

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE CONSTANTINE 1**



N° d'ordre :

Série :

**THESE**

**Présentée à la faculté des sciences exactes  
Département de physique  
Pour l'obtention du diplôme de  
DOCTORAT ES SCIENCES**

**EN PHYSIQUE**

**Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX**

**THEME**

***Etude et Caractérisation des Tôles en Alliages  
Al-Mg-Si-(Cu)***

**Par**

**Tahar ABID**

**Soutenu le .... /...../.....**

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	<b>S. HAMAMDA</b>	<b>Prof. Université Constantine 1</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>A. BOUBERTAKH</b>	<b>Prof. Université Constantine 1</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>R. BENSAHA</b>	<b>Prof. Université Constantine 1</b>
	<b>R. GUEMINI</b>	<b>Prof. Université Oum El-bouaghi</b>
	<b>A. BENAÏSSA</b>	<b>M. C Université Boumerdès</b>
	<b>M. ZAABAT</b>	<b>Prof. Université Oum El-bouaghi</b>

*"Knowledge is the Light of Life"*

*Ahmed Zewail, 1999 Nobel Prize in Chemistry*

# REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin.

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Abdelhamid Boubertakh, pour avoir dirigé cette thèse. Merci pour son soutien interrompu, son intérêt pour mes travaux et sa manière inimitable de poser des questions.

Il m'est tout à fait agréable d'exprimer ma profonde gratitude à Mr. Hamamda Ismail, Professeur à l'université de Constantine pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Mr. Rabeh Bensaha, Professeur à l'université Constantine, Mr. Rebai Guemini, Professeur à l'université d'Oum-Elbouaghi, Mr. Mourad Zaabat, Professeur à l'université d'Oum-Elbouaghi et Mr. Aziz Benaissa, Maître de conférences à l'université de Boumerdès, qui ont bien voulu accepter de faire partie de ce jury et d'examiner mon travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Mr. Ian Jones, Professeur à l'Université de Birmingham et directeur du « Centre for Electron Microscopy » pour son chaleureux accueil, sa sympathie et Dr. Yu Lung Chiu pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté quant à la réalisation des observations MEB et MET.

Je remercie chaleureusement Mr. Nacer Belierdough, Maître de conférences à l'université d'Annaba pour l'accomplissement des essais électrochimiques.

Un grand merci, enfin, à tous les membres du laboratoire, propriétés thermodynamiques et traitements de surfaces des matériaux, LPTTSM, que je n'ai pas pu citer, mais qui ont compté pour moi par leur aide et leur sympathie.

Un Grand MERCI à tous.....

## Table des matières

Remerciements .....	i
Table des matières .....	ii
Introduction générale .....	1

### Chapitre I Alliages du système Al-Mg-Si-(Cu)

I.1 L'Aluminium : Caractéristiques et rôle des éléments d'addition .....	4
I.2 Alliages corroyés à base d'aluminium.....	5
I.3 Diagramme de phases Al-Mg-Si.....	6
I.4 Diagramme de phases Al-Mg-Si-Cu .....	10
I.5 Alliages Al- Mg-Si .....	11
I.6 Alliages Al- Mg-Si (Cu) .....	12
I.7 Applications : constructions d'automobiles .....	13
Conclusion .....	14

### Chapitre II Précipitation et durcissement structural des alliages Al-Mg-Si

II.1 Contexte historique .....	15
II.2 Précipitation continue à état solide .....	16
II.2.1 Précipitation hétérogène.....	17
II.3 Mécanismes de précipitation .....	17
II.3.1 Germination et croissance .....	17
II.3.2 Coalescence .....	18
II.4 Cinétique des réactions de précipitation.....	18
II.5 Détails sur la précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu).....	19
II.5.1 Précipitation des alliages Al-Mg-Si.....	20
II.5.2 Précipitation des alliages Al-Mg Si-Cu.....	20
II.5.3 Phases précipitées.....	23
II.5.3.1 Phénomène d'apparition des Clusters et Co-clusters.....	25
II.5.3.2 Nucléation des Zones G P.....	25
II.5.3.3 Phases intermédiaires $\beta''$ et $\beta'$ .....	26
II.5.3.5 Phase d'équilibre $\beta$ - $Mg_2Si$ .....	27
II.5.3.6 Phases quaternaires Q et Q' .....	27



II.6	Influence des éléments d'alliage.....	28
II.6.1	Effet de l'addition de cuivre.....	28
II.6.2	Effet de la présence des éléments de transition.....	28
II.6.3	Effet du rapport Mg:Si.....	29
II.6.4	Rôle des lacunes trempées .....	29
II.6.5	Vieillissement naturel.....	30
II.6.6	Effet du previeillissement.....	31
II.7	Durcissement structural des alliages Al-Mg-Si-(Cu).....	31
II.7.1	Traitement de durcissement structural.....	31
II.7.2	Durcissement structural par précipitation des alliages Al-Mg-Si-(Cu).....	32
II.7.2.1	Détails sur l'alliage pseudo binaire Al-Mg <sub>2</sub> Si .....	32
II.7.2.2	Vieillissement naturel.....	36
II.7.3	Courbes de durcissement et séquences de précipitation.....	37
II.7.4	Mécanismes de durcissement.....	38
	Conclusion.....	40

### **Chapitre III Comportement en corrosion des alliages Al-Mg-Si**

III.	Corrosion des alliages d'aluminium .....	41
III.1.	Eléments de base.....	41
III.2	Les formes de corrosion des alliages d'aluminium.....	43
III.3	Influence des éléments d'alliage.....	45
III.4	Influence des traitements thermiques.....	47
III.5	Tenue à la corrosion des alliages Al-Mg-Si-(Cu).....	48
III.6	Courbes de polarisations typiques en milieux chlorurés NaCl 0.5M.....	49
III.6.1	Comportement électrochimique des alliages Al-Mg-Si en milieux chlorurés.....	50
	Conclusion.....	51

### **Chapitre IV Matériaux étudiés et Techniques expérimentales**

IV.1	Matériaux étudiés.....	52
IV.2	Traitements thermiques appliqués.....	52
IV.3	Préparation des échantillons.....	54
IV.4	Techniques expérimentales utilisées.....	55

IV.4.1 Microscopie optique .....	55
IV.4.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyses chimiques par (EDX)..	56
IV.4.3 Microscopie Electronique à transmission(MET) .....	56
IV.4.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) .....	57
IV.4.5 Diffraction des rayons X (DRX).....	58
IV.4.6 Micro dureté Vickers (Hv) .....	59
IV.4.7 Analyses électrochimiques .....	60

## **Chapitre V Résultats et Discussions**

Contexte de l'étude .....	62
V.1 Evolution microstructurale des tôles étudiées .....	63
V.1.1 Etats de réception.....	63
V.1.2 Etats homogénéisés .....	63
V.1.3 Etats vieillis.....	64
V.2 Etude par microscopie électronique à Balayage ( MEB).....	70
V.2.1 Analyse chimique des particules .....	74
V.3 Etude par microscope électronique à transmission (MET).....	78
V.4 Etude par diffraction des rayons X .....	82
V.4.1 Etats de réception .....	82
V.4.2 Tôles traitées : Vieillissement artificiel à 180°C.....	84
V.4.3 Tôles traitées : prévieillis et vieillis à 180°C .....	88
V.4.4 Tôles traitées : mûris un mois et vieillis à 180°C .....	90
V.5 Calorimétrie différentielle à balayage ( DSC) .....	93
V.5.1 Etude des réactions et séquences de précipitation .....	93
V.5.2 Cinétique des réactions.....	97
V.5.2.1 Détermination de l'énergie d'activation.....	97
V.5.2.2 Méthodes utilisées : Kissinger- Ozawa et Boswell .....	98
V.5.2.3 Mécanismes de nucléation des zones GP et précipitation des phases $\beta''$ , $\beta'$ et $\beta$ .....	115
V.6. Mesures de la microdureté Vickers ( Hv).....	117
V. 6.1 Effet du rapport Mg : Si sur les courbes de vieillissement .....	117
A) Vieillissement artificiel à 180°C.....	117
B) Vieillissement à 180 °C après un mois de maturation .....	120
V.6.2 Effet de vieillissement naturel et l'excès de silicium sur le durcissement .....	122
V.6.3 Effet de pré revenu et maturation a l'ambiante.....	125

V.6.4 Effet du cuivre sur le durcissement des alliages.....	129
V.7 Résistance à la corrosion des tôles étudiées .....	130
V.7.1 Evolution du potentiel libre .....	131
V.7.2. Essais potentiodynamiques.....	132
- Etat de réception, sans traitements thermiques.....	132
V.7.3 Effet de vieillissement artificiel.....	135
V.7.3.1 Vieillissement artificiel 2 heures à 180° .....	135
V.7.3.2 Vieillissement artificiel 24 heures à 180°C .....	138
V.7.4 Observations par MEB des échantillons étudiés.....	141
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>144</b>
<b>Perspectives.....</b>	<b>149</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>150</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

Depuis le développement du premier alliage industriel, le Duralumin en 1916, les alliages d'aluminium durcis par précipitation ont acquis, depuis cette date, une importance pratique considérable grâce aux améliorations continues de leurs caractéristiques physiques et mécaniques spécifiques. De nos jours, les alliages d'aluminium occupent le premier rang dans les matériaux non ferreux du point de vue de production et de consommation. Ils sont généralement reconnus tant pour leur faible densité comparativement aux aciers par exemple, que pour leurs propriétés mécaniques. Ce sont donc des alliages incontournables pour de multiples applications aussi bien dans le domaine de l'industrie automobile que dans celui de l'aéronautique. Récemment, les alliages Al-Mg-Si-(Cu) à durcissement structural sont utilisés de manière croissante dans la construction automobile pour réduire le poids des véhicules et ainsi réduire la consommation de carburant et les rejets de polluants et de gaz à effets de serre. Cependant, les tôles en alliages Al-Mg-Si sont destinées notamment pour la fabrication de pièces de peau de carrosserie, plus particulièrement les ouvrants, les panneaux internes, les portiers ect. Ce type d'application requiert un ensemble de propriétés, parfois antagonistes telles que : une formabilité élevée pour les opérations de mise en forme , une limite d'élasticité contrôlée à l'état de livraison de la tôle pour maîtriser le retour élastique, une résistance mécanique élevée après cuisson des peintures pour obtenir une bonne résistance à l'indentation tout en minimisant le poids de la pièce, et une bonne résistance à la corrosion, notamment la corrosion filiforme de la pièce peinte, etc. Ces exigences ont conduit au choix des alliages du système Al-Mg-Si, c'est-à-dire les alliages de la série 6000, car ils conduisent à un meilleur compromis entre les diverses propriétés requises, en assurant en plus de leur légèreté, d'une part, une bonne aptitude au formage (souvent par emboutissage) et à l'assemblage, et d'autre part une résistance à la flexion et à la déformation et une résistance à la corrosion couplée à un bon aspect de surface. Par ailleurs, ces alliages allient une bonne formabilité avec une résistance acceptable en service dû aux effets de la précipitation rapide de la phase durcissante pendant le traitement de la cuisson de peinture. Un constat peut être fait pour les alliages contenant une quantité excédentaire de Si par rapport à la composition quasi binaire Al-Mg<sub>2</sub>Si. Ceux-ci ont atteint des niveaux satisfaisants de dureté pendant cette période limitée de vieillissement. En revanche, ces alliages présentent un durcissement en maturation plus élevé. Ceci est indésirable dans le contexte de la fabrication des tôles d'automobiles, on souhaite un alliage qui ne durcit pas en cours de mise en forme. Seul, l'opération de cuisson de la peinture peut constituer le revenu de vieillissement.

La précipitation d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée est la base du durcissement structural de ces alliages. La compréhension des divers aspects intimement liés à ce processus de précipitation s'impose très sérieusement pour la maîtrise de la technologie et le développement des nouveaux procédés et alliages. Ainsi, des nouveaux développements incluent tout un traitement thermique optimisé de type prérevenu, effectué après la trempe pour améliorer le durcissement à la cuisson des peintures des tôles de la carrosserie d'automobile et éviter l'effet indésirable de long stockage. En effet, en l'absence d'un tel traitement, la cinétique de durcissement à la cuisson diminue avec la durée de stockage à température ambiante entre la trempe et la cuisson, et un stockage de plusieurs semaines est pratiquement inévitable en production industrielle.

Le durcissement structural obtenu est fonction du temps et de la température de maintien. C'est un phénomène de précipitation résultant de la décomposition de la solution solide sursaturée au cours du maintien isotherme qui est à l'origine du durcissement de l'alliage. Les précipités ainsi formés ont pour effet de freiner ou de bloquer les dislocations.

L'intérêt particulier de ce travail porte sur l'étude et la compréhension des différents phénomènes liés à la précipitation et au durcissement structural des tôles en alliages Al-Mg-Si-Cu), tout en illustrant les types de mécanismes et de cinétiques de précipitation dans ces alliages, l'effet de traitement du pré revenu et de la maturation sur la réponse au durcissement structural, l'effet du rapport stoechiométrique  $\frac{Mg}{Si}$  et en fin, l'étude de comportement en la corrosion des tôles étudiées.

Ce manuscrit de thèse est organisé de la manière suivante:

- Une introduction générale, où on présente le contexte et l'intérêt de l'étude.
- Le premier chapitre examine les aspects théoriques généraux relevant de la composition des phases d'alliages d'aluminium du système Al-Mg-Si .
- Le second chapitre expose une synthèse de résultats des travaux consacrés à la précipitation continue dans les systèmes Al-Mg-Si et Al-Mg-Si-Cu, ainsi les divers paramètres régissant ce processus de précipitation extrêmement important qui est la base du durcissement structural des alliages d'aluminium d'une part et d'élucider les phénomènes structuraux et les mécanismes de durcissement structural d'autre part.

- Le troisième chapitre donne un aperçu sur le comportement en corrosion des alliages de la série 6000, tout en présentant les formes de corrosion des alliages d'aluminium, les effets traitements

thermiques : mise en solution, trempe et revenu des alliages Al-Mg-Si-(Cu) sur la corrosion, en particulier la corrosion intergranulaire et par piqûration.

Dans le quatrième chapitre, les différentes techniques expérimentales utilisées sont introduites d'un point de vue théorique et expérimental. Egaleme nt, les tôles étudiées, les traitements thermiques appliqués, la préparation des échantillons pour métallographie et pour microscopie électronique à transmission sont présentés.

Enfin, le dernier chapitre synthétise les résultats expérimentaux obtenus avec leurs interprétations pour les alliages étudiés. Finalement, ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui résumera l'essentiel des résultats obtenus.

## ALLIAGES DU SYSTEME Al-Mg-Si-(Cu)

Ce premier chapitre examine les aspects théoriques généraux relevant de la composition des phases d'alliages d'aluminium contenant le magnésium et le silicium sans le cuivre et celles avec du cuivre, proprement dit alliages Al-Mg-Si-(Cu) de la série 6000. Ce sont des alliages obtenus par corroyage, renfermant des faibles éléments d'addition et susceptibles aux traitements thermiques, d'où leur dénomination alliages à durcissement structural. Leurs propriétés sont largement déterminées par l'existence et la prédominance de la phase  $Mg_2Si$ .

### I.1 L'ALUMINIUM : CARACTERISTIQUES ET ROLE DES ELEMENTS D'ADDITION

L'aluminium, métal semi-précieux peut être obtenu presque pur ( $Al > 99.99\%$ ) par raffinage électrolytique suivant le procédé à trois couches en électrolyse ignée. L'aluminium industriel contient généralement environ  $0.5\%$  d'impuretés, dont les principales sont le fer et le silicium. A la température ambiante, L'aluminium cristallise dans le système cubique à faces centrées, avec un paramètre de réseau de  $0,404\text{ nm}$ . Sa masse volumique est de  $2,7\text{ g/m}^3$ . La conductibilité électrique de l'aluminium dépend largement du degré de pureté. Les propriétés mécaniques de l'aluminium non allié sont faibles. On peut toutefois améliorer ces propriétés par addition d'éléments d'alliage avec traitements thermiques, par écrouissage, selon les cas.

Les propriétés des alliages d'aluminium dépendent de la structure métallurgique, qui alternativement dépend de la composition, des processus de solidification, et des procédés de déformation. Beaucoup d'éléments d'addition sont ajoutés à l'aluminium pour augmenter ses propriétés. Les principaux éléments augmentant la résistance sont le cuivre, le magnésium, le manganèse, le silicium, et le zinc. Tous ces éléments ont des limites de solubilité maximales supérieures à  $1.5\%$  [1].

Les éléments ayant des solubilités inférieures, comme le chrome, le zirconium, et le titane, sont ajoutés à certains alliages pour faciliter le contrôle de la structure métallurgique, par exemple, la taille des grains de l'état de coulée et la nature de la recristallisation et affecter ainsi les caractéristiques des alliages. Le cuivre, le magnésium, le silicium, et le zinc ont des coefficients de diffusion élevés; sont généralement introduits dans l'aluminium [1]. Les alliages commerciaux sont habituellement des systèmes à plusieurs composants, et leurs diagrammes de phases sont fréquemment complexes.

## **I.2 ALLIAGES CORROYES A BASE D’LUMINIUM**

Depuis le développement du premier alliage industriel, le Duralumin en 1916. Les alliages d'aluminium durcis par précipitation (encore appelés alliages à traitement thermique) ont acquis, depuis cette date, une importance pratique considérable grâce aux améliorations continues de leurs caractéristiques physiques et mécaniques spécifiques (rapportées à la densité) et grâce à leur aptitude à l'élaboration (par moulage ou par coulée semi continue ou continue), à la mise en forme à chaud ou à froid (par corroyage et écrouissage) et à leur facilité de mise en œuvre (par usinage, assemblage et formage). Les alliages d'aluminium pour corroyage sont des alliages à base d'aluminium destinés pour la majorité à être transformés par des techniques de forge (laminage, filage, matriçage, forge, etc.). Les alliages industriels sont obtenus par introduction d'éléments d'addition rentrant en solution solide et formant des précipités qui entraînent des compositions d'alliages de plus en plus complexes. En effet, on peut considérer que ces alliages comportent une addition principale déterminante pour les propriétés de résistance mécanique (résistance à la traction, etc.) et des additions secondaires en teneurs plus faibles qui ont une action spécifique [2, 3]. Les alliages industriels à base d'aluminium peuvent être mis en forme selon deux techniques, le corroyage et la fonderie, d'où deux grandes catégories doivent être distinguées : alliages corroyés (wrought en anglais) et alliages de fonderie.

Les alliages destinés à être corroyés peuvent être classés en deux familles en fonction du type de transformation ou de traitement qui permettra d'obtenir les caractéristiques mécaniques et de résistance à la corrosion :

- Les alliages à durcissement structural, qui sont susceptibles aux traitements thermiques (séries : 2000, 4000, 6000 et 7000) et désignés par la lettre T indiquant l'état métallurgique, cette lettre est suivi par un premier chiffre indique le type de traitement thermique. Les plus classiques sont : T4 : mis en solution, trempé, mûri ; et T6 : mis en solution, trempé, revenu

Les alliages écrouis désignés par la lettre H indiquant l'état métallurgique, ces alliages obtiendront leurs caractéristiques mécaniques par écrouissage, donc par déformation à froid. (Séries : 1000 ,3000 et 5000).



### I. 3 DIAGRAMME DE PHASES Al-Mg-Si

Le diagramme de phase Al-Mg-Si peut être utilisé pour analyser de nombreux alliages corroyés de la série 6000 et quelques alliages de fonderie [4].

La connaissance de ce diagramme de phases est aussi fondamental pour l'analyse de la majorité des systèmes d'alliages contenant les éléments Mg et Si, en particulier les systèmes Al-Cu-Mg-Si et Al-Fe-Mg-Si. Dans la partie coin du système (figure I.1. a, b), les phases  $Al_8Mg(Si)$  et  $Mg_2Si$  sont en équilibre avec la solution solide d'Aluminium [5].

La pseudo section entre Al et  $Mg_2Si$  présentée sur la figure I.1 d correspond au rapport de concentration  $\frac{Mg}{Si}$  : 1.7 % en poids. Cette section divise le diagramme en deux simples systèmes d'eutectiques types Al-Mg- $Mg_2Si$  et Al-Si- $Mg_2Si$ . Les réactions eutectiques invariantes qui se produisent dans les alliages ternaires sont données au tableau I.1

Dans la plupart des alliages commerciaux appartenant à ce système, l'aluminium est principalement solidifié (figure I.1a) et puis un des eutectiques binaires est formé dans l'intervalle de température donnée au tableau I.3. Les eutectiques binaires et ternaires, supposant la phase  $Al_8Mg_5$ , peuvent se solidifier en alliages commerciaux donnés dans le tableau I.1, uniquement dans les conditions hors équilibre. Les alliages 356.0 et 512.0 en état de coulée et état traité sont toujours hétérophases (figure I.1.b); la phase excessive étant le silicium dans le premier alliage et la phase  $Mg_2Si$  dans le deuxième alliage. Comme il en découle des frontières de surface de solidus, la plupart des alliages (figure I.1 c) de la série 6000 (tableau I.2) contenant un faible teneur en fer peuvent se transformer complètement en état monophasé pendant l'homogénéisation. Malgré, la basse solubilité comparativement du magnésium et du silicium dans la solution solide d'aluminium, elle permet un effet significatif de durcissement par précipitation suite à la formation des phases intermédiaires ( $\beta''$  et  $\beta'$ ) et de la phase d'équilibre  $Mg_2Si$  pendant le vieillissement. Les pré précipités contenant l'aluminium en plus du magnésium et du silicium, et la phase cohérente  $\beta''$  contient un excès de silicium dont la composition stoechiométrique possible est  $Mg_5Si_6$  [6]. La solubilité solide mutuelle du magnésium et du silicium en (Al) dépend fortement de la température, qui exige un contrôle strict du cycle de traitement thermique. Des nombreux récents travaux ont montré que la composition des précipités métastables diffère de celle de la phase d'équilibre. Dans les alliages de la série 6000, les deux éléments peuvent être présents en excès selon le rapport  $\frac{Mg}{Si}$ , même dans l'intervalle de composition d'un seul alliage.

Grade	Si, %	Mg, %	Fe, %	Mn, %	Cu, %
6160	0.3-0.6	0.35-0.6	0.1	0.05	0.2
6463	0.2-0.6	0.45-0.9	0.15	0.20	0.05
6005	0.6-0.9	0.4-0.6	0.35	0.1	0.1
6105	0.6-1.0	0.45-0.8	0.35	0.10	0.10

Tableau I.1 : Composition chimique de certains alliages commerciaux de la série 6000 [4].

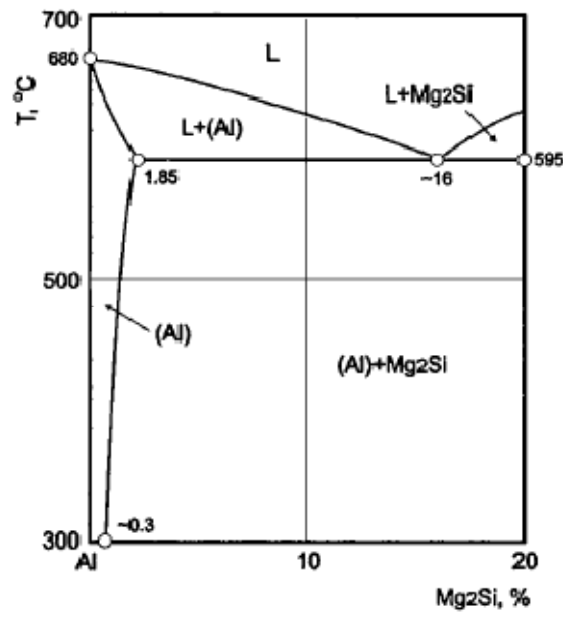
Réaction	Points sur Figure 2.1 a	T, °C	Concentration en phase liquide	
			Mg, %	Si, %
$L \rightarrow (Al) + Mg_2Si$	e <sub>3</sub>	595	8.15	7.75
$L \rightarrow (Al) + (Si) + Mg_2Si$	E <sub>2</sub>	555	4.96	12.95
$L \rightarrow (Al) + Mg_2Si + Al_8Mg_5$	E <sub>1</sub>	449	32.2	0.37

Tableau I.2 : réactions invariantes dans les alliages ternaires du système Al-Mg-Si [4].

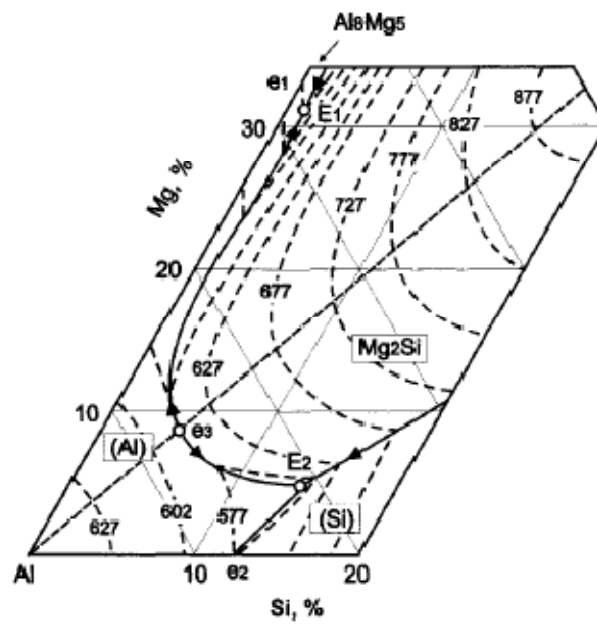
Réaction	Lignes sur Figure 2.1 a	T, °C
$L \rightarrow (Al) + Mg_2Si$	e <sub>3</sub> -E <sub>1</sub> et e <sub>3</sub> - E <sub>2</sub>	595-555 et 595 -449
$L \rightarrow (Al) + (Si) + Mg_2Si$	e <sub>2</sub> - E <sub>2</sub>	577 - 555
$L \rightarrow (Al) + Mg_2Si + Al_8Mg_5$	e <sub>1</sub> -E <sub>1</sub>	450 - 449

Tableau I.3 : Réactions monovariantes dans les alliages ternaires Al-Mg-Si [4].

(a)



(b)



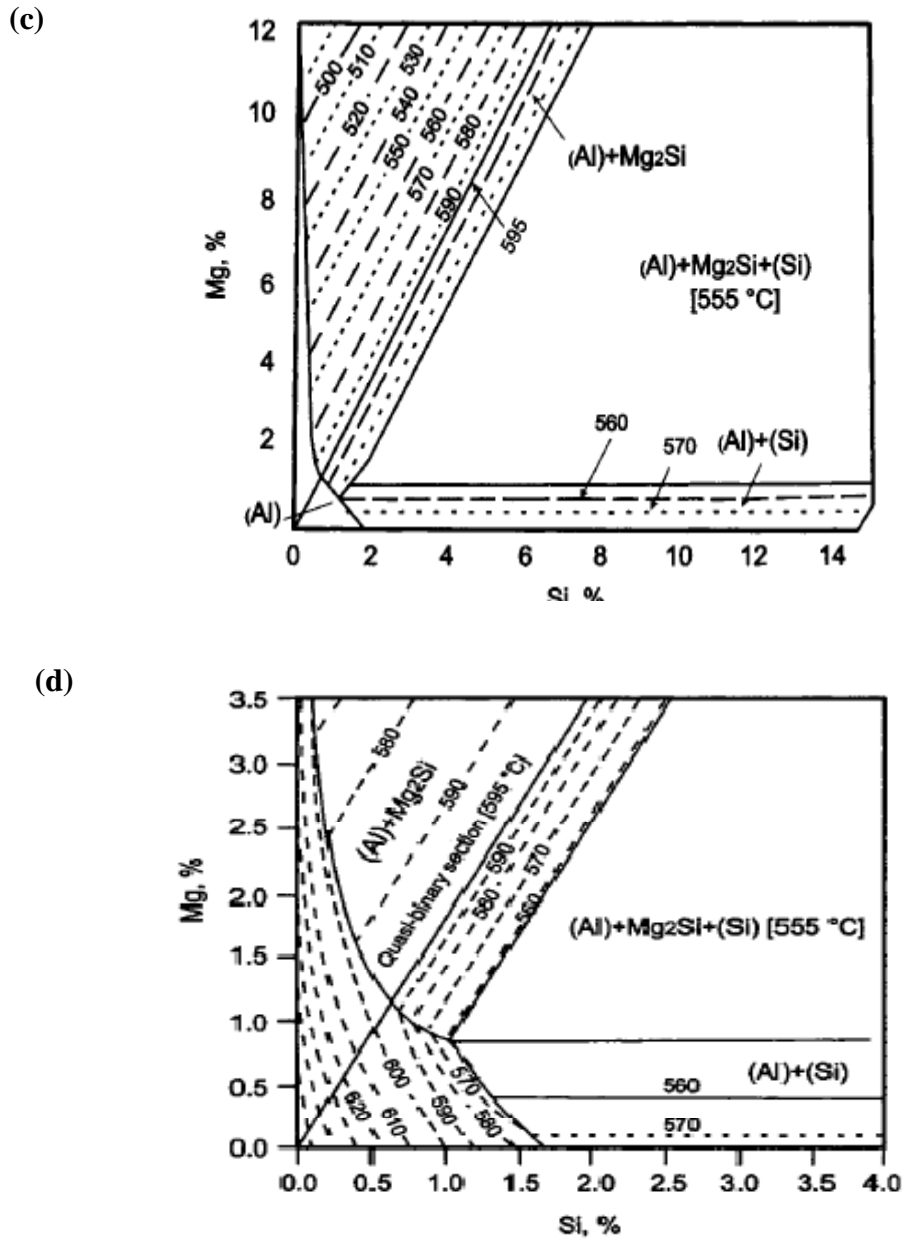


Figure I.1 : Diagramme de phases du système Al-Mg-Si : (a) section quasi-binaire Al-Mg<sub>2</sub>Si (b) liquidus ; (c) et (d); solidus et détail du solidus dans le coin Al [4].

#### I.4 DIAGRAMME DE PHASES Al-Mg-Si-Cu

Ce système est extrêmement important pour la plupart des alliages de la série 3000 de fonderie contenant du cuivre, pour quelques alliages corroyés de la série 2000 (2008, 2014, 2037, et 2024) et des alliages de la série 6000 avec les compositions indiquées au tableau I.4. Ces alliages ne peuvent pas être analysés d'une manière satisfaisante en utilisant les diagrammes de phases ternaires, ceci principalement est dû à la formation du composé quaternaire  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  [7] observé expérimentalement dans les laboratoires d'Alcoa. Cette phase a depuis lors été différemment désignée par Q [8, 9]. En effet, cette phase de structure hexagonale se précipite en tant que phase d'équilibre avec la solution solide  $\alpha$ -aluminium constitue l'unicité de ce système. L'effet de l'addition de cuivre sur des alliages 6000 dépend de la quantité de cuivre et du rapport de Mg:Si. Pendant la maturation, beaucoup d'alliages ternaires commerciaux Al-Mg-Si ont des compositions dans un domaine triphasé comprenant les phases d'équilibre suivantes : aluminium primaire, (Al),  $\beta$  et silicium primaire. Par addition du Cu, la coexistence des domaines d'équilibre triphasés évolue dans les trois espaces de composition tétraédrique. Une quatrième phase d'équilibre est présente à l'intérieur de chacun de ces espaces comprenant les deux phases communes, à savoir (Al), et la phase intermédiaire quaternaire Q, et deux des trois autres phases, à savoir  $\theta(\text{CuAl}_2)$ ,  $\beta$  et (Si). Une vue plus claire des domaines tétraédriques de phases est présentée dans une projection schématique simplifiée, figure I. 2. Un aspect intéressant du rapport composition -domaine de phase s'avère immédiatement certain.

Dans les alliages Al-Mg-Si, un rapport Mg : Si = 1.73 : 1 (correspondant au 2:1 l'alliage est dit stoechiométrique) est exigé pour la formation de la phase  $\beta$ . Si le rapport est inférieur, l'alliage est dit à excès de Si. Dans son étude, Edwards montre que pour les phases précurseurs métastables, le rapport de la composition appropriée devrait être supérieur à 1:1 [10].

Dans le système Al-Mg-Si-(Cu), le rapport  $\frac{\text{Mg}}{\text{Si}}$  définissant la frontière de phase entre les tétraèdres I et II semble être également près de 1 : 1. Quant à l'effet de composition sur la stabilité relative de phases, Chakrabarti, présente certaines tendances qui sont bien définies. Dans le tétraèdre I et II, le cuivre a un remarquable effet de stabilisateur sur la quantité de  $\theta$  et beaucoup moins sur les autres phases de coexistence.

L'augmentation de la teneur en silicium accroît fortement la quantité de la phase Q dans le tétraèdre I, et la quantité de silicium dans tétraèdre II. Aussi l'augmentation de la teneur en magnésium augmente  $\beta$  dans le tétraèdre I et Q dans le tétraèdre II.

Il est important de noter que, quoique l'addition du cuivre aux alliages Al-Mg-Si favorise l'apparition des phases Q et  $\theta$ , elle modifie les quantités relatives de silicium et  $\beta$  suite à un changement des domaines de coexistence des phases d'équilibre. Cependant, l'effet de l'addition de cuivre sur les fractions volumiques est beaucoup plus fort sur  $\theta$  que sur Q.

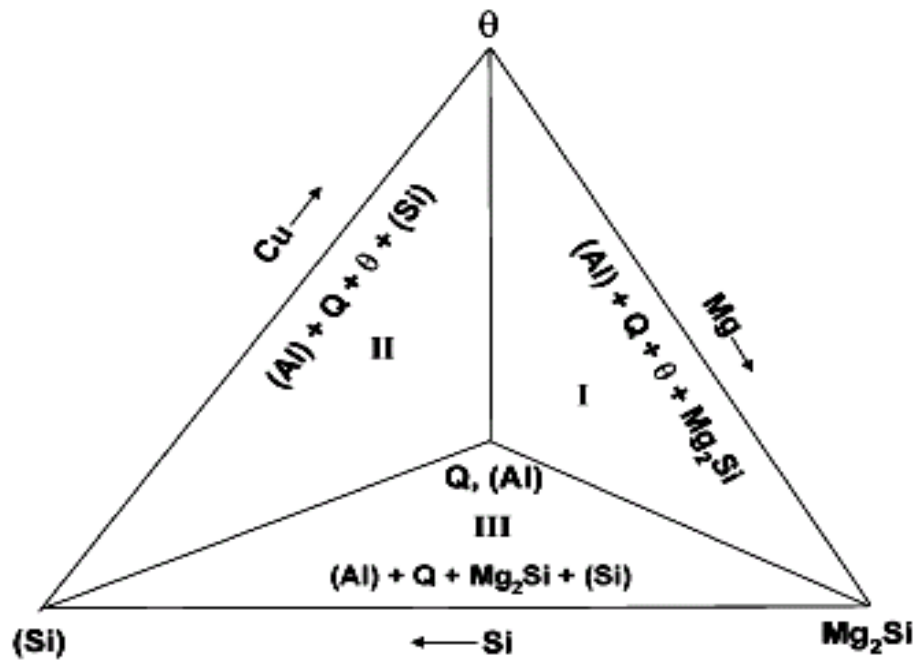


Figure 1.2 : Alliages Al-Mg-Si-(Cu) groupés par occupation du domaine de phases sur une pseudo-projection des tétraèdres des quatre domaines de phase [7].

## I.5 ALLIAGES DU SYSTEME Al- Mg- Si

Les alliages Al-Mg-Si sont des alliages à solution solide type Al-Mg<sub>2</sub>Si, série 6000 faisant partie de la catégorie des alliages corroyés à durcissement structural. Ces alliages sont généralement livrés après homogénéisation, trempe et vieillissement naturel.

Les alliages Al-Mg-Si sont largement utilisés comme des alliages structuraux de moyenne résistance qui allient les avantages suivants : une bonne formabilité, une bonne soudabilité et une résistance remarquable à la corrosion (passivation à la corrosion sous tension). Les éléments d'alliage de cette série sont le magnésium (Mg) et le silicium (Si). Cette famille d'alliage a une grande importance industrielle. Elle est très utilisée pour les profilés. Ils ont une de très bonne aptitude à la déformation (filage, matriçage principalement) et à la mise en forme à froid à l'état

recuit. Leurs caractéristiques mécaniques sont moyennes et sont inférieures à celles des alliages 2000 et 7000. Ces caractéristiques peuvent être améliorées par addition de silicium qui formera avec le Mg, le précipité durcissant  $Mg_2Si$ . Il a été rapporté, que tous Les alliages de la série 6000 sont principalement durcis par la phase  $\beta''$  pendant le vieillissement artificiel à la température de 175 à 180 °C [11]. Ils présentent une bonne résistance à la corrosion notamment atmosphérique. Ils se soudent très bien (soudure à l'arc ou brasage). On peut les classer en deux groupes [12] : - Un groupe dont les compositions sont plus riches en magnésium et silicium tel que les alliages 6061 et 6082, qui sont utilisés pour des applications de structure (charpente, pylône...). - Une deuxième catégorie renferme une faible teneur en silicium qui par conséquent aura des caractéristiques mécaniques plus faibles tel que le cas du 6060 qui permettra de grandes vitesses de filage mais qui aura des caractéristiques mécaniques plus faibles.

## I.6 ALLIAGES DU SYSTEME Al-Mg-Si-Cu

La famille des alliages Al-Mg-Si-Cu est formée lorsque le cuivre est ajouté à la série 6000, ou réciproquement, quand le silicium est ajouté aux alliages Al-Cu-Mg de la série 2000.

La conséquence principale de l'addition de cuivre aux alliages Al-Mg-Si est la formation de la phase quaternaire  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$  (Q). Cette phase est très stable et peut être distinguée dans les alliages Al-Mg-Si avec excès de silicium même en petites additions de cuivre 0.25 %. Selon Mondolfo [5], cette phase se forme lors de la solidification et est en équilibre avec l'aluminium dans les conditions suivantes:  $\frac{Mg}{Si} < 1.73$ ,  $(Mg) > 2(Cu)$ , et  $(Cu) > 1\%$ . Selon le rapport entre le cuivre, magnésium et silicium, cette phase peut coexister avec la phase  $Al_2Cu(\theta)$  (qui apparaît dans les alliages Al-Cu-Mg-Si avec une quantité suffisante de cuivre  $>4\%$ ), la phase  $Mg_2Si$ , et le silicium. Mondolfo appuyé sur ses études accomplies dans les années 1950, a suggéré que la phase de Q est responsable sur le durcissement par vieillissement dans les alliages a excès de silicium et ayant une concentration de cuivre plus bas que celle du magnésium. Depuis cette époque, de nombreuses investigations ont été menées sur la composition de phase des alliages Al-Mg-Si-(Cu) après vieillissement. Il est clairement révélé que plusieurs phases peuvent simultanément se précipiter suite à la décomposition de la solution solide sursaturée, selon le rapport et la quantité d'éléments d'alliage [6, 7, 17]. En effet, les alliages Al-Mg-Si-(Cu) ont des propriétés caractéristiques, dû à l'addition du cuivre, élément responsable de la formation des phases Q et Q', Cette phase Q est seulement stable en composé quaternaire avec une stoechiométrie différemment rapportée. Plusieurs alliages commerciaux de la série 6000,

largement répondus, contiennent du cuivre qui est ajoutée pour améliorer la résistance mécanique. Des alliages typiques sont donnés au tableau I.4. Tous ces alliages sont mis en solution 5-10 K au dessous du solidus, trempés, et puis vieillis à 160-175 ° C pendant 18 heures. Certains alliages, comme, 6009, 6010 et 6061, qui sont utilisés pour la fabrication des tôles pour carrosserie d'automobiles sont souvent vieillis lors de la cuisson de la peinture [93,101, 102], ce processus est appelé "bake hardening". Les alliages Al-Mg-Si présentent des meilleures propriétés mécaniques quand le Si est en excès par rapport à la composition stoechiométrique de la phase Mg<sub>2</sub>Si. A l'exception de l'alliage 6061, tous les autres alliages présentés au tableau I.4 [4] contient du silicium en excès.

Grade	Si, %	Mg, %	Cu, %	Mn, %	autres %	T <sub>sol</sub> °C	T <sub>liq</sub> , °C
6009	0.6-1.0	0.4-0.8	0.15-0.6	0.2-0.8	0.1 Ti, 0.1Cr, <0.5Fe	560	650
6010	0.8-1.2	0.6-1.0	0.15-0.6	0.2-0.8	0.1 Ti, 0.1Cr, <0.5Fe	585	650
6061	0.4- 0.8	0.8-1.2	0.15-0.40	0.15- 0.04	0.35Cr, 0.15Ti,<0.7Fe	582	652
6066	0.9-1.8	0.8-1.4	0.7-1.2	0.6- 1.1	0.2Ti, 0.4Cr, <0.5Fe	563	645
6070	1.0-1.7	0.5-1.2	0.15- 0.40	0.4- 1.0	0.15Ti, 0.1Cr, <0.5Fe	566	649

Tableau I.4 : Compositions chimiques et températures de liquides et solidus des alliages Al-Mg-Si-Cu [4].

## I.7 APPLICATIONS : CONSTRUCTION D'AUTOMOBILES

Une attention sérieuse a été manifestée quant à la réduction de poids des véhicules dans les années 1970, suite aux augmentations croissantes des prix du pétrole. Cette attention a porté sur le remplacement de l'acier et de la fonte par les alliages légers, qui se traduit généralement par des gains en poids de 40-50% [13].

En 2000, une voiture européenne contient en moyenne 110 kg d'aluminium [14] qui se situent au niveau du bloc moteur, du carter, du radiateur, des jantes ...etc., de plus en plus souvent carrosserie et châssis, l'aluminium allié à d'autres métaux ou traité à froid se révèle capable de remplacer l'acier. Il confère aux véhicules une résistance améliorée aux chocs, ainsi qu'une meilleure tenue de route. De nos jours, le marché de l'automobile représente donc pour les fabricants d'aluminium un marché important, dont les potentialités sont plus grandes encore. Différents alliages Al-Mg-Si ont été homologués ces dernières années en vue de leur application dans la carrosserie automobile (alliages 6009, 6010, 6011, 6015, 6016). Ils entrent en



concurrence avec les alliages des séries 2000 (alliages 2002, 2036, 2037 et 2117) et 5000 (alliage 5182) [15,16], leur intérêt est de présenter une bonne aptitude à la mise en forme à l'état T4 sans susceptibilité à la formation de vermiculures lors de l'emboutissage; une bonne aptitude au soudage par points ; une bonne résistance à la corrosion ; la possibilité de durcir fortement lors des traitements de cuisson de peinture effectués après mise en forme à condition que ces traitements, généralement de courte durée, soient réalisés à une température aux environs de 180 °C. Cependant, ces alliages allient une bonne formabilité avec une résistance acceptable en service dû aux effets de la précipitation rapide de la phase durcissante pendant le traitement de la cuisson de peinture. En effet, le durcissement par vieillissement est exécuté pendant le cycle de cuisson de la peinture [17] (environ 30 min à 175 °C). Ainsi les alliages sont employés dans l'état sous vieilli. Un constat peut être fait pour les alliages contenant une quantité excédentaire de Si par rapport à la composition quasi binaire Al-Mg<sub>2</sub>Si. Ceux-ci ont atteint des niveaux satisfaisants de dureté pendant cette période limitée de vieillissement. En revanche, ces alliages présentent un durcissement en maturation plus élevé. Ceci est indésirable dans le contexte de la fabrication des tôles automobiles, on souhaite un alliage qui ne durcit pas en cours de mise en forme. Seul, l'opération de cuisson de la peinture peut constituer le revenu de vieillissement.

## **I. 8 CONCLUSION**

Les alliages Al-Mg-Si-(Cu) constituent en général des systèmes à plusieurs composants et les diagrammes de phases associés sont fréquemment complexes. La compréhension des diagrammes de phases est fondamentale pour l'analyse et l'étude de la majorité des systèmes des alliages contenant les éléments Mg et Si, notamment, les systèmes Al-Cu-Mg-Si et Al-Fe-Mg-Si. Les alliages des systèmes Al-Mg-Si-(Cu) durcis par précipitation sont largement utilisés comme des alliages structuraux de moyenne résistance qui allient une bonne formabilité avec une résistance acceptable en service dû aux effets de la précipitation rapide de la phase durcissante pendant le vieillissement artificiel qui en général correspond dans l'industrie d'automobiles au cycle de traitement de la cuisson de peinture.

Les alliages Al-Mg-Si présentent des meilleures propriétés mécaniques quand le Si est en excès par rapport à la composition stoechiométrique de la phase Mg<sub>2</sub>Si.

Les alliages Al-Mg-Si-(Cu) sont largement répandus et ont des propriétés spécifiques grâce à la l'addition du cuivre élément responsable sur la formation de la phase Q, qui est seulement stable en composé quaternaire.

## PRECIPITATION ET DURCISSEMENT STRUCTURAL DES ALLIAGES Al-Mg-Si-(Cu)

Le présent chapitre se propose de faire une synthèse des récents travaux et investigations scientifiques rapportant sur la précipitation dans les alliages Al-Mg-Si(Cu) ainsi les divers paramètres régissant ce phénomène de transformation de phases extrêmement important et qui est la base du durcissement structural des alliages d'aluminium d'une part et d'élucider les phénomènes structuraux et les mécanismes de durcissement structural qui impliquent un ralentissement du mouvement des dislocations par des objets extrêmement petits d'autre part. Bien que découvert au début du siècle dernier par Wilm dans les alliages Al-Cu-Mg, ce phénomène de durcissement structural par vieillissement des alliages légers est resté longtemps mal compris.

### II.1 CONTEXTE HISTORIQUE

La découverte du phénomène du durcissement par vieillissement remonte à l'an 1906, lorsque Alfred Wilm remarqua qu'un alliage Al-Cu-Mg refroidi rapidement et maintenu à la température ambiante se durcit en se vieillissant, d'où l'appellation durcissement par vieillissement [18]. Cette découverte devait conduire au développement du premier alliage industriel, le Duralumin, en 1916. Du point de vue théorique, la première approche du mécanisme de vieillissement des alliages trempés a été proposée en 1919 par Merica [19] qui expliquait le durcissement par la précipitation d'une phase nouvelle à basse température à partir d'une solution solide sursaturée de composition adaptée. En 1938, Guinier et Preston [20], sur la base de travaux menés indépendamment par diffraction des rayons X, ont présenté le premier modèle structural expliquant les premiers stades de la décomposition de la solution solide, dans des alliages Al-Cu et Al-Ag trempés, par la formation d'amas planaires d'atomes de même nature, désormais appelés zones de Guinier-Preston ou zones GP. Mott et Nabarro [21], en 1940, puis Orowan [22], en 1948, ont proposé les premières approches mécaniques du durcissement structural en tenant compte des dislocations dont le concept avait été proposé en 1934 [23,24]. En 1958, un progrès important dans la compréhension des aspects cinétiques de la précipitation et des effets des paramètres du traitement thermique a résulté de la prise en compte par Federighi [25] et De Sorbo [26] de la sursaturation en lacunes obtenue par les opérations de mise en solution et trempé. À partir de la fin des années 50, de très nombreux travaux ont alors porté

sur la modélisation du durcissement par l'étude des interactions entre les dislocations et les précipités, ainsi que sur les mécanismes de précipitation (principalement par germination et croissance). Les premières études de la précipitation dans le système ternaire Al-Mg-Si datent du milieu du siècle dernier avec les caractérisations par diffraction de rayons X des alliages d'aluminium industriels. Après revenu, la présence de zones GP commence à devenir décelable sur les diffractogrammes de Guinier et Lambot [27]. Ces derniers interprètent les intensités diffuses observées perpendiculairement aux directions  $[001]^*$  du réseau réciproque de l'aluminium comme provenant d'amas allongés dans les directions  $\langle 001 \rangle$  de la matrice d'aluminium. Les traînées diffuses se fractionnent en cours de revenu, signe d'une mise en ordre interne de ces zones GP. Durant les années suivantes, plusieurs auteurs [28, 29] ont travaillé sur ces alliages à l'aide de la diffraction X et ont pu montrer l'évolution de ces zones GP en matière de taille (diamètre et longueur) et l'effet de différentes températures de revenu. Lutts [29] suggère par ailleurs que les zones GP sont probablement constituées d'un nombre significatif de lacunes. Finalement, un changement de structure a été démontré entre les zones GP en forme d'aiguilles maintenant dénommées  $\beta''$  et la phase  $\beta'$ , qui en général correspond à un maximum de dureté (pic de dureté) [30].

