

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider- Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département : Chimie Industrielle

Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الكيمياء الصناعية

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de

**Doctorat en science en : Chimie Industrielle**

**Option : Chimie Industrielle**

# Phénomène de précipitation des phases dans l'alliage d'aluminium (série 6000)

Par

*Présentée par :*

***Ines HAMDI***

*Soutenue publiquement le : 08-06-2014*

***Devant le jury composé de :***

Pr. Barkat Djamel	Professeur	Président	U. Mohamed Khider-Biskra
Pr. Boumerzoug Zakaria	Professeur	Rapporteur	U. Mohamed Khider-Biskra
Pr. Bradai Djamel	Professeur	Examineur	USTHB - Alger
Pr. Aissa Belgacem-Bouzida	Professeur	Examineur	U. Hadj Lakhder- Batna
Pr. Belbacha Eldjemai	Professeur	Examineur	U. Hadj Lakhder- Batna
Pr. Chala Abdelouahed	Professeur	Examineur	U. Mohamed Khider-Biskra

# Dédicaces

*À ma mère*

*À la mémoire de mon père*

*À mes sœurs*

*À mon mari et mes enfants*

## *Remerciements*

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

*Mes remerciements très particuliers s'adressent à mon directeur de thèse monsieur Zakaria Boumerzoug professeur à l'université Mohamed Khider Biskra, pour avoir accepté, malgré ses charges pédagogiques, de me proposer ce sujet et m'orienter pour réaliser ce travail.*

*Je remercie particulièrement le président de jury monsieur Djamel BARKAT professeur et chef département de chimie industriel de la faculté de Science et de la technologie de l'université Mohammed Khider Biskra.*

*Je tiens à remercier les membres de jury, monsieur Abdelouahed CHALA professeur à l'université de Biskra, monsieur Djamel BRADAI professeur à USTHB d'Alger, monsieur Aïssa Belgacem-Bouzida professeur à l'université de Batna et monsieur Eladjemai BELBACHA professeur à l'université de Batna qui ont accepté de juger mon travail, malgré leurs nombreuses obligations.*

*Je remercie amplement monsieur Brahim le chef laboratoire de DRX et MEB.*

*Je n'oublie pas de remercier mon mari Atig Mourad pour son aide durant toutes ces années.*

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

## Sommaire

### Liste de figures

### Liste de tableaux

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Généralité sur la précipitation</b>	
I-1-Introduction .....	4
I-2- La transformation de phase .....	4
I-2-1- Transformation par diffusion.....	4
I-2-1- Transformation sans diffusion.....	5
I-3-Généralités sur les phénomènes de précipitation.....	6
I-3-1-Les types de précipitation.....	6
I-3-1-1- La précipitation continue.....	6
I-3-1-2- La précipitation discontinue.....	7
I-3-2--Mécanisme de précipitation.....	8
I-3-2-1- La germination.....	8
I-3-2-2-La croissance.....	9
I-3-2-3-La coalescence.....	10
I-4- Durcissement dans les alliages d'aluminium.....	10
I-4-1-Mécanisme de durcissement dans les alliages.....	11
I-4-1-1-Durcissement par les joints de grains.....	12
I-4-1-2-Durcissement de solution solide.....	12
I-4-1-3-Durcissement d'écroutissage.....	13
I-4-1-4-Durcissement par précipitation.....	13
I-5- Les types des précipités.....	14
I-5-1- Précipités cohérent .....	14

I-5-2- Précipités semi cohérent .....	15
I-5-3- Précipités incohérents .....	15
I-6- La cinétique de transformation de phases.....	16
I-6-1-Équation d'Arrhenius.....	16
I-6-2-Détermination de l'énergie d'activation.....	17
I-7- Méthodes de Kissinger, Ozawa et Boswell.....	18
I-7-1-Méthode de Kissinger.....	18
I-7-2 -Méthode d'Ozawa.....	19
I-7-3- Méthode de Boswell.....	19
I-8-Le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov.....	19
I-9- Détermination de l'exposant (n) de la réaction correspondante.....	21
<b>Chapitre II : La précipitation dans les alliages Al-Mg-Si</b>	22
II-1-Les alliages d'aluminium.....	24
II-1-1-Influence des éléments d'addition.....	25
II-2- Les séries d'alliages d'aluminium.....	30
II-2-1- Alliages de la série 6XXX.....	32
II-2-2-Système ternaire Al-Si-Mg.....	32
II-2-3 Alliages du type A-GS.....	34
II-2-4- Alliages du type A-SG.....	34
II-3- Désignation des états métallurgiques.....	34
II-4- Vieillissement thermique.....	35
II-4-1 Vieillissement naturel.....	36
II-4-2 Vieillissement artificiel.....	36
II-5- Traitements thermiques des alliages d'aluminium.....	36
II-5-1-Les différentes étapes d'un traitement thermique.....	37

II-5-1-1-Mise en solution.....	37
II-5-1-2-Trempe.....	37
II-5-1-3-Maturation.....	38
II-5-1-4-Revenu.....	38
II-6- Phases formées.....	38
II-6-1- Les intermétalliques au Fer (IMF).....	39
II-6-2 Amas de solutés et /ou zones G P.....	40
II-6-3-Phase durcissante $\beta''$ .....	42
II-6-4-Phase $\beta'$ .....	45
II-6-5- Phase d'équilibre $\beta$ -Mg <sub>2</sub> Si.....	45
II-7- Les techniques de caractérisations de l'alliage Al-Mg-Si.....	46

### **Chapitre III : Choix de matériaux et techniques expérimentales**

III-1- Choix de matériau.....	57
III-2-Préparation des échantillons.....	60
III-3-Méthodes expérimentaux .....	60
III-3-1-Analyse métallographie .....	61
III-3-1-1- L'analyse micrographique(MO).....	61
III-3-1-2- Analyse micro-dureté Vickers (HV).....	61
III-3-1-3-Analyse par diffraction des rayons X .....	63
III-3-1-4- Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) .....	64
III-3-2- Analyse par la calorimétrie différentielle (DSC).....	64
III-4- Mesures des orientation locales dans le microscope électronique à balayage par EBSD.....	66

### **Chapitre IV : Interprétation des résultats des traitements isothermes**

IV-1- Etude métallographique.....	71
IV-1-1- Etat brut.....	71
IV-1-2- Etat après homogénéisation et trempé à l'eau.....	72
IV-1- 3- Etat de vieillissement naturel.....	72
IV-1-4- Vieillissement artificiel.....	73
IV-1-5- Vieillissement artificiel et naturel.....	73
IV-2- Caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB).....	75
IV-3- Microanalyse X des échantillons.....	78
IV-4- Microdureté .....	82
IV-4-1- Effet d'homogénéisation.....	82
IV-4- 2- Etat de vieillissement naturel.....	83
IV-4-3 Effet de vieillissement artificiel sur le durcissement de l'alliage.....	83
IV-4-4- Effet de vieillissement naturel sur le durcissement de l'alliage.....	77
IV-5- Diffraction des rayons X.....	88
IV-6- Etude par EBSB.....	96
<b>Chapitre V : Interprétation des résultats des traitements anisothermes par DSC</b>	
V-1- Identification de la séquence.....	99
V-1-1- Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	99
V-1-1-1- Traitement isotherme des échantillons trempés.....	99
V-1-1-2- Traitement anisotherme des échantillons vieillis naturellement.....	100
V-2- Cinétique de précipitation.....	102
V-2-1- Détermination de l'énergie d'activation.....	102
V-2.1-1- Calcul de l'énergie d'activation des échantillons trempés puis chauffés... ..	104
V-2-1- 2- L'énergie d'activation à l'état de vieillissement naturel .....	108
V-2-2- Détermination de l'exposant n de réaction par la Méthode de Matusita.....	112

V-2-2-1- Fraction transformée.....	112
V-2-2-2- Détermination de l'exposant n de la réaction de précipitation.....	116
<b>Conclusion générale</b> .....	122
<b>Perspectives</b>	
<b>Références bibliographiques</b>	

## Liste de figures

**Figure I.1** : Microstructure de la phase perlite formée à 720°C.

**Figure I.2** : Microstructure de la phase martensitique.

**Figure I.3** : Illustration schématique des deux types de réactions de précipitation.

**Figure I. 4** : Interaction d'une dislocation avec des particules dures (contournement).

**Figure I. 5** : Interaction d'une dislocation avec des précipités cohérents et cisaillables.

**Figure I.6** Représentation schématique de trois types de précipitation.

**Figure I. 7** Cinétiques de JMAK : fraction volumique  $\alpha$  en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposant.

**Figure I. 8** : Pic exothermique lors d'une réaction de transformation.

**Figure II.1** : Les différents types d'alliage d'aluminium utilisés dans la construction d'un avion civil et leur localisation.

**Figure II.2** : Radiateur de chauffage en Al-Mn.

**Figure II.3** : câble électrique en aluminium (série 6000).

**Figure II.4** : Partie du diagramme d'équilibre Aluminium-Mg<sub>2</sub>Si, coupe pseudobinaire.

**Figure II. 5** : Micrographie de la phase  $\beta''$  obtenue par microscope électronique à transmission à haute résolution, la direction du faisceau électronique est parallèle à [001] <sub>Al</sub>.

**Figure II. 6** : Colonnes des atomes de la  $\beta''$  construit selon le modèle Cayron.

**Figure II.7** : Microstructures obtenues par le MET de Al-Mg-Si homogénéisé et trempé puis vieilli à 180°C pendant a) 5 min, b) 1 h c) entre 5 et 10h et d) 30h.

**Figure II.8** : Microstructures obtenues par le MET de Al-Mg-Si homogénéisé et trempé puis a) vieilli à 180°C pendant 540 min et b) vieilli naturellement une semaine puis vieilli artificiellement à 180°C pendant 540 min.

**Figure II.9** : Morphologie de (a) Al-Fe-Si et (b)  $Mg_2Si$  et Si.

**Figure 10**: Morphologie des phases  $\alpha$ -Al +  $\beta$ -AlFeSi +  $Mg_2Si$  + Si.

**Figure II.11** : Morphologie de la phase  $\alpha$ -Al et  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi.

**Figure II.12**: Morphologie de la phase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi « Chinese script».

**Figure II.13** : Représentation des précipités grossiers observés au MEB.

**Figure II.14** : Dureté Brinell de l'alliage AA 6061.

**Figure II.15** : Dureté Vickers de l'alliage Al - 0,4% Mg- 1,3% Si - 0,25% Fe pour différentes conditions de vieillissement.

**Figure II.16** : Dureté Vickers de l'alliage Al-0.89 %Wt. Mg - 0.75 %Wt. Si vieilli à 180°C.

**Figure II.17**: Dureté Vickers de l'alliage Al-0.89 %Wt. Mg- 0.75 %Wt. Si vieilli naturellement à différentes temps de vieillissement puis vieilli à 180°C.

**Figure II.18** : Spectres de diffraction de l'alliage Al-15%  $Mg_2Si$  après coulée.

**Figure II.19** : Spectres de diffraction de l'alliage 6061.

**Figure II.20** : Spectres de diffraction de l'alliage 1 et 2 vieilli à 150°C pendant 120 et 240 h respectivement.

**Figure III.1** : Fil machine d'AGS.

**Figure III. 2** : Le diagramme d'équilibre Al- $Mg_2Si$ .

**Figure III.3** : Dispositif de polissage électrolytique.

**Figure III.4** : Principe de la formation des diagrammes de Kikuchi.

**Figure III.5** : Cartographie d'orientation en figure de pôle inverse de l'état initial du matériau (Nickel).

**Figure III.6** : Cartographie EBSD en indice de qualité et diagrammes de Kikuchi observés sur différentes zones de la microstructure : a) Grains recristallisés, b) Grains déformés.

**Figure III.7** : Reconstruction de la microstructure à partir de l'indice de qualité.

**Figure IV.1** : Microstructure de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si à l'état brut.

**Figure IV.2** Microstructure de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si après homogénéisation de 6 h à 550 °C et trempé à l'eau.

**Figure IV.3** : Microstructures de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si homogénéisé 6 h à 550 °C puis vieilli à naturellement.

**Figure VI.4**: Microstructure de l'alliage Al-0.652% at. Mg -0.595% at. Si à homogénéisé à 550°C pendant 6h et trempé à l'eau froide puis vieilli à 150°C pendant 24h.

**Figure IV.5**: Microstructures des échantillons vieillis naturellement a) 8 mois et b) 15 mois puis vieilli artificiellement à 150°C pendant 24 h.

**Figure IV.6**: Microstructure par le MEB de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si après homogénéisation pendant 6 h à 550 °C et trempé à l'eau.

**Figure IV.7**: Microstructures MEB de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595% at. Si vieilli naturellement a) 3 semaines et b) 8 mois.

**Figure IV.8**: Microstructures MEB de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si vieilli pendant 120 heures à a) 150 °C b) 175 °C et c) 200 °C.

**Figure IV.9**: Microstructures MEB de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si vieilli à 150°C pendant a) 120 h b) 240 h.

**Figure IV.10** : Analyse par EDAX des précipités présents dans l'alliage Al-0.652% at. Mg -0.595% at. Si homogénéisé 6 h à 550°C puis trempé à l'eau a) vieillissement artificiel à 150 °C pendant 10 h b) vieillissement naturel pendant 3 semaines suivi par un vieillissement artificiel à 150°C pendant 10 h.

**Figure IV.11** : Analyse par EDAX des précipités présents dans l'alliage Al-0.652% at. Mg -0.595% at. Si homogénéisé 6 h à 550°C puis trempé à l'eau suivie par vieillissement artificiel à 150 °C pendant 48 h.

**Figure IV.12** : La variation de micro dureté de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si lors du vieillissement à la température ambiante.

**Figure IV.13:** Variation de la microdureté Vickers de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si homogénéisé à 550°C pendant 6h puis trempé et vieilli artificiellement à a) 150 °C, b) 175 °C et c) 200 °C.

**Figure IV.14:** Variation de microdureté de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si homogénéisé à 550°C pendant 6h puis trempé à l'eau et vieilli naturellement à 150 °C pendant a) 3 semaines b) 8 mois c) 15 mois et e) 27 mois.

**Figure IV.15:** La variation de micro dureté de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si homogénéisé à 550°C pendant 6h puis trempé à l'eau et vieilli a) artificiellement à 150°C et naturellement pendant b) 3 semaines, c) 8 mois d) 15 mois et e) 27 mois à 150 °C.

**Figure IV.16 :** Spectres de diffraction des rayons X a) état brut b) homogénéisé 6 h 550°C.

**Figure IV.17 :** Spectres de diffraction de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si vieilli naturellement a) 3 semaine b) 8 mois et c) 15 mois suivi par un vieillissement artificiel à 150 °C pendant 120 h.

**Figure IV.18 :** Spectres de diffraction de l'alliage Al-0.652 % at. Mg-0.595 % at. Si vieilli naturellement a) 3 semaine b) 8 mois et c) 15 mois suivi par un vieillissement artificiel à 200°C pendant 120 h.

**Figure IV.19 :** Spectres de diffraction de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si vieilli à a) 150 °C b) 175 °C et c) 200 °C pendant 120 h.

**Figure IV.20 :** Spectres de diffraction de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si vieilli naturellement a) 1 semaine et b) 1 mois.

**Figure IV.21 :** identification de la phase  $\beta$ .

**Figure IV. 22 :** Schéma de la zone polie est étudié par EBSD.

**Figure IV.23 :** (a) Microstructures caractérisée par EBSD et (b) Distribution de taille de grains de l'alliage Al-Mg-Si après revenu à 200 °C pendant 10 heures.

**Figure IV.24 :** Distribution des désorientations des joints de grains dans l'alliage Al-Mg-Si après revenu à 200 °C pendant 10 heures.

**Figure IV.25 :** FDOC de l'alliage Al-Mg-Si après revenu à 200 °C pendant 10 heures.

**Figure V.1 :** Courbes de DSC de l'alliage Al- 0.693 % at. Mg- 0.595 % at. Si homogénéisés à 550 °C pendant 6 h, puis trempés à l'eau, puis chauffés à différentes vitesses de chauffage 10, 20 et 25°C/min.

**Figure V.2 :** Courbes de DSC de l'alliage Al- 0.693 % at. Mg- 0.595 % at. Si vieilli naturellement pendant a) 8 mois, b) 15 mois et c) 27 mois puis chauffés à une vitesse de 20°C/min.

**Figure V.3 :** Courbes de DSC (vitesse de chauffage de 20 °C / min) et de dureté de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si homogénéisé à 550°C pendant 6h puis trempé à l'eau.

**Figure V.4:** Courbes de DSC de l'alliage Al- 0.693 % at. Mg- 0.595 % at. Si homogénéisé 6 h à 550°C puis trempé à l'eau et ensuite chauffé à différentes vitesses a) 20°C/min, b) 25°C, c) 40°C.

**Figure V. 5:** Courbes Y en fonction  $1000/T$  pour les pics dus à la précipitation de a) zone Gp, b)  $\beta''$ , c)  $\beta'$ , d)  $\beta$  :  $Y=\ln(\alpha/T_p^2)$  (méthode de Kissinger),  $Y=\ln(\alpha)$  (méthode d'Ozawa) et  $Y=\ln(\alpha/T_p)$  (méthode de Boswell).

**Figure V.6 :** Courbes de DSC de l'alliage Al- 0.693 % at. Mg- 0.595 % at. Si homogénéisé 6 h à 550 °C puis vieilli naturellement pendant 3 semaines à différentes vitesses de chauffage a) 10 °C/ min, b) 20 °C/ min et c) 30 °C/ min.

**Figure V.7 :** Courbes Y en fonction  $1000/T$  pour les pics dus à la précipitation de a)  $\beta''$ , b)  $\beta'$ , c)  $\beta$  :  $Y=\ln(\alpha/T_p^2)$  (méthode de Kissinger),  $Y=\ln(\alpha)$  (méthode d'Ozawa) et  $Y=\ln(\alpha/T_p)$  (méthode de Boswell).

**Figure V.8 :** Courbes des fractions transformées de a) la zone GP b) la phase  $\beta''$  c) la phase  $\beta'$  et d) la phase  $\beta$  stable pour l'alliage Al-Mg-Si à l'état de trempe.

**Figure V.9** : Courbes des fractions transformées de a) la phase  $\beta''$ , b) la phase  $\beta'$  et c) la phase  $\beta$  stable pour l'alliage Al-Mg-Si à l'état de vieillissement naturel.

**Figure V.10** : Détermination de l'exposant de réaction pour la précipitation de a) la zone GP, b) la phase  $\beta''$ , c) la phase  $\beta'$  et d) la phase  $\beta$  stable à l'état de trempe.

**Figure V.11** : Détermination de l'exposant de réaction pour la précipitation de a) la phase  $\beta''$ , b) la phase  $\beta'$  et c) la phase  $\beta$  stable à l'état de vieillissement naturel.

## Liste de tableaux

**Tableau II.1** : Morphologie des phases formées dans l'alliage Al-Mg-Si.

**Tableau III. 1** : La composition chimique de l'alliage Al-Mg-Si.

**Tableau III.2** : Les traitements thermiques appliqués sur Al -0.693 % at. Mg-0.525 % at. Si.

**Tableau IV.1** : Rapport atomique pour chaque phase observé durant de la séquence de précipitation

**Tableau IV.2** : la morphologie et la composition chimique de la phase  $\beta$

**Tableau IV.3** : Valeurs de la microdureté des échantillons : à l'état brut et après homogénéisation.

**Tableau IV.4**: Fiche ASTM de l'aluminium.

**Tableau IV.5** : Fiche ASTM de la phase  $Mg_2Si$ .

**Tableau IV.6** : Les valeurs de paramètre cristallin.

**Tableau IV.7** : Les valeurs FWHM à différents état de traitement.

**Tableau V. 1** Les températures maximales pour les différents pics de transformation.

**Tableau V.2**: Energie d'activation  $E_a$  (kJ/mol) de l'alliage Al-Mg- Si calculé par différentes méthodes.

**Tableau V.3**: Les valeurs moyennes d'énergie d 'activation (KJ/mol).

**Tableau V. 4** : Les températures maximales pour les différents pics de transformation.

**Tableau V.5**: Energie d'activation  $E_a$  (kJ/mol) de l'alliage Al-Mg- Si calculé par différentes méthodes.

**Tableau V.6**: Les valeurs moyennes d'énergie d 'activation (KJ/mol).

**Tableau V. 7**: Valeurs de l'exposant n pour les différentes phases à l'état de trempe.

**Tableau V.8:** Valeurs de l'exposant  $n$  pour les différentes phases à l'état de vieillissement naturel.

## Introduction

Les alliages à base d'aluminium ont été l'objet de plusieurs travaux de recherches scientifiques. Leurs excellentes propriétés mécaniques et électriques ont permis leur utilisation dans divers secteurs d'activités telle que l'industrie aéronautique, automobile ou le transport électrique. Les propriétés mécaniques résultent de transformations de phase à l'état solide qui jouent un rôle très important dans l'amélioration de ses propriétés; par conséquent, la description générale et la compréhension de la cinétique des transformations de phases dans les alliages d'aluminium demeurent une nécessité scientifique.

De façon générale, les transformations de phases sont des phénomènes physiques connus depuis longtemps. On les rencontre dans la nature ou dans l'expérience ; ils sont mis en œuvre également dans de nombreux systèmes, techniques ou procédés industriels. On a également la mise en évidence des transitions de phases qui se traduisent par l'apparition de propriétés nouvelles de la matière, il faut noter que l'on provoque une transformation de phases en agissant de l'extérieur par des traitements thermiques ou thermomécaniques.

Parmi les transformations de phases à l'état solide les plus intéressantes et qui ont longtemps attirées un bon nombre de chercheurs c'est la précipitation qui se produit lors des traitements de vieillissement et représentant une transformation à l'état solide à partir d'une solution solide sursaturée.

Pour l'aluminium, l'ajout d'éléments d'addition avec des traitements thermiques provoquent la précipitation d'un certain nombre de phases dans la matrice  $\alpha$ -aluminium. L'alliage est généralement plus résistant mais aussi moins ductile que l'aluminium pur. On note qu'il existe plusieurs familles d'alliages d'aluminium qui diffèrent par leurs éléments

d'addition; on peut citer Al-Cu (série 2000), Al-Mn (série 3000), Al-Si (série 4000), Al-Mg (série 5000), Al-Mg-Si (série 6000) et les alliages Al-Mg-Zn (série 7000).

Dans ce travail de recherche nous nous intéressons aux alliages Al-Mg-Si (série 6000), qui possèdent des propriétés mécaniques intéressantes. Ces alliages sont utilisés par l'entreprise nationale de câblerie de Biskra (ENICAB). Le problème de ces alliages est qu'ils subissent des changements mécaniques durant leur stockage à l'ambiante (vieillessement naturel), d'où l'intérêt scientifique et industriel de cette étude. D'autre part, la précipitation d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée est la base du durcissement structural de ces alliages. Il est connu que le durcissement des alliages d'aluminium par précipitation dépend de la connaissance de la séquence de précipitation et de son influence sur leurs propriétés mécaniques.

La température de vieillissement peut favoriser la précipitation des nouvelles phases qui appauvrissent la solution solide sursaturée et de ce fait réduit considérablement le potentiel de durcissement structural qui confère à ces alliages d'intéressantes propriétés physiques et mécaniques. Généralement des vieillissements artificiels sont appliqués pour provoquer la formation des phases durcissantes.

Les objectifs essentiels de ce travail de thèse sont l'étude de l'influence de vieillissement naturel sur le vieillissement artificiel, identifier la séquence de précipitation de notre alliage et exploiter les cinétiques globales obtenues précédemment afin de pouvoir relier leurs paramètres descriptifs ( $E$  et  $n$ ) aux mécanismes des transformations impliquées.

L'étude de la cinétique de changement de phase en utilisant différents modèles permet de mieux cerner les mécanismes de réaction de précipitation et dissolution. Dans le présent

travail nous avons décrit les modèles de Kissinger, Ozawa, Boswell, ce qui permet la détermination des paramètres cinétiques de précipitation.

Pour réaliser ce travail plusieurs techniques expérimentales ont été nécessaires pour mener à bien cette étude. Ces techniques sont : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la microdureté, la diffraction des rayons X, l'EBSD et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage.

En plus d'une introduction où on présente l'objectif de notre travail, d'une conclusion où on résume l'essentiel des résultats obtenus et d'une liste des références bibliographiques, la thèse comporte cinq chapitres :

Le premier chapitre est un aperçu général sur les types de précipitations et aussi sur la précipitation dans les alliages à base d'aluminium.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique, sur la précipitation dans les alliages Al-Mg-Si, où plusieurs travaux de recherche ont été présentés.

Le troisième chapitre décrit le matériau étudié, la procédure expérimentale et les techniques de caractérisations.

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

Enfin, des perspectives ont été proposées ce qui prouve que ce sujet de recherche reste un thème d'actualité, où des questions restent encore sans réponses.

**I-1-Introduction**

Une phase cristalline est un domaine du matériau qui possède des propriétés physiques et chimiques uniformes. L'apparition de nouvelles phases est régie par deux forces thermodynamiques opposés : une énergie motrice volumique, qui est l'enthalpie libre de transformation par unité de volume, et une force résistante, liée à la création de nouvelles interfaces.

On appelle transformation de phases la formation au sein du système d'au moins une phase, accompagnée de la destruction d'une autre. La plupart des transformations de phases qui se produisent dans les matériaux métalliques, s'accompagnent d'une modification de la nature et éventuellement du nombre de phases présentes [1].

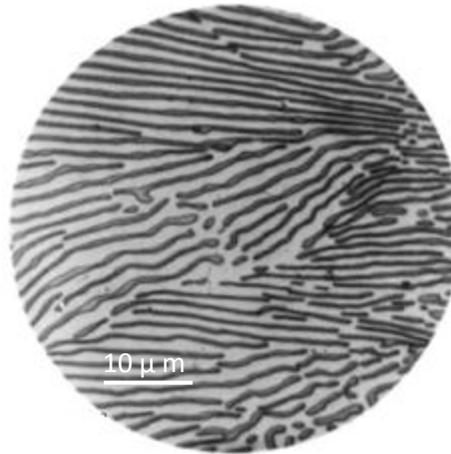
**I-2- La transformation de phase :**

La transformation de phase est un changement des propriétés du système étudié, provoquée par la variation d'un paramètre extérieur particulier ou par l'application d'une contrainte. Elle nécessite une surfusion pour former des germes stables, et la croissance de la phase est dépendante de la diffusion. La présence des surfaces internes et imperfection facilite beaucoup la germination. La transformation de phase en états solides peut se diviser en deux groupes:

**I-2-1- Transformations par diffusion**

Ce sont des transformations qui permettent à une nouvelle phase de se former par la rupture des liaisons atomiques de la phase mère et de la redistribution anarchique des atomes à l'intérieur du solide après qu'elles se déplacent aléatoirement sur des longues distances. Dans ce type de transformation, la diffusion joue un rôle important ce qui explique leur dépendance de la température et le temps.

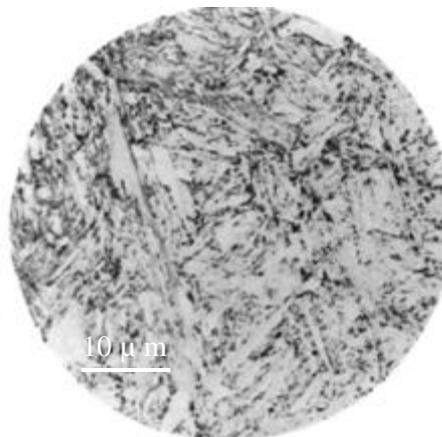
Parmi, les transformations par diffusion, on peut citer exemple la transformation perlitique (Fig. I.1).



**Figure I.1** : Microstructure de la phase perlite formée à 720°C [2].

#### **I-2-2- Transformations sans diffusion :**

On les appelle aussi, transformations athermiques, ne nécessitent pas une diffusion d'atomes sur une longue distance mais des déplacements d'un grand nombre de ces derniers, à faible amplitude ( $10^{-1}$  distance inter-atomique). Dans ces transformations il n'y a pas de modification de composition chimique et elles se propagent généralement de façon indépendante du temps et la quantité de la phase formée ne dépend que du niveau de la température. Parmi, les transformations sans diffusion, il existe la transformation martensitique (Fig. I.2).



**Figure I.2** : Microstructure de la phase martensitique [2].

### **I-3-Généralités sur les phénomènes de précipitation**

Pour améliorer les propriétés mécaniques d'un métal pur [3], le métallurgiste dispose de plusieurs méthodes qui, toutes consistent à créer des obstacles à l'intérieur du métal qui s'opposeront à la création de nouvelles dislocations ou au déplacement des dislocations existantes.

Dans la plupart des solutions solides métalliques, la solubilité limite diminue avec la température. Il en résulte qu'un alliage, dont l'état d'équilibre correspond à un système monophasé à une température déterminée, peut devenir biphasé à des températures plus basses [4]. Ce processus qui correspond à une transformation à l'état solide avec augmentation du nombre de phases, est habituellement désigné par le terme de précipitation. Les phénomènes de précipitation revêtent dans les solutions solides métalliques une importance pratique considérable, car ils modifient profondément les propriétés parfois dans un sens favorable.

Les processus de précipitation à partir de solutions solides sursaturées qui font intervenir les phénomènes de diffusion, sont généralement classés en deux catégories principales, la précipitation hétérogène et la précipitation homogène.

Donc en général le phénomène de précipitation consiste en la décomposition d'une solution solide sursaturée (phase homogène possédant au moins deux constituants) en un mélange de deux phases de composition différente [5], dont l'une a une structure proche de la phase initiale (la matrice, ou phase mère) et l'autre est généralement dispersée à l'intérieur de la matrice est appelée précipité. Elle est caractérisée par une germination et une croissance.

#### **I-4-Les types de précipitation :**

On distingue en général deux grands types de précipitation.

##### **I-4-1- La précipitation continue :**

La précipitation continue (Fig. I.3.a) résulte des mécanismes mettant en jeu simultanément, tout au long de la transformation, l'ensemble des atomes concernés ; une des

caractéristiques de la transformation continue et la variation continue du paramètre de réseau de la phase mère durant le vieillissement [6]. La précipitation continue est caractérisée par une croissance relativement lente des cristaux  $\beta$  individuels, les cristaux de la matrice conservent leur structure, mais leur concentration change continuellement.

La précipitation est continue lorsque la saturation des cristaux mixtes métastables est faible. Elle est appelée aussi précipitation localisée ou hétérogène. D'où 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. Parfois la précipitation continue apparaît principalement dans les joints de grains et les plans de glissement.

De fait, pratiquement toute précipitation en milieu solide est hétérogène : la germination se fait presque toujours sur des défauts du réseau cristallin, que ces défauts soient ponctuels (par exemple les lacunes), linéaires (dislocations), ou planaires (joints de grains, interfaces de précipités existants). Par la suite nous appellerons par convention précipitation homogène la précipitation qui ne garde pas de trace des défauts sur lesquels elle a germé [7].

#### **I-4-2- La précipitation discontinue :**

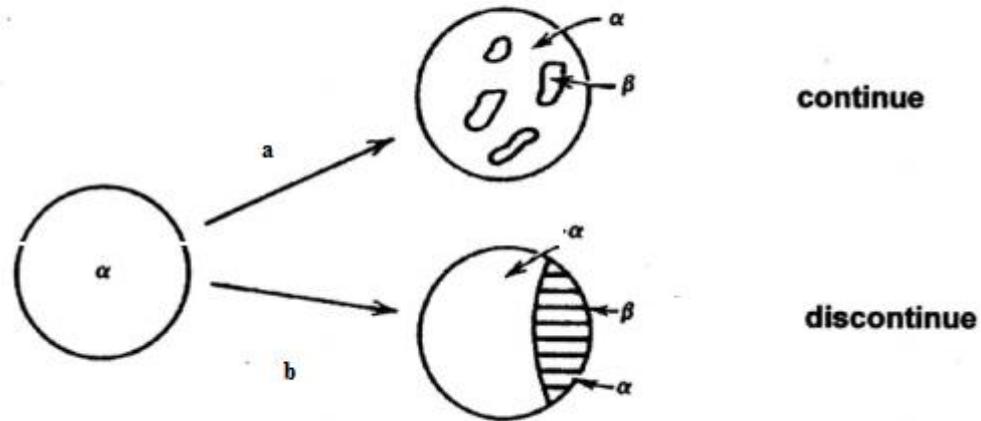
La précipitation est dite discontinue (Fig. I.3.b) lorsqu'au cours de la transformation il y a l'apparition de deux régions :

- 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.

Dans le cas de la précipitation hétérogène, le produit de la réaction ne se forme qu'en certains sites ; parfois on confond la précipitation hétérogène et la précipitation

discontinue qui n'en est en fait qu'un cas particulier [8].



**Figure I.3 :** Illustration schématique des deux types de réactions de précipitation [9].

## I-5-Mécanisme de précipitation :

### I-5-1- La germination :

La germination est l'étape initiale de la précipitation, suppose la formation, à partir de la matrice, de germes stables, riches en soluté et dotés d'une interface définie avec la matrice. La germination semble se faire au hasard et être due aux fluctuations naturelles de concentration de la phase mère.

On distingue deux types de germination:

- **La germination homogène :** qui ne peut théoriquement exister que dans un cristal parfait. Les germes peuvent résulter de fluctuations statistiques de composition de taille suffisante (de l'ordre du nanomètre) au sein de la solution solide avec une cinétique de formation très rapide en présence de lacunes en sursaturation. La variation d'énergie libre associée à la formation d'un germe s'écrit sous la forme suivante :

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

Où:  $\Delta G_v$  : la variation d'enthalpie libre volumique.  $\Delta G_s$  : la variation d'enthalpie libre superficielle.  $\Delta G_p$  : la variation d'enthalpie plastique.

Le terme  $\Delta G_p$  est négligeable en première approximation vu sa faible contribution au premier stade de la germination (germe de très petite dimension). Les deux autres termes de variations d'enthalpie libres sont étroitement liés aux dimensions du germe.

- La germination hétérogène : la germination démarre presque 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 les deux. Ces imperfections peuvent être les joints de grains, les surfaces de polygonisation, les dislocations isolées, les défauts d'empilement et les défauts ponctuels [10].

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,  $\Delta G_j$  est reliée à celle de la formation d'un germe sphérique de même rayon dans la matrice  $\Delta G_m$  par la relation [11] :

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

Où  $\theta$  est l'angle d'équilibre de tensions superficielles.

### **I-5-2-La croissance:**

Après la formation d'un germe stable, la croissance de la phase  $\beta$  se fait à l'aide de deux types de flux: un échange d'atomes A et d'atomes B à travers l'interface  $\alpha/\beta$  et la diffusion en volume des atomes B. Au début du phénomène la quantité d'atomes qui traversent l'interface  $\alpha/\beta$  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 précipités 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 [12].

### **I-3-3-La coalescence**

Lorsqu'un système contenant une phase dispersée est maintenu à une température relativement élevée, le nombre de particules de la phase dispersée décroît tandis que la taille moyenne des particules augmente. Pendant cette coalescence, les grandes particules croissent aux dépens des plus petites particules car le système tend à réduire son énergie libre globale en diminuant la surface totale des interfaces [13].

La coalescence des précipités prend place quand la concentration des atomes du soluté est plus importante aux voisinages des particules fines par rapport à celle du volume adhérent aux grandes particules. Cette différence de concentration fait que les atomes de soluté diffusent depuis la surface de séparation des particules fines vers la surface de séparation des grandes particules.

### **I-4-Durcissement dans les alliages d'aluminium :**

Le durcissement des alliages est optimal quand il y a des zones GP I et GP II c.-à-d. des précipités cohérents et ultramincés. Dans ce cas-ci lorsque l'on parle de durcissement, on fait référence à l'accroissement de la limite élastique qui malheureusement est souvent accompagné d'une perte de ductilité [14]. Il est obtenu par l'ajout d'éléments qui modifient plus ou moins sa microstructure soit en entrant en solution solide de substitution, soit en formant des précipités hors solutions solide, soit en permettant le durcissement structural.

Les propriétés mécaniques d'un matériau, sont liées à sa microstructure et précisément au mouvement facile ou difficile des dislocations. En effet, pour améliorer les propriétés mécaniques d'un matériau, il faut créer des obstacles au mouvement des dislocations, c'est le type d'obstacle qui va définir le mécanisme de durcissement, dont on peut citer quelques-uns :

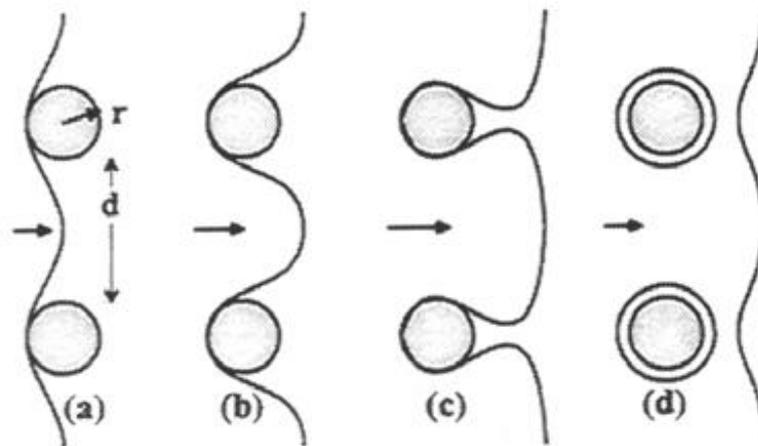
Durcissement par irradiation, Durcissement par réduction de la taille des grains, Durcissement en solution, Durcissement par déformation plastique (écrouissage), Durcissement par précipitation (durcissement structural) [15].

#### I-4-1-Mécanisme de durcissement dans les alliages d'aluminium :

Le durcissement par la solution solide que provoque la solution figée, immédiatement après la trempe, augmente avec la concentration de l'élément en solution. Néanmoins, avec les 4% de Cu dans l'Al, cet effet reste faible, et dans la suite ne sert pratiquement à rien car il disparaît avec la précipitation du Cu. Mais les petites particules qui se forment provoquent un autre mécanisme de durcissement.

