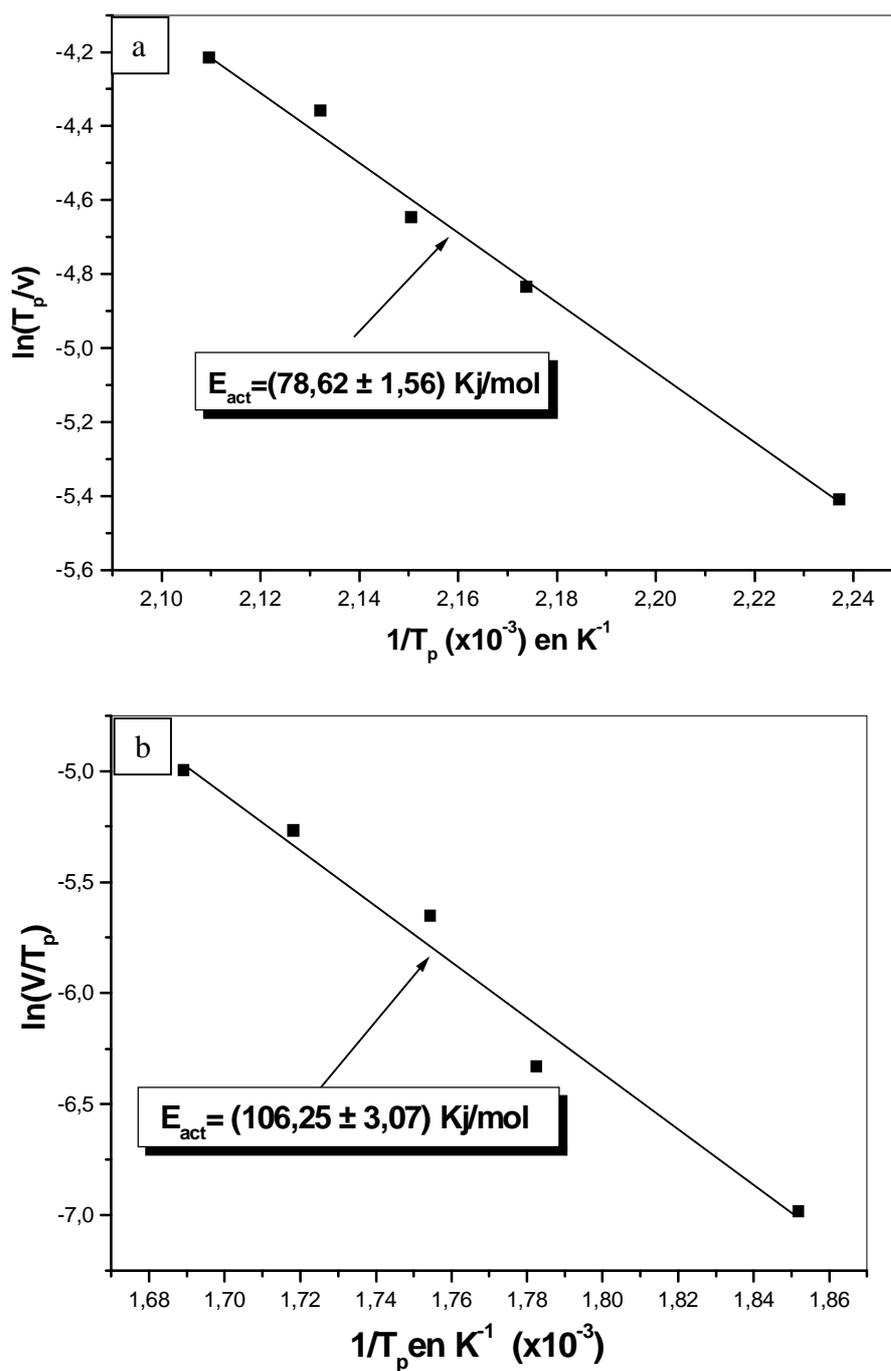


Fig. 48. Courbes de Boswell pour les pics endothermiques et exothermiques dus à la: (a) dissolution des zones GP et (b) formation des phases q' et q.

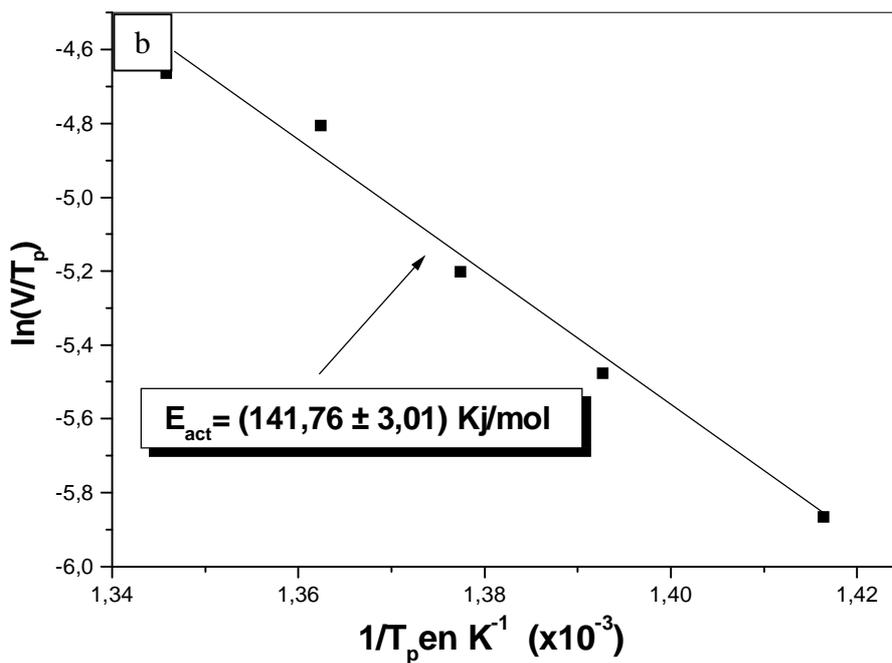
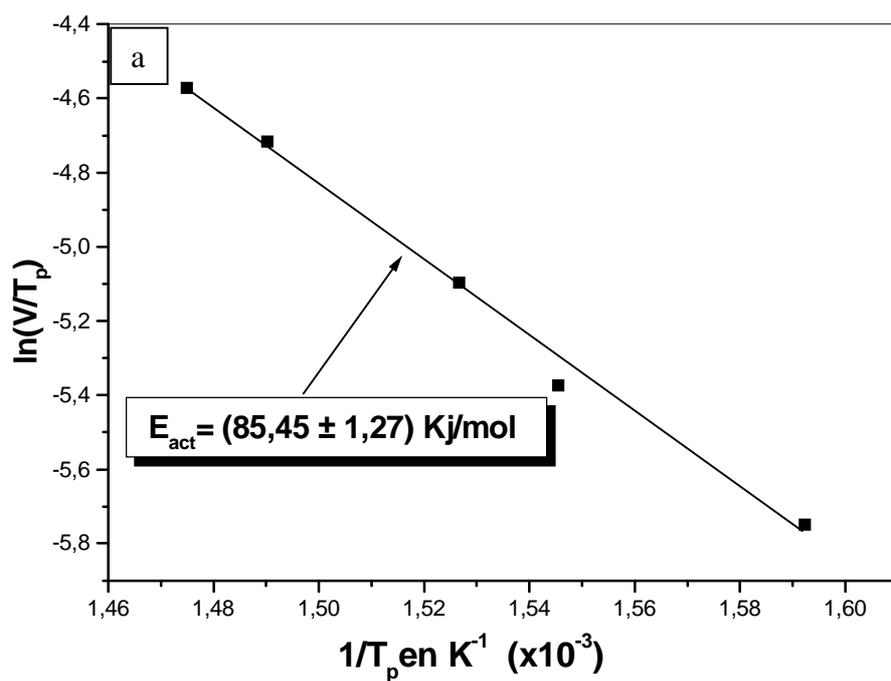


Fig. 49. Courbe de Boswell pour les pics endothermiques dus à la:
(a) dissolution de la phase q' et (b) dissolution de la phase q .