## II.2 PRECIPITATION CONTINUE A L'ETAT SOLIDE

La précipitation consiste en général en une décomposition de la solution solide sursaturée (matrice mère) en une nouvelle phase (le précipité) et une nouvelle solution solide (matrice appauvrie). La précipitation peut se produire à température ambiante ou à une température plus élevée. Ce processus donne différents états avec diverses propriétés physiques et un grand intérêt pour le processus de durcissement. En effet, il existe deux types de précipitation qui sont distinguées par l'évolution du paramètre du réseau cristallin, précipitation continue et précipitation discontinue.

La précipitation continue consiste en une décomposition de la solution solide sursaturée qui commence à s'appauvrir d'une manière continue, aléatoire et homogène dans toute la matrice. On observe alors un seul paramètre du réseau avec une évolution continue. Parfois la précipitation continue apparaît dans les joints de grains et les plans de glissement.

### II.2.1 PRECIPITATION HETEROGENE

Les dislocations sont des sites privilégiés de la précipitation car un germe qui se forme sur une dislocation diminue l'énergie élastique due au champ de déformation lié à cette dislocation. De plus, la diffusion de lacunes et de soluté se fait plus rapidement et la dislocation accommode la différence de maille entre le précipité et la matrice. A forte sursaturation, la germination homogène se fait rapidement et donc il n'y a pas vraiment de différence de taille entre la précipitation homogène et hétérogène. Cependant, les précipités qui germent sur des dislocations peuvent être d'un autre type que les précipités homogènes.

Les précipités germant aux joints de grain sont dans un état énergétique moindre que ceux germant de façon homogène. La précipitation hétérogène de particules incohérentes de phases intermétalliques d'équilibre (aux joints de grain) et celles de phases métastables semi cohérentes (aux joints de sous grains) provoquent le drainage du soluté le long des interfaces ayant servi de sites de germination. Cela conduit à un gradient de concentration en soluté favorisant la formation de zones dénudées en précipités même à basse température. Dans les zones trop appauvries, la sursaturation en soluté peut alors devenir insuffisante, à une température de revenu donnée, pour permettre la germination homogène des précipités métastables. Cette zone appauvrie en soluté et en lacunes s'appelle la PFZ ou en anglais, precipitate free zone [31].

Les intermétalliques sont des sites privilégiés de la germination grâce à la structure atomique qui existe à l'interface ou plus fréquemment au fait qu'un élément rentrant dans la précipitation se trouve en forte concentration.

### II.3 MECANISMES DE PRECIPITATION

#### - GERMINATION ET CROISSANCE

Selon la théorie classique de Gibbs [32] étendue aux transformations de phases à l'état solide par Turnbull et Fischer [33], la germination, étape initiale de la précipitation, suppose la formation à partir de la matrice de germes stables, riches en soluté (de composition très différente de celle de la solution solide) et dotés d'une interface définie avec la matrice. 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 (précipitation homogène), ou se former préférentiellement sur les défauts du réseau ou les interfaces préexistantes entre les différents grains ou les particules.

Les germes de précipités, ainsi formés sont caractérisés par leur rayon critique qui est d'autant plus petit que la température de l'alliage s'écarte de la température d'équilibre. Lorsque la barrière de germination devient élevée, la germination s'arrête et les précipités existants vont croître [33]. La croissance initiale des précipités se fait par drainage selon un processus régit par le transfert du soluté à l'interface entre la matrice et le précipité (ne peut s'appliquer strictement qu'aux tout premiers stades de précipitation avec des germes de taille critique très petite), soit par la diffusion des atomes de soluté dans la matrice, soit par un mode mixte.

Il est admis communément que la croissance des précipités est contrôlée par la diffusion en volume (le processus le plus lent), dans ce cas le rayon des précipités croît en  $t^{\frac{1}{3}}$  [34]. En définitive, on obtient, après croissance des précipités de transition (métastables) et/ou stables possédant une très large distribution de tailles (diamètre, longueur ou épaisseur).

#### - COALESCENCE

Pendant l'étape de croissance, le rayon des particules créées lors de la germination augmente, alors que le nombre de précipités reste constant. Enfin, lorsque la sursaturation s'approche de zéro, la seule force motrice qui permet au système d'évoluer est la diminution de la surface totale des précipités. Ce mécanisme se traduit par le grossissement des plus gros précipités au détriment des plus petits qui se redissolvent (mûrissement d'Ostwald), c'est la coalescence. Elle se traduit par une diminution du nombre de précipités et conduit à une minimisation de l'énergie totale du système. En réalité, ces trois étapes peuvent intervenir simultanément et doivent être traitées ensemble pour modéliser les cinétiques de précipitation. Pour cela, il existe plusieurs méthodes qui permettent de simuler ces cinétiques, à différentes échelles.

## II.4 CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION

Les cinétiques globales, c'est à dire l'évolution temporelle du volume de phase transformée (aspect caractérisé par un taux de transformation) peuvent être obtenues par des différentes méthodes expérimentales (DSC, dilatométrie, etc.). La cinétique des réactions de précipitation est toujours liée aux concepts des énergies d'activation et de l'ordre de réaction. L'étude de processus de précipitation est associée aux processus de germination et de croissance qui prédominent dans les solutions sursaturées. En général, des énergies d'activation séparées doivent être identifiées à chaque étape de germination et de croissance dans une transformation, bien qu'elles aient été habituellement combinées en une énergie d'activation représentative du

processus global de précipitation. En général, la cinétique de précipitation par germination et croissance obéit à une loi de transformation établie par Avrami [35]. Ce mécanisme de précipitation isotherme d'une nouvelle phase dépend essentiellement de deux facteurs distincts, l'énergie de formation des germes et la mobilité des atomes [36]. Etant donné que la réaction de précipitation se fait par deux processus, chacun est gouverné par sa propre énergie d'activation. La vitesse de la réaction sera déterminée par le processus le plus lent.

La fraction volumique ( $x$ ) de la nouvelle phase est donnée par l'équation du type (JMA) :

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \dots\dots\dots (1)$$

où  $K$  et  $n$  sont des coefficients caractéristiques du type de transformation considérée. Ainsi, pour décrire la cinétique des réactions isothermes à l'état solide, la théorie la plus communément citée demeure celle de Johnson – Mehl – Avrami (JMA) [37,38] et, indépendamment, Johnson et Mehl, ont développé une théorie pour rendre compte du taux de réaction observé à l'état solide. La réaction de précipitation est un tout. Il est admis que l'énergie d'activation du processus de croissance qui se fait par diffusion, souvent en volume ne diffère pas trop de l'énergie d'activation de la diffusion de l'atome de soluté considéré dans la matrice. Ainsi, l'énergie d'activation mesurée à partir d'un diagramme de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), permet en comparaison avec l'énergie d'activation de la diffusion de différents atomes solutés présents dans la matrice, de déterminer lequel ou lesquels sont impliqués dans la réaction.

## II.5. DETAILS SUR LA PRÉCIPITATION DANS LES ALLIAGES Al-Mg-Si-(Cu)

D'une façon générale, l'expérience a montré, dans le cas des alliages d'aluminium, que pendant la maturation on a affaire exclusivement à la précipitation, c'est-à-dire à la formation des zones GP, qui diffèrent en nombre, dimensions, formes et dans la cinétique de croissance d'un alliage à un autre, cependant que, par suite des difficultés de germination, la phase stable ou les autres phases métastables, ayant une structure cristallographique différente de celle de l'aluminium, ne peuvent pas apparaître. Pendant le revenu, quoiqu'on puisse encore avoir au début l'apparition de zones GP, celles-ci sont généralement remplacées par une ou plusieurs phases métastables.

De nombreuses études menées sur la cinétique de précipitation des alliages Al-Mg-Si-(Cu) en modes isothermes et anisothermes [39, 40, 91, 99] décrivent les séquences de décomposition mises en jeu lors du chauffage et l'influence de la vitesse de chauffage sur la cinétique de transformation.

La séquence de précipitation dans ces alliages est rendue plus complexe par la présence de phases métastables et d'au moins deux éléments d'additions distincts (Mg et Si).

### II.5.1 PRECIPITATION DES ALLIAGES Al-Mg-Si

La séquence de précipitation communément admise pour les alliages pseudo binaires Al-(Mg<sub>2</sub>Si) [17, 34, 41, 42, 91, 93, 97, 98, 101, 125] est la suivante :

(SSS) → Amas de solutés et/ou zones GP → β'' en aiguilles → β' en bâtonnets  
 → β (Mg<sub>2</sub>Si) en plaquettes

Ainsi, on peut distinguer d'autres séquences proposées, selon la composition d'alliage considéré. Pour le cas des alliages à excès de Si, contenant 0,07% Cu (%mass.), la séquence de précipitation proposée selon [41, 42, 91, 93, 102] est :

SSS → Zones GP → β'' aciculaire → β' bâtonnets → Q' lamellaire → β + Si

### II.5.2 PRECIPITATION DES ALLIAGES Al-Mg-Si-(Cu)

L'effet de l'addition de cuivre sur la précipitation des alliages Al-Mg-Si dépend de la teneur de cuivre et du rapport  $\frac{Mg}{Si}$ . La précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-Cu à excès de Si, contenant 0.19 % at. Cu a été étudié expérimentalement [41], la séquence de précipitation proposée est:

(SSS) → clusters /Zones GP → β'' bâtonnets → Q' lamellaire → Q + Si

Chakrabarti [7] appuyés sur leur étude menée en 2004, rapportent la composition de la phase d'équilibre Q aux températures du vieillissement artificiel comme est indiquée au tableau II.1. Cependant, il est à noter que la phase de β'c apparaissant dans les alliages ternaires Al-Mg-Si à excès de silicium et la phase Q observée dans les alliages quaternaires Al-Mg-Si-Cu ont la même structure cristalline et se distinguent seulement dans la composition et la distribution des atomes dans la maille unité, la phase Q contenant le cuivre [4].

La plupart des auteurs rapportent que la phase Q se précipite sous forme de lattes tandis que la phase de β'c se présente sous forme des bâtonnets. Il y a de forte évidence que le cuivre se dissout dans la phase β'' qui évolue alors soit en β(Mg<sub>2</sub>Si) où en Q, selon la composition des alliages et les conditions de précipitation [6].

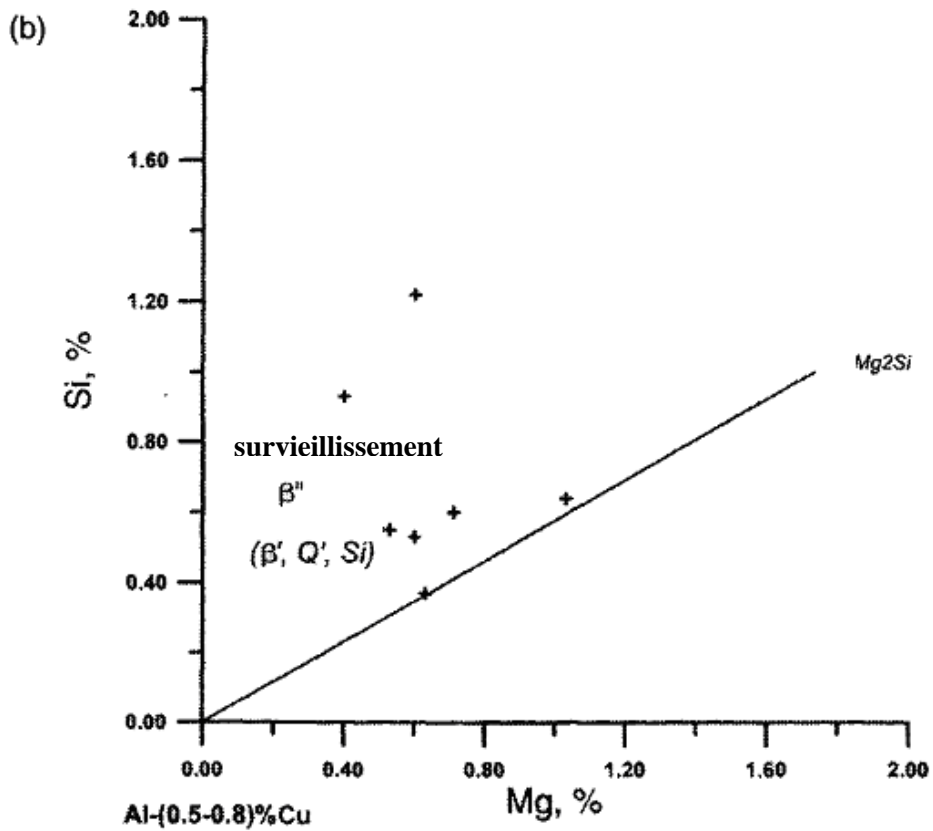
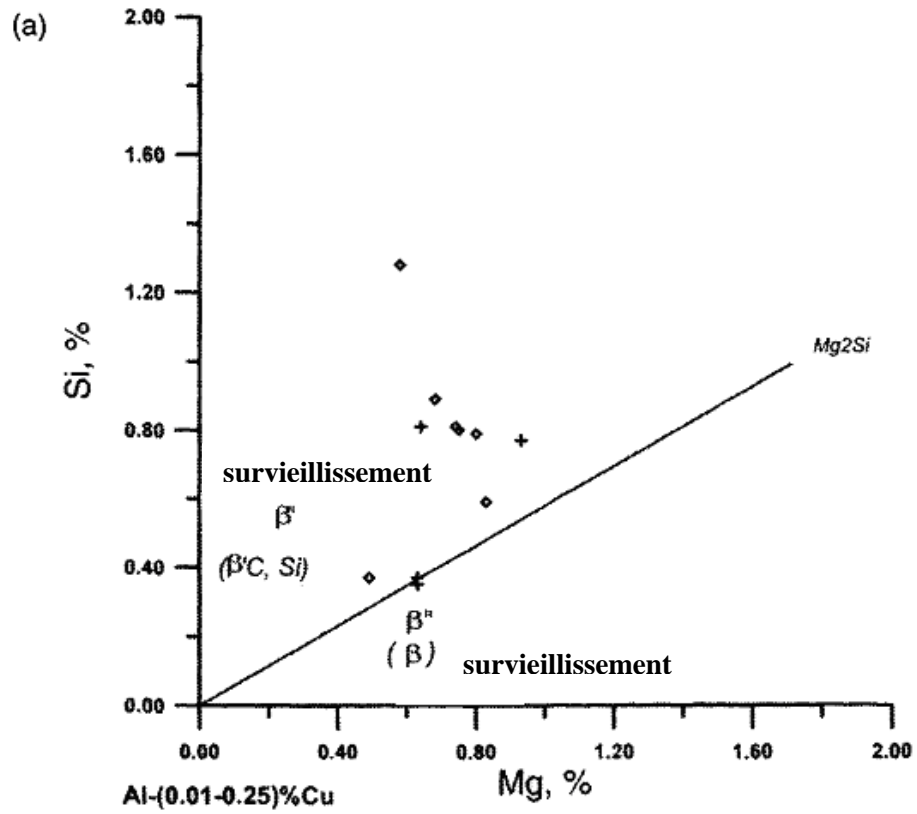
La figure II.1.a, montre la distribution de phases après vieillissement des alliages contenant jusqu'à 0.25 % Cu, qui représente des alliages corroyés de la série 6000, 6022, 6016, 6009,

6061, et alliages de fonderie Al-Si-Mg). Évidemment, la principale phase qui se précipite est la phase  $\beta$  avec ses modifications métastables. Le cuivre peut se dissoudre dans la phase  $\beta'$ . La phase hexagonale ( $\beta'_c$  ou  $Q'$ ) avec les paramètres de maille  $a = 1,04$  nm et  $c = 0,405$  nm est observée dans les alliages ayant un rapport  $\frac{Mg}{Si} < 1,2$  (en % mass.).

En augmentant la concentration de cuivre dans un alliage à 0,5-0,8% (alliages, 6013, 111, 2008), la situation demeure principalement la même, la figure II.1 .b révèle que la phase précipitée est  $\beta$  avec ses changements. Cependant, la phase  $Q'$  est rapportée à précipiter aux dépend de la phase  $\beta$  [43]. Cette phase observée a une structure et une morphologie similaire à la phase  $\beta'_c$ , mais contient du cuivre. La composition de la phase d'équilibre dans la plage de composition considérée change en diminuant le rapport Mg:Si à partir  $Mg_2Si + Al_2Cu + Q$  à  $Q + Al_2Cu + (Si)$ . Une nouvelle augmentation de la teneur en cuivre dans un alliage entraîne des séquences de précipitation plus complexes, (Figure II.1.c). Selon le rapport Mg:Si, la phase principale de durcissement est S'ou GPB ( $\frac{Mg}{Si} > 3$ ), ( $0,5 << \frac{Mg}{Si} < 2$ ) ou  $\beta''$  ( $\frac{Mg}{Si} < 0,5$ ) [44].

Dans les alliages contenant  $\frac{Mg}{Si} < 2$ , la phase d'équilibre  $Q$  se forme durant la solidification ou parfois est observée lors d'un recuit prolongé à haute température. Le silicium forme ses propres particules lorsque le rapport  $\frac{Mg}{Si} < 1$ .





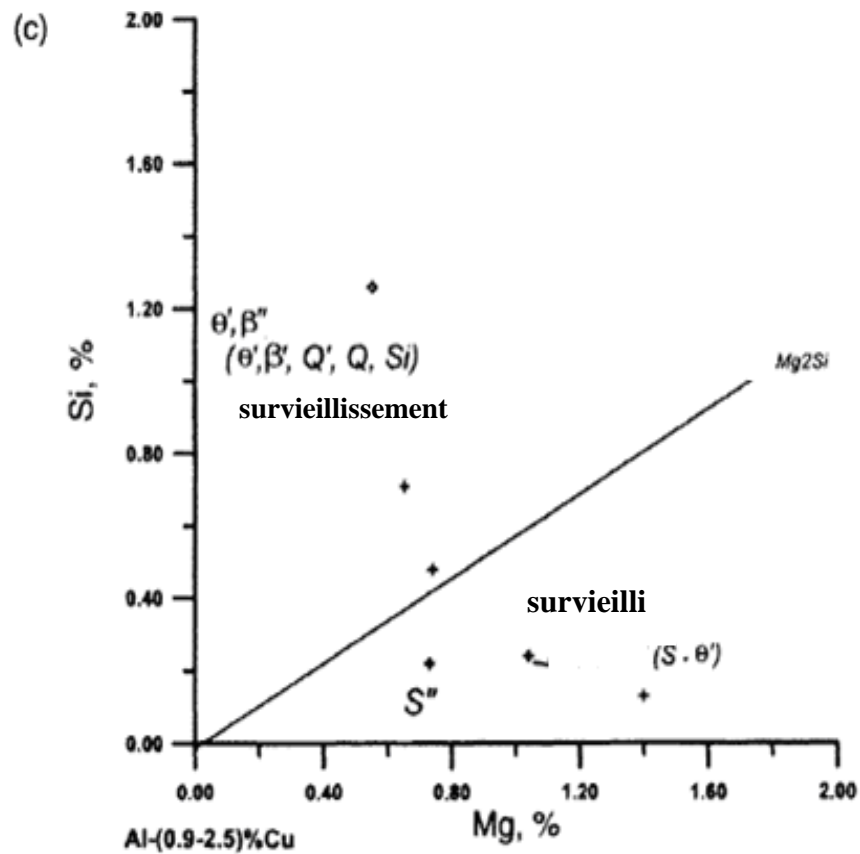


Figure II.1 : Répartition des phases après précipitation des alliages Al-Mg-Si ayant différentes teneurs en Cu [4].

- (a) Faible teneur en Cu, alliages 6000 ; (b) Moyenne teneur en Cu, alliages 6000 et 3xx.0 et (c) Haute teneur en cuivre, alliages 6000 et alliages 3xx.0 et 2000.

	Composition			Paramètres cristallin, nm	
	Cu, %	Mg, %	Si, %	a	c
Al <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub>	20.3	31.1	27	1.032	0.405
Al <sub>x</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>12-x</sub> Si <sub>7</sub>	20.3	31.1	31.4	1.0393	0.4017
Al <sub>4</sub> CuMg <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> (Q') précurseur	–	–	–	1.04	0.406
Al <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>9</sub> Si <sub>7</sub>	–	–	–	–	–
Al <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> *	–	–	–	1.035	0.405
QC* (précurseur)	–	–	–	0.67	0.405
QP* (précurseur)	–	–	–	0.393	0.405
Q	20.6	32.6	30.2	–	–

\*Précipitation dans la matrice d'un composite Al-4%Cu-1%Mg-0.5%Ag / SiC

Tableau II.1 : Composition et structure cristalline de la phase Q et ces précurseurs [4].

$\frac{Mg}{Si}$	Cu	région de phase	Alliages
>1	haut	(Al)+ Al <sub>2</sub> Cu + Mg <sub>2</sub> Si + Q	6061,6013,2017,2036
<1	haut	(Al) + Al <sub>2</sub> Cu + Mg <sub>2</sub> Si + Q	6009,6010, 6111, 6066,6061 6315A, 6022, 2014,2008
>1	bas (<0.5%)	(Al)+ (Si) + Mg <sub>2</sub> Si + Q	6061*,6009*

\* limite inférieure du Cu de la plage de composition

Tableau II.2 : Effet du rapport  $\frac{Mg}{Si}$  et de la teneur en cuivre sur la composition de la phase d'équilibre des alliages Al-Mg-Si-Cu et exemples d'alliages commerciaux avec la composition de phase spécifique [4].

### II.5.3 PHASES PRECIPITEES

#### II.5.3.1 PHENOMENE D'APPARITION DES CLUSTERS ET CO-CLUSTRES

Les processus de vieillissement dans les alliages du système Al-Mg-Si sont particulièrement complexes, des études utilisant la sonde atomique ont montré que la formation des zones GP peut être initialement précédée par l'apparition des clusters individuels en atomes de magnésium et silicium, suivis par la formation of co-clusters en ces éléments [45]. Ce comportement a été approuvé par d'autres chercheurs [46], en déterminant les profils de concentration de sonde atomique après vieillissement de l'alliage Al-1Mg-0.6Si pour (a) 0.5 h et (b) 8 h à 70 ° C. Ces profils sont développés par la collecte, comptage et identification des ions tels qu'ils sont évaporés de la pointe d'un spécimen en alliage dans un microscope à champ ionique.

#### II.5.3.2 NUCLEATION DES ZONES G P

Durant la maturation à température ambiante après trempe d'un alliage d'aluminium à durcissement structural, la solution solide sursaturée se décompose pour donner naissance à la formation, à partir de la matrice, de germes stables de petits amas d'atomes de soluté (les zones de Guinier-Preston (figure II.2), en très grande densité (de l'ordre de  $10^{17}$  à  $10^{18}$  /cm<sup>3</sup>) [31], dont la taille supposée comprise entre 1 et 5 nm de diamètre. L'observation en microscopie électronique en transmission conventionnelle d'objets de telle taille est rendue presque impossible par les valeurs très proches des facteurs de diffusion électroniques de l'aluminium, du magnésium et du silicium. Des récents travaux utilisant des techniques de caractérisation modernes et mieux adaptés à l'étude de ces objets, telle la sonde atomique ont été menés par différents auteurs [34, 42, 48, 49]. Ces amas d'atomes sont toujours situés aux noeuds du réseau de la matrice aluminium et sont constitués de petites portions de plans cristallographiques du réseau d'aluminium enrichis en atomes de soluté. A cette étape, ces amas d'atomes sont plus ou moins sphériques [47], contiennent en majorité des atomes d'aluminium en plus des atomes de Mg et/ou Si et 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. Geuser [34] rapporte que lorsque l'on parlera d'amas homo-atomiques, il s'agira d'amas enrichis en un seul type de soluté en plus des atomes de solvants, et non pas d'objets contenant 100% du soluté en question).

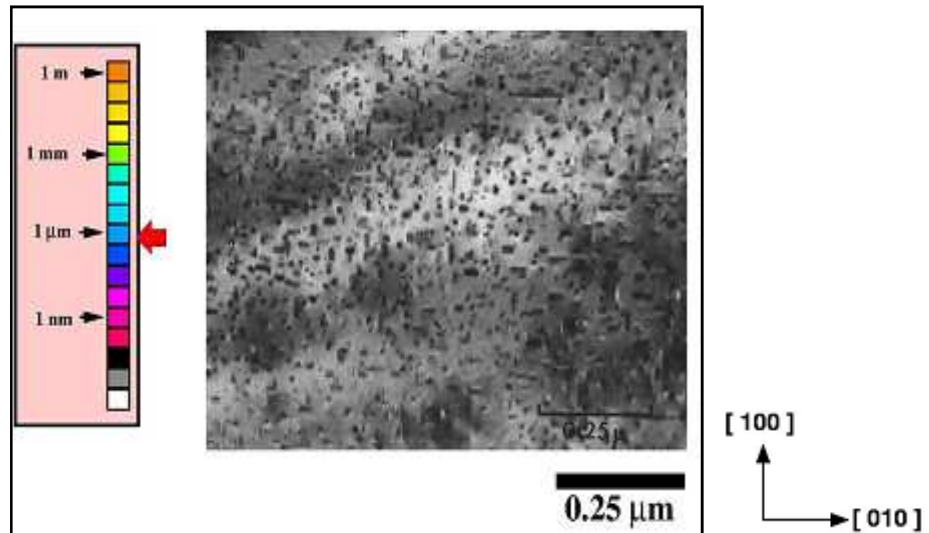


Figure II.2 : Zones GP dans un alliage Al-Mg<sub>2</sub>Si (aiguilles le long [100]<sub>Al</sub>) [50].

Les travaux menés [48, 49], affirment que les amas et /ou co-amas formés pendant le prérevenu servent fort probablement de sites de germination préférentielle très finement répartis pour la phase β'' qui leur fait suite dans la séquence de précipitation.

### II.5.3.3 PHASES INTERMÉDIAIRES β'' et β'

Cette phase intermédiaire désignée β'' est cohérente avec la matrice et ayant une morphologie similaire à celle des amas de soluté (zones GP) [31]. Elle précipite au dépens des ces précurseurs qui sont des amas contenant autant de Mg que de Si, s'étendant le long des directions  $\langle 100 \rangle_{Al}$ . En effet, elle a longtemps été considérée dans la littérature comme une zone GP (zone GP-II) car elle donne lieu dans un cliché de diffraction électronique à des traînées diffuses perpendiculaires aux directions [001]\* du réseau réciproque de la matrice d'aluminium. Ces traînées étaient interprétées de la même façon que pour les zones GP des Al-Cu comme étant la trace de zones isostructurales très fines [34]. La structure de β'' a été déterminée par Sagalowicz et al. [51] suite à une étude par diffraction des rayons X d'un alliage Al-Mg-Si, cette structure est du type monoclinique, avec  $a = b = 0.616 \text{ nm}$ ,  $c = 0.71 \text{ nm}$  et  $\beta = 82^\circ$ . Selon les travaux menés par les auteurs [7, 8, 52], cette phase cohérente est responsable de la microstructure correspondante au pic de dureté dans les alliages Al-Mg-Si(Cu) modèles ou industriels à faible teneur en cuivre. Un résultat particulièrement marquant ressortant de toutes les études de ces précipités en sonde atomique est que le rapport Mg:Si des précipités est inférieur à 2 qui est le rapport stoechiométrique correspondant à la phase stable Mg<sub>2</sub>Si [47, 49, 53]. Ces rapports sont mesurés entre 1 et 1.7. Tandis que Matsuda [43] a trouvé ce rapport égal à 0.17, ces derniers semblent 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 les dimensions sont de l'ordre de 2 nm [53].

**II.5.3.4 LA PHASE  $\beta'$ .** Se précipite sous la forme de bâtonnets cohérents avec la matrice d'aluminium le long de leur grand axe, mesurant entre 5 et 15 nm de diamètre. La structure de cette dernière a été bien déterminée en diffraction électronique par celles proposées par ces auteurs [30, 55]. Il s'agit d'une maille hexagonale de paramètres suivants :  $a = 0,705\text{nm}$ — $c = 0,405\text{nm}$ , rapport  $\frac{Mg}{Si} = 1,73$  [30] -  $a = b = 0,407$  ,  $c = 0,405$  nm, rapport  $\frac{Mg}{Si} = 1,54$  [55] . Une étude récente menée par Anderson et al. [56], propose la stoechiométrie suivante Mg<sub>18</sub>Si<sub>10</sub>. Des récents travaux (Cayron et Buffat) [57] ; de MET à haute résolution ont montré que cette phase pouvait co-exister avec  $\beta''$  dans un même précipité.

**II.5.3.5 LA PHASE D'EQUILIBRE  $\beta$ - Mg<sub>2</sub>Si.** la phase d'équilibre  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si précipite sous forme de plaquettes carrées d'épaisseur proche de la dizaine de nm et de quelques centaines de nm de côté. Il convient de noter que 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 phase ont des structures cristallographiques entièrement différentes [12]. Sa structure ordonnée est cubique à faces centrées, du type CaF<sub>2</sub>, avec un paramètre de maille  $a = 0,639\text{nm}$  [34]. Cette phase ( $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si) est incohérente avec la matrice, mais conserve toutefois des relations d'orientations :  $(001)_{\beta} \parallel (001)_{Al}$  et  $[110]_{\beta} \parallel [100]_{Al}$ .

#### II.5.3.6 LES PHASES QUATERNAIRES Q' et Q

Plusieurs auteurs [7-9] ont montré que l'addition du cuivre dans les alliages Al-Mg-Si, est à l'origine de la formation d'autres phases qui sont des phases quaternaires Q' et Q. La phase métastable Q' est considérée comme phase précurseur de la phase métastable Q-Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub> apparue dans les alliages Al-Mg-Si-Cu. La structure de Q' est proposée identique à celle de la phase Q. Cette dernière a une structure hexagonale de paramètres  $a=1,03$  nm et  $c=4,04$  nm.

La phase Q a été observée expérimentalement dans les laboratoires d'Alcoa, est un composé quaternaire de formule Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub> [7]. Cette phase a depuis lors été différemment désignée par Q [8, 9]. En effet, cette phase de structure hexagonale se précipite en tant que phase d'équilibre avec la solution solide  $\alpha$ -aluminium. Sa structure a été déterminée par rayons X. Elle est hexagonale avec les paramètres du réseau cristallin  $a=1,03932$  nm et  $c=0,40173$  nm

## II.6 INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE

La composition de l'alliage joue un rôle principal, elle régit considérablement la précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu). En effet, la modification des propriétés mécaniques [8,57, 101] est principalement due à la diversité des phases métastables qui se forment et leurs compositions qui sont différentes à celle de la phase stable  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si. Les écarts à la stoechiométrie ainsi que la présence d'autres éléments d'addition vont favoriser l'apparition de certaines phases. Outre les deux principaux éléments Si et Mg, les alliages de la série 6000 renferment des additions secondaires en particulier le cuivre, le chrome, le manganèse et des impuretés tel que le fer.

### II.6.1 EFFET DE L'ADDITION DE CUIVRE

Les études de la précipitation dans le système Al-Mg-Si(Cu) ont longtemps considéré que le cuivre ne changeait pas la séquence de précipitation s'il était présent dans l'alliage comme élément d'addition secondaire. Il est en général admis que l'effet d'une faible teneur en cuivre (0.1%) est d'affiner la précipitation et d'augmenter le durcissement après revenu [17]. ceci pourrait provenir d'une forte interaction avec les lacunes. La présence du cuivre en forte teneur dans l'alliage conduit à des modifications remarquables de la séquence de précipitation. En effet, il a été justifié la disparition de la phase  $\beta'$  au profit de la phase Q' dans un alliage 6061 chargé en cuivre [34]. Outre les modifications sur la séquence de précipitation, le cuivre modifie également la composition chimique des précipités Certaines études ont montré que l'influence du cuivre sur la précipitation des phases durcissantes est surtout avérée sur les alliages qui n'ont pas subi de traitement de prérevenu [58]. Il semble que le cuivre améliore la cinétique de vieillissement à température ambiante faisant suite à la trempe [59].

### II.6.2 EFFET DE LA PRESENCE DES ELEMENTS DE TRANSITION

Les alliages Al-Mg-Si corroyés renferment des éléments de transition secondaires en faible quantité (0.05 à 0.8 % en masse), qui sont introduits pour affiner le grain de coulée (Ti, Zr) et à inhiber ou retarder la recristallisation des demi-produits (pièces non finies) lors de leur mise en forme à chaud ou lors de la mise en solution ultérieure (Mn, Cr et Zr) [124]. Il s'agit toujours d'éléments à faible solubilité et à très faible diffusivité dans l'aluminium à l'état solide.

Les éléments de transition, tels que Cr ou Mn forment des dispersoïdes assez grossiers [60] leur interface avec la matrice constitue un site de germination préférentielle qui provoque la phase durcissante. La cinétique de précipitation à basse température n'est cependant pas affectée par la présence de ces éléments secondaires, notamment par la fraction de ceux-ci restant en solution dans la matrice, en raison de la faible énergie d'interaction entre les lacunes et les atomes de ces éléments de transition

### II.6.3 EFFET DU RAPPORT $\frac{Mg}{Si}$

Les alliages dont le rapport  $\frac{Mg}{Si}$  est égal à 2 sont dits "stoechiométriques". Leur élaboration industrielle veille à ce qu'il y ait ce rapport, (soit 1.73 :1 en %at.) entre la concentration de Mg et celle de Si de façon à former la phase  $Mg_2Si$ . Selon les écarts à la stoechiométrie, on distingue deux groupes d'alliages : alliages avec excès de silicium dont le rapport Mg:Si se trouve entre 0.8 et 1.8 et alliages avec excès de magnésium avec  $\frac{Mg}{Si}$  supérieur à 2 [34]. La présence de magnésium en excès aurait tendance à favoriser la phase stable  $Mg_2Si$  au dépend des phases durcissantes dont le rapport  $\frac{Mg}{Si}$  est  $< 2$  [7], donc l'excès en Mg est indésirable du point de vue des propriétés mécaniques. Alors que l'excès de silicium améliore les propriétés mécaniques, mais peut affecter la ductilité de l'alliage. Aussi, l'excès de Si augmente le durcissement par maturation à l'ambiante mais n'influe pas sur la cinétique de précipitation.

Gupta [61], déduit que les alliages à excès de Si présentent un pic de dureté supérieur aux alliages dits stoechiométriques. D'une manière générale, l'excès de Si favorise les phases métastables (dont le rapport  $\frac{Mg}{Si} < 2$ ) au dépend de la phase stable d'équilibre, en affectant la composition des précipités durcissants [34]. Pour les alliages contenant une faible teneur de cuivre, l'excès de Si modifie également la séquence de précipitation [62], c'est-à-dire l'apparition de la phase quaternaire Q et son précurseur Q'.

### II.6.4 ROLE DES LACUNES DE TREMPE

C'est aux lacunes de trempe qu'on attribue généralement le rôle principal dans le durcissement. Ce rôle a été précisé par Girifalco et al. [63] par un processus appelé pompe à lacunes, citons un exemple typique d'un alliage AB à durcissement structural, on peut avoir ainsi  $10^{20}$  atomes de B



transférés vers les zones au cours du durcissement par l'intermédiaire d'environ  $10^{17}$  lacunes trempées pour  $10^{22} / \text{cm}^3$ , chaque lacune dans ce mécanisme, opère d'environ 1000 atomes. La cinétique de pré précipitation est régie par la sursaturation en lacunes de trempe créés selon mécanismes activés thermiquement.

Egalement, La formation des amas sous forme d'homo amas et/ou d'hétéro amas et des zones GP dans les alliages durcis par maturation à l'ambiante s'explique par la présence d'un nombre élevé de lacunes en sursaturation après mise en solution à haute température et trempe rapide [64,65]. La formation des paires lacunes-solutés ou complexes lacunes-solutés résulte de l'interaction entre les deux. F. Geuser [34] rapporte que les complexes lacunes-Mg dans les alliages Al-Mg-Si vont se diriger vers les puits de lacunes (dislocations et joints de grains) afin de permettre aux lacunes en sursaturation de s'éliminer. Ceci va résulter en ségrégation des solutés autour des puits de lacunes. En effet, il a été proposé [34] que la ségrégation du Mg et du Cu sur les dislocations provoque un durcissement des alliages Al-Cu-Mg aux premiers temps de vieillissement qui s'apparente à l'effet de Proveton-le Chatelier. Un autre effet important résultant de l'interaction lacunes solutés sur le vieillissement de l'alliage est la précipitation hétérogène sur les boucles de dislocations. Ces boucles sont observées dans les alliages contenant du Mg et Cu et dans les alliages contenant du Si, elles servent de germination préférentielle pour les précipités.

### II.6.5 VIEILLISSEMENT NATUREL

La formation d'amas d'atomes (homo amas Mg, Si et /ou hétéro amas Mg-Si) dès les premières heures de la maturation à l'ambiante a été étudiée par des mesures de résistivité électrique [64, 66], ces amas conduisent à l'évolution de la dureté en cours de maturation [67]. Dans certains cas, la maturation retarde l'arrivée du pic de dureté durant le revenu [68]. Ce comportement a été expliqué par des modèles de revenus bi-paliers [50]. L'idée est que, quelque soit le temps de maintien à température ambiante, les amas formés ne pourront être stables à la température de revenu. Par conséquent les précipités durcissants vont germer à partir d'une solution solide moins sursaturée et vont donc produire une dispersion plus grossière [34].

### **II.6.6 EFFET DU PREVEILLISSEMENT**

Pour corriger l'effet de maturation à l'ambiante, non souhaité [34]. Des traitements de prérevenu sont connus industriellement pour accélérer la cinétique de durcissement au revenu. Il s'agit de traitements thermiques à température en général inférieure à 100 °C pendant quelques minutes ou quelques heures. Ceci s'interprète souvent par une stabilisation des amas formés, qui vont ainsi servir de sites de germination préférentielle pour les précipités durcissants [28, 47]. Ceci explique l'amélioration des propriétés mécaniques après revenu [6].

Szeles et al en étudiant les alliages à excès de silicium ont montré que les boucles de dislocation disparaissaient lorsqu'on traitait l'alliage après la trempe à une température supérieure à 100°C [34]. En effet, si cela était le cas dans nos alliages, on pourrait alors expliquer l'influence d'un prérevenu. Sans prévieillissement de l'alliage, on aurait précipitation hétérogène sur les boucles de dislocations, alors qu'avec un prérevenu, on aurait une germination homogène bien plus fine. Cette hypothèse est étayée par le fait que des alliages à excès de silicium ont de meilleures propriétés mécaniques après revenu (sans prérevenu préalable), lorsqu'ils sont trempés à l'eau bouillante que lorsqu'ils sont trempés à l'eau froide [69]. Cela pourrait être lié à la formation ou l'absence de formation de boucles de dislocations. Une véritable compréhension de la nature et des mécanismes de formation des amas de solutés permettra de comprendre l'effet d'une maturation à l'ambiante et d'optimiser le prérevenu.

## **II.7 DURCISSEMENT STRUCTURAL DES ALLIAGES Al-Mg-Si-(Cu)**

En 1906, Wilm découvrit qu'un alliage Al-Cu durcissait au cours du vieillissement à température ambiante après trempe. Ce fut le point de départ d'une nouvelle technique d'amélioration des propriétés mécaniques des métaux. En particulier pour l'aluminium, c'est grâce à cette technique que ses alliages sont devenus les alliages privilégiés pour les applications dans le domaine du transport. Aujourd'hui, le durcissement par précipitation est devenu une pratique courante en métallurgie.

### **II.7.1 TRAITEMENT DE DURCISSEMENT STRUCTURAL**

Le durcissement structural des alliages Al-Mg-Si-Cu permettant d'augmenter les propriétés mécaniques du matériau est obtenu par un traitement se divisant en trois étapes [31]:

- Dans un premier temps, l'alliage est porté à une température supérieure à la température de solvus pendant une durée suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique et donc obtenir une mise en solution totale des atomes de soluté ;
- Ensuite, l'opération de trempe (refroidissement rapide de l'alliage) empêche la décomposition de la solution solide avec formation de précipités d'équilibre grossiers. On obtient une solution solide sursaturée en soluté où les atomes de soluté sont positionnés de manière aléatoire aux nœuds du réseau à faces cubiques centrées de l'aluminium (on parle alors de solution solide de substitution) ;
- Après la trempe, lorsqu'un maintien en température est réalisé, un important durcissement de l'alliage est observé. Cette étape est appelée étape de revenu. Le durcissement obtenu est fonction du temps et de la température de maintien. C'est un phénomène de précipitation résultant de la décomposition de la solution solide sursaturée au cours du maintien isotherme qui est à l'origine du durcissement de l'alliage.

## **II.7.2. DURCISSEMENT STRUCTURAL PAR PRECIPITATION DES ALLIAGES Al-Mg-Si(Cu)**

Les précipités ont pour effet de freiner ou de bloquer les dislocations, en augmentant ainsi la limite d'écoulement du matériau. Il existe deux types d'interactions entre les précipités et les dislocations : le cisaillement et le contournement (contournement d'Orowan et glissement dévié), (figure II.11,a et b). Les précipités contournés sont des obstacles forts, alors que les précipités cisailés sont faibles [103].

### **II.7.2.1. DETAILS SUR L'ALLIAGE PSEUDO BINAIRE Al-Mg<sub>2</sub>Si**

L'alliage Al-Mg-Si est un système ternaire. La plupart des alliages industriels, type Al-Mg-Si sont basés sur la composition pseudo binaire Al-X% Mg<sub>2</sub>Si. La phase d'équilibre est Mg<sub>2</sub>Si. Afin de faciliter la compréhension de la réponse d'un alliage Al-Mg-Si au traitement de durcissement par précipitation, il est utile de se rapporter aux courbes de stabilité [70] représentées sur la figure II.3, cette figure souligne que les dislocations facilitent la nucléation des zones GP et que des sursaturations beaucoup plus grandes sont exigées pour favoriser la nucléation homogène.

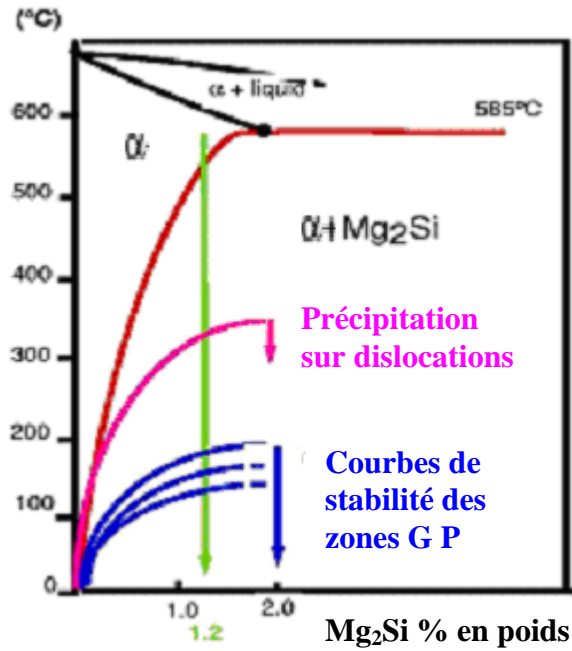


Figure II.3 : Diagramme de phases métastables pour l'alliage Al-Mg<sub>2</sub>Si [70]

Pour un alliage typique, la séquence de précipitation acceptée communément est la suivante : Clusters embryon  $\rightarrow$  GP zones  $\rightarrow$  aiguilles  $\beta'' \rightarrow$  intermédiaire  $\beta' \rightarrow \beta$  (Mg<sub>2</sub>Si). Il est à noter que le terme cluster embryon est introduit dans cette séquence. Ceci est grâce au récent travail de Murayama et al [48] qui, en utilisant une sonde atomique, affirment avoir détecté des clusters hétérogènes en atomes Mg et Si. Ces clusters évoluent puis en co-amas d'atomes de magnésium et de silicium. En effet, ils n'étaient pas en mesure de détecter soit les clusters hétérogènes ou les co-clusters dans un microscope électronique à transmission à haute résolution. Les plus petits amas qui peuvent être aperçus en microscope MET sont des zones sous forme des aiguilles qui croissent en longueur et un peu plus lentement en diamètre, lors d'une augmentation du temps de vieillissement. Cependant, l'incapacité du MET à détecter des aiguilles aux stades très précoces de vieillissement, lorsque il y a une certaine augmentation de la dureté, mais seulement une très légère augmentation, n'est pas suffisante pour conclure que le regroupement sur une échelle de quelques atomes ne se produit pas; en effet, il peut être conclu que le regroupement est en cours de nucléation mais sur une échelle qui est en dessous de la résolution du microscope MET. Le comportement au vieillissement est illustré [72] pour un alliage 6061 qui a été homogénéisé à 530 °C, trempé à l'eau, puis immédiatement vieilli à 175 °C. La courbe correspondante au durcissement par vieillissement est présentée sur la figure II.4. L'alliage 6061 est un alliage de type Al-Mg-Si, avec de petites

additions de cuivre pour améliorer les propriétés mécaniques et de chrome pour améliorer le comportement à la corrosion. Sans aucun maintien à la température ambiante (à savoir vieillissement à 175 °C après trempe à l'eau), la dureté maximale est atteinte après environ 24 heures. Les microstructures MET correspondantes illustrent les zones GP (précipités sous forme d'aiguilles) qui sont caractéristiques des différents états de vieillissement : sous vieillissement, pic de vieillissement et de survieillissement. La figure II.5 montre après 8 heures de vieillissement une structure de très fines aiguilles le long de  $\langle 100 \rangle$  Al qui ont d'environ de 0.01  $\mu\text{m}$  de longueur. Des aiguilles un peu plus larges après 24 heures (pic de dureté, figure II.6), et d'autres aiguilles grossières après 145 heures pour un échantillon survieilli (figure II.7). Le vieillissement à haute température conduit rapidement au survieillissement et à la croissance rapide des précipités (aiguilles) en longueur. Ceci est illustré pour le cas de l'alliage Al-1.2% Mg<sub>2</sub>Si (figure II.8), vieilli 10 minutes à 200°C.