- *Contournement des précipités*

Lorsque les particules sont plus dures que la matrice (solution solide résiduelle ou Al presque pur), les dislocations ne peuvent pas pénétrer les précipités. Elles sont obligées de les contourner (mécanisme d'Orowan fig. I.4).

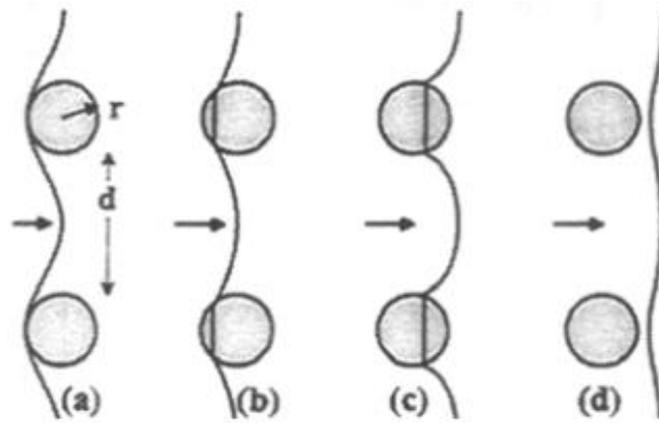


**Figure I. 4 :** Interaction d'une dislocation avec des particules dures (contournement) [16].

- *Cisaillement des précipités*

Les zones GP naissant au début de la précipitation sont encore très petites et leur cohérence avec le réseau de la matrice permet un glissement sans déviation, sur un seul plan

cristallographique. Elles cèdent au cisaillement (fig. I.5) mais, leur résistance augmente avec leur taille et la progression de la transformation en particules tetragonales ( $\theta''$ ) et semicohérentes ( $\theta'$ ). Le durcissement s'accroît jusqu'à ce que le contournement devienne compétitif et  $\tau_c = \tau_p$ . C'est dans cet état que le durcissement est optimal. En effet, le revenu prolongé provoque une coalescence des zones GP et  $\theta'$ , et l'apparition d'autres phases avec des grains plus grossiers. Bien que cela fasse augmenter leur résistance, l'agrandissement de la séparation  $d$  facilite le contournement et adoucit le métal (survieillissement) [17].



**Figure I. 5 :** Interaction d'une dislocation avec des précipités cohérents et cissailables [16].

En générale, les différents mécanismes de durcissement que l'on peut observer dans les métaux sont :

#### **I-4-1-1- Durcissement par effet de taille des grains :**

Les métaux possèdent des grains de petite taille ont une limite d'élasticité plus élevée. Cet effet est décrit par la loi de Hall-Petch qui relie la limite d'élasticité à la taille de grains  $d$  :

$$\sigma_c = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \dots\dots\dots I.1$$

#### **I-4-1-2-Durcissement de solution solide :**

Ce durcissement est dû à la force de freinage exercée par les atomes de soluté sur les dislocations. Ce durcissement peut provenir de plusieurs types d'interactions :

- Effet de taille : interaction élastique entre l'atome de soluté et la dislocation due au fait que l'atome de soluté modifie localement le paramètre de maille,
- Effet de module d'élasticité : la différence entre les constantes élastiques du soluté et du solvant entraîne une force d'obstacle au passage de la dislocation, et donc un durcissement [18].

#### **I-4-1-3-Durcissement d'écroutissage :**

L'écroutissage est un durcissement du matériau suite à une déformation à froid, lors de celui-ci de nombreux défauts sont introduits en particulier une forte densité de dislocations, l'énergie interne du matériau écrouti est supérieure à celle du matériau non écrouti et l'écroutissage induit une nouvelle orientation préférentielle du matériau et une nouvelle texture [18]. Ce durcissement est celui qui provient de l'accumulation de dislocations pendant la déformation ou la transformation de phases [19].

#### **I-4-1-4-Durcissement par précipitation :**

On obtient le durcissement par précipitation (structural) grâce à une série de chauffages et de refroidissements contrôlés, c'est-à-dire grâce à des traitements thermiques dont le but final est l'obtention d'une répartition optimale des précipités dans la matrice. Les propriétés mécaniques des alliages ainsi traités dépendent de la répartition des précipités et de leur taille. Les dislocations qui doivent franchir les précipités permettent la déformation macroscopique du matériau. Le type de franchissement est fonction de l'interface entre le précipité et la matrice :

Dans le cas de précipités cohérents ou semi cohérents, ce qui est souvent le cas pour des précipités de petite taille, ils peuvent être cisailés. Le durcissement est obtenu à la fois par des effets élastiques et des effets chimiques [19].

Dans le cas de précipités incohérents ou de grande taille, il est plus favorable pour les dislocations de contourner les précipités. C'est le mécanisme d'Orowan. Le durcissement est ici fonction de la distance inter-précipitée. Il existe une transition entre les deux régimes qui correspond au pic de dureté obtenu pendant un recuit isotherme.

Le mécanisme de durcissement de l'alliage par précipitation entraîne la formation d'amas cohérents d'atomes de soluté, c'est-à-dire que les atomes de soluté rassemblés dans un amas doivent toujours avoir la même structure cristalline que la phase du solvant. Ceci crée alors beaucoup de distorsions, car les paramètres cristallins des précipités peuvent être légèrement différents de ceux de la matrice du métal. Conséquemment, la présence de ces particules de précipités procure une plus grande résistance en obstruant et en retardant le mouvement des dislocations [20].

#### **I-5- Les types de précipités:**

Il existe trois types de précipités. Ces types forment d'après la relation cristallographique des précipités avec la phase mère.

##### **I-5-1- Précipités cohérents :**

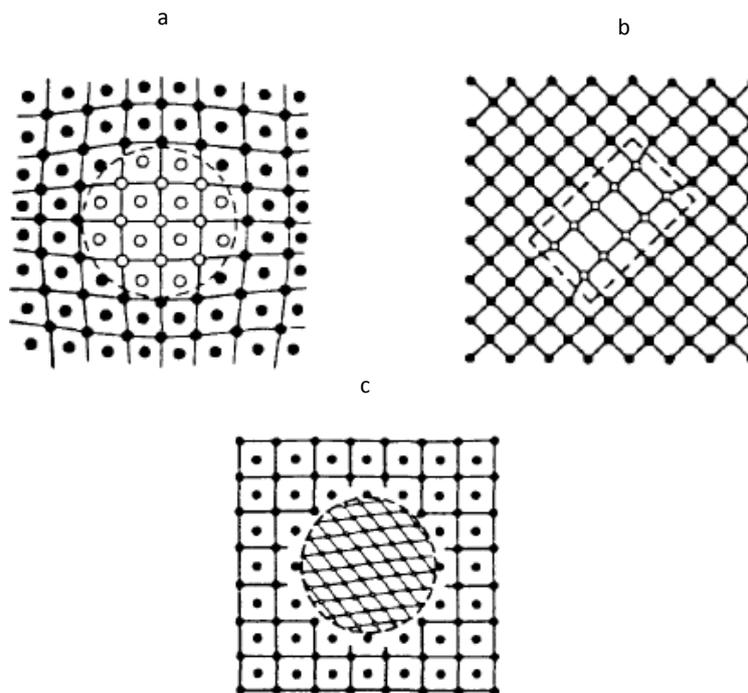
Ces précipités forment une interface cohérente avec la phase mère, c'est-à-dire que le plan d'atome constituant l'interface, indépendamment de la nature chimique de ces précipités, est commun avec les deux phases. Une condition nécessaire pour la cohérence est que deux cristaux possèdent des plans cristallographiques dans lesquels la configuration et l'espacement des atomes soient identique ou presque identiques (figure I.6.a).

**I-5-2- Précipités semi cohérents :**

Ce type de précipité constitue une interface entre les précipités et la matrice. Il constitue une région de cohérence totale, séparée par des réseaux de dislocation (figure I.6.b) [21].

**I-5-3- Précipités incohérents :**

Ces précipités forment une interface avec la matrice à travers laquelle il n'existe aucune continuité de réseau cristallin. La structure et la composition changent brusquement d'une phase à l'autre adjacente (figure I.6.c).



**Figure I.6 :** Représentation schématique de trois types de précipitation [21]

a: précipité cohérent

b: précipité semi cohérent

c: précipité incohérent.

### I-6-La cinétique de transformation de phases :

La cinétique de transformation de phase obéit généralement à la loi d'Avrami. Généralement, l'étude de la précipitation dans les solutions sursaturées au cours du chauffage est par l'analyse calorimétrique différentielle. Dans cette méthode (anisotherme), l'échantillon est chauffé avec différentes vitesses de chauffage et l'évolution du flux de la chaleur en fonction de la température est ainsi enregistrée. Le degré de transformation  $f$  ( $0 \leq f \leq 1$ ) peut être calculé à partir de telles données. La fraction transformée  $\alpha$  qui détermine le degré de transformation dépend du temps ou de température d'une manière indirecte. Cette dernière peut être donnée par l'expression (I.2) [22-23] :

$$f = F(\alpha) \dots \dots \dots (I.2)$$

alors que :

$$\alpha = \int f(\alpha)k(T). dt \dots \dots \dots (I.3)$$

#### I-6-1-Équation d'Arrhenius

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \dots \dots \dots (I.4)$$

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

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots \dots \dots (I.5)$$

Avec,

E : Energie d'activation de la réaction.

R : Constante des gaz.

$k_0$  : Facteur pré exponentiel.

Pour la description de l'évolution d'une réaction pour tout le domaine de température et tout le programme température – temps, on doit déterminer la fonction  $f(\alpha)$ , le constant  $k_0$  et l'énergie d'activation  $E$ . La fonction  $f(\alpha)$  reste inconnue avant les analyses. Le formalisme basé sur combinaison des deux équations (I.5) et (I.6) décrit les types spécifiques de cinétique de réaction. Par exemple, le formalisme de cinétique de Johnson–Mehl– Avrami–Kolmogorov (JMAK) est :

$$f(\alpha) = n \ln[-\ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n} (1 - \alpha) \dots\dots\dots (I.6)$$

Dans ce concept, la description de l'évolution d'une réaction se réduit à l'obtention des valeurs appropriées pour  $E$ ,  $k_0$  et la fonction  $f(\alpha)$  supposées comme triplet cinétique. La détermination d'énergie d'activation et modèle de réaction par la technique d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et des données isothermes basées sur les équations (I.4) et (I.5) est 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, c'est à dire que les études des dix dernières années sont principalement considérées [25]. Dans la littérature, les théories des cinétiques pour des transformations anisothermes ont été habituellement dérivées commençant par des formulations pour les transformations isothermes [26].

### **I-6-2-Détermination de l'énergie d'activation**

Pour l'analyse d'une réaction thermiquement activée, utilisant l'approche décrite par les équations (I.4) et (I.5), nous devons obtenir le triplet cinétique :  $E$ ,  $k_0$ , et la fonction  $f(\alpha)$ . En effet, généralement  $f(\alpha)$  n'est pas connue au début de l'analyse, et le facteur pré-exponentiel,  $k_0$ , peut être ajusté d'une manière relativement facile, mais après que les deux autres éléments du triplet soient déterminés. En général, l'analyse est commencée après l'obtention de la valeur de l'énergie d'activation,  $E_a$ , de la réaction. La combinaison de la valeur de  $E_a$  est une courbe simple de transformation fournit essentiellement la solution de la

détermination du triplet cinétique, et détermine ainsi la cinétique de la réaction dans le cadre simplifié fourni par les équations (I.4) et (I.5). De là, il sera clair que la détermination de l'énergie d'activation soit l'étape cruciale dans l'analyse. L'analyse d'énergie d'activation n'est pas seulement la première étape pour la détermination des paramètres cinétiques, mais il mène aussi à un meilleur arrangement des mécanismes de la réaction thermiquement activée. Pour des expériences linéaires de chauffage, les énergies d'activation des réactions peuvent être dérivées d'un ensemble d'expériences exécutées à différentes vitesses de chauffage. Pour cette analyse l'énergie d'activation, on a proposé un grand nombre de méthodes relativement simples à l'application et donnent une bonne exactitude, d'où leurs importances d'être utilisées pour la détermination de l'énergie d'activation dans le cas des alliages à base d'aluminium [27].

### I-7- Méthodes de Kissinger, Ozawa et Boswell :

Les trois méthodes sont conformes à l'équation suivante:

$$\ln \frac{v}{T_f^s} = -A \frac{E_a}{RT_f} + C \dots \dots \dots \text{I.7}$$

où  $s$  et  $A$  sont des constantes.

#### I-7-1-Méthode de Kissinger

Cette méthode basée sur l'équation (I.14) est la meilleure par rapport d'autres méthodes de calcul. Dans d'autres analyses supplémentaires, d'après Starink [28], il a été observé que si la valeur de  $A = -1.0008$  et  $s = 1.92$ , une approximation très exacte est donnée par l'équation :

$$\ln \frac{v}{T_f^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_a}{RT_f} + C_1 \dots \dots \dots \text{I.8}$$

La représentation graphique de  $\ln \frac{v}{T_f^{1.92}}$  en fonction de  $(1/T_f)$  donne une ligne droite dont la pente dépend de  $E_a$ . Nous avons donc appliqué cette méthode pour estimer l'énergie d'activation des phases existant dans notre alliage étudié.

Dans les trois méthodes,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont des constantes qui dépendent de l'étape de la réaction suivant le modèle cinétique,  $V$  est la vitesse de chauffage,  $T_p$  est la température du maximum des pics et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R= 8.314 \text{ J.mole}^{-1}$ ).

### I-7-2 Méthode d'Ozawa

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

$$\ln \frac{v}{T_p^2} = -\frac{E_a}{RT_p} + C_2 \dots \dots \dots \text{I.9}$$

### I-7-3- Méthode de Boswell :

Dans le cas de la méthode de "Boswell"  $s = 1$  et  $A = 1$ . Cette Méthode est définie par la relation suivante :

$$\ln \frac{v}{T_p} = -\frac{E_a}{RT_p} + C_3 \dots \dots \dots \text{I.10}$$

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  $(-E_a /R)$ .

### I-8-Le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

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

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt)^n \dots \dots \dots \text{I.11}$$

Avec :

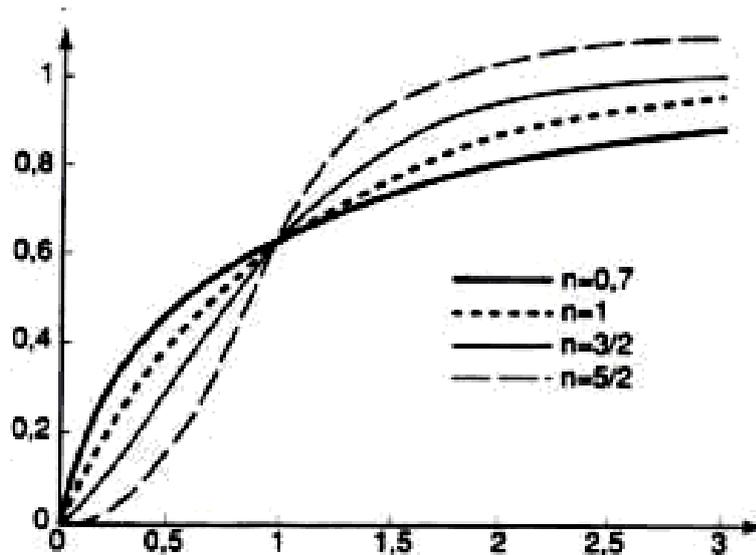
$\alpha$  : fraction transformée,

t: temps de maintien isotherme (en secondes),

k: constante de vitesse dépendant essentiellement de la température,

n: coefficient de JMAK.

Dans le cas de transformations pour lesquelles un seul mécanisme gouverne la transformation, les paramètres n et k peuvent être significatifs pour des mécanismes de croissance ou de germination et croissance. Sous cette forme,  $\alpha(t)$  varie bien entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale (Figure I. 7).



**Figure I. 7 :** Cinétiques de JMAK : fraction volumique  $\alpha$  en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposant [28].

Le développement de l'équation de JMAK conduit à :

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

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

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

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

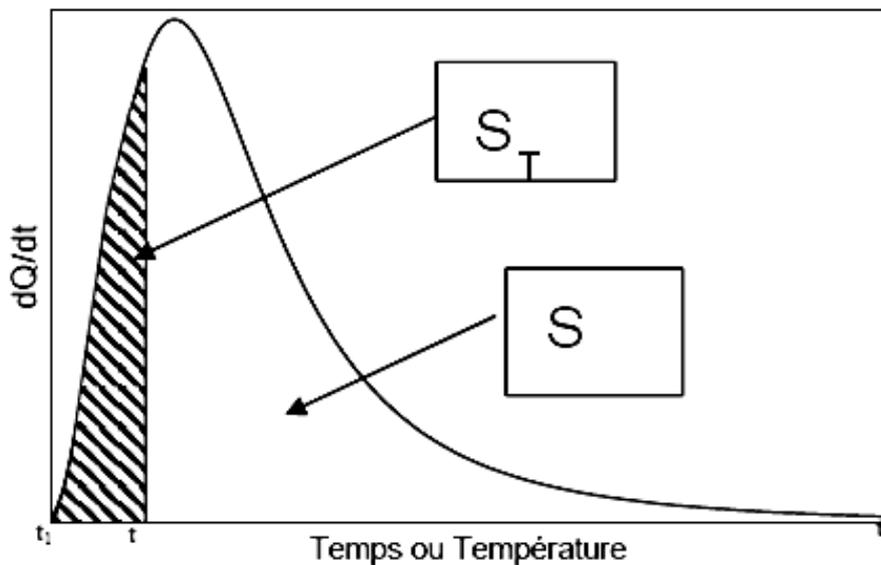
$$\ln(\ln(1/1 - \alpha)) = n \ln(kt)$$

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

Les grandeurs [ $\alpha = \ln(\ln(1/1-y))$ ] et [ $X = \ln(t)$ ] sont alors utilisées pour déterminer les valeurs respectives des coefficients  $n$  et  $k$ . L'équation de JMAK est vérifiée si la fonction,  $\alpha = f(X)$ , présente une ligne droite dont la pente est égale à  $n$ . La fraction transformée  $\alpha$ , à n'importe qu'elle température est donnée comme suit :

$$\alpha = \frac{S_t}{S} \dots \dots \dots \text{I.12}$$

où :  $S$  est la surface totale des pics caractéristiques de la transformation (exothermiques ou endothermique) entre la température  $T_i$  du début de pic (où la transformation commence) et la température  $T_f$  du fin de pic (où la transformation s'arrête) ; le  $S_t$  est la surface partiel du pic (exothermique ou endothermique) situé entre la température  $T_i$  et  $T$  (figure I.8).



**Figure I.8** : Pic exothermique lors d'une réaction de transformation [29].

### I-9- Détermination de l'exposant ( $n$ ) de la réaction correspondante :

Le coefficient  $n$  est caractéristique du mécanisme de transformation qui contrôle la réaction de précipitation. Afin de mieux comprendre l'interprétation que l'on peut donner à la valeur des coefficients caractéristiques à la réaction de transformation (et en particulier du coefficient  $n$  caractéristique du mécanisme lui même), il est intéressant de rappeler

brièvement les hypothèses et les principes de calculs aboutissant à l'approximation de JMAK pour les différents mécanismes simples de transformation de phase. La précipitation peut être gouvernée soit par la germination soit par la croissance :

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

2) la croissance est le processus dominant dans la transformation, la croissance d'un précipité peut être gouvernée soit par une réaction d'interface ou par la diffusion. On observe généralement que pour des petits germes, la diffusion se fait plus vite que la traversée de l'interface (que peu d'atomes de soluté peuvent traverser simultanément); lorsque la taille des précipités devient assez grande l'inverse peut alors se produire. Si la réaction est contrôlée par une réaction d'interface, la fraction volumique transformée augmente proportionnellement à  $(t)^{1/3}$ . Compte tenu d'une interaction faible entre précipités, un coefficient de JMAK autour de  $n=3$  est généralement trouvé. Les réactions contrôlées par la diffusion présentent quant à elles des coefficients variant de 1 à 2 en fonction de la morphologie des précipités développés [26].

La fraction transformée  $\alpha$  à une température constante  $T$  est bien déterminée par la relation suivante :

$$\ln(1 - \alpha)^{-1} = \left(\frac{C}{V^n}\right) \left[\frac{(-n.E_a)}{RT}\right] \dots\dots\dots(I.13)$$

Cette expression est dérivée par Matsuda et *al.* [67] à partir de l'équation classique de Johnson Mell Avrami Kolmogorov (JMAK) pour une température fixe et telle que la valeur de  $\alpha$  est indépendante de la vitesse de chauffage  $V$  à  $T=T_c$ , alors à cette température  $T_c$  l'équation devienne :

$$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = n. \ln V + cont \dots\dots\dots(I.14)$$

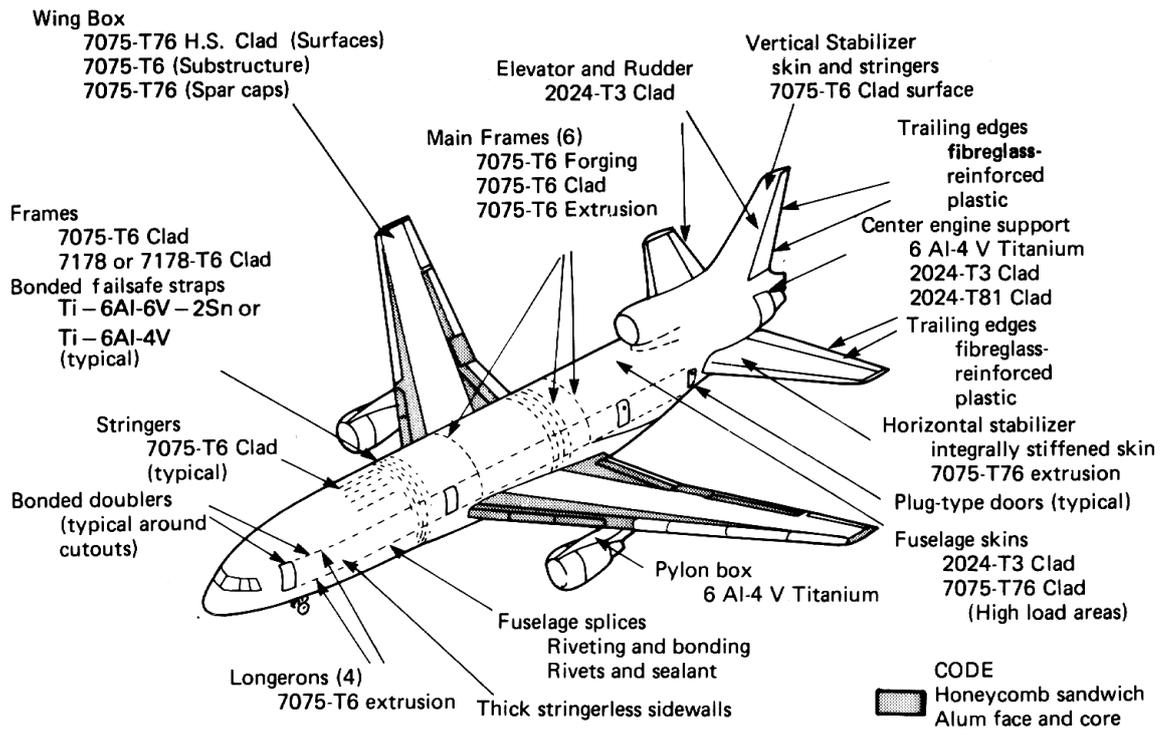
On remarque que l'évolution de  $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$  en fonction de  $(\ln V)$  est donc linéaire avec une pente égale à  $(-n)$  [26].

**II-1-Les alliages d'aluminium :**

L'aluminium est un élément du troisième groupe de classification de Mendéliev, dont le nombre atomique est 13, la masse atomique 26.28 et la température de fusion 660°C. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille 0.404 nm. Sa masse volumique est 2.7 kg/dm<sup>3</sup>, son coefficient de dilatation thermique linéaire est de l'ordre de  $23 \cdot 10^{-6}$ , son module de Young de 6600 bar. L'aluminium pur possède des propriétés mécaniques très réduites et insuffisants pour son utilisation dans un bon nombre d'applications structurales, il est léger, ductile et il résiste à la corrosion. Il présente aussi une très bonne conductivité thermique et électrique [30]. Il constitue de ce fait 80% du poids des avions actuels. Il est très utilisé aussi dans le transport (25%) (Terrestres rapides TGV et maritimes, et de plus en plus dans l'automobile), le bâtiment (20%), l'emballage (20%). On l'utilise aussi dans la construction électrique et la construction mécanique (10%) [31].

Bien que, en tonnage, la production d'aluminium ne représente qu'un peu plus de 2% de celles des aciers, ce métal arrive en seconde position en ce qui concerne la production et l'utilisation des matériaux métalliques. Il offre une excellente conductivité électrique pour un poids inférieur à celui du cuivre. C'est pour cela qu'on le retrouve de plus en plus pour les lignes à haute tension [32].

Les alliages d'aluminium sont utilisés pour de multiples applications aussi bien dans le domaine de l'aéronautique (Fig. II.1) que dans celui de l'industrie automobile (Fig. II.2)



**Figure II.1** : Les différents types d'alliage d'aluminium utilisés dans la construction d'un avion civil et leur localisation [7].



**Figure II.2** : Radiateur de chauffage en Al-Mn [33].

### II-1-1-Influence des éléments d'addition

La résistance mécanique de l'aluminium pur est relativement faible et interdit son emploi pour certaines applications. Cette résistance mécanique peut être notablement augmentée par

l'addition d'autres métaux, formant ainsi des alliages. Ceux-ci peuvent être classés en deux catégories :

- Les alliages sans durcissement structural (alliages non trempants),
- Les alliages à durcissement structural (alliages trempants).

Cette différence entre alliages est due à l'élément d'addition principal, quelle que soit sa teneur. Il n'y a rarement qu'un seul élément ajouté (élément principal). Des additions d'autres éléments secondaires vont aussi influencer sur les caractéristiques de l'alliage. Il y a enfin des éléments présents dans l'alliage sans qu'ils aient été ajoutés volontairement ; ce sont les impuretés dont les plus importantes sont le fer et le silicium, et dont il faut contrôler précisément la teneur pour certaines utilisations car leur influence peut être défavorable [34].

Tous les éléments jouent, par leur nature et leur teneur, sur plusieurs propriétés de l'alliage comme :

- les caractéristiques mécaniques (charge de rupture  $R_m$ , limite élastique  $R_{p0.2}$ , l'allongement à la rupture  $A\%$ , la dureté HB),
- la masse volumique,
- les conductivités électrique et thermique,
- la résistance à la corrosion,
- l'aptitude au soudage,
- l'usinabilité,
- l'aptitude à la déformation,
- l'aptitude à l'anodisation [34].

Les nouveaux alliages ainsi formés sont soit plus résistants, plus ductiles, plus durs, *etc.* selon le choix. Toutefois, pour obtenir précisément ce que l'on veut, il faut savoir quel élément fait quel effet.

**Béryllium**

À haute température, cet élément améliore la fluidité des alliages, raffine les grains et augmente les propriétés mécaniques. De même, il contribue à réduire l'oxydation et la décoloration. Dans les alliages eutectiques modifiés de fonderie aluminium-silicium, il retient le sodium, un agent modifiant. Comme l'arsenic, il est absent des alliages en contact avec la nourriture, car c'est un poison et il provoque des allergies.

**Bore**

Le bore lorsqu'il est combiné à d'autres métaux forme des borures comme par exemple le borure de titane ( $TiB_2$ ). Ce composé forme des sites stables de germination qui interagissent avec les phases de l'affineur de grain ( $T_1Al_3$ ) dans l'aluminium en fusion [35].

Il contribue également à l'accroissement de la conductivité électrique par précipitation de d'autres éléments (*e.g.* Va, Ti, Cr, *etc.*).

**Chrome**

Cet élément réduit la susceptibilité des alliages Al-Zn-Mg à la corrosion sous tension. Plutôt vu comme une impureté, son effet est surtout au niveau de la résistivité électrique. Dans certains cas, il sert à contrôler la structure des grains.

**Cuivre**

Cet élément forme avec l'aluminium le  $CuAl$  servant au durcissement des alliages. De plus, il contribue de plus à l'augmentation de la résistance mécanique, à la réduction du retrait lors de la coulée et à l'amélioration de l'usinabilité. Toutefois, il diminue généralement la résistance à la corrosion. Les alliages contenant de 4 à 6 % de cuivre sont ceux qui répondent le plus fortement aux traitements thermiques.

**Etain**

L'étain, en petite quantité (< 1 %), améliore l'usinabilité des alliages d'aluminium et facilite le vieillissement artificiel, d'où émane l'augmentation à la résistance mécanique et à la corrosion. Cependant, en quantité plus importante il favorise la fissuration à chaud.

**Fer**

Le fer accroît la résistance au craquage à chaud et réduit la tendance de l'alliage à se coller ou à se souder aux parois du moule. Or, l'augmentation de la proportion de fer est normalement accompagnée d'une réduction de la ductilité.

**Hydrogène**

Dû à sa grande solubilité à l'état liquide, l'hydrogène a tendance à former des pores au cours de la solidification, ce qui résulte en une baisse des propriétés mécaniques [35].

**Magnésium**

Le magnésium est la base du développement de la résistance et de la dureté lors des traitements thermiques des alliages Al-Si. Il est en général utilisé dans les alliages Al-Si plus complexes qui contiennent du cuivre, du nickel et d'autres éléments dont le but est également de durcir l'alliage. La phase de  $Mg_2Si$  qui durcit l'alliage montre une solubilité limite de 0,70 % de magnésium. Au-delà de cette limite, il n'y a pas davantage de durcissement et il peut même survenir un adoucissement de l'alliage. La composition de magnésium habituellement employée pour les alliages de la famille Al-Si varie de 0,070 à 0,40 %.

D'un côté plus négatif, le magnésium contribue à accélérer l'oxydation de l'aluminium liquide et les précipités aux frontières des grains rendent l'alliage susceptible à la fissuration intergranulaire. Finalement, selon Morgan [23] l'ajout de magnésium peut augmenter la microdureté de la matrice d'aluminium de 100 à 115 KHN (dureté Knoop).

**Manganèse**

Il sert à augmenter la résistance mécanique à haute température des alliages de fonderie (suite à la formation d'une structure fibreuse) et à réduire le retrait lors de la solidification. Mais, comme ces alliages ne possèdent pas d'opération de durcissement mécanique, le manganèse n'offre pas d'effets bénéfiques pour ces derniers. Certains le considèrent comme une impureté à cause de sa faible solubilité [35].

**Molybdène**

Même s'il est considéré par plusieurs comme une impureté, le molybdène peut servir de raffineur de grains, car la limite de la zone d'aluminium sur le diagramme d'équilibre est péritectique.

**Nickel**

Ce dernier augmente la résistance mécanique des aluminiums de haute pureté mais réduit la ductilité. De plus, dans les alliages Al-Si, il accroît la dureté et diminue le coefficient d'expansion thermique. Il est souvent employé avec le cuivre à température élevée pour améliorer les propriétés.

**Silicium**

L'effet le plus remarquable du silicium dans les alliages d'aluminium, c'est l'amélioration des caractéristiques de mise en forme (moulage). L'addition du silicium à l'aluminium pur augmente de beaucoup la fluidité, la résistance au craquage à chaud et les caractéristiques de l'écoulement du métal liquide. La composition la plus utilisée dans les alliages d'aluminium de fonderie est d'ailleurs celle de la famille Al-Si. Les alliages commerciaux hypoeutectiques et hypereutectiques ont une proportion de silicium qui peut varier jusqu'à environ 25 % en poids [35].

## II-2- Les séries d'alliages d'aluminium :

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer une gamme étendue de nuances, bien adaptée aux utilisations envisagées [36]. Tellement nombreux, les alliages d'aluminium sont regroupés conformément à une nomenclature rigoureuse et complexe. Ainsi le métal pur non allié constitue la série 1000 et les autres séries dépendent de la nature de l'élément d'alliage principal (2000 pour le Cu, 3000 pour le Mn, 4000 pour le Si, 5000 pour le Mg, 6000 pour le Mg et le Si, 7000 pour le Zn) [37].

D'une famille à une autre les propriétés caractéristiques sont très variables :

La famille 2000 ont des caractéristiques mécaniques plus élevées, mais sans possibilité de soudage par les procédés classiques, et avec une sensibilité marquée à la corrosion atmosphérique [38]. Cette série contient des alliages avec le cuivre comme un élément de durcissement perfection. Souvent le magnésium est ajouté pour augmenter le maximum de résistance. Ces alliages obtiennent leur très haute résistance par la précipitation des phases  $\text{CuAl}_2$  et/ou  $\text{CuMgAl}_2$ . Ils sont largement utilisés dans l'industrie de l'aviation et l'espace, mais également comme pièces de machine, boulons et rivets [39].

Les alliages de la série 3000 (composant du radiateur de chauffage automobile) se caractérisent par [40] :

- une résistance mécanique faible mais qui peut être augmentée par écrouissage, ou addition de magnésium,
- une bonne aptitude à la mise en forme, au soudage et au brasage,
- une excellente résistance à la corrosion dans des conditions normales d'utilisation.

Les alliages de la famille 5000 sont largement utilisés dans des applications qui requièrent un bon fini de surface, une bonne résistance à la corrosion et une combinaison intéressante de résistance, de ductilité et d'usinabilité. La composition de magnésium de ces alliages varie généralement de 4 à 10 % et les compositions contenant plus de 7 % de

magnésium peuvent subir un traitement thermique. L'instabilité ainsi que les caractéristiques de vieillissement de ces alliages à la température de la pièce obligent à leur faire subir un traitement thermique.

Les alliages sans cuivre ont une résistance à la traction légèrement plus forte de celle des alliages de la série 6XXX. D'autre part, ils sont beaucoup moins sensibles à la trempe et il faut refroidir à l'air pour une épaisseur de paroi beaucoup plus grande. Les alliages contenant le cuivre atteignent la plus haute résistance de tous les alliages d'aluminium, excédant l'acier de construction normal. L'expulsion est très pauvre et les alliages ne sont pas soudables au dessous des conditions normales. La figure II.3 montre l'utilisation des alliages de la série 6000 dans les câbles électriques.



**Figure II.3** : câble électrique en aluminium (série 6000).

La série 7XXX contient les matériaux de haute résistance semblables au l'Al-Cu-(Mg), mais avec le zinc au lieu du cuivre comme élément d'alliage principal. Cependant, le cuivre est ajouté en petite quantité. La haute résistance est due à la précipitation des précipités  $MgZn_2$ .

On a les groupes suivant : groupe (1XXX) l'aluminium pur, le groupe d'Al-Mn (3XXX), le groupe d'Al-Si (4XXX) et le groupe d'Al-Mg (5XXX). Ces alliages sont la plupart du temps employés pour les produits plats comme feuille mince, lame et clinquants.

Les alliages à durcissement structural (séries (2XXX) l'Al-Cu-(Mg), (6XXX) Al-(Cu)-Mg-Si et (7XXX) Al-(Cu)-Mg-Zn) peuvent réaliser une plus haute résistance par traitement

thermique et donc ils contiennent un ou plusieurs éléments choisis pour obtenir cette plus haute résistance par précipitation pendant le vieillissement artificiel [39].

### **II-2-1- Alliages de la série 6XXX**

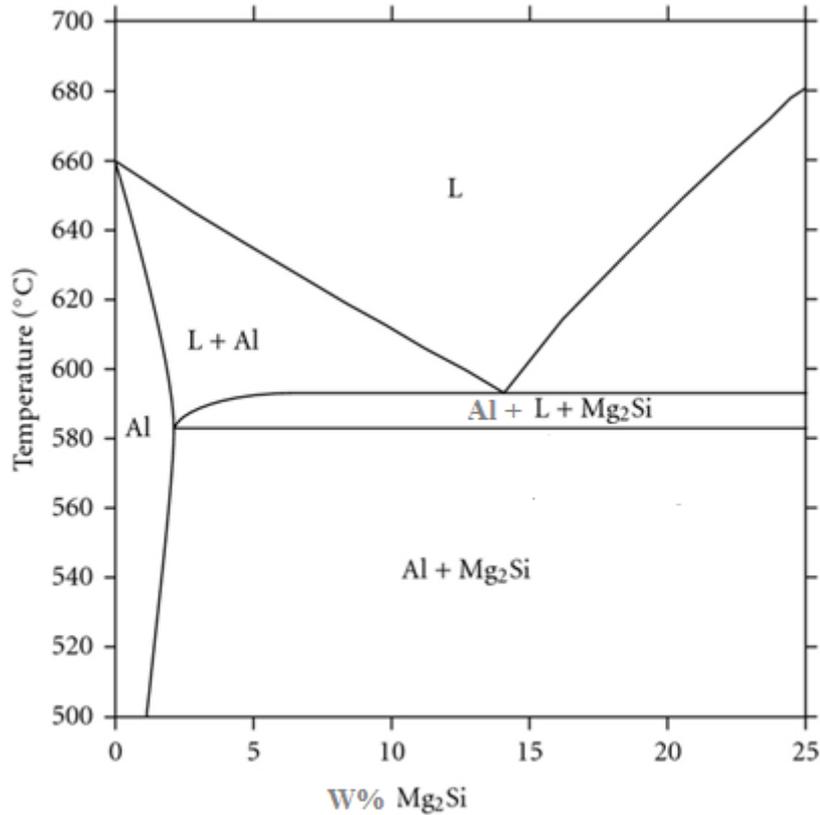
La série 6XXX contient des additions de magnésium et de silicium et parfois un peu de cuivre, de chrome ou de manganèse. Les alliages sont faits pour obtenir les plus grands niveaux de résistance par la précipitation de la phase  $Mg_2Si$ .

Les alliages Al-Mg-Si sont performants aux basses températures mais leurs propriétés mécaniques et électriques peuvent diminuer plus ou moins rapidement lorsque la température atteint des valeurs de l'ordre de 150 à 200°C du fait de l'évolution de la microstructure [41].