On peut donc résumer toutes les valeurs de l'énergie d'activation obtenues par les différentes méthodes isoconversionnelles dans le tableau suivant :

Processus	Energie d'activation (Kj/mol)		
	Kissinger (KAS)	Ozawa (OFW)	Boswell
	$\ln\left(\frac{T_p^2}{V}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + c$	$\ln V = -1.0516 \cdot \frac{E_{act}}{RT_p} + c$	$\ln \frac{V}{T_p} = -\frac{E_{act}}{RT_p} + c$
Dissolution des zones G.P.	76,88 ± 3,11	80,72 ± 2,55	78,62 ± 1,56
Formation des phases q' et q	101,51 ± 3,08	105,43 ± 3,07	106,25 ± 3,07
Dissolution de la phase q'	78,89 ± 1,27	83,84 ± 1,02	85,45 ± 3,01
Dissolution de la phase q'	142,77 ± 3,11	147,19 ± 3,03	141,76 ± 1,27

On remarque bien qu'elles ne sont pas très différentes.

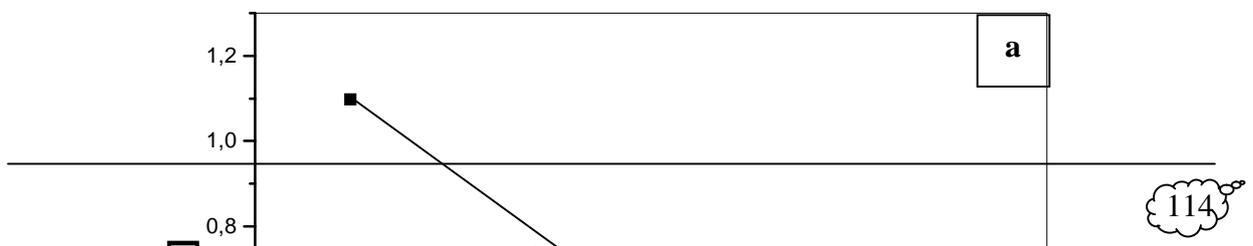
B. Détermination de l'exposant n de réaction :

La fraction transformée (α) et l'exposant n de réaction à une température constante T pour la formation des phases β' et β est bien déterminé dans le tableau suivant :

On remarque que l'évolution de $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ en fonction de $(\ln V)$ est linéaire avec une pente de $(-n)$.

Processus	T_c (K)	V (K/min)	a	L'exposant n
-----------	-----------	-------------	---	--------------

Dissolution des Zones G.P.	483	2	0,95	0,83
		3	0,87	
		4	0,81	
		6	0,78	
		7	0,72	
Formation des phases q' et q	601	2	0,98	1,44
		3	0,85	
		4	0,73	
		6	0,56	
		7	0,43	
Dissolution De la phase q'	676	2	0,96	1,36
		3	0,83	
		4	0,77	
		6	0,52	
		7	0,43	
Dissolution De la phase q	801	2	0,86	0,43
		3	0,82	
		4	0,79	
		6	0,72	
		7	0,69	



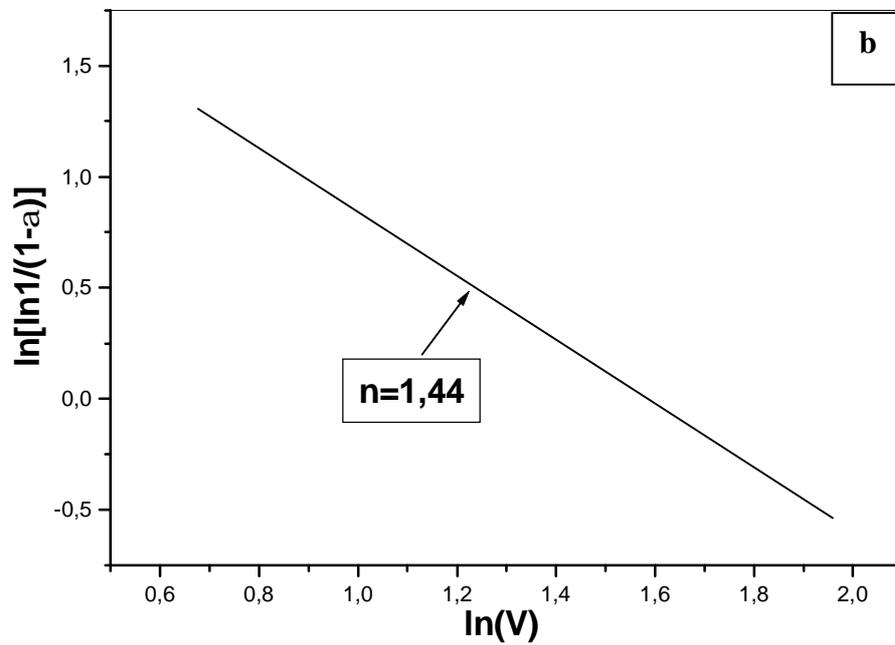
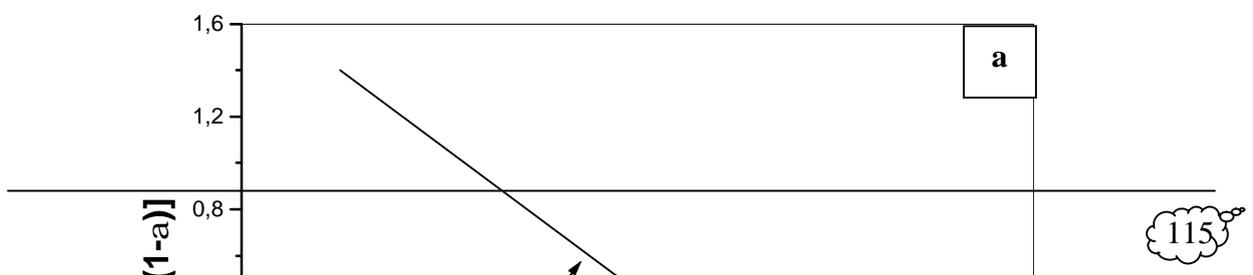


Fig. 50. Courbes de $\ln [\ln 1/ (1-a)] = f(\ln V)$ pour les pics endothermiques et exothermiques dus à la : (a) dissolution des zones GP et (b) formation des phases q' et q .



V.2.2. Etude microstructurales :

L'observation au microscope optique des échantillons Al-4,5 % mass. Cu homogénéisés, trempés et ayant subi un essai dilatométrique et/ou calorimétrique pour différentes vitesses de chauffage (Figs. 52-53) montre que la microstructure a évolué : seules des précipités sous forme de bâtonnets de la phase θ' semi-cohérente et des précipités de la phase θ d'équilibre sont observés ; et leur quantité augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.