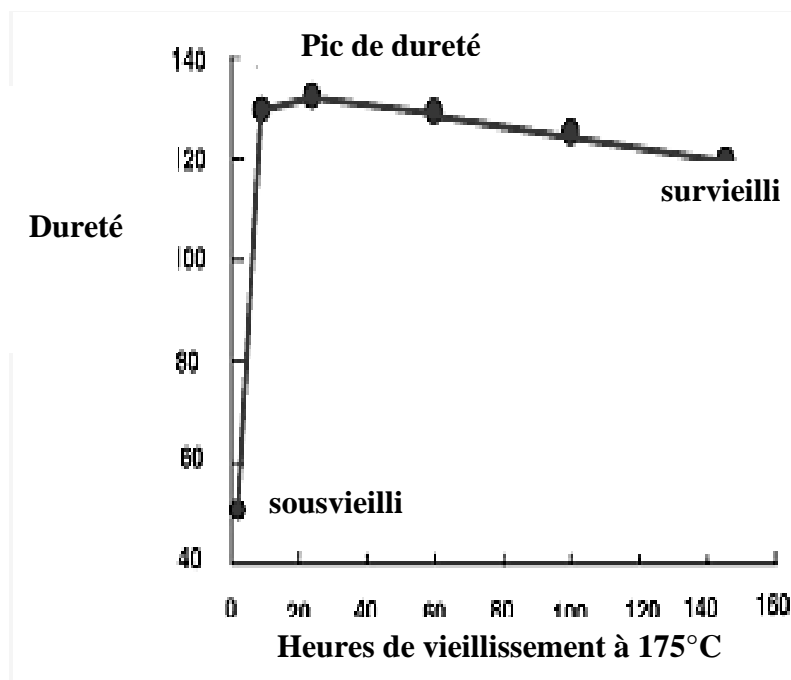


Figure II.4 : Courbe de durcissement par vieillissement de l'alliage 6061 Homogénéisé à 530 °C, trempé à l'eau et vieilli 8 heures à 175°C [72].

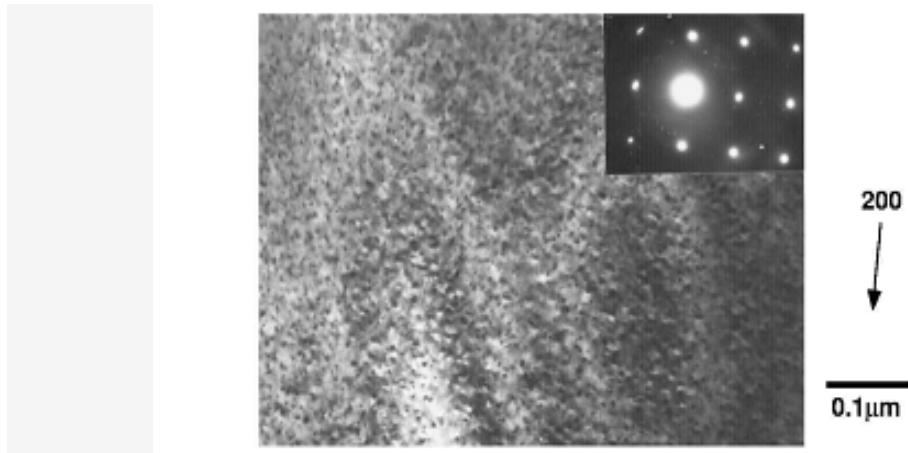


Figure II.5 : Microstructure MET de l'alliage 6061 état sous vieilli, 8 heures à 175°C [72].

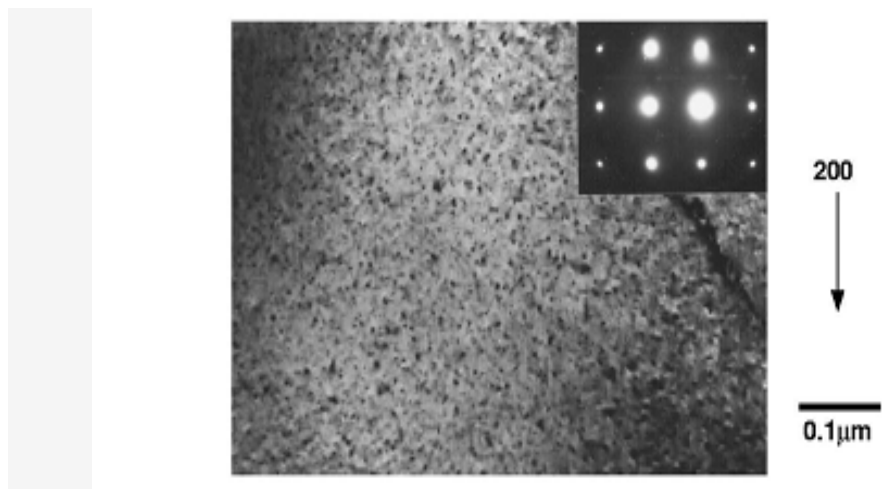


Figure II.6 : Microstructure MET correspondante au pic de dureté de l'alliage 6061 Vieilli 24 heures à 175°C [72].

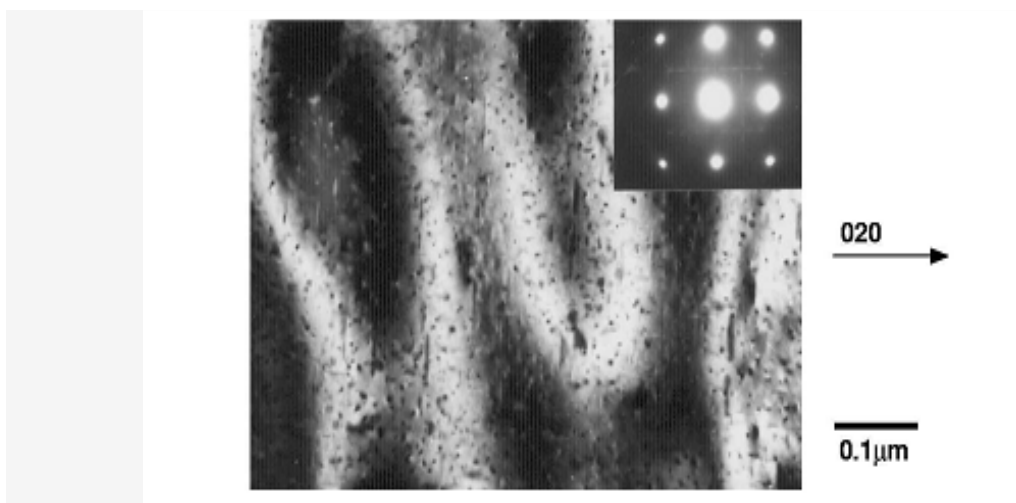


Figure II.7 : Microstructure (aiguilles grossiers) MET de l'alliage 6061, état sur vieilli 145 heures a 175°C [72].



*Figure II.8 : Microstructure TEM de l'alliage Al 1.2 % Mg<sub>2</sub>Si Homogénéisé à 560 °C, trempé à l'eau et vieilli 10 minutes à 200°C [70].*

### II.7.2.2. VIEILLISSEMENT NATUREL

L'alliage Al-1.2% Mg<sub>2</sub>Si vieillit sensiblement à la température ambiante [73]; la figure II.9 révèle une augmentation de résistance à la traction plus de 10% après vieillissement à la température ambiante durant quelques heures seulement. Les alliages basés sur les compositions d'équilibre, autour de l'alliage Al-1.2 % Mg<sub>2</sub>Si sont d'une importance industrielle comme les alliages obtenus par extrusion. Le vieillissement naturel à la température ambiante provoqué par une période de retard entre la trempe après extrusion et du vieillissement artificiel à une température environ de 160°C à un effet néfaste au niveau des propriétés de résistance. Afin de comprendre [70, 73, 74] les mécanismes impliqués, le vieillissement retardé doit être examiné en tant que processus de vieillissement s'effectuant en deux étapes. Le mécanisme du vieillissement en deux étapes est décrit par Jacobs [70] et Pashley et autres [74] et suppose l'étude de l'influence de regroupement (clustering) durant le retard pendant la première étape à la température ambiante sur la stabilité des clusters quand la température est brusquement augmentée à la deuxième étape du vieillissement artificiel à une température élevée. Pour un retard très court de quelques minutes, tous les très petits clusters formés à la température ambiante se dissolvent quand la température de vieillissement est brusquement accrue, et la renucléation se produit à une densité caractéristique de la température du vieillissement artificiel. Pour des retards légèrement plus prolongés, de quelques heures, une proportion de clusters formés à la température ambiante survit l'augmentation brusque de la température de vieillissement; la densité de clusters est inférieure à celle des clusters qui résultent d'un retard très court.

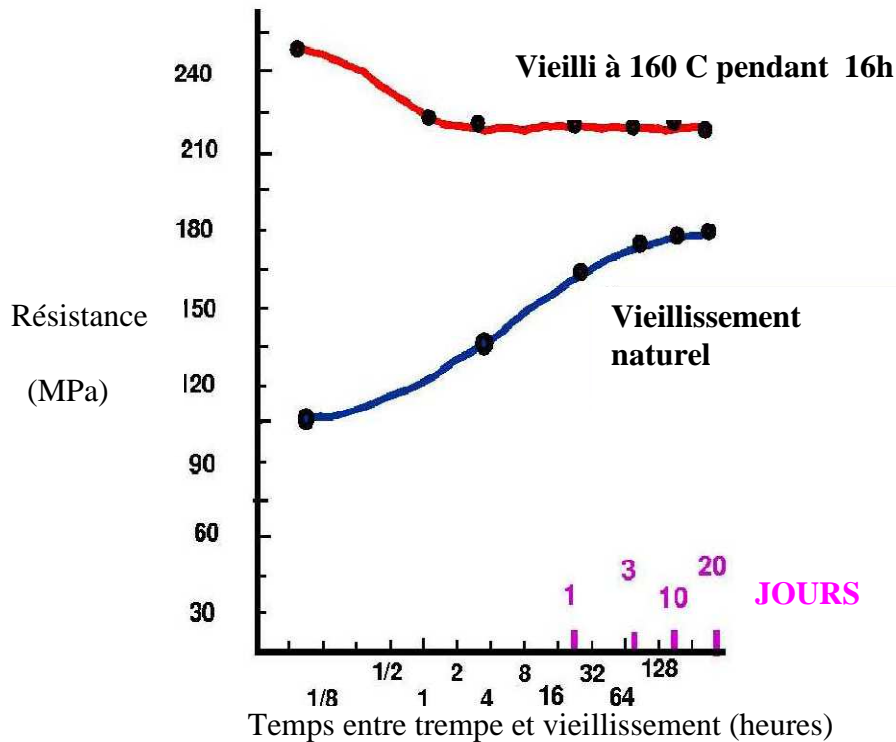


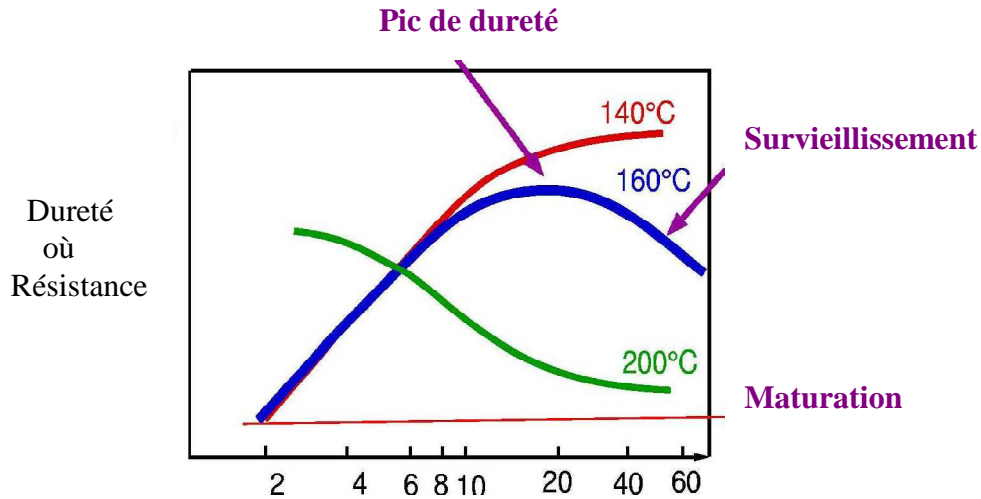
Figure II. 9 : Vieillissement naturel et vieillissement Retardé, 16 heures à 160°C [73].

### II.7.3 COURBES DE DURCISSEMENT ET SEQUENCE DE PRECIPITATION

La forme d'une courbe de vieillissement est déterminée par la combinaison des paramètres suivants : la composition d'alliage ; la vitesse de refroidissement ; la température de vieillissement ; le taux de nucléation ; le taux de croissance ; le taux de coalescence et la séquence de précipitation. Les courbes de durcissement par vieillissement typiques sont présentées sur la figure II.10. IL est à constater que le durcissement par vieillissement naturel à la température ambiante est très lent avec le temps. Plus rapide, un durcissement plus appréciable se produit aux températures élevées, voir la courbe de vieillissement à 140°C.

Par vieillissement à 160°C, la courbe illustrée schématiquement (figure II.10) révèle l'apparition du pic de dureté après environ 24 heures, qui est suivi d'un abaissement de dureté .





Figures II.10 : Courbes de vieillissement typiques [71]

A température élevée, par exemple à 200°C (figure II.10) une dureté maximale est rapidement atteinte puis diminue juste après un court maintien.

Le premier point à retenir est que les zones GP se formeront seulement si l'alliage est trempé au-dessous d'une certaine température, souvent définie en se référant au solvus des zones GP et à ses familles associées des courbes de stabilité, ( la figure II.3). D'une manière générale, plus la trempe est rapide et plus la température entre par exemple 200°C et la température ambiante est basse, le taux de nucléation des clusters serait plus élevé. Aux plus basses températures, une diminution de mobilité d'atome de soluté fait diminuer le taux de nucléation

Le deuxième point important, est au fur et à mesure que la taille des zones GP augmente elles transforment en autres phases intermédiaires, progressivement vers la phase finale d'équilibre du système d'alliage particulier.

La séquence est bien expliquée [75] la cinétique favorise la nucléation homogène avec une interface cohérente, suivie de transformation à une ou plusieurs phases semi cohérentes intermédiaires avant transformation finale en précipité d'équilibre.

## II.7.4 MECANISMES DE DURCISSEMENT

### - Contournement des précipités

Lorsque les particules sont plus dures que la matrice, les dislocations ne peuvent pas pénétrer les précipités. Elles sont obligées de les contourner (mécanisme d'Orowan figure II.11 a). La contrainte de cisaillement critique dans le plan de glissement de la dislocation  $\tau_c$  se calcule, de la même manière, comme celle d'une source de Frank - Read.  $\tau_c = Gb:d$ . Ici, G est le module de

cisaillement,  $b$  le vecteur de Burgers et  $d$  la distance moyenne entre les particules. On en déduit que la limite d'écoulement plastique est d'autant plus élevée que la distance entre les particules est petite. C'est pour cette raison que l'on cherche à avoir une dispersion des précipités très fine. Mais comme nous ne disposons pour la formation des précipités que d'une quantité de Cu limitée, leur taille devient très vite très petite. En dessous d'une taille critique, ils ne résistent plus à la contrainte de cisaillement  $\tau_c$  et cèdent avant le contournement de la dislocation. La nouvelle contrainte de cisaillement critique  $\tau_p$ , prise par rapport à l'ensemble, matrice et particules, dépend de la section des particules et de leurs propriétés mécaniques.

### - 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 (figure II.11. b) mais, leur résistance augmente avec leur taille et la progression de la transformation en particules cohérentes ( $\beta''$ ) et semi-cohérentes ( $\beta'$ ). 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 ( $\beta'$ ), 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 (sur vieillissement).

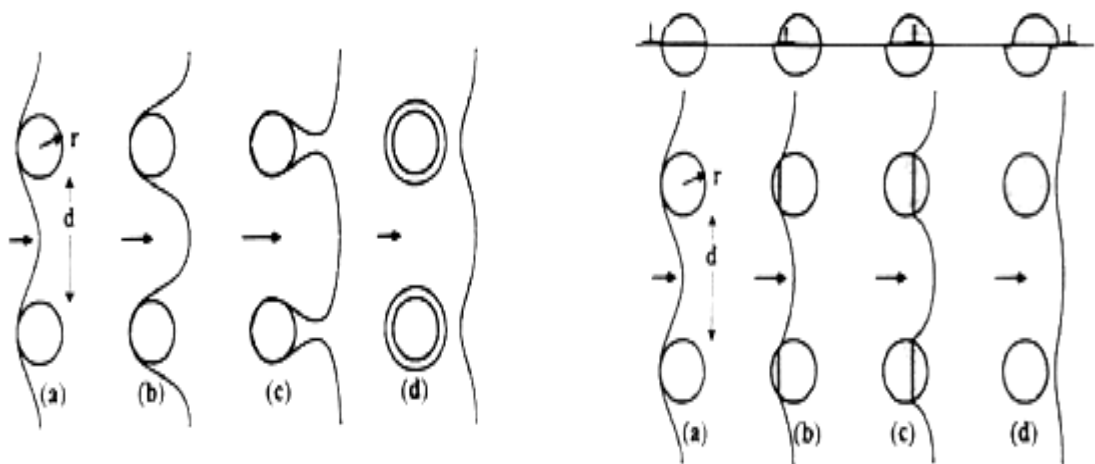


Figure II.11 : Mécanismes de durcissement [76]

a) Interaction d'une dislocation avec des précipités cohérents et cisaillables

b) Interaction d'une dislocation avec des particules dures (Contournement)

## II. 8 CONCLUSION

Les séquences de précipitation des alliages Al-Mg-Si-(Cu) ont été étudiées par plusieurs chercheurs à l'aide de moyens d'investigation modernes tels que la microscopie électronique à haute résolution, la microscopie ionique et la sonde atomique tomographique. La séquence de précipitation dans les alliages d'aluminium est donc surtout liée aux éléments d'alliages et aux traitements thermiques appliqués. Elle se décompose suivant les éléments en présence susceptibles de former des associations ( $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si et Q).

La formation des zones GP peut être initialement précédée par l'apparition des clusters individuels en atomes de magnésium et silicium, suivis par la formation of co-clusters en ces éléments. L'ajout de cuivre à l'alliage Al-Mg-Si ternaire augmente de façon spectaculaire la densité et la fraction volumique de la phase durcissante  $\beta''$ .

Le durcissement structural obtenu est fonction du temps et de la température de maintien. C'est un phénomène de précipitation résultant de la décomposition de la solution solide sursaturée au cours du maintien isotherme qui est à l'origine du durcissement de l'alliage.

Les précipités ont pour effet de freiner ou de bloquer les dislocations. Les précipités contournés sont des obstacles forts, alors que les précipités cisailés sont faibles.

## COMPORTEMENT EN CORROSION DES ALLIAGES Al-Mg-Si-(Cu)

### PREAMBULE

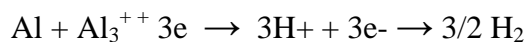
Contrairement à l'acier non allié, l'aluminium non allié présente une très bonne résistance à la corrosion en milieux naturels, mais il a des caractéristiques mécaniques très faibles. De ce fait, nous devons utiliser des éléments d'alliage non pour améliorer la résistance à la corrosion, mais pour augmenter les caractéristiques mécaniques.

Dans l'aluminium, on n'utilise pas d'éléments d'addition pour augmenter la résistance à la corrosion. Une exception à cette règle pourrait être l'addition de magnésium dans les alliages de la série 5xxx pour les applications marines qui donne le meilleur compromis tenue mécanique résistance à la corrosion dans ce milieu [77].

### III. CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

#### III.1. Eléments de base

De manière générale, la corrosion de l'aluminium en milieu aqueux se traduit par la somme d'une demi réaction électrochimique d'oxydation et d'une demi réaction électrochimique de réduction, telles que :



Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau présenté sur la Figure II-1 définit les domaines de stabilité en fonction du pH et du potentiel.

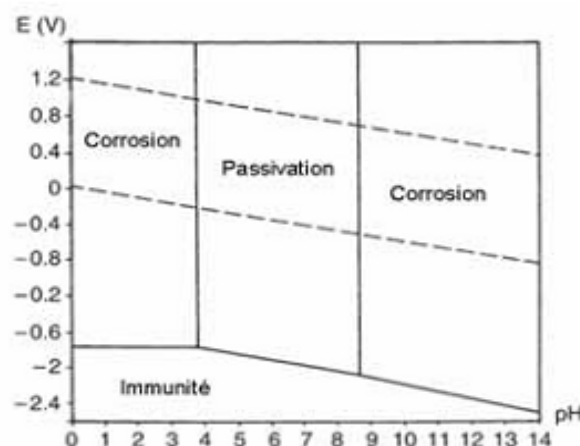


Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix E-pH de l'aluminium dans l'eau chimiquement pure à 25°C [78]

Ce diagramme illustre la nature amphotère de l'aluminium : il est attaqué aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. Pour des milieux avec un pH proche de la neutralité (de 4 à 9), l'aluminium est passif c'est-à-dire qu'un film insoluble d'oxyde ou d'hydroxyde s'est formé à sa surface. Ce dernier influence le comportement électrochimique de l'aluminium et gouverne sa résistance à la corrosion, il est bien connu que l'aluminium est un métal réactif qui forme facilement une couche d'alumine  $Al_2O_3$  à l'air et un film d'hydroxyde lorsqu'il est exposé à un milieu aqueux à température ambiante [79]. Le film d'oxyde naturel est composé de deux couches dont l'épaisseur totale est comprise entre 4 et 10 nm [78] :

– la première couche compacte et amorphe est appelée couche barrière à cause de ses propriétés diélectriques. Elle se forme en quelques millisecondes quelle que soit la température, à partir du moment où le métal est en contact avec le milieu oxydant ou l'air ; la température joue un rôle sur l'épaisseur finale ; – la seconde couche croît sur la première en réagissant avec l'environnement extérieur. L'épaisseur finale de cette couche, poreuse et moins compacte que la couche barrière, ne sera pas atteinte avant des semaines voire des mois, en fonction des conditions physico-chimiques. De plus, elle réagit avec l'environnement extérieur au cours des différentes étapes de mise en forme du matériau ou pendant son service formant ainsi une couche de contamination superficielle. La composition de la surface est donc complexe. Lors d'un contact prolongé avec l'eau, la couche externe croît et se transforme en bayérite ou böhmite en fonction de la température du milieu. Il convient de noter qu'en plus de l'aluminium, les alliages contiennent des impuretés et des éléments d'addition en solution solide et sous forme de composés intermétalliques. Les éléments plus nobles que l'aluminium comme le cuivre vont s'accumuler à l'interface métal/oxyde au cours de l'oxydation. Ils ne passeront dans l'oxyde qu'au-delà d'un certain seuil variable en fonction de l'élément considéré [80]. En outre, en ce qui concerne le comportement à la corrosion, les hétérogénéités de la surface vont localiser l'adsorption des ions  $Cl^-$  sur la surface du film [81]. La présence de particules à la surface du matériau peut engendrer la formation de défauts dans le film passif lors des étapes de mise en forme pouvant faciliter sa rupture (défauts dus à la différence de ductilité entre la matrice et les particules) [78]. On notera également que, au vu des différences de densité de l'alumine (3,4) avec l'aluminium sous-jacent, le film d'oxyde se trouve en compression (il peut donc supporter des déformations sans se rompre).

### III.2 LES FORMES DE CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

Les diverses formes de corrosion localisée peuvent être classées en trois groupes selon qu'elles sont liées à des hétérogénéités intervenant au niveau :

- Du milieu : un effet de couplage galvanique se produit lorsqu'il y a une variation locale de composition du milieu ;
- Des conditions physico-chimiques à l'interface : corrosion par crevasse ;
- Du matériau : corrosion galvanique, corrosion intergranulaire et corrosion par piqûres.

De manière générale, il n'existe pas de forme de corrosion spécifique de l'aluminium ou de ses alliages. La prépondérance d'un certain type de corrosion dépendra des propriétés du métal, du milieu et des conditions d'utilisation. Cependant, la présence d'espèces agressives spécifiques (au-delà d'une concentration limite) est nécessaire tels que les ions halogénures et plus particulièrement les ions chlorures (agressivité plus élevée que celles des bromures et des iodures). Deux grandes formes de corrosion peuvent être distinguées : la corrosion généralisée et la corrosion localisée. La corrosion généralisée (ou uniforme) se traduit par une diminution uniforme et régulière d'épaisseur de toute la surface. Les principales formes de corrosion localisée des alliages d'aluminium les principales caractéristiques sont énumérées ci-après.

- **La corrosion par piqûres** : l'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion par piqûres dans les milieux dont le pH est proche de la neutralité (milieux naturels tels que l'eau de mer). Cette forme de corrosion se développe suivant une phase d'amorçage pendant laquelle les ions Cl sont adsorbés dans le film d'oxyde entraînant sa rupture aux points faibles. A l'endroit des ruptures du film, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloruré intermédiaire  $AlCl_4$ . Une partie des piqûres initiées va se propager grâce à deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. La formation d'ions  $OH^-$  ou la consommation d'ions  $H^+$  va modifier le pH vers un pH alcalin. En fond de piqûre, la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions  $Al^{3+}$  crée un champ électrique qui déplace des ions Cl.

- vers le fond de la piqûre. Ces ions neutralisent chimiquement la solution et forment des chlorures d'aluminium. L'hydrolyse des chlorures d'aluminium  $AlCl_4$

- provoque une acidification du fond de piqûre à  $pH < 3$  causant l'auto-propagation de la piqûre. En diffusant vers l'ouverture de la piqûre, les ions  $Al^{3+}$  vont rencontrer un milieu de plus en plus alcalin et vont précipiter sous forme d'hydroxyde  $Al(OH)_3$ . Les microbulles d'hydrogène produites par la réaction de réduction des ions  $H^+$  poussent l'hydroxyde vers l'ouverture de la piqûre où il se dépose. La Figure I.2 décrit les mécanismes mis en jeu lors des phénomènes de corrosion par piqûres dans les alliages d'aluminium [82]

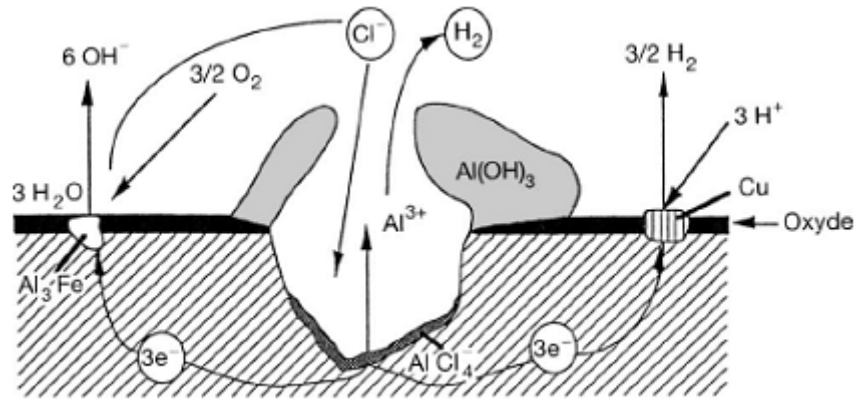


Figure 1.2 : Mécanismes de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [82]

L'accumulation des produits de corrosion en surface peut obstruer l'ouverture de la piqûre et ainsi ralentir ou arrêter le processus. La corrosion par piqûres peut être caractérisée par trois paramètres principaux à savoir la densité de piqûres par unité de surface, la vitesse de propagation et la probabilité de piqûres.

- La corrosion galvanique : se produit lorsque deux métaux différents sont en contact électrique dans le même milieu électrolytique engendrant la formation d'un couple galvanique.

- **La corrosion caverneuse** : se développe dans des interstices, des zones de recoin où le matériau est localement en contact avec un milieu corrosif confiné. La modification locale du milieu entraîne la création de piles de concentrations et de couplage galvanique entre l'extérieur et l'intérieur de la caverne.

- **La corrosion filiforme** : s'initie au niveau des défauts d'un revêtement puis se propage à l'interface métal/revêtement (peinture par exemple) en formant de fins filaments.

- **La corrosion intergranulaire** : est une forme de corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les zones associées aux joints de grains. Elle peut être liée à la structure atomique et à la composition des joints de grains en l'absence de précipitation (corrosion intergranulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase).

**La corrosion exfoliante ou feuilletante** : est une forme de corrosion intergranulaire se propageant suivant une multitude de plans parallèles à la direction de transformation. Des feuillettes de métal inattaquées très minces subsistent entre ces plans et sont repoussés par le gonflement des produits de corrosion et s'écartent de la surface du métal comme les feuilles d'un livre.

**La corrosion sous contrainte** : elle résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée) et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure.

### III.3 INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE

L'aluminium ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous diverses formes selon des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu, lors de son utilisation.

La tenue à la corrosion des alliages d'aluminium est classifiée en fonction des éléments additionnés au métal. Depuis le début du XXe siècle, de nombreuses études ont porté sur l'influence de la plupart des éléments chimiques sur les propriétés, notamment de corrosion, de l'aluminium. Du point de vue des propriétés électrochimiques bénéfiques il peut être retenu d'une manière générale que les éléments : Cr, Mg, Mn apportent un effet bénéfique, tandis que les éléments: Cu, Fe, Ni, Sn, Pb, Co sont néfastes. Si, Ti, Zn, Sb, Cd, Zr sont sans effet [82].

↑ Résistance à la corrosion	Série	Eléments d'alliage	Particules Intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées
	5000	Mg		$Al_3Mg_2$ , $Al_8Mg_5$
1000	Aucun		$Al_3Fe$ , $Al_6Fe$ $Al_{12}Fe_3Si_2$	Piqûres, généralisée dépend de la quantité de secondes phases
6000	Si, Mg		$FeSiAl_5$ , $Fe_2SiAl_8$ $Al_8Si_6Mg_3Fe$ , $Mg_2Si$	Piqûres, généralisée
3000	Mn		$Al_6Mn$ , $Al_6MnFe$	Piqûres, généralisée
4000	Si		Si	
7000	Zn, Mg Ajout de Cu		$MgZn_2$	Piqûres, généralisée, sous contrainte, feuilletante, intergranulaire (avec Cu)
2000	Cu		$CuFeMnAl_6$ , $Al_2Cu$ $Al_2CuMg$	Piqûres, généralisée, sous contrainte (sans traitement thermique), intergranulaire, feuilletante

Tableau I.3: Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées dans ces alliages [82].

Les éléments d'alliages existent sous deux formes dans l'aluminium :

- en précipités intermétalliques avec les autres éléments présents dans le métal.
- en solution solide, suivant leur solubilité dans le métal.

Les particules intermétalliques ont un comportement plus ou moins noble par rapport à l'aluminium, selon leur composition (tableau I.4). La corrosion des alliages est fortement liée aux potentiels de corrosion de ces composés, car ils sont une source de microgalvanisme et



influent sur la piqûration de l'aluminium [76]. La mesure des potentiels de corrosion des particules intermétalliques est cependant difficile en raison de leur petite taille (<100 µm).

		Particule intermétallique / Seconde phase	$E_{CORR}$ (mV <sub>ECS</sub> )
particules cathodiques	}	Si	-170
		Al <sub>3</sub> Ni	-430
		Al <sub>2</sub> Cu	-440
		Al <sub>3</sub> Fe	-470
		Al <sub>6</sub> Mn	-760
		<b>Al</b>	<b>-840</b>
particules anodiques	}	Al <sub>2</sub> CuMg	-910
		MgZn <sub>2</sub>	-960
		Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>	-1150
		Mg <sub>2</sub> Si	-1190
		Al <sub>8</sub> Mg <sub>5</sub>	-1240

Tableau III.4 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétallique [78,80].

#### -Précipités intermétalliques cathodiques

Les nombreuses particules formées à base de fer (environ une sur deux) sont cathodiques par rapport à l'aluminium. Ce constituant est présent en faible quantité dans l'alliage, mais sa teneur peut augmenter lors de l'élaboration, lorsque le métal liquide est en contact avec les parois du moule, généralement en acier.

Dans les alliages Al-Cu également, les particules à base de cuivre (Al<sub>2</sub>Cu) précipitent aux joints de grains. Elles sont plus nobles que la matrice d'autant que leur croissance appauvrit localement l'alliage en cuivre. Une attaque agressive de la matrice anodique se développe généralement autour de ces particules [78], selon un processus de piqûration plus ou moins sévère.

#### - Précipités intermétalliques anodiques

Dans les alliages à base de magnésium et/ou de silicium, dont le potentiel de corrosion est plus faible que celui de l'aluminium, les précipités d'Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> et de Mg<sub>2</sub>Si sont plus corrodables que la matrice. Leur dissolution préférentielle aux joints de grains confère aux alliages des séries 5000 et 6000 une meilleure résistance à la corrosion que les alliages contenant des particules cathodiques.

La corrosion autour des particules intermétalliques est considérée par certains auteurs comme un indicateur de la cinétique de corrosion dans les matériaux composites à renforts de carbone [83]. L'addition d'éléments d'alliage modifie ainsi fortement le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique [84]. Pour chacun, les principaux changements dans les valeurs

de potentiels apparaissent surtout dans l'intervalle de pourcentage où l'élément est en solution solide dans l'aluminium (figure III.5).

Le cuivre, par exemple, augmente le potentiel de corrosion de l'aluminium. Jusqu'à 2,48% at., il est en solution solide ; ensuite, il précipite aux joints de grains sous forme de particules intermétalliques  $Al_2Cu$ . Tant que le cuivre est en solution solide, l'intensité du couplage galvanique entre l'alliage et le carbone est réduit, ce qui améliore la tenue à la corrosion des matériaux composites. A l'inverse, l'excès de cuivre conduit à une forte corrosion de la matrice, qui sera responsable de la dégradation du matériau.

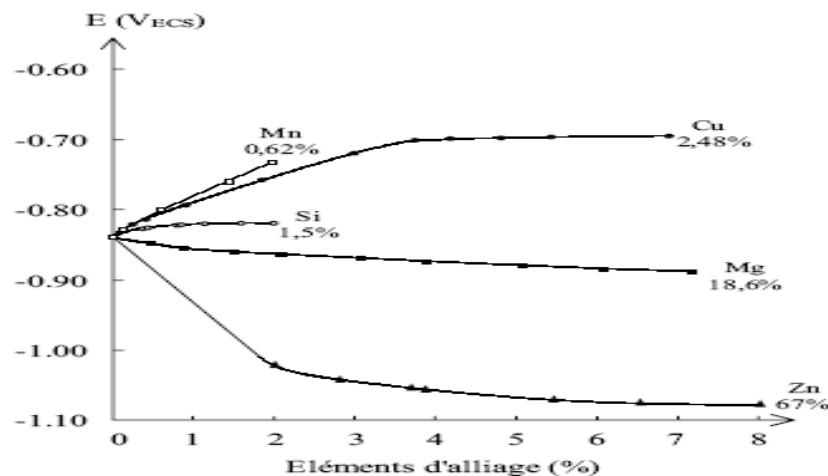


Figure III.5 : Evolution du potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction de la teneur (% at.) d'éléments d'alliage. Les pourcentages atomiques indiqués sont les limites maximales de solubilité des éléments d'alliages [84].

### III.4 INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES

Des études portant sur l'influence des traitements thermiques sur la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium Al-Mg-Si révèle que la microstructure apparaît pourtant comme un facteur prédominant des processus de corrosion, notamment de la piqûration. L'addition de magnésium et de silicium à l'aluminium série 6000 induit la précipitation de  $Mg_2Si$  dans l'alliage. Des traitements thermiques peuvent modifier la répartition des éléments dans le métal et donc son comportement à la corrosion (tableau III.6) [85] :

- la mise en solution du magnésium, suivie d'une trempe de l'alliage 6063, diminue le potentiel de corrosion de l'alliage (tableau III.6), ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de corrosion.

- le survieillissement précipite des particules intermétalliques  $Mg_2Si$ , ce qui diminue la corrosion généralisée au profit d'une corrosion localisée.

Les cinétiques de corrosion de la matrice 6063 et de corrosion galvanique avec le carbone augmentent avec l'importance des traitements thermiques appliquées à l'alliage. Cet exemple illustre l'intérêt de l'étude de la microstructure de la matrice, et des traitements thermiques qui la modifient, pour comprendre et améliorer le comportement à la corrosion des matériaux composites à renforts de carbone [85].

Traitement thermique	Alliage 6063		Alliage 6063/fibres de carbone	
	$E_{CORR}$ mV <sub>ECS</sub>	$i_{CORR}$ $\mu$ A.cm <sup>-2</sup>	$i_{GALV}$ $\mu$ A.cm <sup>-2</sup>	$E_{GALV}$ mV <sub>ECS</sub>
Sans	-798	0.37	-	-
Mise en solution/trempe	- 751	15.1	250	-730
Surveillance	- 766	41.1	350	-760

Tableau III.6 : Potentiels et courants de corrosion de l'alliage 6063.

Potentiels et courant de corrosion galvanique d'un couple 6063/P130.

Mesures électrochimiques effectuées en solution à 0.5M NaCl aérée [85].

### III.5 TENUE A LA CORROSION DES ALLIAGES Al-Mg-Si(Cu)

La tenue à la corrosion des alliages d'aluminium dépend essentiellement des éléments d'alliage, c'est-à-dire de leur famille. Les formes de corrosion auxquels les alliages Al-Mg-Si de la série 6000 peuvent être sensibles sont indiquées dans le tableau III.7 [86].

S'ils sont légèrement sensibles à la corrosion intergranulaire, en général sur une très faible rangés de grains, ils ne le sont pas à la corrosion sous contrainte. Tous ces alliages laminés ou filés ont une bonne résistance à la corrosion atmosphérique.

Svenningsen [87] ont étudié des alliages extrudés de la série 6000, ils ont constaté que des les alliages contenant un bas cuivre (approx. 0.02 % en at.) étaient résistants à la corrosion localisée tandis que les alliages renfermant des additions de cuivre 0.17% en poids étaient sensibles à l'attaque intergranulaire. L'étude par microscopie électronique a montré la présence des précipités contenant du cuivre ( $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ ) aux joints de grain des alliages susceptibles à la corrosion intergranulaire.

La phase  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$  ayant un potentiel noble par rapport à la matrice et par conséquent l'apparition de cette phase accélère la dissolution de matrice.

Famille	Piquiers	Généralisée	Transcristalline	Intercristalline	Feuilletante	CSC
6000	x	x	x	x		

Tableau III.7. Formes de corrosion des alliages Al-Mg-Si de la série 6000 [86].

Les alliages corroyés Al-Mg-Si présentent habituellement une certaine sensibilité à la corrosion intergranulaire. Avec une composition stoechiométrique, menant à la formation du constituant d'équilibre  $Mg_2Si$ , l'attaque intergranulaire est mineure, et faible à celle observée dans les alliages (2000) et les alliages (7000). Pour les alliages Al-Mg-Si à excès de silicium, augmente la corrosion intergranulaire à cause de la nature fortement cathodique du silicium insoluble [88]. Le comportement en corrosion et microstructural des tôles en alliages 6061 et 6013 ont été étudiés dans des conditions de vieillissement naturel et de vieillissement au pic de dureté. Les potentiels de corrosion des alliages 6061 et 6013 étaient déplacés vers des valeurs plus actives avec l'étalement du vieillissement. Pour l'alliage 6013 avec Cu, la différence des potentiels entre les états T4 et T6, était plus prononcée. Dans une solution aqueuse de chlorure de peroxyde, l'alliage 6061 a subit notamment de la corrosion intergranulaire et par piqûres pour T4 et T6, respectivement. Contrairement, l'alliage 6013 vieilli naturellement a été sensible aux piqûres, et à la corrosion intergranulaire pour le cas du matériau vieilli au pic de dureté. Les deux alliages 6061 et 6013 présentaient une résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte pour les états T4 et T6 [89].

### III. 6 Courbes de polarisations typiques en milieux chlorurés NaCl 0.5M

Dans des solutions neutres chlorurées, les courbes de polarisation anodique (ASTM-G61) [77] sont différentes pour les aciers inoxydables et pour l'aluminium (figure III.6). La courbe de polarisation sur métal passif (pour les deux métaux en milieux neutres) présente une rupture de passivité au potentiel de piqûres à partir duquel des piqûres se forment sur le métal. Si on trace la courbe retour, la courbe ne passe pas exactement sur le trajet allé, car la courbe de polarisation est différente sur métal localement dépassivé et piqué. La courbe retour coupe l'axe des potentiels à  $E_{pp}$  le potentiel de repassivation aussi appelé potentiel de protection. Les piqûres s'amorcent à partir et au-dessus du potentiel de piqûres  $E_p$ . Les piqûres se repassivent en dessous du potentiel de protection  $E_{pp}$ . Entre  $E_p$  et  $E_{pp}$  les piqûres amorcées continuent de se propager, mais il ne s'amorce pas de nouvelle piqûre. Dans les solutions chlorurées, dans lesquelles l'aluminium se pique également, on peut tracer sur aluminium une courbe de polarisation anodique et obtenir une courbe analogue à celle obtenue sur aciers

inoxydables, avec potentiel de piqûres et potentiel de protection. La différence est que, pour l'aluminium, la position du potentiel de piqûres sur l'échelle des potentiels n'est pas corrélée à la sensibilité à la corrosion par piqûres des alliages. Ceci est évident si on compare des alliages d'aluminium contenant ou non du cuivre. L'addition de cuivre dans l'aluminium déplace le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûres vers des valeurs plus nobles ce qui devrait correspondre à une amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres d'après le modèle des aciers inoxydables, mais tout le monde sait que l'addition de cuivre dans l'aluminium diminue sa résistance à la corrosion par piqûres.

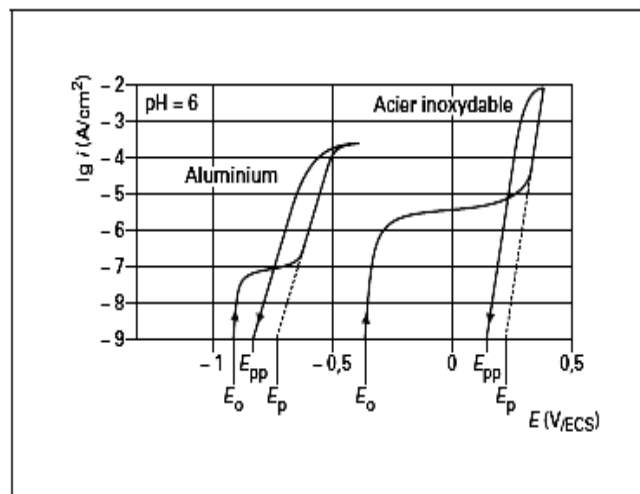


Figure III.6 : Courbes de polarisation anodique types, Acier inoxydable et aluminium dans NaCl 0.5M [77]

### III.6.1 Comportement électrochimique des alliages Al-Mg-Si(Cu) en milieux chlorurés

Les courbes de polarisation obtenues pour AlMg0.5Si0.4 et AA6060 dans une solution de NaCl 0,1M sont présentées sur la figure.III.7 [90]. Les courbes cathodiques se révèlent typiques des conditions imposées par la réaction de réduction à l'oxygène. De faibles densités de courant cathodiques sont observées pour les deux états relatifs de l'alliage AlMg0.5Si0.4 et AA6060. Il est clair que le comportement cathodique de AA6060 a été en grande partie contrôlé par les particules  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si [90] présentes à la surface de cet alliage. La comparaison des deux variantes AlMg0.5Si0.4 a montré encore que le traitement thermique de vieillissement artificiel au pic de dureté a eu un effet significatif, mais beaucoup plus faible que les particules  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si sur l'activité cathodique. La légère amélioration observée par traitement thermique a été probablement liée à la réduction de magnésium de la solution sursaturée avec la matrice d'aluminium suite à la précipitation de Mg<sub>2</sub>Si. Les alliages AlMg0.5Si0.4 et AA6060 ont également présenté des différences en

comportement anodique. Le premier matériau a présenté une augmentation brusque du courant anodique aux potentiels autour de 550 millivolts, alors que la densité de courant AA6060 augmentait fortement par polarisation anodique du potentiel de corrosion aux environ de 670 millivolts. Par conséquent, la présence des particules  $\alpha$ -Al(Fe,Mn)Si peut diminuer le potentiel effective de piqûres dans la solution de chlorurée mesuré à un taux de 30 mV/min.

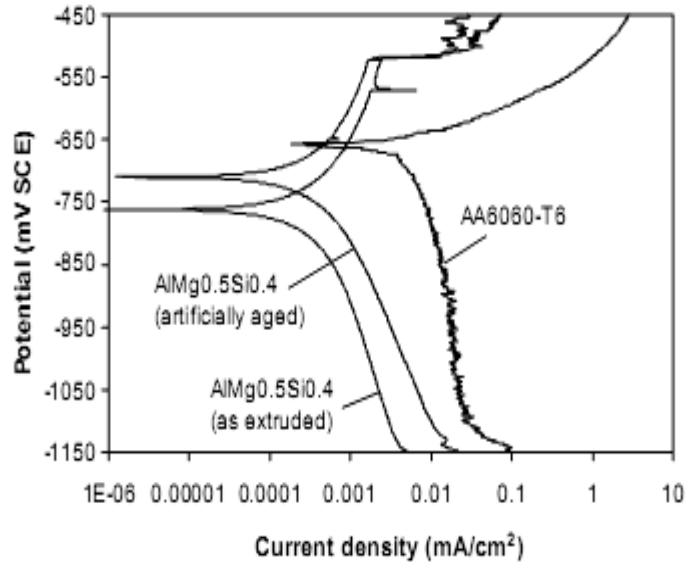


Figure III.7 : Courbes de polarisation pour les alliages AlMg0.5Si0.4 (attaqué NaOH et désoxydé) et AA6060 dans la solution de NaCl 0.1M [90].

## CONCLUSION

Les traitements thermiques : mise en solution, trempe et revenu des alliages Al-Mg-Si-(Cu) ont une incidence sur la sensibilité des ces alliages à certaines formes de corrosion, en particulier la corrosion intergranulaire et par piqûration.

Les alliages corroyés Al-Mg-Si-(Cu) présentent habituellement une certaine sensibilité à la corrosion intergranulaire. Cette corrosion est causée par une différence de potentiel électrochimique entre le grain et la zone des joints de grains où se produisent des précipitations de composés intermétalliques. Le précipité  $Mg_2Si$  est anodique que la solution solide et lorsqu'il y a corrosion intergranulaire, il est attaqué. Tous ces alliages laminés ou filés ont une bonne résistance à la corrosion atmosphérique. L'addition du cuivre, au-delà de 0.50% modifie la résistance à la corrosion des alliages comme l'alliage 6056.

## IV.1 MATERIAUX ETUDIÉS

Les matériaux étudiés dans ce travail de thèse sont des tôles en alliages d'aluminium à durcissement structural de la série 6000, il s'agit deux catégories d'alliages, alliages du système Al-Mg-Si et alliages du système Al-Mg-Si-Cu.

Les tôles fournies sont obtenues par le procédé conventionnel de coulée semi continue suivi de différentes opérations de mise en forme telles que le laminage à chaud, le laminage à froid et ensuite achevées par des traitements d'homogénéisation.

Les compositions initiales des tôles étudiées sont données au tableau 1 (% en poids).

