## Chapitre II : Réaction de précipitation discontinue

## II.1- Initiation de la précipitation discontinue :

Plusieurs modèles de germination ont été proposés par différents chercheurs et reposent essentiellement sur les deux premiers et importants modèles suivants :

#### a) Modèles de Tu et Turnbull:

Dans leur étude sur les bicristaux d'un alliage Pb-Sn, Tu et Turnbull [6,12] ont mis en évidence un mécanisme de germination de la phase  $\beta$  sur un joint de grain statique (Figure 7a). La Figure 5b montre une particule  $\beta$  après une croissance considérable; son orientation pouvant être déterminée par le plan de contact du grain 2, ils supposèrent que l'orientation choisit l'énergie intefaciale minimale. Les énergies spécifiques interfaciale de la phase  $\beta$  se sont différentes dans les deux grains ( $\sigma_2 < \sigma_1$ ), ce qui pourvoit une force motrice qui va causer le mouvement du joint autour de la plaque  $\beta$  pour réduire l'énergie d'interface et la plaque  $\beta$  se trouve dans le grain 2 (Figure 5c et 5d). Une seconde plaque  $\beta$  se forme parallèlement à la première puis une troisième plaque et ainsi de suite, vont apparaître successivement plusieurs plaques ou lamelles (Figure 5f) constituant une précipitation cellulaire.

Ce mécanisme est observé par Bouzaher et Simon [10] et Solorzano [11] dans un même alliage (Al-22%Zn).

#### b) Modèle de Fournelle et Clark:

Fournelle et Clark [13] ont considéré que la migration du joint est due à sa courbure et au déséquilibre à l'arête du grain, sont les premières étapes du développement de la précipitation cellulaire. Dans son mouvement le joint de grain appauvrit la surface derrière lui, en absorbant les atomes de soluté qui arrivent à former un germe de la phase d'équilibre sur le joint même (Figure 6a et 6b). Ces germes, appelés allotriomorphes, agissent comme des centres de fixation forçant ainsi le joint de grain migrant à s'introduire entre eux (Figure 6c). Les atomes diffusent le long de ce joint pour arriver aux germes. Ces derniers croissent parallèlement à la direction de déplacement du joint derrière lequel une structure lamellaire

prend forme. La *figure 6d* montre l'allongement des allotriomorphes, suivant la courbure du front de réaction.

La distance interlamellaire reste pratiquement constante lors de la croissance des cellules et requiert la diffusion de l'atome soluté à travers la phase sursaturée vers les grains de la phase précipitée qui en est riche.

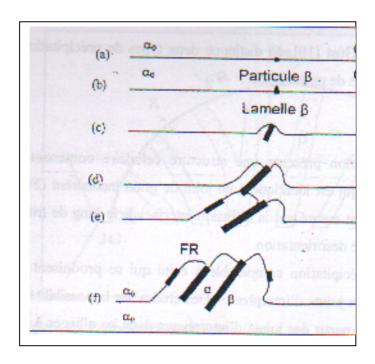


Figure 5: Développement d'une précipitation cellulaire d'après le modèle de Tu et Turnbull [14,15].

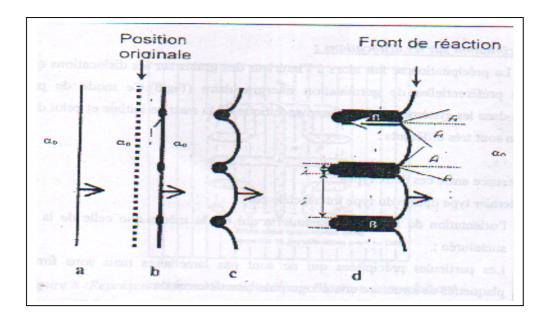


Figure 6: Développement d'une précipitation cellulaire d'après Fournelle et Clark [13].

## II.2-La loi cinétique de la réaction de précipitation discontinue :

Les premiers calculs de la cinétique de la réaction de précipitation discontinue sont faits par Turnbull et Treaftis [16]. Pour cette étude, ils ont utilisé l'équation de Avrami [17], Jonhson et Mehl [18], qui s'écrit sous la forme :

$$X = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right]$$

où:

X : la fraction de précipitation à l'instant t.