### **II-2-2- Système ternaire Al-Si-Mg**

Le système ternaire Aluminium-Silicium-Magnésium est à la base de plusieurs alliages sensibles aux traitements thermiques. Le diagramme de phase obtenu à l'équilibre peut être relativement simplifié si on le considère comme étant binaire c'est-à-dire: aluminium et  $Mg_2Si$  pour une proportion de magnésium - silicium qui voisine 1,73 pour 1 (toujours en pourcentage poids).

La température de cet eutectique appelé pseudobinaire est de 595 °C. La composition du liquide eutectique est de 8,15 % poids Mg et de 4,75 % poids Si en équilibre, avec une solution solide d'aluminium contenant 1,13 % poids Mg et 0,67 % poids Si (pour un total d'environ 1,85 % poids  $Mg_2Si$ ). La figure II.4 représente le système binaire aluminium et  $Mg_2Si$ .



**Figure II.4 :** Partie du diagramme d'équilibre Aluminium-Mg<sub>2</sub>Si, coupe pseudobinaire [42].

La division du système selon cette ligne permet de constater que l'extrémité riche en aluminium du diagramme de phase peut être considérée comme deux systèmes eutectiques tertiaires: Al-Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>-Mg<sub>2</sub>Si à une température de 450°C et Al-Si-Mg<sub>2</sub>Si à 555 °C. La solubilité à l'état solide de la phase Mg<sub>2</sub>Si dans l'aluminium diminue avec l'excès de silicium et encore plus avec l'excès de magnésium. Les réactions de précipitation que l'on retrouve dans ce système se traduisent comme suit dans des conditions de solidification normales :

solution solide sursaturée => bâtonnets semi-cohérents β'' parallèles à {001}<sub>Al</sub> => aiguilles semi-cohérentes β' parallèles à {001}<sub>Al</sub> => plaquettes semi-cohérentes β parallèles à {001}<sub>Al</sub> => β Mg<sub>2</sub>Si non cohérent.

### II-2-3 Alliages du type A-GS

Ces alliages ont une teneur en magnésium (0.35-1%) supérieure à celle du silicium (0.25-0.8%). Il n'y a donc pratiquement pas d'excès de silicium par rapport à  $Mg_2Si$ .

Les alliages représentatifs sont l'alliage 6060 qui peut être filé à de très grandes vitesses ( $140 \text{ m.min}^{-1}$ ) et l'alliage 6061 qui a de meilleures propriétés mécaniques (additions de Cu et Cr) et la meilleure résistance à la corrosion des alliages trempant.

Une série d'alliages de cette famille est utilisée pour le transport de l'énergie électrique. C'est principalement la nuance A-GS/L76, avec 0.55-0.80 Mg, 0.45-0.65 Si,  $Fe \leq 0.3$  et les autres impuretés limitées au maximum, qui est utilisée.

### II-2-4- Alliages du type A-SG

Dans ces alliages, il y a une teneur en silicium supérieure à celle en magnésium, et le niveau de résistance mécanique est atteint grâce à  $Mg_2Si$  et à Si. Des additions de chrome, de manganèse peuvent améliorer la résistance à la rupture fragile. Les principaux alliages normalisés sont l'alliage 6005 A (A-SG 0.5), 6081 (A-SGM 0.3) ou 6082 (A-SGM 0.7).

### II-3- Désignation des états métallurgiques

L'état métallurgique d'un alliage, en lien avec ses propriétés mécaniques, résultant de l'application d'un traitement thermique, est représenté par une désignation standard, décrite pour les alliages corroyés dans la norme NF EN 515 [43].

Un traitement thermique est désigné par les lettres suivantes :

F : Tel que fabriqué à chaud

O : Recuit ou recristallisé

H : Ecroui par déformation à froid

T : Traité thermiquement

Les états F et O n'ont pas de subdivision. Les états H et T sont définis de façon plus précise par des chiffres complémentaires.

*Subdivision de l'état H:*

- Le premier chiffre derrière le symbole H indique le mode d'obtention de la dureté:

H1 par écrouissage

H2 par écrouissage suivi d'un recuit de restauration

H3 par écrouissage suivi d'une stabilisation.

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

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

*Subdivision de l'état T:*

- Le premier chiffre derrière le symbole T précise le type de traitement thermique appliqué:

T1 : Pas de mise en solution, maturation

T2, T6 : Mise en solution, trempe, revenu

T3 : Mise en solution, trempe, écrouissage, maturation

T4 : Mise en solution, trempe, maturation

T5 : Pas de mise en solution, revenu

T7 : Mise en solution, trempe, sur revenu

T8 : Mise en solution, trempe, écrouissage, revenu

T9 : Mise en solution, trempe, revenu, écrouissage [41].

- Parfois, on rencontre derrière ces symboles des chiffres de complément supplémentaires. Ils précisent des variantes ou des combinaisons des traitements avec une opération à froid (p. ex. T41, T61, T651) [42].

**II-4- Vieillessement thermique**

Le terme vieillissement désigne l'évolution (généralement défavorable) des propriétés d'un matériau au cours du temps par interaction en volume avec un facteur physique environnant. Bien que la distinction soit parfois difficile, le terme de corrosion désigne plus

spécifiquement une dégradation et/ ou une perte de matière par réaction chimique du matériau avec son environnement, réaction qui se produit en surface de la pièce considérée. L'usure est une perte de matière d'origine mécanique, consécutive au mouvement relatif de deux surfaces solides en contact.

L'évolution des propriétés mécaniques d'un métal écroui soumis à une température supérieure ou égale à environ  $0.5 T_{\text{fusion}}$  par restauration ou recristallisation constitue un exemple typique de vieillissement thermique [43].

#### **II-4-1 Vieillissement naturel**

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

#### **II-4-2 Vieillissement artificiel**

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

#### **II-5- Traitements thermiques des alliages d'aluminium**

Les traitements thermiques ont pour but d'améliorer ou détériorer les propriétés mécaniques d'un matériau.

Après une trempe les alliages d'aluminium (alliage de durcissement structural) ont la capacité de durcir naturellement. Cette propriété leur est conférée par les éléments d'alliages solubles à l'état solide dans la matrice d'aluminium, et dont la solubilité décroît avec la température.

## **II-5-1-Les différentes étapes d'un traitement thermique**

### **II-5-1-1-Mise en solution**

La mise en solution tire avantage de la réaction du durcissement par précipitation tout en s'assurant d'avoir une solution solide soluble. L'objectif de ce traitement est d'amener dans la solution solide la quantité maximale de l'élément de durcissement soluble ou élément d'alliage (*e.g.* Cu, Mg, Si, Zn) dans la matrice. La procédure consiste à maintenir l'alliage à une température suffisamment élevée et pour une période de temps assez longue dans le but d'obtenir une solution solide homogène. Le tout permettant de bénéficier de la réaction du durcissement par précipitation [30]. Les domaines des températures de mise en solution s'étendent le plus souvent de 450°C à 500°C pour l'aluminium et de 450°C à 590 °C pour les alliages d'aluminium[44].

### **II-5-1-2-Trempe**

Malgré sa très courte durée, la trempe est l'une des opérations les plus cruciales effectuées lors d'un traitement thermique. Elle peut être faite à l'eau, à l'air, à l'huile ou dans des métaux en fusion à différents intervalles. Son but est tout d'abord de supprimer la formation de la phase à l'équilibre  $Mg_2Si$  pendant le refroidissement et de préserver la solution soluble solide formée lors de la mise en solution, par un refroidissement rapide ( $\sim 260$  °C/s) à basse température, habituellement près de la température de la pièce [30].

La trempe consiste en un refroidissement suffisamment rapide de cette solution solide pour que les précipités intermétalliques stables n'aient pas le temps d'être formés. L'état

résultant est métastable : c'est une solution solide sursaturée en éléments d'alliages, et également en lacunes.

### **II-5-1-3-Maturation**

Durant une période de maturation à température ambiante (ou vieillissement naturel), cette solution solide se décompose pour former les zones GP. Cette étape dure généralement plusieurs jours, et conduit à une augmentation notable de la dureté de l'alliage. Les lacunes apparues au moment de la trempe favorisent la cinétique d'apparition des zones GP.

### **II-5-1-4-Revenu**

Un traitement thermique ultérieur à température modérée (100°C, 200°C), dit traitement de revenu ou vieillissement artificiel, conduit à un maximum de durcissement par apparition de phases métastables ( $h_0$  dans le système Al-Zn-Mg) réparties de manière homogène dans les grains, de taille comprise typiquement entre 15 et 60 Å.

## **II-6- Phases formées**

Le traitement de durcissement structural a pour but l'augmentation des propriétés mécaniques de l'alliage par formation de précipités durcissants au cours de la trempe ou du revenu. Pour les nuances d'alliages d'aluminium de la série 6xxx, le durcissement est dû à l'apparition des phases  $\beta''$  et  $\beta'$ , composés métastables du précipité  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si [41].

La cinétique de précipitation a été étudiée par certains chercheurs dans un alliage commercial au chauffage depuis l'état brut de coulée, jusqu'à la température d'homogénéisation par différentes techniques de caractérisation [45-46].

Les analyses effectuées en mode isotherme [47,48] et anisotherme [49,50] ont permis de caractériser les séquences de transformations mises en jeu lors du chauffage avant homogénéisation, ainsi que l'incidence de la vitesse de chauffage sur la cinétique de transformation. Plusieurs études ont été faites sur les phénomènes de précipitation dans les

alliages Al-Mg-Si, en utilisant différentes méthodes expérimentales. La séquence générale de ces alliages est la suivante :

SSS  $\rightarrow$  GP  $\rightarrow$   $\beta''$   $\rightarrow$   $\beta'$   $\rightarrow$   $\beta$  ( $Mg_2Si$ ) [47,51].

Al sss  $\rightarrow$  clusters de Si et Mg  $\rightarrow$  Dissolution des clusters de Mg  $\rightarrow$  formations des co-clusters Mg/Si  $\rightarrow$  GP  $\rightarrow$   $\beta''$   $\rightarrow$   $\beta'$   $\rightarrow$   $\beta(Mg_2Si)$  [52, 53].

♦ (SSS) : solution solide sursaturée de la matrice  $\alpha$ -aluminium

♦ GP : zones Guiner Preston apparemment de formes sphériques avec des structures inconnues

♦  $\beta''$  : Précipités sous forme d'aiguilles allongés le long des directions  $\langle 100 \rangle_{Al}$  ayant des structures monocliniques, où différentes valeurs de paramètres de réseau cristallin ont été rapportés [54-55]

♦  $\beta'$  : Précipités sous forme de bâtonnets allongés le long de la direction  $\langle 100 \rangle_{Al}$  ayant une structure cristalline hexagonale ( $a = 0.705$  nm et  $c = 0.405$  nm) [56].

♦  $\beta$  : Phase d'équilibre  $\beta$  ( $Mg_2Si$ ) sous forme de petites plaquettes sur les plans  $\{100\}$  de la matrice  $\alpha$ -aluminium et ayant une structure CFC du type  $CaF_2$  ( $a = 0.636$  nm) [57].

### II-6-1- Les intermétalliques au fer (IMF)

Le fer est présent dans les alliages d'aluminium 6xxx en tant qu'impureté. Sa limite de solubilité dans une matrice d'aluminium est très faible (0,002 % à 20°C). La quasi-totalité du fer présent lors de l'élaboration du métal liquide se retrouve après solidification sous forme de précipités grossiers, appelés intermétalliques au fer :  $AlFe$ ,  $AlFeSi$  et  $Al(Mn,Cr,Fe)Si$  principalement. Lassance et Kuijpers [58-59] ont indiqué la présence de deux types d'intermétalliques au fer, de forme et de compositions différentes :

- Phases  $\beta$ , monoclinique, qui sont en forme de plaquette avec une longueur de 20  $\mu m$  et une épaisseur de 0,1-2  $\mu m$ . La stoechiométrie de cette phase est  $Al_5FeSi$ . Cette phase apparaît lors de la coulée.

• Phases  $\alpha$  cubiques qui ont une stoechiométrie  $Al_{12}(Fe_xMn_{1-x})_3Si$ . Trois types de phases  $\alpha$  sont identifiés dans cet alliage : (1) Les phases  $\alpha$  formées après la transformation  $\beta-\alpha$  ont une taille d'environ  $1\ \mu m$  et se présentent comme une chaîne de particules rondes situées à l'ancien emplacement des phases  $\beta$ ; (2) les phases  $\alpha$  formées pendant la coulée ont une forme ellipsoïdale avec une large variation de longueur et une épaisseur de l'ordre de  $5\ \mu m$ . Ces phases ont un rapport Fe/Mn élevé; (3) Les phases  $\alpha$  formées dans la matrice d'aluminium durant l'homogénéisation sont uniformément réparties avec une taille moyenne d'environ 50-200 nm. La stoechiométrie pourrait être  $Al_{12}Mn_3Si$ . Ces phases présentent un rapport Fe/Mn faible. Du fait de leur faible teneur en fer, ces phases sont parfois classées dans la catégorie des dispersoïdes au Mn. Tout comme les précipités  $Mg_2Si$  grossiers de coulée, les précipités grossiers d'intermétalliques au fer peuvent avoir un impact néfaste sur la ductilité et la ténacité de l'alliage [60].

#### II-6-2- Amas de solutés et /ou zones G P

Les zones de « Guinier-Preston » dits zones GP correspondent à une mise en ordre d'atomes Mg et Si du fait de la sursaturation en éléments d'alliage. Ces zones cohérentes avec la matrice constituent des sites de germination des précipités  $\beta''$  [60].

Il est bien établi désormais que la formation des zones GP dans les alliages d'Aluminium est étroitement reliée à la présence d'une sursaturation de lacunes due à la trempe.

Les lacunes en sursaturation forment des complexes avec les atomes de soluté. Ces complexes se dissolvent à l'interface du précipité en raison d'une énergie d'interaction plus faible entre les lacunes et les solutés dans la zone GP. Ainsi les lacunes seules se trouvent elles en sursaturation autour de la zone GP et rediffusent dans la matrice, pour se recombinaison avec d'autres solutés [7].

Le magnésium et le silicium sont présents au sein de la solution solide sursaturée.

Ils se combinent en amas de solutés riches en Mg et Si. Ces fluctuations de composition, sans interface définie, auraient un diamètre compris entre 1 et 5nm. Leur étude est délicate du fait de leur petite taille [61].

L'observation en MET conventionnelle d'objets de cette taille est rendue presque impossible par les valeurs très proches des facteurs de diffusion électroniques de l'aluminium, du magnésium et du silicium.

Ces clusters contiennent en majorité des atomes d'aluminium. Ils représentent une zone limitée spatialement dans laquelle la concentration en solutés est supérieure (la concentration moyenne de l'alliage) [62].

D'autres travaux [63, 64, 65] montrèrent que les amas d'atomes sont toujours situés aux nœuds du réseau de la matrice  $\alpha$ -aluminium et sont constitués de petites portions de plans cristallographiques du réseau d'aluminium enrichis en atomes de soluté. Ces amas d'atomes sont plus ou moins sphériques [27, 67, 68] ou aciculaire [69] et contiennent en majorité des atomes d'aluminium en plus des atomes de Mg et/ou Si et qui orientées selon les directions [100]Al, sont d'abord désordonnées puis organisées en alternance de couches d'atomes de silicium entourés de deux couches d'atomes de magnésium. Selon Cayron [70, 71] l'amas homo-atomique est l'amas enrichi en un seul type de soluté en plus des atomes de solvants, et non pas d'objets contenant 100% du soluté en question.

Edwards et *al.* [72] ont détecté à la fois des amas de Mg, des amas de Si et des hétéroamas contenant du Mg et du Si après l'apparition d'un large pic dans des diagrammes de (DSC). D'autres chercheurs [73, 74], affirment que leurs profils de concentration ne laissent apparaître que des homo-amas de Mg dans l'état brut de trempe. Ils suggèrent qu'une maturation à température ambiante et/ou un prévenu à température inférieure à 100°C verraient la formation d'amas de Si, puis de coamas Mg-Si. Les deux équipes sont cependant

d'accord pour affirmer que les co-amas formés pendant le prérevenu servent très probablement de sites de germination préférentielle très finement répartis pour la phase  $\beta''$ .

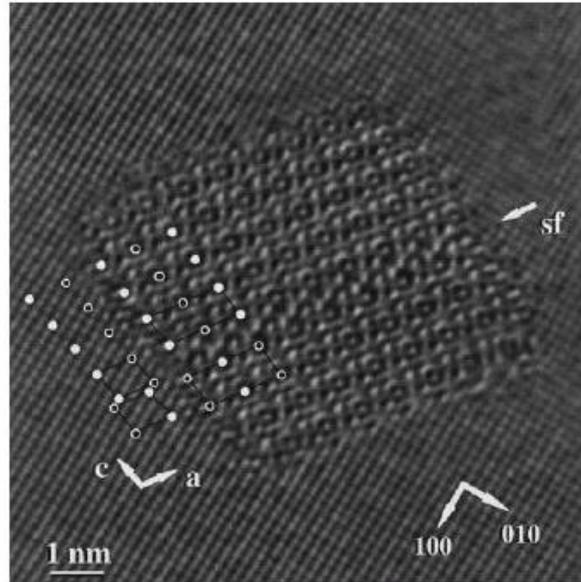
Vaumousse et *al.* [75] affirment qu'un alliage brut, de la série 6000, trempée contient déjà des amas de solutés, mais ne précisent pas s'il s'agit d'homo- ou d'hétéroamas. Leur méthode incluant le choix d'un nombre d'atomes minimal pour la définition d'un amas, l'efficacité de détection d'un amas paraît cependant limitée.

### II-6-3- Phase durcissante $\beta''$

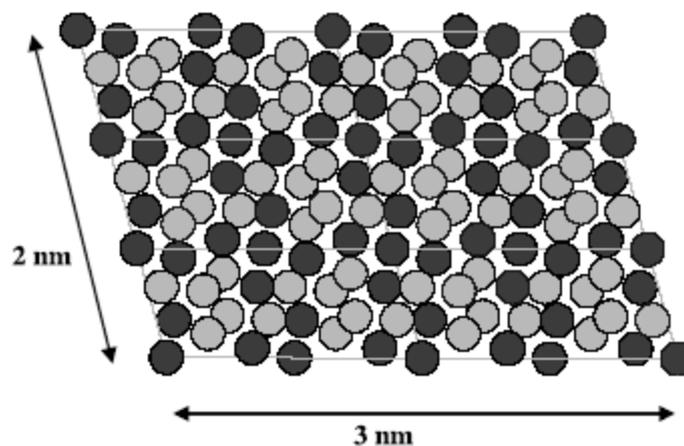
La poursuite du réarrangement des solutés lors d'un vieillissement thermique transforment les zones GP en précipités  $\beta''$ , sous forme d'aiguilles, mesurant entre 1 à 5 nm de diamètre et entre 10 à 50 nm de longueur [62].

La phase métastable cohérente avec la matrice  $\alpha$ -aluminium est appelée  $\beta''$ . Elle conserve une morphologie similaire à celle des amas de soluté (zones GP) [60], en se formant ainsi en aiguilles au dépens de précurseurs qui sont des amas contenant autant de Mg que de Si, s'étendant le long des directions  $\langle 100 \rangle_{Al}$ . En effet, il y a longtemps que cette phase a été considérée dans la littérature comme zone GP-II et ce en se basant sur un cliché de diffraction électronique qui montre des traînées diffuses perpendiculaires aux directions [001] du réseau réciproque de la matrice  $\alpha$ -aluminium. Ces traînées étaient interprétés de la même façon que pour les zones GP des Al-Cu comme étant la trace de zones isostructurales relativement fines [56]. La dénomination par  $\beta''$  et sa structure ont été initialement présentées par Wang [55], suite à une étude de cette phase par rayon X d'un alliage Al-Mg-Si. L'auteur a déterminé que la structure de la phase  $\beta''$  est du type monoclinique, avec  $a = b = 0.616$  nm,  $c = 0.71$  nm et  $\beta = 82^\circ$ . Cette phase cohérente est responsable de la microstructure correspondante au pic de dureté dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) à faible teneur en cuivre [61, 63, 60].

L'utilisation du microscope à transmission à haute résolution (HRTEM) a apporté des images montrant les colonnes atomiques au cœur des précipités (Figure II.5) et la construction par le modèle Anderson *et al.* [72] (Figure II.6).



**Figure II. 5 :** Micrographie de la phase  $\beta''$  obtenue par microscope électronique à transmission à haute résolution, la direction du faisceau électronique est parallèle à  $[001]_{Al}$  [61].



**Figure II. 6 :** Colonnes des atomes de la phase  $\beta''$  construit selon le modèle Cayron [69].

- Aluminium
- Magnésium

Les structures proposées pour la phase  $\beta''$  sont:

- Monoclinique (P2/m)  $a = 0,770$  nm,  $b = 0,670$ ,  $c = 0,203$  nm,  $\gamma = 75^\circ$  [66].
- Monoclinique bc,  $a = 1.534$  nm,  $b = 0.405$  nm,  $c = 0.689$  nm,  $\beta = 106^\circ$  [53].

- Monoclinique  $a = 0.30 \text{ nm}$ ,  $b = 0.40 \text{ nm}$ ,  $c = 0.33 \text{ nm}$ ,  $\beta = 71^\circ$  [60].
- Monoclinique  $C2/m$   $a = 1.516 \text{ nm}$ ,  $b = 0.405 \text{ nm}$ ,  $c = 0.674 \text{ nm}$ ,  $\beta = 105.3^\circ$  [65].

La composition des précipités  $\beta''$  diffère de celles des précipités  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si. Ces particules présentent un excès de Si conduisant à la formule stoechiométrique Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub> [72].

Des travaux plus récents ont proposé une formule stoechiométrique différente, à savoir Al<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> [21].

Andersen *et al.* [72] ont publié une étude résolvant entièrement la structure de  $\beta''$ , une cellule élémentaire contenant deux fois le motif Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub> pour une structure  $C2/m$ , à base C centrée, et de paramètres de maille  $a = 1,516 \text{ nm}$  —  $b = 0,405 \text{ nm}$  —  $c = 0,674 \text{ nm}$  —  $\beta = 105,3^\circ$ .

L'exclusion des atomes d'aluminium est que la distance interatomique calculée dans la structure difficilement acceptable pour des atomes d'aluminium. D'autres auteurs [61- 76] ont affirmé qu'une certaine quantité d'aluminium était probablement présente dans les précipités aux premiers stades de développement, en substitution des atomes de Mg. Donc le rapport  $Si/Mg$  devient inférieur à la valeur théorique ( $Si : Mg = 6 : 5$ ), mais ce rapport tendrait vers la dernière valeur au cours du revenu. Ces rapports sont compris entre 1 et 1,7 alors, le résultat des études de ces précipités en sonde atomique ont montré que le rapport  $Si/Mg$  des précipités est inférieur à 2 et qui est le rapport stoechiométrique correspondant à la phase stable Mg<sub>2</sub>Si [77].

Tandis que Matsuda *et al.* [78] ont trouvé ce rapport égale à 0,17, ce dernier semble et dépendre fortement de la composition nominale de l'alliage. Il est de l'ordre de 1,7 pour des alliages Al-Mg<sub>2</sub>Si et autour de 1 dans des alliages en excès de Si.

Les dimensions des précipités observés sont peut être responsables aux écarts à la stoechiométrie. En effet, la microstructure correspondante au pic de dureté montre des précipités dont leurs taille sont de l'ordre de 2 nm [54, 73].

**II-6-4-Phase  $\beta'$** 

Cette phase intermédiaire, ayant un rapport  $Si/Mg$  plus faible que celui de la phase d'équilibre. Les rapports  $Si/Mg$  trouvés dans la littérature sont pratiquement identiques à celles mesurés de la phase  $\beta'$  (varie entre 1 et 1,7 dépendant de la composition de l'alliage). Cette phase précipite sous forme de bâtonnets mesurant entre 5 et 15 nm de diamètre. La structure de cette dernière a été bien déterminée par diffraction électronique [53]. Elle s'agit d'une maille hexagonale de paramètres :

$a = 0,705$  nm,  $c = 0,405$  nm, rapport  $Si/Mg$  : 1.73 [53]

$a = b = 0,407$  nm,  $c = 0,405$  nm, rapport  $Si/Mg$  : 1.54 [53]

Les aiguilles  $\beta''$ , les bâtonnets  $\beta'$  sont semi cohérents avec la matrice  $\alpha$ -aluminium le long des grands axes. Anderson et *al.* [72], proposent la stoechiométrie suivante Mg :18, Si :10. D'autres travaux [74,79] en utilisant le MET à haute résolution ont montré que cette phase pouvait coexister avec  $\beta''$  dans un même précipité.

**II-6-5- Phase d'équilibre  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si**

La phase  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si précipite sous forme de bâtonnets dans le cas d'un refroidissement lent ou bien sous forme de plaquettes dans le cas d'un sur revenu. Ces précipités appartiennent au système cubique de paramètre de maille  $a$  de l'ordre de 0,635-0,640 nm [61]. Ces particules sont de composition massique suivante : 63,2% Mg et 36,8% Si.

La nucléation de cette phase se fait après dissolution de la phase intermédiaire  $\beta'$  et ne correspond pas à la transformation de cette dernière. Ceci peut être argumenté par le fait que ces deux phases ont des structures cristallographiques entièrement différentes [75]. Elle précipite sous forme de plaquettes d'épaisseurs proche d'une dizaine de nm et de quelques centaines de nm de côté. Cette phase est incohérente avec la matrice  $\alpha$ -aluminium, mais conserve toutefois les relations d'orientations :  $(001) \beta \parallel (001) Al$  et  $[110] \beta \parallel [100] Al$ , [61].

Cayron [69] rapportent les diverses phases de précipités et les transitions de phases qui se produisent pendant la séquence de précipitation des alliages Al-Mg-Si-(Cu).

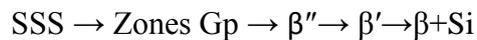
Les structures sont schématisées sur une grille cartésienne conformément aux rapports d'orientation en vigueur. La normale au plan des réseaux cristallin est cohérente avec le réseau de la matrice  $\alpha$ -aluminium ( $a = 4.05 \text{ \AA}$ ). Des hexagones renfermant des atomes Mg peuvent être distingués presque dans toutes les structures. Chaque hexagone renferme un parallélogramme constitué de quatre atomes.

### II-7-Les techniques de caractérisations de l'alliage Al- Mg- Si :

On note que cet alliage a été étudié par plusieurs techniques de caractérisations. Parmi ces techniques :

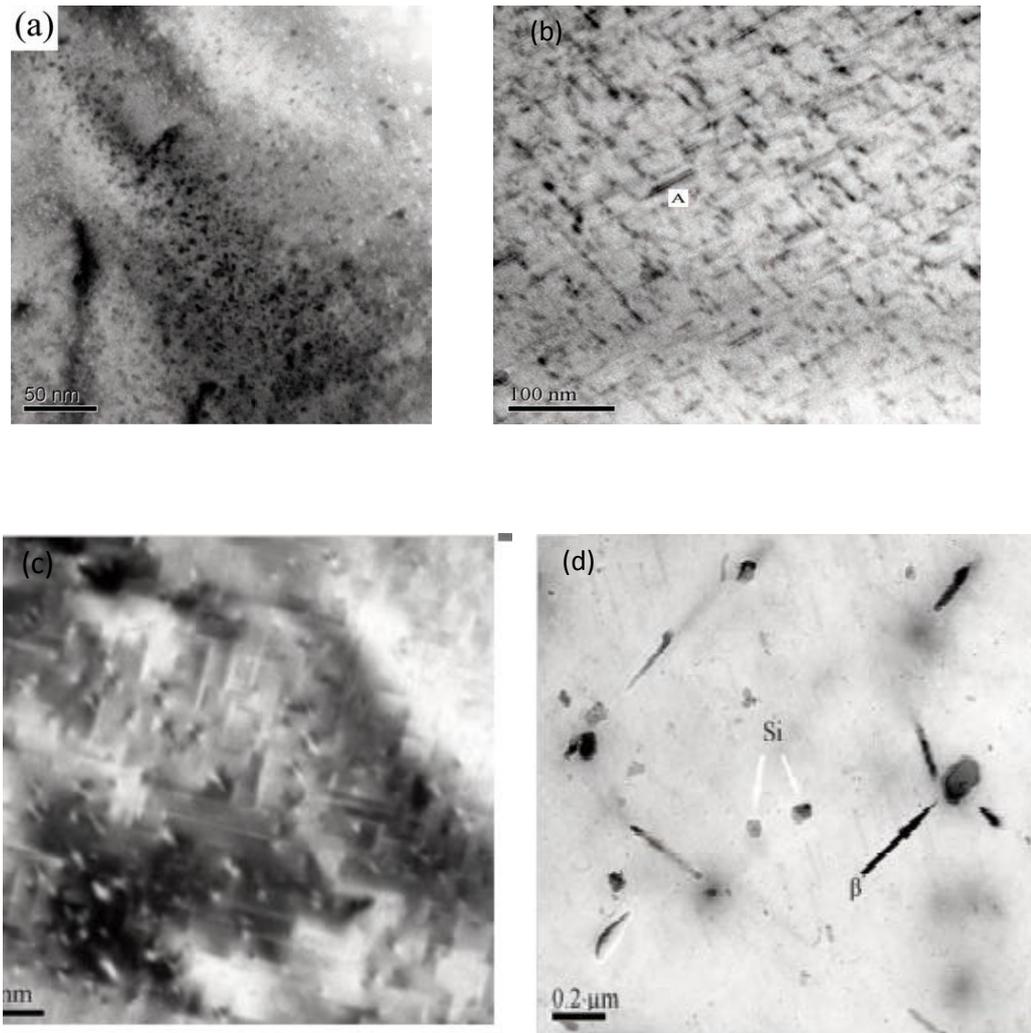
- **Microscopie électronique à transmission :**

X. Fang et al [80] ont montré en utilisant le MET que la séquence de précipitation dans l'alliage AL-Mg-Si est la suivante :



Les figures II. 7. a et b montrent la formation du précipité dans l'alliage vieilli à 180°C pendant 5 min sous forme sphérique suivant la direction  $\langle 001 \rangle$ , ces précipités sont les zones GP dues à la ségrégation d'atomes de Mg et de Si.

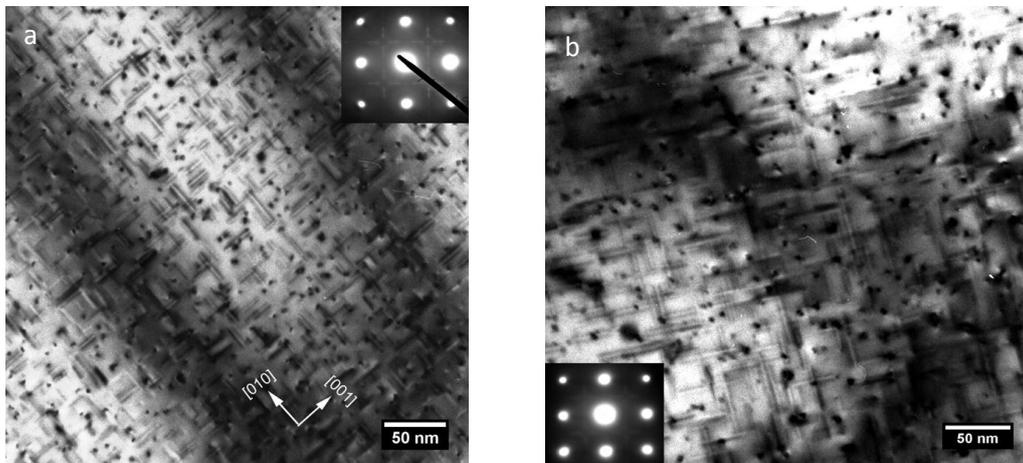
Les figures II.7. c, d et e montrent la formation de la phase  $\beta''$  sous forme des aiguilles après 1h de vieillissement, la  $\beta''$  sous forme bâtonnet entre 1h et 5h de vieillissement, la phase  $\beta$  stable et Si après de 30 h de vieillissement.



**Figure II.7 :** Microstructures obtenues par MET de Al-Mg-Si homogénéisé et trempé puis vieilli à 180°C pendant a) 5 min, b) 1 h c) entre 5 et 10h et d) 30h [80].

J. Banhart et al [81] ont montré l'effet négatif de vieillissement naturel sur le vieillissement en utilisant le MET. La figure II.8 montre les images de microscopie électronique à transmission de l'alliage Al-Mg-Si homogénéisé et trempé puis vieilli à 180°C pendant 540 min. La différence entre (a) et (b) est que, dans (b) l'alliage a été vieilli naturellement pendant une semaine avant d'un vieillissement artificiel. Dans les deux cas, le précipité  $\beta''$  peut être vu dans trois différentes orientations. Une analyse quantitative plus détaillée consiste à mesurer la longueur et la densité des précipités. De toute évidence, le

vieillissement naturel de l'alliage avant un vieillissement artificiel conduit à une faible densité.



**Figure II.8 :** Microstructures obtenues par le MET de Al-Mg-Si homogénéisé et trempé puis a) vieilli à 180°C pendant 540 min et b) vieilli naturellement une semaine puis vieilli artificiellement à 180°C pendant 540 min [81].

- **Analyse par la calorimétrie différentielle (DSC) :**

G.A. Edwards *et al.* [82] ont montré, en utilisant une analyse calorimétrique différentielle (DSC), la formation d'autres précipités au cours du durcissement structural d'un alliage d'aluminium AA 6061, de composition massique 0,80 Mg - 0,79 Si - 0,22 Fe - 0,18 Cu - 0,01 Ti. Ces auteurs ont effectivement montré la présence de précipités de type B au sein de la matrice. Ils proposent ainsi une séquence de précipitation plus complète :

Solution solide initiale → clusters de Si et de Mg → dissolution des clusters de Mg → formations de clusters Mg/Si → précipités  $\beta''$  → précipités  $\beta'$  et  $B'$  → précipités  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si

La structure cristallographique des précipités  $B'$  est hexagonale de paramètre  $a = 10,5$  Å avec un paramètre  $c$  non déterminé [82]. Ces observations sont à mettre en relation avec les travaux antérieurs de S. D. Dumolt *et al.* [83] qui décrivent les précipités  $B'$  comme hexagonaux de paramètres  $a = 10,4$  Å et  $c = 4,05$  Å. K. Matsuda *et al.* [86] ont confirmé la présence des précipités de type B dans un alliage de composition massique Al-1,0 Mg<sub>2</sub>Si-0,4 Si, obtenu par addition de Si en excès. Ce matériau a été soumis à un traitement de

vieillissement artificiel à 523 K. Dans ces travaux, des précipités de type A et C ont été également observés, en plus des précipités de type B. La composition du précipité de type C n'a pas été précisée par les auteurs. Les précipités de type A et B contiennent les trois éléments Al-Mg-Si dans les proportions suivantes :

- type A  $\rightarrow$  Al : Mg : Si = 4 : 1 : 5

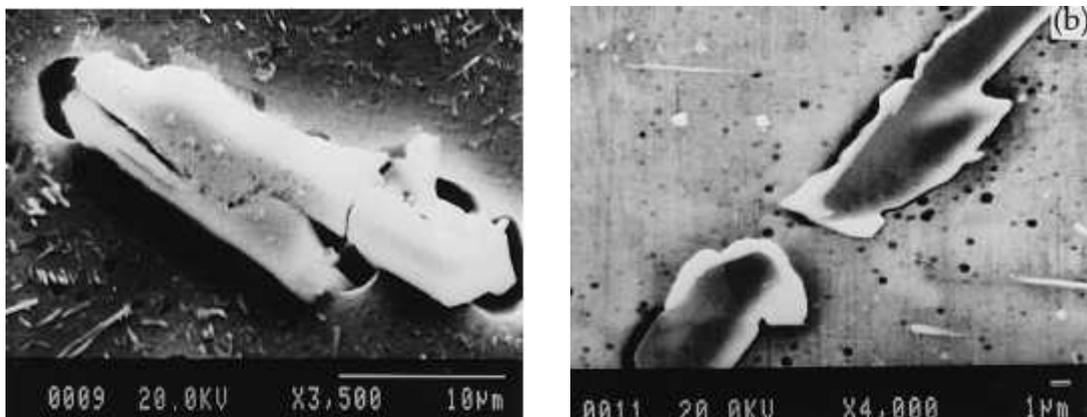
- type B  $\rightarrow$  Al : Mg : Si = 4 : 2 : 5

- **Microscopie électronique à balayage :**

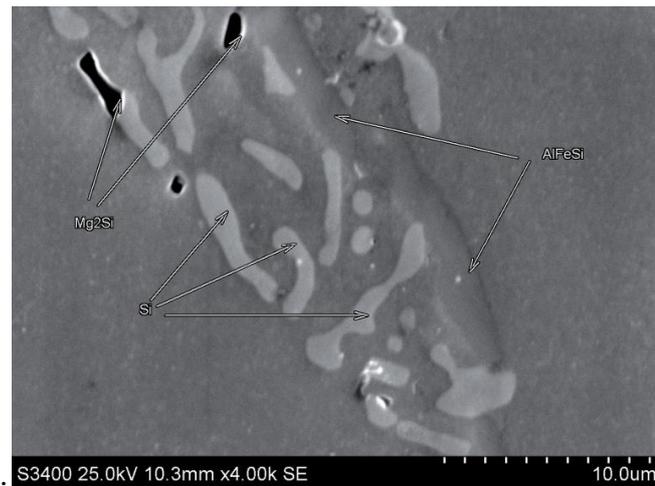
En utilisant le MEB, plusieurs chercheurs ont montré la morphologie des précipités formés dans l'alliage Al-Mg-Si (Tableau II.2):

**Tableau II.1 :** Morphologie des phases formées dans l'alliage Al-Mg-Si.

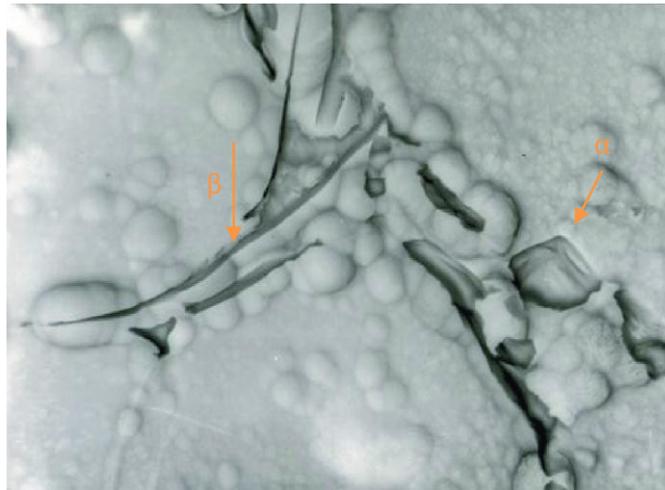
Phase	Alliage
Al-Fe-Si (Fig. II.9. a) Mg <sub>2</sub> Si (Fig. II.9. b) Si (Fig. II.9. b)	6061
$\alpha$ -Al + $\beta$ -AlFeSi + Mg <sub>2</sub> Si + Si (Fig. II.10) $\alpha$ -Al et $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi (Fig.II.11) $\beta$ -Al <sub>5</sub> FeSi « Chinese script» (Fig. II.12)	6081



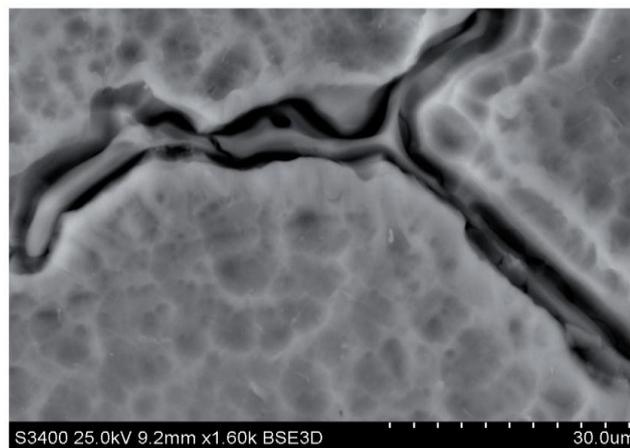
**Figure II.9 :** Morphologie de (a) Al-Fe-Si et (b) Mg<sub>2</sub>Si et Si [85].