Tôles	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	B	Al
<b>Tôle (2)</b>	<b>0.56</b>	<b>0.50</b>	0.17	0.002	0.030	0.001	0.003	0.011	0.0015	Bal.
<b>Tôle (4)</b>	<b>0.30</b>	<b>0.35</b>	0.17	0.001	0.030	0.001	0.003	0.010	0.0011	Bal.
<b>Tôle (7)</b>	<b>0.20</b>	<b>0.20</b>	0.17	0.001	0.030	0.001	0.003	0.011	0.0013	Bal.
<b>Tôle (8)</b>	<b>0.41</b>	<b>0.21</b>	0.17	0.001	0.030	0.001	0.003	0.014	0.0014	Bal.
<b>Tôle (12)</b>	<b>0.22</b>	<b>0.20</b>	0.17	<b>0.10</b>	0.030	0.001	0.003	0.011	0.0012	Bal.

Tableau 1. Compositions chimiques des tôles étudiées (% en poids):

## IV.2 TRAITEMENTS THERMIQUES APPLIQUES

Les alliages du système Al-Mg-Si (sans et avec cuivre) constituent une catégorie importante d'alliages industriels à caractéristiques mécaniques moyennes, qui sont obtenues par application du traitement de durcissement structural (par précipitation). Comme la précipitation joue un rôle primordial dans l'amélioration des propriétés mécaniques de nos alliages, le but de notre travail s'articule essentiellement sur l'étude des réactions de précipitation dans les alliages étudiés lors des traitements thermiques appliqués.

Le traitement de vieillissement comporte trois étapes :

- Mise en solution, qui consiste en un chauffage à température élevée (450 à 550 °C) suivant les compositions des alliages considérés. Dans notre cas, la température d'homogénéisation est de 530 °C. Elle est choisie à partir de diagramme d'équilibre du système Al-Mg-Si [5].
- Un maintien pendant (01) une heure pour permettre la mise en solution des éléments d'addition tels que Mg, Si, Fe, etc. dans la matrice  $\alpha$ - aluminium, suivi de :
- Une trempe à l'eau (refroidissement rapide), où on obtient une solution solide sursaturée à la température ambiante, c'est-à-dire une solution solide hors d'équilibre avec les éléments d'addition en solution solide et avec une forte densité de lacunes.
- Un traitement artificiel conduisant généralement à un durcissement plus important de l'alliage.

Afin d'étudier l'effet de pré revenu ; maturation et vieillissement artificiel sur la précipitation des tôles étudiées, nous avons procédé aux traitements thermiques suivants :

- 1) Traitements de vieillissement direct (artificiel) à 180°C, en fonction des différentes durées, temps de maintien (allant de 01min à 48 heures).
- 2) Vieillissement naturel pendant des périodes de 21 et 30 jours.
- 3) Pré revenu des échantillons homogénéisés pendant 1 h à 530°C, pendant 1 heure à 75°C et heure à 100°C, suivis des maturations de 21 et 30 jours.



### IV. 3 Préparation des échantillons

Pour les observations au microscope optique, électronique à balayage (MEB), et électronique en transmission (MET), nous avons procédé aux méthodes de préparation suivantes :

#### - Prélèvement des échantillons

La découpe des échantillons se fait à l'aide d'une scie fine ; on obtient généralement des échantillons dont les dimensions (épaisseur x largeur x longueur) : 3 x 10 x 10 mm pour les observations au microscope optique, au microscope électronique à balayage, d'une part et des disques minces ayant 3 mm d'épaisseur et 5 mm de diamètre pour les analyses thermiques par DSC, d'autre part.

#### - Polissage et attaque

Le polissage consiste à rendre la surface plane et brillante de façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de gêner l'examen ultérieur, en utilisant du papier émeris et de l'alumine  $Al_2O_3$ . L'attaque chimique a pour but de révéler les joints des grains. La méthode la plus répandue consiste à tremper la face à attaquer dans le réactif choisi pendant un temps convenable. L'attaque a lieu généralement à la température ambiante. Le réactif utilisé est du type Killer, dont la composition chimique est :

- Eau distillée ( $H_2O$ ) : 180 ml
- acide fluorhydrique (HF) : 2 ml
- acide chlorhydrique (HCL) : 2 ml
- acide nitrique ( $NHO_3$ ) : 2 ml

#### -Préparation des échantillons pour MET

Les échantillons préparés sont obtenus par dégrossissage et polissage mécanique, puis découpés par carottage sur une lame à face parallèle obtenue par sciage à disque. Ils sont sous formes des disques de 3 mm de diamètre et de 100 à 150 micromètres d'épaisseur. Le bain chimique et les conditions de température utilisés sont une solution de 33%  $HNO_3$  dans le méthanol pure à 10 Volts et à une température de  $-30^\circ C$ . Nous avons utilisé une machine type Struers Tenupol, l'échantillon sous forme d'une lame mince est placé dans le porte-objet pour réaliser l'amincissement. On a un jet de chaque côté de l'échantillon, donc deux cuvettes de dissolution qui se rejoignent au centre de l'épaisseur de l'échantillon. Le perçage (formation d'un trou) est détecté par la cellule photoélectrique. Une fois terminé, l'échantillon est lavé puis séché à l'air. Il est alors prêt pour l'observation au microscope électronique à transmission.

#### IV.4 TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYSES UTILISEES

Les caractérisations utilisées dans la présente étude, constituent des techniques et analyses bien adaptées à l'étude de la précipitation, la dissolution des phases à l'état solide et les cinétiques engendrées dans les alliages d'aluminium. Cependant, la précipitation continue manifestant dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) a été principalement étudiée par la calorimétrie différentielle à balayage. L'évolution microstructurale des différentes tôles en alliages étudiés en fonction des traitements de vieillissement appliqués a été suivie respectivement par la microscopie électronique à balayage et microscope électronique à transmission, uniquement pour les échantillons des tôles 8 et 12 et ce à cause de l'accès limité à cet équipement durant notre stage pratique effectué à l'université de Birmingham, UK. Le comportement et la résistance à la corrosion des tôles étudiées 2, 4, 7, 8 et 12 ont fait l'objet des caractérisations électrochimiques basées essentiellement sur les tests potentiodynamiques et la détermination des résistances de polarisation.

##### IV.4.1 MICROSCOPIE OPTIQUE

L'étude microstructurale des alliages étudiés en différents états, état de réception, états traités est suivi par un microscope métallographique à grand champ, type AXIVERT 25 CA. C'est un microscope optique muni de lentilles qui permettent le grossissement de l'image et est équipé d'une camera photographique.

La métallographie optique, par un grossissement jusqu'à x 1000 permet d'appréhender la morphologie des grains avec leurs tailles et formes. L'utilisation de l'attaque chimique peut révéler des traces d'impuretés non observées. Egalement, l'attaque chimique consiste à révéler la morphologie des précipités. La méthode utilisée pour la détermination de la taille des grains est celle de comptage basée sur la technique planimétrique de Jefferies. Cette technique est la plus usuelle lorsqu'on cherche une estimation quantitative de la taille de grains, que ce soit dans le contrôle de la production ou dans la recherche. La détermination de la taille des grains sur des échantillons métallographiques est réalisée à un grossissement adapté à la taille de grains.

#### IV.4.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La répartition et la nature chimique des particules, composés intermétalliques, et dispersoïdes pouvant être révélé dans les échantillons traités ont été étudiés par microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un système d'analyse EDX. En effet, cette technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, les MEB les plus conventionnels, c'est-à-dire, équipés de détecteurs d'électrons secondaires permettent d'atteindre une résolution de l'ordre de 20 nm et un grossissement (bien que ce facteur soit moins important) qui peut aller jusqu'à 300 000 fois. Comparativement au microscope optique, le MEB est caractérisé surtout par sa résolution élevée et sa profondeur de champ importante. Le principe du MEB est de balayer un échantillon par une sonde électronique fine a un diamètre de 3 à 10 nm. Cette dernière est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires qui ne proviennent que de la zone superficielle de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Dans notre cas, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage type JEOL avec une tension d'accélération de 20 kV, équipé d'un système EDX.

#### IV.4.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

L'étude des précipités fins de taille nanométrique et les relations d'orientation avec la matrice d'aluminium impose l'utilisation de la microscopie électronique à transmission, cette technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau

électronique. Les investigations microstructurales des échantillons ont été réalisées en utilisant un microscope électronique à transmission, type, TESCAN avec une tension d'accélération de 150 kV, équipé d'un système EDX.

#### IV.4.4 CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC).

Les réactions de précipitation et de dissolution ainsi les cinétiques engendrées dans les alliages étudiés ont été principalement étudié par la méthode d'analyse calorimétrique différentielle (DSC). En effet, cette méthode d'analyse thermique consiste à mesurer la différence entre le flux de chaleur de l'échantillon et la substance inerte (référence) alors qu'ils sont soumis à un même programme thermique. La mesure obtenue est un flux de chaleur en fonction de la température T (programme en chauffage et/ou refroidissement continu) ou du temps t. Le calorimètre différentiel à balayage utilisé est du type SETARAM DSC 92 couplé à un contrôleur CS-92. Ce dernier est relié à un ordinateur sur lequel est installé un logiciel, donnant accès à toutes les fonctions de l'appareil et permettant l'affichage des résultats ainsi que leur analyse.

La courbe, thermogramme enregistré consiste en un fond lisse sur lequel se superposent des pics correspondant à un dégagement ou une absorption de chaleur 'anormal' de l'échantillon.

Lors d'une réaction exothermique (précipitation d'une phase), la DSC enregistre un pic au-dessus de la ligne de base ( établie de façon expérimentale par un choix judicieux de la référence, ou par reconnaissance visuelle de ce fond et on le soustrait manuellement de la courbe expérimentale) et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), elle enregistre un pic au-dessous de la ligne de base; le logiciel associé à l'appareillage nous permet de connaître température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme. En général, les faibles vitesses de chauffage /refroidissement garantissent un état plus proche de l'équilibre. En revanche, les grandes vitesses ont l'avantage de requérir un temps réduit pour l'essai, cependant on s'éloigne de plus en plus de l'équilibre et on perd en sensibilité à mesure que la vitesse grandit. A vitesse modérée, la résolution de pics proches en température est plus aisée. De plus, l'effet thermique qui correspond à l'aire d'un pic augmente linéairement avec la vitesse de chauffage. Ceci implique que des anomalies deviennent plus facilement identifiables à mesure que l'on augmente la vitesse, et donc deviennent comparativement plus malaisées à

reconnaître à faible vitesse [99]. L'aire d'un pic est déterminée par la relation suivante :  $\Delta C_p = f(T)$ , soit  $\Delta H = \int C_p \cdot dT$ ..... (IV.1)

Pour une réaction se faisant à plus haute température pour une plus grande vitesse, elle est donc plus rapide, c'est-à-dire moins étalée sur l'échelle des temps. Comme l'aire, qui correspond à l'enthalpie, doit être constante (une fois divisée par la masse), cela veut dire que le pic gagnera en intensité pour compenser la perte en largeur (sur l'échelle des temps). Une préparation appropriée de l'échantillon qui maximise la surface de contact entre la capsule et l'échantillon réduira la résistance thermique entre l'échantillon et le capteur et aura pour conséquence une justesse et une résolution maximale. Les échantillons préparés ont des formes cylindriques similaires à des disques minces ayant 3 mm d'épaisseur et 5 mm de diamètre. La masse moyenne de l'échantillon est d'environ de 180 mg, l'échantillon référence utilisée est en aluminium pur. Les cycles thermiques appliqués comprennent respectivement un chauffage à des vitesses variables de : 5, 10, 15 et 20 °/min, de l'ambiante jusqu'à 550°C avec un temps de maintien de 5 min, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante.

#### IV.4.5 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).

La caractérisation la plus complémentaire à l'analyse calorimétrique c'est celle de la diffraction des rayons X, qui est essentiellement utilisée pour identifier et mettre en évidence la nature des phases précipitées, les composés intermétalliques présents et de suivre leur évolution en différents états de traitement de vieillissement et de maturation appliqués aux échantillons étudiés, et par conséquent à l'appréciation de l'état mécanique (texture, contraintes internes) de ces échantillons. Même, si cet examen reste cependant approximatif.

La diffractométrie X permet de déterminer les distances inter atomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. De nombreuses applications ont ainsi été développées permettant, par exemple, d'identifier les formes cristallographiques ou phases, de déterminer les contraintes internes et les textures, ou encore de caractériser la surface d'un matériau.

En faisant interagir sous un angle  $\theta$ , avec un cristal qui peut être composé d'une famille des plans atomiques parallèles situés à la même distance réticulaire, un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ . Le rayonnement diffracté doit vérifier la condition de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots (IV.2)$$

Elle comporte trois paramètres  $d_{hkl}$ ,  $\theta$ , et  $\lambda$ . Le terme  $d_{hkl}$  est déterminé par la nature de cristal. La caractéristique fondamentale de la diffractométrie est qu'elle donne directement

une information numérique sur l'intensité de diffraction. En effet, cette grandeur comporte aussi une information qualitative qui peut se révéler intéressante. Un échantillon texturé à une distribution d'intensités qui écarte de celle mesurée en l'absence de texture. Cette dernière mesure devrait être tabulée dans les volumes de spectre standard, par exemple, le fichier ASTM. En effet, si les intensités de certains pics dévient remarquablement des valeurs rapportées dans le fichier ASTM, il est probable que l'échantillon est texturé [99].

Les essais de diffraction RX sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre de poudre, type BRUCKER ADVANCE D8, monté en géométrie à haute résolution. L'intervalle angulaire qu'il permet de mesurer s'étend de 10 à 120° sur l'échelle 2  $\theta$ . Le balayage de cet intervalle ne se fait pas à pas, la longueur du pas étant 0,02° toujours sur l'échelle 2  $\theta$ . La source de rayonnement X utilisée a une cible en Cu, la radiation émise est le doublet  $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$  du cuivre (notée Cu-  $K_{\alpha}$ ). La recherche de phase s'effectue par analyse du spectre et comparaison à des fiches ASTM en attribuant un facteur de mérite qui qualifie la justesse de la comparaison.

#### IV.4.6 MICRODURETE

La réponse au durcissement des alliages étudiés est une caractéristique extrêmement importante dans notre étude. En effet, le rôle des traitements de vieillissement par précipitation dans ces alliages c'est l'amélioration davantage des propriétés mécaniques, d'où l'intérêt et l'utilisation de ces alliages dans le l'industrie d'automobiles. le durcissement des alliages étudiés a été étudié par les mesures de la micro dureté . La dureté d'un métal ou alliage est définie comme la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui. Pour des conditions expérimentales données, la dureté du métal est d'autant plus grande que la pénétration du corps est plus faible. L'appareil utilisé est un microduremètre semi-automatique du type ZWICK à pénétration Vickers sous une charge de mesure de 300 g lié à un micro-ordinateur qui permet la mesure automatique de microdureté grâce à un logiciel approprié.

Le principe de l'essai consiste à exercer sur la surface de l'échantillon à étudier une force constante pendant un temps (t) donné à l'aide d'un poinçon en diamant très dur appelé pénétrateur, ce dernier a une forme pyramidale à base carrée, la dureté Vickers est alors définie par le quotient de la charge appliquée F par la surface de l'empreinte permanente S, est donnée par la relation :

$$H_v = \frac{1.854F}{d^2} \quad (\text{kgf/mm}^2) \dots \dots \dots (\text{IV.3})$$

#### IV.4.7 ANALYSE ELECTROCHIMIQUE

##### - Tests électrochimiques :

Le comportement à la corrosion des échantillons, a été étudié par les méthodes électrochimiques

suivantes :

- Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion.
- Courbes potentiodynamiques et la mesure de la résistance de polarisation ( $R_p$ ).

Ces tests ont été réalisés au laboratoire Métallurgie et génie de matériaux de l'université Badji Mokhtar.

##### - Système de mesure électrochimique

Pour étudier le comportement en corrosion des échantillons, nous avons utilisé un dispositif d'essai constitué d'une cellule d'essai et d'un appareillage permettant les caractérisations électrochimiques. Le schéma global de l'installation est le suivant:

Cellule (figure .1) : les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage classique à trois (03) électrodes. La contre électrode, elle permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamique. Elle est constituée d'une grille en platine. Sa surface utile est de  $21\text{cm}^2$ . L'électrode de référence permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée. Nous avons utilisé une électrode au calomel saturée (ESC) dont le potentiel est de  $241\text{mV}/\text{ENH}$

Electrode de travail (L'échantillon à analyser): Les échantillons ont été enrobés à froid dans une résine acrylique et ont subit le protocole de polissage classique jusqu'à  $0,25\ \mu\text{m}$ . Tous les échantillons ont une surface d'environ  $1\ \text{cm}^2$

Pour la réalisation des expériences, chaque échantillons est relie à un fil conducteur (alliage de cuivre). Une vérification des électrodes de travail à l'aide d'un multimètre est effectuée pour le contrôle de l'intensité et le passage du courant.

Les trois électrodes sont reliées au système par des câbles de connexion et immergées dans une cellule de corrosion en pyrex à double paroi, à température ambiante, aérée et avec agitation modérée (figure.2). Les mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide un potentiostat/galvanostat EG&G 263A, piloté par un micro-ordinateur et un logiciel de corrosion fournie par EG&G Princeton Applied Research (logiciel M352 soft corr3)

Pour l'ensemble des essais électrochimiques, le milieu étudié, une solution saline: eau distillée à 3.2 % NaCl, à température ambiante ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ), aérée et avec agitation modérée.

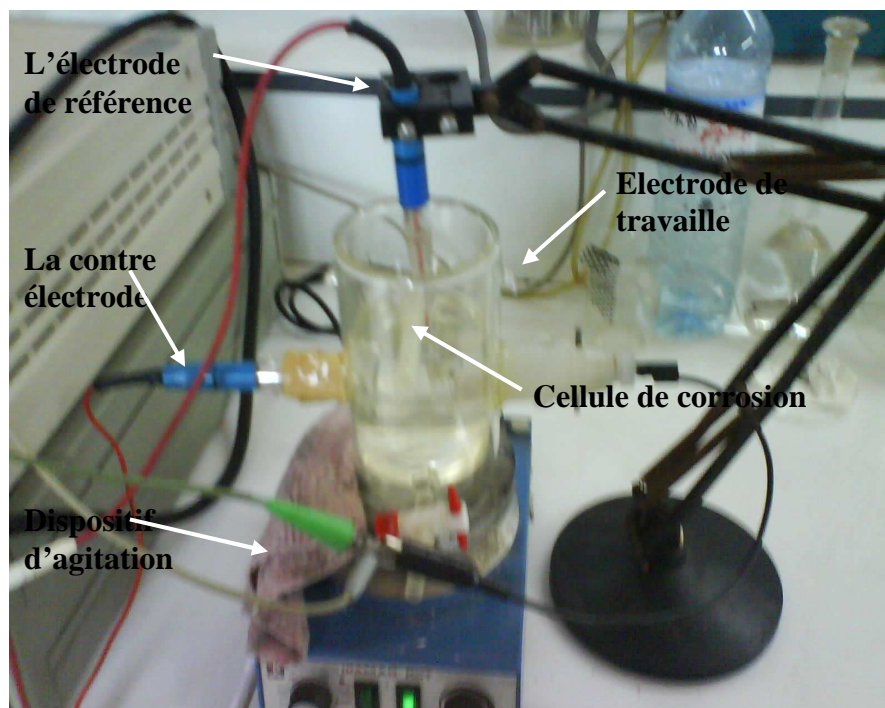


Figure 1: Cellule électrochimique utilisée pour les analyses électrochimiques.

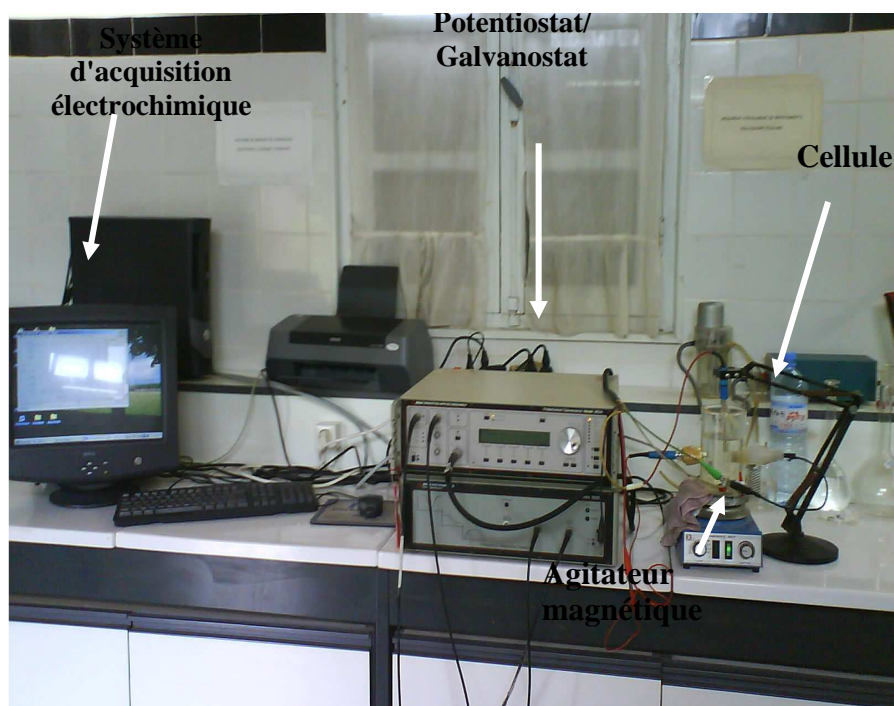


Figure 2 : Système de mesure électrochimique



## CONTEXTE DE L'ETUDE

Le présent travail entrepris dans le cadre de cette thèse porte sur l'étude et caractérisation des tôles en alliages à base d'aluminium à durcissement structural de la série 6000. Les tôles en alliages Al-Mg-Si sont utilisées de manière croissante dans la construction automobile pour réduire le poids des véhicules et ainsi réduire la consommation de carburant. En effet, elles sont destinées notamment pour la fabrication de pièces de peau de carrosserie, les ouvrants, panneaux internes et externes, etc. Ce type d'application requiert un ensemble de propriétés, parfois antagonistes. Ces exigences ont conduit au choix des alliages Al-Mg-Si-(Cu). En effet, ces alliages présentent un bon compromis entre les diverses propriétés requises, en assurant notamment une meilleure formabilité, en particulier pour le sertissage.

L'idée fondamentale de notre travail est d'étudier les différentes réactions régissant le processus de précipitation continue dans ces alliages, ainsi que les cinétiques engendrées, un tel processus étant à l'origine d'amélioration des propriétés mécaniques par durcissement structural et d'illustrer les effets particuliers du pré vieillissement, de maturation, de l'excès du silicium et la présence du cuivre en faible teneur sur la réponse au durcissement des différents alliages étudiés d'une part. D'autre part, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement en corrosion des tôles étudiées, du fait que cette propriété s'avère importante et requise pour l'utilisation des tôles.

A cet égard, des techniques de caractérisation ont été utilisées à savoir, la calorimétrie différentielle à balayage DSC, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET) équipés par le système EDX, les mesures de la micro dureté et les essais électrochimiques.

## V.1 EVOLUTION MICROSTRUCTURALE

L'évolution microstructurale des échantillons en alliages étudiés, en différents états, état de réception qui dépend intimement de l'histoire thermique du matériau et états traités thermiquement, a été caractérisé et suivie au préalable par un microscope optique. L'examen métallographique, nous a permis de révéler des certains détails microstructuraux et en particulier de suivre la variation de la taille des grains.

### V.1.1 Etats de réception

A l'exception de l'alliage 8 montrant une microstructure peu discernable, Les microstructures à l'état de réception des alliages étudiées au microscopes optique (figures V.1, V.2, V.3, V.4 et V.5) révèlent dans l'ensemble des microstructures d'états de coulée plus ou moins similaires en termes de détails microstructuraux qui se manifestent par l'existence des taches sombres et d'autres clairs repartis aléatoirement à l'intérieur des grains, pouvant être attribués aux particules, composés intermétalliques et dispersoïds présents à l'état de coulée. La taille moyenne des grains a été déterminée à partir d'une moyenne de plus plusieurs mesures prises simultanément, est de l'ordre de 38.5- 48,5  $\mu\text{m}$ , elle vraie d'un alliage a un autre d'une manière assez semblable.

### V.1.2 Etats homogénéisés

L'observation par le microscope optique des échantillons homogénéisés pendant 1heure à la température de 530°C a montré des microstructures assez similaires et dont les grains ont connues de grossissements modérées. En effet les microstructures obtenues sont apparemment caractéristique de la matrice  $\alpha$  - aluminium qui semble pratiquement homogène, caractérisée par une distribution plus ou mois uniforme des particules et où dispersoïdes fréquemment présents, selon les travaux des chercheurs [9, 91- 96], ces particules sont de type  $\alpha$ -AlFeSi et  $\alpha$ -AlFe(Mn)Si, cette dernière phase subsiste stable à haute température .

### V.1.3 Etats vieillis

Les microstructures des échantillons des tôles vieilles à 180 °C en fonction du temps, pendant des temps de maintiens allant jusqu'aux 48 heures, sont présentées sur les figures V.1, V.2, V.3, V.4 et V.5. En effet, on peut constater que tous les alliages étudiés ont subi des grossissements moyens des grains et qui varie d'un alliage à un autre comparativement aux états de réception. Cependant, cet examen microstructural a permis de déceler des différences dans la densité et la répartition des précipités formés, lors de la précipitation par vieillissement artificiel pendant les différents maintiens. Les précipités sont répartis aléatoirement à l'intérieur des grains, et aux joints de grains. La seule différence significative qui peut être observée entre les alliages c'est la nature des précipités et des dispersoïdes existants dans les alliages sans cuivre et l'alliage contenant du cuivre. En effet, la présence des éléments (Cu, Mn, Fe etc..) dans les alliages Al-Mg-Si affinent la taille et forment des dispersoïdes. Ceci, également est consolidé par les résultats des travaux obtenus par d'autres chercheurs [9, 60, 91, 93, 97-100].

Tôles	2	4	7	8	12
Etat de réception ( $\mu\text{m}$ )	47	48.5	46	38.50	47.5
Etat Vieilli (48heures à 180°C) ( $\mu\text{m}$ )	49	59	60	48	60.5

Tableau V. 2 : Taille moyenne des grains des tôles étudiées à l'état homogénéisé et vieilli à 180°C pendant 48 heures

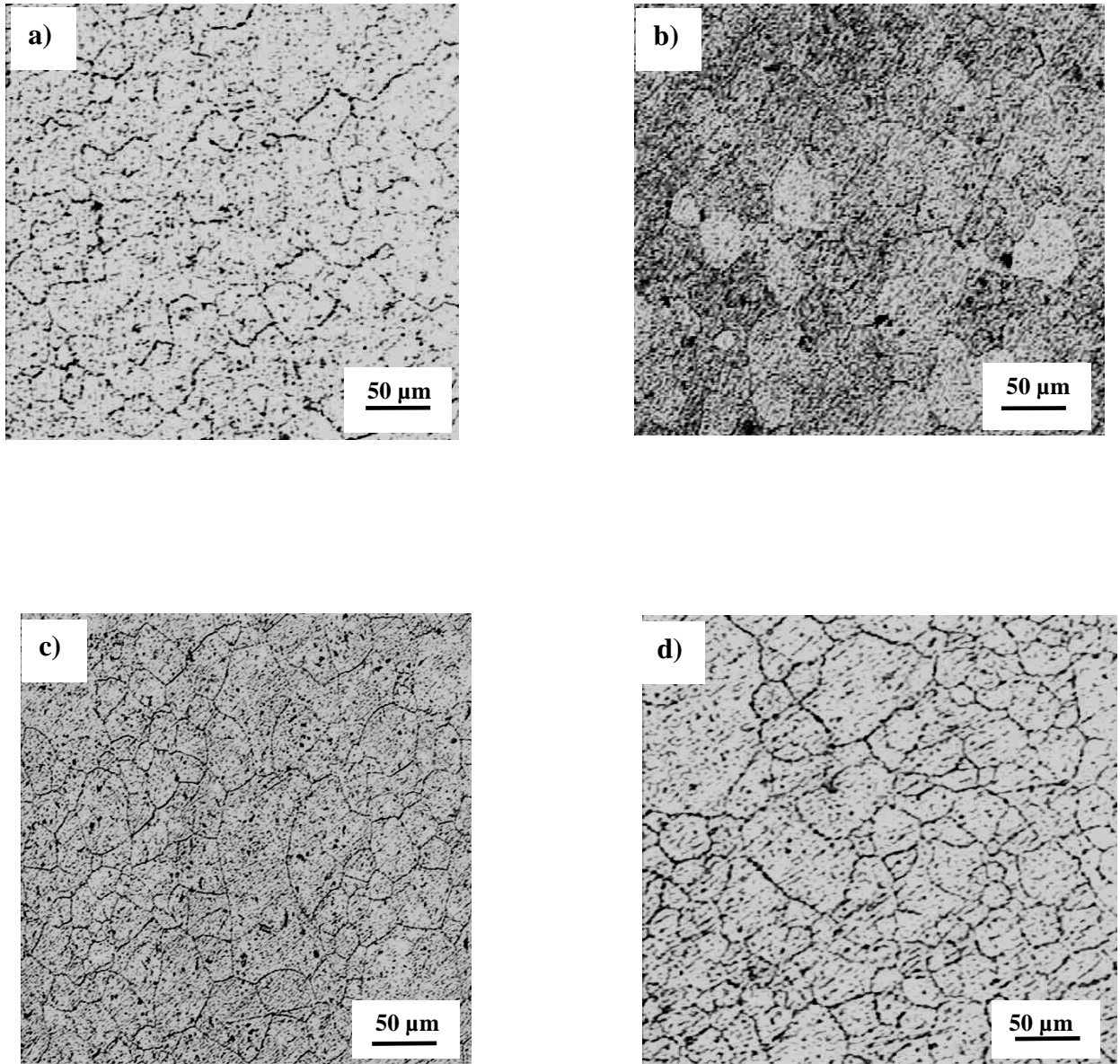


Figure V.1 Microstructures des échantillons de la tôle 2 :  
a) état de réception, b) état homogénéisé, c) et d) états vieillis à 180°C pendant 20h et 48h

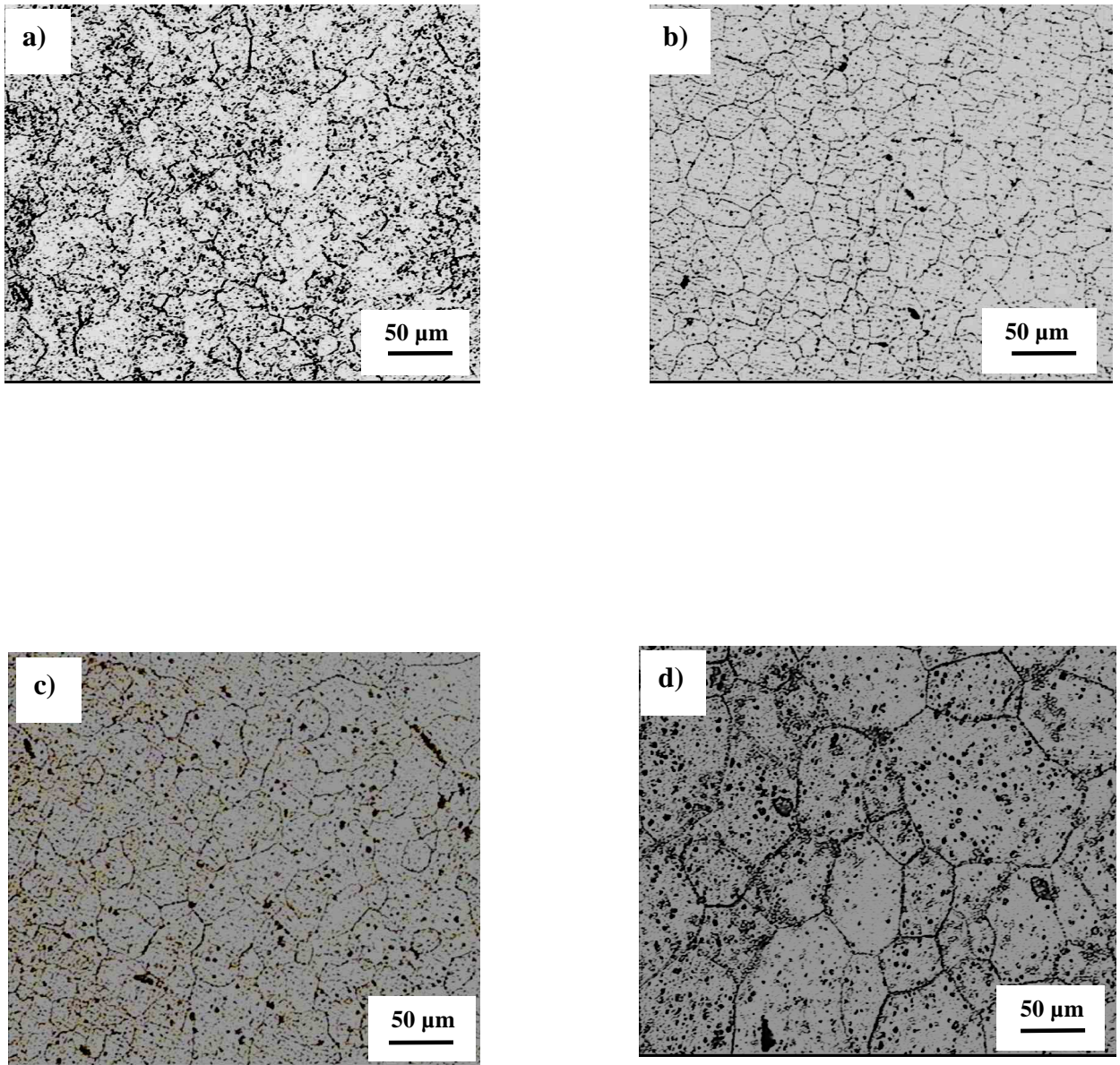


Figure V.2 Microstructures des échantillons de la tôle 4 :

a) état de réception, b) état homogénéisé, c) et d) états vieillis à 180°C pendant 20h et 48h

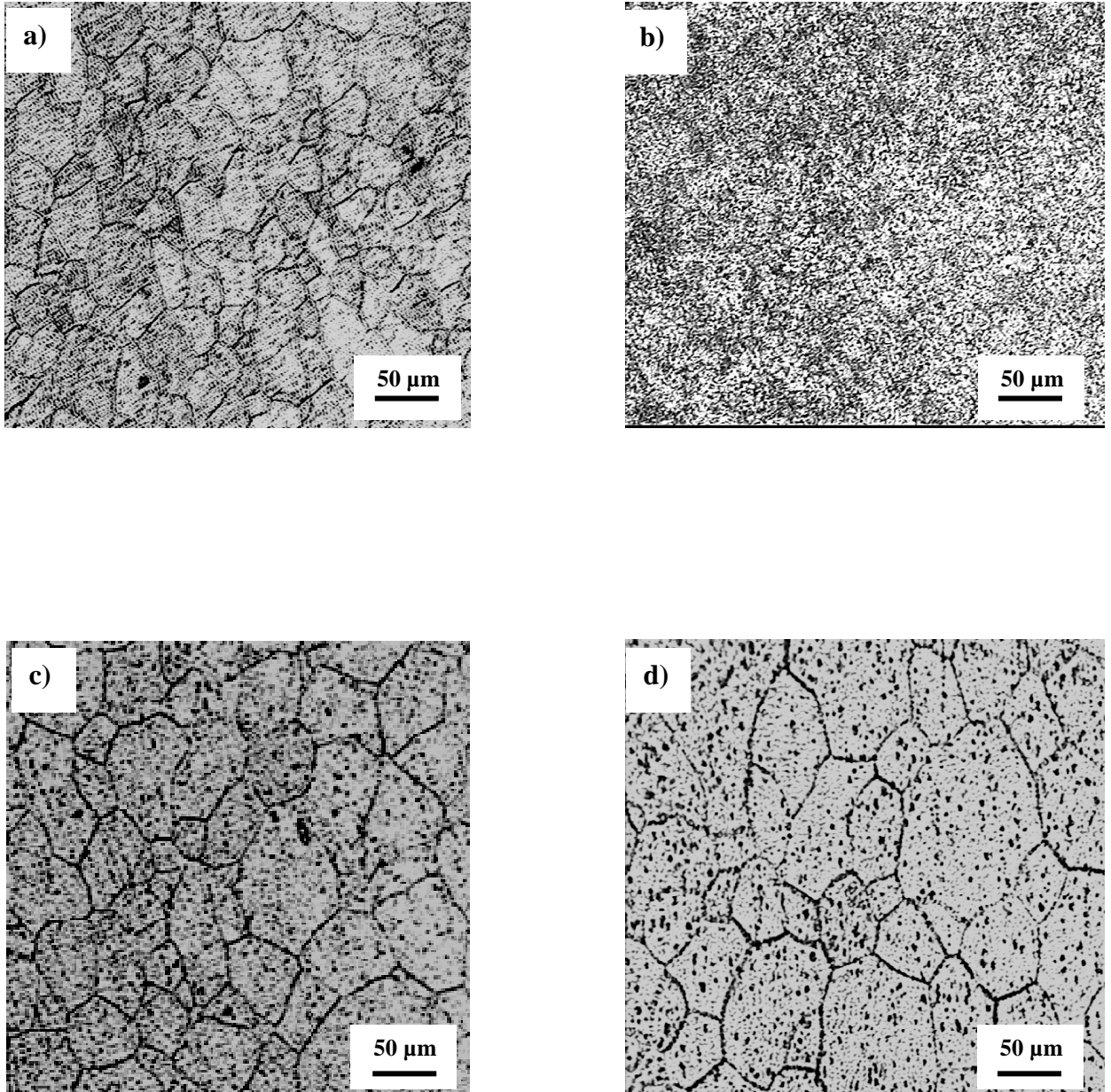


Figure V.3 Microstructures des échantillons de la tôle 7 :

a) état de réception, b) état homogénéisé, c) et d) états vieillis à 180°C pendant 20h et 48h



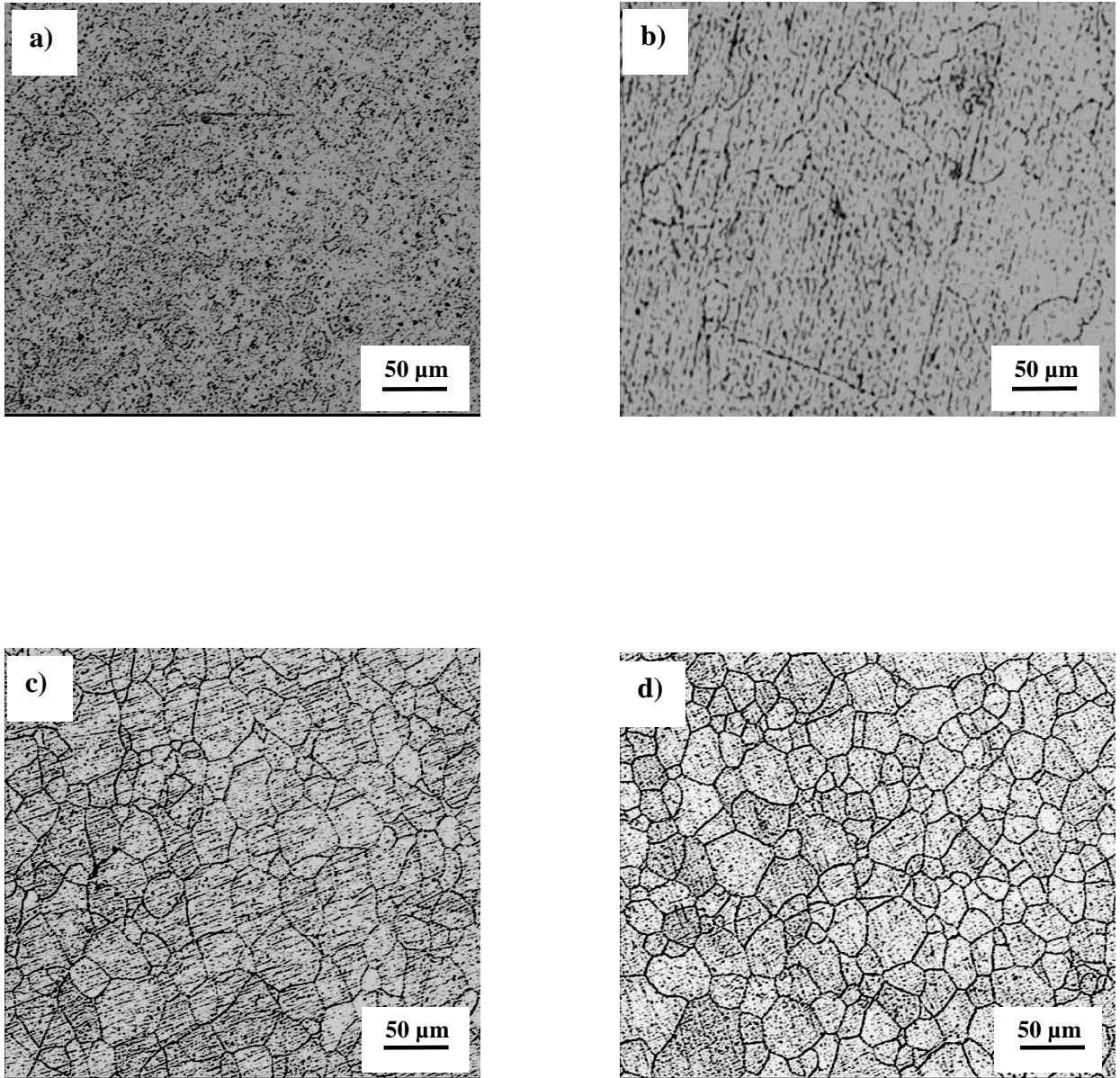


Figure V.4 Microstructures des échantillons de la tôle 8 :

a) état de réception, b) état homogénéisé, c) et d) états vieillis à 180°C pendant 20h et 48h

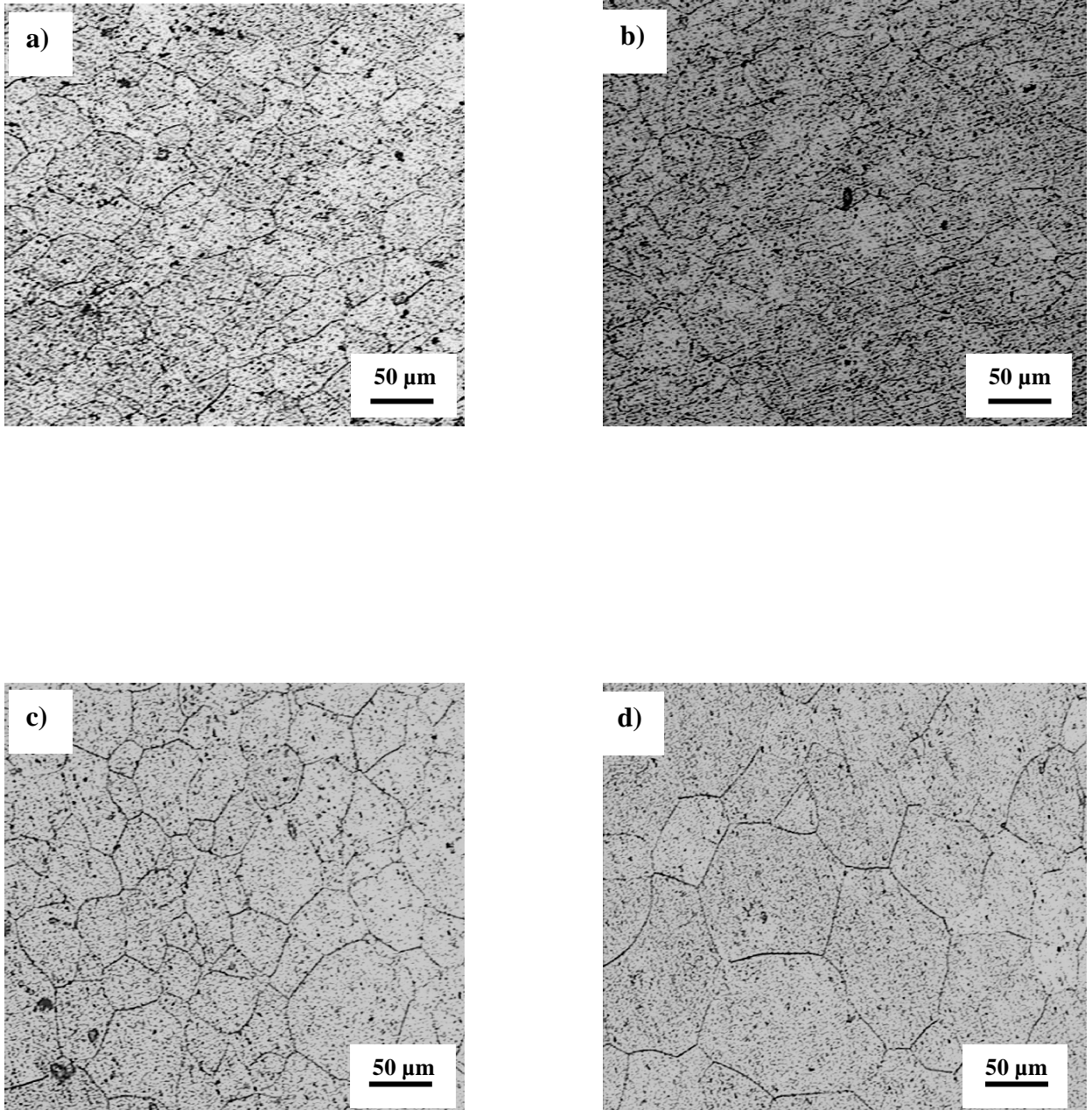


Figure V.5 Microstructures des échantillons de la tôle 12 :

a) état de réception, b) état homogénéisé, c) et d) états vieillis à 180 °C pendant 20h et 48h



## V.2 ETUDE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Pour l'étude par microscope électronique à balayage et la diffraction des rayons X, nous avons opté essentiellement pour les deux temps le vieillissement artificiel, 4 et 24 heures, étant donné que les valeurs maximales de duretés sont obtenues environ à ces deux temps, selon les courbes de vieillissement à la température à 180 °C obtenues pour les tôles étudiées et qui sont portés sur la figure V.46. Contrairement à l'étude par microscope optique où on a choisi des temps de vieillissement plus prolongés (20 et 48 heures), et ce afin de connaître l'effet de température de vieillissement sur la variation de tailles des grains.

Cependant, les micrographies prises par microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons des tôles (figures V.6, V.7 et V.8) montrent respectivement les micrographies des tôles 2, 4, 7, 8 et 12 aux états de réception et vieillis artificiellement à la température 180°C, et maintenus aux temps 4 et 24 heures des différentes particules et précipités ayant des différentes tailles, dispersées aléatoirement dans la matrice. La répartition, la forme et la densité de ces précipités changent d'un alliage à un autre et varient intimement en fonction de la température du vieillissement. Ils sont relativement fins dans les alliages 2, 4 et 12 par rapport aux deux autres alliages 7 et 8 qui semblent légèrement gros, ceci peut être expliqué par la variation du rapport Mg /Si et la présence du cuivre dans la tôle 12. La nature chimique des divers précipités a été déterminée par le système EDX intégré au microscope électronique à balayage.