 $\tau$ : la constante pour une composition de l'alliage  $x_0$  et une température de précipitation T (même chose pour  $\tau$ ).

La détermination de τ est déduite au moment où la fraction de précipitation est égale à

$$X = \frac{e-1}{e} \approx 63,2\%.$$

Par contre n est déduit de l'équation citée précédemment et qui s'écrit :

$$LogIn\left(\frac{1}{1-x}\right) = nLogt - nLog \tau$$

On trace alors la courbe  $LogIn\left(\frac{1}{1-x}\right) = f(Logt)$  et on tire la valeur de n qui correspond à la pente de cette courbe.

Dans une autre étude faite par Turnbull [19] et basée sur le travail de Nyström [20], il été trouvé que  $X_t(X \text{ à l'instant t})$  est proportionnel à l'énergie totale libérée au temps t:

$$X_{t} = \frac{T_{t} - T_{0}}{T_{f} - T_{0}}$$

Où:

 $T_0$ : température de début de la réaction (le temps est mesuré à l'instant de trempe).

 $T_f$ : température finale.

 $T_t$ : température au temps t.

### II.3- Croissance des précipites cellulaires :

#### Morphologie de croissance :

Généralement les études consacrées à la précipitation discontinue sont faites pour une température fixe (isotherme). Après un temps d'incubation très court, des cellules de précipité individuelles sont observées. Cependant les cellules commencent seulement sur un coté du joint de grains, une seule couture est développée. Cependant le joint de grains se déforme et bouge dans les deux sens opposés par rapport à sa position initiale, ce qui donne une double couture et ce mécanisme est appelé : mécanisme S .

La migration du joint de grain dans deux direction a été déjà étudié par Bauman et al [21], qui trouvèrent que, à basse température de vieillissement, généralement, la morphologie à double couture est observée, par contre à haute température de vieillissement, la morphologie d'une seule couture est dominante.

Fournelle [13] proposa l'emploi du terme «S mécanisme» pour décrire le modèle de croissance dans les alliages Fe-Ni-Ti (*Figure7a*). Frebel et Schenk [22] ont proposé l'utilisation du terme «double seam» pour décrire la croissance des précipités de la réaction discontinue dans les deux directions dans les alliages Au-Fe (*Figure 7b*).

Dans une intéressante étude [23] Williams et al .ont trouvé que la domination de la seule couture ou la double couture dépend de la température de vieillissement.

-Pour T<  $(0,77\pm0,04)$  T<sub>SV</sub>, la double couture est préférable.

-Pour T>  $(0.77 \pm 0.04)$  T<sub>SV</sub>: la seule couture est prédominante.

où: T<sub>SV</sub>: température de solubilité.

#### Modèles de croissance :

Plusieurs modèles de croissance ont été proposés par différents chercheurs.

*a)* <u>Modèle de Zener</u> : Ce modèle de Zener [24] repose sur le contrôle par la diffusion en volume. La vitesse de croissance est exprimée par :

$$V=(X_0-X_C)/X_0$$
. (2D<sub>V-</sub>L)

Où :  $X_0$ : la concentration initiale de la matrice sursaturée.

X<sub>C</sub>: la concentration d'équilibre de la matrice appauvrie.

D<sub>V</sub>: le coefficient de diffusion en volume.

L: la distance interlamellaire.

Ce modèle est proposé pour la formation de la perlite dans les alliages Fe-C.

b) <u>Modèle d'Aronson et Liu</u>: Ce modèle [25] est aussi basé sur la théorie de Zener, cependant, la dépendance entre les paramètres V, L et D<sub>I</sub> est plus exacte que dans le cas du modèle de Turnbull et la vitesse de croissance s'écrit sous cette forme :

$$V \cong 4.\lambda.(D_I/L^2)$$

c) <u>Modèle de Turnbull</u>: Dans ses travaux [14,15], Turnbull suppose que la réaction est gouvernée par le coefficient de diffusion interfaciale D<sub>I</sub> long du front de réaction. La vitesse de croissance est alors donnée par :

$$V=(X_0-X_m)/X_0.(\lambda.D_I-L^2)$$

Où : λ: l'épaisseur du front de réaction.