**Figure 10:** Morphologie des phases  $\alpha$ -Al +  $\beta$ -AlFeSi +  $Mg_2Si$  + Si [18].

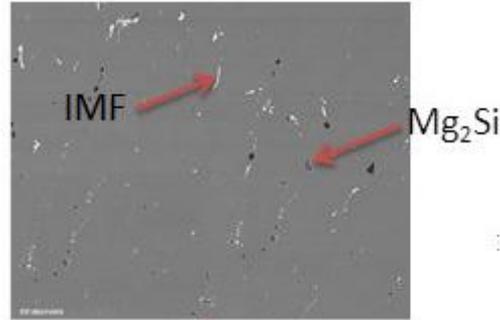


**Figure II.11 :** Morphologie de la phase  $\alpha$ -Al et  $\beta$ - $Al_5FeSi$  [18].



**Figure II.12:** Morphologie de la phase  $\beta$ - $Al_5FeSi$  « Chinese script » [18].

En utilisant le MEB, Shen [60] a confirmé la présence de deux types de précipités grossiers : des précipités  $Mg_2Si$  (taches noires) et des intermétalliques au fer (IMF) (taches blanches) dans l'alliage Al-Mg-Si (Figure II.13)



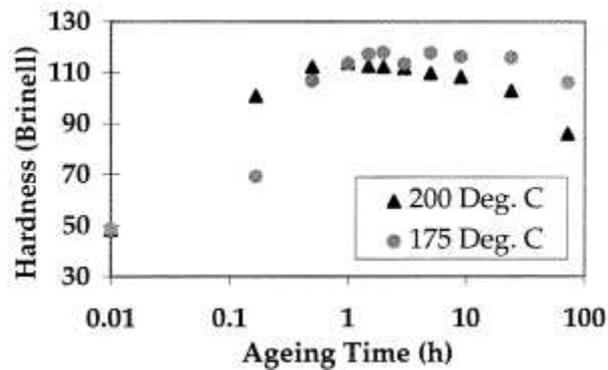
**Figure II.13** : Représentation des précipités grossiers observés au MEB [60].

- **La mesure de la microdureté :**

Plusieurs auteurs ont montré que les précipités les plus favorables au durcissement structural sont les composés cohérents  $\beta''$  [86, 85, 87]. En effet, le pic de dureté est obtenu lors de la précipitation de ces précipités. Les précipités formés après les phases  $\beta''$  ne s'avèrent pas être des agents durcissants aussi efficaces.

Les travaux de G.A Edwards *et al.* [82] ont porté sur l'influence de la durée des revenus sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages de la série 6xxx. Suite à une mise en solution à 530°C pendant 1,5 heure et une trempe à l'eau, des traitements de vieillissement artificiel ont été effectués à 175°C et à 200°C pendant différentes durées sur l'alliage AA 6061. Des mesures de dureté Brinell montrent que les propriétés mécaniques de cet alliage d'aluminium augmentent rapidement. Cependant, un phénomène de survieissement est visible après 1 heure de vieillissement à 200°C, entraînant une perte de la tenue mécanique. Ce pic de dureté est atteint pour 8 heures de vieillissement à 175°C (Figure II.14). Afin d'expliquer ce phénomène, différentes analyses ont été réalisées. Les observations réalisées au microscope électronique à transmission ont montré que le pic de dureté

correspondait à la précipitation des phases  $\beta''$  et que le sur-vieillissement était dû à la précipitation des composés  $B'$ .



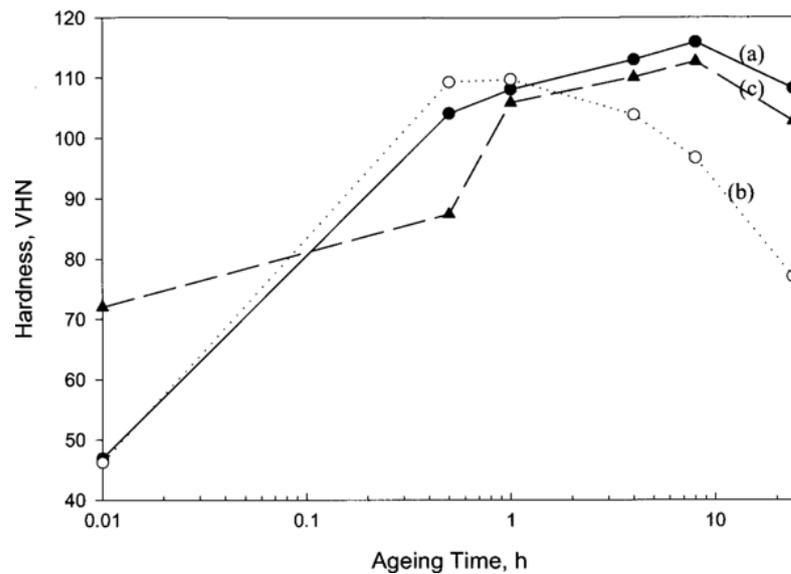
**Figure II.14** : Dureté Brinell de l'alliage AA 6061 pour différentes conditions de vieillissement [82].

A.K. Gupta et al. ont mis en évidence des résultats identiques pour un alliage Al-Mg-Si-Fe (système similaire à l'alliage AA 6101) auquel ils ont fait subir différents traitements thermiques [88]. Les courbes de la figure II.15 correspondent ainsi aux traitements suivants :

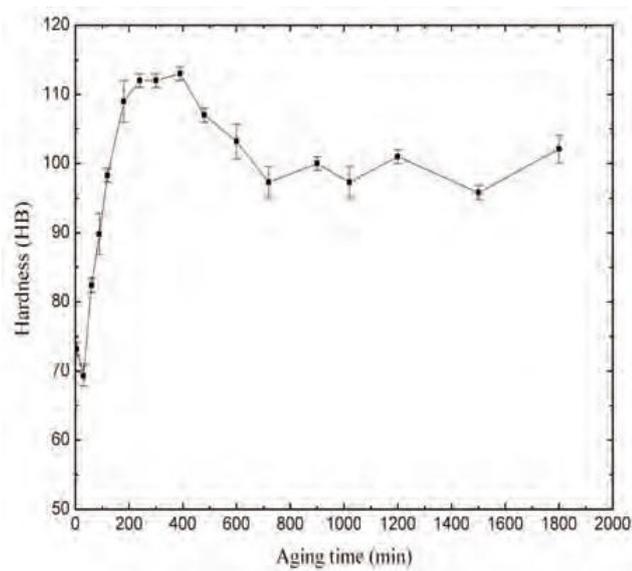
- a = mise en solution et vieillissement à 180°C
- b = mise en solution et vieillissement à 200°C
- c = état thermique T4 puis vieillissement à 180°C

On peut observer, pour cet alliage, que le phénomène de sur-vieillissement intervient pour des durées de traitement plus courtes à 200°C (durée comprise entre 0,5 heure et 1 heure) qu'à 180°C (9 heures).

X. Fang et al [80] ont trouvé que le temps de maintien nécessaire pour l'apparition de phase durcissante  $\beta''$  dans l'alliage Al-Mg %Wt. 0.89-Si %Wt. 0.75 vieilli à 175°C est de 4 à 6.5 h (Figure II.16).

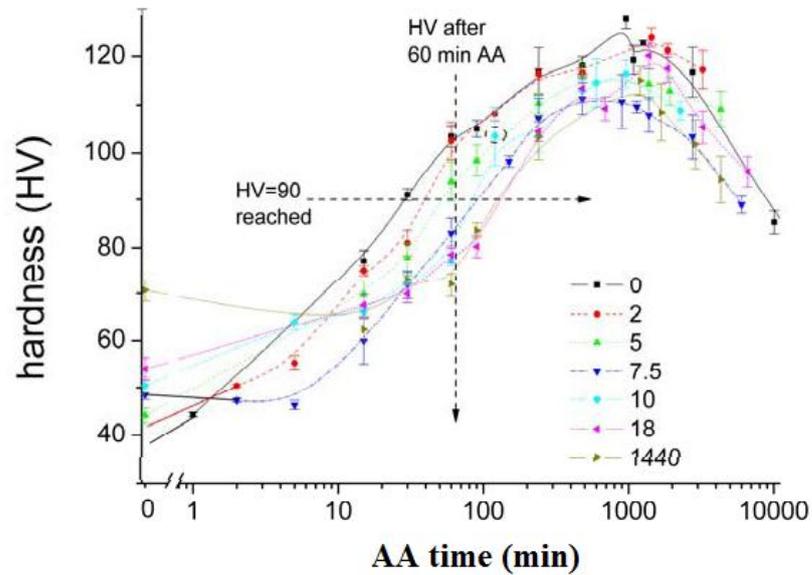


**Figure II.15** : Dureté Vickers de l'alliage Al - 0,4% Mg- 1,3% Si - 0,25% Fe pour différentes conditions de vieillissement [88].



**Figure II.16** : Dureté Vickers de l'alliage Al-0.89 %Wt. Mg - 0.75 %Wt. Si vieilli à 180°C [80].

J. Banhart et al [81] ont étudié l'effet de vieillissement naturel sur le vieillissement artificiel pour l'alliage Al-Mg-Si (Figure II.17), ils ont trouvé que le vieillissement naturel a un effet négatif sur le vieillissement artificiel, cet effet est dû à la formation des zones GP lors le vieillissement naturel.



**Figure II.17:** Dureté Vickers de l'alliage Al-0.89 %Wt. Mg- 0.75 %Wt. Si vieilli naturellement à différents temps de vieillissement puis vieilli à 180°C [80]

- **Diffraction des rayons X :**

En utilisant le diffractomètre, E. Georgatis [89] ont montré la formation de la phase  $\alpha$ -Al,  $\beta$ (Mg<sub>2</sub>Si) stable et Si de l'alliage Al-15% Mg<sub>2</sub>Si (Figure II.18). D'autre part, G. Maroka [18] ont analysé l'alliage 6061 par diffraction des rayons x et ont trouvé la formation de  $\alpha$  Al, des phases intermétalliques (Al<sub>5</sub>FeSi,  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(FeMn)<sub>3</sub>Si, Al<sub>9</sub>Mn<sub>3</sub>Si,  $\alpha$ -Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si) et la phase Mg<sub>2</sub>Si (Figure II.19). Li et al [90] ont analysé les alliages Al- 0.55% Mg- 0.7% Si (1) et Al- 0.57 % Mg-0.69 % Si (2) vieillis à 150°C pendant 120 et 240 h (Figure II.20). La figure montre que les intensités du précipité Si sont similaires pour les deux alliages mais le précipité peut difficilement être détectée par diffraction des rayons X du fait de leur faible fraction volumique et leur petite taille.

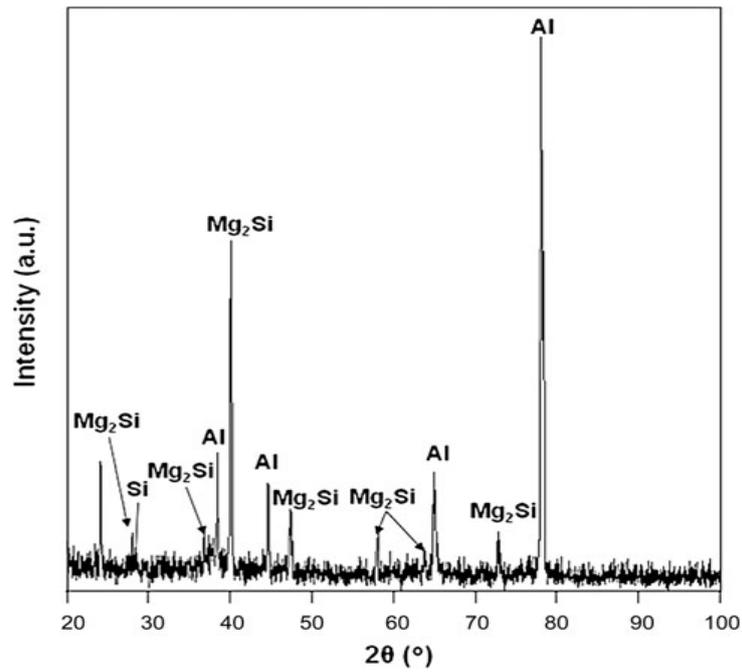


Figure II.18 : Spectres de diffraction de l'alliage Al-15% Mg<sub>2</sub>Si après coulée [89].

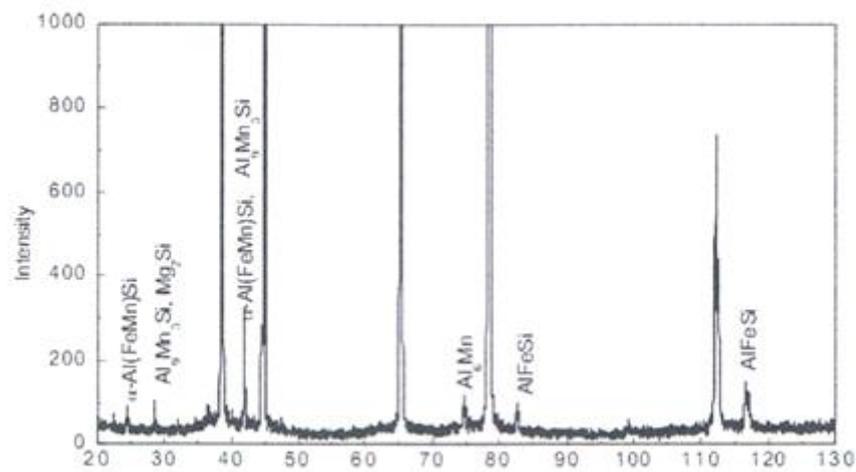
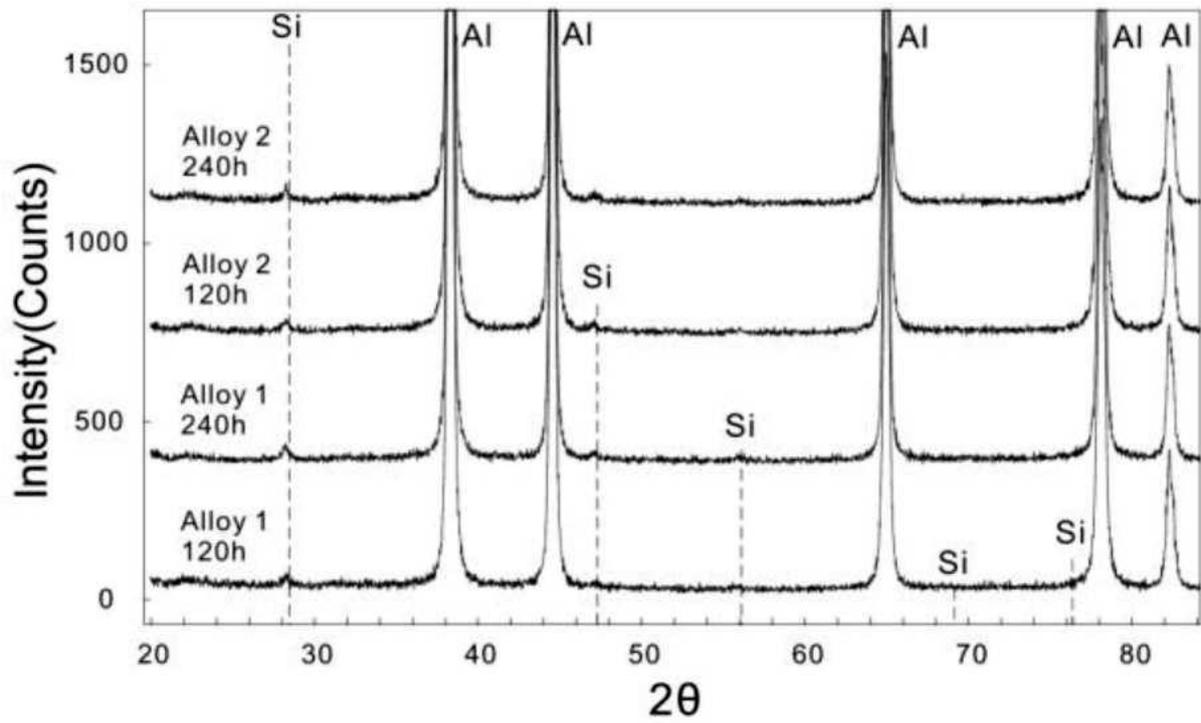


Figure II.19 : Spectres de diffraction de l'alliage 6061[18].



**Figure II.20** : Spectres de diffraction de l'alliage 1 et 2 vieilli à 150°C pendant 120 et 240 h respectivement [90].

### III-1- Choix du matériau

Pour réaliser cette étude nous avons opté pour l'alliage Al-Mg-Si (AGS) sous forme de fil machine (Fig. III.1) utilisé dans l'industrie de câble à l'entreprise (ENICAB) Biskra. Ce fil subira une série de tréfilage. La composition chimique de cet alliage est donnée dans le tableau III.1. On note que cet alliage n'est pas stable du point de vue mécanique lors de son vieillissement naturel, c'est pourquoi nous sommes intéressés à son étude.

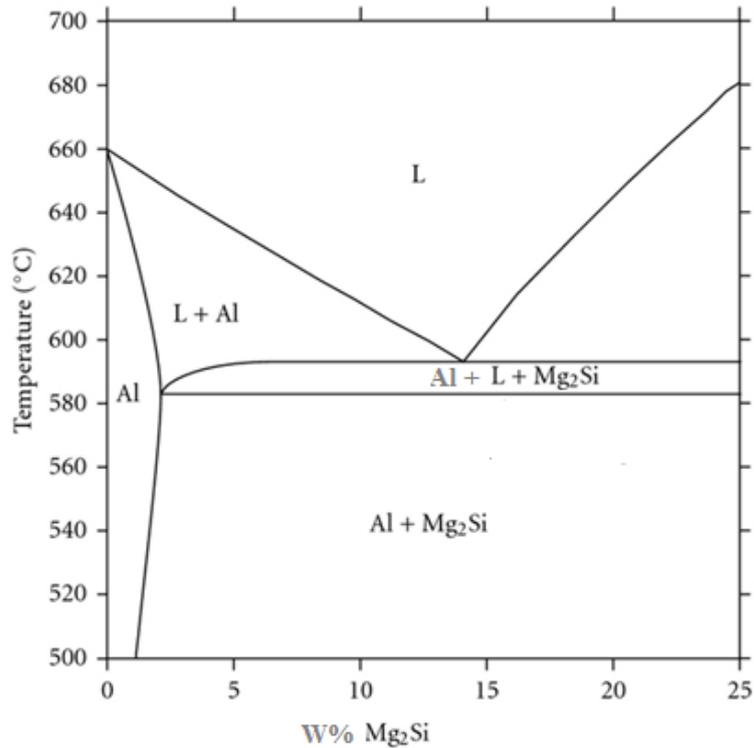


**Figure III.1** : Fil machine d'AGS

**Tableau III.1** : La composition chimique de l'alliage Al-Mg-Si.

Eléments	Al	Mg	Si	Cu	Fe
at %	98.45	0.653	0.595	0.014	0.215

Notre alliage a subi plusieurs traitements thermiques on note que les températures d'homogénéisation  $T_H$  et de vieillissement  $T_V$  sont choisies à partir du diagramme d'équilibre (Fig.III.2), où  $T_H = 550\text{ °C}$  et  $T_V = 150 - 200\text{ °C}$ .



**Figure III. 2** : Le diagramme d'équilibre Al-Mg<sub>2</sub>Si [35]

Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four tubulaire, type Thermolyne Tube Furnace 21100, dans un tube en quartz et sous vide.

Le tableau III.2 rassemble les traitements thermiques appliqués sur notre alliage :

**Tableau III.2** : Les traitements thermiques appliqués sur Al -0.693 % at. Mg-0.525 % at. Si.

Type de traitement	Température	Temps
Vieillessement artificiel	150,175 et 200°C	5',10',30',1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 20h, 24h, 48h, 120h et 240h.

Vieillissement naturel	Température ambiante	3 semaines, 8mois, 15mois.
Vieillissement naturel pendant 3 semaines suivi par un vieillissement artificiel	150,175 et 200°C.	5',10',30',1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 20h, 24h, 48h, 120h et 240h.
Vieillissement naturel pendant 8 mois suivi par un vieillissement artificiel	150,175 et 200°C.	5',10',30',1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 20h, 24h, 48h, 120h et 240h.
Vieillissement naturel pendant 8 mois suivi par un vieillissement artificiel	150,175 et 200°C.	5',10',30',1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 20h, 24h, 48h, 120h et 240h.

**III-2-Préparation des échantillons :**

Pour les observations au microscope optique et même électronique à balayage, les échantillons sont polis sur une polisseuse mécanique de type MECAPOL P 220 S avec papiers abrasifs de différentes granulométries du 80 au 1200, en suite sur tissus feutré avec addition du lubrifiant et de la patte diamantée. Après chaque polissage, les échantillons sont nettoyés à l'eau distillée, séchés, puis attaqués chimiquement par le réactif suivant: HF 58 % pendant 10 s.

**III-3-Méthodes expérimentales :**

La partie expérimentale est réalisée : au sein de Laboratoire des Matériaux Semi conducteur et Métalliques (LMSM) ; au laboratoire de Métallurgie et au laboratoire du RX et MEB de l'université Mohamed Kheider de Biskra.

**III-3-1-Analyse métallographique :****III-3-1-1- L'analyse micrographique(MO) :**

Nous avons utilisé le microscope optique pour suivre l'évolution de la microstructure des échantillons. Les observations métallographiques sont effectuées sur un microscope optique de marque Hund, contenant 4 objectifs x4, x16, x40, x 100 ; et équipé d'un appareil photo numérique. Cette technique nous permet d'observer les phases et de commenter leurs morphologies respectives.

**III-3-1-2- Analyse micro-dureté Vickers (Hv) :**

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

$$H = F/S$$

III.1

Nous avons utilisé un micro-duremètre Vickers de type HVS -1000 Z, équipé d'un oculaire pour permettre de positionner l'empreinte, qui est nécessaire pour déterminer HV à partir d'un double cliqué sur le bouton de HV de l'appareil, où bien à l'aide de la formule suivante :

$$H_v = 1854.4 P/d^2$$

III.2

Où :

P : charge appliquée.

d : longueur moyenne des diagonales de l'empreinte ( $\mu\text{m}$ ).

Les mesures de dureté ont été effectuées par la méthode de Vickers et sous une charge de 200 g. Chaque mesure correspond à une moyenne de 5 points et ce ci d'après la norme française AFNOR.

### **III-3-1-3-Analyse par diffraction des rayons X :**

La technique d'analyse par diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractogramme et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction.

La loi de Bragg définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda$ ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller ( $d_{hkl}$ ) et l'angle de diffraction ( $\theta$ ), l'entier naturel n représentant l'ordre de diffraction.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin (\theta) \quad \text{III.3}$$

L'ensemble des spectres de diffraction ont été réalisés sur un diffractomètre « PANalytical X'Pert PRO », lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Le traitement des spectres de DRX est effectué par le logiciel X'pert Highscore.

### **III-3-1-4- Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) :**

Le Microscope Electronique à Balayage employé pour ce travail est de type JEOL-JSM-6390 LV. Il a permis d'accéder à des échelles très différentes. Les observations réalisées par le MEB sont les plus précises qu'en microscope optique surtout pour les

grandissements assez élevées. On note que le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est équipé par un système(EDAX) qui a permet de faire une étude qualitative.

### **III-3-2- Analyse par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :**

Pour étudier le comportement des matériaux lorsqu'on les chauffe ou on les refroidit, on a utilisé l'analyse calorimétrique différentielle.

La DSC est utilisée pour une analyse rapide et quantitative d'une évolution microstructurale et peut déterminer les stades de précipitation et/ ou de recristallisation développées pour différents alliages. Les fractions volumiques de phases sont proportionnelles de changement d'enthalpie, ces dernières sont données par les mesures des aires de chaque pic.

La technique de DSC représente un moyen qualitatif et quantitatif rapide pour la caractérisation des précipités dans les alliages. Cette technique peut faciliter la compréhension de la thermodynamique et la cinétique de processus de précipitation. Elle permet de mesurer la différence de flux thermique entre l'échantillon et la référence en fonction de la température ou du temps au cours d'un cycle thermique programmé. Une différence de température est mesurée entre l'échantillon et la référence à l'aide de thermocouples. Cette technique permet de suivre l'évolution structurale des matériaux dans des conditions prédéfinies et sous atmosphère contrôlée. Lors d'une réaction exothermique (formation d'une phase) qui dégage de la chaleur, la courbe DSC enregistre un pic situé au dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase) qui absorbe de la chaleur, elle enregistre un pic au dessous de la ligne de base

Les mesures de calorimétrie ont été effectuées sur un appareil de type DSC Q 20 TA, qui permet de mesurer le flux de chaleur. Le cycle thermique appliqué consiste en un

chauffage de l'ambiante à 550 °C avec différentes vitesses de chauffage variant entre 10 °C/min et 40 °C/min.

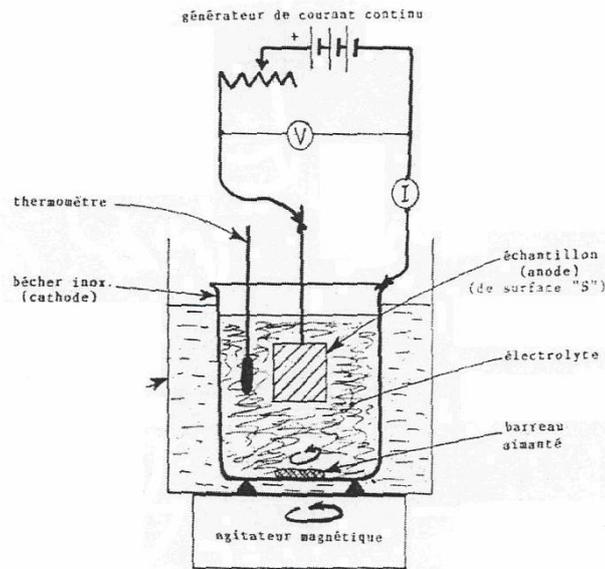
### **III-7-Mesures des orientations locales dans le Microscope Electronique à Balayage par EBSD (Electron Back Scattered Diffraction)**

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour mesurer des orientations locales au sein d'une microstructure. Mais, l'une d'entre elles est devenue un outil très répandu dans les laboratoires universitaires et industriels, la diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron BackScattered Diffraction, EBSD) dans un microscope électronique à balayage (MEB). Depuis les années 1990, avec une version entièrement informatisée, on peut maintenant mesurer des cartographies d'orientations (reconstruction de la microstructure à partir de la mesure des orientations cristallographiques) et des phases.

L'EBSO est une technique qui convient exceptionnellement à la caractérisation des propriétés cristallographiques des échantillons. Les propriétés comme la taille du grain, l'orientation des grains, leur mauvaise orientation, leur déformation, leur texture et le ratio d'aspect des grains peuvent toutes être caractérisées par cette technique.

#### **III-7-1-Préparation des échantillons**

Les observations par microscope électronique à balayage (MEB) et plus particulièrement les mesures d'orientations locales par technique d'EBSO demandent une préparation plus fine et plus soignée de la surface des matériaux d'étude. Une étape de polissage mécanique du papier de granulométrie (1200, 2000 et 4000) suivie d'un polissage à pâte diamantée (3µm et 1µm) et puis d'un électropolissage (Fig. III.3), permettant d'enlever la couche d'écrouissage issue par le polissage mécanique. Ce dernier consiste à placer l'échantillon en tant qu'anode dans une cellule d'électrolyse, la cathode est en acier inoxydable.

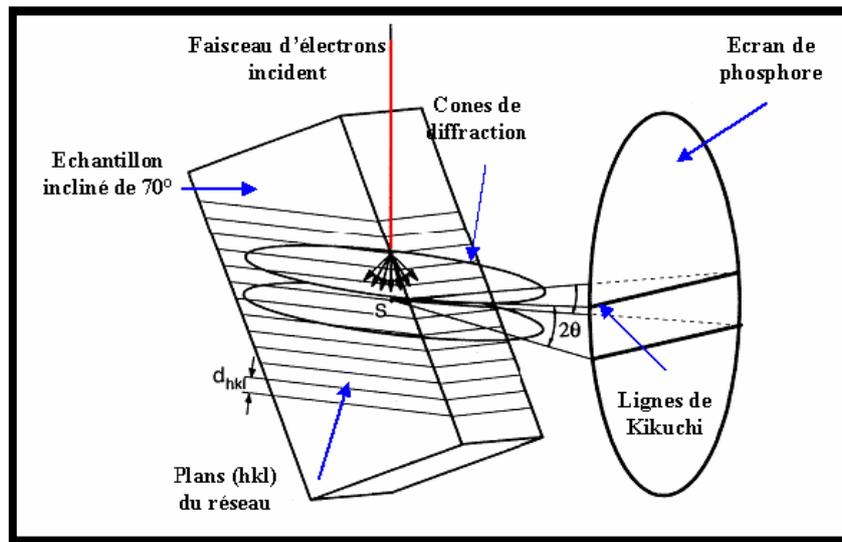


**Figure III.3 :** Dispositif de polissage électrolytique

### III-7-2-Principe de mesure

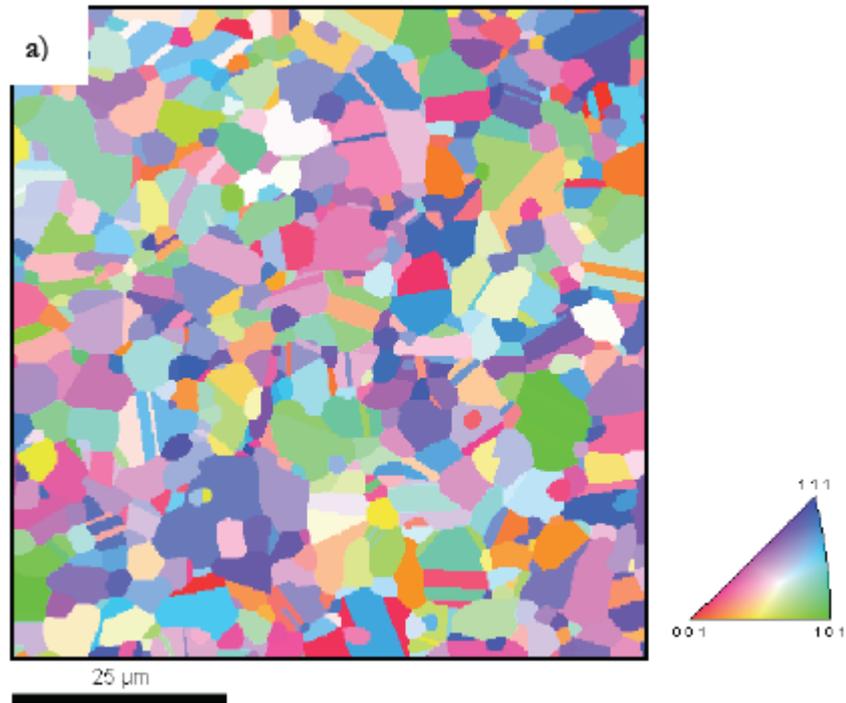
La technique EBSD est installée sur un microscope électronique à balayage : (EBSD dans un MEB Zeiss 940 équipé du logiciel OIM<sup>TM</sup>), pour caractériser l'orientation des grains. Elle présente l'avantage de donner une corrélation entre la microstructure et la texture. Cette technique nous permet de caractériser les microstructures des échantillons d'Al-Mg-Si. La reconstruction de la microstructure est fondée sur l'indexation de diagrammes de Kikuchi. Le principe physique de la formation des diagrammes de Kikuchi [91,92] est le même que celui de la microscopie électronique en transmission (Fig.III.4). Le faisceau incident est initialement diffusé dans un large domaine angulaire, ainsi les électrons divergents à partir d'une source ponctuelle située à proximité de la surface de l'échantillon. Dans le cas où la condition de Bragg est satisfaite, les électrons sont alors diffractés par les plans cristallins selon des cônes (chaque cône correspond à une famille de plans). L'intersection de ces cônes avec un plan d'enregistrement donne un ensemble de paires de lignes parallèles (appelées bandes de Kikuchi). Les lignes de Kikuchi obtenues

par EBSD sont plus larges et plus intenses que celles obtenues en microscopie électronique en transmission.

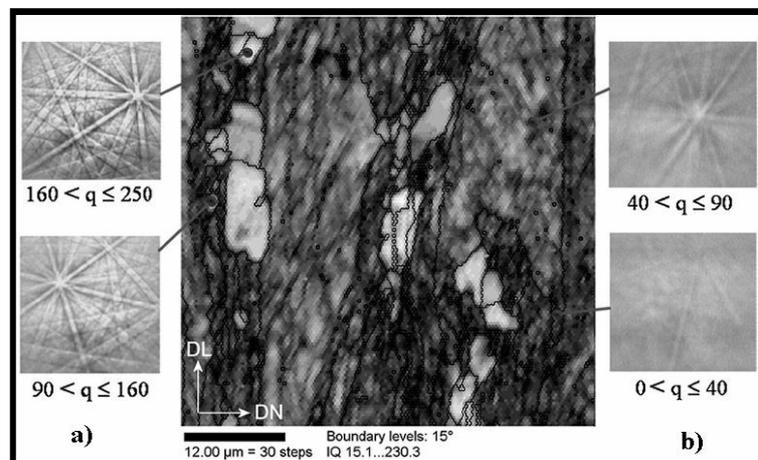


**Figure III.4 :** Principe de la formation des diagrammes de Kikuchi [93].

Le traitement des données est effectué à l'aide du programme OIM<sup>TM</sup> (Orientation Imaging Microscopy) de la compagnie TSL, qui indexe automatiquement les diagrammes de diffraction. Un code de couleurs est défini sur le triangle standard ce qui permet la représentation de cartographies en IPF (Inverse Pole Figure) visualisant directement le plan ou la direction de chaque cristal dans la matrice (Fig.III.5). Le logiciel permet aussi d'associer à chaque diagramme de diffraction plusieurs paramètres tels que l'indice de qualité. L'indice de qualité ( $q$ ) est relié à la netteté des diagrammes de Kikuchi. La Figure III.6 donne des exemples de diagrammes de Kikuchi : le premier diagramme correspond à la diffraction d'une zone recristallisée (*valeur élevée de l'indice de qualité*) et le second à la diffraction d'une zone écrouie (*faible valeur de l'indice de qualité*). Il est alors possible de séparer à partir des cartographies EBSD les grains recristallisés de la matrice déformée; cela permet de déterminer facilement la fraction des grains recristallisés ainsi que leurs orientations.



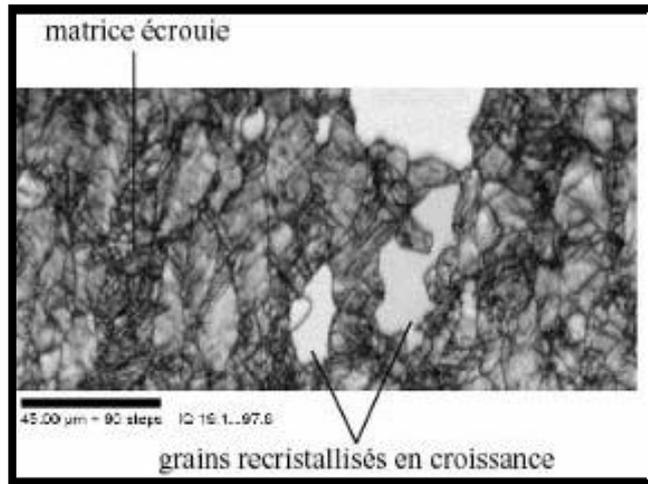
**Figure III.5 :** Cartographie d'orientation en figure de pôle inverse de l'état initial du matériau (Nickel)



**Figure III.6 :** Cartographie EBSD en indice de qualité et diagrammes de Kikuchi observés sur différentes zones de la microstructure : a) Grains recristallisés, b) Grains déformés.