En effet, les spectrogrammes obtenus par l'analyse EDX ( Energy Dispersive analysis X-ray) , Figures V9 ,V10, V11, V12 et V13 montrent les éléments présents dans les particules analysées. Cependant, il est à constater que l'analyse chimique de ces précipités fins par EDX n'est pas autant précise à cause de la très petite taille des particules. En effet, nous avons constaté qu'il y a toujours une dispersion du faisceau d'électrons incidents lors de l'interaction avec ces petites particules. En comparant ces résultats avec des résultats des travaux menés sur des alliages similaires [9, 92- 94], les deux types de précipités observés peuvent être la phase  $\alpha$ -AlFeSi et/ou la phase  $\alpha$ -AlFeMnSi qui demeure stable à haute température [9, 96].

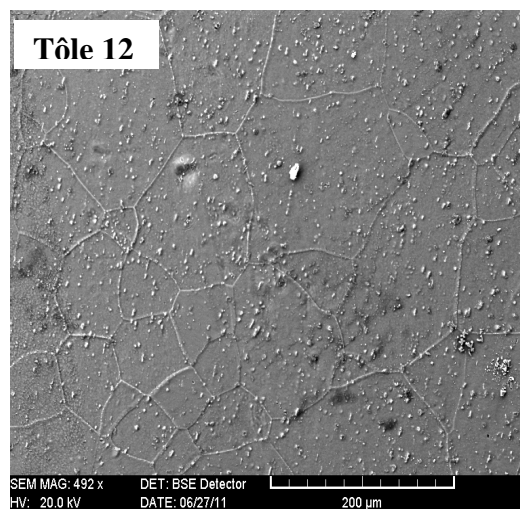
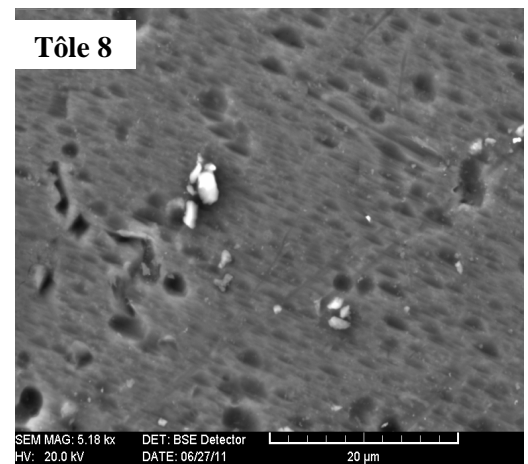
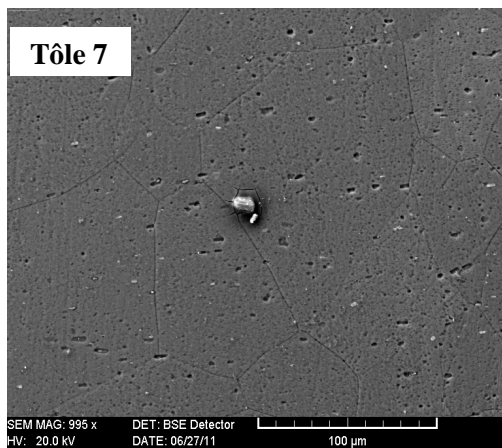
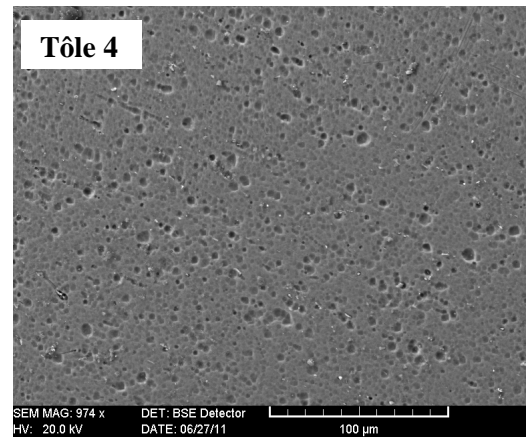
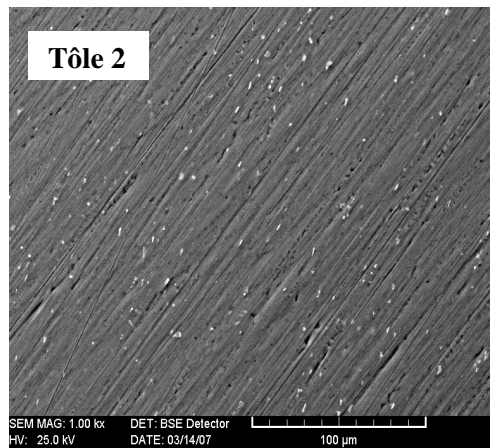


Figure V.6 : micrographies MEB des tôles étudiées, états de réception

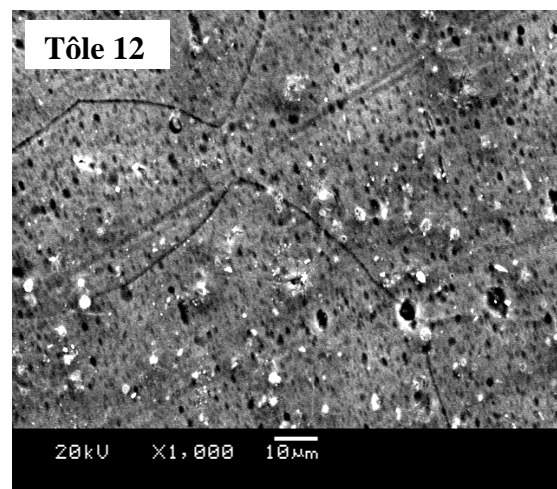
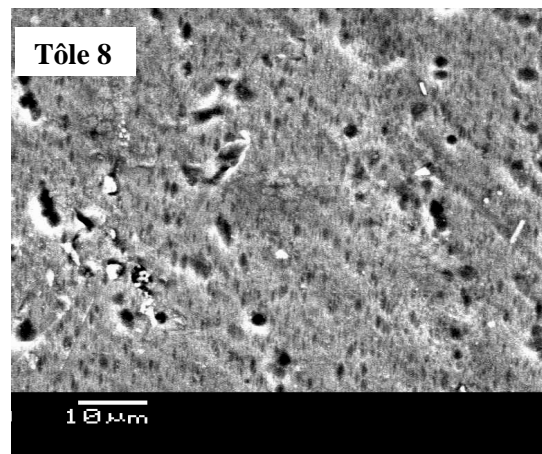
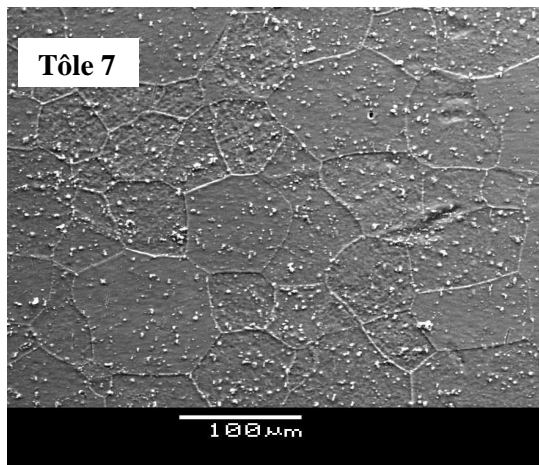
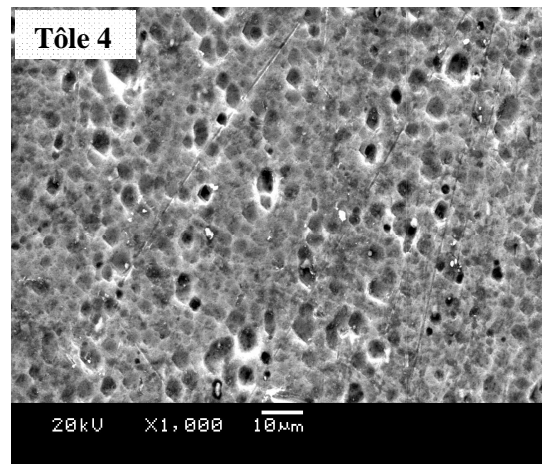
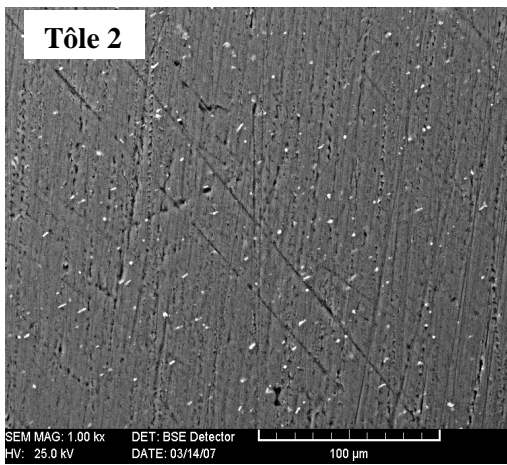


Figure V.7 : micrographies MEB des tôles vieilles 4 heures à la température 180°C

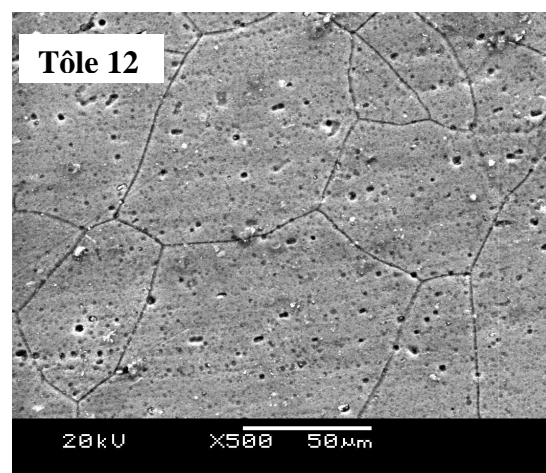
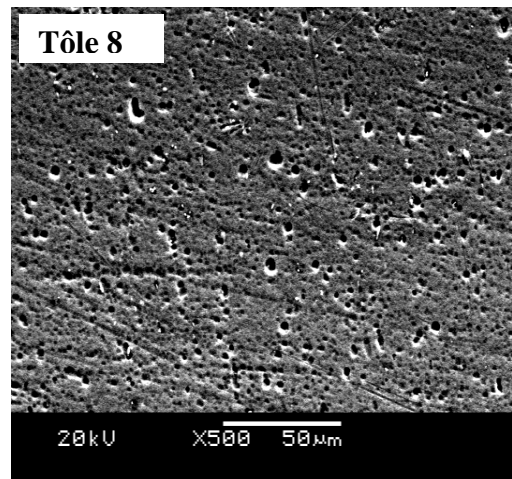
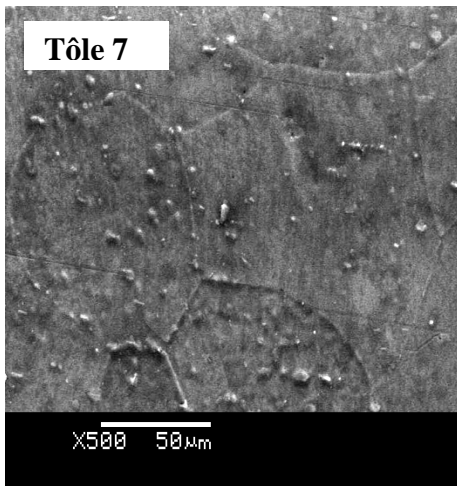
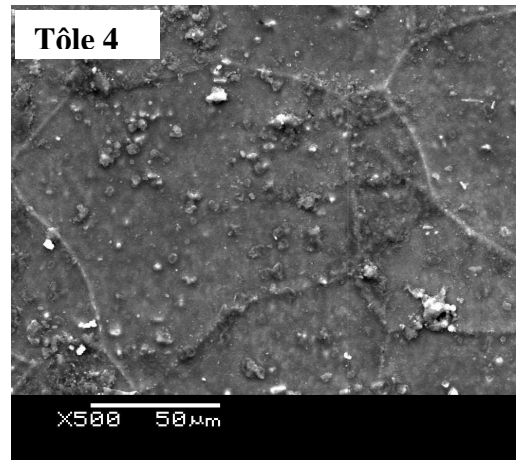
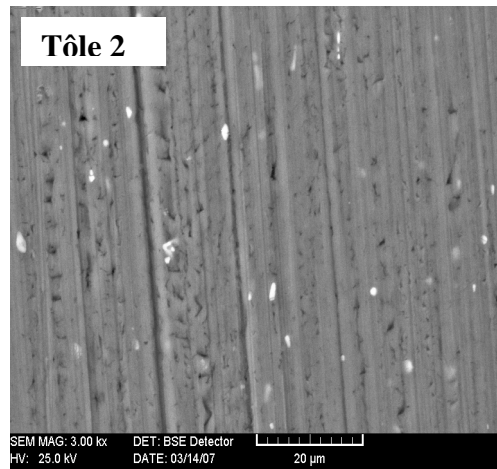


Figure V.8 : micrographies MEB des tôles vieilles 24 heures à la température 180°C

### V.2.1 Analyse chimique des particules par EDX

L'analyse chimique qualitative et quantitative par EDX permet la détermination de la composition chimique des particules, précipités ou composés intermétalliques révélés par le microscope électronique à balayage. La mise en œuvre de cette technique nécessite au préalable l'acquisition de la micrographie de l'échantillon sur laquelle doit apparaître tous les détails microstructuraux que l'on veut analyser. Les spectrogrammes EDX enregistrés à partir des échantillons des tôles étudiés 2, 4, 7, 8 et 12 vieillis respectivement pendant 4 et 24 heures à la température 180°C, qui en effet correspondent à l'apparition des pics de dureté, sont représentés dans les figures V.8, V.9, 10, V.11 et V.12. Les pics identifiés sont des pics caractéristiques aux éléments (Al, Mg, Si, Mn et Fe) présents dans les particules et ou précipités révélés par les micrographies MEB. L'analyse quantitative des éléments trouvés permet l'identification et la nature des précipités.

Selon les analyses chimiques des éléments identifiés, il est à constater clairement que la teneur en aluminium, élément constituant de la matrice  $\alpha$ -aluminium est pratiquement similaire dans toutes les tôles étudiées. Egalement, les proportions en Mg et Si se présentent en faibles teneurs et assez proches dans les alliages 2, 4, et 7. Cependant, ces deux derniers éléments se manifestent en très faibles quantités qui sont caractérisés par des pics indétectables dans les alliages 8 et 12.

La présence du fer dans l'alliage 7, élément responsable de la formation des précipites typiques ( $\alpha$ -AlSiFe), dont l'existence ne favorise pas l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage à cause de l'asymétrie en morphologie de ces précipités, ceci est en bon accord avec les résultats trouvés par d'autres chercheurs [93, 94, 95]. La présence du Mn en plus du Fe, favorise l'apparition de la phase du type  $\alpha$ -AlFeMnSi. Elle est plus répandue après un traitement thermique à hautes températures. La formation des dispersoïds dans les alliages Al-Mg-Si, est due à la présence du Mn ou Cr et le fer. Leur interface avec la matrice  $\alpha$ -aluminium constitue un site de germination préférentielle pour des phases. Le Cu et le Mn ou Cr sont introduits pour contrôler la taille du grain et pour donner une meilleure résistance mécanique aux alliages [9,60, 96]. Les traitements thermiques favorisent la dissolution des particules du silicium qui se forment pendant la coulée de l'alliage et Si réagit avec Al et Fe en formant les deux dispersoïdes cités auparavant [103]. Il est important de remarquer que la formation de ces particules provoque la diminution de la teneur en silicium de la matrice.

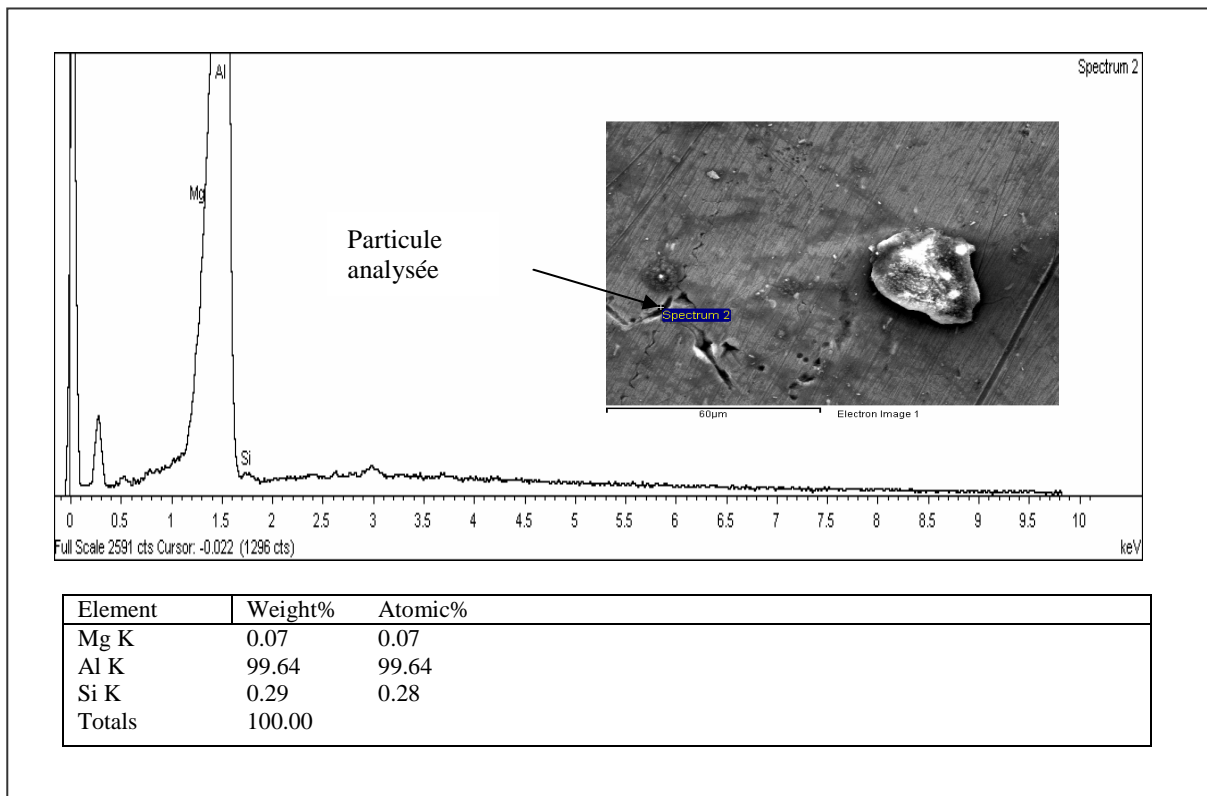


Figure V.8 : Spectrogramme EDX d'une particule analysée dans la tôle 2

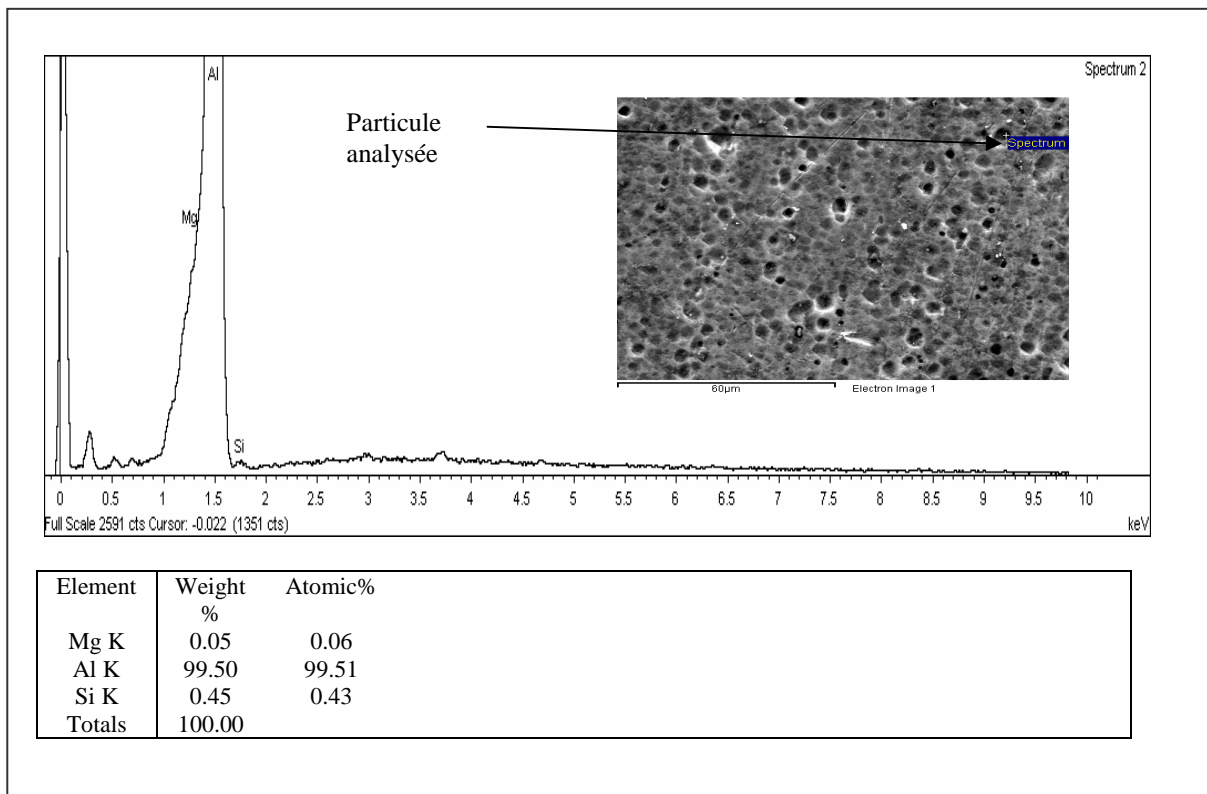


Figure V.9 : Spectrogramme EDX d'une particule analysée dans la tôle 4

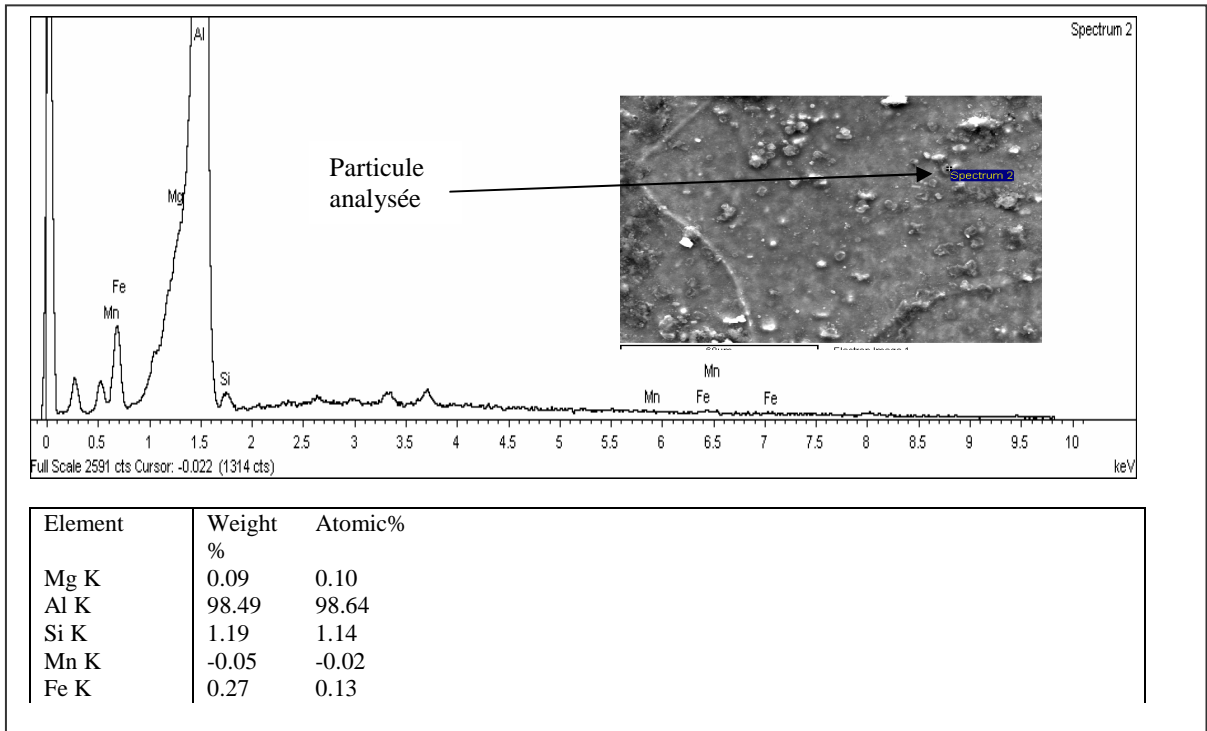


Figure V.10 : Spectrogramme EDX d'une particule analysée dans la tôle 7

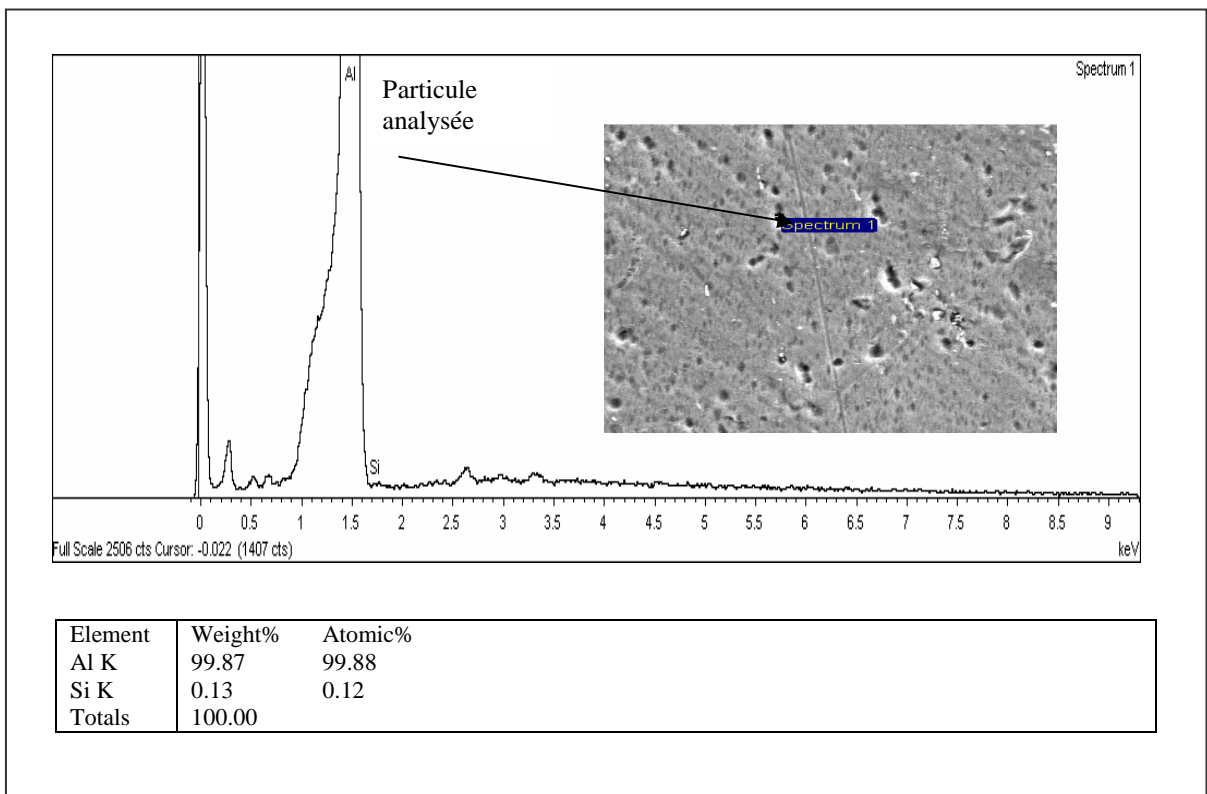


Figure V.11: Spectrogramme EDX d'une particule analysée dans la tôle 8



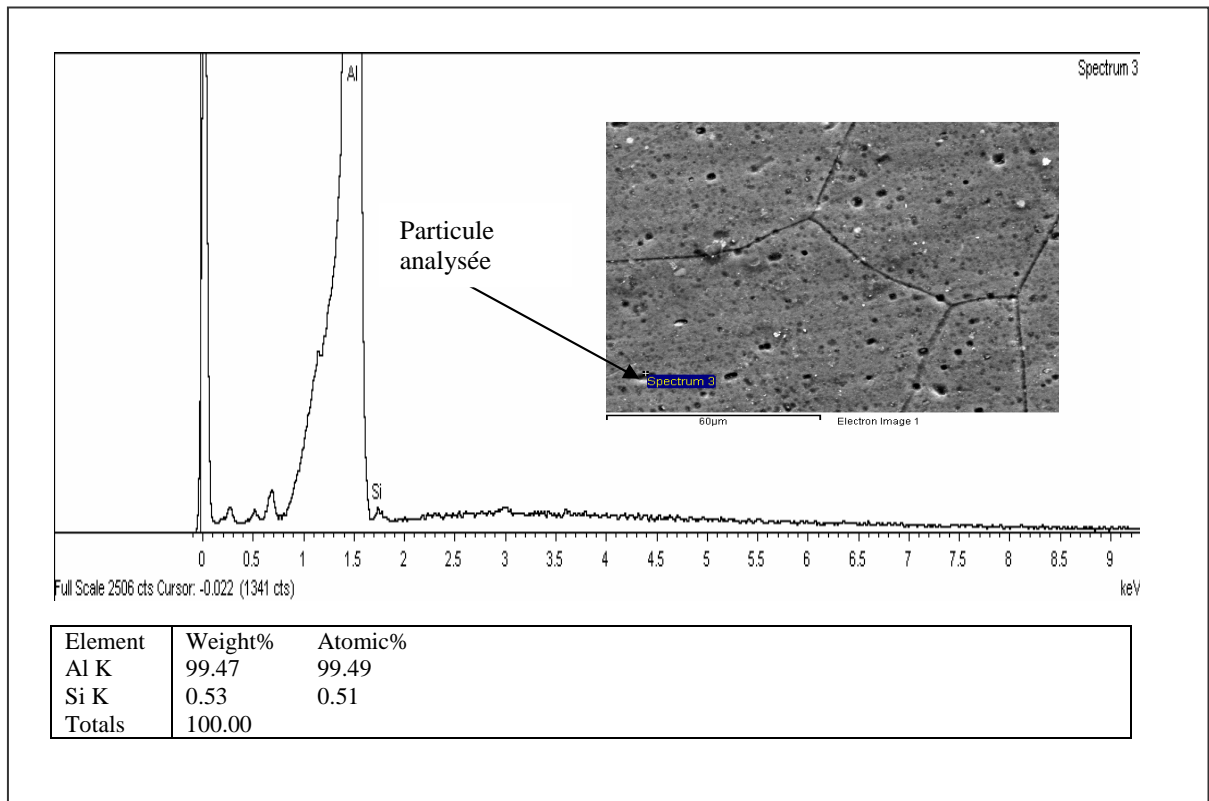


Figure V.12: Spectrogramme EDX d’une particule analysée dans la tôle 12

### V.3 ETUDE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION



Afin de porter plus de détails et plus précisément sur la nature des particules et des phases précipitées qui peuvent avoir lieu lors des différents traitements de vieillissement appliqués à des échantillons prélevés à partir des tôles 8 et 12, nous avons utilisé un microscope électronique à transmission type TESCAN équipé d'un système EDS.

En effet, des micrographies obtenues par microscope électronique en transmission (MET) des précipités révélés par des microstructures des échantillons.

La figure V-13.a b, c et d, montre des micrographies MET typiques aux échantillons traités à savoir : vieilli artificiellement, pré vieilli et mûri 1 mois puis vieilli à 180°C. Les micrographies obtenues par MET et les spectrogrammes EDX (figure V.14. a et b) enregistrés, révèlent clairement les particules typiques  $\alpha$ -AlFeSi caractérisés par une asymétrie morphologique et des particules ou des précipités sous formes bâtonnets dans l'échantillon de la tôle 8 vieilli pendant 24 heures à 180°C, qui sont de type  $\alpha$ -Al FeMnSi. Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés par d'autres chercheurs [8, 9, 91].

En concluant, il est à retenir que les particules et  $\alpha$ -AlFeSi et  $\alpha$ -AlFeMnSi sont les plus répandues dans les alliages Al-Mg-Si et qui demeurent même après traitement thermique à cause de leur stabilité. Egalement la formation des ces dernières est à l'origine de l'appauvrissement en silicium dans la matrice  $\alpha$  - aluminium [103].

Par ailleurs, des micrographies électroniques des échantillons des tôles 8 et 12 vieillis, figure V 15 a et b, ont été prises, en faisant interagir le faisceau électronique incident en parallèle à la direction [001] de la matrice  $\alpha$  - aluminium, révèlent la présence des précipités très fins qui peuvent être les phases  $\beta''$  et  $\beta'$  dans l'échantillon de la tôle 12 contenant du cuivre et la tôle 8 sans cuivre. Par ailleurs, il y a lieu de remarquer la précipitation des différents précipités sur les dislocations en formant des boucles de dislocations dans l'échantillon de la tôle 8 mûri un mois (figure V. 15). Ceci en fait, montre que le durcissement qui se produit pendant la maturation à la température ambiante est attribué à une interaction entre les divers défauts (dislocations, lacunes et autres). En effet, il est à constater que l'apparition des précipités très fins  $\beta''$  dans les alliages étudiés est certainement responsables sur le durcissement structural engendré.

Egalement, la prédominance en ces précipités cohérents dans les alliages ayant subis des traitements de vieillissement précédé par le traitement de pré revenu (cas de l'alliage 12) est responsable sur la meilleure réponse au durcissement par vieillissement. Cette restreinte investigation MET consolide en fait, explicitement les résultats obtenus par la DRX et la DSC, et marque aussi l'accord avec d'autres travaux [39, 56, 91,92, 104,107, 108].

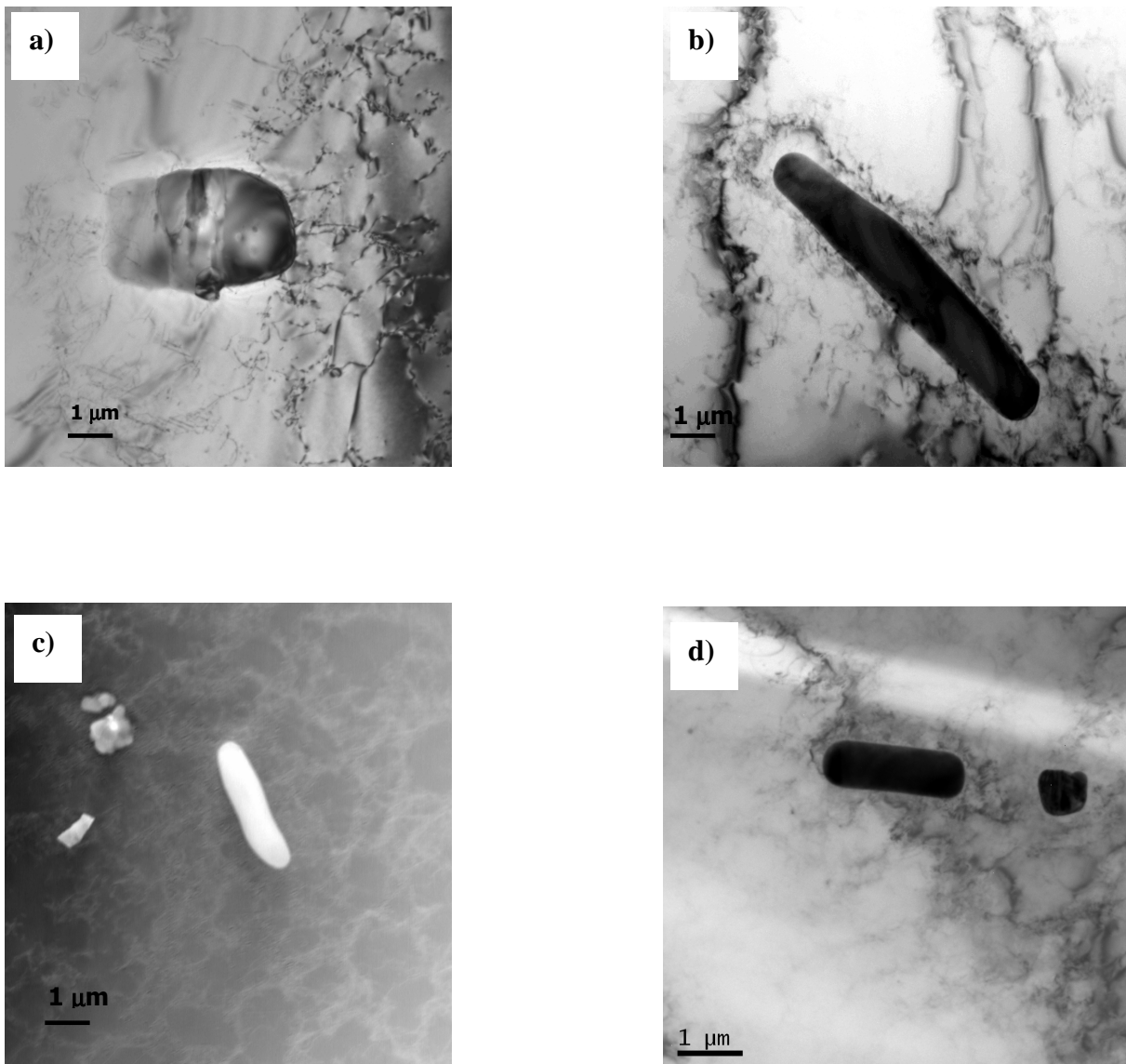


Figure V.13. : Micrographies obtenues par MET montrant les précipités sous différentes morphologies révélés dans des échantillons de la tôle 8.

(Vieilli 24 h à 180°C correspondant au pic de dureté)

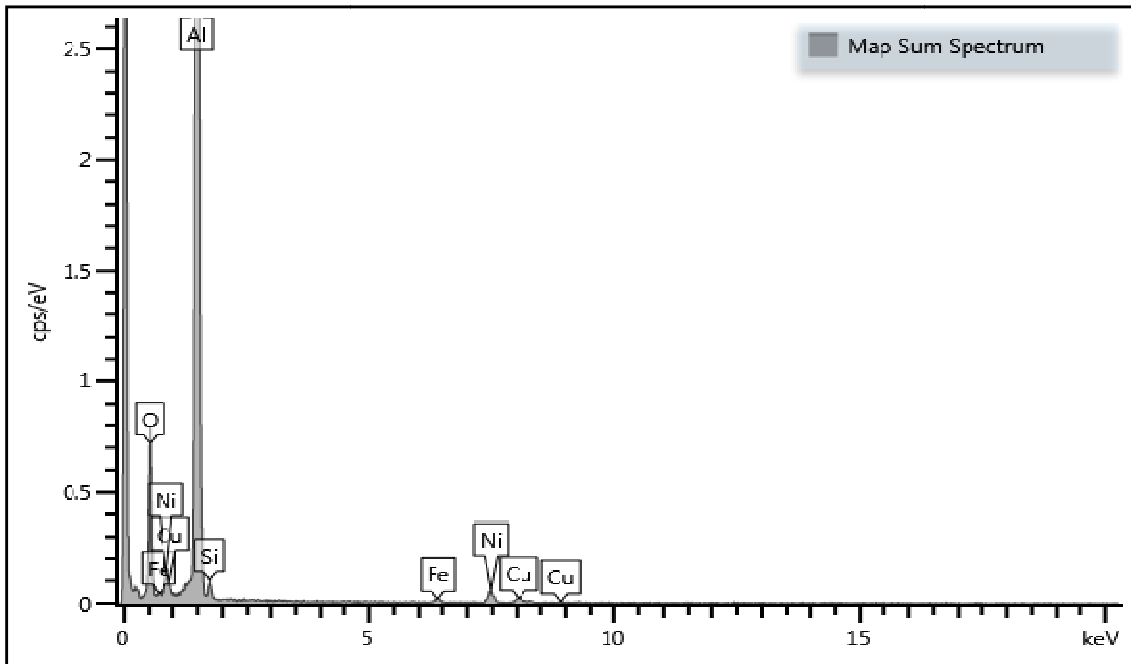


Figure 14 .a : Spectre EDX obtenu à partir de la particule de la figure V.13 a.

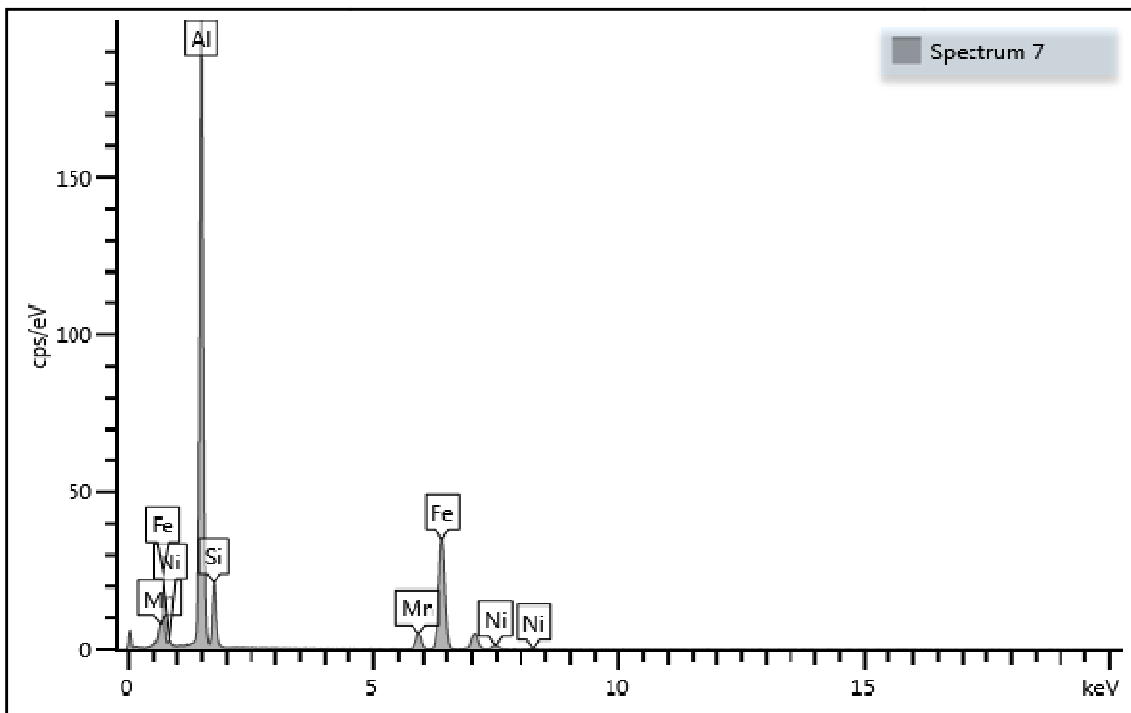


Figure 14. b : Spectre EDX obtenu à partir de la particule de la figure V.13 b.

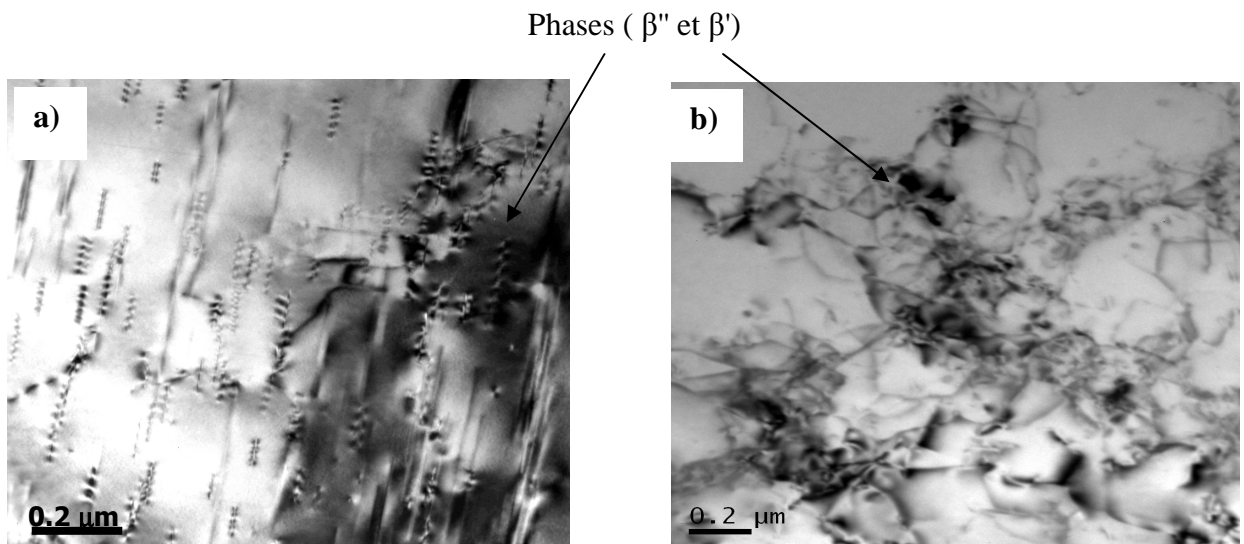


Figure V.15. Micrographies MET en champ clair des tôles 8 et 12 révélant la présence des précipités qui peuvent être les phases  $\beta''$  et  $\beta'$

a) Tôle 12 : Vieilli 4h à 180°C,

b) Tôle 8 : Prérevenu 1h à 75 °C et vieilli 24h à 180°C

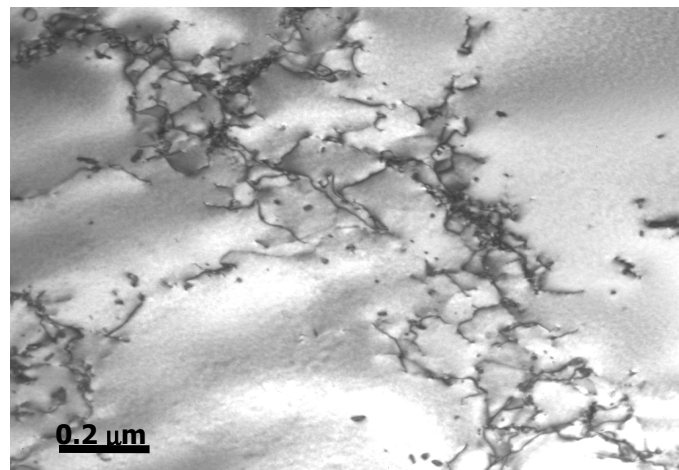


Figure V.16. Micrographie MET montrant la précipitation sur les dislocations

Tôle 8 : Vieilli 24h à 180°C après maturation d'un mois

## V.4 Diffraction des rayons X

### V.4.1 Etats de réception

Les spectres de diffraction de rayons X des alliages étudiés à l'état de réception sont représentés dans les figures V.16. a et b. Les pics identifiés correspondent à ceux caractéristiques de la matrice  $\alpha$ -aluminium, dont la structure est du type  $\text{CaF}_2$ . En effet, il y a lieu de constater dans le cas des tôles 2, 4 et 7, la réflexion la plus intense remarquée c'est celle due aux plans (200) et non celle due aux plans (111), comme prescrite par les fiches ASTM. Ceci suppose l'existence d'une orientation privilégiée (texture) avec les plans (100) parallèles au plan de laminage des tôles. En revanche, on peut remarquer clairement le changement de cette orientation privilégiée dans les deux autres alliages 8 et 12 où la réflexion la plus intense est due aux plans (111).