 $X_m$ : la concentration moyenne des lamelles appauvries  $\alpha$ .

c) <u>Modèle de Peterman et Hornbogen</u>: Peterman et Hornbogen [26] se basèrent dans le développement de leur modèle sur la théorie de la recristallisation présentée par Luck [27]. Ils trouvèrent que l'équation donnant la vitesse de migration du front de réaction, contient explicitement ΔG (la force de la réaction):

d)

V=-8(
$$\Delta$$
G/RT).( $\lambda$ .D<sub>I</sub>/L<sup>2</sup>)  
 $\Delta$ G=  $\Delta$ G<sub>C</sub>+ $\Delta$ G <sub>$\sigma$</sub> + $\Delta$ G <sub>$\epsilon$</sub> 

où :  $\Delta G_C$ : le terme chimique de la force motrice.

 $\Delta G_{\sigma}$  le terme chimique interfaciale.

 $\Delta G_{\epsilon:}$  le terme chimique de tension.

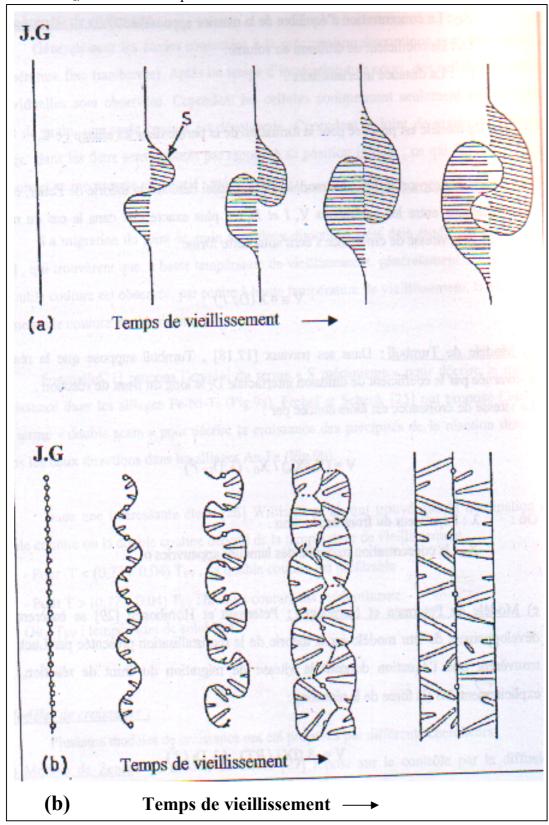


Figure7: Schéma de formation de double couture suivant le mécanisme S.

(a) : par Fournell [13] et (b): par Frebel et Schenk [22].

## II.4- Coalescence des précipités cellulaires :

Généralement, les réactions de coalescence transforment une fine microstructure biphasée produite soit, par une réaction de précipitation de décomposition eutectoide ou de solidification eutectique en une structure coalescée d'une même microstructure biphasée [28]. Ces réactions de coalescence peuvent être continue ou discontinue.

Morphologiquement *(Figure 8b)*, la structure lamellaire fine des cellules primaires se décompose en une structure lamellaire grossière composée des deux phases par une réaction de grossissement discontinu et peut être exprimée par :

$$(\alpha + \beta)_{\text{fine}}$$
  $\longrightarrow$   $(\alpha + \beta)_{\text{coalesce.}}$ 

La force motrice pour la croissance de cellules secondaires provient en général de l'énergie de surface qui diminue après la croissance des cellules primaires. Généralement cette réaction de coalescence discontinue a une vitesse inférieure de deux fois à celle de la première réaction discontinue [29].

Fournelle [30] avait observé que les cellules secondaires peuvent germer à la position originale du joint de grain déjà mentionnée par Gust et Kaurr [31].

On doit noter, que dans certains travaux [14, 15,21], ils observent une coalescence tertiaire qui représente une réaction complémentaire de la réaction secondaire. Cette coalescence tertiaire se forme à la position du joint de grain et aussi dans les intersection :

- D'une cellule fine (primaire) avec une cellule fine (primaire).
- D'une cellule fine (primaire) avec une cellule coalescée (secondaire).
- D'une cellule coalescée (secondaire) avec une cellule coalescée (secondaire).