A partir de cet indice de qualité, il est alors possible de construire une cartographie de la microstructure en niveaux de gris : la couleur blanche correspond à des grains recristallisés et les niveaux de gris dépendent de l'état de restauration ou d'écroutissage du

grain à indexer. Un exemple de microstructure reconstruite à partir de l'indice de qualité est donné sur la Figure III.7.



**Figure III.7 :** Reconstruction de la microstructure à partir de l'indice de qualité.

On note que la caractérisation par EBSD a été effectuée au laboratoire (LPCES-CNRS-Orsay –Paris sud) et sous la direction du docteur Thierry Baudin.

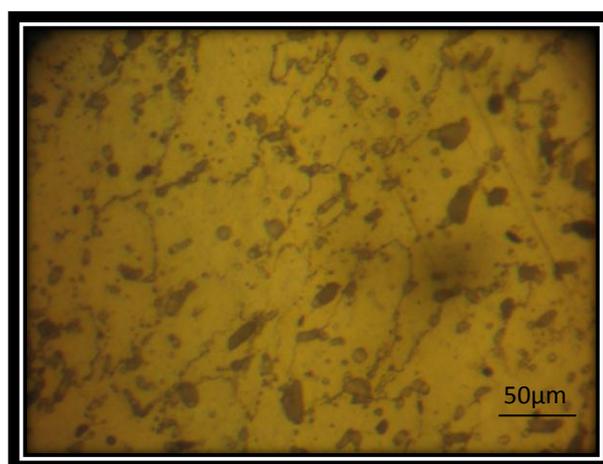
Dans ce chapitre, nous allons déterminer la séquence de précipitation et aussi nous identifions la nature et la forme des phases dans l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si. De plus, sera présenté l'effet de la température et le temps de vieillissement naturel sur le vieillissement artificiel.

Les résultats expérimentaux rapportés dans ce chapitre, sont obtenus par différentes techniques expérimentales telles que le microscope optique, la diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage menu d'un système EDAX, et la mesure de micro dureté Hv.

## IV-1- Etude métallographique :

### IV-1-1- Etat brut :

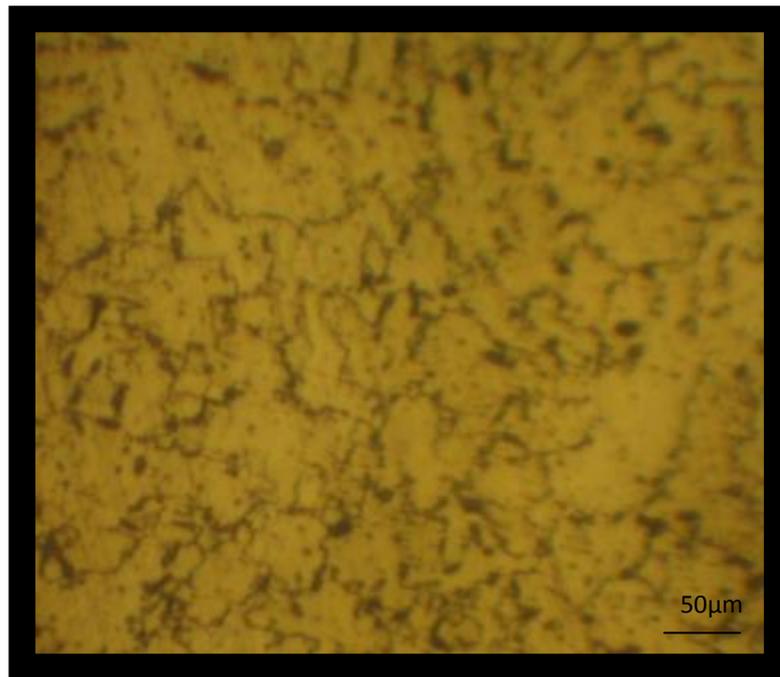
La figure IV.1 représente la microstructure de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si à l'état brut. Cette figure illustre des particules qui ont des formes et tailles différentes et qui sont distribués aléatoirement. Ces particules sont formées durant l'élaboration des alliages étudiés et qui seront discutés ultérieurement.



**Figure IV.1** : Microstructure de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si à l'état brut.

**IV-1-2- Etat après homogénéisation et trempé à l'eau:**

L'observation au microscope optique d'un échantillon homogénéisé à 550 °C pendant 6 h puis trempé à l'eau froide (Fig. IV.2) montre la disparition partielle de ces particules. Seulement, on remarque qu'il y a une distribution uniforme de ces particules qui peuvent être des précipités intermétalliques au fer (IMF) qui sont stables même à haute température, ces mêmes particules ont été indiquées par et G. Mrówka-Nowotnikal [18].

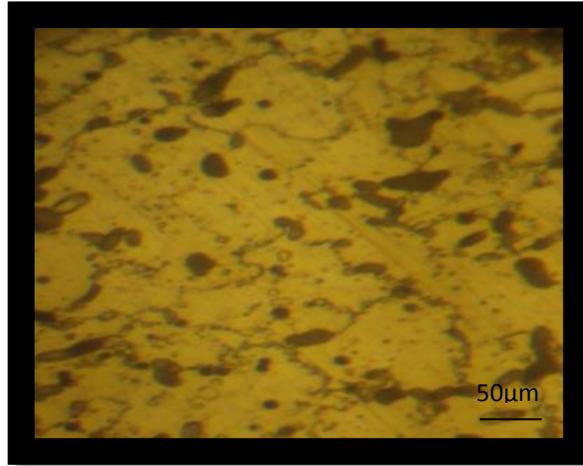


**Figure IV.2** : Microstructure de l'alliage Al-0.652 % at. Mg-0.595 % at. Si après homogénéisation de 6 h à 550 °C et trempé à l'eau.

**IV-1- 3: Etat de vieillissement naturel**

La figure VI.3 représente la microstructure de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si à l'état de vieillissement naturel pendant 8 mois. Dans cette figure nous pouvons observer l'augmentation du nombre de particules à l'intérieure des grains et aussi aux joints des grains. Ces particules ne peuvent être que les phases intermétalliques au fer (IMF) avec la formation

de précipités ( $\beta$ ) formés lors de ce vieillissement naturel. Ce résultat est en accord avec Y. Birol [95].



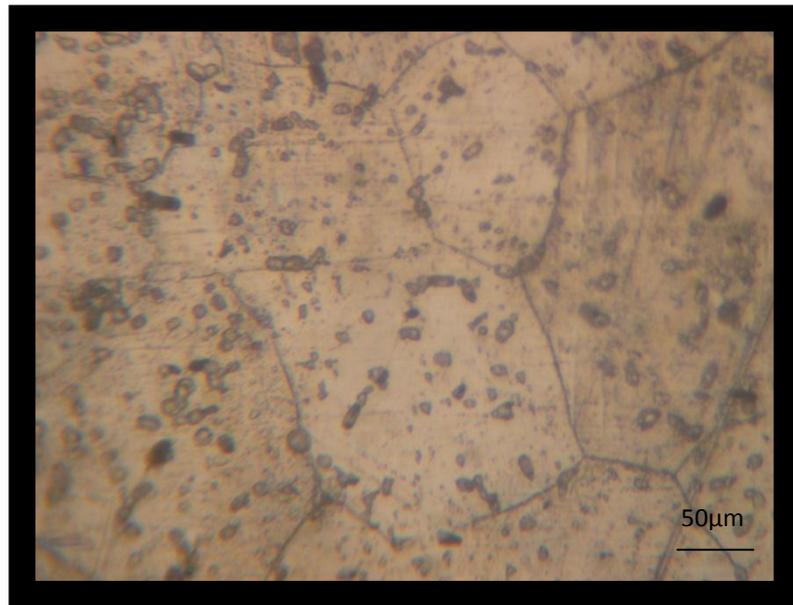
**Figure IV.3 :** Microstructure de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si homogénéisé 6 h à 550 °C puis vieilli naturellement 8 mois.

#### **IV-1-4- Vieillissement artificiel :**

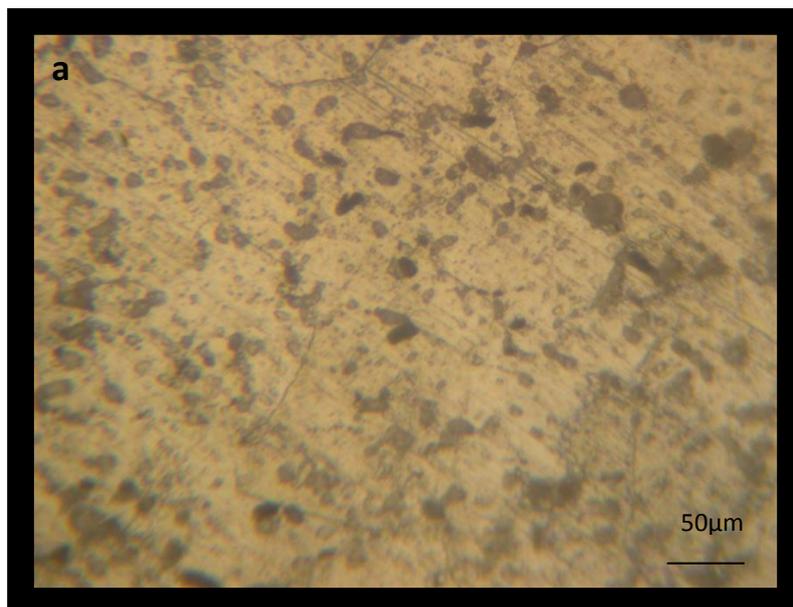
La figure VI.4 représente la microstructure de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si à homogénéisé à 550°C pendant 6h et trempé à l'eau froide puis vieilli à 150°C pendant 24 h. Nous pouvons observer, une nouvelle microstructure qui est due à la formation de la nouvelle phase  $\beta$ .

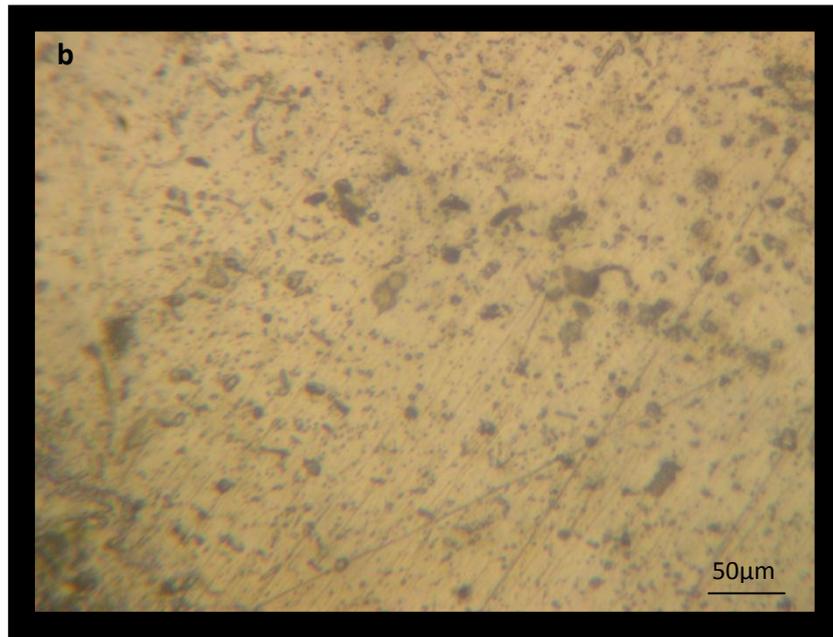
#### **IV-1-5- Vieillissement artificiel et naturel :**

Les microstructures des échantillons vieillis naturellement pendant 8 mois et 15 mois puis vieilli artificiellement à 150°C pendant 24h sont présentées dans la figure IV. 5. Ces microstructures montrent que la quantité de la phase  $\beta$  diminue avec l'augmentation de temps de vieillissement naturel. Ce résultat montre bien l'effet du vieillissement naturel sur le vieillissement artificiel.



**Figure VI.4:** Microstructure de l'alliage Al-0.652% at. Mg -0.595% at. Si à homogénéisé à 550°C pendant 6h et trempé à l'eau froide puis vieilli à 150°C pendant 24h.





**Figure IV.5:** Microstructures des échantillons vieillis naturellement a) 8 mois et c) 15 mois puis vieilli artificiellement à 150°C pendant 24 h.

## IV-2- Caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB) :

### IV-2-1- Etat de trempe

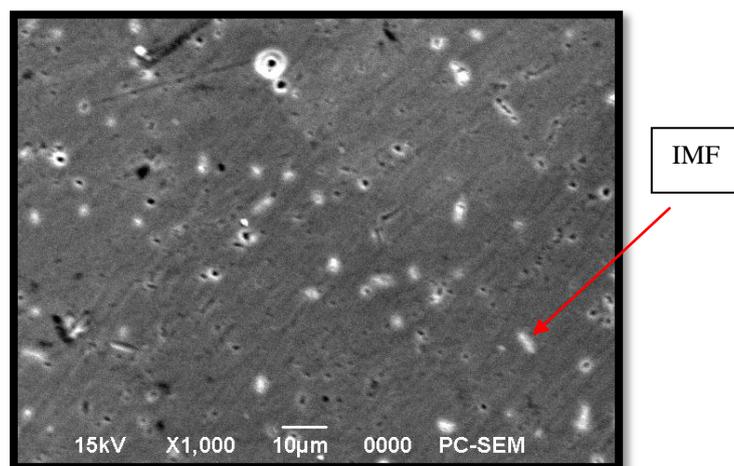
La micrographie de l'échantillon à l'état de trempe (Fig. IV.6) révèle la présence des précipités de petites tailles et qui peuvent être distribués à la présence des phases intermétalliques dans la matrice sursaturée  $\alpha$ .

### IV-2-2- Etat de vieillissement naturel

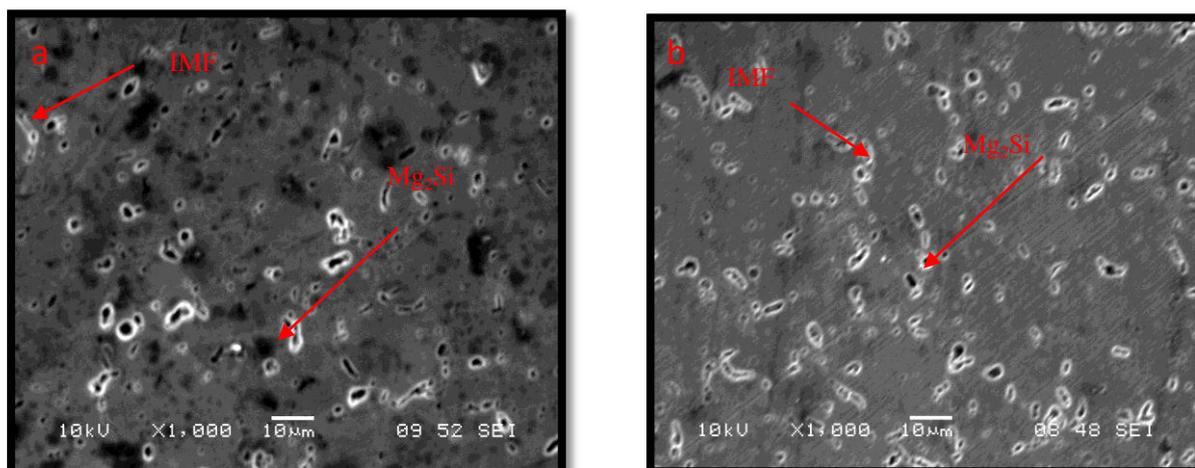
Les micrographies MEB de l'alliage vieilli naturellement à la température ambiante pendant 3 semaines et 8 mois (Fig. IV.7.a et b), illustrent clairement l'apparition d'une nouvelle phase différente par rapport à l'état de trempe, car plusieurs formes de particules se sont formées.

### IV-2-3- Vieillissement artificiel :

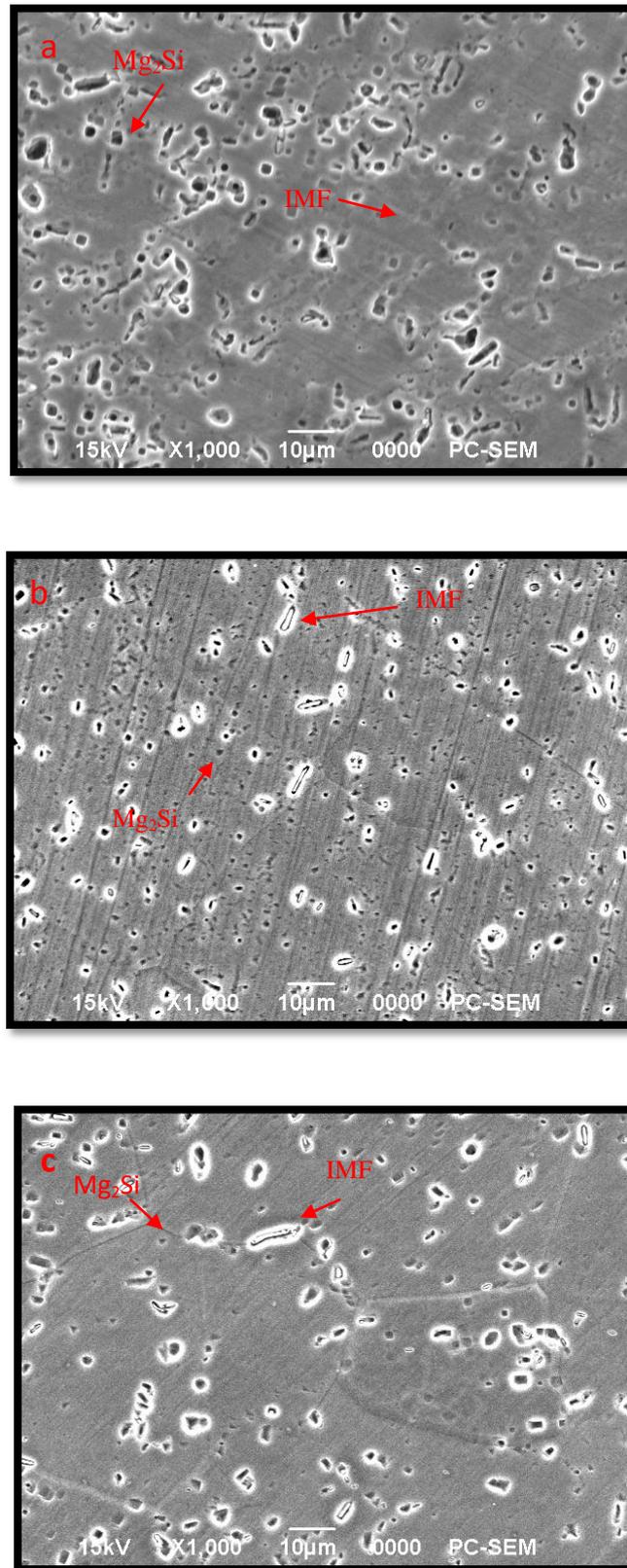
La figure IV.8 montre l'évolution microstructurale de l'alliage Al-Mg-Si lors du vieillissement artificiel à différentes températures 150°C (Fig. IV.8 a), 175°C (Fig. IV.8b) et 200°C (Fig. IV.8c). Ce traitement thermique augmente le nombre de précipités  $\beta$  qui se forme généralement à ces températures [58]. La figure IV.9 montre l'effet du temps de vieillissement artificiel à 150°C, où on remarque le prolongement du temps de maintien provoque la coalescence des précipités  $\beta$ .



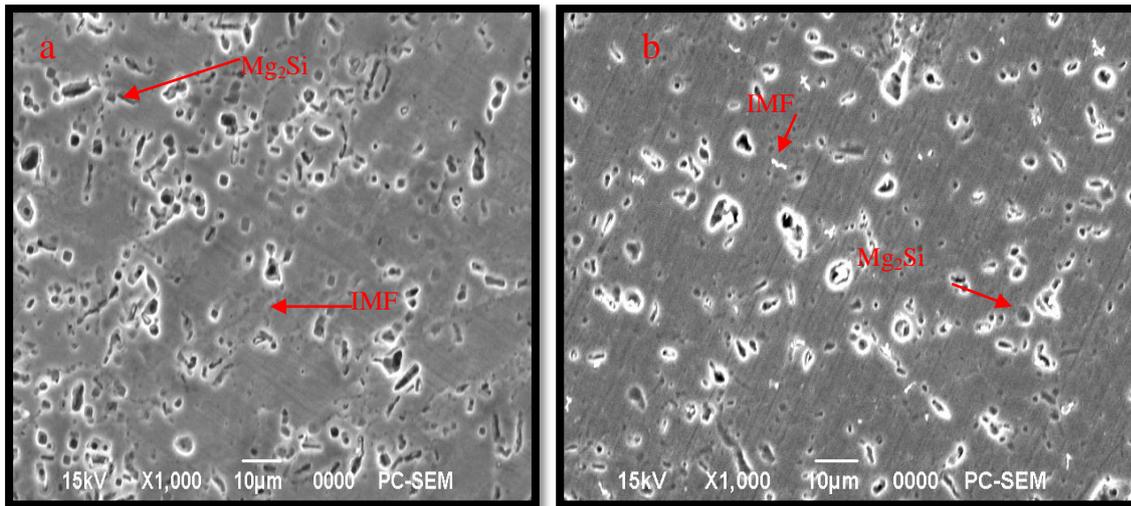
**Figure IV.6:** Microstructure par le MEB de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si après homogénéisation pendant 6 h à 550 °C et trempé à l'eau.



**Figure IV.7:** Microstructures MEB de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595% at. Si vieillissant naturellement a) 3 semaines et b) 8 mois.



**Figure IV.8:** Microstructures MEB de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si vieilli pendant 120 heures à a) 150 °C b) 175 °C et c) 200 °C.



**Figure IV.9:** Microstructures MEB de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si vieilli à 150°C pendant a) 120 h b) 240 h.

### IV-3- Microanalyse X des échantillons :

Le microscope électronique à balayage utilisé est équipé par un système d'analyse EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis). Ce dernier permet de connaître la composition chimique de volume analysé. Pour effectuer cette technique, l'échantillon nécessite d'abord l'acquisition par l'image MEB sur le volume lequel doivent apparaître tout les détails que l'on veut analyser.

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

Les figures IV.10 et IV.11 représentent les spectres enregistrés à partir des échantillons de l'alliage Al-0.652% at. Mg -0.595% at. Si homogénéisé 6 h à 550°C puis trempé à l'eau vieilli artificiellement à 150 °C pendant 10 h et naturellement pendant 3 semaines suivi par un vieillissement artificiel à 150°C pendant 10 h, et vieilli artificiellement à 150 °C pendant 48 h respectivement, dont la partie (A) représente le spectre EDX correspondant à chaque échantillon étudié et la partie (B) est un tableau qui récapitule toutes les informations concernant les éléments détectés (Al, Mg, Si).

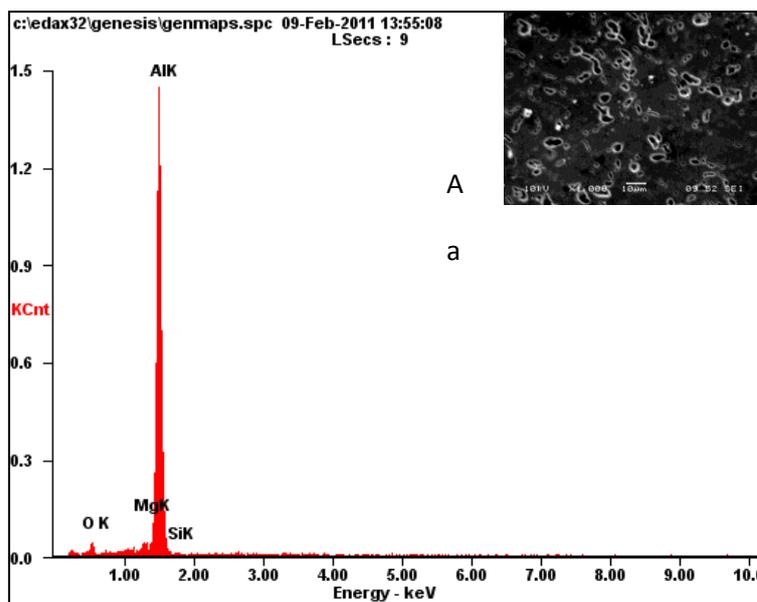
La figure IV.11 montre la composition chimique pour le précipité observé durant la séquence de précipitation. A partir des pourcentages des éléments d'addition Mg et Si (tableau IV.1) enregistré dans les spectres. Nous pouvons conclure que les précipités formés est la phase  $\beta$  stable ( $Mg_2Si$ ). Car d'après Li et al [58], la morphologie et la composition chimique de la phase  $\beta$  sont la suivante (Tableau IV.3).

**Tableau IV.1 :** Rapport atomique pour chaque phase observé durant de la séquence de précipitation

	<b>Mg(%)</b>	<b>Si(%)</b>
<b><math>\beta</math></b>	66.6	33.4

**Tableau IV.2 :** la morphologie et la composition chimique de la phase  $\beta$

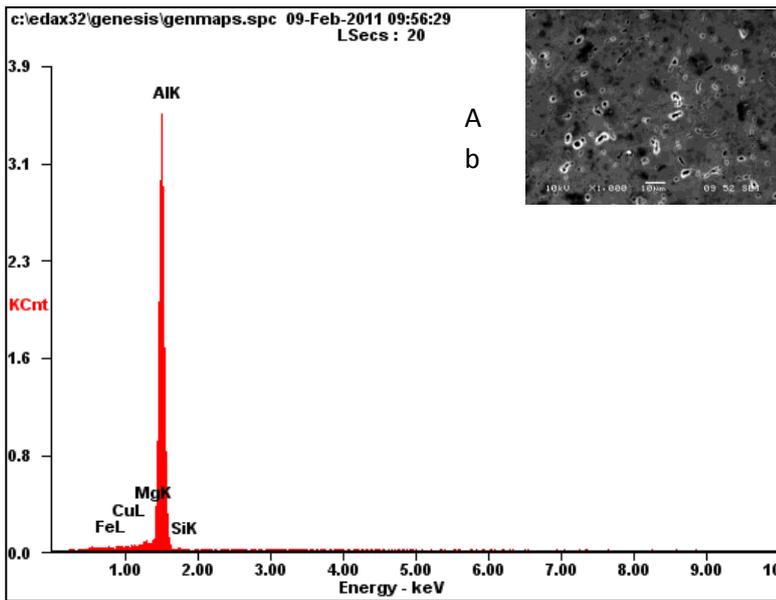
	<b>La morphologie</b>	<b>La composition chimique</b>
$\beta$	Cubique	Mg : 2, si : 1



B

Element	Wt %	At %
Fe L	01.11	00.54
Cu L	00.39	00.16
Mg K	01.38	01.54
Al K	96.83	97.47
Si K	00.30	00.29
Matrix	Correction	ZAF

B

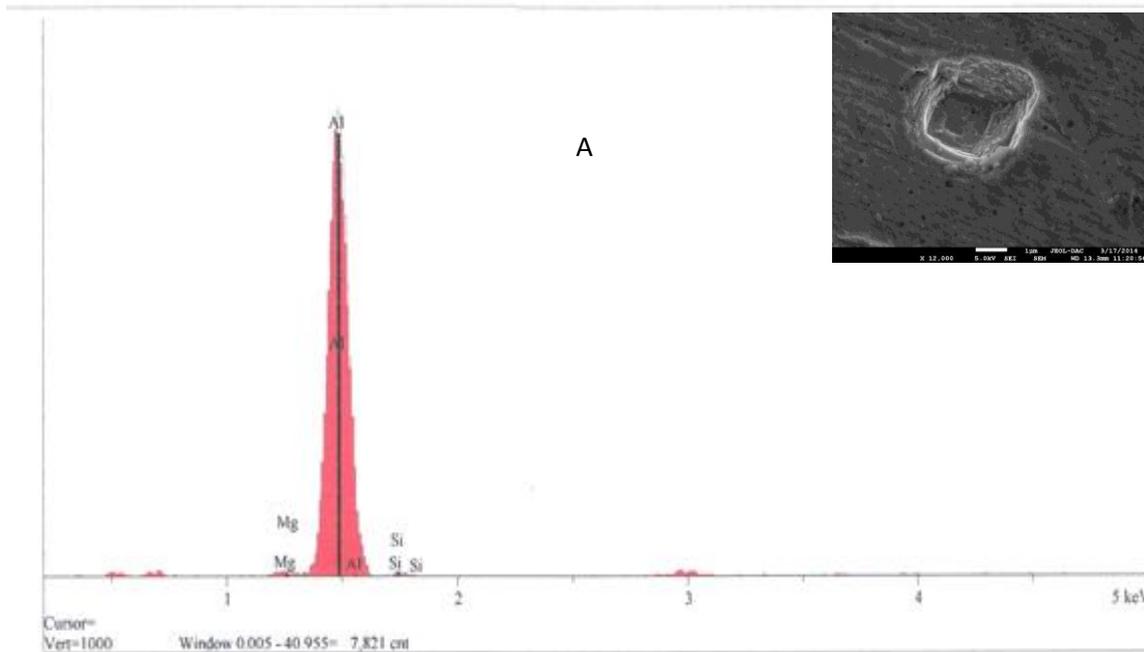


Element	Wt%	At%
O K	02.43	04.03
Mg K	01.39	01.52
Al K	95.41	93.73
Si K	00.77	00.73
Matrix	Correction	ZAF

**Figure IV.10 :** Analyse par EDAX des précipités présents dans l’alliage Al-0.652% at. Mg - 0.595% at. Si homogénéisé 6 h à 550°C puis trempé à l’eau a) vieillissement artificiel à 150 °C pendant 10 h et b) vieillissement naturel pendant 3 semaines suivi par un vieillissement artificiel à 150°C pendant 10 h.

A) spectre typique représentant les pics caractéristiques des éléments identifiés

B) teneurs des éléments identifiés.



B

Elément	Wt %
Al	97.164
Mg	0.98
Si	1.855

**Figure IV.11 :** Analyse par EDAX des précipités présents dans l’alliage Al-0.652% at. Mg - 0.595% at. Si homogénéisé 6 h à 550°C puis trempé à l’eau suivie par vieillissement artificiel à 150 °C pendant 48 h.

A) spectre typique représentant les pics caractéristiques des éléments identifiés

B) teneurs des éléments identifiés

**IV-4- Microdureté :****IV-4-1- Effet d'homogénéisation**

Le tableau IV.3 représente les valeurs de la microdureté de deux échantillons : le premier à l'état brut et le deuxième après homogénéisation à 550 °C pendant 6 h suivi d'une trempe à l'eau.

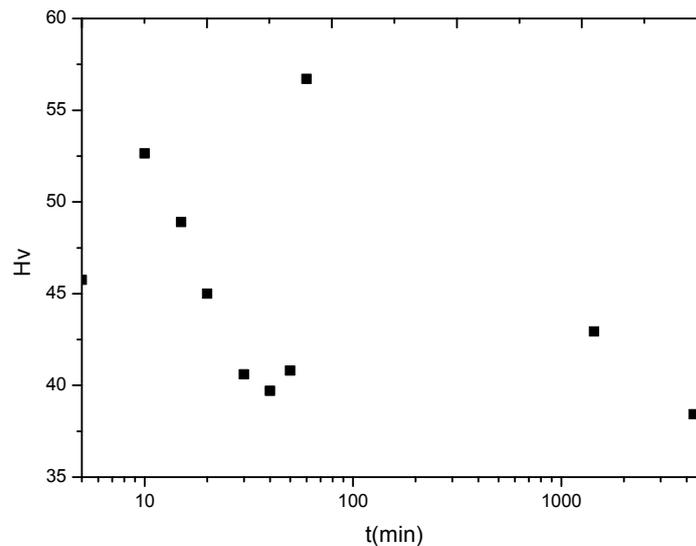
**Tableau IV.3 :** Valeurs de la microdureté des échantillons : à l'état brut et après homogénéisation.

	<b>Etat brut</b>	<b>Après homogénéisation et trempe à l'eau</b>
<b>Hv</b>	68.9	43.36

La valeur de la microdureté à l'état brut est plus grande que la valeur d'homogénéisation. Ceci est dû à l'annihilation des défauts et des agrégats formés à l'état brut après l'homogénéisation.

**IV-4- 2- Etat de vieillissement naturel:**

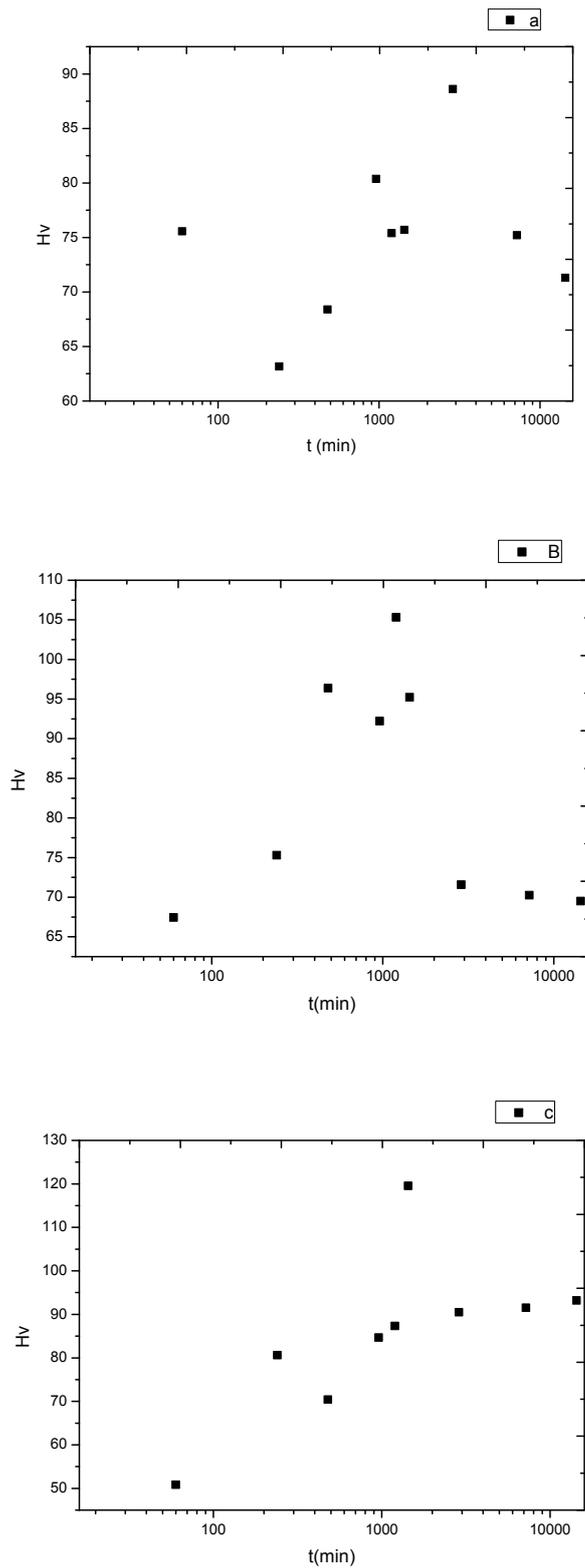
La figure VI.12 illustre la variation de la micro dureté de l'alliage Al-0.652 % at. Mg - 0.595 % at. Si, après homogénéisation à 550 °C pendant 6 h suivi d'une trempe à l'eau, en fonction du temps de vieillissement à la température ambiante. Elle montre deux pics dus à des transformations des phases. Les valeurs de premier pic sont situées dans l'intervalle de temps de maintien entre 5-15 min et qui sont liées à la formation des zones GP. Le deuxième pic, situé à l'intervalle de temps de maintien entre 50-1440 min, et qui est lié à la formation de la phase  $\beta''$ . La valeur maximale de la micro dureté est de 56.7 au temps de maintien égal à 60 min.



**Figure IV.12:** La variation de micro dureté de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si lors du vieillissement à la température ambiante.

#### IV-4-3 Effet de vieillissement artificiel sur le durcissement de l'alliage:

La figure VI.13 illustre la variation de la micro dureté de l'alliage Al-0.652 % at. Mg - 0.595 % at. Si homogénéisé à 550 °C pendant 6 h, trempé à l'eau froide et vieilli à 150, 175 et 200 °C en fonction du temps de vieillissement. Dans le cas de vieillissement à 150 °C, la courbe (a) montre un pic intense, avec une valeur maximale de 88.2 à 48 h de maintien, qui peut être attribué à la formation de la phase durcissante  $\beta''$ . A 175°C, (courbe b), la valeur maximale de la micro dureté est de 105.3 et qui est due à la formation des précipités durcissante ( $\beta''$ ) où le temps de maintien nécessaire pour leur formation est de 24h. Dans le cas de traitement à 200°C, (la courbe c), la valeur maximale de dureté est enregistrée après 16h de maintien et qui est due à la formation de la phase métastable  $\beta''$ . X. Fang et al [80] ont trouvé que le temps de maintien nécessaire pour la formation de la phase  $\beta''$  est de 4 à 6.5 h lors un vieillissent artificiel à 175°C.

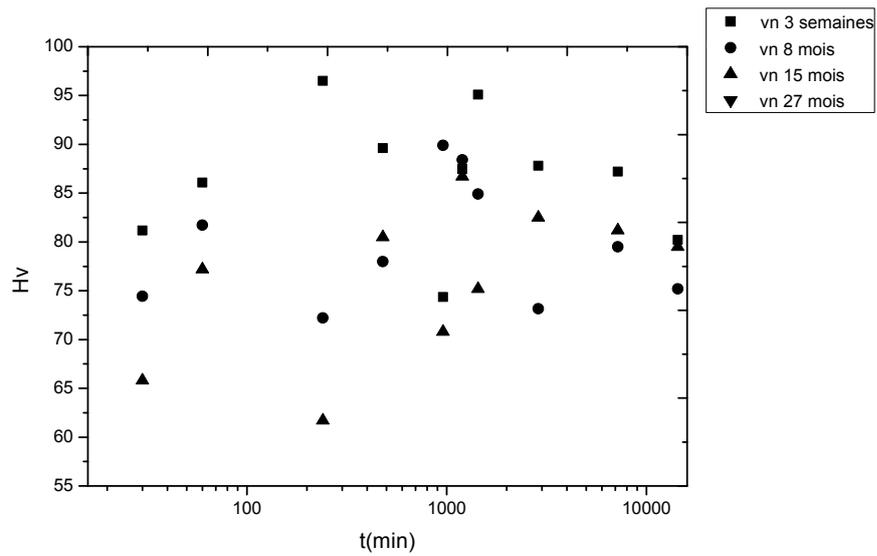


**Figure IV.13:** Variation de la microdureté Vickers de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si homogénéisé à 550°C pendant 6h puis trempé et vieilli artificiellement à a) 150 °C, b) 175 °C et c) 200 °C.