Dans l'ensemble, on peut conclure que les tôles 2, 4 et 7 à l'état brut sont donc toutes texturées avec leurs plans  $(100)_{\text{Al}}$  parallèles au plan de laminage, ceci est en accord avec les travaux des chercheurs [9, 93, 97-102].

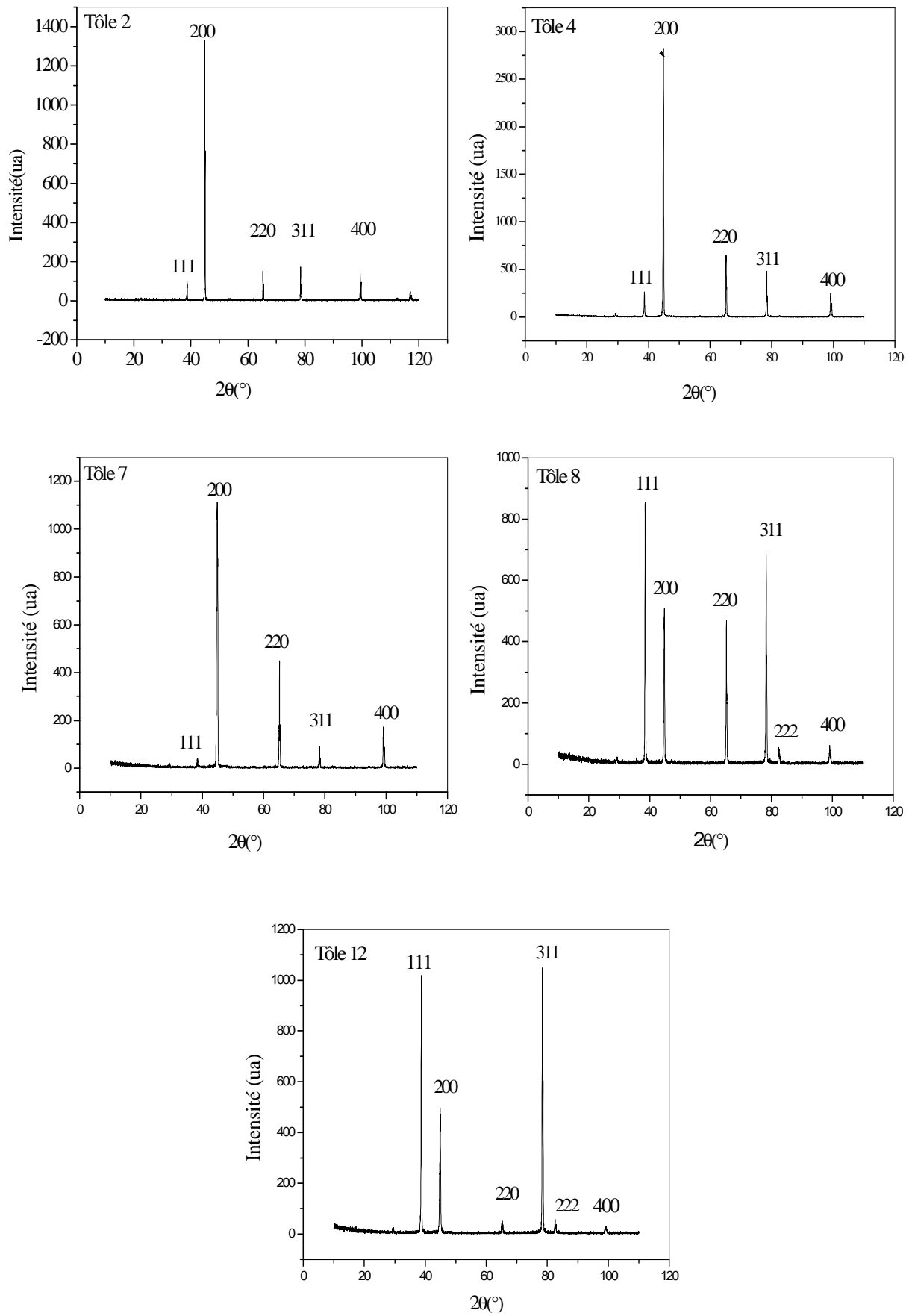


Figure V.16. a : Diagrammes de diffraction des RX des tôles à l'état de réception

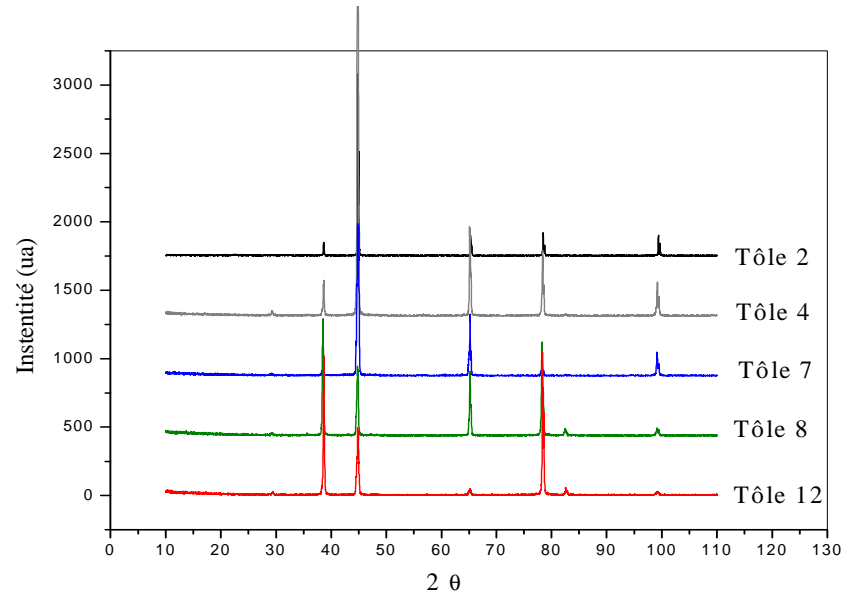


Figure V.16. b : Superposition des diagrammes de diffraction des RX des tôles à l'état de réception

#### V.4.2 Tôles traitées : Vieillessement artificiel à 180°C

La figure V. 17 illustre les différents spectres DRX des échantillons des tôles 2, 4, 7, 8 et 12 vieillis artificiellement à 180°C, pendant différents temps de maintien, 4 et 24 heures, qui en effet, correspondent à l'apparition des pics de dureté. Les différents spectres révèlent toujours les pics caractéristiques de la matrice  $\alpha$  d'aluminium, les orientations qui possèdent relativement des proportions variables des grains se présentent en position de diffraction des familles des plans (111), (200), (220), (311) et (400).

L'apparition des pics caractéristiques sur les diagrammes DRX confirme l'existence des phases qui ont été développées lors des traitements de vieillissement et par conséquent, peuvent être identifiées en utilisant les cartes ICDD convenables.

En effet, il est à constater que les pics caractéristiques se trouvent en chevauchement avec les pics caractéristiques de la matrice  $\alpha$ -aluminium et sont caractérisés par des faibles intensités [105, 109], le chevauchement des pics peut être résolu en utilisant les analyses de Gauss ou Lorentz.[105].

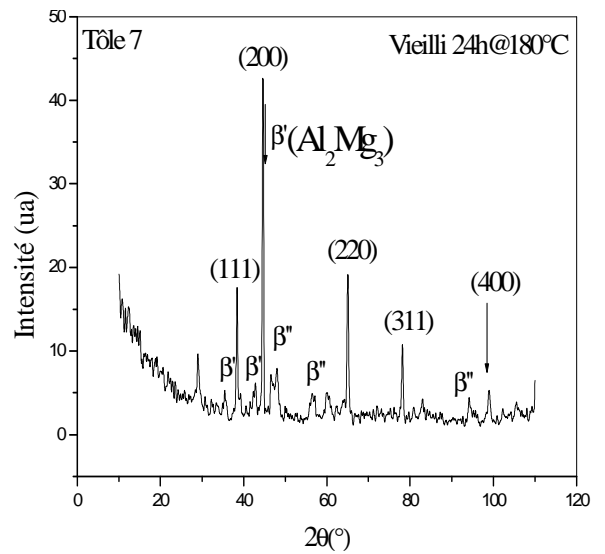
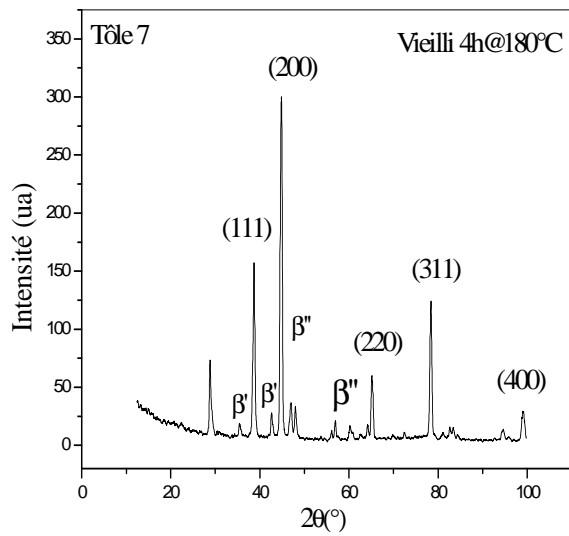
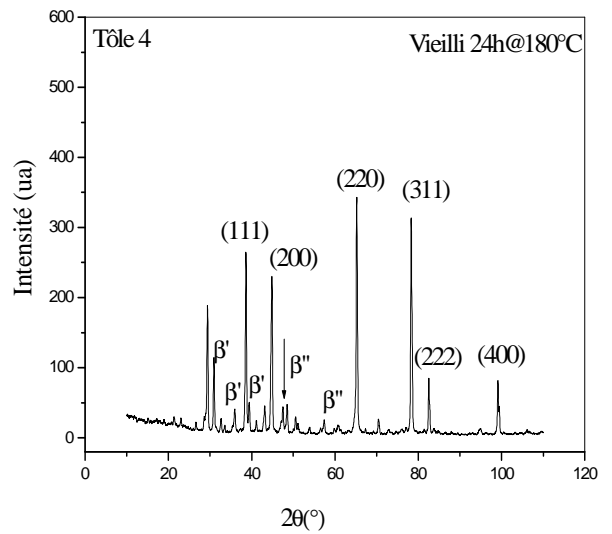
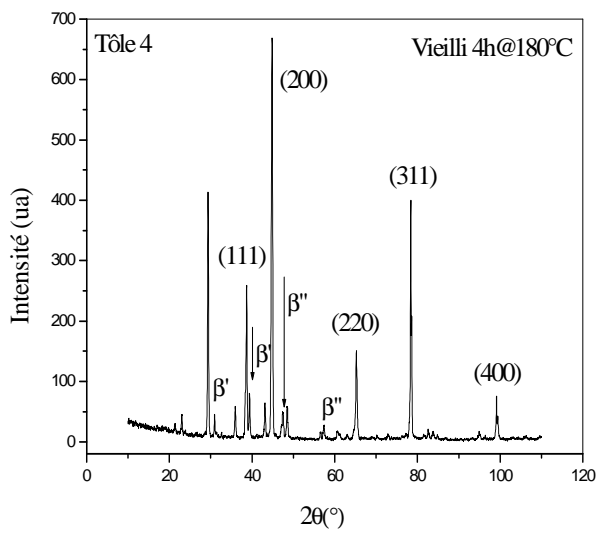
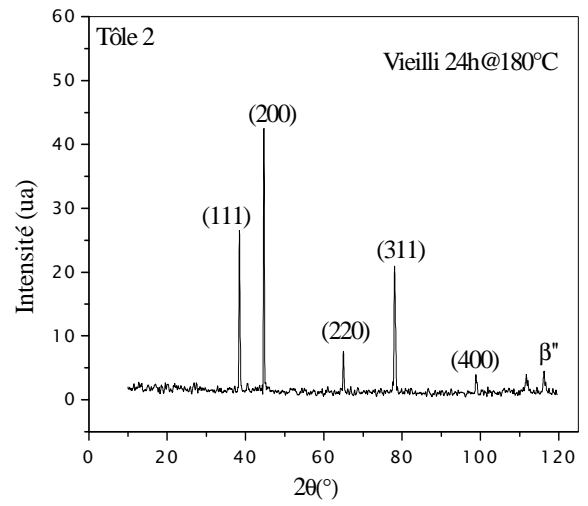
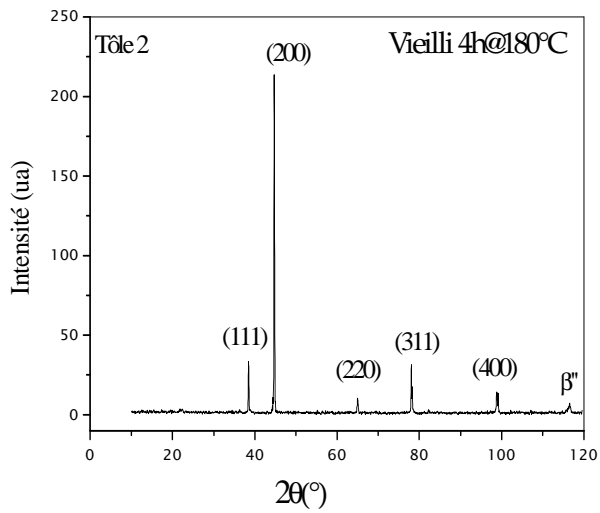
A partir des spectres DRX des alliages étudiés 2, 4, 8 7 et 12 vieillis à 180°C pendant 4 et 24 heures, il est à remarquer que tous les alliages traités montrent des pics caractéristiques ayant de fortes intensités qui sont attribués à la phase  $\alpha$ -aluminium (ICDD 85-1327) [105].

Les pics caractéristiques analysés révèlent la présence des précipités développés lors de la précipitation par vieillissement artificiel qui se résument comme suit :

- $\beta'$ -( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ), (ICDD 29-0048) [105]. Une phase intermédiaire .La structure cristalline de cette phase est cubique avec paramètre de maille  $a = 2,824 \text{ nm}$ .
- $\beta''$ -( $\text{Mg}_5\text{Si}_6$ ) phase intermédiaire, apparaissant en une très faible concentration (ICDD88-1207) [99,101], de structure monoclinique avec :  $a = 1,516 \text{ nm}$ ,  $b = 0,405 \text{ nm}$ ,  $c = 0,674 \text{ nm}$  et  $\gamma = 105.3^\circ$ .

Par ailleurs, on peut également, observer à partir des spectres RX figure V.17, l'enregistrement des variations accrues en intensités des pics dans le cas des alliages 2, 4, 7, 8 et 12 vieillis à 180 °C, respectivement pendant 4h et 24 heures comparativement aux spectres des alliages aux états de réception. D'autre part, il est à noter que les textures révélées aux états de réception n'ont pas subi de modifications remarquables.





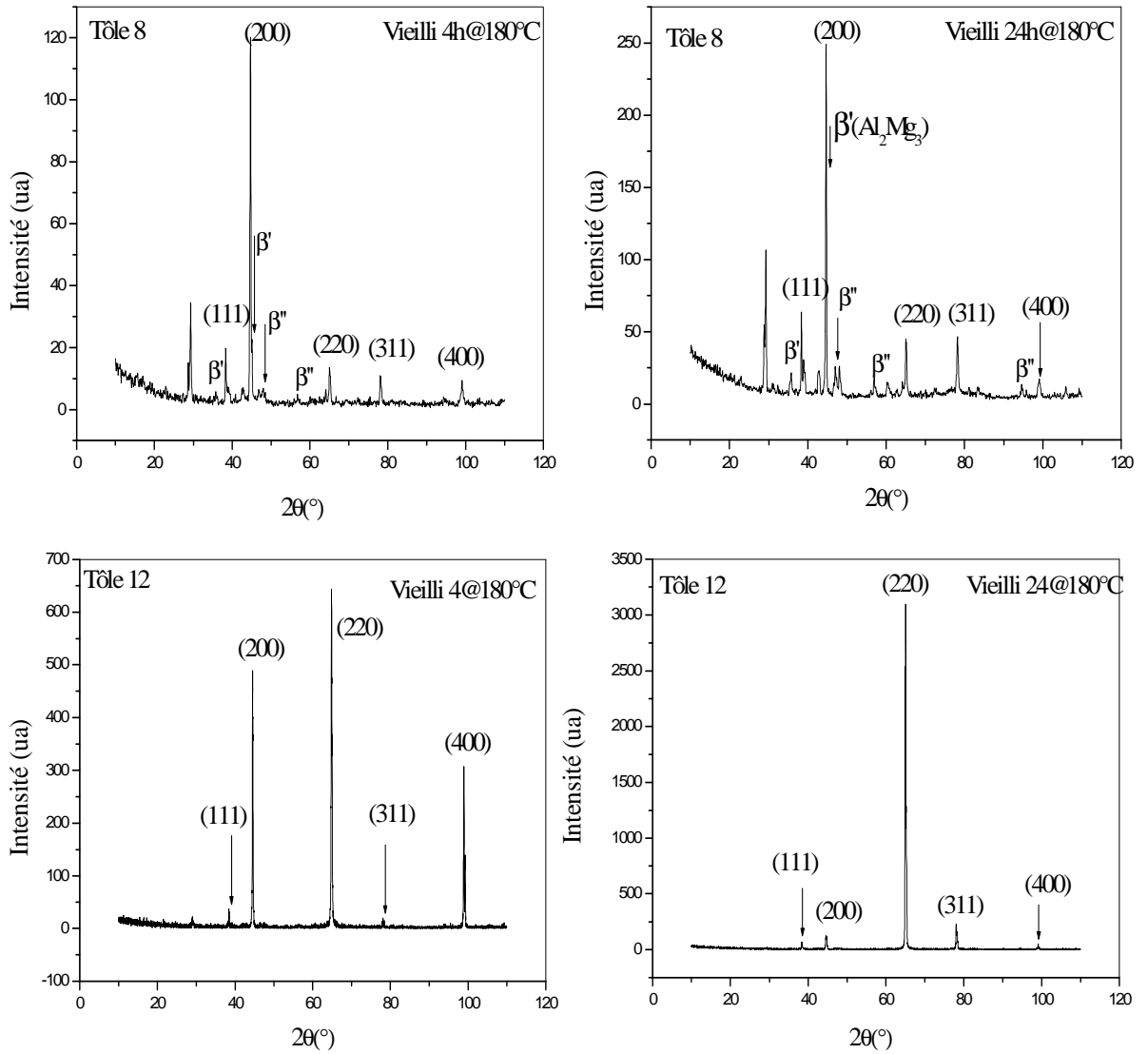


Figure V.17 : Diagrammes de diffraction des RX des échantillons vieillis à la température 180°C pendant 4 et 24 heures

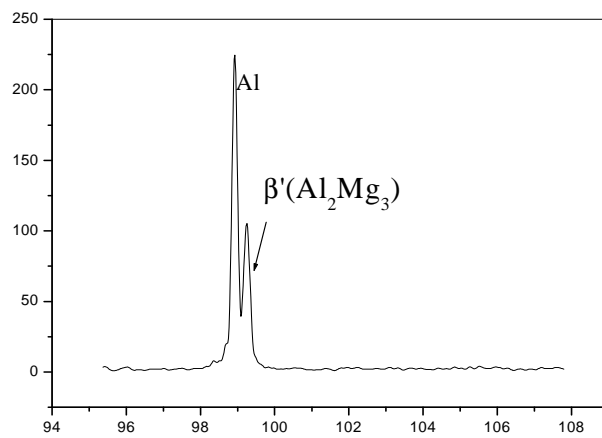


Figure V.18 : Pic attribué à β' se trouvant en chevauchement

### V.4.3 Tôles traitées : pré vieillis et vieillis à 180°C

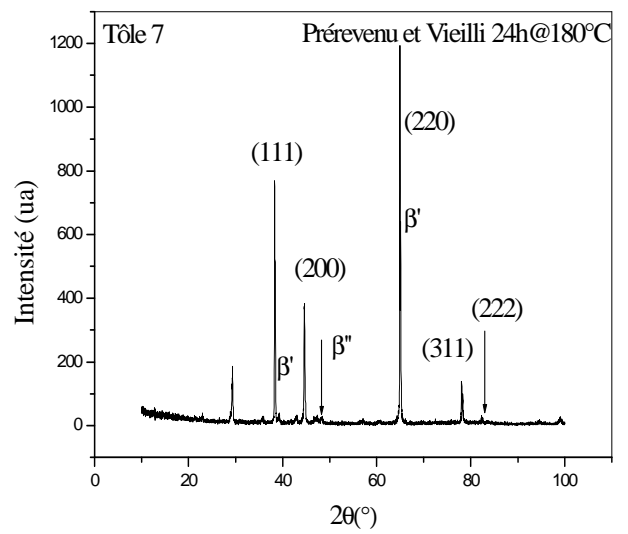
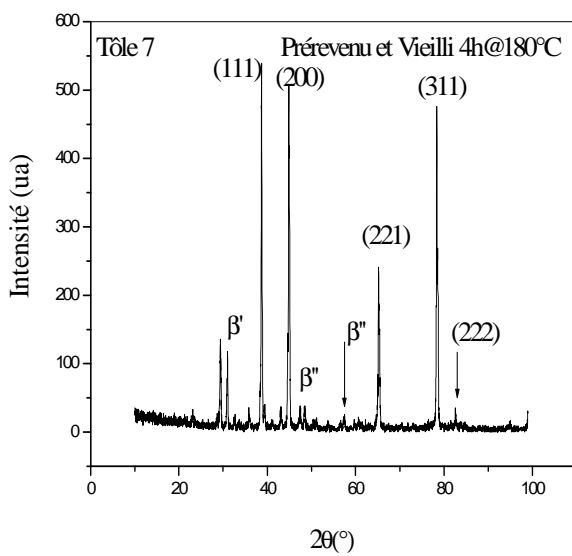
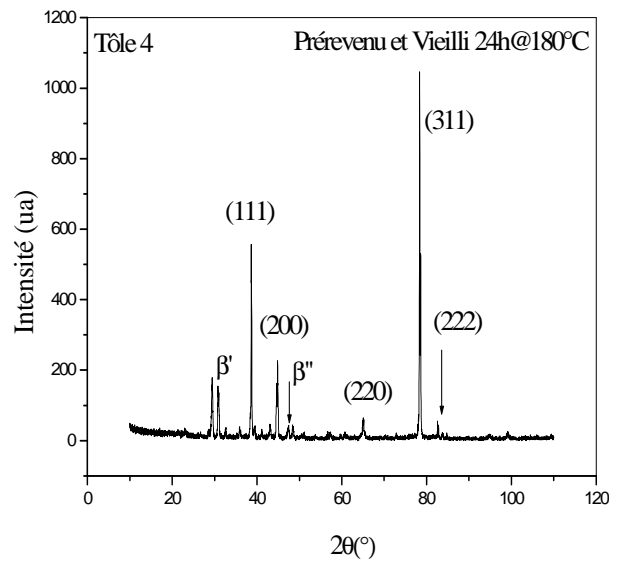
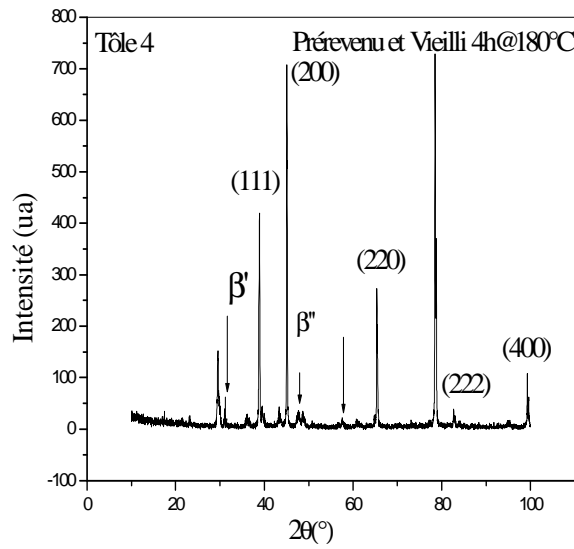
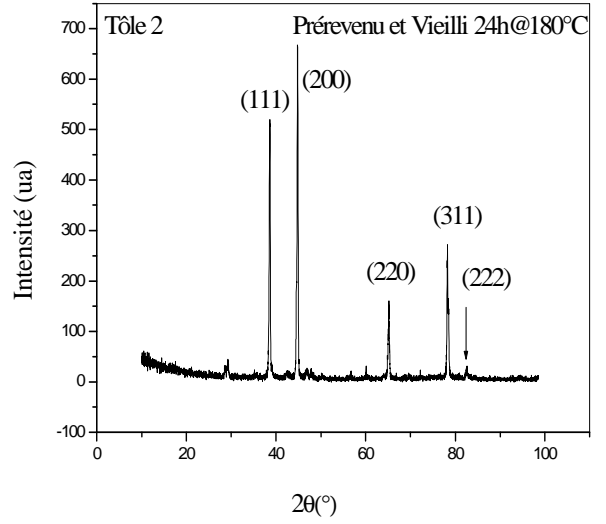
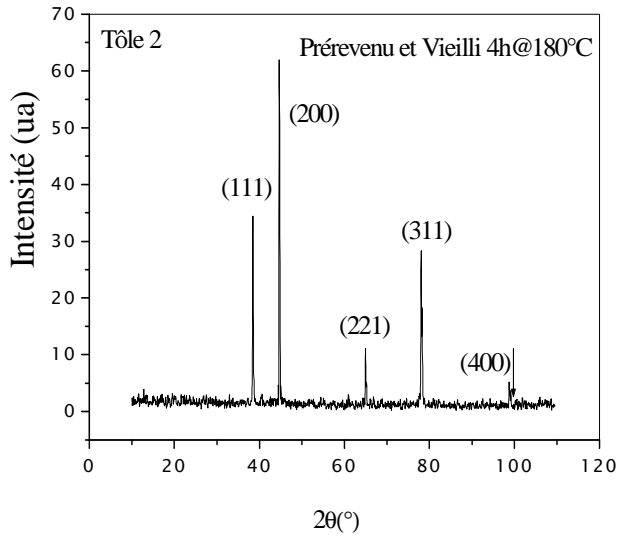
La Figure V.19 représente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les échantillons ayant subits un traitement de pré vieillissement (une heure à 75°C) puis vieillis à 180°C pendant des temps maintien de 4 h et 24 heures.

Les diagrammes enregistrés représentent les spectres des tôles 2, 4, 7, 8 et 12 traités et présentant la meilleure réponse au durcissement après ce traitement de pré vieillissement.

En effet, les spectres obtenus montrent également la présence des pics supplémentaires en chevauchement avec les pics caractéristiques de fortes intensités qui sont affectés à la matrice  $\alpha$ -aluminium.

Les pics analysés et identifiés sont en conséquence attribués aux précipités ( $\beta'$ -Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> et  $\beta''$ -Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>). Les intensités des pics caractéristiques ont subi des augmentations remarquables dans le cas des tôles 4 et 7 traités pendant 4 et 24 heures, comparativement aux deux autres alliages 8 et 12. Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation de la densité en nombre et en volume des précipités durcissants  $\beta'$  et  $\beta''$ . En effet, cette modification est apparemment reliée à la composition des alliages et plus précisément au rapport Mg:Si. Cependant, on peut s'attendre que la concentration de silicium affecte la densité des précipités plutôt que leurs tailles. En d'autres termes, l'augmentation de la concentration de silicium dans les alliages Al-Mg-Si, augmente la densité en nombre des précipités et surtout elle favorise l'augmentation de la densité volumique des précipités  $\beta''$ - (Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>) [105].

Comparativement aux états précédents, les textures observées ont connues certains changements dans le cas des traitements de vieillissement appliqués aux alliages 7 et 12 pendant des temps de maintiens assez prolongés.



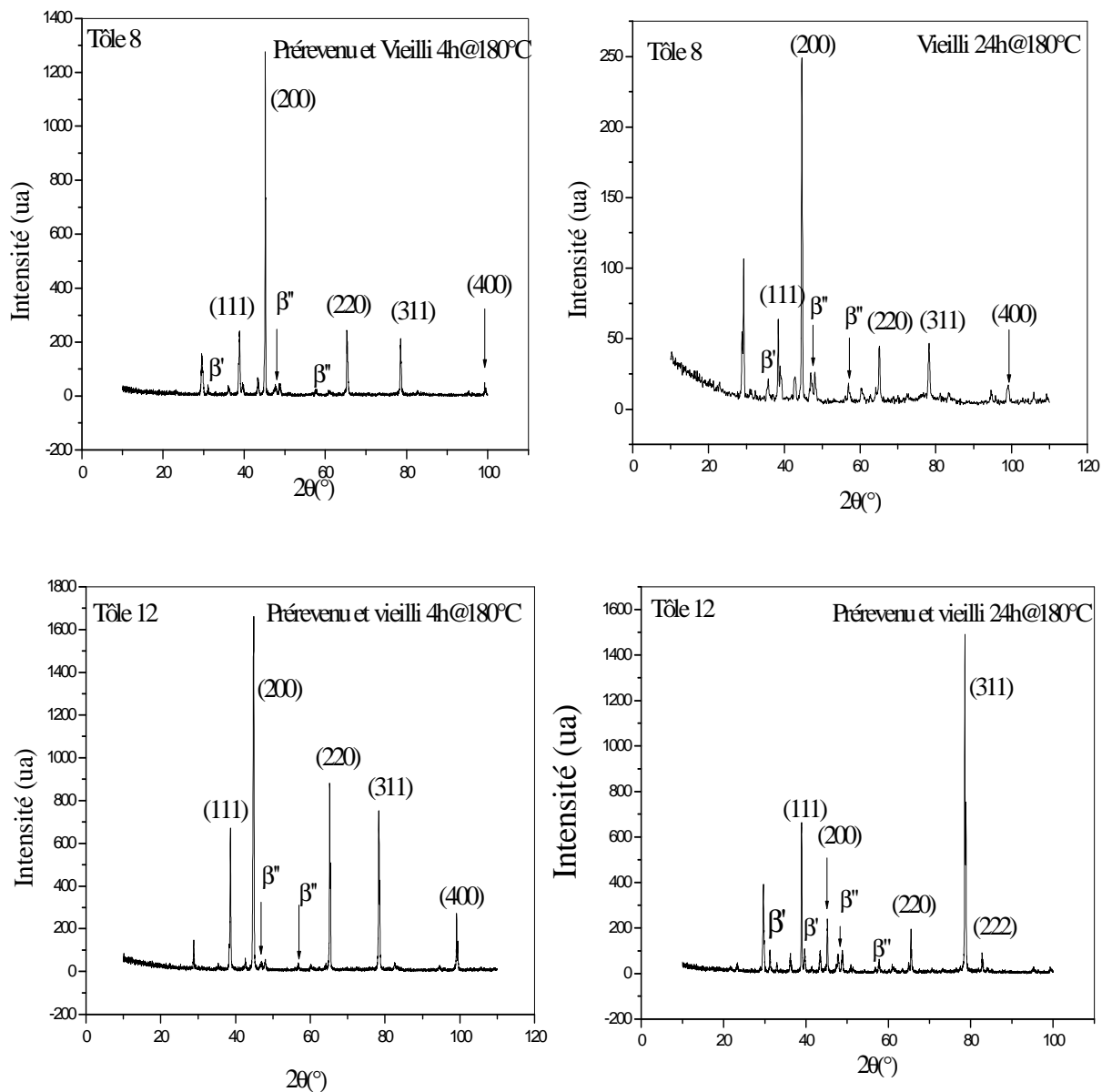


Figure V.19 Diagrammes de diffraction des R X des échantillons prérevenus et vieillis à 180°C pendant 4 et 24 heures

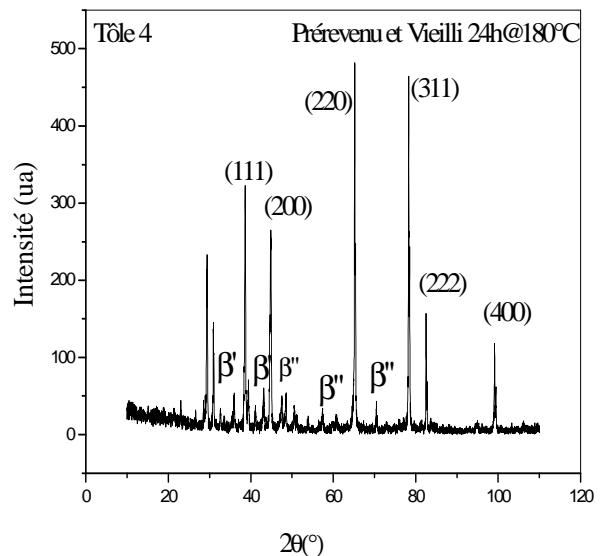
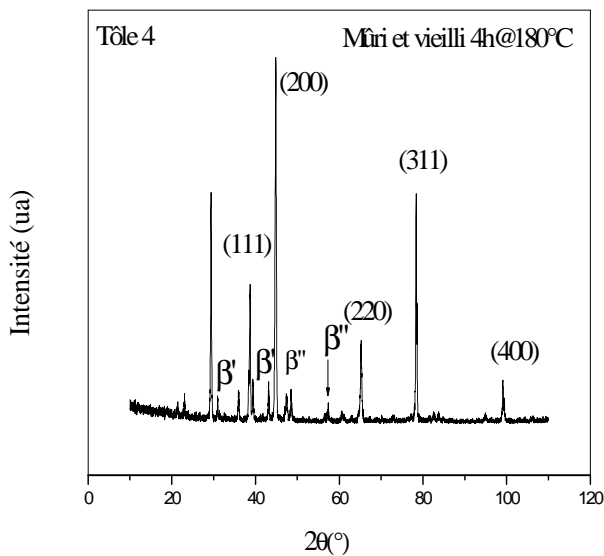
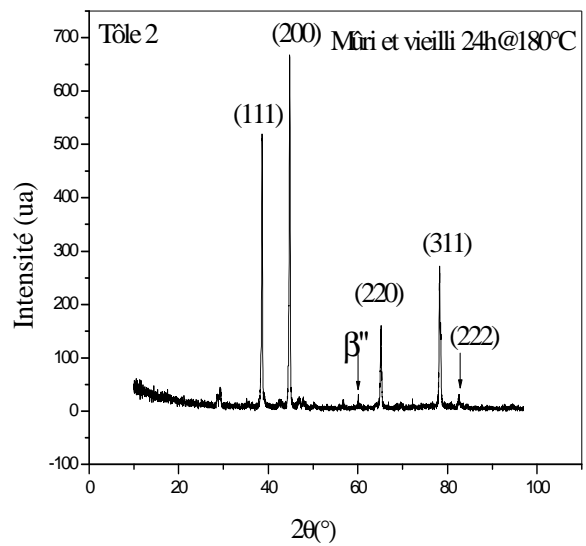
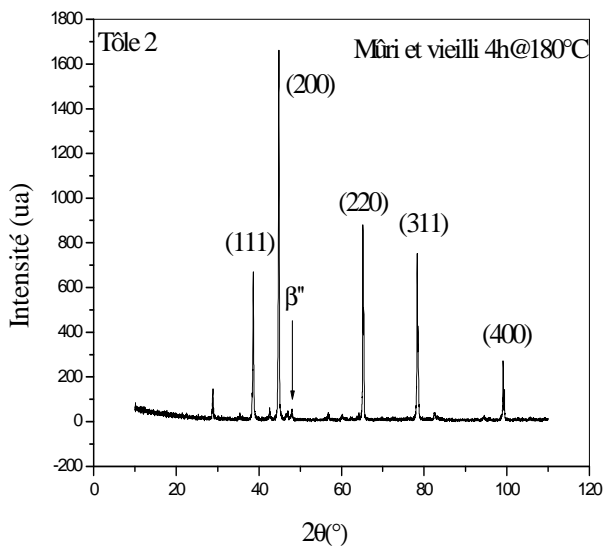
#### V.4.4 Tôles traitées : mûris (1) un mois et vieillis à 180°C

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les échantillons ayant subi des de maintiens, 4 h et 24 heures sont représentés dans la figure V.20.

Les diagrammes enregistrés révèlent toujours la présence des pics caractéristiques de la matrice  $\alpha$ -Aluminium, dédoublés avec des pic supplémentaires représentent les phases des précipités ( $\beta'$ - $\text{Al}_2\text{Mg}_3$  et  $\beta''$ - $(\text{Mg}_5\text{Si}_6)$ ) formées lors du traitement de vieillissement après maturation des différents échantillons.

Cependant, et comparativement aux états précédents, on peut aussi constater des variations accrues en intensités des pics des spectres des échantillons ayant engendré des meilleurs durcissements par précipitation, à l'instar des échantillons étudiés.

Par ailleurs, on peut remarquer clairement que les orientations privilégiées ont subis des changements notables surtout, dans les échantillons traités à 180°C pendant 24 heures.



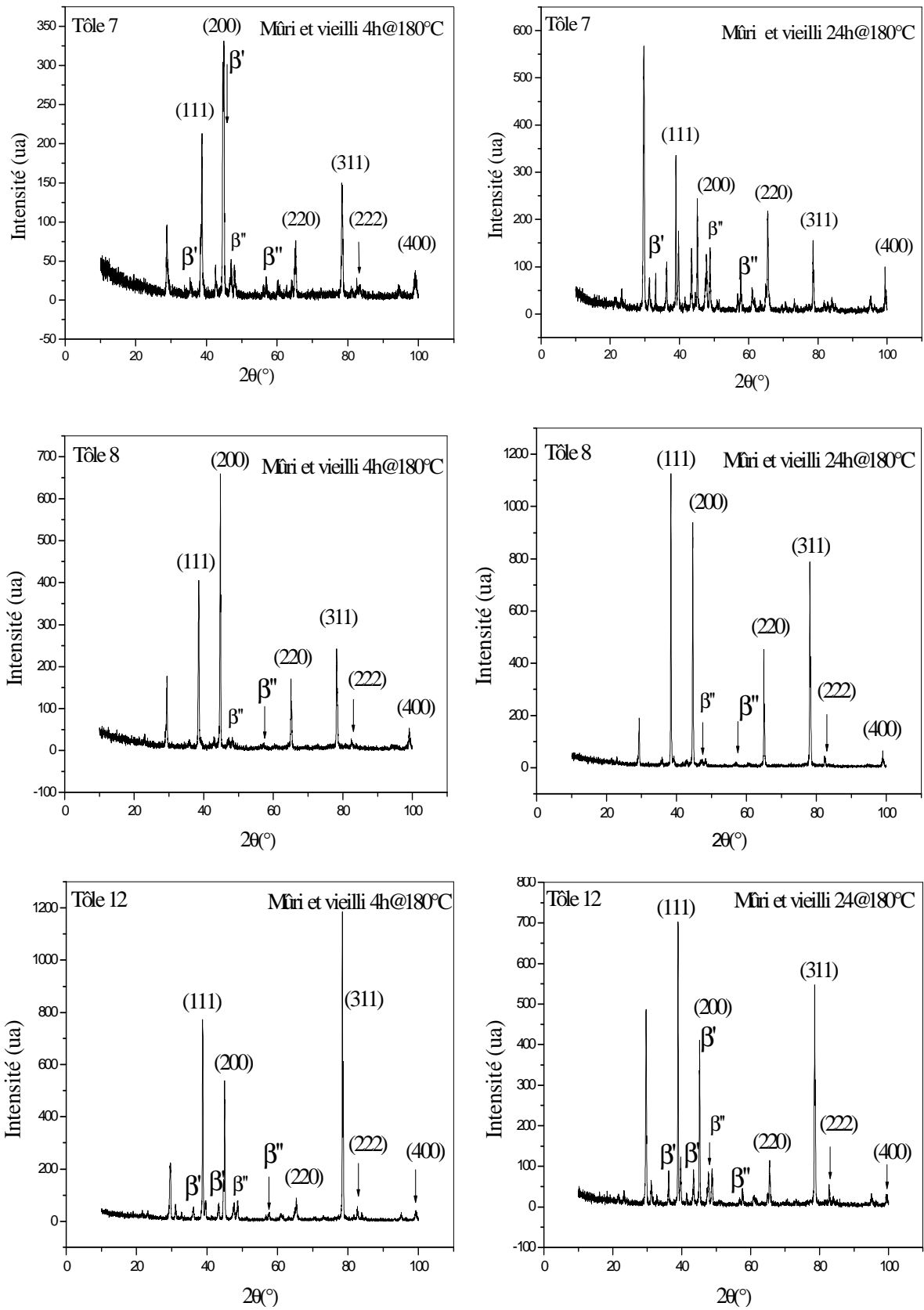


Figure V.20 : Diagrammes de diffraction des RX des échantillons mûris et vieillis à 180°C pendant 4 et 24 heures

## V. 5 ETUDE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE (DSC)

### V.5.1 Etudes des réactions et séquences de précipitation

L'étude des cinétiques des réactions de précipitation a été abordée dans un premier temps par la détermination des différentes séquences de précipitation pouvant avoir lieu dans les tôles étudiées en utilisant la calorimétrie différentielle. L'analyse calorimétrique des échantillons a été effectuée en utilisant un calorimètre-SETARAM, type DSC-92, qui atteint une température à l'utilisation de 550°C. La vitesse de chauffage peut être réglée par incréments de 0.01°C/min à 30°C/min. Les creusets utilisés sont en aluminium et qui n'ont pas servi auparavant. Le calorimètre fonctionne avec un logiciel donnant accès à toutes les fonctions de l'appareil et permettant l'affichage des résultats.

La masse des échantillons a été choisie pour être la plus proche possible de celle de la référence (en aluminium pur). Les échantillons ont à chaque essai été déposés de façon à maximiser la surface de contact entre l'échantillon et le fond de creuset.

Pour chaque échantillon, homogénéisé 01h à 530°C et trempé à l'eau, nous avons tout d'abord procédé à un essai à la vitesse de chauffage de 10°C/min.

Ayant terminé ces essais, nous avons ensuite procédé à une série de quatre essais sur des échantillons homogénéisés et trempés à l'eau, faites à des vitesses de chauffage différentes (05, 10, 15, et 20 °C/min).

Dans la figure V.21 on présente les différents courbes DSC obtenues pour des échantillons en tôles étudiées 2, 7, 4, 8 et 12, homogénéisées 1h à 530°C puis trempées à l'eau.

La courbe correspondante à la tôle 2 montre la présence de deux pics apparents exothermiques et trois pics endothermiques. Les pics exothermiques sont situés respectivement, dans l'intervalle de température : 180 - 316°C pour le pic A et 320- 375°C pour le pic B. Selon les séquences de précipitation communément admises pour les alliages Al-Mg-Si, le pic A, peut être attribué à la formation des deux phases intermédiaires  $\beta''$  et  $\beta'$  [100]. La phase  $\beta''$  s'est formée aux dépens des zones GP et/ou clusters de Mg et Si. Eventuellement, ce pic s'est produit suite aux interactions des deux réactions. Ceci est en bon accord avec des travaux précédents [104,105] qui ont montré que lorsque le rapport atomique de Mg :Si est supérieur à  $\sim 1.25$ , les deux pics exothermiques des précipités  $\beta''$  et  $\beta'$  accusent un grand chevauchement et il serait donc difficile de les distinguer. La distinction entre les deux pics devient plus évidente avec l'augmentation de la teneur en silicium.



Le pic B, est par conséquent, ne peut être attribué qu'à la formation de la phase stable  $\beta$ , résultante de la réaction de décomposition de la solution solide sursaturée et les particules de Si, du fait que notre alliage contient un excès de silicium.

Les pics endothermiques apparaissant aux températures: 110°C (pic a), 391°C (pic b) et 453°C (pic c). Le pic (a) correspond à la dissolution des zones GP. Le pic (b) est attribué à la dissolution des deux phases métastables  $\beta''$  et  $\beta'$ . Tandis que le pic (c) correspond à la dissolution de la phase d'équilibre  $\beta$  ainsi que les particules de Si.

Le thermogramme DSC enregistré pour la tôle 4, révèle en plus des deux pics exothermiques B et C, un autre pic A moins clair situant dans l'intervalle de 90 à 120°C et qui peut être lié à la nucléation des zones GP. Les pics symétriques B et C, limités respectivement dans les domaines de températures suivants 310 à 370 °C et 390 à 440 °C, correspondent certainement à la formation des phases intermédiaires ( $\beta''$  et  $\beta'$ ) et la phase d'équilibre  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si. Par ailleurs, on peut remarquer l'apparition systématique des pics endothermiques, à savoir, le pic a, légèrement clair, situant entre 120 à 180°C qui marque la dissolution des zones GP formées lors des premières étapes de la précipitation. Le pic b, situant entre 370 et 410 °C, indiquant la dissolution des phases intermédiaires ( $\beta''$  et  $\beta'$ ). Le pic endothermique c, est par conséquent peut être attribué à la précipitation des particules du silicium.

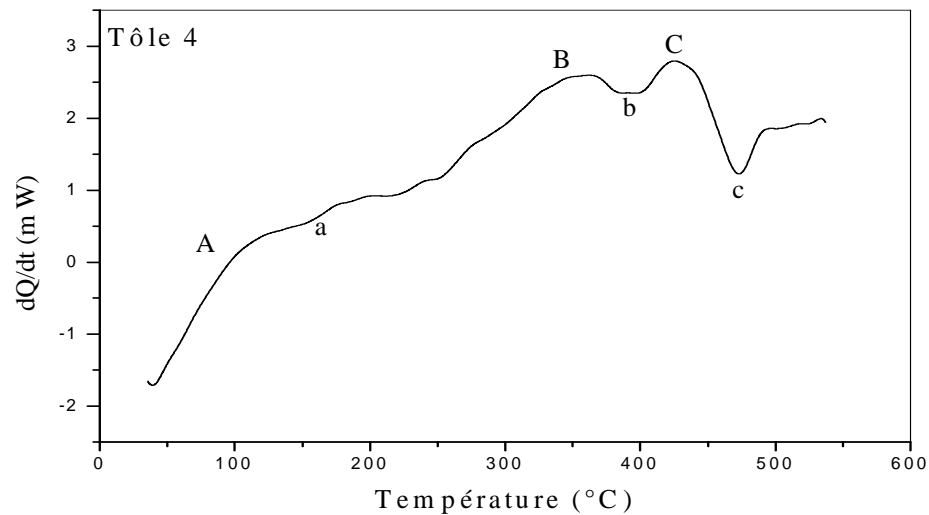
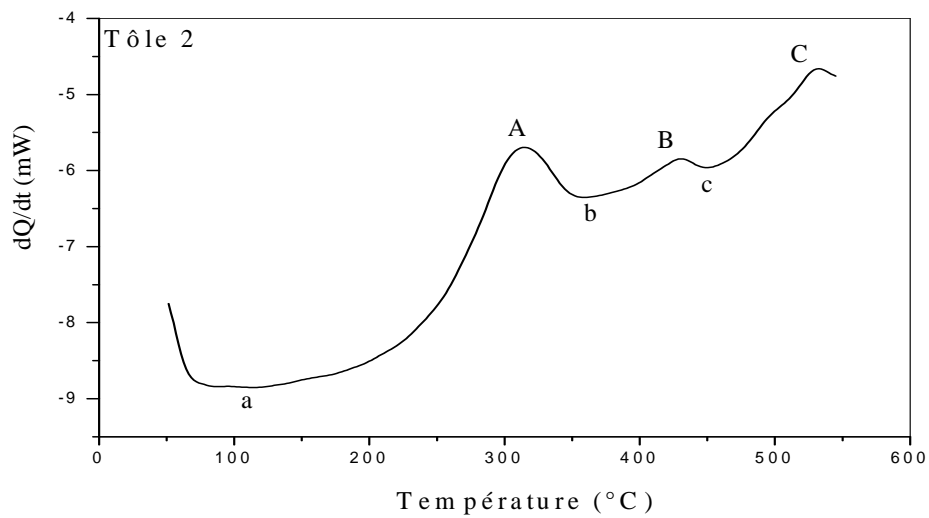
Concernant la courbe DSC de la tôle 7, en effet, cette dernière révèle distinctement la formation des deux phases intermédiaires ( $\beta''$  et  $\beta'$ ) étant marquées par le pic exothermique intense B, s'étalant entre 280 à 310 °C, le pic exothermique A, manifestant lors des premières étapes de la décomposition de la solution solide sursaturée, à l'intervalle de température de 50 à 110°C indique la nucléation des phases précurseurs et les zones GP, ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par les auteurs [9, 106]. le pic a, légèrement clair et le pic b, situant entre 350 à 400 °C sont par conséquent attribués respectivement à la dissolution des phases précurseurs et aux phases intermédiaires.