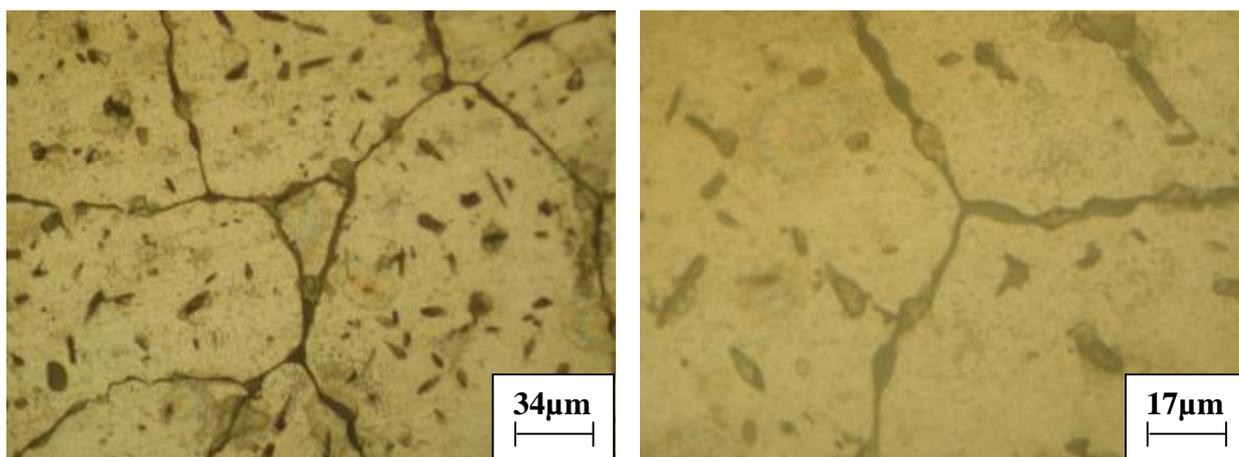


Fig. 52. Microstructure de l'échantillon Al-4,5 % mass. Cu homogénéisé 15 h à 520°C, trempé et ayant subi un essai dilatométrique avec la vitesse $V=0,5$ °C/min.

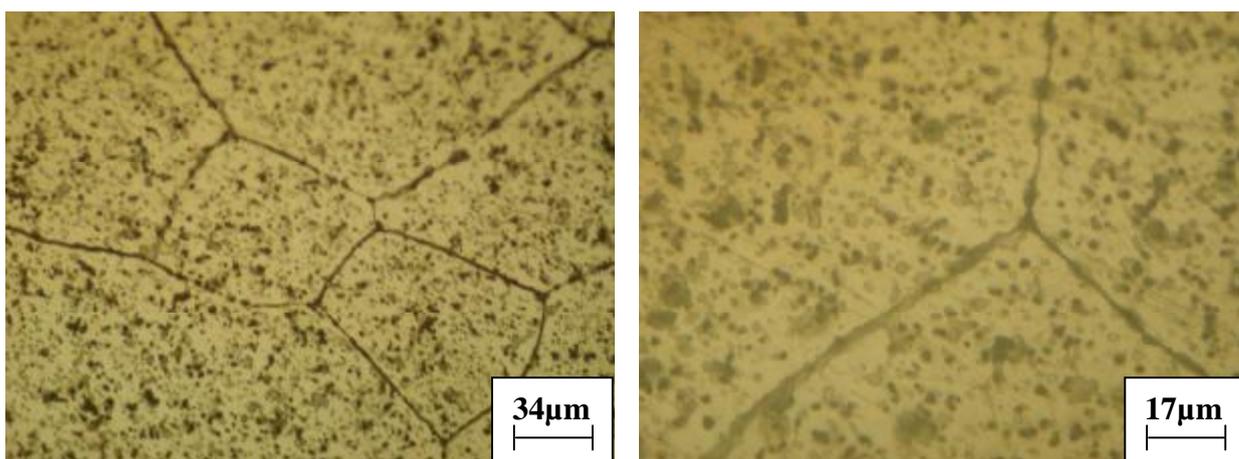


Fig. 53. Microstructure de l'échantillon Al-4,5 % mass. Cu homogénéisé 15 h à 520°C, trempé et ayant subi un essai dilatométrique avec la vitesse $V=4$ °C/min.

V.4. Discussion et interprétation des résultats obtenus :

Dans le but d'essayer de comprendre la cinétique des différents phénomènes qui surviennent au cours des essais calorimétrique et dilatométrique consistant en un chauffage avec différentes vitesses jusqu'à la température d'homogénéisation (430°C), un maintien à cette dernière puis un refroidissement, nous avons utilisé plusieurs vitesses ($V = 0.5, 1, 2, 3, 4, 6$ et 7 °C/min).

V.4.1. Cas de l'alliage Al - 12 % mass. Mg :

V.4.1. 1. Cas des échantillons trempés :

Les courbes DSC présentent deux types d'effets : les premiers, endothermiques liés aux phénomènes de dissolution (soit des zones G.P., soit des phases β' et β) et les seconds exothermiques dus aux phénomènes de précipitation des phases β' et β .

Les courbes dérivées du segment de chauffage présentent aussi deux types de pics : les premiers liés aux contractions et aux phénomènes de dissolution (soit des zones G.P., soit des phases β' et β) et les seconds dus aux expansions et aux phénomènes de précipitation des phases β' et β .

Nous avons confirmé que le chauffage mène à la dissolution des zones G.P. formées au cours de la trempe ; leur formation étant en principe toujours liée à la présence d'une forte concentration en lacunes hors d'équilibre créées au cours de l'homogénéisation suivie de la trempe rapide ; ces lacunes stimulent la diffusion des atomes de soluté à basse température parce qu'au cours du chauffage on dépasse leur domaine de stabilité (< 100 °C). Quand on augmente la vitesse de chauffage on observe un décalage du pic de dissolution des zones G.P. vers les hautes températures (que ce soit sur les courbes DSC ou sur les courbes dérivées du segment de chauffage au dilatométrie), ce qui traduit l'augmentation de la stabilité thermique de ces zones à basses températures. Le mécanisme de dissolution des zones G.P. est caractérisé par la migration des atomes de magnésium dans la matrice d'aluminium et l'énergie d'activation moyenne de la dissolution de ces zones est de $(28,62 \pm 0,42)$ KJ/mol, valeur presque égale à l'énergie de migration dans la matrice d'aluminium. Les lacunes responsables de leur formation sont en partie éliminées dans les différents puits et participent, à un degré moindre, à la formation des phases intermédiaires (β') et d'équilibres (β). Le maintien à 430 °C

sert en principe (s'il est suffisant) à dissoudre tous les précipités formés au cours de ce chauffage et le mécanisme de dissolution est caractérisé par la migration du magnésium dans l'aluminium. On a trouvé de plus que l'ordre n de réaction est égal à 3,3 c-à-d les atomes de Mg diffusent et migrent dans les trois dimensions de la matrice et l'interaction entre les précipités est faible parce qu'une interaction faible est généralement caractérisée par un coefficient n situé autour de 3.

L'utilisation des différentes vitesses de chauffage et de refroidissement conduit à la formation de deux types de précipités qui peuvent être observés au microscope optique (β sous forme de bâtonnets et β' sous forme d'aiguilles) ; cependant, sur les courbes dilatométriques des échantillons chauffés avec différentes vitesses, on remarque que les anomalies attribuées à la précipitation et à la dissolution des phases β' et/ou β deviennent plus importantes avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. L'examen des courbes dérivées des segments de chauffage montre que les pics des courbes dérivées de précipitation et de dissolution de ces phases sont décalés vers les hautes températures avec une diminution de leur amplitude.

La diminution de l'ampleur des pics de précipitation et de dissolution avec l'augmentation de la vitesse de chauffage témoigne de la diminution de la quantité de précipités formés au cours du recuit anisotherme (le chauffage dans le dilatomètre ou la DSC). Le décalage de ces pics est dû au fait que la précipitation prend place de plus en plus difficilement.

Pour la formation des phases β' et β on a trouvé que l'énergie d'activation moyenne obtenue pour ce processus est de $(74,60 \pm 0,90)$ KJ/mol qui est proche de celle de Starink [9] (78 kJ/mol), Luiggi [10] (70 kJ/mol), Nozato [11] (77 kJ/mol), mais un peu éloignée de celle de Mourik [12] qui a trouvé 90 kJ/mol. Pour l'ordre n de réaction on a trouvé 1,33 qui est proche de celle de Gaber (1,4) [13] ; cette valeur proche de 1,5 indique que le mécanisme de précipitation se produit partout à travers l'alliage, c-à-d les précipités croissent dans toutes les directions ; en plus cette valeur de n suggère que ce type de précipitation croît sur les germes pré existants.