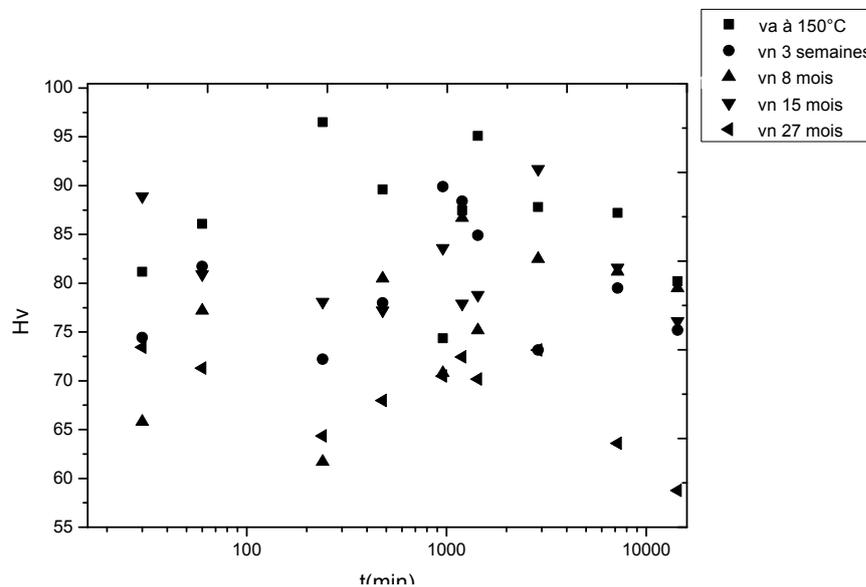
**IV-4-4- Effet de vieillissement naturel sur le durcissement de l'alliage:**

La figure IV.14 représente la variation de la microdureté lors du vieillissement artificiel à 150 °C des échantillons préalablement vieillis naturellement pendant 3 semaines, 8 mois, 15 mois et 27 mois. Nous avons remarqué que les courbes présentées ont la même allure et les valeurs de la microdureté augmentent avec la diminution de temps du vieillissement naturel.

La figure IV.15 illustre la comparaison entre ces courbes (Fig. IV.14) avec la courbe d'un échantillon vieilli artificiellement à la même température mais qui n'a pas été vieilli naturellement. Elle montre que les valeurs de microdureté de l'alliage vieilli artificiellement sont les plus grandes. Ce qu'implique que le vieillissement naturel a un effet négatif sur le vieillissement artificiel [81, 96, 97].



**Figure IV.14:** Variation de microdureté de l’alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si homogénéisé à 550°C pendant 6h puis trempé à l’eau et vieilli naturellement pendant a) 3 semaines b) 8 mois c) 15 mois et d) 27 mois, suivi par un vieillissement artificiel à 150°C.



**Figure IV.15:** La variation de micro dureté de l’alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si homogénéisé à 550°C pendant 6h puis trempé à l’eau et a) vieilli artificiellement à 150°C, vieilli naturellement pendant b) 3 semaines, c) 8 mois, d) 15 mois et e) 27 mois, suivi par un vieillissement artificiel à 150°C.

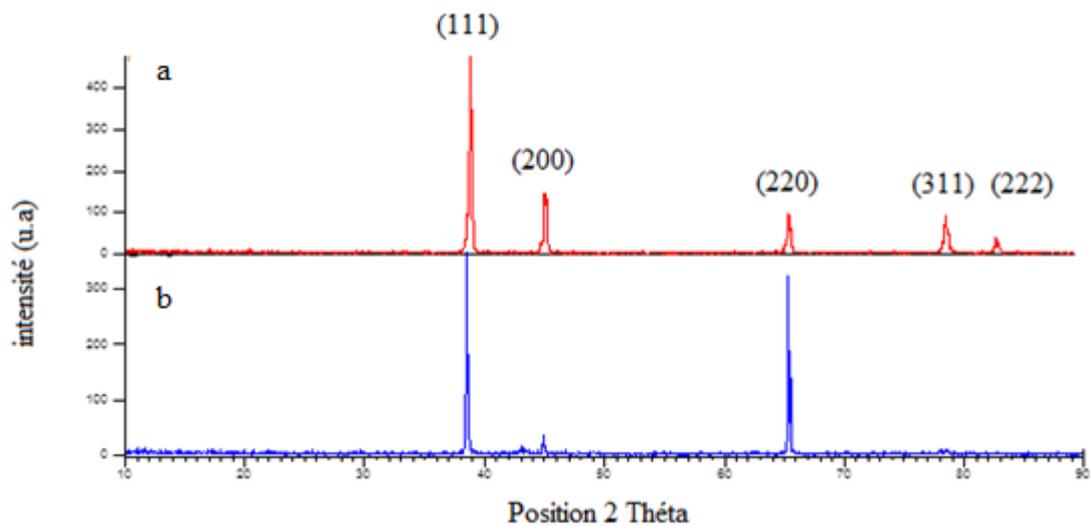
## IV-5- Diffraction des rayons X :

## IV-5-1 - Spectre de DRX :

La figure IV .16 illustre les spectres de diffraction des rayons X des échantillons étudiés à l'état brut et à l'état homogénéisé. Selon les fiches ICDD de l'aluminium (Tableau IV.4), les pics enregistrés et les plus apparents correspondent à la structure de la matrice  $\alpha$ -aluminium (C.F.C.). Le pic le plus intense correspond aux plans (111).

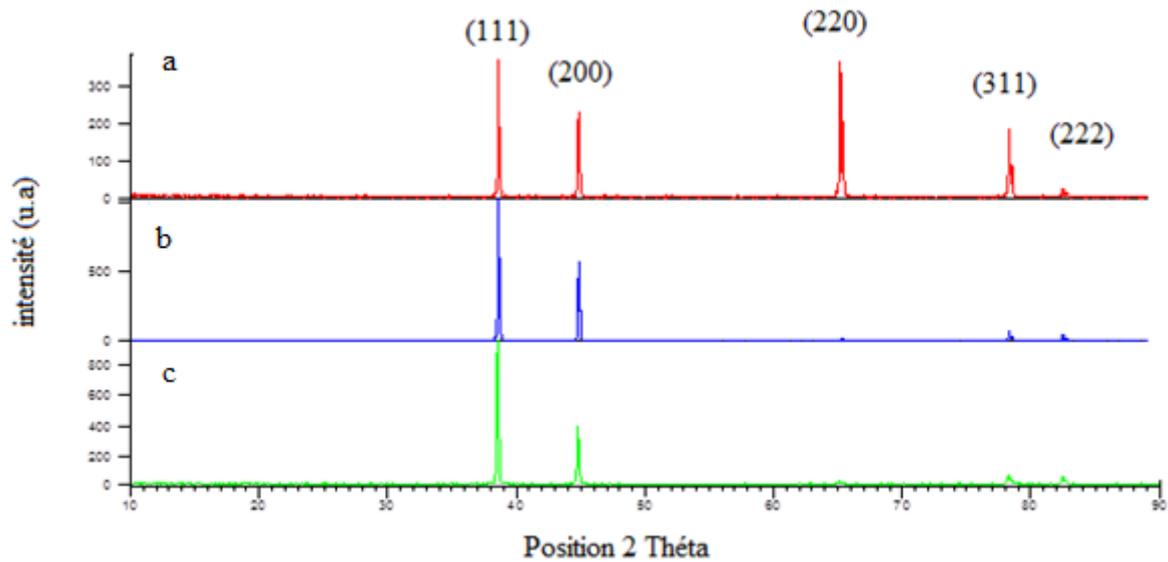
**Tableau IV.4:** Fiche ICDD de l'aluminium

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2,33800	38,473	100,0
2	2	0	0	2,02400	44,740	47,0
3	2	2	0	1,43100	65,135	22,0
4	3	1	1	1,22100	78,230	24,0
5	2	2	2	1,16900	82,438	7,0
6	4	0	0	1,01240	99,081	2,0
7	3	3	1	0,92890	112,046	8,0
8	4	2	0	0,90550	116,574	8,0
9	4	2	2	0,82660	137,463	8,0

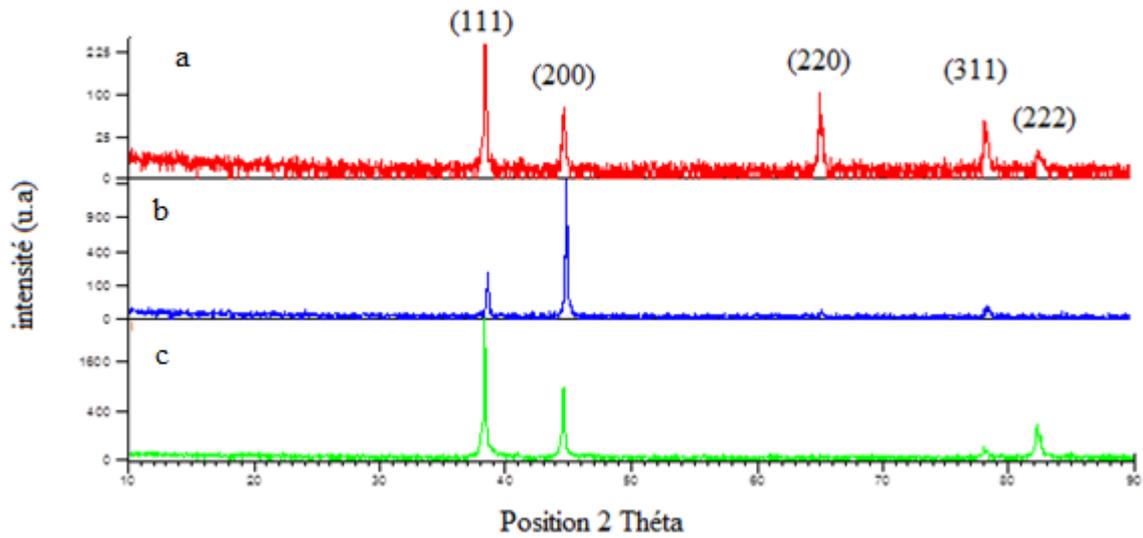


**Figure IV.16 :** Spectre de diffraction des rayons X a) état brut b) homogénéisé 6 h 550°C.

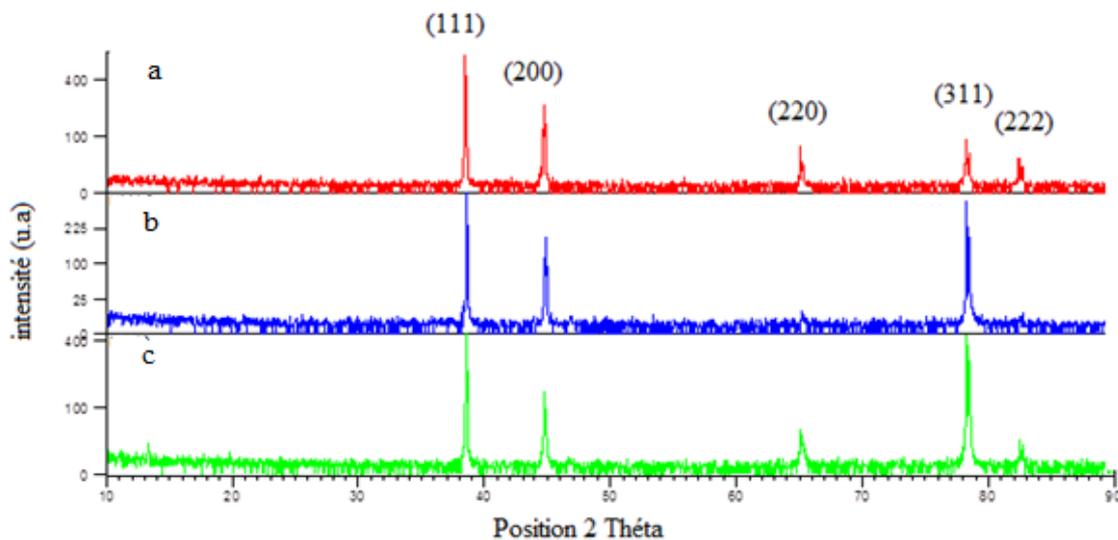
Les figures IV. 17,18, 19 et 20 représentent respectivement les spectres de diffraction des rayons X des échantillons vieillis naturellement suivie par un vieillissement artificiel à 150 °C, à 200 °C. Ces spectres apparaissent presque identiques à ceux obtenus dans le cas de l'échantillon à l'état brut sauf que les intensités des pics changent par rapport à l'état initial, ce qui montre qu'il y avait une nouvelle texture.



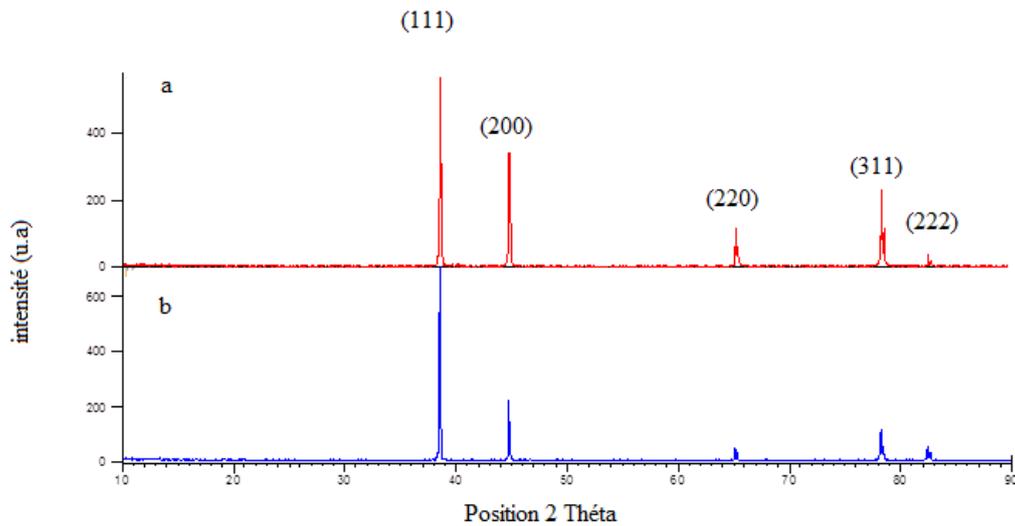
**Figure VI.17 :** Spectres de diffraction de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si vieilli naturellement a) 3 semaines b) 8 mois et c) 15 mois suivi par un vieillissement artificiel à 150 °C pendant 120 h.



**Figure VI.18 :** Spectres de diffraction de l'alliage Al-0.652 % at. Mg-0.595 % at. Si vieilli naturellement a) 3 semaines b) 8 mois et c) 15 mois et ensuite suivi par un vieillissement artificiel à 200°C pendant 120 h.



**Figure VI.19 :** Spectres de diffraction de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si vieilli à a) 150 °C b) 175 °C et c) 200 °C pendant 120 h.



**Figure IV.20** : Spectres de diffraction de l’alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si vieilli naturellement a) 1 semaine et b) 1 mois.

- **Identification de la phase  $\beta$  :**

En utilisant le logiciel High Score, on peut visualiser les petites pics de la phase d’équilibre  $\beta$  (Fig. IV.21), dans l’alliage Al-0.652 % at. Mg-0.595 % at. Si vieilli naturellement 15 mois et ensuite suivi par un vieillissement artificiel à 150°C pendant 120 h, et ceci en exploitant la fiche ICDD (Tableau IV.5) de la phase  $Mg_2Si$ .

**Tableau IV.5** : Fiche ICDD de la phase  $Mg_2Si$

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	3,66849	24,242	41,0
2	2	0	0	3,17619	28,071	12,0
3	2	2	0	2,24564	40,122	100,0
4	3	1	1	1,91512	47,434	15,0
5	2	2	2	1,83377	49,677	2,0
6	4	0	0	1,58812	58,030	13,0
7	3	3	1	1,45697	63,835	6,0
8	4	2	0	1,42006	65,700	3,0
9	4	2	2	1,29649	72,903	21,0
10	5	1	1	1,22244	78,120	4,0
11	4	4	0	1,12281	86,636	4,0
12	5	3	1	1,07358	91,698	2,0
13	6	0	0	1,05861	93,380	1,0
14	6	2	0	1,00422	100,182	3,0
15	5	3	3	0,96854	105,371	1,0
16	6	2	2	0,95754	107,116	1,0

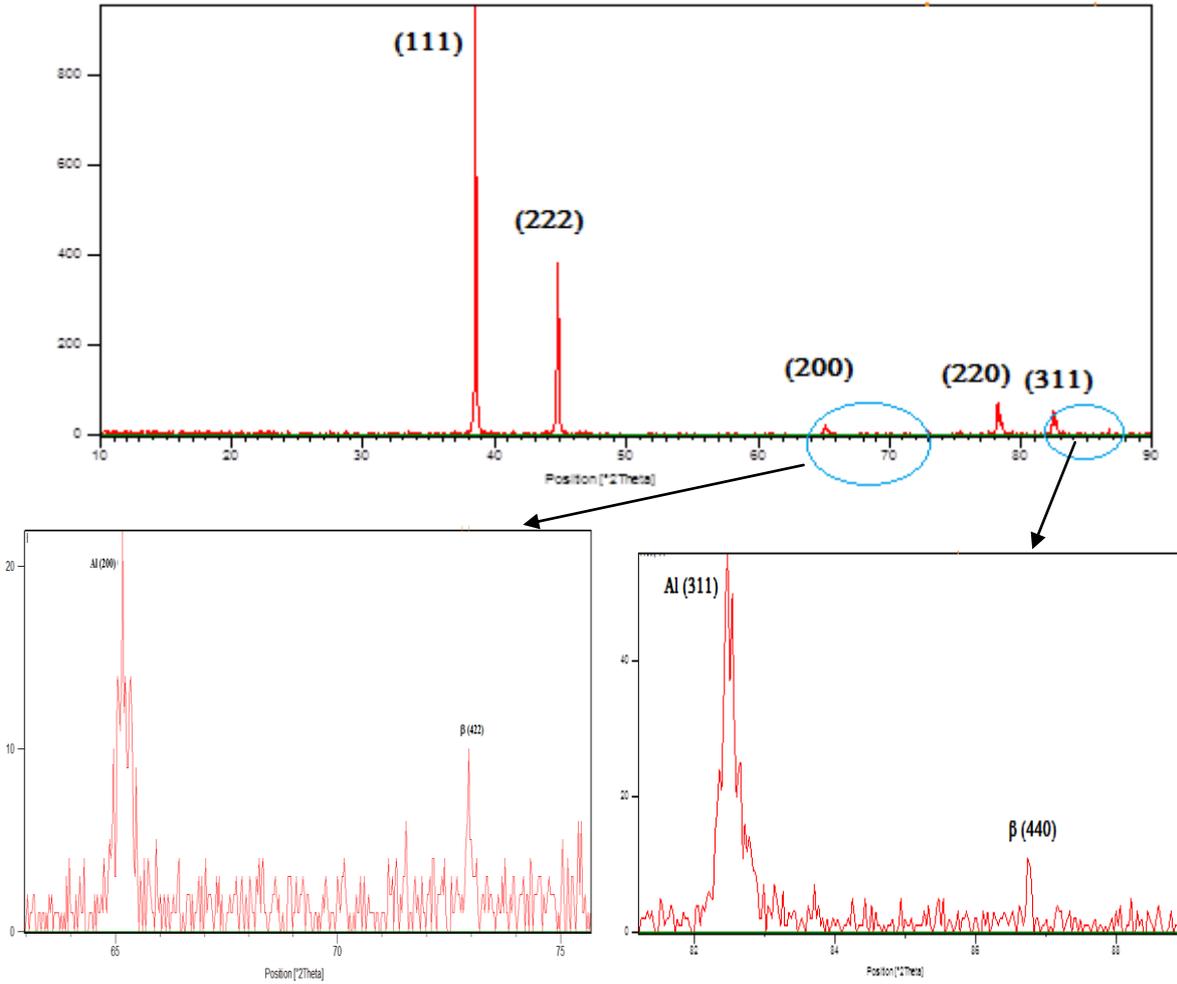


Figure IV.21 : Identification de la phase  $\beta$ .

**IV-5-2- Détermination des paramètres cristallins et les largeurs à mi-hauteur :**

La diffraction des rayons X (DRX) est le moyen le plus adapté pour confirmer l'existence des précipités qui peuvent se former dans l'alliage étudié. L'état du matériau, la formation et la nature de ces phases peuvent être indirectement déterminées, en suivant l'évolution de deux paramètres:

- 1- le paramètre cristallin de la matrice d'aluminium; leur changement dû soit par la variation de la concentration des atomes solutés Mg et Si au cours de la précipitation de différentes phases.
- 2- le largeur à mi-hauteur *FWHM* (Full Width at Half Maximum) des pics de diffraction de la matrice. les différents types de précipités apparaissant dans la séquence de précipitation des alliages Al-Mg-Si se forment sur les plans {100} de la matrice d'aluminium.

La cohérence des phases métastables est assurée par la présence d'une forte densité de dislocations dites dislocations d'accommodation et donc de fortes contraintes sur les plans {100}<sub>Al</sub> où se forment ces précipités [61].

Ces contraintes ont un effet sur l'élargissement des raies de diffraction des rayons X, les valeurs de *FWHM* des raies de diffraction de la matrice sont plus importantes (une augmentation des valeurs de la largeur à mi-hauteur) par rapport au cas où les précipités sont absents ou sont incohérents, cas des précipités d'équilibre (leur formation ne fait pas varier la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de la matrice).

Donc nous pouvons déterminer le type de phases formées (cohérentes ou incohérentes) à partir de la variation du paramètre *FWHM* des pics de diffraction de la matrice.

Le tableau IV.6 donne les valeurs de paramètre cristallin de la matrice d'aluminium aux différentes états de vieillissement nous a permis de constater que :

Le paramètre cristallin reste le même pour les différentes états de vieillissement. D'autre part, ce paramètre de la nouvelle phase est inférieur à celui de l'état de trempe, ce qui veut dire que la matrice a subi un appauvrissement.

D'après le tableau IV .7 nous avons remarqué que les valeurs de FWHM changent avec la nature des nouvelles phases (cohérent ou incohérent).

Les valeurs de FWHM, à l'état brut, vieillissement naturel puis artificiel pendant 8 et 15 mois à 150 °C pendant 120 h et vieillissement naturel pendant 1 semaine, sont plus importantes, donc c'est le cas de formation des précipités métastables (cohérents). Le précipité stable (incohérent) apparait à l'état de vieillissement naturel 3 semaines, 8 mois et 15 mois suivi par vieillissement artificiel à 200 °C pendant 120h et vieillissement artificiel pendant 120 h où les valeurs de FWHM ne varient pas.

**Tableau IV.6** : Les valeurs de paramètre cristallin (VN : vieillissement naturel, VA : vieillissement artificiel).

	<b>Paramètre cristallin (A°)</b>
Etat brut	4.00259
Etat d'homogénéisation	4.04457
VN 3 semaines suivi par VA à 150 °C pendant 120h	4.03409
VN 8 mois suivi par VA à 150 °C pendant 120 h	4.03409
VN 15 mois suivi par VA à 150 °C pendant 120 h	4.03409
VN 3 semaines suivi par VA à 200 °C pendant 120 h	4.03409
VN 8 mois suivi par VA à 200 °C pendant 120 h	4.03409
VN 15 mois suivi par VA à 200 °C pendant 120 h	4.03409

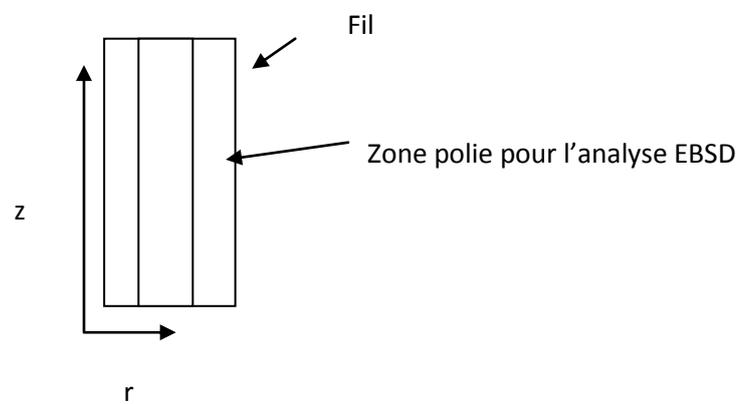
VA à 150 °C pendant 120 h	4.03409
VA à 175 °C pendant 120 h	4.03409
VA à 200 °C pendant 120 h	4.03409
VN 1 semaine	4.02457
VN 1 mois	4.03409

**Tableau IV.7** : les valeurs FWHM à différents état de traitement.

	<b>FWHM (°)</b>
Etat brut	0.777
Etat d'homogénéisation	0.622
VN 3 semaines suivi par VA à 150 °C pendant 120 h	0.777
VN 8 mois suivi par VA à 150 °C pendant 120 h	0.778
VN 15 mois suivi par VA à 150 °C pendant 120 h	0.779
VN 3 semaines suivi par VA à 200 °C pendant 120 h	0.622
VN 8 mois suivi par VA à 200 °C pendant 120 h	0.621
VN 15 mois suivi par VA à 200 °C pendant 120h	0.622
VA à 150 °C pendant 120 h	0.619
VA à 175 °C pendant 120 h	0.622
VA à 200 °C pendant 120 h	0.622
VN 1 semaine	0.777
VN 1 mois	0.622

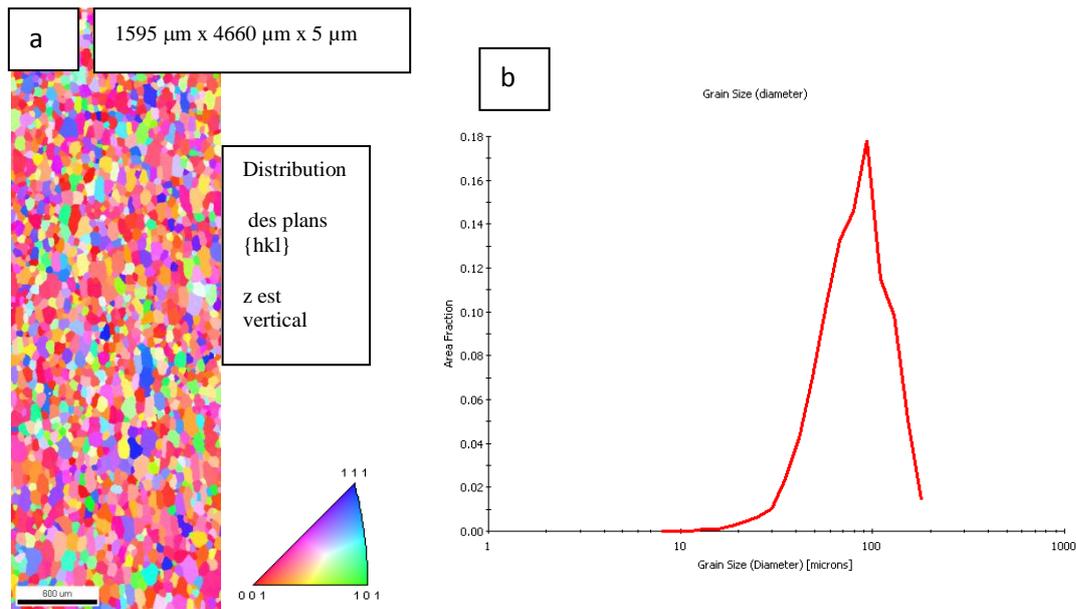
**IV-6-Etude par EBSD :**

Cette partie d'étude est limitée à la caractérisation par EBSD de l'alliage Al-Mg-Si après revenu à 200°C pendant 10 heures. C'est une tentative de caractérisation des orientations préférentielles des grains et leurs distributions ainsi que les désorientations des joints de grains et leur distribution. La figure IV.22 schématise la zone caractérisée par EBSD.



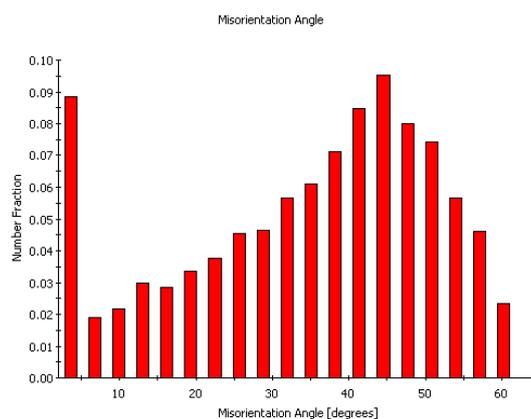
**Figure IV. 22 :** Schéma de la zone polie est étudié par EBSD

La figure IV.23a montre une cartographie par imagerie d'orientation (OIM) de l'alliage vieilli, où les couleurs utilisés permettent de distinguer les familles de différentes orientations existantes. Globalement, les grains ont une légère orientation privilégiée (couleur rouge-orange proche du coin 001 de la figure de pole inverse) malgré le prolongement du temps de revenu (10 h). Les calculs de la taille moyenne de grains à partir de logiciel OIMTM (Fig. IV.23 b), montre qu'elle est proche de 100  $\mu\text{m}$ .



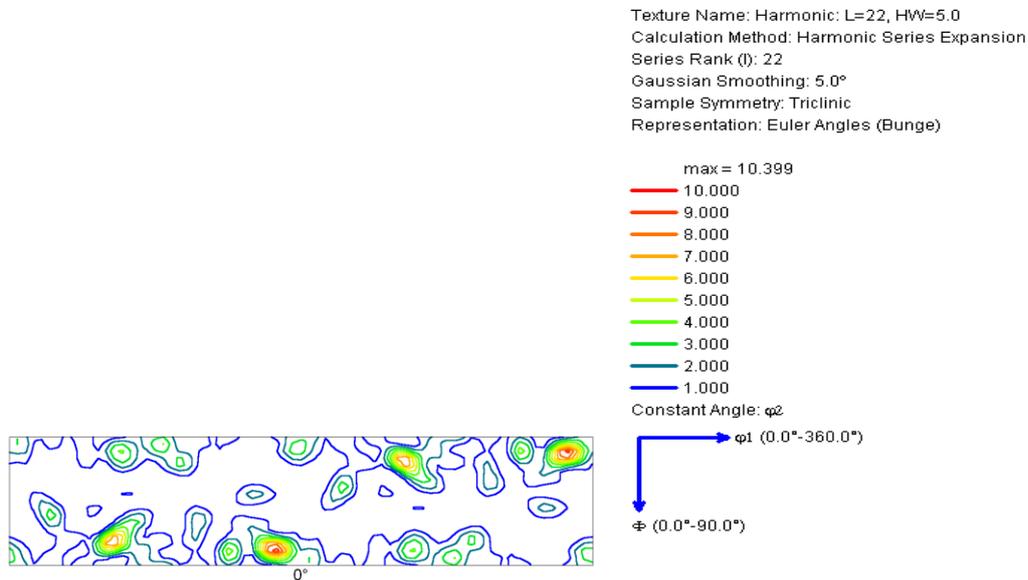
**Figure IV.23 :** (a) Microstructures caractérisée par EBSD et (b) Distribution de taille de grains de l'alliage Al-Mg-Si après revenu à 200 °C pendant 10 heures.

La figure IV.24 montre la distribution des désorientations des joints de grains dans l'alliage, où la désorientation 45° est la plus dominante, ce qui veut dire que cet échantillon est formé de plusieurs joints de grains à grand angle ce qui favorise leur mobilité lors des différents traitements thermiques.



**Figure IV.24 :** Distribution des désorientations des joints de grains dans l'alliage Al-Mg-Si après revenu à 200 °C pendant 10 heures.

Par contre la figure IV.25 montre une coupe de la fonction des distributions des orientations cristallines (FDOC) du même matériau, où l'on peut dire qu'on a une texture cube mal définie et un peu tournée.



**Figure IV.25** : FDOC de l'alliage Al-Mg-Si après revenu à 200 °C pendant 10 heures.

## Introduction

Dans ce chapitre, nous allons identifier la séquence de précipitation de précipitation dans l'alliage Al- 0.693 % at. Mg- 0.595 % at. Si lors d'un vieillissement naturel et artificiel, et nous allons aussi présenter la cinétique de transformation de phase en utilisant principalement la technique d'analyse calorimétrique différentielle DSC.

### V-1- Identification de la séquence :

Pour identifier la séquence de l'alliage, nous avons homogénéisé des échantillons de l'alliage Al- 0.693 % at. Mg- 0.595 % at. Si à 550°C pendant 6 h, puis trempés à l'eau.

Le cycle thermique appliqué dans les essais de DSC est constitué d'une montée en températures à partir de l'ambiante avec plusieurs vitesses (qui varient entre 10°C/min et 40 °C/min), jusqu'à une température de 550 °C.

#### V-1-1-Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

##### V-1-1-1- Traitement isotherme des échantillons trempés :

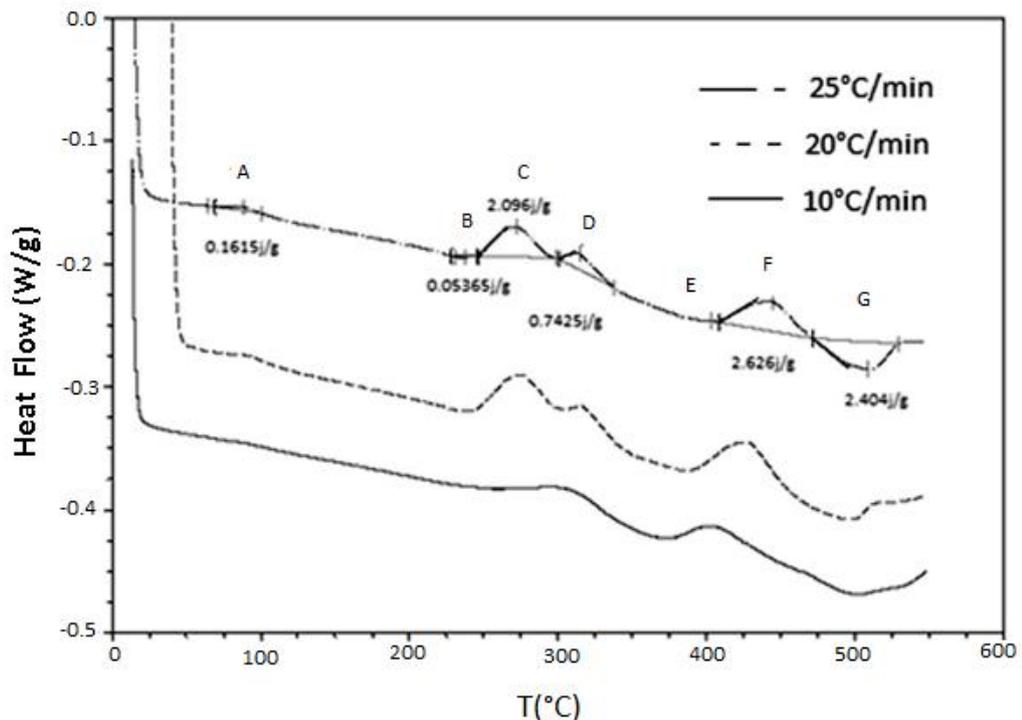
La figure V.1 montre les courbes de DSC des échantillons de l'alliage Al- 0.693% at. Mg- 0.595% at. Si homogénéisés à 550°C pendant 6 h, puis trempé à l'eau, ensuite chauffés à différentes vitesses de chauffage 10, 20 et 25°C/min.

Globalement, il ya quatre pics exothermiques (A, C, D, F) et trois pics endothermiques (B, E, G). Le premier pic exothermique (A), situé aux environs de 85 °C, est attribué à la formation de zones G.P. Le pic exothermique (C), situé à la température 275°C est attribué à la formation de la phase  $\beta''$ . Le pic (D) situé aux environs de 320°C, et qui est dû à la formation de la phase durcissant  $\beta'$  et le dernier pic (F) est situé à la température 425°C et qui correspond à la formation de la phase stable  $\beta$ . Les pics endothermiques (B, E, G) situés respectivement à la température (225, 375 et 500°C) sont attribués respectivement à la dissolution de : zones G.P, la phase  $\beta'$ , et la phase stable  $\beta$ . Par conséquent, nous pouvons conclure que la séquence de précipitation est la suivante :



Cette séquence est en accord avec les travaux de Hirth et al et Ohomori et al [37-42] car ils ont proposé cette séquence : sss  $\rightarrow$  zones GP  $\rightarrow$   $\beta''$   $\rightarrow$   $\beta'$   $\rightarrow$   $\beta$ .

D'autre part, nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène au décalage des pics vers les plus hautes températures. Ce décalage des pics de précipitation et de dissolution des phases est dû à la cinétique de précipitation.



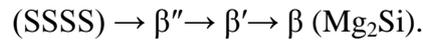
**Figure V.1** : Courbes de DSC de l'alliage Al- 0.693 % at. Mg- 0.595 % at. Si homogénéisés à 550 °C pendant 6 h, puis trempé à l'eau, puis chauffés à différentes vitesse de chauffage 10, 20 et 25°C/min.