La courbe DSC obtenue pour la tôle 8, montre également la présence des pics exothermiques clairs A, B et C suivis respectivement par des pics endothermiques moins intenses a, b et c.

Les pic A, se présentant plus clair et se plaçant entre 50 et 100°C montre clairement la nucléation rapide des phases précurseurs tel que les clusters ou zones GP dans cet alliage, le deuxième pic exothermique B, peu intense, dans l'intervalle de 160 à 220 °C marque la formation de la phase intermédiaire  $\beta''$  séparément de la phase successeur  $\beta'$ .

L'apparition du large pic C dans l'intervalle de 340 à 450°C peut être lié à la précipitation de la phase stable  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si. Cependant, il y a lieu de constater les deux pics endothermiques a, et b situant respectivement dans les domaines de températures, 100 à 180 °C et 220 à 280°C marquent la dissolution des phases précurseurs et de la phase intermédiaire  $\beta''$ .

Par ailleurs, la courbe DSC enregistrée pour la tôle 12, révèle des pics exothermiques et endothermiques quasiment similaires à ceux obtenus pour l'alliage 8. Néanmoins, on peut remarquer la présence d'un léger décalage des pics vers les températures supérieures.



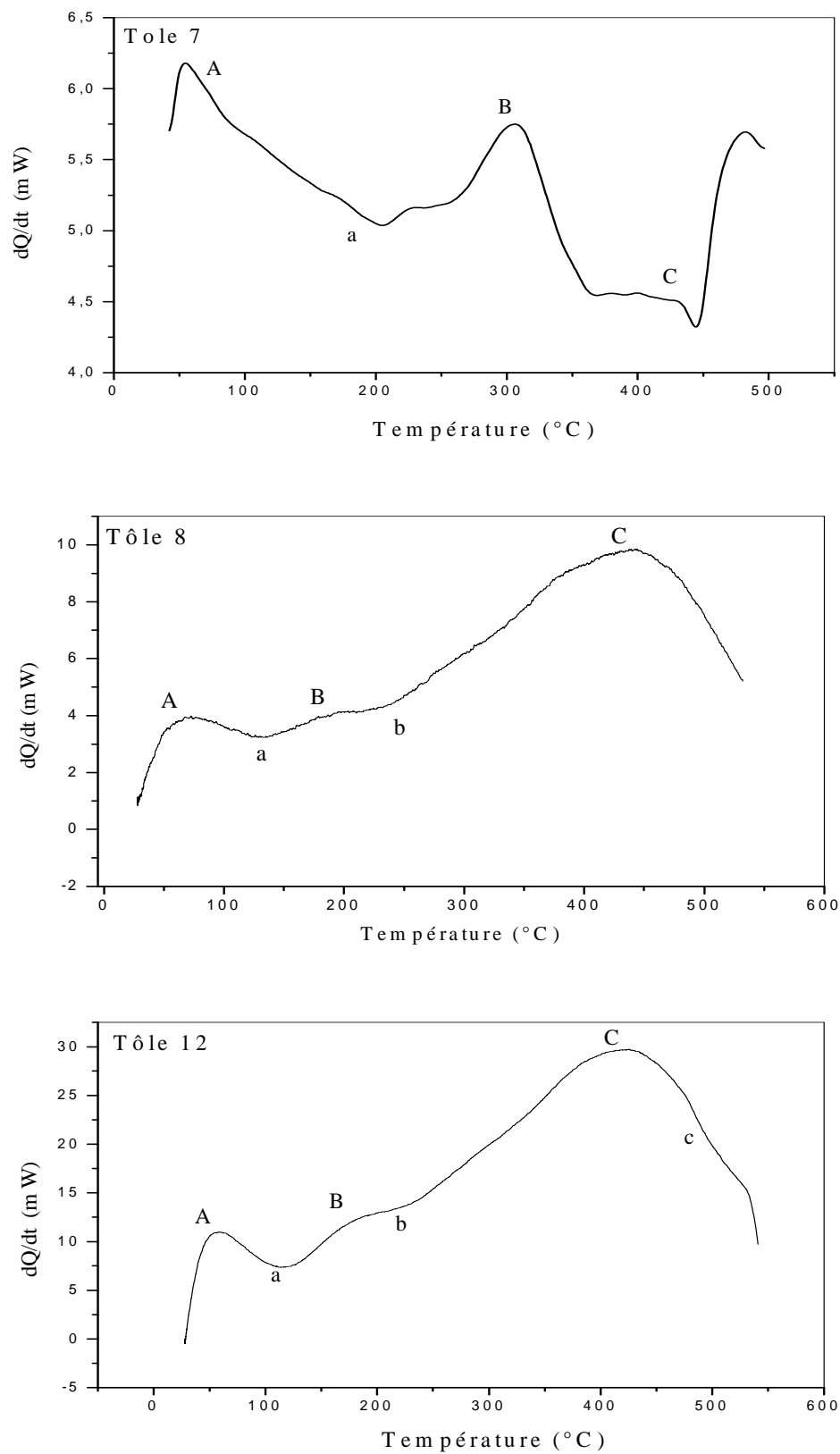


Figure V.21 Thermogrammes de DSC obtenus à la vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (Tôles 2, 4, 7, 8 et 12 homogénéisées 1h à  $530^{\circ}\text{C}$  et trempées à l'eau)

## V.5.2 CINÉTIQUES DES REACTIONS DE PRÉCIPITATION

L'étude de la cinétique de la précipitation continue dans des conditions non isothermes est basée sur l'équation de (JMA) Johnsen-Mehl-Avrami [35, 36, 37, 38].

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

Avec :

$y$  : fraction transformée,

$t$  : temps de maintien isotherme (en secondes),

$k$  : constante de vitesse dépendant essentiellement de la température,

$n$  : coefficient de JMA.

Dans le cas des transformations pour lesquelles un seul mécanisme gouverne la transformation, les paramètres  $n$  et  $k$  peuvent être significatifs des mécanismes de croissance ou de germination et croissance. La cinétique de réaction (précipitation et dissolution des phases) est toujours reliée aux concepts des énergies d'activation et de l'ordre de réaction. En effet il existe un grand nombre de méthodes de calcul d'énergie d'activation. Des différentes méthodes ont été appliquées telles que la méthode de Kissinger [110], la méthode d'Ozawa [111] et la méthode de Boswell [112] pour évaluer les énergies d'activation efficaces pour la précipitation la dissolution dans des conditions anisothermes. En mesurant un paramètre physique approprié pendant une transformation de phase, il est possible de tracer l'évolution de cette transformation de phase en fonction du programme température temps auquel le matériau est soumis. Le degré de transformation  $f$  ( $0 \leq f \leq 1$ ) peut être calculé à partir de telles données. L'historique du matériau du point de vue thermique détermine le degré de transformation. La fraction transformée ne dépend pas du temps ou de température d'une manière directe, d'où une variable  $\alpha$  est présentée qui détermine entièrement le degré de transformation, et dépend de l'histoire thermique.

### V.5.2.1 DETERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION

L'analyse d'une réaction thermiquement activée est habituellement commencée par la détermination de l'énergie d'activation  $E$ . Une fois  $E$  est déterminée, la combinaison de la valeur  $E$  et une courbe simple de transformation fournit essentiellement la solution pour la détermination du triplet cinétique ( $E, k_0, f(\alpha)$ ) et détermine ainsi la cinétique de la réaction. De là, il sera clair que la détermination de l'énergie d'activation soit l'étape cruciale dans l'analyse. Par conséquent, l'objectif de la détermination de l'énergie d'activation n'est pas seulement la première étape pour déterminer les paramètres cinétiques, mais il mène aussi à un meilleur

arrangement des mécanismes de la réaction thermiquement activée. Pour des expériences avec des vitesses de chauffage linéaire, les énergies d'activation des réactions peuvent être dérivées d'un ensemble d'expériences exécutées à différentes vitesses de chauffage.

### V.5.2.2 METHODES UTILISEES

Parmi les méthodes utilisées pour la détermination de l'énergie d'activation des différentes réactions, on a utilisé les méthodes suivantes : Méthode de Kissinger (2), méthode d'Ozawa (3) et la méthode de Boswell (4). Ces méthodes donnent l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic exothermique  $T_p$ , en fonction de la vitesse de chauffage  $V$ .

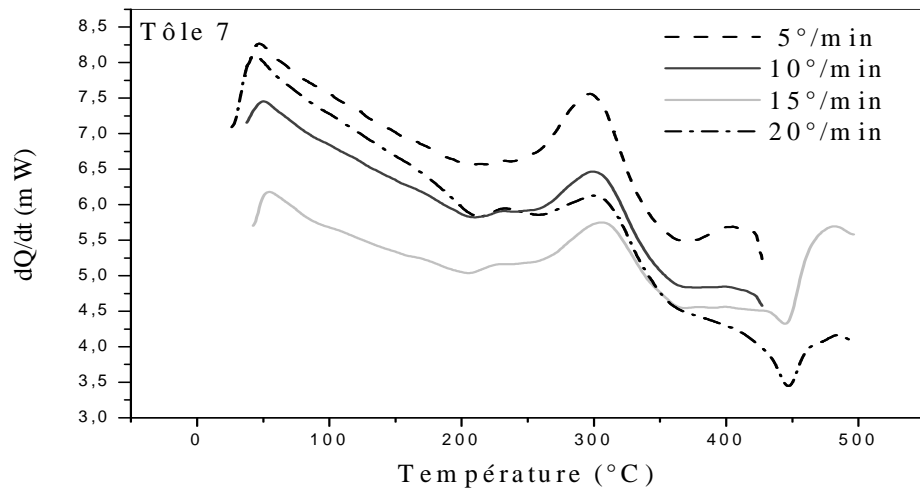
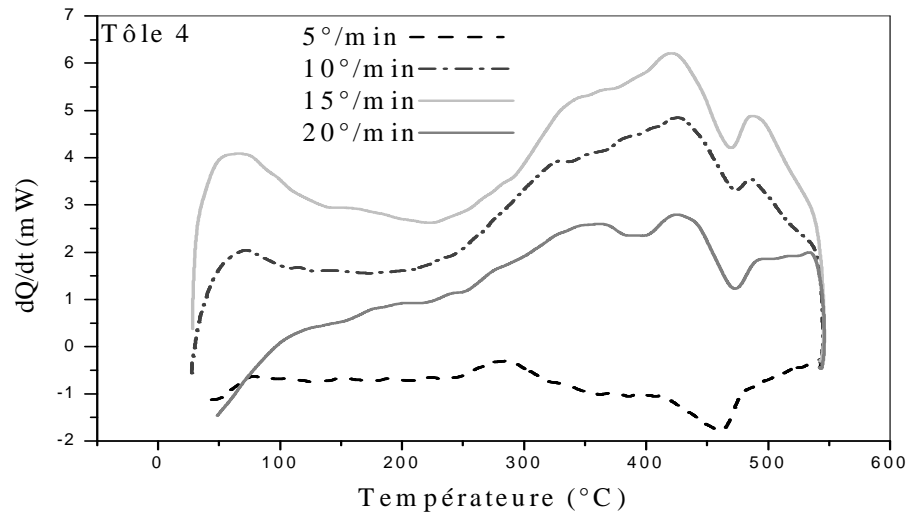
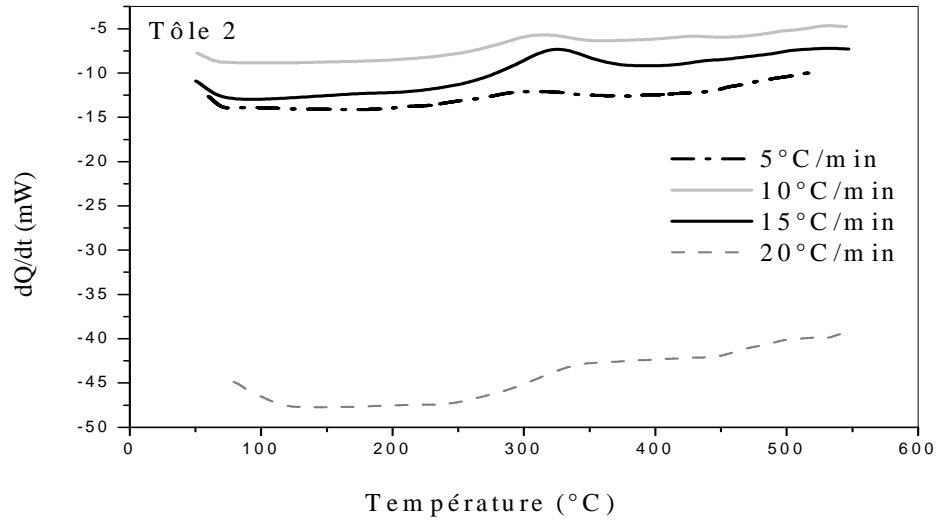
$$Y = \ln \left( \frac{V}{T_p^2} \right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C_1 \dots \dots \dots (2)$$

$$Y = \ln (V) = -\frac{E_a}{RT_p} + C_3 \dots \dots \dots (3)$$

$$Y = \ln \left( \frac{V}{T_p} \right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C_2 \dots \dots \dots (4)$$

D'où l'indice (p) indique la position du pic considéré, R constante des gaz parfaits (8.314 J/mole. K),  $E_a$  est l'énergie d'activation et  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont des constantes.

La représentation de Y en fonction  $\frac{1}{T_p}$ , en échelle semi-logarithmique, nécessite la connaissance de température de pic en question ( $T_p$ ) correspondante à chaque vitesse de chauffage, pour laquelle la transformation (précipitation ou dissolution) est maximale, dont le coefficient  $\frac{E_a}{R}$  représente la pente de la droite ainsi obtenue. Pour cela, nous avons entrepris la réalisation d'une étude cinétique, par le calcul des énergies d'activation par la méthode de Kissinger, Ozawa et Boswell, [112-114]. Nous avons procédé à une série de quatre mesures, effectuées à différentes vitesses de chauffage : 5, 10, 15 et 20°C/min. Les thermogrammes de DSC obtenus pour des différentes tôles étudiées 2, 4, 7, 8 et 12 sont ainsi représentés dans la figure V.22. La superposition des différents thermogrammes montre que les pics se décalent en général vers les hautes températures et le bruit de fond diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.



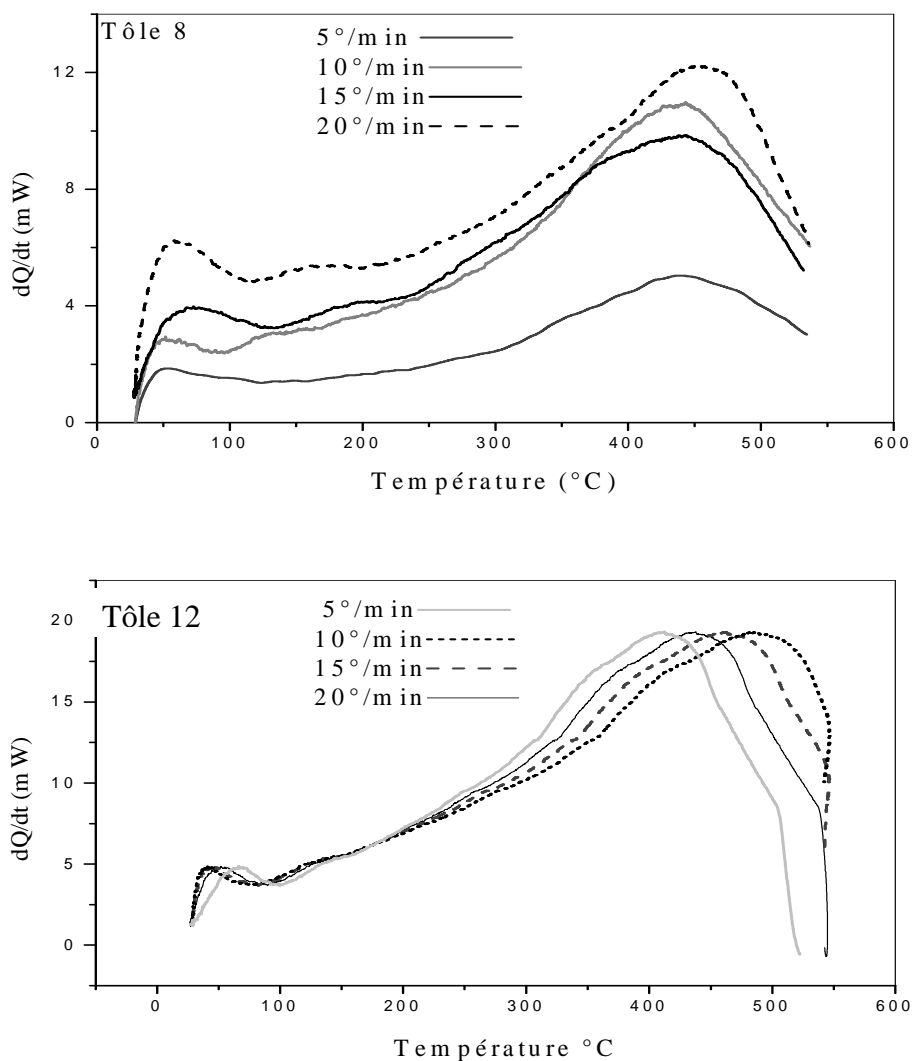


Figure V.22. Thermogrammes de DSC des tôles 2, 4, 7,8 et 12 obtenus aux vitesses de chauffage (5, 10, 15 et 20  $^{\circ}/\text{min}$ )

Pour illustrer l'utilisation des méthodes de détermination de l'énergie d'activation par les trois méthodes à savoir Kissinger, Ozawa et Boswell et ce afin de comparer davantage les valeurs obtenues et apporter plus de précision. Dans les trois méthodes, on commence tout d'abord par le choix et la correction du pic apparent correspondant à la formation où celui de la dissolution de la phase étudiée. Cependant, après isolation du pic de la courbe DSC, et avoir minimiser les problèmes liés à l'établissement visuel de la ligne de base, on procède au lissage du pic, en effet, il y a lieu de remarquer que le lissage est plus accentué pour les courbes obtenues à des faibles vitesses de chauffage, et la situation s'améliore au fur et à mesure que la vitesse du chauffage croît. Le mauvais choix des extrémités du pic pourrait affecter la position de ce dernier.

Comme chaque pic correspond à une réaction, qui peut être décrite par l'équation de JMA (1). Les énergies d'activation sont alors déterminées à partir des droites obtenues lors de la représentation semi logarithmique des relations précédentes respectivement, Kissinger (2), Ozawa (3) et Boswell (4). Ces représentations graphiques nécessitent la connaissance des températures du pic ( $T_p$ ) pour la même réaction des courbes de DSC obtenue par différentes vitesses de chauffage.

Les figures V.23 au V.45 représentent respectivement les évolutions de :

$\text{Ln} \left( \frac{V}{T_p^2} \right)$  en fonction de  $\frac{1}{T_p}$ ,  $\text{Ln}(V)$  en fonction de  $\frac{1}{T_p}$ , et  $\text{Ln} \left( \frac{V}{T_p} \right)$  en fonction de  $\frac{1}{T_p}$  pour

les différents échantillons homogénéisés 1 heure à 530°C et trempés à l'eau. En effet, les figures V.23 au V.45 représentent la formation et la dissolution des zones GP et les phases  $\beta''$ ,  $\beta$  dans les tôles 2, 4, 7, 8 et 12. Les courbes ainsi obtenues sont des droites qui donnent directement les énergies d'activation de formation et de dissolution de ces dernières phases. Les énergies d'activation relatives notamment à la nucléation des zones GP, de la formation de la phase  $\beta''$  se trouve pratiquement en chevauchement avec  $\beta'$  dans toutes les tôles étudiées et de la phase d'équilibre  $\beta$  sont ainsi déterminées par les trois méthodes décrites précédemment. Les valeurs sont récapitulées dans le tableau V.3. Egalement, les valeurs des énergies de dissolution des zones GP et la phase  $\beta''$  sont calculées par ces trois méthodes, contrairement à la phase d'équilibre  $\beta$  qui en général ne présente pas de pic apparent lié à sa dissolution. Les valeurs obtenues sont portées au tableau V.4.



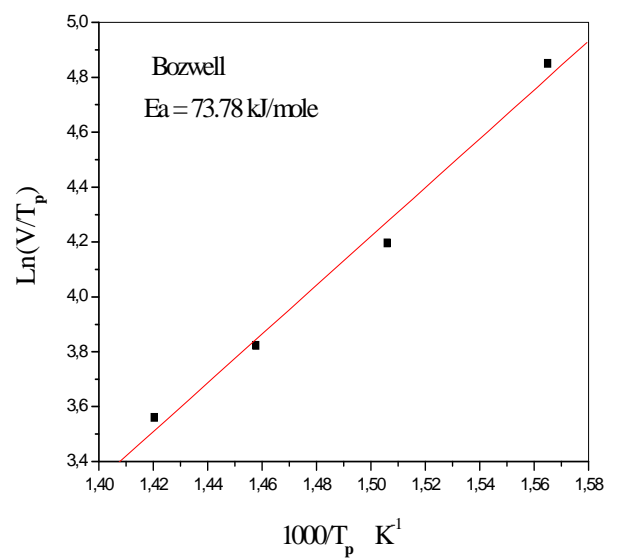
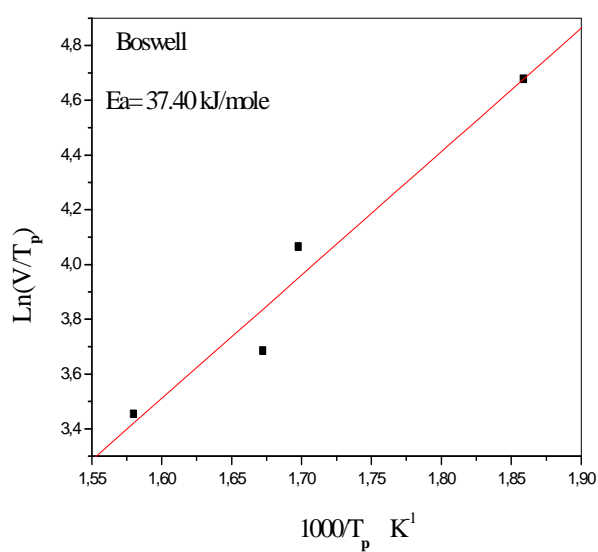
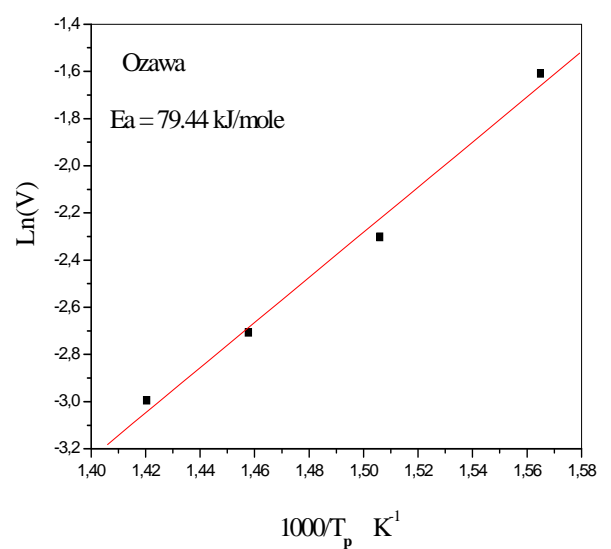
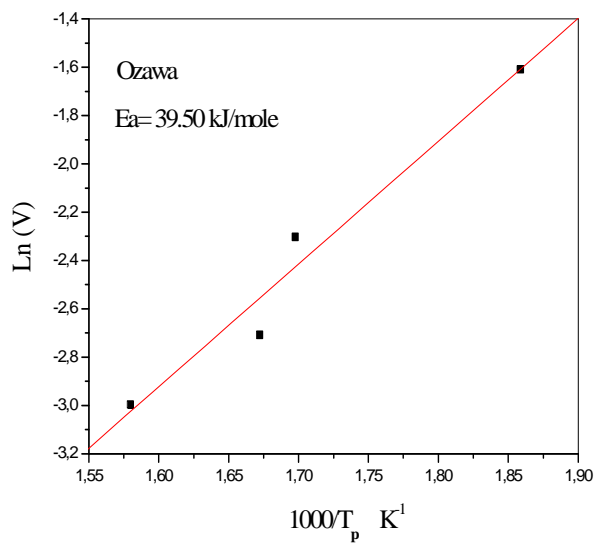
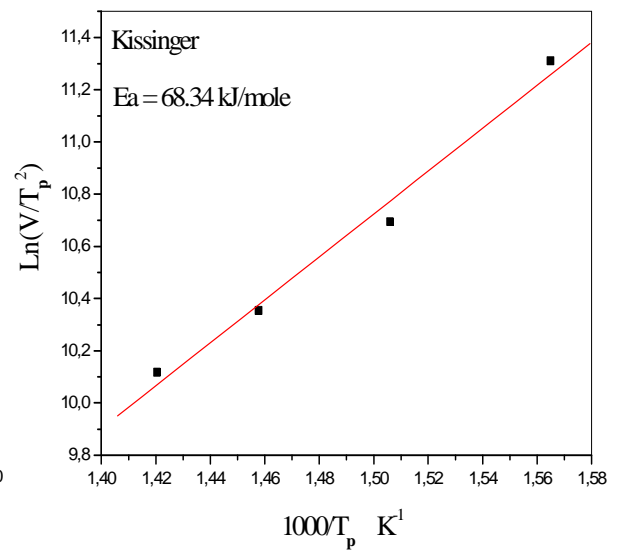
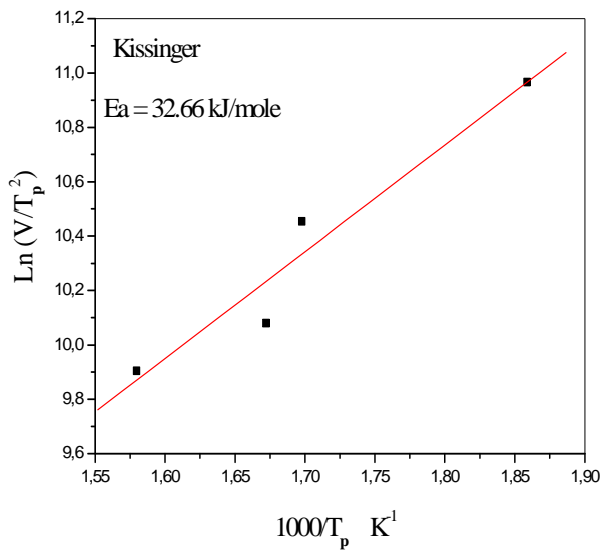


Figure V.23 : Energie de formation de la phase  $\beta''$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 2

Figure V.24 : Energie de dissolution de la phase  $\beta''$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 2

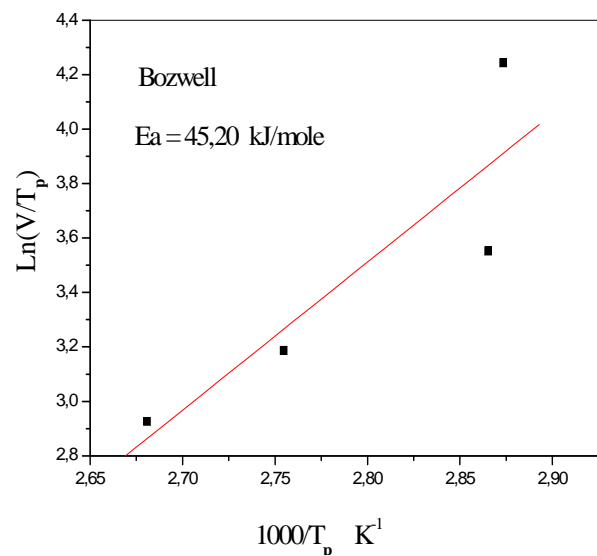
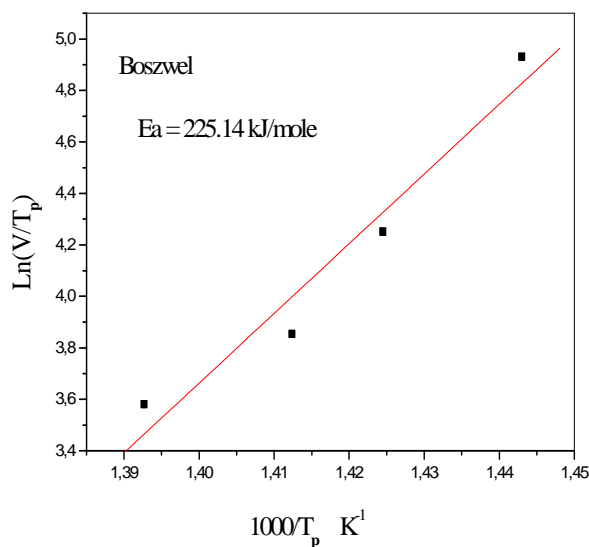
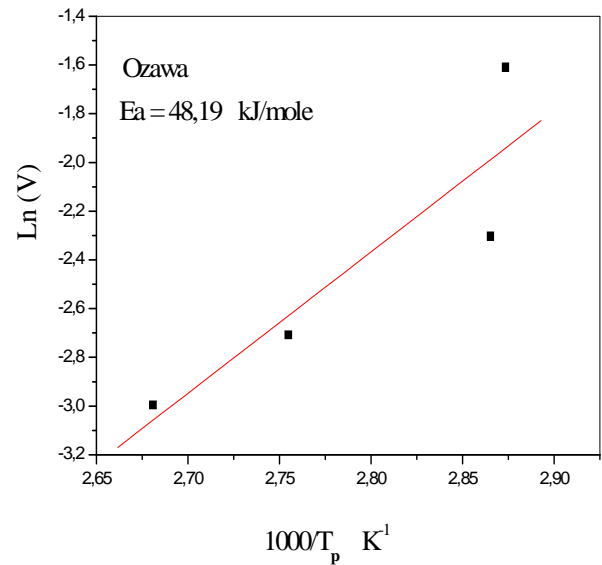
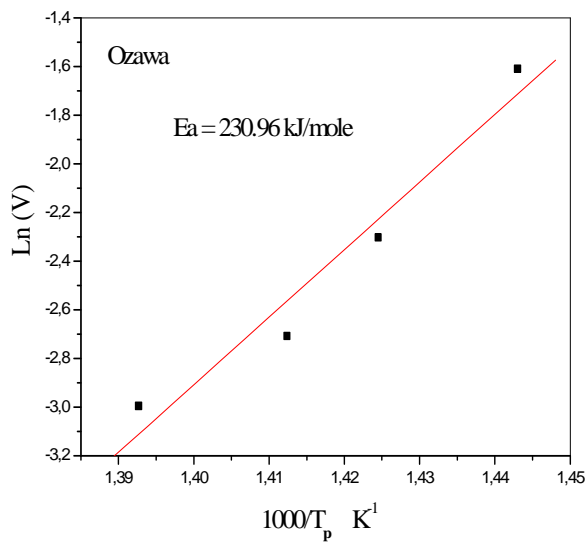
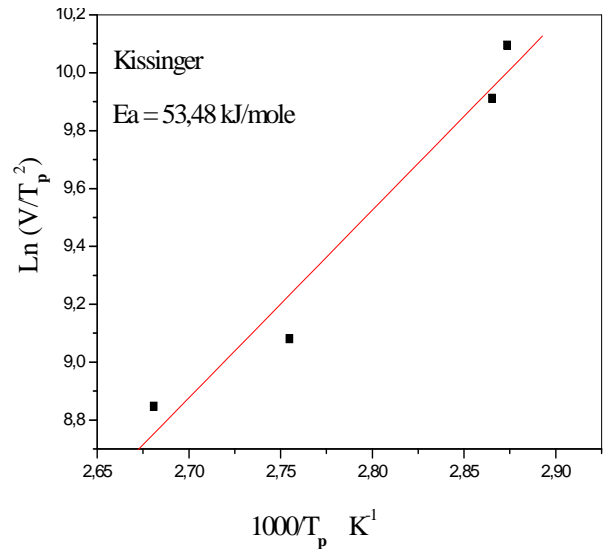
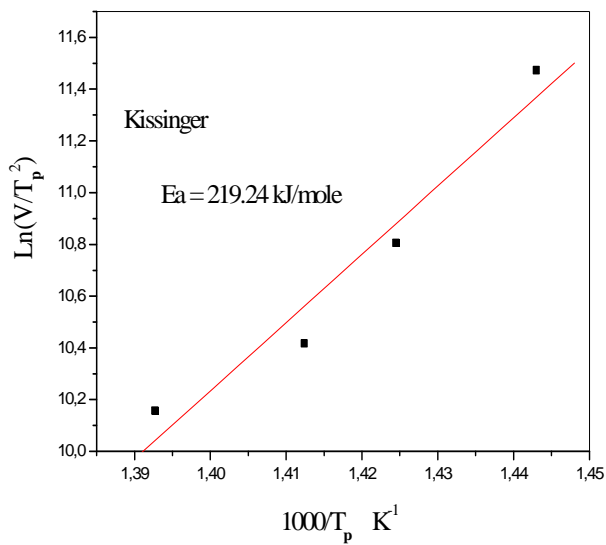


Figure V.25 : Energies de formation de la phase  $\beta$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 2

Figure V.26 : Energie de formation des zones GP obtenue par les trois méthodes dans la tôle 4

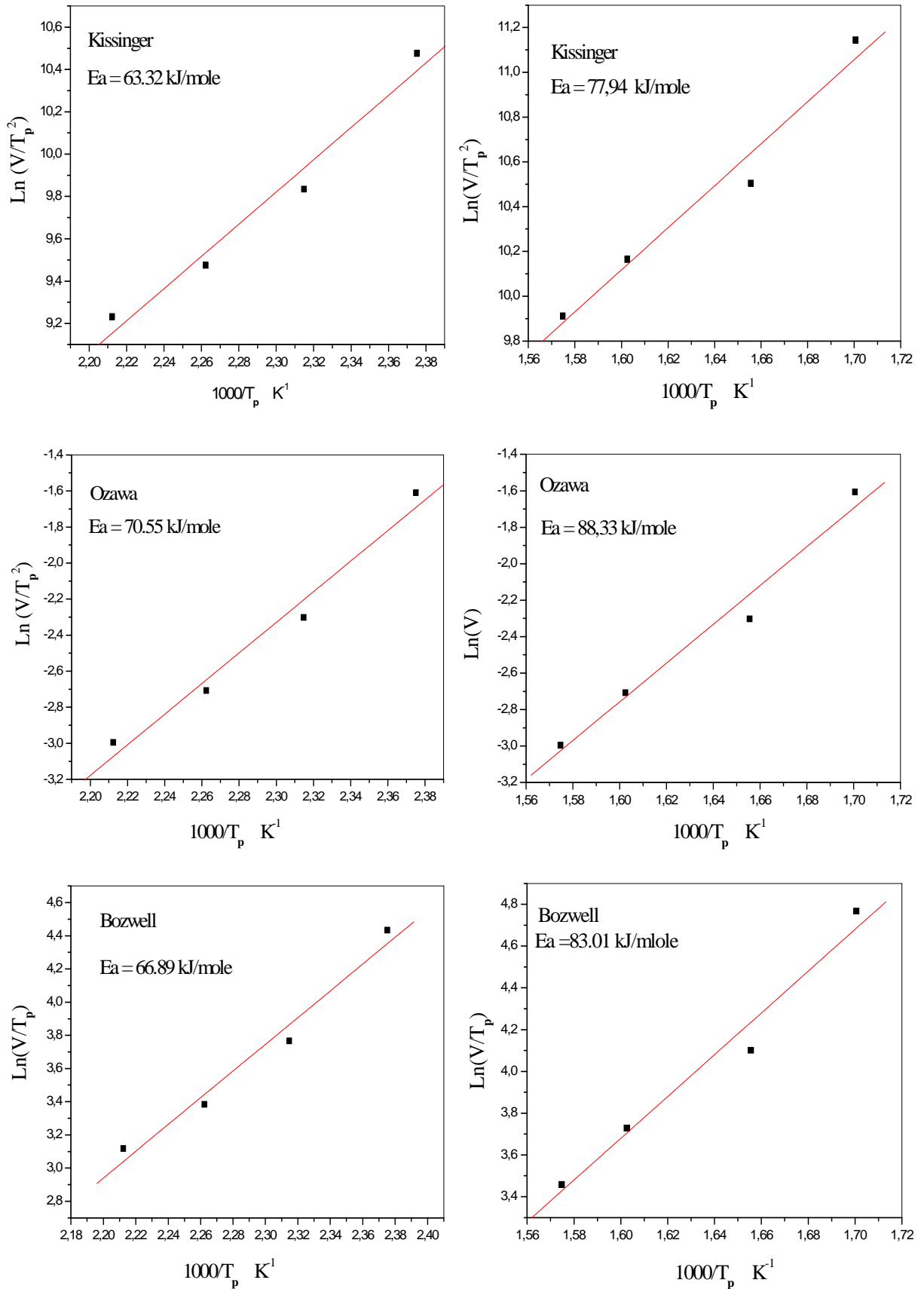


Figure V.27. Energie de dissolution des zones G.P. obtenue par les trois méthodes dans la tôle 4

Figure V.28. Energie de formation la phase  $\beta''$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 4

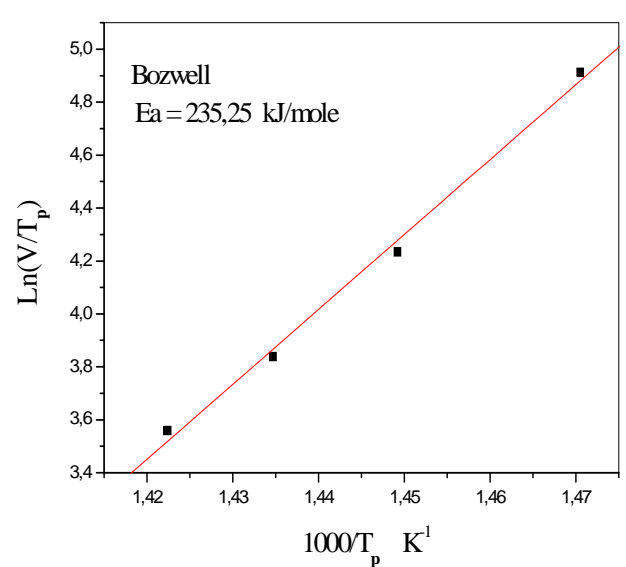
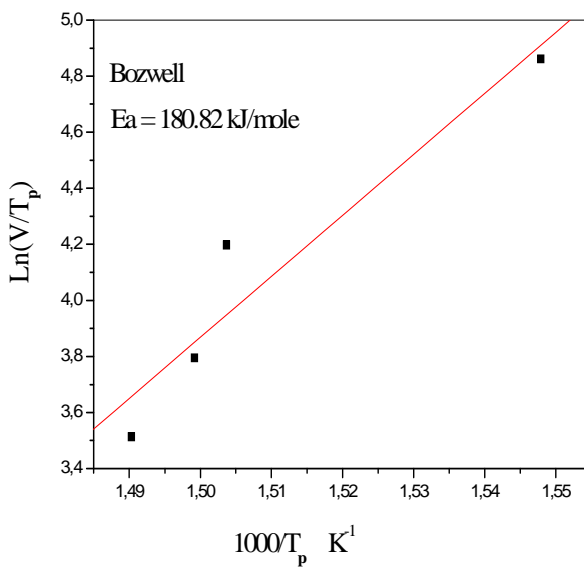
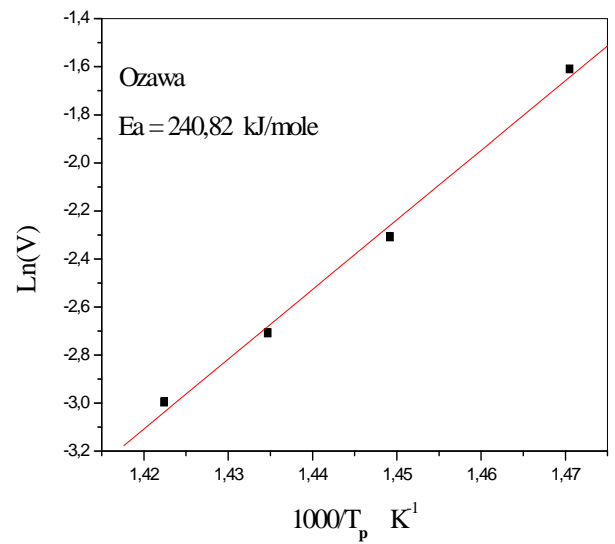
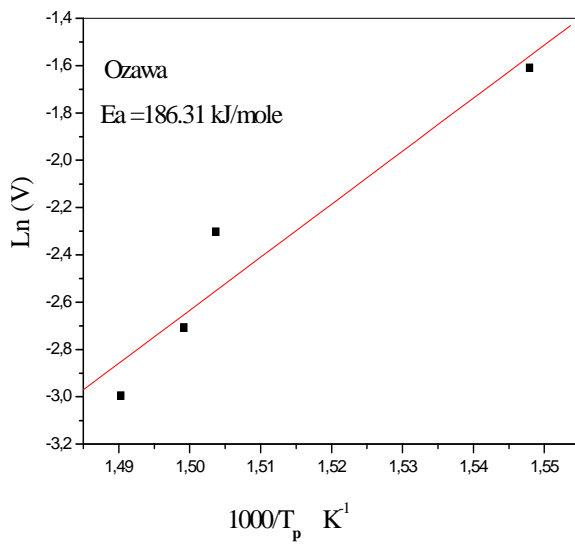
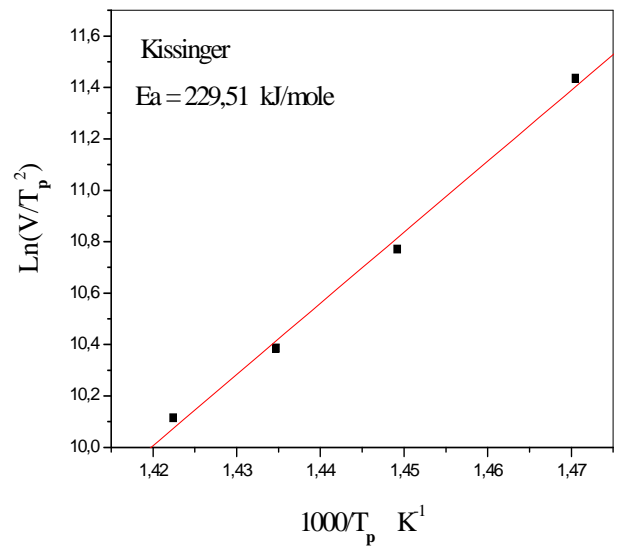
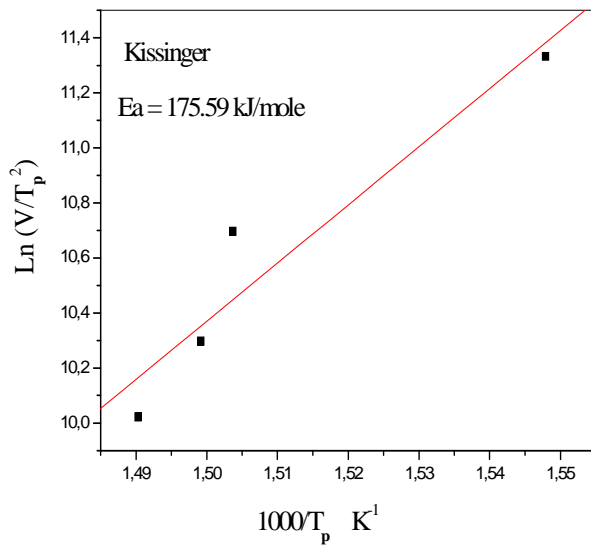


Figure V.29. Energie de dissolution de la phase  $\beta''$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 4

Figure V.30. Energie de formation de la phase  $\beta$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 4