# II.5- Effet des déformations plastiques sur la réaction de précipitation discontinue :

D'après Gobraet et al [32] la déformation plastique provoque une variation de la répartitions des dislocations et peut même donner naissance à des défauts supplémentaires, et la concentration des lacunes peut augmenter .Le mouvement des dislocations peut favoriser une augmentation très significative de la cinétique de précipitation pour plusieurs raisons :

- ▶ les dislocations sont des sites de germination préférentiels de la précipitation, ainsi si elles balayent l'ensemble du matériau la germination peut être facilitée;
- ▶ les dislocations sont des courts-circuits de diffusion, ainsi quand elles se retrouvent en contact avec des précipités, la croissance de ceux-ci peut être accélérée ;
- ▶ il existe des interactions élastique entre les dislocations et les solutés, ainsi lorsque les dislocations sont bloquées sur des obstacles, une ségrégation de soluté peut avoir lieu dans leur environnement, favorisant la précipitation ;
- ▶ tout simplement, le mouvement des dislocations implique un mouvement des atomes (comme une diffusion aléatoire).Ce mouvement des atomes, dans des cas favorables, peut favoriser un phénomène de précipitation.

Inversement, il est bien connu que la déformation plastique peut avoir un effet inverse sur une précipitation existante : en effet, le passage d'un grand nombre de dislocation à travers un précipité cisaillable peut le couper en deux, et ce faisant le rendre sous-critique, l'amenant ensuite à se dissoudre. Ce type d'argument a été de nombreuses fois utilisé pour expliquer la faible ductilité de matériaux au pic de durcissement [33].

Par exemple, on rapporte que la déformation plastique augmente la cinétique de la précipitation discontinue dans Cu-In [13], les superalliages à base de Nickel [34], Pb-Na [35], et Nb-Zn-Ti [36].D'autre part, l'effet opposé a été observé dans Cu-Be [37], Cu-Ni-Mn [38] et Al-Li [39].

L'effet de la déformation plastique sur la réaction de précipitation discontinue a été étudié dans quelques alliages, on peut citer quelques études consacrées à ce sujet :

W.Desorbo et D.Turnbull [40], avaient trouvé dans une étude sur la cinétique de précipitation dans Pb-Sn, que la déformation plastique d'un échantillon de Pb-Sn avant ou au cours d'un traitement d'homogénéisation conduit à une recristallisation, caractérisée par un affinement des grains, ce qui augmente le potentiel de sites de germination, (joints de grains).

Dans une étude sur la précipitation discontinue dans Cu-Cd [41] M.Sulonen trouva que la précipitation discontinue est dominante dans un échantillon non déformé avant le vieillissement, où le volume total de l'échantillon est entièrement précipité d'une façon discontinue, par contre une prédéformation provoque une précipitation discontinue partielle dans le volume de l'échantillon.

Dans deux études [42,43] faites sur l'alliage Cu-Be-Co, la précipitation discontinue peut être supprimée entièrement par une déformation à froid.

De même, Krey et Hornbogen [44], trouvèrent que la précipitation discontinue dans Cu-Co apparaît seulement après une déformation à froid de 10 à 20%.

D'autre part, Krey [45] remarqua que les précédents travaux ne couvrent pas un large domaine de taux de réduction à froid, c'est pourquoi il étudia l'influence de la déformation plastique à froid de 0 à 90% de taux de réduction sur l'alliage Cu-2%mass.Be .Il trouva qu'une déformation plastique de 0à 20% au cours d'un vieillissement 470°C, retarde la précipitation discontinue et qu'une déformation de 20 à 50% l'accéléré; cependant, une déformation de 50 à 90% la ralentit encore et une déformation supérieure à 90% la supprime. Duly et al [46] ont trouvé qu'une prédéformation paralyse la précipitation discontinue dans Mg-Al et qui est due à l'interaction entre les mâcles et le front de réaction et proumouvoit la précipitation sur les dislocation de la matrice.

De l'autre côté, une déformation localisée peut provoquer une déformation dans un petit volume et affecte d'une façon hétérogène la cinétique de la précipitation discontinue. Dans le même contexte, Manna et Pabi [47] avaient montrée qu'une déformation localisée provoquée

par une empreinte de dureté ou une rayure a une influence sur le processus de germination et aussi sur la cinétique de la croissance. Pour l'instant, une empreinte de dureté ou une rayure sur la surface d'un monocristal ou d'un polycristal peut initier une précipitation discontinue à partir de cette zone qui a subit une déformation plastique dans Cu-Ag [47-48-49].