#### V-1-1-2- Traitement anisotherme des échantillons vieillis naturellement

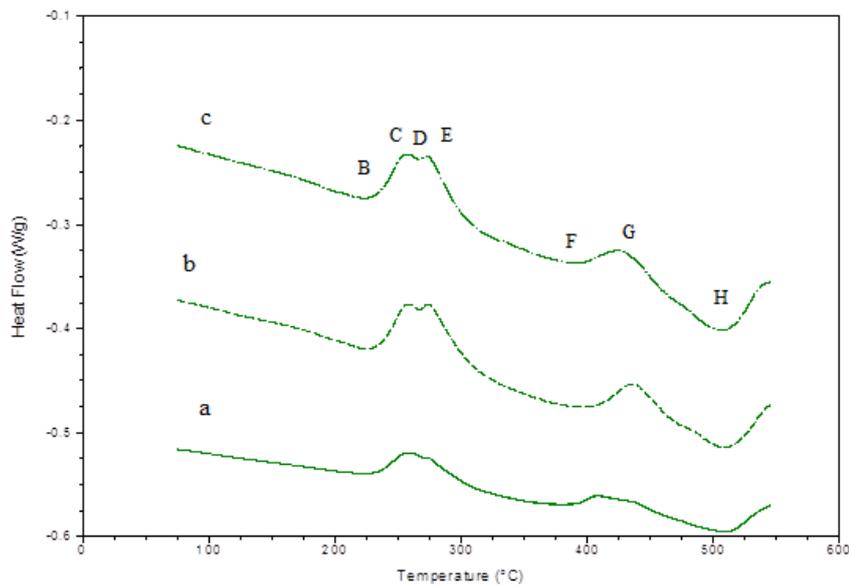
La figure V.2 montre les courbes de DSC des échantillons de l'alliage Al- 0.693 % at. Mg- 0.595 % at. Si vieilli naturellement pendant 8, 15 et 27 mois avec une vitesse de chauffage de 20°C/min. Globalement, nous pouvons remarquer qu'il existe trois pics exothermiques et trois pics endothermiques. Le pic exothermique (B), situé à la température 250°C, est attribué à la formation de la phase  $\beta''$ . Le pic (C) situé aux environs de 275 °C, est dû à la formation de la phase durcissant  $\beta'$  et le dernier pic (E) situé à la température 425°C

correspond à la formation de la phase stable  $\beta$ . Le pic endothermique (A), situé à la température 225 °C est attribué à la dissolution de la zone G.P. Le deuxième pic (D) situé à la température 400 °C est attribué à la dissolution de la phase  $\beta'$ . Le dernier pic (F) situé aux environ de 500 °C correspond à la dissolution de la phase  $\beta$ .

Par comparaison avec les échantillons trempés et qui n'ont pas subi un vieillissement naturel (fig. V.1), nous pouvons remarquer l'absence du premier pic et qui est correspond à la formation de zone G.P. La disparition de ce pic est la conséquence de la dissolution totale des zones G.P formées lors un vieillissement naturel. Donc, la séquence de précipitation de l'alliage sera :

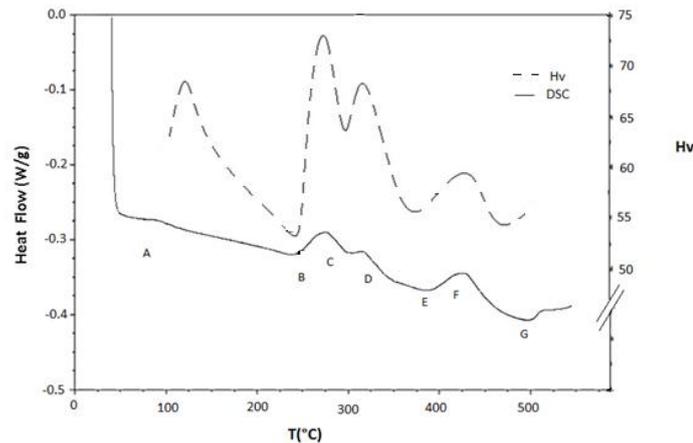


Les résultats de DSC confirment l'effet de vieillissement naturel sur les traitements thermiques de cet alliage d'aluminium.



**Figure V.2 :** Courbes de DSC de l'alliage Al- 0.693 % at. Mg- 0.595 % at. Si vieilli naturellement pendant a)8mois, b) 15 mois et c) 27 mois puis chauffés à une vitesse de 20°C/min.

La figure V.3 illustre la comparaison entre les courbes de dureté et de DSC de l'alliage homogénéisé à 550°C pendant 6 h puis trempé à l'eau. Cette figure montre que la courbe de dureté a la même évolution de la courbe DSC et reflète les transformations de phase au cours du traitement thermique.



**Figure V.3 :** Courbes de DSC (vitesse de chauffage de 20 ° C / min) et de dureté de l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si homogénéisé à 550°C pendant 6h puis trempé à l'eau.

## V-2- Cinétique de précipitation :

Pour mieux comprendre le mécanisme de transformation de phase dans l'alliage Al-Mg-Si il est nécessaire d'évaluer les paramètres cinétiques c'est à dire l'énergie d'activation  $E_a$  et l'ordre de la réaction  $n$ . En effet, il existe plusieurs méthodes pour calculer ces deux paramètres. Concernant l'énergie d'activation, nous pouvons utiliser la méthode de Kissinger [98], la méthode d'Ozawa [99] ou la méthode de Boswell [100].

### V-2-1- Détermination de l'énergie d'activation :

- **La méthode de Kissinger :**

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

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT^2} + \text{constante}$$

D'où ( $T_p$ ) indique la température maximale du pic considéré,  $R$  constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation et  $C$  est une constante.

Pour chaque vitesse nous avons déterminé la température  $T_p$  pour laquelle la transformation est maximale, l'évolution de  $\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right)$  en fonction  $\frac{1}{T_p}$  est donc linéaire avec une pente de  $\frac{E_a}{R}$

- **La méthode d'Ozawa:**

Pour calculer l'énergie d'activation, nous avons utilisé aussi la méthode isoconversionnelle d'Ozawa, cette méthode 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 :

$$\ln(\alpha) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{constante}$$

La courbe  $\ln V = f(1/T_p)$  donne une ligne droite approximative avec une pente de  $(E_a/R)$ .

- **La méthode de Boswell :**

La méthode de Boswell est aussi basée sur l'évolution de la température  $T_p$  du pic de précipitation en fonction de la vitesse  $V$  de chauffage. Cette Méthode est définie par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{constante}$$

La courbe  $\ln(V/T_p) = f(1/T_p)$  donne donc une ligne droite avec une pente égale à  $(-E_a/R)$ .

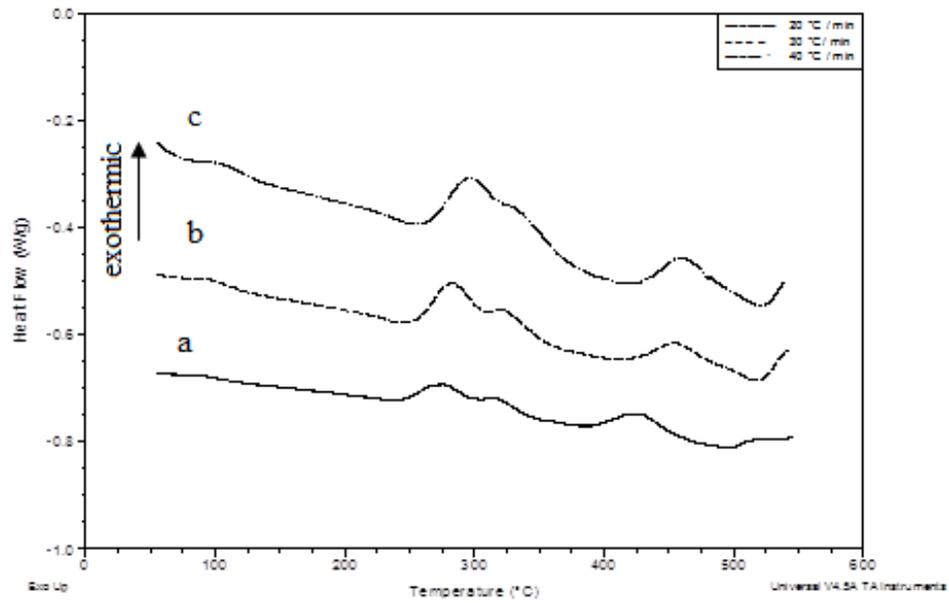
**V-2.1-1- Calcul de l'énergie d'activation des échantillons trempés puis chauffés:**

La figure V.4 illustre les courbes de DSC de l'alliage homogénéisé pendant 6 h à 550°C, trempé à l'eau puis chauffé à différentes vitesses, 20, 30°C et 40°C/ min. A partir de ces courbes, l'énergie d'activation pour chaque précipité (GP,  $\beta''$ ,  $\beta'$  et  $\beta$ ) a été calculée.

La figure V.5 est une représentation de Y en fonction  $1000/T$ , (pour les pics dus à la précipitation de zone Gp,  $\beta''$ ,  $\beta'$  et  $\beta$  :  $Y=\ln(\alpha/T_p^2)$  (méthode de Kissinger),  $Y=\ln(\alpha)$  (méthode d'Ozawa) and  $Y=\ln(\alpha/T_p)$  (méthode de Boswell)), qui est une droite dont la pente permet de déduire l'énergie d'activation.

Les valeurs obtenues de l'énergie d'activation (Tableau 2) montrent que la méthode de Kissinger donne des valeurs plus inférieures. Nous pouvons remarquer aussi que la phase  $\beta''$  a la valeur la plus faible mais la phase  $\beta'$  a la valeur la plus grande.

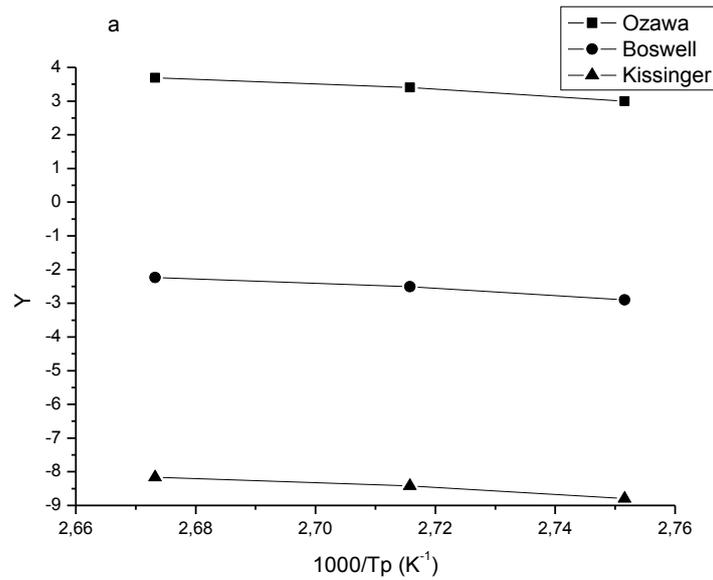
D'après le tableau 3, les énergies d'activation sont respectivement : 68.76 KJ /mole, 45.303 KJ/mol, 145.495 KJ/mol et 67.557KJ/mol pour la réaction de précipitation de la phase : zones GP,  $\beta''$ ,  $\beta'$  et  $\beta$ . Ces valeurs obtenues ne sont pas en accord aux valeurs indiquées dans la littérature [99, 100].



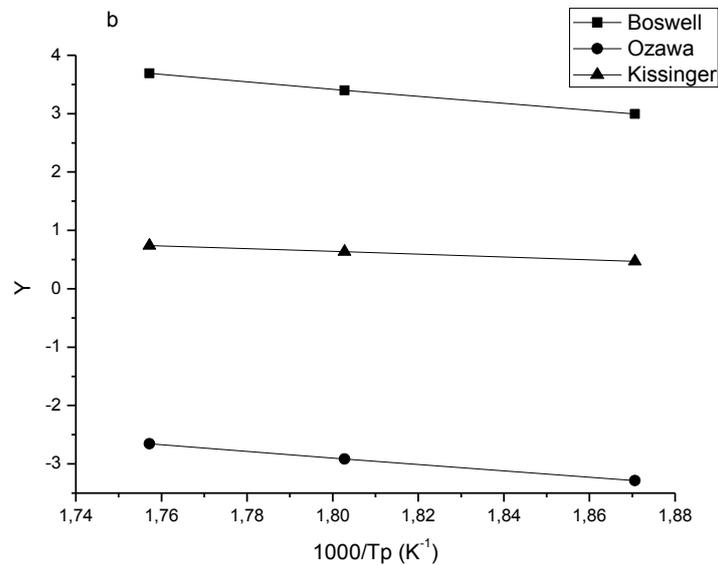
**Figure 4:** Courbes de DSC de l'alliage Al- 0.693 % at. Mg- 0.595 % at. Si homogénéisé 6 h à 550°C puis trempé à l'eau et ensuite chauffé à différentes vitesses a) 20°C/min, b) 25°C/ min, c) 40°C/ min.

**Tableau V.1 :** Les températures maximales pour les différents pics de transformation.

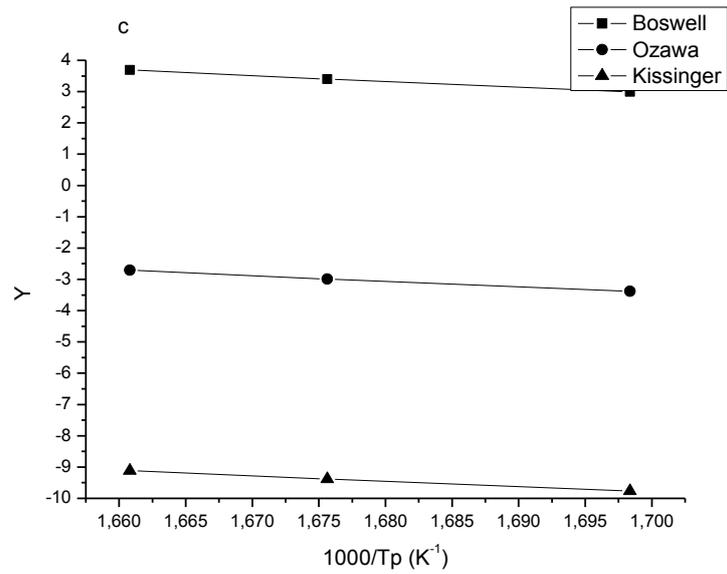
Phase V	GP	$\beta''$	$\beta'$	$\beta$
20°C/min	90.28°C	261.43°C	315.65°C	424.88°C
30°C/min	95.07°C	281.55°C	323.64°C	454.71°C
40°C/min	100.93°C	295.94°C	328.97°C	460.04°C



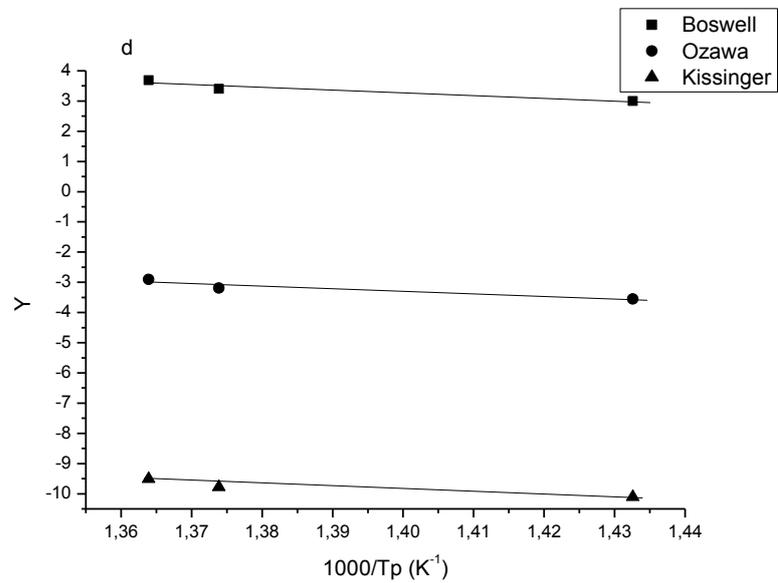
**Figure V. 5. a:** Courbes Y en fonction 1000/T pour les pics dus à la précipitation de a) zone GP:  $Y=\ln(\alpha/T_p^2)$  (méthode de Kissinger),  $Y=\ln(\alpha)$  (méthode d'Ozawa) et  $Y=\ln(\alpha/T_p)$  (méthode de Boswell).



**Figure V. 5. b:** Courbes Y en fonction 1000/T pour les pics dus à la précipitation de  $\beta''$  :  $Y=\ln(\alpha/T_p^2)$  (méthode de Kissinger),  $Y=\ln(\alpha)$  (méthode d'Ozawa) et  $Y=\ln(\alpha/T_p)$  (méthode de Boswell).



**Figure V. 5.c** : Courbes Y en fonction  $1000/T$  pour les pics dus à la précipitation de  $\beta'$  :  $Y=\ln(\alpha/T_p^2)$  (méthode de Kissinger),  $Y=\ln(\alpha)$  (méthode d'Ozawa) et  $Y=\ln(\alpha/T_p)$  (méthode de Boswell).



**Figure V. 5.d** : Courbes Y en fonction  $1000/T$  pour les pics dus à la précipitation de  $\beta$  :  $Y=\ln(\alpha/T_p^2)$  (méthode de Kissinger),  $Y=\ln(\alpha)$  (méthode d'Ozawa) et  $Y=\ln(\alpha/T_p)$  (méthode de Boswell).

**Tableau V.2:** Energie d'activation  $E_a$  (kJ/mol) de l'alliage Al-Mg- Si calculé par différentes méthodes.

Méthode \ Phase	Kissinger	Ozawa	Boswell
GP	66.894	69.429	69.959
$\beta''$	41.555	48.219	46.135
$\beta'$	143.059	145.420	148.006
B	62.845	71.044	68.784

**Tableau V.3:** Les valeurs moyennes d'énergie d'activation (KJ/mol).

Phase	GP	$\beta''$	$\beta'$	$\beta$
l'énergie d'activation (KJ/mol)	68.760	45.303	145.495	67.557

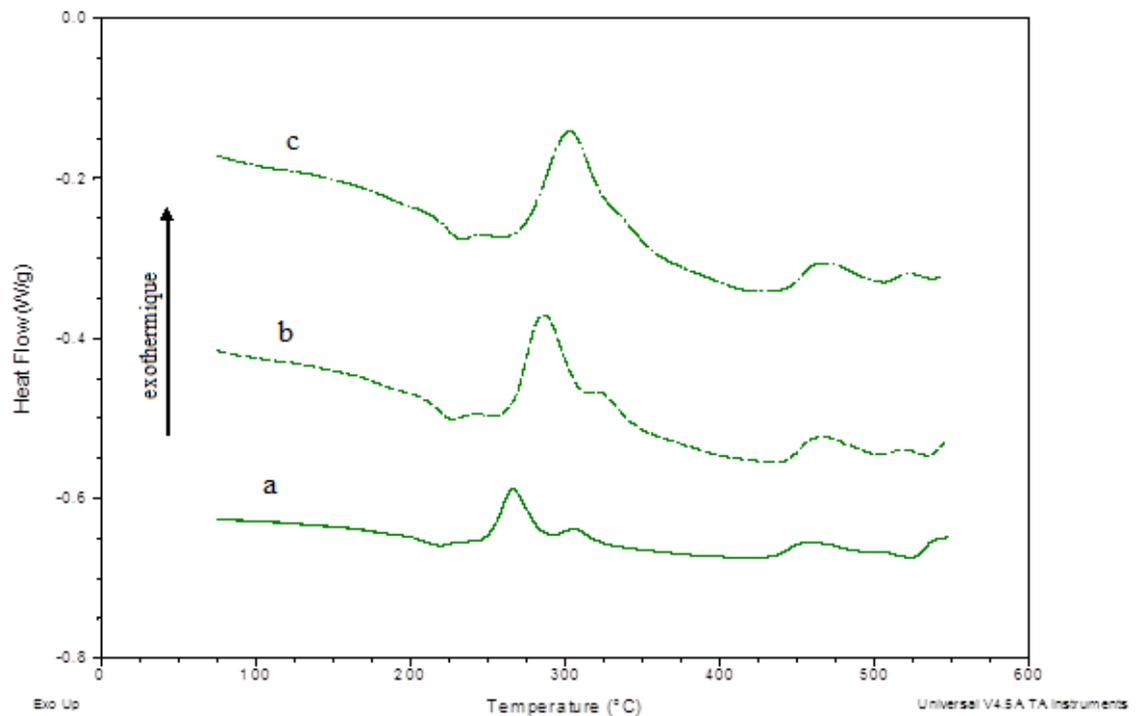
### V-2-1- 2- L'énergie d'activation à l'état de vieillissement naturel :

A partir des courbes de DSC de l'alliage homogénéisé pendant 6 h à 550 °C puis vieilli naturellement pendant 3 semaines ensuite chauffé à différentes vitesses de chauffage 10°, 20°C et 30°C / min (Fig. V.6) ,nous avons calculé l'énergie d'activation des précipités formés ( $\beta''$ ,  $\beta'$  et  $\beta$ ).

La figure V.7 est une représentation de  $Y$  en fonction  $1000/T$ , (pour les pics dus à la précipitation de  $\beta''$ ,  $\beta'$  et  $\beta$  :  $Y=\ln(\alpha/T_p^2)$  (méthode de Kissinger),  $Y=\ln(\alpha)$  (méthode d'Ozawa) and  $Y=\ln(\alpha/T_p)$  (méthode de Boswell)), qui est une droite dont la pente représente l'énergie d'activation.

Par comparaison, les valeurs de l'énergie d'activation obtenues à l'état de vieillissement naturel sont les plus supérieures par rapport aux valeurs obtenues à l'état de trempe. Donc, on peut dire qu'à l'état de vieillissement naturel, la formation des précipités a besoin d'une énergie d'activation un peu plus grande.

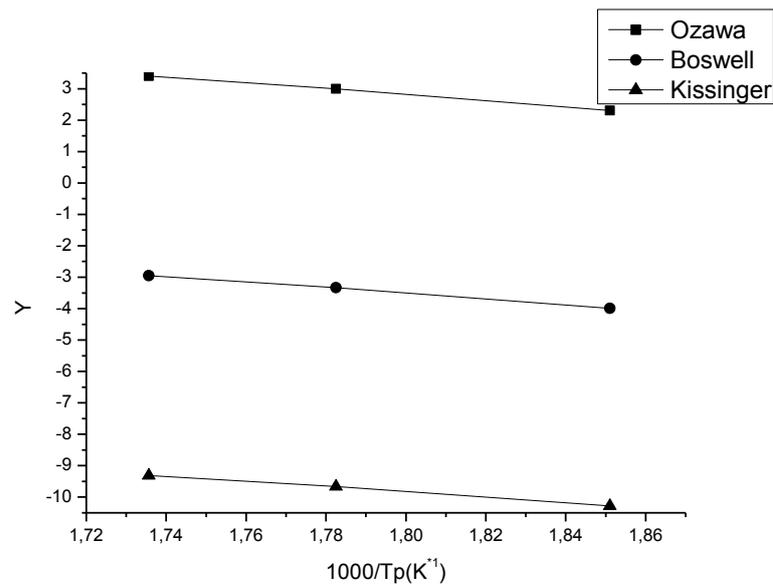
D'après le tableau 6 les énergies d'activation pour la réaction de précipitation de la phase :  $\beta''$ ,  $\beta'$  et  $\beta$  sont respectivement : 73.591 kJ /mole, 111.248 Kj/mol et 449.903 Kj/mol. Ces valeurs obtenues sont en accord aux travaux publiés par d'autres chercheurs sur des alliages similaires [99].



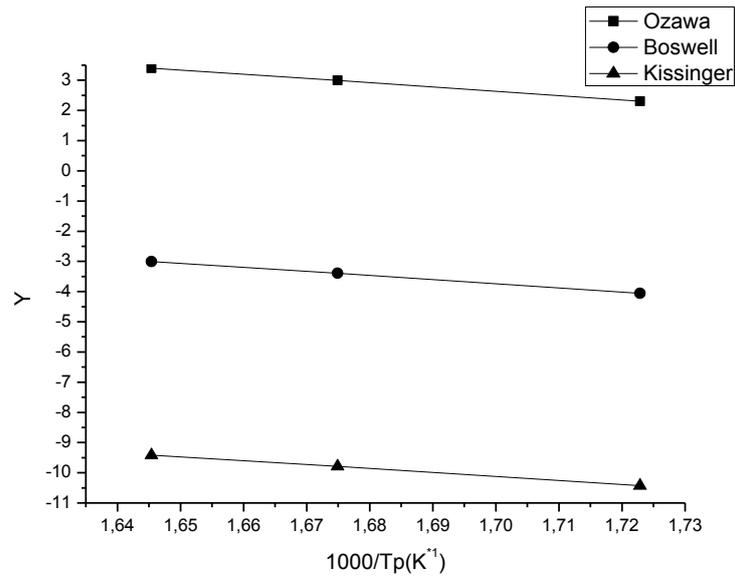
**Figure V.6 :** Courbes de DSC de l'alliage Al- 0.693 % at. Mg- 0.595 % at. Si homogénéisé 6 h à 550 °C puis vieilli naturellement pendant 3 semaines à différentes vitesse de chauffage a) 10 °C/ min, b) 20 °C/ min et c) 30 °C/ min.

**Tableau V. 4** : Les températures maximales pour les différents pics de transformation.

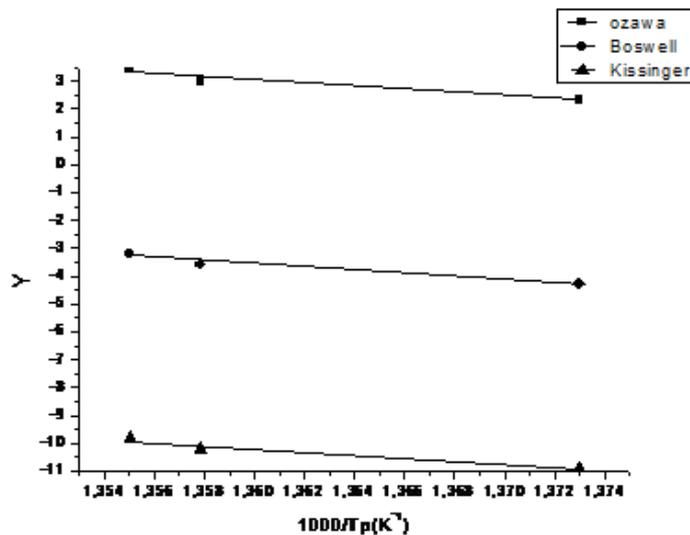
Phase v	$\beta''$	$\beta'$	$\beta$
10°C/min	267.08°C	307.28°C	455.20°C
20°C/min	287.85°C	323.89°C	463.31°C
30°C/min	302.99°C	334.61°C	464.84°C



**Figure V.7.a** : Courbes Y en fonction  $1000/T$  pour les pics dus à la précipitation de  $\beta''$  :  $Y = \ln(\alpha/T_p^2)$  (méthode de Kissinger),  $Y = \ln(\alpha)$  (méthode d'Ozawa) et  $Y = \ln(\alpha/T_p)$  (méthode de Boswell).



**Figure V.7.b :** Courbes Y en fonction 1000/T pour les pics dus à la précipitation de  $\beta'$  :  $Y = \ln(\alpha/T_p^2)$  (méthode de Kissinger),  $Y = \ln(\alpha)$  (méthode d'Ozawa) et  $Y = \ln(\alpha/T_p)$  (méthode de Boswell).



**Figure V.7.c :** Courbes Y en fonction 1000/T pour les pics dus à la précipitation de  $\beta$  :  $Y = \ln(\alpha/T_p^2)$  (méthode de Kissinger),  $Y = \ln(\alpha)$  (méthode d'Ozawa) et  $Y = \ln(\alpha/T_p)$  (méthode de Boswell).

**Tableau V.5:** Energie d'activation  $E_a$  (kJ/mol) de l'alliage Al-Mg- Si calculé par différentes méthodes.

Méthodes \ Phase	Kissinger	Ozawa	Boswell
$\beta''$	70.263	75.613	74.897
$\beta'$	108.257	112.300	113.187
B	454.402	434.611	460.696

**Tableau V.6:** Les valeurs moyennes d'énergie d'activation (KJ/mol)

Phase	$\beta''$	$\beta'$	$\beta$
Energie d'activation (KJ/mol)	73.591	111.248	449.903

### V-2-2- Détermination de l'exposant n de réaction par la Méthode de Matusita:

#### V-2-2-1- Fraction transformée :

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

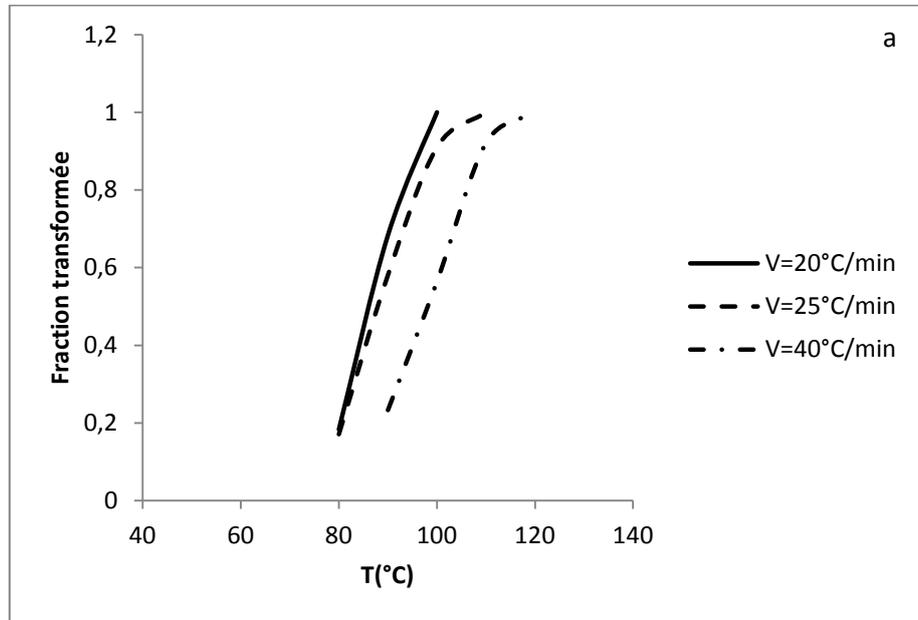
$$\alpha = \frac{S_T}{S}$$

où :

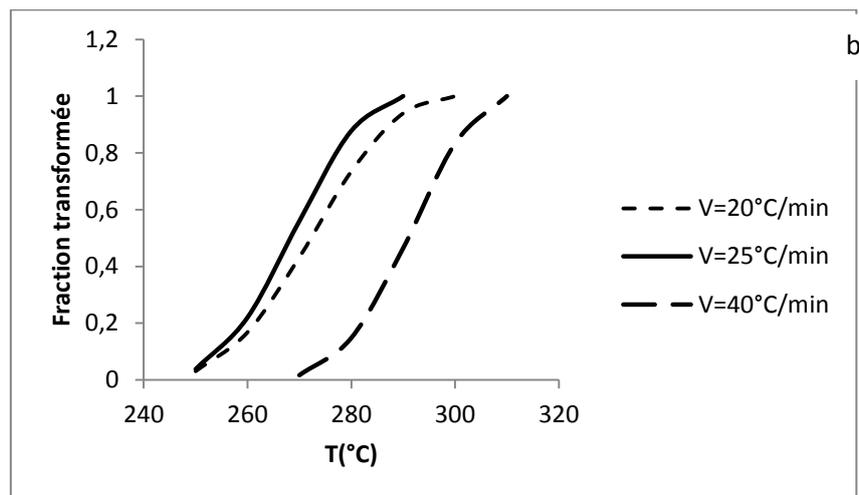
S: est la surface totale des pics exothermiques (ou endothermiques) entre la température du début  $T_i$  et de la fin  $T_f$  du pic.

$S_T$ : est la surface partielle des pics exothermiques (ou endothermiques) entre la température  $T_i$  et T.

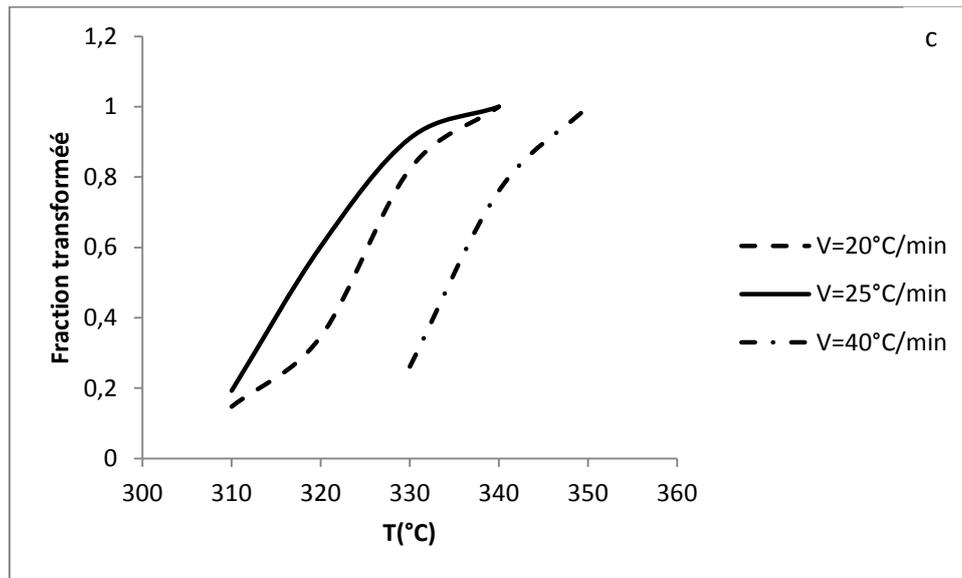
La variation de la fraction transformée en fonction de la température est représentée dans la figure V.8 (cas de la trempe) et la figure V.9 (cas de vieillissement naturel), elles permettent de vérifier la validité de l'analyse.



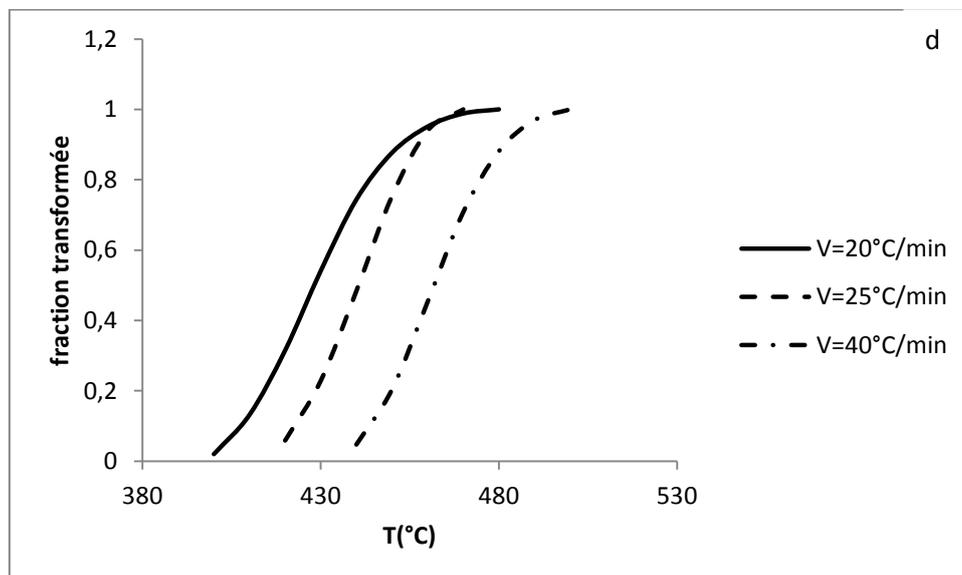
**Figure V.8.a :** Courbes des fractions transformées de la zone GP pour l'alliage Al-Mg-Si à l'état de trempe.



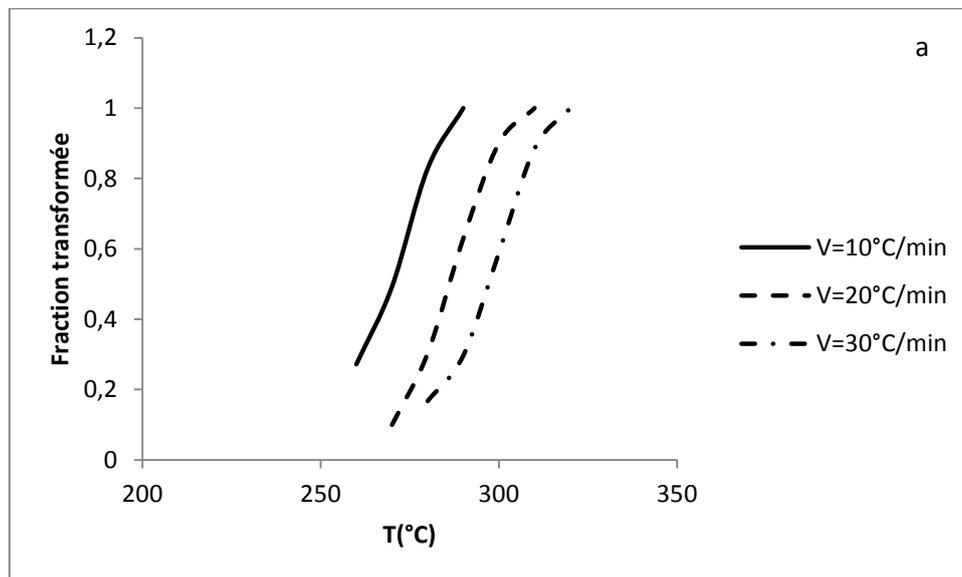
**Figure V.8.b :** Courbes des fractions transformées de la phase  $\beta''$  pour l'alliage Al-Mg-Si à l'état de trempe.