Pour la dissolution des phases β' et β on a trouvé que l'énergie d'activation moyenne obtenue pour ce processus est de $(169,12 \pm 1,76)$ KJ/mol. Cette énergie consommée par la dissociation des gros précipités et la migration des atomes de

soluté dans la matrice, doit être suffisante pour surpasser l'énergie de liaison des atomes Al-Mg. L'ordre n de réaction est égal à 2,27 qui est proche de celle de Gaber [13] qui a trouvé (2,2) ; cette valeur suggère que la vitesse de dissociation est constante et indique aussi que le magnésium diffuse et rentre en solution solide à travers toute la matrice, donc dans les trois dimensions.

V.4.1. 2. Cas des échantillons trempés et vieillis 24h à 150 °C :

La courbe dérivée du segment de chauffage d'un échantillon homogénéisé, trempé, vieilli pendant 24 h à 150 °C et chauffé avec différentes vitesses présente deux expansions avec deux maximums de la courbe dérivée qui sont dus respectivement à la précipitation des phases β' et β et une contraction avec deux minimums représentant la dissolution des particules précipités (des phases β' et β). La disparition de la première expansion est la conséquence de la dissolution totale des zones G.P. au cours du vieillissement à 150 °C.

Les mêmes effets ont été observés sur les courbes DSC où l'utilisation de différentes vitesses de chauffage et de refroidissement conduit à la formation de deux types de précipités β et β' . Cependant, ces courbes montrent que les pics de précipitation et de dissolution de ces phases sont décalés vers les hautes températures avec une diminution de leur amplitude. Pour la formation des phases β' et β on a trouvé que l'énergie d'activation moyenne est de $(137,62 \pm 2,75)$ KJ/mol qui est plus grande que celle de l'état de trempe et pour l'ordre de réaction on a trouvé 2,17 qui indique que le magnésium diffuse partout à travers l'alliage, c-à-d les précipités croissent dans toutes les directions à travers toute la matrice donc dans les trois dimensions ; mais pour la dissolution de ces phases on a trouvé que l'énergie d'activation moyenne est de $(147,36 \pm 2,47)$ KJ/mol et pour l'ordre de réaction on a trouvé 1,03 indiquant que le mécanisme de précipitation se produit partout à travers l'alliage, c-à-d les précipités croissent dans toutes les directions ; en plus cette valeur de n suggère que ce type de précipitation croît sur les germes pré existants.

V.4.2. Cas de l'alliage Al-4,5 % mass. Cu:

Les courbes DSC présentent aussi deux types d'effets : endothermiques liés aux phénomènes de dissolution (soit des zones G.P. et de la phase θ'' , soit des phases θ' et θ) et exothermiques dus aux phénomènes de précipitation des phases θ' et θ .

Les courbes dérivées du segment de chauffage présentent deux types de pics : ceux liés aux phénomènes de contraction donc de dissolution (des zones G.P.1, de la phase θ'' ou des phases θ' et θ) et ceux liés aux expansion (précipitation des phases θ' et θ).

Les deux premières expansions sont attribuées à la dissolution des zones G.P.1 et la phase θ'' , la troisième est liée à la précipitation de la phase θ' et/ou la phase θ et la contraction ne peut être liée qu'à leur dissolution.

La courbe DSC présente un premier pic endothermique dû à la dissolution des zones de Guinier-Preston (G. P.1) et la phase θ'' (ou G.P. 2) formées au cours et/ou juste après trempe. Un pic exothermique dû certainement à la précipitation des deux phases (en principe θ' et θ) et le second pic endothermique dédoublé (qui suit immédiatement le pic exothermique) représentant normalement la dissolution des deux phases θ' et θ .

Une variation de la vitesse de chauffage et de refroidissement mène à une diminution de l'intensité des pics qui sont décalés vers les hautes températures ; ce décalage des pics de précipitation et de dissolution des phases est dû au fait que la précipitation prend place de plus en plus difficilement.

Nous avons confirmé que le chauffage mène à la dissolution des zones G.P.1 et G.P.2 formées au cours de la trempe. Le mécanisme de dissolution des zones G.P.1 et G.P.2 est caractérisé par la migration des atomes de cuivre dans la matrice d'aluminium et l'énergie d'activation moyenne de la dissolution de ces zones est de $(78,62 \pm 2,41)$ Kj/mol ; pour l'ordre de réaction on a trouvé 0,83 qui indique que le cuivre diffuse partout à travers la matrice.

Pour la formation des phases θ' et θ on a trouvé que l'énergie d'activation moyenne est de $(104,40 \pm 3,07)$ Kj/mol et pour l'ordre de réaction n on a trouvé 1,44.

Pour la dissolution des phases θ' et θ on a trouvé que les pics endothermiques sont bien séparés, ce qui facilite la détermination de l'énergie d'activation de dissolution des deux phases : $(82,73 \pm 1,77)$ Kj/mol pour la phase métastable θ' et $(143,91 \pm 2,47)$ Kj/mol pour la phase d'équilibre θ et pour l'ordre de réaction n on a trouvé 1,36 pour θ' et 0,43 pour θ ; on remarque aussi que l'énergie de dissolution de θ est plus grande que celle de θ' parce que l'enthalpie libre de dissolution de θ est plus grande que celle de θ' ; cette énergie est consommée pour

la dissociation des gros précipités et la migration des atomes de soluté dans la matrice et doit être suffisante pour surpasser l'énergie de liaison des atomes Al-Cu.

On retiendra en particulier que les méthodes d'analyse isoconversionnelle utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques ne semblent pas pouvoir être utilisées de manière fiable lorsque la ligne de base est mal définie.

L'étude réalisée a permis de mettre en évidence les limites de la DSC pour la caractérisation de la cinétique de réaction, liées principalement au problème du tracé de la ligne de base.

Ces résultats expliquent en partie les différences rapportées par différents auteurs entre les cinétiques isothermes et anisothermes.

Références chapitre V

- [1] M. Boucheur, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2000).
- [2] L. Khadraoui Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2005).
- [3] H. E. Kissinger, *Analyt. Chem.*, Vol. 29, p 1702 (1957)
- [4] T. Akahira and T. Sunose, *Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes*, p. 246 (1969).
- [5] T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* Vol. 2, p 301 (1970).
- [6] H. Flynn and L. A. Wall *J. Polym. Sci.*, Vol 4, p. 323 (1966).
- [7] P. G. Boswell, *J. Thermal Anal.*, Vol. 18, p 353 (1980).
- [8] Kazumasa Matusita and Sumio Sakka, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 38 et 39, pp. 741-746 (1980).
- [9] M. J. Starink, *International Materials Reviews*, Vol. 49, N° 3–4, pp. 191-226 (2004)
- [10] N. Luiggi and M. Betancourt, *Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 74, pp. 883-894 (2003)
- [11] R. Nozato, S. Ishihara, *Trans Japan Inst*, N° 21, p 580 (1980).
- [12] Van Mourik, P. Maaswinkel, T.H. Keijser, E.J Mittemeijer, *J. Mater. Sci*, N° 24, p. 3779 (1989).
- [13] A. Gaber, N. Afify, A. Gadalla, A. Mossad, *High Temperatures-High Pressures*, Vol. 31, pp. 613-625 (1999).
- [14] R. Machiekh, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2003).

Conclusion

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire avait pour objectif essentiel l'étude de l'influence de la vitesse de chauffage sur la transformation anisotherme dans les alliages Al- 12% mass. Mg et Al- 4,5 % mass. Cu.

Pour cela, on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales, simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux de recherches scientifiques, pour suivre les diverses évolutions structurales et dans le but d'essayer de comprendre la cinétique des différents phénomènes qui surviennent; on citera particulièrement l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et la dilatométrie. En plus, on a complété notre étude par des observations au microscope optique et des mesures de micro-dureté.