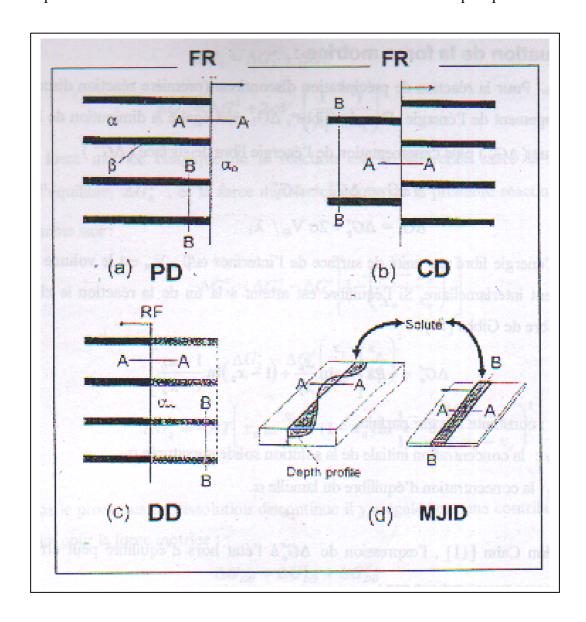


Figure 8 : Représentation schématique des réactions discontinues : (a) : la précipitation discontinue (RPD), (b) : coalescence discontinue (RCD), (c) : dissolution discontinue (RDD), (d) : migration des joint de grain induite par diffusion (MJID).

#### I.6. Le magnésium et ses alliages :

La caractéristique principale du magnésium est sa faible masse volumique 1,7g/cm³, soit la plus faible de tous les métaux de construction. Le magnésium a une structure cristalline hexagonale compacte, est relativement mou et possède un faible module d'élasticité de 45 GPa. Le magnésium et ses alliages se déforment peu à la température ambiante et ne supportent qu'un léger écrouissage sans qu'il n'y ait recuit. La fabrication s'effectue donc surtout par coulée ou par déformation à chaud à une température comprise entre 200°C et 350°C. Comme l'aluminium, le magnésium est doté d'une température de fusion modérément basse (651°C). Du point de vue chimique, les alliages de magnésium sont relativement instables et particulièrement susceptibles de se corroder en milieu marin.

On répartit aussi ces alliages en alliages coulés et en alliages corroyés, dont certains peuvent subir un traitement thermique. Les principaux éléments d'alliage sont l'aluminium, le zinc, le manganèse et certaines terres rares. On utilise aussi un modèle de désignation de composition et d'état métallurgique semblable à celui des alliages d'aluminium. Le *tableau 2* donne la composition, les propriétés et les usages courant de plusieurs alliages de magnésium répandus. On utilise ces alliages dans la fabrication de missiles et d'aéronefs, de sacs de voyage et de valises. La demande d'alliages de magnésium a augmenté de façon extraordinaire, ces dernières années, pour satisfaire les besoins d'une foule d'industries. Les alliages de magnésium ont remplacé, dans de nombreux cas, les plastiques industriels de masse volumique comparable, parce qu'ils sont plus durs, plus faciles à recycler et moins coûteux à produire.

Tableau 2: Composition, propriétés mécaniques et usages courants de six alliages de magnésium répandus[50] :

	Composition (%mass)	État	Propriétés mécaniques				
Référence ASTM			Résistance à la traction (MPa)		nventionnelle Usages courants l'élasticité		
Alliages corroyés							
AZ31B	3,0 Al, 1,0Zn, 0,2Mn	Brut d'extrusion	262	200		tructures et tuyaux, protection	
HK31A	3,0Th, 0,6Zr	Durci par écrouissage, partiellement recuit	255	200		orte résistance à 315°C	
ZK60A	5,5Zn, 0,45Zr		350	285		èces forgées de résistance maximale our aéronefs	
Alliages coulés							
AZ91D	9,0Al, 0,15Mn 0,7Zn	, Brut de coulée	230	150		èces moulées pour automobiles, gages et dispositifs électroniques	
AM60A AS41A		Brut de coulée Brut de coulée	220 210	130 140	Ro Pie	oues d'automobile èces moulées nécessitant une bonne esistance au fluage	