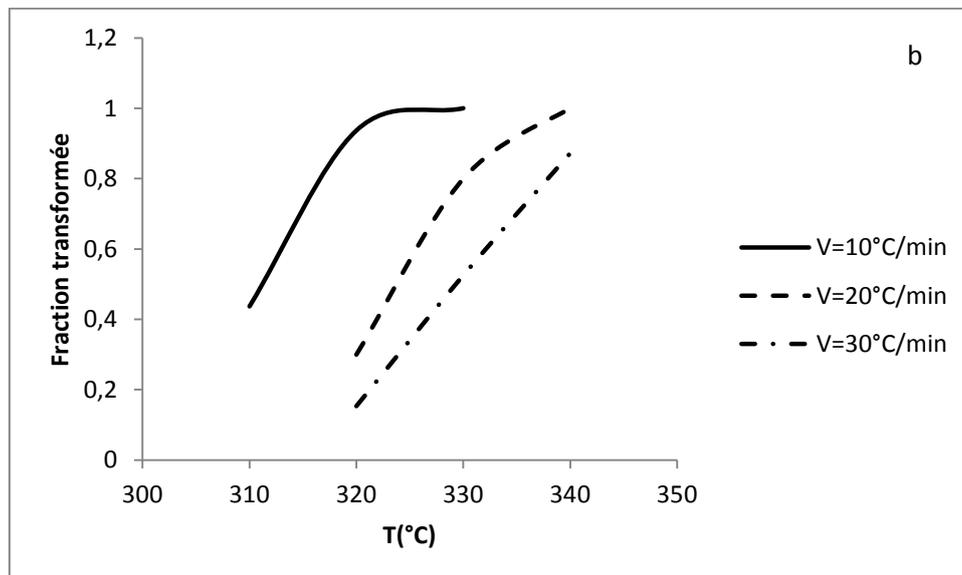
**Figure V.8.c :** Courbes des fractions transformées de la phase  $\beta'$  pour l'alliage Al-Mg-Si a l'état de trempe.



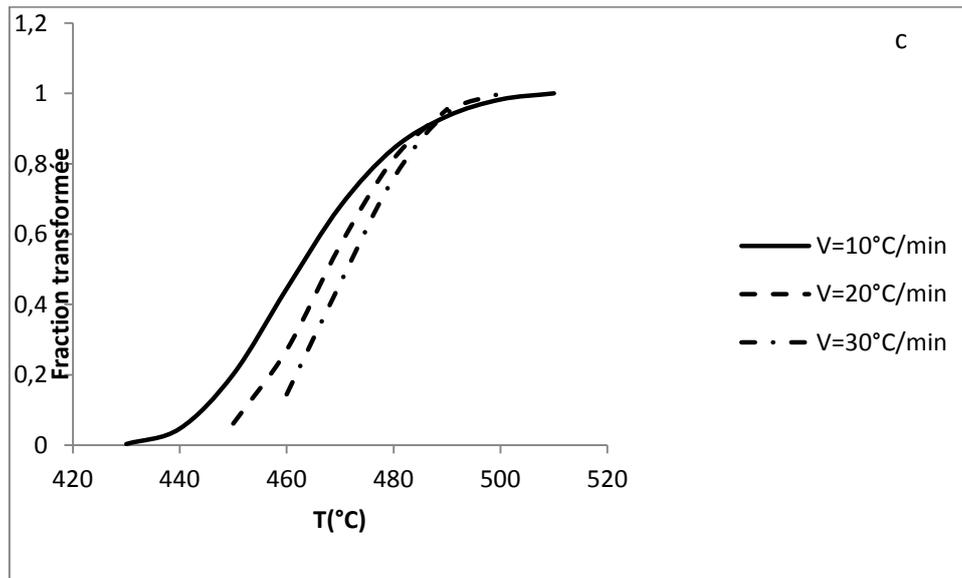
**Figure V.8.d :** Courbes des fractions transformées de la phase  $\beta$  stable pour l'alliage Al-Mg-Si a l'état de trempe.



**Figure V.9.a :** Courbes des fractions transformées de la phase  $\beta''$  pour l'alliage Al-Mg-Si a l'état de vieillissement naturel.



**Figure V.9.b :** Courbes des fractions transformées de la phase  $\beta'$  pour l'alliage Al-Mg-Si a l'état de vieillissement naturel.



**Figure V.9.c :** Courbes des fractions transformées de la phase  $\beta$  stable pour l'alliage Al-Mg-Si à l'état de vieillissement naturel.

#### V-2-2-2-Détermination de l'exposant $n$ de la réaction de précipitation :

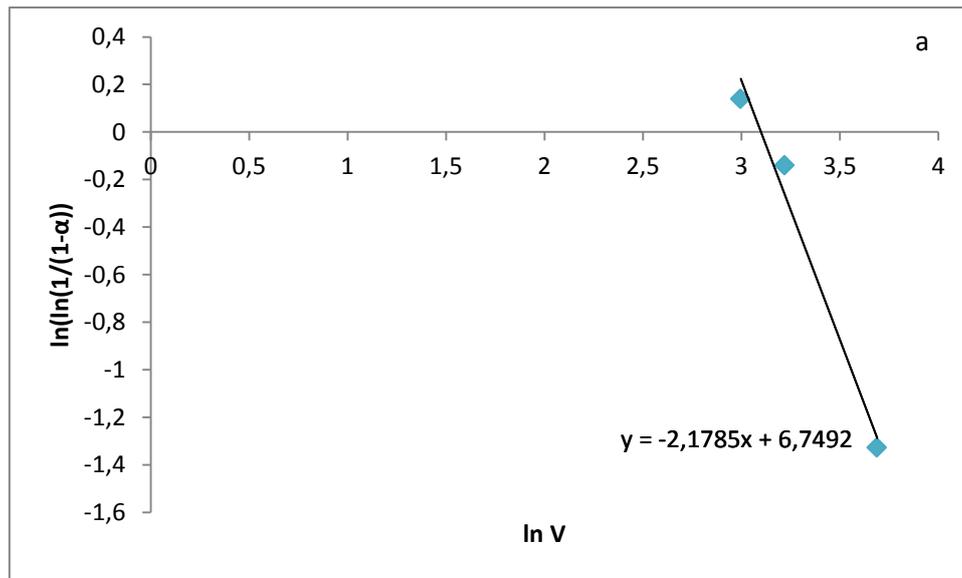
Par la dérivation de l'équation classique de Johnson-Mell-Avrami-Kolmogorov (JMAK), Matusida et al [68], on aura la relation entre la fraction transformée ( $\alpha$ ) à une température constante et la vitesse de chauffage par l'équation suivante :

$$\ln(1 - \alpha)^{-1} = (C|V^n) \left[ \frac{(-nEa)}{RT} \right]$$

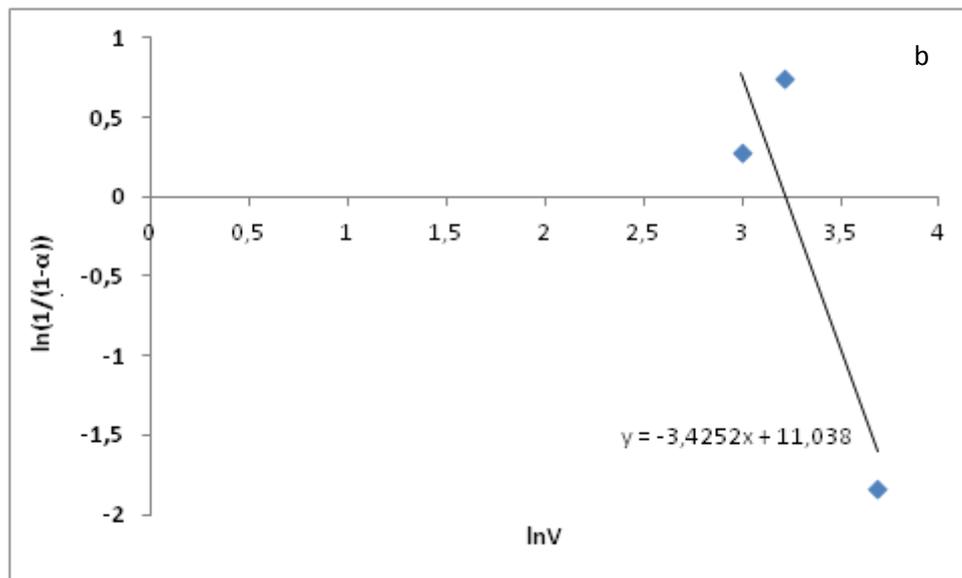
La valeur de  $\alpha$  est indépendante de la vitesse de chauffage  $V$ . A une température  $T_c$  l'équation devient alors:

$$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = -n \cdot \ln V + C$$

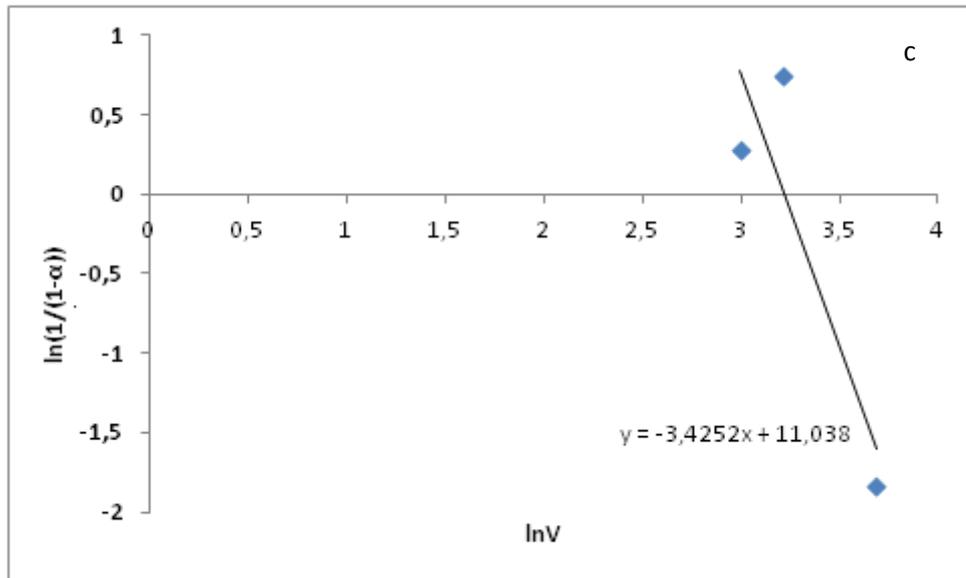
L'évolution de  $\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}]$  en fonction de  $\ln V$  est donc linéaire avec une pente de  $(-n)$  (Fig. V.10 état de trempe) et (Fig. V.11 état de vieillissement naturel).



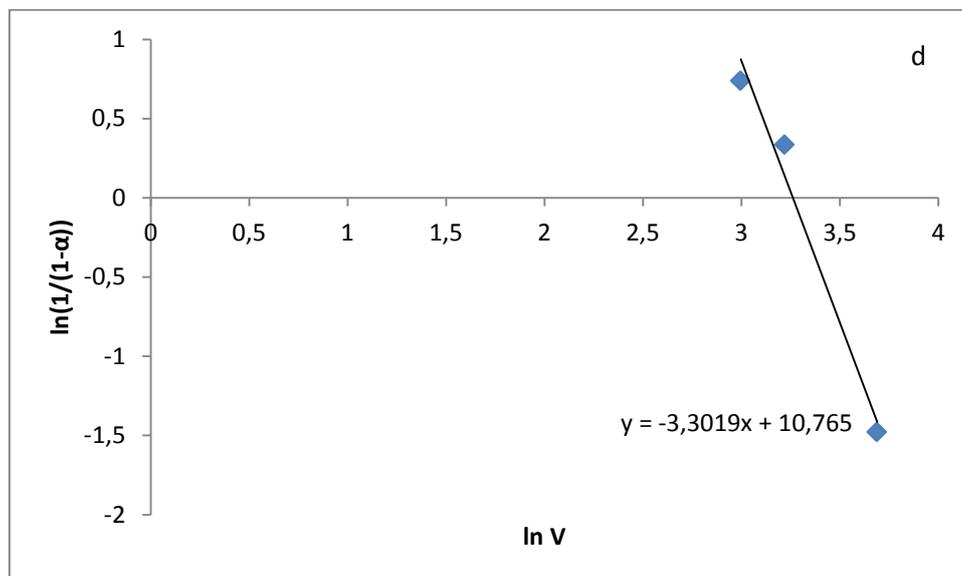
**Figure V.10.a** : Détermination de l'exposant de réaction pour la précipitation de zone GP à l'état de trempe.



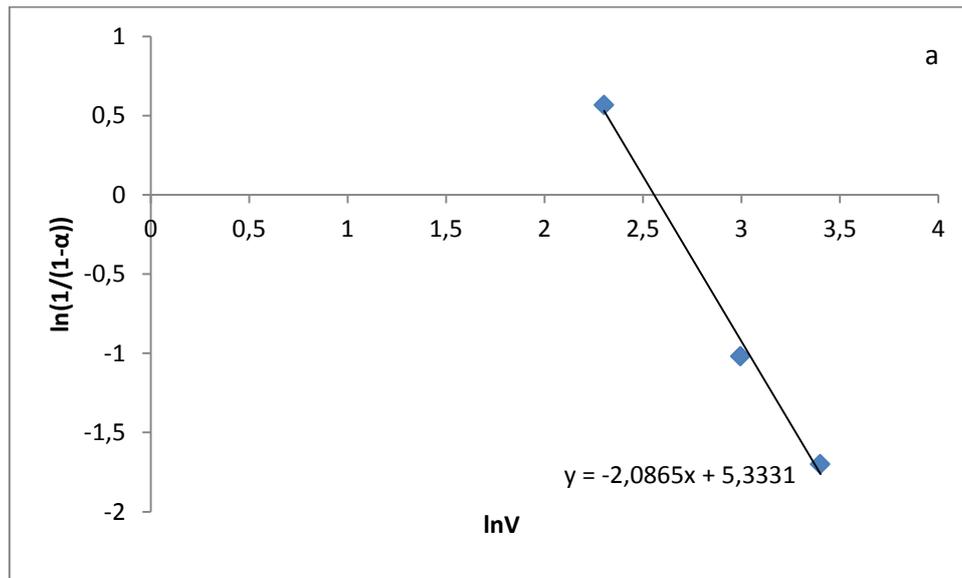
**Figure V.10.b** : Détermination de l'exposant de réaction pour la précipitation de la phase  $\beta''$  à l'état de trempe.



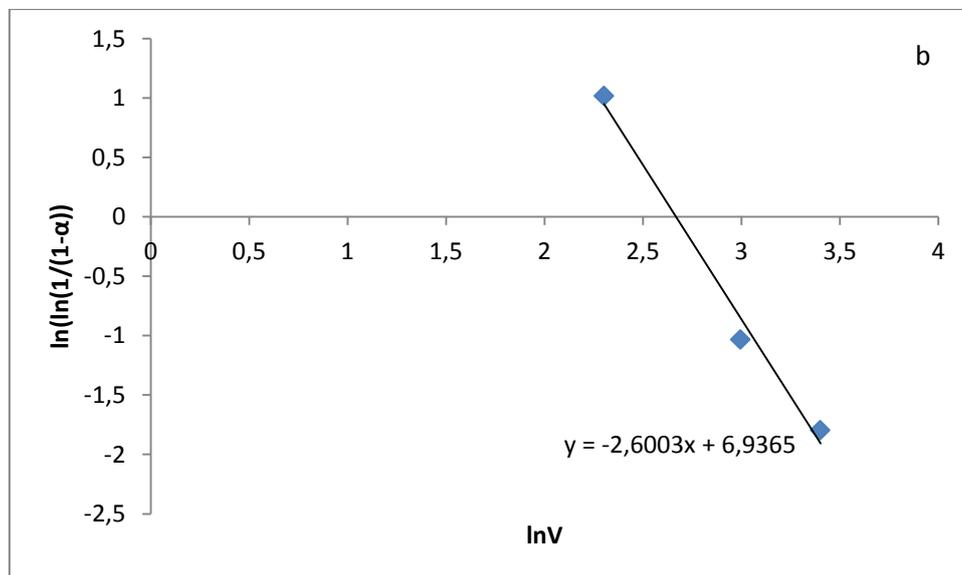
**Figure V.10.c :** Détermination de l'exposant de réaction pour la précipitation de la phase  $\beta'$  et à l'état de trempe.



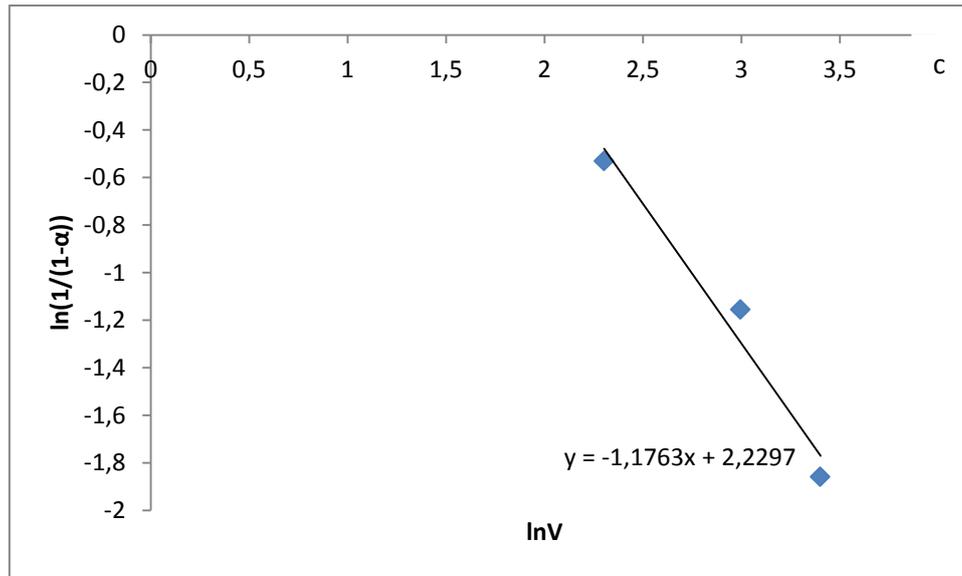
**Figure V.10.d :** Détermination de l'exposant de réaction pour la précipitation de la phase  $\beta$  stable à l'état de trempe.



**Figure V.11.a** : Détermination de l'exposant de réaction pour la précipitation de la phase  $\beta''$  à l'état de vieillissement naturel.



**Figure V.11.b** : Détermination de l'exposant de réaction pour la précipitation de la phase  $\beta'$  à l'état de vieillissement naturel.



**Figure V.11.c** : Détermination de l'exposant de réaction pour la précipitation de la phase  $\beta$  stable à l'état de vieillissement naturel.

A l'état de trempe (Tableau V.8), pour la formation des zones GP et la phase  $\beta'$ , nous avons trouvé que l'ordre de réaction est de 2.17, 2.80 respectivement. Ces valeurs indiquent que le magnésium et le silicium diffusent 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 [20].

Et pour la formation de la phase  $\beta''$  et  $\beta$  stable, l'ordre de réaction est de 3.42 et 3.30 respectivement, c.-à-d. les atomes de Mg et Si 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 [20].

Par contre, à l'état de vieillissement naturel (Tableau V.8), les valeurs d'ordre de réaction pour la formation de la phase  $\beta''$  et la phase  $\beta'$  sont 2.08 et 2.60 respectivement. Ces valeurs indiquent que le magnésium et le silicium diffusent 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. Et pour la formation de la phase stable, l'ordre de réaction est de 1.17 ; 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 [20].

**Tableau 7:** Valeurs de l'exposant n pour les différentes phases à l'état de trempe.

Processus	L'exposant n
Formation de la zone GP.	<b>2.17</b>
Formation de la phase $\beta''$	<b>3.42</b>
Formation de la phase $\beta'$	<b>2.80</b>
Formation de la phase $\beta$	<b>3.30</b>

**Tableau 8:** Valeurs de l'exposant n pour les différentes phases à l'état de vieillissement naturel.

Processus	L'exposant n
Formation de la phase $\beta''$	<b>2.08</b>
Formation de la phase $\beta'$	<b>2.60</b>
Formation de la phase $\beta$	<b>1.17</b>

## Conclusion

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de cette thèse avait pour objectif essentiel l'étude de la séquence de précipitation et aussi l'étude de l'influence du vieillissement naturel sur le vieillissement artificiel dans l'alliage Al-0.652 % at. Mg -0.595 % at. Si qui est utilisé par l'ENICAB Biskra. Nous avons essayé de comprendre l'effet de la température et du temps de vieillissement naturel sur le durcissement de l'alliage étudié.

Pour aboutir à nos objectifs, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales essentiellement, la calorimétrie différentielle à balayage, la diffraction des rayons X, l'EBSD, la microscopie électronique à balayage, les mesures de la micro dureté et la microscopie optique.

Les principaux résultats de la thèse peuvent se résumer de la manière suivante :

- Les valeurs de la micro dureté lors d'un vieillissement artificiel sont supérieures à celles d'un vieillissement naturel. Ce résultat est en accord avec plusieurs travaux.
- Le vieillissement naturel a un effet négatif sur le durcissement structural de l'alliage Al- Mg-Si. Cet effet négatif est dû à la formation des zones GP et qui se sont formées lors du vieillissement naturel.
- Les mesures de la microdureté montrent que le temps de maintien suffisant pour l'obtention de la phase durcissante  $\beta''$  est de 24 à 120h, 16 à 24h et 8 à 16 h pour l'alliage vieilli à 150, 175 et 200°C respectivement.
- L'étude par EBSD a montré l'orientation des grains, leurs orientations et aussi la désorientation des joints de grains.
- Les microstructures MEB et l'analyse par le système EDAX montrent l'existence des intermétalliques au Fer et de la phase stable  $\beta$ .

- L'analyse des échantillons par la diffraction des rayons X a mis en évidence la présence des pics correspondant à la structure C.F.C de la matrice  $\alpha$  d'aluminium et la phase  $\beta$ .
- Le changement de paramètre cristallin et les valeurs de FWHM montrent l'apparition des nouvelles phases.
- L'analyse calorimétrique différentielle nous a permis d'identifier la séquence de précipitation de l'alliage étudié lors d'un :
  - Vieillissement artificiel (SSSS)  $\rightarrow$  G.P. zone  $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$  ( $Mg_2Si$ ).
  - Vieillissement naturel (SSSS)  $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$  ( $Mg_2Si$ ).
- Le calcul de l'énergie d'activation montre que :
  - La formation de la phase  $\beta''$  est la plus rapide par contre la formation de la phase  $\beta'$  est la plus lente dans l'alliage Al-Mg-Si.
  - La formation des précipités lors un vieillissement artificiel est rapide par rapport leurs formation lors un vieillissement naturel lorsque le processus de précipitation est thermiquement activé.

### **Perspectives :**

A travers les résultats obtenus, nous sommes convaincus que des observations au MET pouvant donner plus d'éclaircissement des mécanismes de formation des phases et de leurs types, mais malheureusement ce type d'appareil n'est pas disponible dans nos laboratoires.

## Références bibliographiques

- [1] A.Pawlowski, P.Zieba. Second edition, (1993).
- [2] E.C. Bain, American Society for Metals, Cleveland, Ohio, (1939).
- [3] A.Hässner, Leipzig, p 41, (1970).
- [4] M.Hillert, Series N° 33, Institut of Metals, London, p.231,(1969).
- [5] M.Hillert, Met. Trans. 3, p. 2729, (1972).
- [6] T.-H. Chuang, Doktorarbeit, Universitat Stuttgart, (1983).
- [7] A. Deschamps, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble,(1997).
- [8] L.N. Larikov and O.A. Shmatko, Nauk. Dumka, Keiv, (1976).
- [9] W Kurz, J.P. Mercier, G. Zambili, 2<sup>ème</sup> édition, presse polytechnique et universitaires Romandes, Suisse Lausanne ,(1995).
- [10] C. Y. Zahra, A. M. Zahra, Thermochim. Acta, 276 (1996) 161-174.
- [11] J. W. Christian; Pergamon press. 2nd Edition, (1975).
- [12] S. P. Ringer, S. K. Caralrer, I. J. Polmear, Scripta Mater, vol. 39, p. 1559, (1998).
- [13] P. Zieba. Polish Academy of Sciences, Committee of Metallurgie, Archives pf Metallurgy, Krakow, Poland, p 655-662. (1991).
- [14] S. Morin, thèse de doctorat, (2002).
- [15] J. Barralis, G. Maeder, 3eme édition, Nathan B Paris, (1986).
- [16] C. Vargel , Dunod ,(1979).
- [17] W. Hufnagel, Ed. Aluminium Zentrale Düsseldorf, Aluminium Verlag Düsseldorf ,(1983).
- [18] G. Mrówka-Nowotnik J. Sieniawski, M. Wierzińska Archives of Materials Science and Engineering, (2007), 69-76.
- [19] C. Chaussin, G. Hilly, Dunod Paris (1978).
- [20] C. V. Massardier, T. Epicier, Mater. Sci. Forum, 396-402 (2002) 851- 856.
- [21] R. W. Cahn, P.Haasen, Physical Metallurgy, Tome III, North Hollond, (1996), pp 2167-2172.
- [22] M. Avrami, J. Chem. Phys., 9 (1941) 177-184.
- [23] S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Froseth, R. Vissers, H.W. Zandbergen, Matre. Sci. Engi. A, 390 (2005) 127-138.
- [24] L. C .Doan, Y. Ohmori, K. Nakai, Mater. Trans. JIM, 41(2) (2002) 300-305.
- [25] Y.Aouabdia, thèse de doctorat, Université de Constantine, pp. 45-53, (2011).
- [26] M. J. Starink, A. M. Zahra, Thermochim. Acta, 292 (1997) 159-168.

- [27] A. Perovic, D. D. Perovic, G. C. Weatherly, D. J. Lloyd, *Scripta Mater.*, 41(7) (1999) 703-708.
- [28] D. J. Chakrabarti, Y. Peng, D. E. Laughlin, *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 857-862.
- [29] H. Leiris, Masson et c<sup>ie</sup> éditeurs. pp.71-92, (1971).
- [30] S. Vyazovkin, D. Dollimore, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 36 (1996) 42-55.
- [31] G. JOUVIN, thèse de doctorat , Paris 296 p. 62-64,(1999).
- [32] E. L. D. ŞTIRBU, thèse de doctorat, Lyon (2005).
- [33] S. AUDISIO Ed. Lyon: LPCI, INSA de Lyon, (1999).
- [34] M. Sébastien, thèse de doctorat pp.37-42, (2002).
- [35] M. J. de Haas, thèse de doctorat , Université de Groningen (2002).
- [36] J. E. Hatch, Ohio: Metals Park, (1984), p 319.
- [37] C. Vargel, Paris: Dunod, (1999), p 501. ISBN 2-100-04191-6
- [38] N. Hackerman, E.S. Snavely, Houston : NACE International, (1984), pp. 127–146.
- [39] D. Maisonnette, Thèse de doctorat: INSA Lyon, (2010).
- [40] A. Laurino, thèse de doctorat, université de Toulouse, (2012).
- [41] R. Develay, *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques*, (1992), vol. M440, pp. 2-26.
- [42] J. Zhang, Z. Fan, Y. Q. Wang and B. L. Zhou, *materials sciences and technology* 17 (2001) 494-497.
- [43] S. Esmaili, X. Wang, D. J. Lloyd, W. J. Poole., *Metall. Mater. Trans. A*, 34 (2003) 751-763.
- [44] M. Dupeux, *Aide mémoire science des matériaux*, Dunod, (Paris 2004), pp.105-148.
- [45] I. Lakhtine. 2<sup>ème</sup> édition revue. Edition Mir. Moscou 1986 (367-386).
- [46] C. Cayron, P. A. Buffat, *Acta. Mater*, 48 (2000) 2639-2653.
- [47] D. J. Chakrabarti, Y. Peng, D. E. Laughlin, *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 857-862.
- [48] S. M. Hirth, G. J. Marshall, S. A. Court, D. J. Lloyd, *Mater. Sci. Eng. A*, 329-321 (2001)452-456.
- [49] Y. Ohmori, L. C. Doan, Y. Matsuda, S. Kobayashi, K. Naki, *Mater. Trans.*, 42(12) (2001)2476-2583.
- [50] A. Fattah, N. Afifiy, A. Gadalla, A. Mossad, *High Temp - High Press*, 31 (1999) 613.
- [51] Q. Lou, D. G. Lloyd, A. Gupta, W.V. Youdelis, *Acta. Metall. Mater*, 41(3) (1993) 769-797.

- [52] Y. Ohmori, L. C. Doan, K. Nakai, *Mater. Trans*, 43(2) (2002) 246-255.
- [53] R. M. Gomes, T. Sato, H. Tezuka, A. Kamio, *Mater. Trans JIM*, 39(3) (1998) 353-364.
- [54] X. Wang, W. J. Poole, S. Esmaeili, D. J. Lloyd, J. D. Embury, *Met. Mater. Trans*, 34(A) (2003) 2913-2918.
- [55] W. F. Miao, D. E. Laughlin, *Met. Mater. Trans*, 31(A) (2000) 361-371.
- [56] S. Esmaeili, D. J. Lloyd, W. J. Poole, *Acta. Mater*, 51 (2003) 3467-3481.
- [57] D. Lassance. Thèse de doctorat : Université Catholique de Louvain, (2006).
- [58] N. C. W. Kuijpers, J. Tirel, D. N. Hanlon, S. van der Zwaag, *Materials Characterization* 48 (2002) 379.
- [59] Y. Shen, thèse de doctorat, l'École nationale supérieure des mines de Paris, (2012).
- [60] F. Dimier, Thèse doctorat, L'école nationale supérieure des Mines. Paris, 2003.
- [61] C. Cayron, L. Sagalowicz, O. Beffort, P. A. Buffat, *Phil. Mag.*, 79 (11) (1999) 2833-2851.
- [62] D. E. Laughlin, W. F. Miao, L. M. Karabin, D. J. Chakrabarti, (1998) 63-80.
- [63] Y. Murakami, In *Materials Science and Technology*, Vol.8: (1996).
- [64] R. w. Cahn, P. Haasen, E. J. Karem. Weinheim:VCH, (1996).
- [65] C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. Jansen and H. W. Zandbergen, *Acta Materialia*, 49, 2, (2001), 321-328.
- [66] W.F. Smith, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 4, (1973), 2435.
- [67] K. Matsuda, H. Gamada, K. Fuji, Y. Uteni, T. Sato, A. Kamis and S. Ikeno, *Metalurgical And Materials Transactions*, 29A, 1161-1167, 1998.
- [68] C. Cayron, Thèse doctorat, Ecole Polytech. Fed. Lausanne, (2000).
- [69] C. Cayron, P. A. Buffat, *Acta. Mater*, 48 (2000) 2639-2653.
- [70] G. A. Edwards, K. Stillep, G. L. Dunlop, M. J. Couper, *Acta. Mater*, 46(11) (1998)3893-3940.
- [71] S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Froseth, R. Vissers, H.W. Zandbergen, *Matre. Sci. Engi. A*, 390 (2005) 127-138.
- [72] W. F. Miao, D. E. Laughlin, *J. Mater. Sci. Lett.*, 19 (2000) 201-203.
- [73] D. Vaumousse, A. Cerezo, P. J. Warren, S. A. Court, *Mater. Sci. Forum*, 396- 402 (2002)693-998.
- [74] P. M. Derlet, S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Froseth, *J. Phys. Condensed Matter*, 14(2002) 4011-4024.
- [75] A. K. Jena, A. K. Gupta, M. C. Chaturvedi, *Acta. Metall*, 37(3) (1989) 885- 895.

- [76] S. Young, P. Sang B. L. Nack J. Kim, Mater. trans, 44 (12) (2003) 2617-2624
- [77] K. Matsuda, S. Taniguchi, K. Kido, S. Ikeno, Mater. Sci. Forum, 396-402 (2002) 941-946.
- [78] J. P. Lynch, L. M. Brown, M. H. Jacobs, Acta Metall., 30 (1982) 1389-1395.
- [79] X.Fang, M. Song, K. Li and Y. Du, Journal of Mining and Metallurgy. 46 (2) B (2010) 171 - 180
- [80] J. Banhart, C. S. Ting Chang, Z. Liang, N. Wanderka, M. D.H. Lay, A. J. Hill, Advanced Engineering Materials 12 (7) 559-571 (2010).
- [81] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop and M .J. Couper, Acta Materialia, 46 11 (1998) 3893–3904.
- [82] S. D. Dumolt, D. E. Laughlin and J. C. Williams, Scripta Metallurgica, 18, (1984),1347.
- [83] K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uteni, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno, Journal of Materials Science, 35, (2000), 179.
- [84] Y.L. Liu, S.B. Kang and H.W. Kim, Materials Letters, 41, (1999), 267-272.
- [85] N.A. Belov, D.G. Eskin and A.A. Aksenov: first edition, Elsevier Ltd, Oxford, (2005).
- [86] A.K. Gupta, D.J. Lloyd and S.A. Court, Materials Science and Engineering, A316, (2001), 11-17.
- [87] A.K. Gupta, D.J. Lloyd and S.A. Court, Materials Science and Engineering, A301, (2001), 140-146.
- [88] E. Georgatis, A. Lekatou, A.E. Karantzalis, H. Petropoulos, S. Katsamakis, and A. Poulia, Journal of Materials Engineering and Performance (2012).
- [89] K. Li, M. Song, Y. Du, X. Fang, archives of metallurgy and materials, 57 2 (2012) 457-467.
- [90] J.A. Venables, C.J. Harland. Phil. Mag., 27 (1973) 1193.
- [91] D.J. Dingley, V. Randle, Journal of Materials Science 27 (1992) 4545
- [92] G. Engler, Mater. Sci. . 1996
- [93] H. Tezenas du Montcel, L. Nazé, V. Maurel, N. Souai, R. Logé, J.Y. Guedou, 19ème Congrès Français de Mécanique, Marseille, (2009).
- [94] Y. Birol, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23(2013) 1875–1881.
- [95] J. Røyset, T. Stene, J. A. Sæter, O. Reiso, Mat. Sci. Forum. 239 (2006) 519-521.
- [96] P. Brenner and H. Kostron, Z. Metallkde. 31(1939) 89.
- [97] H. E. Kissinger. Anal Chem, 29 (1957)1702.

- [98] T. Ozawa, *Thermochim. Acta* 203 (1992) 159.
- [99] P.G. Boswell, *J. Therm. Anal.* 18 (1980) 353.
- [100] A. Gaber, M. A. Gaffar, M. S. Mostafa, et E. F. Abo Zeid, *Material Science and Technology*, 22 (2006) 1483-1488.
- [101] R. Yassar, D. P. Field, and H. Weiland, *Metal. and Mater. Trans A*, 36, (2005)2059-2066.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'alliage Al-Mg-Si de la série 6000, qui a un grand intérêt vu leur utilisation privilégiée dans l'industrie.

Cette thèse avait pour objectifs essentiels d'étudier l'influence de vieillissement naturel sur le vieillissement artificiel, identifier la séquence de précipitation dans notre alliage et exploiter les cinétiques globales obtenues précédemment afin de pouvoir relier leurs paramètres descriptifs (E et n) aux mécanismes des transformations impliqués.

Les résultats de la microdureté montrent que le vieillissement naturel a un effet négatif sur le durcissement structural de l'alliage Al-Mg-Si. Cet effet négatif est dû à la formation des zones GP et qui se sont formées lors du vieillissement naturel.

L'analyse calorimétrique différentielle nous a permis d'identifier la séquence de précipitation de l'alliage étudié lors d'un :

- Vieillissement artificiel (SSSS)  $\rightarrow$  G.P. zone  $\rightarrow$   $\beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$  ( $Mg_2Si$ ).
- Vieillissement naturel (SSSS)  $\rightarrow$   $\beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$  ( $Mg_2Si$ ).

L'étude au MEB et l'analyse par l'EDAX montrent l'existence de la phase stable  $\beta$ .

**Mots clés :** Al-Mg-Si, phase, précipitation, traitement thermique, énergie d'activation,  $\beta$  stable, vieillissement naturel, vieillissement artificiel.

## Abstract

In this work, we have undertaken the studied on an Al-Mg-Si alloy of 6000 series. These alloys arouse great interest for their privilege use in the industry.

The aim of the present work is to study the effect of natural aging on the artificial aging, identify the precipitation sequence and calculate the kinetics parameter (E and n)

The hardness result confirms the negative effect of the natural aging on the artificial aging. This negatif effect is due to the formation of the GP zones which were formed during natural aging.

DSC result enabled us to identify precipitation sequence of Al-Mg-Si alloy from:

- Artificial aging (SSSS)  $\rightarrow$  G.P. zone  $\rightarrow$   $\beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$  ( $Mg_2Si$ ).
- Natural aging (SSSS)  $\rightarrow$   $\beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$  ( $Mg_2Si$ ).

The MEB and EDAX results confirm the existence of  $\beta$  phases.

**Key words:** Al-Mg-Si, precipitation, phase, activation energy,  $\beta$  stable, natural aging, artificial aging.

## ملخص

درسنا في اطار هذا العمل سبيكة الألمنيوم- المغنزيوم- السيليسيوم و التي تنتمي لفصيلة 6000. للعلم فان لهذه السبيكة فائدة كبيرة في مجال الصناعة.

تتمثل الأهداف الأساسية لهذه الاطروحة في دراسة تأثير التعتيق الطبيعي على التعجيز الاصطناعي تحديد سلسلة الترسيب داخل هذه السبيكة ، دراسة حركية الترسيب و استخلاص عوامل آلية التحولات الطورية.

أثبتت نتائج الصلادة أن للتعتيق الطبيعي تأثير سلبي على التعتيق الاصطناعي. هذا التأثير السلبي ناتج عن تكون مناطق

GP خلال التعتيق الطبيعي.

نتائج التحليل بالتفاضل الحراري أظهرت بأن سلسلة الترسيب في هذه السبيكة هي كالتالي:

- خلال التعتيق الاصطناعي:  $ssss \rightarrow GP \text{ Zones} \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$
- خلال التعتيق الطبيعي:  $ssss \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$

اما التحليل المجهرى الالكتروني الماسح و نظام EDAX اثبت وجود الطور  $\beta$  في هذه السبيكة.

**الكلمات الافتتاحية:** Al- Mg -Si ، الترسيب، الطور، المعالجة الحرارية، طاقة النشاط ،  $\beta$  المستقرة، التعجيز الطبيعي ، التعجيز الاصطناعي.