Pour l'alliage Al-12 % mass. Mg les résultats les plus importants ont permis de dégager les conclusions suivantes :

Ø nous avons confirmé que le chauffage mène à la dissolution des zones G.P. formées au cours de trempe mais quand on augmente la vitesse de chauffage on observe un décalage du pic (soit dans les courbes DSC soit dans les courbes dérivées du segment de chauffage) de dissolution des zones G.P. vers les hautes températures ;

Ø le mécanisme de dissolution des zones G.P. est caractérisé par la migration des atomes de magnésium dans la matrice d'aluminium et le calcul de l'énergie d'activation moyenne de la dissolution de ces zones a donné $(28,62 \pm 0,42)$ Kj/mol ;

Ø on a trouvé que l'ordre de réaction $n = 3,3$ c-à-d les atomes de Mg diffusent et migrent dans les trois dimensions de la matrice et l'interaction entre les précipités est faible parce que compte tenu d'une interaction faible, un coefficient n situé autour de 3 est généralement observé ;

Ø pendant un vieillissement de 24 h à 150°C on remarque la disparition de la première expansion qui est traduite par la dissolution totale des zones G.P. ;

Ø l'utilisation des différentes vitesses de chauffage et de refroidissement conduit à la formation de deux types de précipités (β' et β) ;

Ø les pics de précipitation et de dissolution de ces phases sont décalés vers les hautes températures avec une diminution de leur amplitude;

∅ la diminution de l'ampleur des pics de précipitation et de dissolution avec l'augmentation de la vitesse de chauffage témoigne de la diminution de la quantité de précipités formés au cours du recuit anisotherme (le chauffage dans le dilatomètre ou la DSC) ; le décalage des pics de précipitation et de dissolution de ces phases est dû au fait que la précipitation prend place de plus en plus difficilement et ce décalage peut être expliqué par un retard de la formation et de la dissolution des phases ;

∅ pour la formation des phases β' et β on a trouvé que l'énergie d'activation moyenne obtenue pour ce processus est de $(74,60 \pm 0,90)$ KJ/mole qui est proche de celle de Starink (78 kJ/mol), Luiggi (70 kJ/mol), Nozato (77 kJ/mol); mais un peu éloignée de celle de Mourik qui a trouvé 90 kJ/mol et pour l'ordre $n=1,33$; cette valeur proche de 1,5 indique que le mécanisme de précipitation se produit partout à travers l'alliage, c-à-d les précipités croissent dans toutes les directions, en plus cette valeur de n suggère que ce type de précipitation croît sur les germe pré existant ;

∅ pour la formation des phases β' et β dans les échantillons vieilli 24h à 150°C on a trouvé que l'énergie d'activation moyenne obtenue pour ce processus est de $(137,62 \pm 2,75)$ KJ/mol qui est plus grande que celle de l'état de trempe et pour l'ordre de réaction on a trouvé $n=2,17$ c-à-d que les précipités croissent dans toutes les directions à travers toute la matrice donc dans les trois dimensions ;

∅ pour la dissolution des phases β' et β on a trouvé que l'énergie d'activation moyenne obtenue pour ce processus est de $(169,12 \pm 1,76)$ KJ/mol ; cette énergie est consommée pour la dissociation des gros précipités et la migration des atomes de soluté dans la matrice et doit être suffisante pour surpasser l'énergie de liaison des atomes Al-Mg ; l'ordre n de réaction est égal à 2,27 ; cette valeur suggère que la vitesse de dissociation est constante et indique aussi que le magnésium diffuse et se dissout à travers toute la matrice donc dans les trois dimensions.

Pour la dissolution des phases β' et β dans les échantillons vieillis 24h à 150°C on a trouvé que l'énergie d'activation moyenne obtenue est de $(147,36 \pm 2,47)$ KJ/mol) et l'ordre de réaction $n=1,03$.

Pour l'alliage Al-4,5 % mass. Cu les résultats les plus importants ont permis de dégager les conclusions suivantes :

Une augmentation de la vitesse de chauffage et de refroidissement mène à une diminution de l'intensité des pics des courbes dérivées et à un décalage des courbes DSC vers les hautes températures ; ceci est dû au fait que la précipitation prend place de plus en plus difficilement.

L'énergie d'activation moyenne de la dissolution des zones obtenue est égale à $(78,62 \pm 2,41)$ KJ/mol et l'ordre de réaction $n=0.83$, le mécanisme de dissolution est donc caractérisé par la migration de cuivre dans l'aluminium qui diffuse partout à travers la matrice.

Pour la formation des phases θ' et θ on a trouvé que l'énergie d'activation moyenne obtenue pour ce processus est de $(104,40 \pm 3,07)$ KJ/mol et pour l'ordre de réaction $n=1,44$.

Pour la dissolution des phases θ' et θ on a trouvé que l'énergie d'activation moyenne obtenue pour la dissolution de la phase θ' est de $(82,73 \pm 1,77)$ KJ/mol et pour la dissolution de la phase θ est de $(143,91 \pm 2,47)$ KJ/mol; donc on trouve que l'énergie de dissolution de θ est plus grande que celle de θ' ; cette énergie est consommée par la dissociation des gros précipités et la migration des atomes de soluté dans la matrice ; pour l'ordre de réaction n on a trouvé 1,36 pour θ' et 0,43 pour θ .

Il est clair que la détermination de l'énergie d'activation est l'étape cruciale dans l'analyse, suivant la méthode utilisée. On retiendra en particulier que les méthodes d'analyse isoconversionnelle utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques ne semblent pas pouvoir être utilisées de manière fiable lorsque la ligne de base est mal définie.

Parallèlement, il semble que l'utilisation de l'énergie d'activation apparente pour l'estimation des paramètres soit effectivement très intéressante.

L'étude réalisée a permis de mettre en évidence les limites de la DSC classique pour la caractérisation de la cinétique de réaction, ces limites étant principalement liées au problème de l'interpolation de la ligne de base.

Il a pu être montré que l'utilisation, très répandue, d'une ligne de base droite peut influencer de manière cruciale sur les paramètres cinétiques obtenus.

Ces résultats expliquent en partie les différences rapportées par différents auteurs entre les cinétiques isothermes et anisothermes.

LISTE DES ERRATAS

<i>la ligne/ la page</i>	<i>Erreur</i>	<i>Correction</i>
Page de garde	L'influence	Influence
17/119	La diminution	L'augmentation
18/119	La diminution	L'augmentation
15/121	La diminution	L'augmentation
32/124	La diminution	L'augmentation
01/125	La diminution	L'augmentation
02/125	La diminution	L'augmentation
Résumé	éMots	Mots

Résumé

Ce mémoire avait pour objectif essentiel l'étude de l'influence de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes des alliages Al-12% mass. Mg et Al-4,5% mass. Cu.

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 citera en particulier l'analyse calorimétrique différentielle et la dilatométrie. On a complété notre étude par des observations au microscope optique et des mesures de microdureté.

L'ensemble des résultats obtenus par DSC et dilatométrie montre un décalage vers les hautes températures des effets observés, ce qui a permis de calculer l'énergie d'activation de formation et de dissolution des précipités en utilisant différentes méthodes isoconversionnelles comme celles de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flaynn-Wall (OFW) et de Boswell.

Malgré les nombreux travaux qui lui ont été consacré, on a montré que l'étude de la cinétique de précipitation dans les alliages Al-12% mass. Mg et Al-4,5% mass. Cu reste encore un sujet d'actualité puisqu'elle dépend de plusieurs facteurs.

éMots clés : énergie d'activation, aluminium, cinétique de précipitation, dilatométrie, DSC.

*The influence of the heating rates on
the non isothermal transformation of Al-12wt. % Mg et
Al-4,5 wt. % Cu alloys.*

Abstract

The aim of this work is the study of the influence of the heating rates on the non isothermal transformation of Al-12 wt. % Mg and Al-4,5 wt. % Cu, using several simple but rigorous, experimental technics, adapted to this type of scientific research. To follow the structural evolution, we mainly use differential scanning calorimetry and dilatometric analyses, which are completed by optical microscopy observations and micro-hardness measurements.