#### II.7 La précipitation dans Mg-Al:

Le diagramme de phase du système Mg-Al est présenté sur la *figure 9*. La phase  $\alpha$  est séparée par le domaine eutectique binaire ( $\alpha$ + $\beta$ ) par un large solvus (condition de la précipitation discontinue) entre les domaines de concentration 1.33-11.6% en atomes entre les températures comprises entre 100 et 437°C. Le rayon atomique du Mg est 1.72 Å alors que celui de l'Al est 1.82 Å ce qui constitue une objection au critère de Böhm. D'autre part, il n'existe pas de données thermodynamiques dans la littérature qui puissent permettre de tester la validité du critère de Meyrick [51]. Néanmoins, cette réaction est présente dans ce système qui fait l'objet de notre étude. En effet, de nombreux travaux ont été consacrés à la précipitation discontinue dans le système Mg-Al (Fox et Lardner [52], Clark [53], Porter [54], Frebel et Behler [55], Crawley et Milliken [56], Porter et Edington [57] et récemment Duly et al [58-59]).

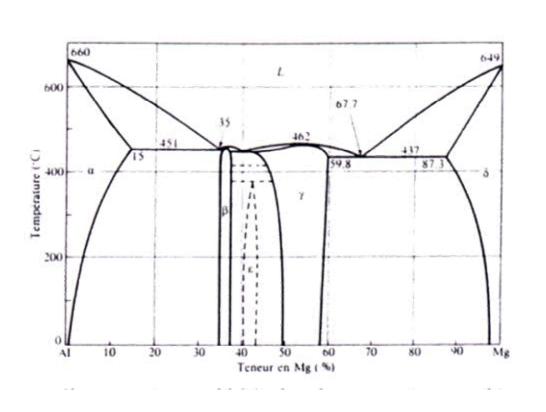


Figure 9 : Diagramme de phase Mg-Al.

On note que les deux réactions de précipitations (continue et discontinue) peuvent avoir lieu dans les alliages de Mg-Al.

D.Duly et al [60] ont établi sur le diagramme du système Mg-Al le domaine de développement de la précipitation continue et discontinue (Figure 10).

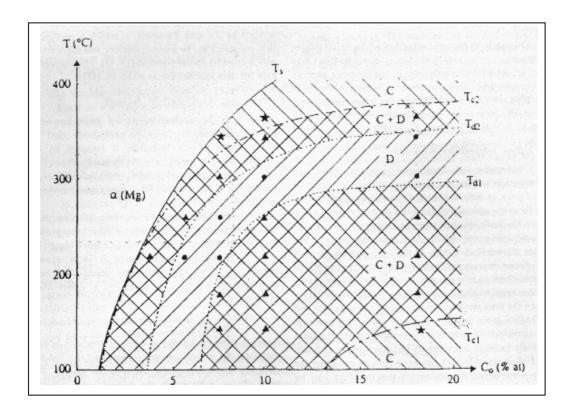


Figure 10 : Schéma d'un diagramme de phase Mg-Al indiquant les régions des réactions discontinues et continues [60].

*D- précipitation discontinue.* 

C-précipitation continue.

Nous présentons par ordre chronologique les quelques travaux consacrés à l'étude de la précipitation dans le système d'alliage Mg-Al.

En 1968, Clark [61] étudia les mécanismes de durcissement lors d'un vieillissement dans Mg-9%mass.Al.

Il a trouvé que le durcissement est provoqué par la précipitation des plaquettes de la phase d'équilibre  $Mg_{17}Al_{12}$  dans le plan de base de la matrice de la solution solide. Aucune mise en évidence de la formation des zones de Guinier Preston ou un réseau de transition de  $Mg_{17}Al_{12}$  sont obtenus. Les plaquettes de  $Mg_{17}Al_{12}$  germent sur les dislocations. Seulement

quelques dislocations sont présentes dans un échantillon trempé. L'introduction des dislocations par une prédéformation à froid augmente le nombre de dislocations ce qui accélère la précipitation lors du vieillissement. Il trouva aussi que la précipitation cellulaire apparaît en compétition avec la précipitation générale dans la plupart des températures de vieillissement.