The obtained results of the differential scanning calorimetry and dilatometric analyses show a shift to the higher temperatures of the effects observed, which have allowed calculating the effective energy activation of formation and dissolution of the precipitates, using isoconversionnal methods of Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flaynn-Wall (OFW) and the Boswell.

Nevertheless the lot of works consecrated to this type of study, the kinetics of the precipitation in Al-12% weight. Mg et Al-4,5% weight. Cu alloys remain an important subject due to the different phenomena observed but not still explained because they depend on many factors.

Keywords: energy activation, Aluminium, precipitation kinetics, dilatometry, DSC

تأثير سرعة التسخين على التحولات الغير ثابتة درجة الحرارة لسبائك الألمنيوم

Al-12 % mass. Mg و Al-4,5 % mass. Cu

ملخص

إن الهدف الأساسي لهذا العمل هو دراسة تأثير سرعة التسخين على التحولات الغير ثابتة درجة الحرارة لسبائك الألمنيوم Al-12 % mass. Mg و Al-4,5 % mass. Cu.

لهذا الغرض استعملنا عدة طرق تجريبية بسيطة و مختلفة لكن دقيقة و ملائمة لهذا النوع من الدراسات العلمية قصد تتبع مختلف التطورات البنيوية. نذكر على وجه الخصوص: التحليل الحراري التفاضلي و التمدد الحراري، زيادة على ذلك أتممنا دراستنا باستعمال المجهر الضوئي و قياسات الصلادة.

مجموع النتائج المحصل عليها عن طريق التحليل الحراري التفاضلي و التمدد الحراري بينت لنا إنزياح نحو درجات الحرارة العالية للتأثيرات الملحوظة مما سمح لنا بحساب E_{act} الخاصة بكل من الأطوار المترسبة والمنحلة في السبائك المدروسة باستعمال عدة طرق مثل طريقة: *Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)* و *Boswell* و *Ozawa-Flynn-Wall (OFW)*.

بالرغم من الجهود التي بدلت من أجل دراسة حركية الترسيب في السبائك Al-12 % mass. Mg و Al-4,5 % mass. Cu ، إلا أنها تبقى من بين الموضوعات العلمية المطروحة للمناقشة و ذلك لأنها تعتمد على عدة عوامل.

الكلمات الدليلية: التمدد الحراري، التحليل التفاضلي، E_{act} ، ألمنيوم ، حركية الترسيب.

BILAN SCIENTIFIQUE

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES :

01 - H. Bensouyad, A. Hayoune, A. Azizi, M. Boucheur et D. Hamana, Journée internationale des sciences des matériaux, 01 Mars 2006, Biskra, Algérie.

COMMUNICATIONS NATIONALES :

01 - H. Bensouyad, A. Hayoune et D. Hamana, 5^{èmes} Journées de Mécanique (EMP), 28-29 Mars 2006, Alger, Algérie.

En plus d'une article aux cours de rédaction

Influence des recuits anisothermes sur la cinétique de précipitation dans l'alliage Al-4,5 % mass. Cu

H. Bensouyad, A. Hayoune, M. Boucheur et D. Hamana

Laboratoire de Transformations de Phases, Faculté des Sciences, Université Mentouri, Constantine.

Algérie

E-mail : ben_hanine@yahoo.fr et d_hamana@yahoo.fr

Résumé :

La précipitation d'une solution solide sursaturée est un processus physico-chimique dont la cinétique est déterminée par plusieurs facteurs : l'énergie d'activation E_a , le facteur pré-exponentiel k_0 et la fonction de réaction $f(\alpha)$ appelés triplet cinétique et la détermination de l'énergie d'activation est l'étape la plus importante. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'influence de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes dans l'alliage Al-4,5 % mass Cu. Pour cela les échantillons de cet alliage ont été chauffés avec différentes vitesses ($V = 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 7$ °C/ min) de l'ambiante jusqu'à 520°C/min en utilisant la calorimétrie différentielle et la dilatométrie. Une analyse isoconversionnelle comme la méthode de Kissinger permet d'évaluer les énergies d'activation apparentes des transformations des phases θ' et θ existantes dans l'alliage Al-4,5 % mass. Cu.

Mots clés : Précipitation, énergie d'activation, dilatométrie, calorimétrie.

Abstract: the precipitation of supersaturated solid solutions is a physic-chemical process where the kinetic is determined by various factors: activation energy E_a , pre-exponential factor k_0 and reaction function $f(\alpha)$ named triplet kinetic and the determination of activation energy is the step the most important. In this work we have interested by the influence of the heating rates on the non isothermal transformations in Al-4,5 wt. % Cu. For this the samples of this alloys have heated with different rates ($V = 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 7$ °C/ min) from room temperature until 520°C using the differential scanning calorimetry and dilatometry. The obtained results by the isoconversional analysis as Kissinger method allow to evaluate the activation energies apparent the phase transformation θ' and θ existing in Al-4,5 wt. % Cu alloy.

Keywords: precipitation, activation energy, dilatometry, Differential Scanning Calorimetry.

I. INTRODUCTION

Les transformations de phase à l'état solide jouent un rôle important dans la production d'un grand nombre des matériaux. Par conséquent, un grand intérêt est accordé à la description générale de la cinétique, c'est à dire au comportement temps-température.

Les transformations de phase isothermes et anisothermes à l'état solide sont généralement les résultats des deux mécanismes, fonctionnant souvent simultanément la germination et la croissance.

Les cinétiques de précipitation et de dissolution des précipités sont toujours reliées aux concepts des énergies d'activation E_a et de l'ordre de réaction (n).

Des études de la précipitation dans les alliages sursaturés au cours de chauffage ont déjà été faites par l'analyse calorimétrique et l'analyse dilatométrique [1,6]. L'échantillon est chauffé avec différentes vitesses. D'autres méthodes ont été appliquées pour évaluer les énergies d'activation efficaces pour la précipitation et la dissolution des phases dans des conditions anisothermes.

Les cinétiques anisothermes de la précipitation d'un alliage Al-4,5 % mass. Cu pour différentes vitesses de chauffage sont étudiées en utilisant la dilatométrie et la calorimétrie. Les changements structuraux liés à la précipitation des phases θ' et θ ont été identifiés. Pour calculer les énergies d'activation apparentes liées à la formation des phases précipitées, on utilise la méthode isoconversionnelle basée sur la relation de Kissinger.

La séquence de précipitation dans les alliages du système Al-Cu est [7]:

α (SSS) \rightarrow zones GP \rightarrow θ'' \rightarrow θ' \rightarrow θ (Al₂Cu).

où α (SSS) est la solution solide sursaturée, θ'' et θ' sont les phases de transition métastables et θ (Al₂Cu). est la phase d'équilibre.

Chacune de ces phases peut être détectée selon le traitement thermique appliqué et la technique de mesure choisie. La dilatométrie et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) sont utilisées pour déterminer les points critiques des transformations.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'influence de la vitesse de chauffage sur la transformation anisotherme dans les alliages Al-4,5 % mass Cu.

II. MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES :

Dans ce travail notre choix s'est porté sur l'alliage Al-4,5 % mass Cu élaboré dans notre laboratoire à partir des métaux purs Al (99,999 %) et Cu (99,999 %).

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été effectuée à l'aide d'un appareil SETARAM 131 qui permet de mesurer les dégagements et les absorptions de flux d'énergie d'un matériau durant un cycle thermique.

L'analyse dilatométrique a été réalisée à l'aide d'un dilatomètre ADAMEL LHOMERGY du type DI24 qui sert à suivre les transformations de phases par mesure des variations de dimensions.

Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de 20°C à 520°C avec différentes vitesses ($V=0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 7$ °C/min) suivi d'un maintien de 1 seconde à 5

minutes à la température d'homogénéisation et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec les mêmes vitesses.

III. THEORIE CINETIQUE :

La théorie du travail actuel est basée sur l'équation de cinétique :

$$\frac{da}{dt} = f(a) * k(T) \quad (1)$$

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

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

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

où : E_a est l'énergie d'activation de la réaction, k_0 est le facteur pré exponentiel et R la constante des gaz.

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

La description de l'évolution d'une réaction se réduit à trouver des valeurs appropriées pour E_a , k_0 et la fonction $f(\alpha)$ supposées comme triplet cinétique. Des analyses calorimétriques et dilatométriques ainsi que des données isothermes basées sur les équations (1) et (2) sont pris en considération dans les différentes méthodes de calcul pour évaluer les énergies d'activation efficaces des processus de précipitation et de dissolution dans des conditions anisothermes.

Pour calculer l'énergie d'activation, on a utilisé la méthode isoconversionnelle de Kissinger [8] qui est très répandue et basée sur l'évolution de la température T_p du maximum du pic exothermique en balayage, en fonction de la vitesse V, par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{V}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + c \quad (3)$$

où :

$$c = \ln\left(\frac{E_a}{Rk_0}\right)$$

IV. RESULTATS ET DISCUSSION :

IV.1. L'analyse dilatométrique :

La courbe dilatométrique du cycle complet (vitesse de chauffage et de refroidissement égale à 3 °C/min) avec la dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Al-4,5 % mass Cu homogénéisé 15h à 520°C et trempé (Fig. 1) présente une anomalie importante apparaît entre 235 et 451 °C. Elle est composée d'une expansion dans l'intervalle [235 -339 °C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 309°C et d'une contraction entre 339 et 451°C avec un pic de la courbe dérivée dédoublé. Une anomalie supplémentaire composée de deux expansions peu importantes avec des maxima situés vers 104 °C et 187 °C.

Les deux premiers expansions sont attribuées à la dissolution des zones G.P.1 et la phase θ'' , la troisième est liée à la précipitation de la phase θ' et/ou la phase θ et la contraction ne peut être due qu'à leurs dissolution.

Les courbes dérivées du segment de chauffage obtenues pour différentes vitesses (V= 0.5, 1, 2, 4, 6 et 7 °C/min) montrent les mêmes anomalies que celles de l'état précédent mais avec un décalage des pics de la courbe dérivée vers les hautes températures.

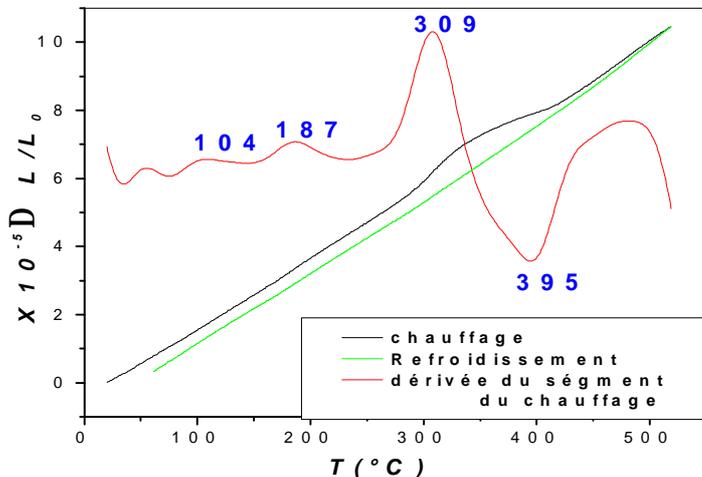


Fig. 1 : Courbes de dilatation $\Delta L/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage (V=3 °C/min) d'un échantillon Al-4,5% Cu homogénéisé 15 h à 520°C et trempé .

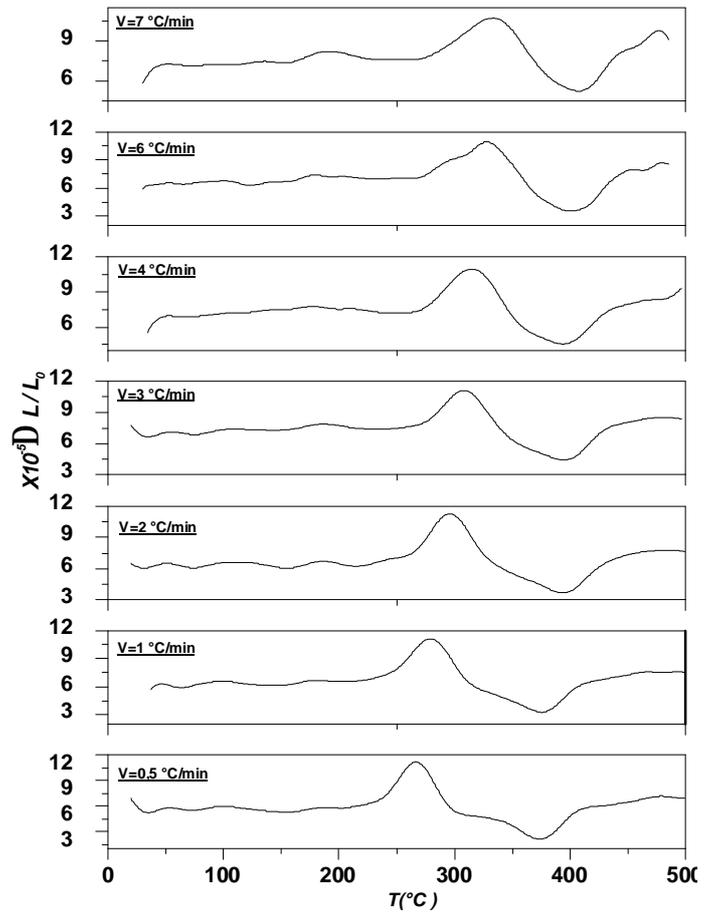


Fig. 2 : Courbes dérivées du segment de chauffage pour différentes vitesses de chauffage.

IV.2. L'analyse calorimétrique :

Lors de la formation d'une phase, la variation de flux est exothermique et lors d'une dissolution, la variation est endothermique et donc l'aire du pic représente une enthalpie de formation (ou de dissolution). Chaque phase possède une enthalpie et une température de formation propre qui dépend de la vitesse de balayage.

La courbe de DSC obtenue au cours du chauffage de 20 à 520°C avec une vitesse de 7 °C/min d'un échantillon homogénéisé et trempé présente deux pics endothermiques et un pic exothermique :

* un premier pic endothermique étalé et dissymétrique apparaît dans l'intervalle de température [93-241 °C] avec un maximum situé vers 201 °C dû à la dissolution des zones de Guinier-Preston (G. P.1) et peut être même de la phase θ'' (ou G.P 2) formées au cours et/ou juste après trempé.

* un pic exothermique dédoublé apparaît dans l'intervalle [241-378 °C] avec un maximum situé vers 349 °C dû certainement à la précipitation de deux phases (en principe θ' et θ) suivi directement d'un pic endothermique dédoublé dans le domaine de température [378-514 °C] avec deux maxima situés vers 405 °C et 483 °C représente normalement la dissolution de ces deux phases θ' et θ . L'augmentation des vitesses du chauffage mène à l'augmentation de l'amplitude des différents pics, avec un décalage des thermogrammes vers les hautes températures.