En 1970, Gjönnes et Ostmoe [62], consacrèrent une étude sur la compétition entre la précipitation discontinue et continue. Ils trouvèrent que la précipitation continue est favorisée à haute et à basse température, tandis que la précipitation discontinue domine aux températures intermédiaires. Aux hautes températures, la précipitation discontinue disparaît parce que la diffusion en volume empêche sa croissance et aussi parce que sa germination devient difficile. A basse température, la précipitation continue qui se produit au début du recuit bloque l'initiation de la précipitation discontinue. Ils trouvèrent que la valeur maximale da la dureté vickers correspond à la fin de la réaction de précipitation.

En 1977, Porter et Edington [63] consacrèrent une étude sur la vitesse du front de réaction des cellules lamellaires dans Mg-9%mass.Al. Ils trouvèrent que la précipitation cellulaire est caractérisée par des cellules larges (5-50 $\mu$ m) de composé intermétallique Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Ils remarquèrent par microanalyse que la phase  $\alpha$  de la cellule lamellaire reste toujours sursaturée.

En 1992, Duly, Brechet et Chemal [58] étudièrent la cinétique de la précipitation discontinue dans Mg-8,5%mass.Al. D'après ces auteurs: La plupart des theories et des travaux expérimentaux s'interessent seulement aux cellules individuellement, mais normalement il est préférable de prendre en compte l'ensemble des cellules formées dans l'échantillon. C'est pour cela, les auteurs appliquèrent la méthode macroscopique en calculant la fraction transformée X par l'utilisation de la dureté, de l'intensité de pic de diffraction X et de la microscopie optique. D'autre part, le traitement thermique de vieillissement a été choisi entre 220 et 260°C où la précipitation discontinue s'effectue sans le développement de la précipitation continue. D'après ces auteurs: le modèle de Johnson-Avrami-Mehl est en accord avec la pratique.

En 1993, Duly, Audier et Brechet [46] étudièrent l'influence de la déformation plastique sur la précipitation discontinue dans Mg-8,5%mass.Al. Ils appliquèrent une déformation plastique entre 0 et 30%. Ils trouvèrent que la prédéformation plastique provoque la formation des dislocations et des mâcles. Au cours de vieillissement, les cellules précipitées sont bloquées par les mâcles et parfois sont transparentes et le front de réaction traverse les mâcles. Par contre les dislocations sont le siège d'une précipitation continue.

1994, Duly, Cheynet et Brechet [64] étudièrent des alliages de Mg-Al (7.7, 10 et 18.8% at en Mg) par microscopie électronique à transmission conventionnelle pour ce qui est de la morphologie de précipités et par microscopie électronique à transmission et à balayage analytique pour ce qui est des profils de concentration.

En 1995, Duly, Zhang et Audier [65] publièrent un travail sur une étude consacrée à l'alliage Mg-Al par l'utilisation de la microscopie électronique de haute résolution pour mieux étudier l'interface des précipités continus.

En 1999, BRADAI et al [66], ont étudié la morphologie et la cinétique de croissance de la précipitation discontinue et de la réaction de dissolution discontinue dans Mg-Al (7.3, 9.1 et 10.9 at% Al) par la microscopie optique, le MEB et la DRX.La température de developpement de la précipitation discontinue est choisie entre 152 et 377°C. Le précipité formé est la phase Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> qui est un composé intermétallique de structure α-Mn(A12). Ils ont remarqué la tendance des lamelles à la fragmentation et à la sphéroïdisation. Ils ont constaté que le mécanisme de dislocation est de type descontinu là où les précipités sont lamellaires, mais il est de type continu là où les précipités sont fragmentés ou sphéroïdisés.

En 2001, BRADAI et al [67] ont trouvé que l'application d'un certains cycles thermiques à Mg-Al conduit à l'observation d'un nouveau mode de réaction de dissolution. Les échantillons sont vieillis à 222°C pendant 30 minutes suivi d'un recuit à 422°C pendant 30 minutes. Ce cycle est répété trois fois successivement. Puis le vieillissement final à 222°C pendant 30 minutes est suivi d'un recuit à 372°C pendant 7 minutes.

Par conséquent, on constate qu'il y'a un nombre très limité de travaux qui ont été consacrés à la précipitation discontinue à cet alliage.