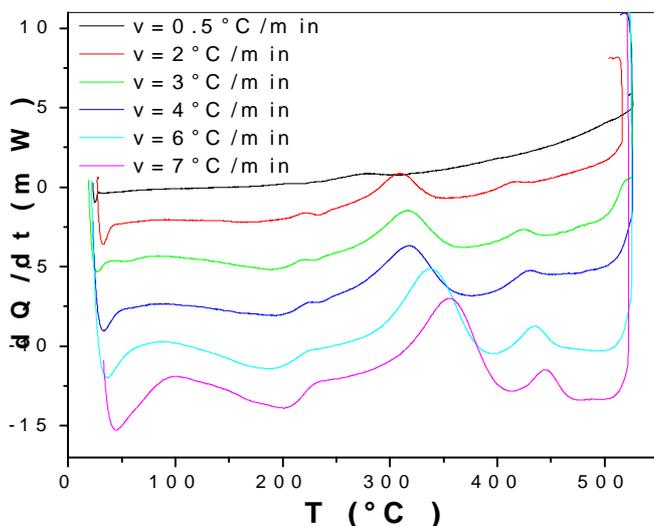


Fig.3: Courbes DSC obtenue au cours du chauffage de l'alliage Al-4,5% Cu homogénéisé et trempé pour différentes vitesses de chauffage.

Plusieurs méthodes ont été appliquées pour évaluer les énergies d'activation efficaces des processus de formation et de dissolution dans des conditions anisothermes.

Les figures 4 et 5 montrent des courbes obtenues par l'analyse de Kissinger des pics de formation des phases θ' et θ déjà illustrées dans les figures 2 et 3 ; on trace trois droites de l'équation (3) utilisant les valeurs de T_p dérivées à partir des courbes dilatométriques et/ou calorimétriques pour les différentes vitesses de chauffage.

La valeur de l'énergie d'activation trouvée pour la formation simultanée des phases θ' et θ calculée selon la méthode de Kissinger est de $(101,51 \pm 3,08)$ KJ/mole alors que l'ordre de réaction n est de 1,44 ; cette dernière valeur est proche de 1,5 ce que signifie que le mécanisme de précipitation se produit partout

à travers l'alliage et que les précipités croissent dans toutes les directions ; en plus cette valeur de n suggère que ce type de précipitation croit sur les germes pré existants.

Pour la dissolution des phases θ' et θ on trouve que les pics endothermiques sont bien séparés ce qui nous a permis de déterminer la détermination de l'énergie d'activation de dissolution de chaque phase : $(78,89 \pm 1,27)$ KJ/mole pour θ' et $(142,77 \pm 3,11)$ KJ/mole pour θ et pour l'ordre de réaction n on a trouvé 1,36 pour θ' et 0,43 pour θ ; on remarque aussi que l'énergie de dissolution de θ est plus grande que celle de θ' parce que l'enthalpie libre de dissolution de θ est plus grande que celle de θ' ; cette énergie est consommée par la dissociation des gros précipités et la migration des atomes de soluté dans la matrice et doit être suffisante pour surpasser l'énergie de liaison des atomes Al-Cu.

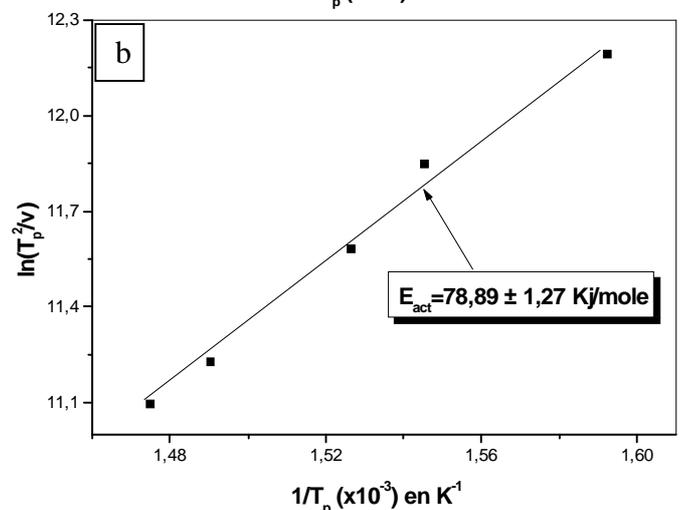
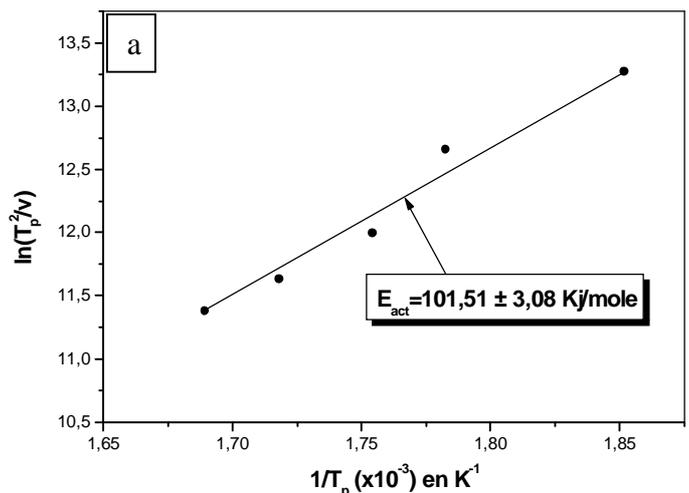


Fig. 4: Courbes de Kissinger pour les pics exothermiques et endothermiques dus : (a) à la formation des phases θ' et θ (b) à la dissolution de la phase θ' .

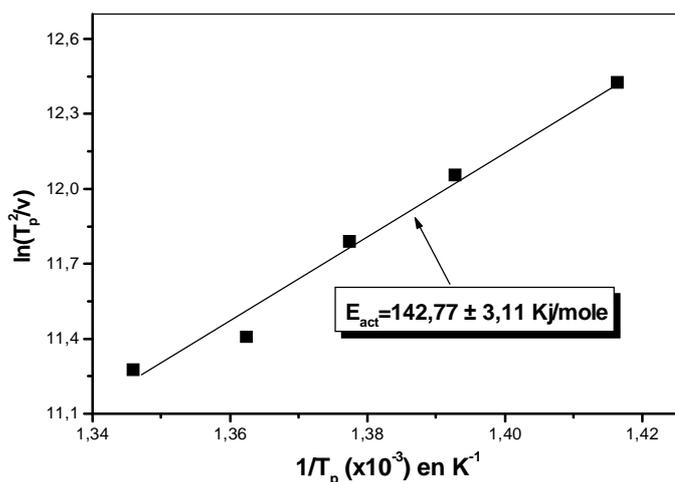


Fig. 45: Courbes de Kissinger pour les pics endothermiques dus à la dissolution de la phase θ .

CONCLUSION :

L'étude des paramètres cinétiques de la précipitation d'un alliage Al-4,5 % mass. Cu par dilatométrie et calorimétrie a permis de tirer les conclusions suivantes:

* Les courbes dérivées du segment de chauffage présentent deux types de pics : ceux liés aux phénomènes de contraction donc de dissolution (des zones GP, de θ'' , ou des phases θ' et θ) et ceux liés aux expansions (précipitation des phases θ' et θ).

Les deux premières expansions sont attribuées à la dissolution des zones G.P.1 et la phase θ'' , la troisième est liée à la précipitation de la phase θ' et/ou la phase θ , et la contraction ne peut être due qu'à leur dissolution.

* Une analyse isoconversionnelle (méthode de Kissinger) a permis d'évaluer les énergies d'activation apparentes de formation et de dissolution des phases θ' et θ : $(101,51 \pm 3,08)$ KJ/mole pour la formation simultanée des phases θ' et θ et $(82,73 \pm 1,77)$ KJ/mole pour la dissolution de la phase θ' et $(143,91 \pm 2,47)$ KJ/mole pour la dissolution de θ .

RÉFÉRENCES :

- [1] M. Boucheur, D. Hamana and T. Laoui, 1996, Phil. Mag. A, 37 p.1733.
- [2] N. Luigi 1 and M. Betancourt, Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 74 p 883–894, (2003).

- [3] M. J. Starink, International Materials Reviews VOL 49 N° 3–4 p 191-226, (2004).
- [7] W.R. Cahn, P. Haasen, " Physical metallurgy, tome 2, p. 1806" (1996).
- [8] H. E. Kissinger, Analyt. Chem., vol 29, p 1702, (1957)