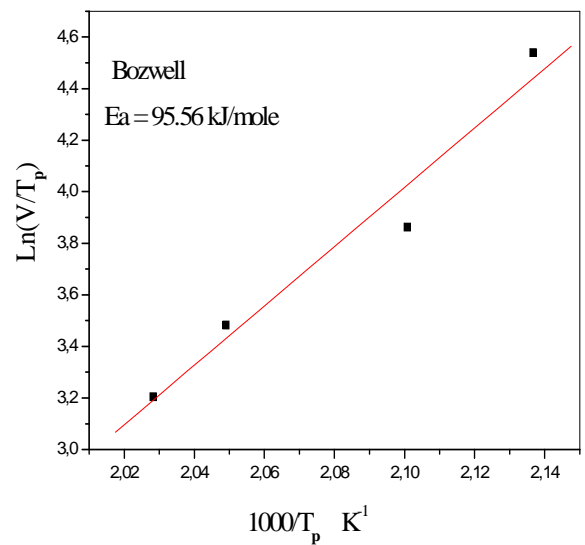
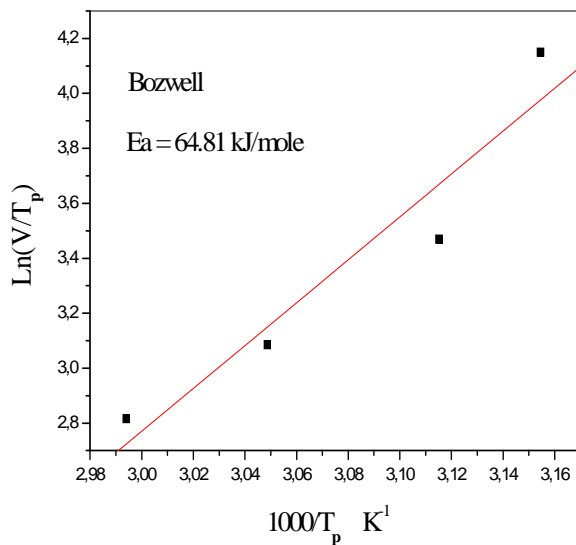
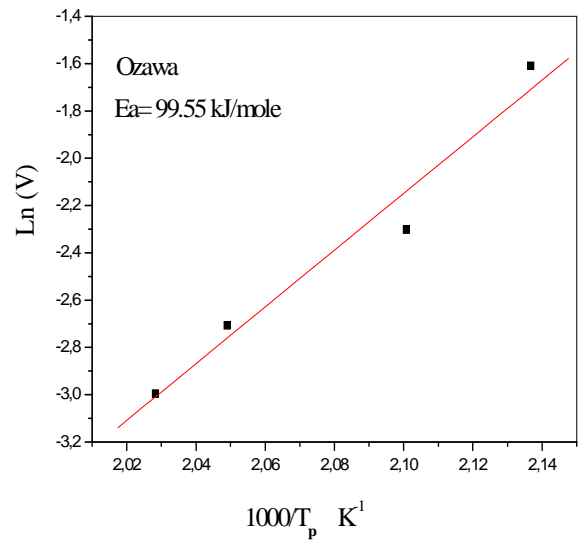
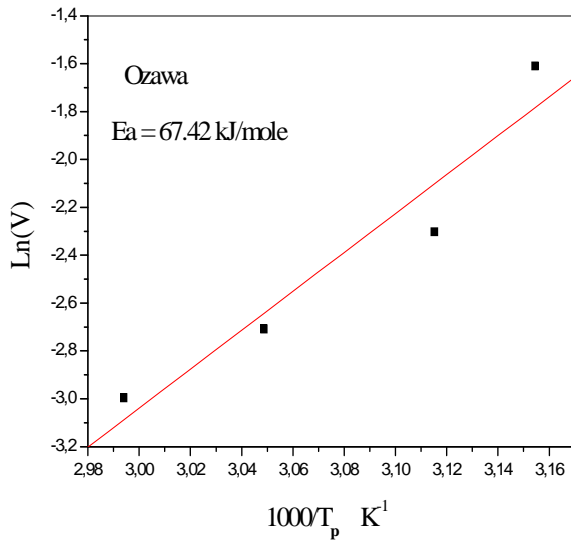
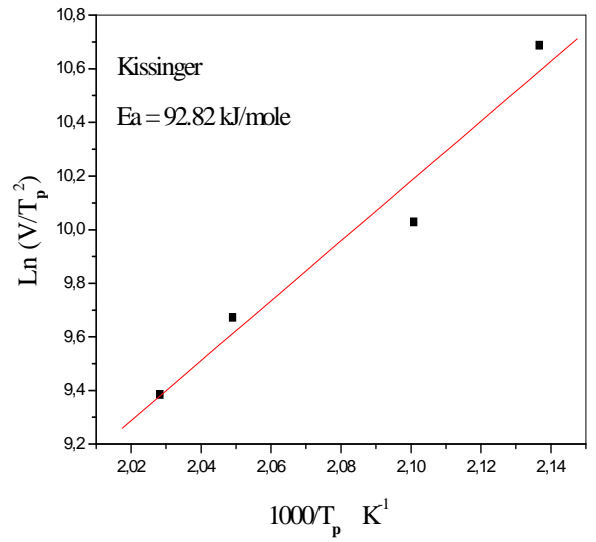
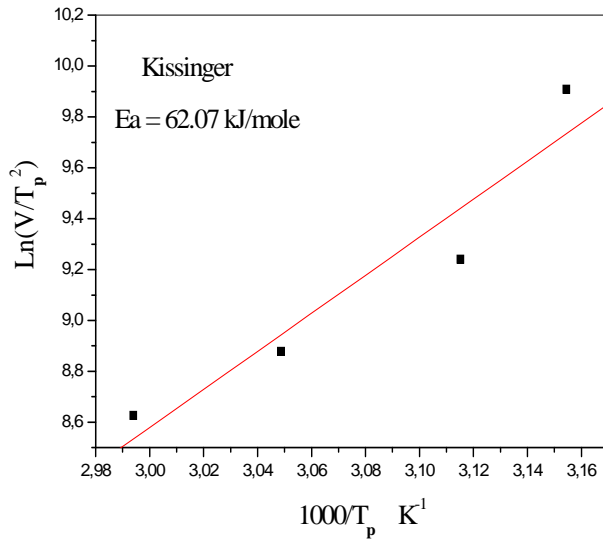


Figure V.31. Energie de formation des zones GP obtenue par les trois méthodes dans la tôle 7

Figure V.32. Energie de dissolution des zones GP obtenue par les trois méthodes dans la tôle 7

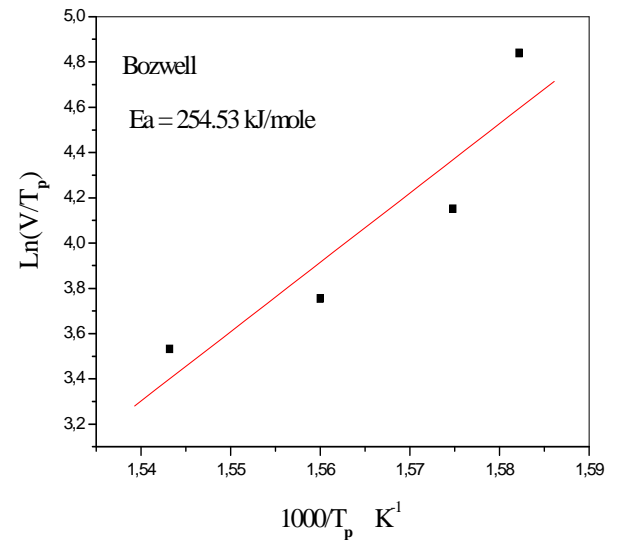
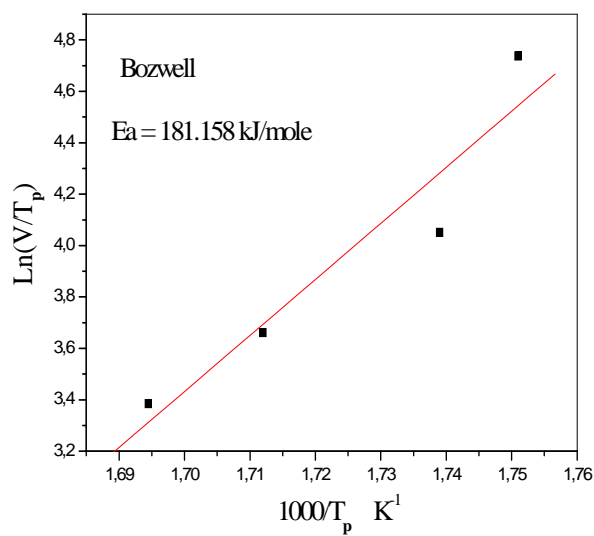
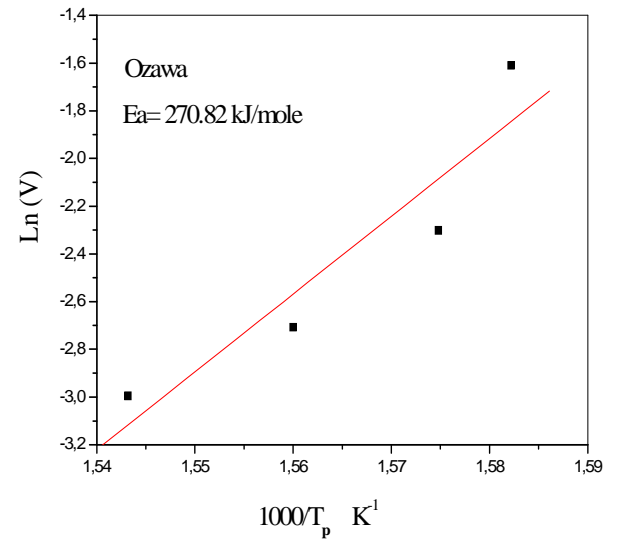
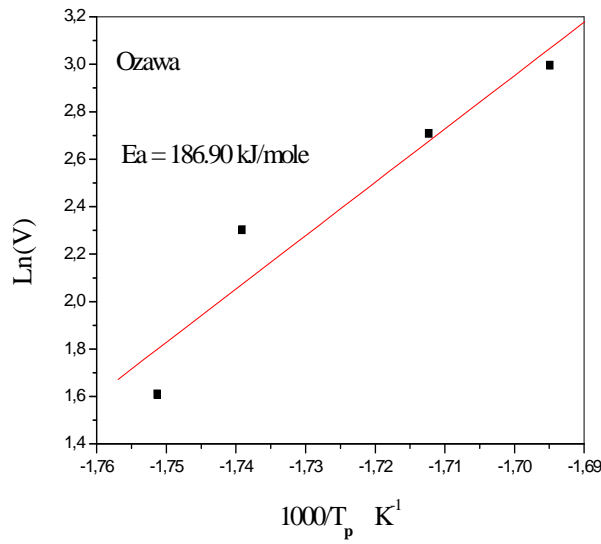
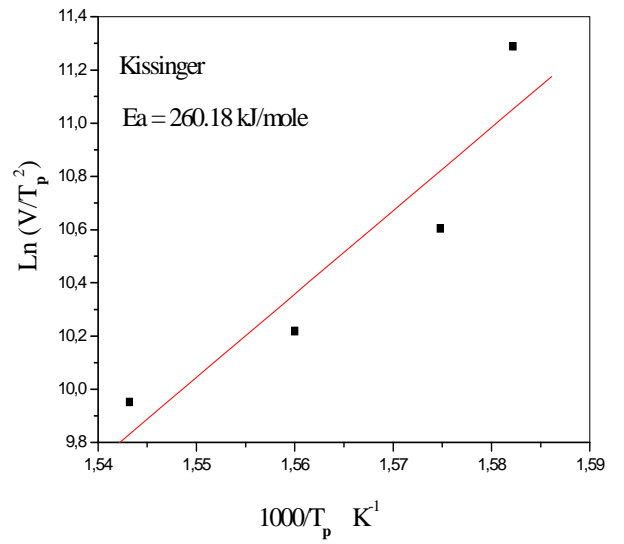
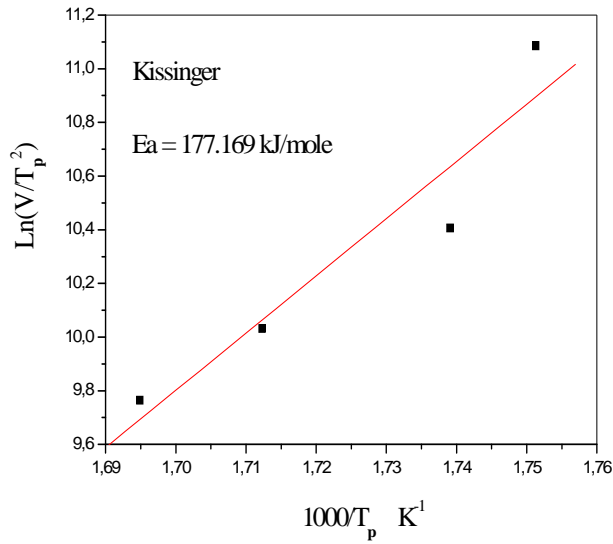


Figure V.33. Energie de formation de la phase  $\beta''$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 7

Figure V.34. Energie de dissolution de la phase  $\beta''$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 7

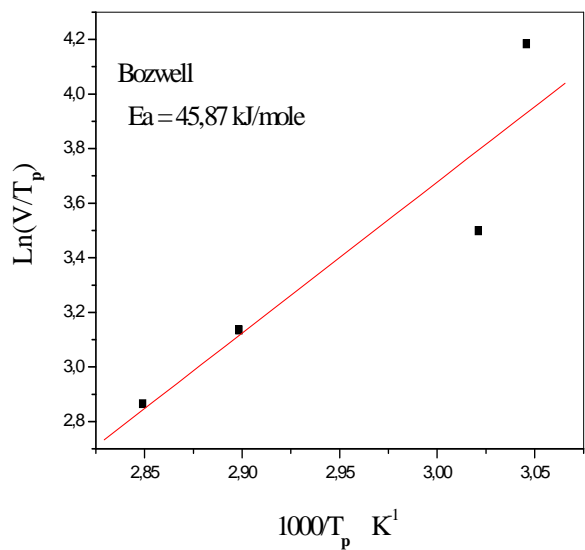
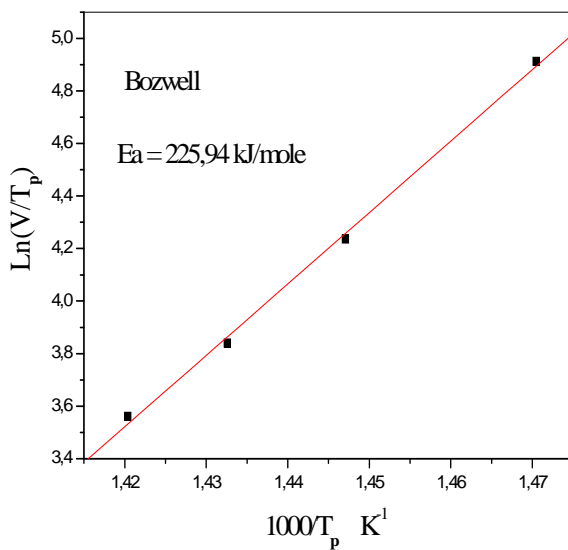
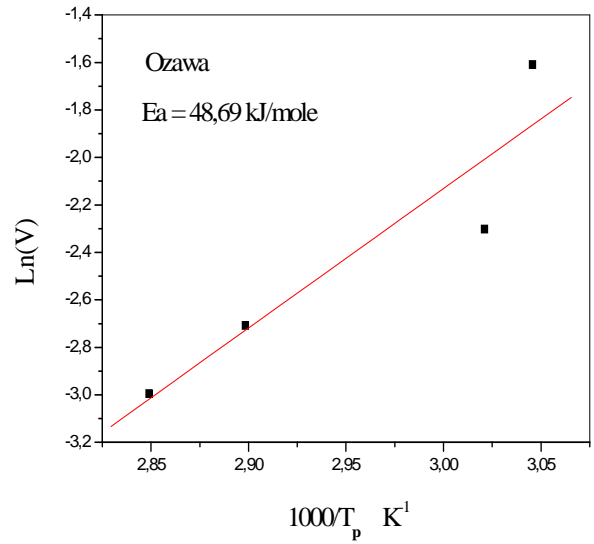
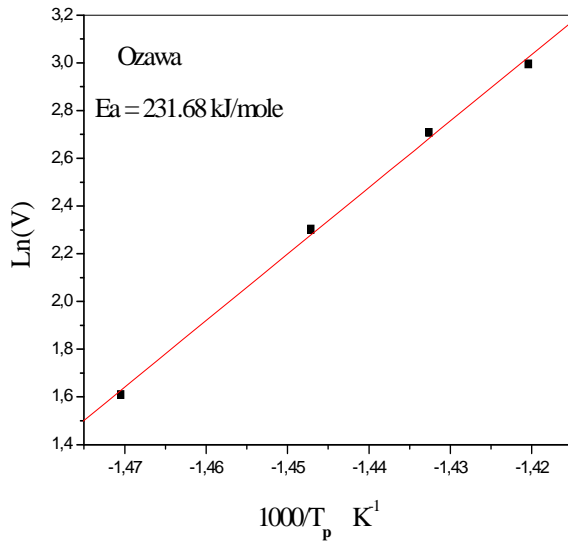
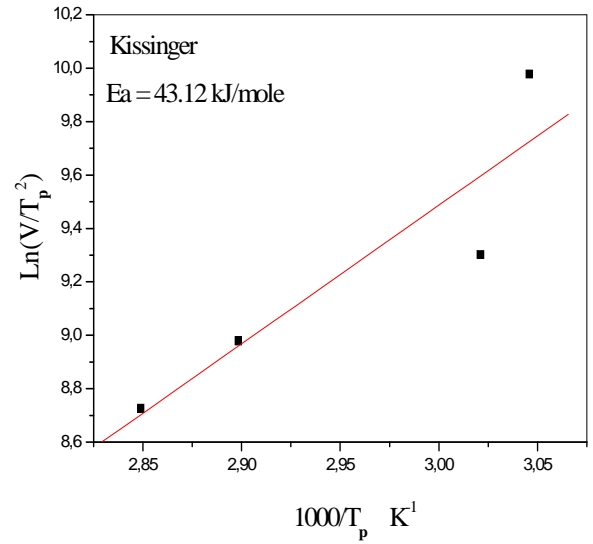
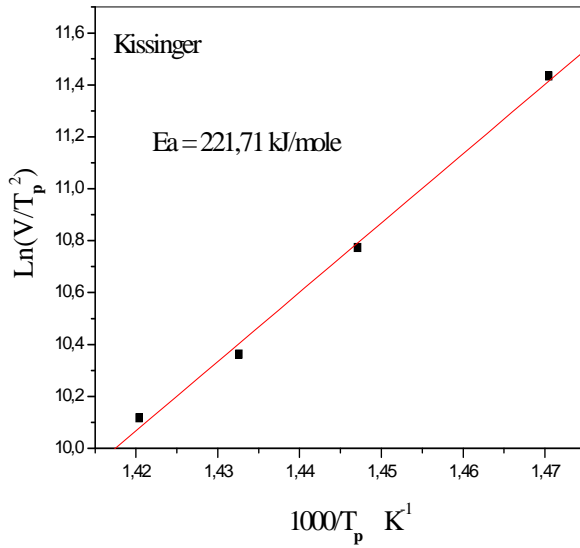


Figure V.35. Energie de formation de la phase  $\beta$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 7

Figure V.36. Energie de formation des zones GP obtenue par les trois méthodes dans la tôle 8

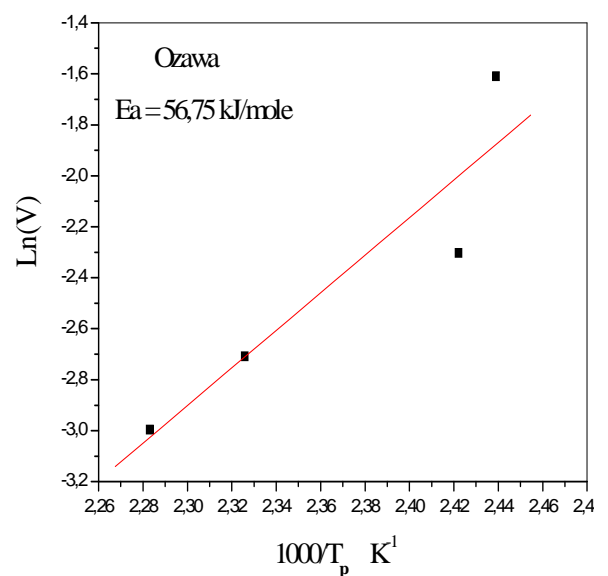
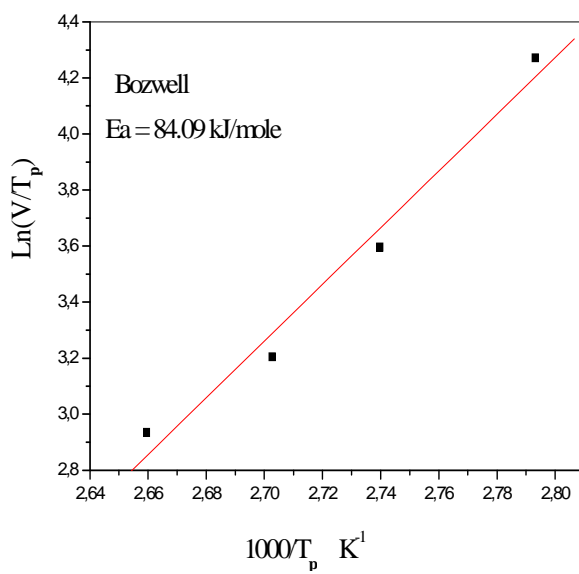
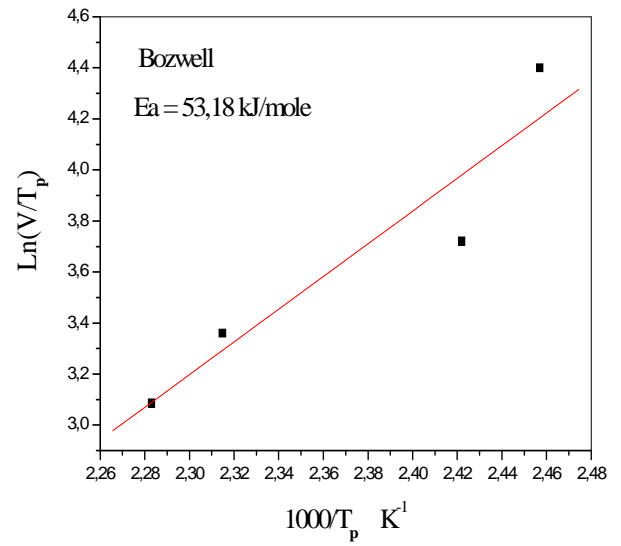
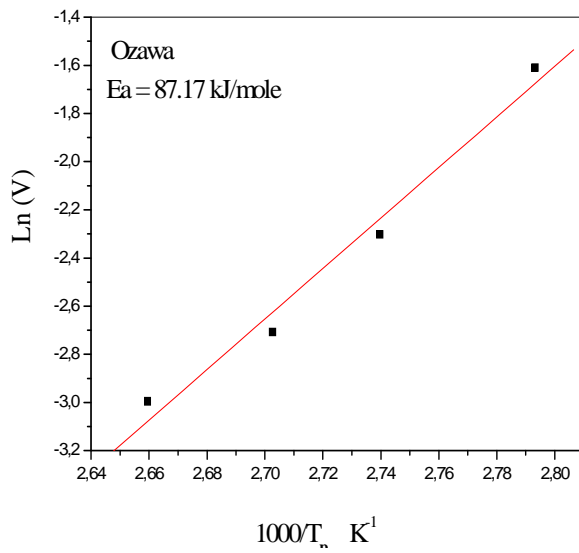
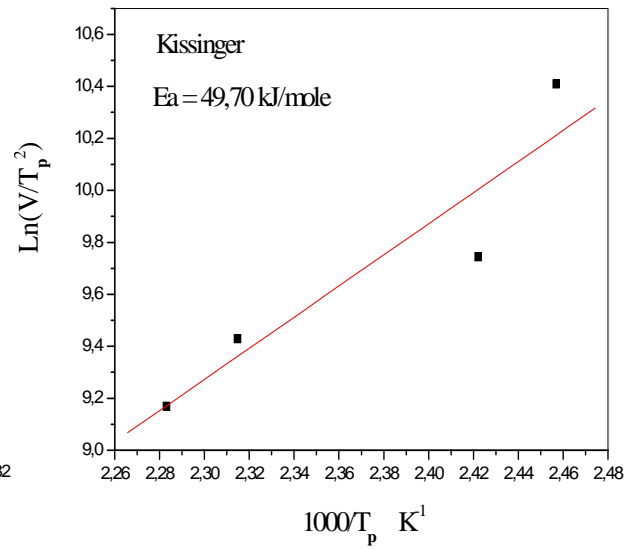
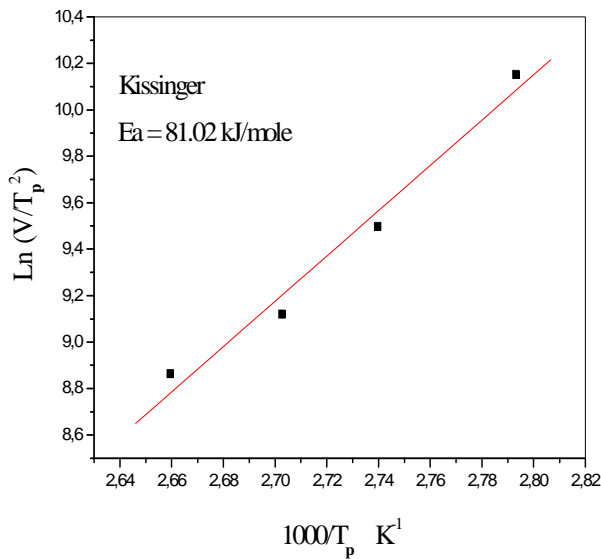


Figure V.37. Energie de dissolution des zones GP obtenue par les trois méthodes dans la tôle 8

Figure V.38. Energie de formation de la phase  $\beta''$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 8



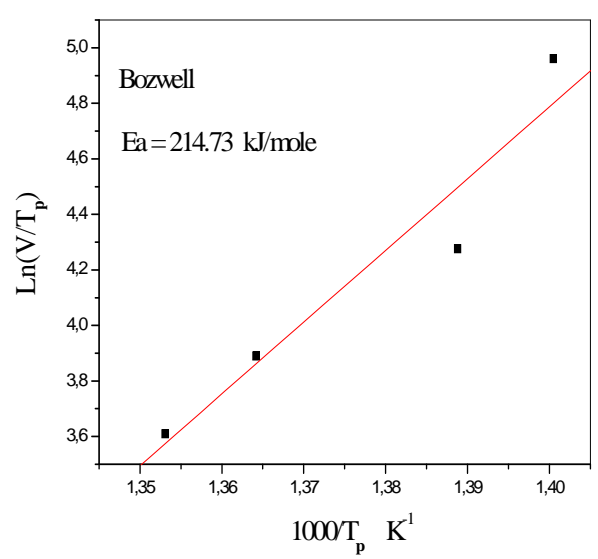
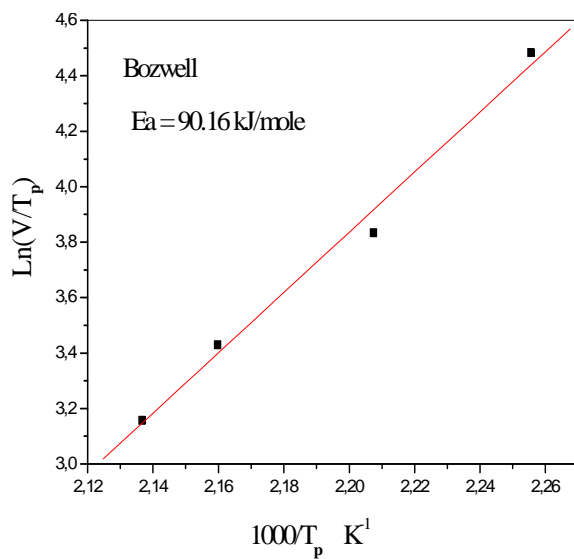
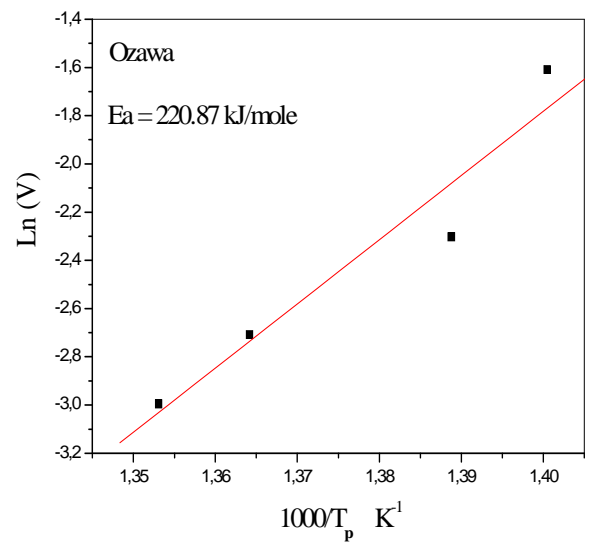
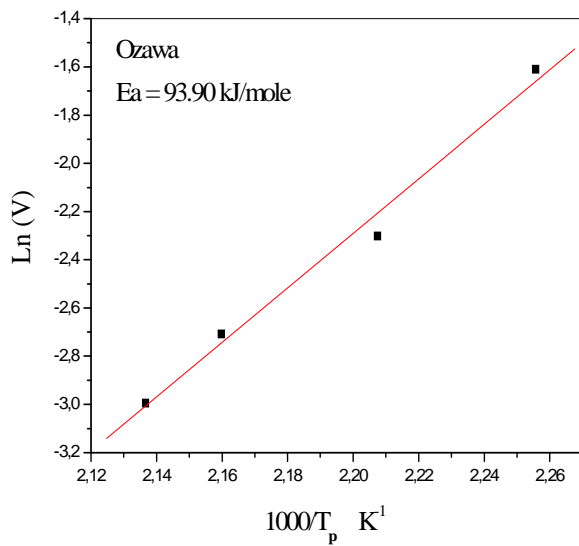
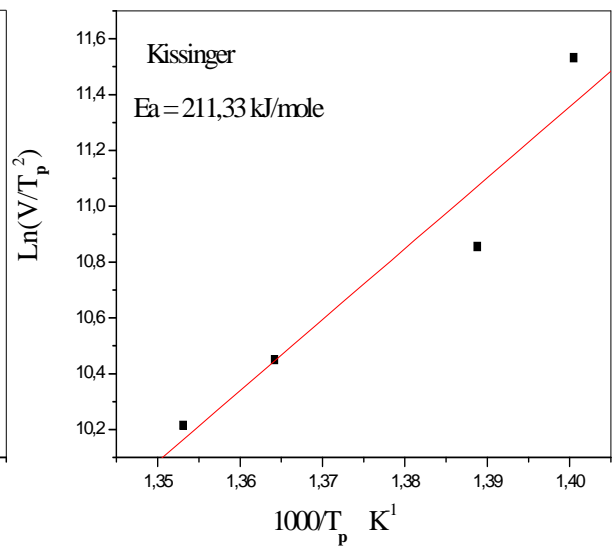
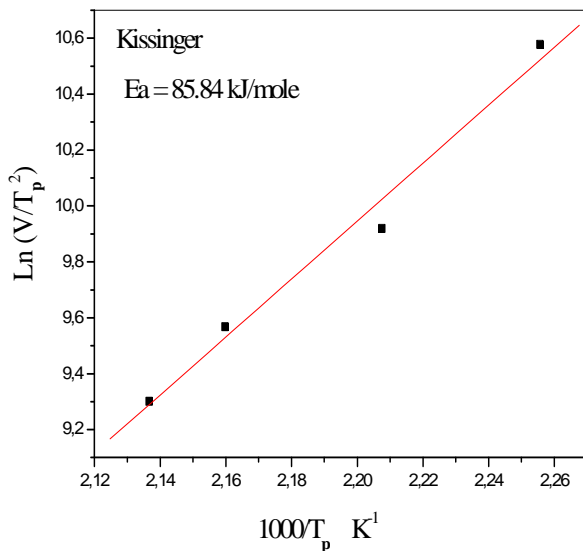


Figure V.39. Energie de dissolution de la phase  $\beta''$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 8

Figure V.40. Energie de formation de la phase  $\beta$  obtenue par les trois méthodes dans la tôle 8

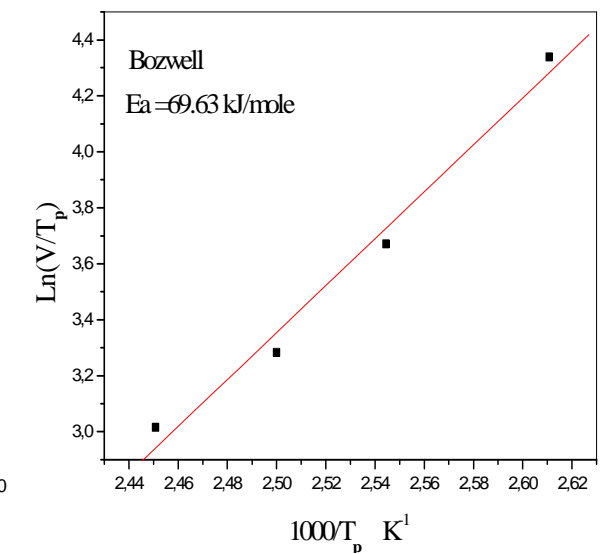
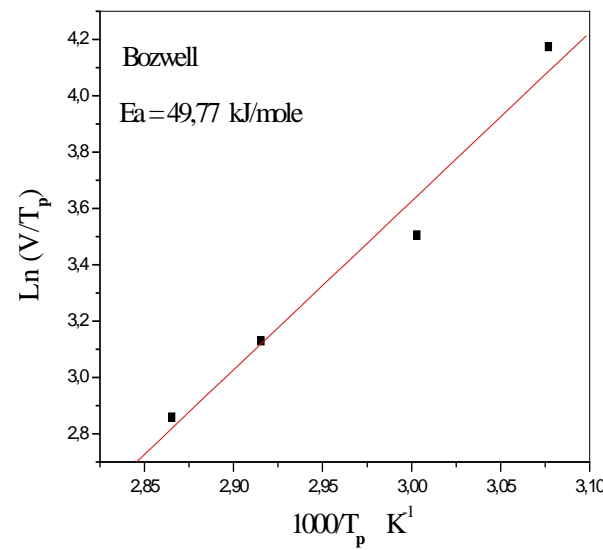
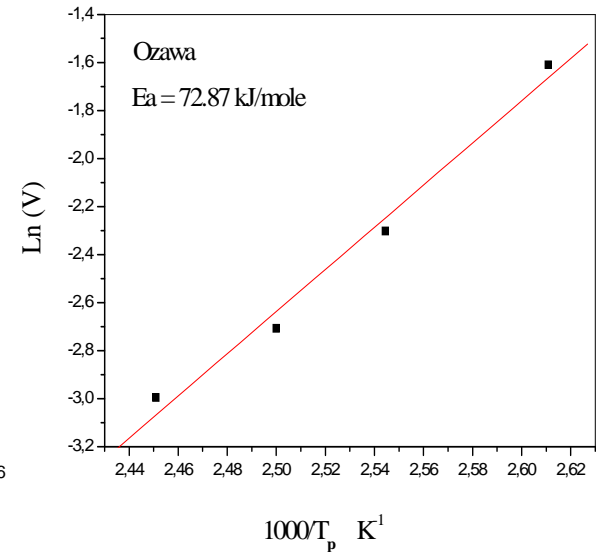
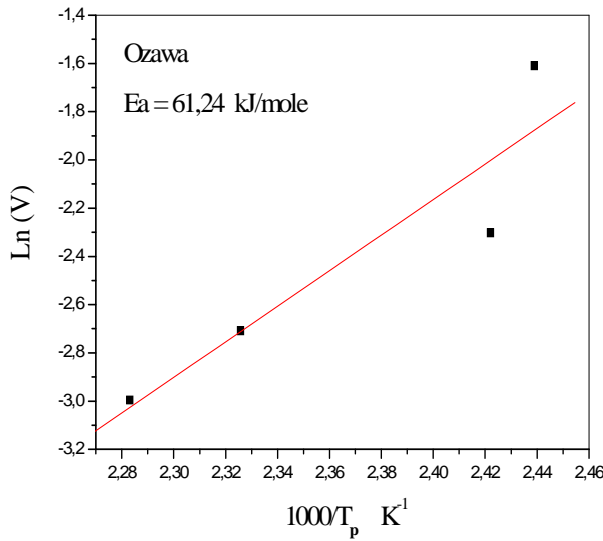
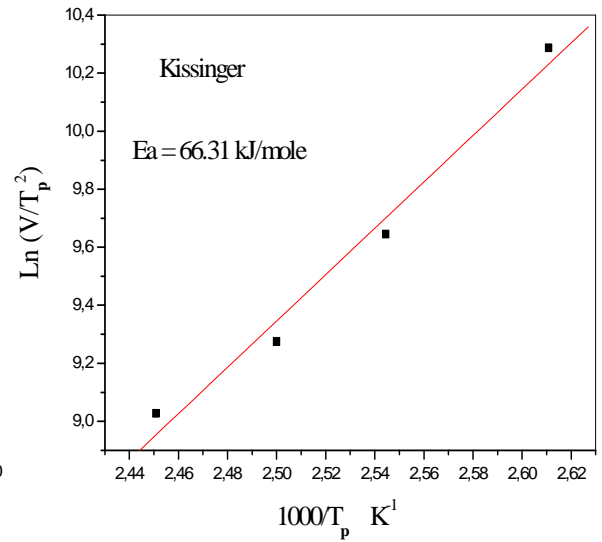
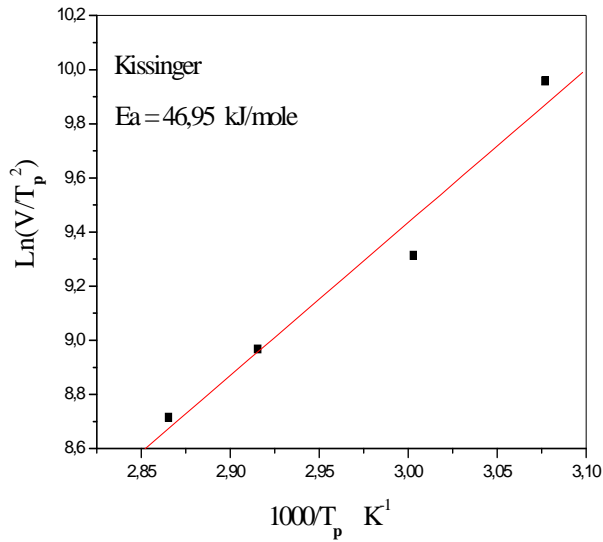


Figure V.41. Energie de formation des zones G.P dans la tôle 12, obtenue par les trois méthodes

Figure V.42. Energie de dissolution des zones G.P dans la tôle 12, obtenue par les trois méthodes

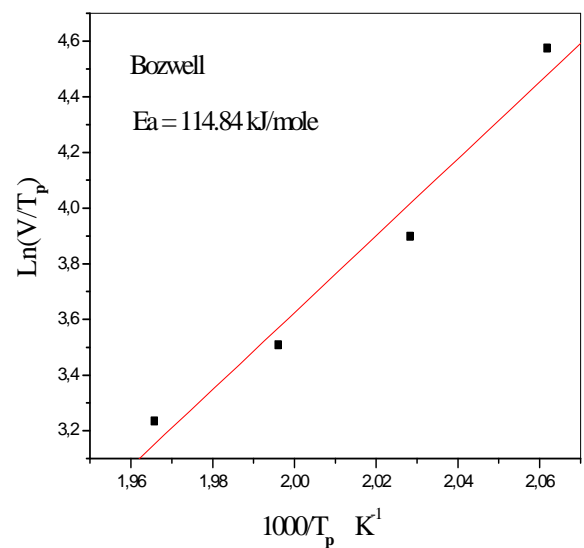
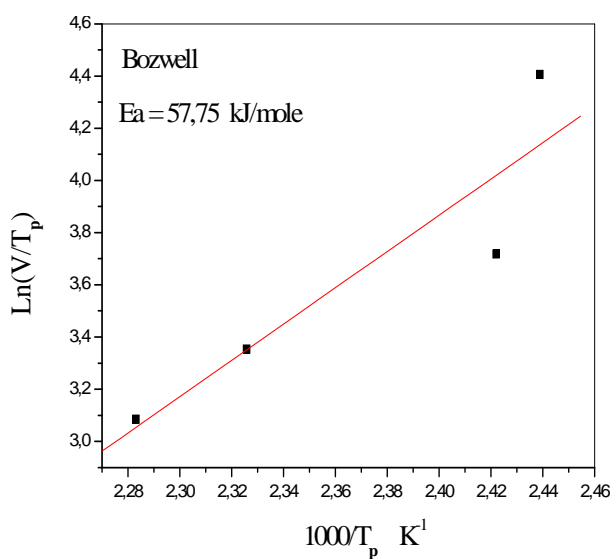
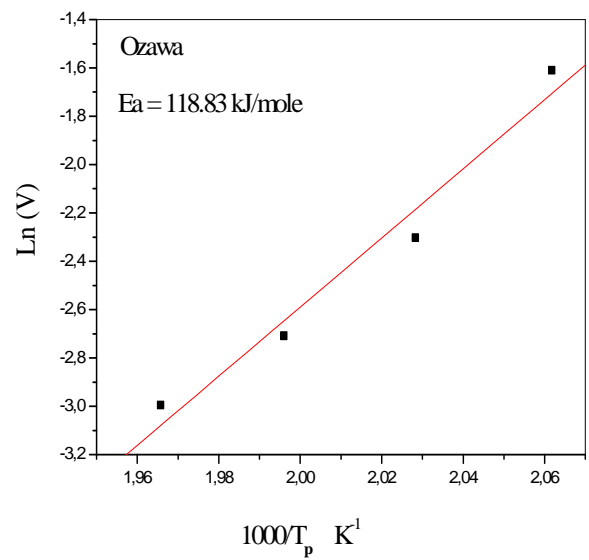
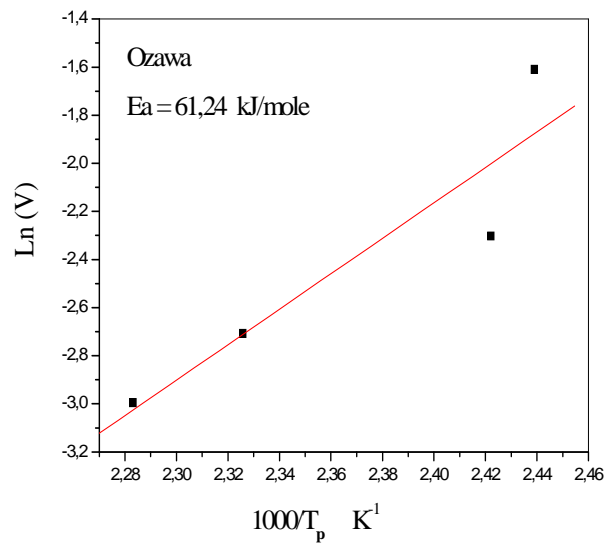
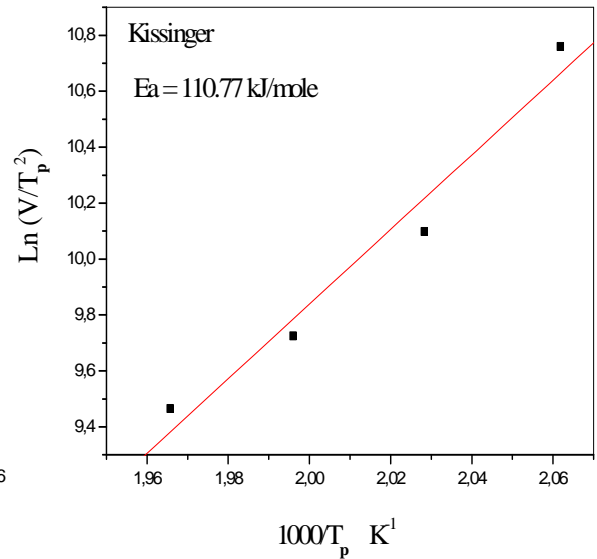
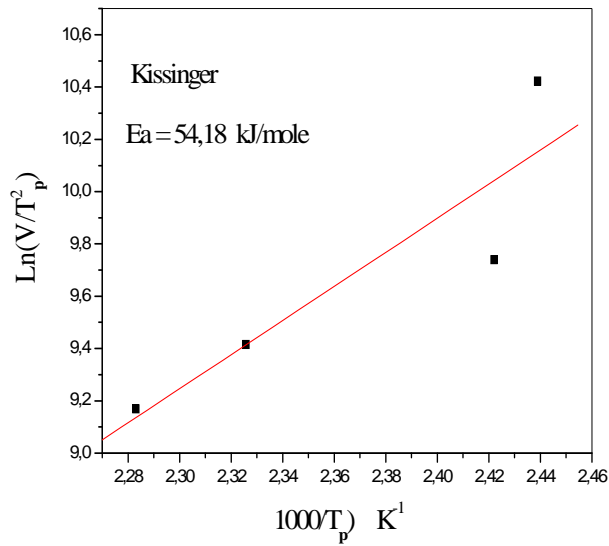


Figure V.43. Energie de formation de la phase  $\beta''$  dans la tôle 12, obtenue par les trois méthodes

Figure V.44. Energie de dissolution de la phase  $\beta''$  dans la tôle 12, obtenue par les trois méthodes

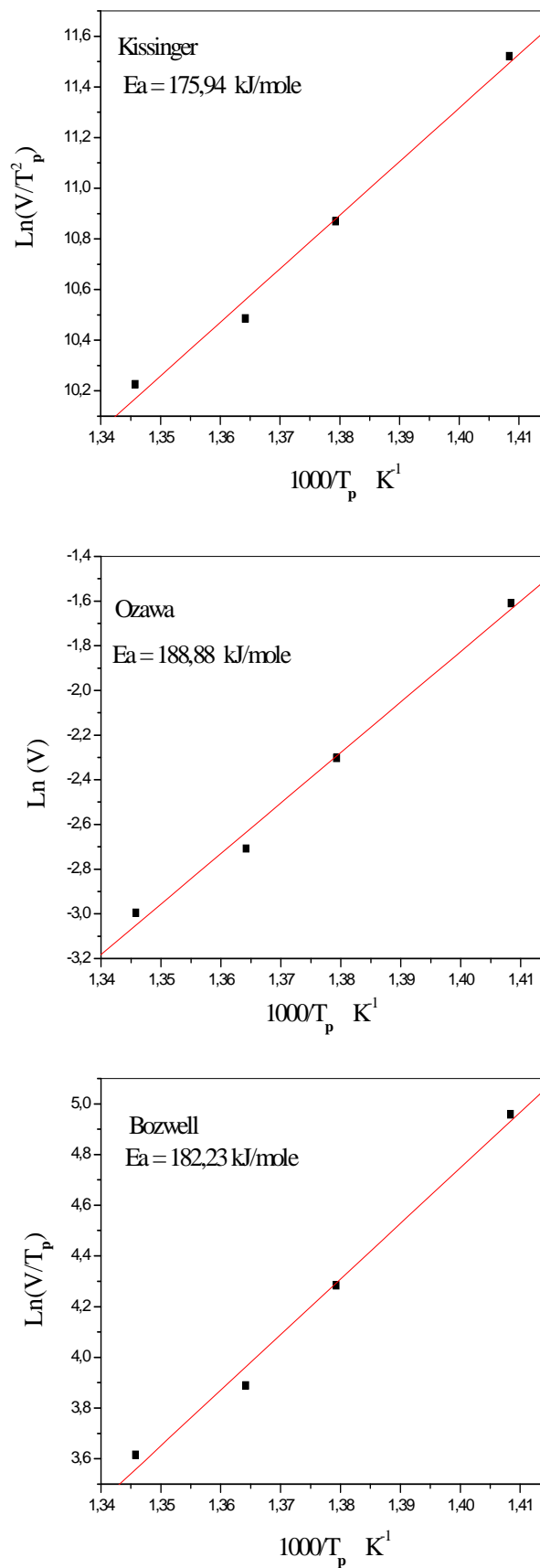


Figure V.45. Energie de formation de la phase  $\beta$  dans la tôle 12, obtenue par les trois méthodes

		Energies d'activation (kJ/mole)				
Méthodes	Processus	Tôle 2	Tôle 4	Tôle 7	Tôle 8	Tôle 12
Kissinger	Formation des zones GP	< 32 ,66	45,20	62,07	43,12	46,95
	Dissolution des zones GP	50,94	63,32	92,82	81,02	66,31
	Formation de la phase $\beta''$	32,66	77,94	177,16	49,70	54,18
	Dissolution de la phase $\beta''$	68,34	175,59	221,71	85,84	110,77
	Formation de la phase $\beta$	219,24	229,51	221,71	211,33	175,94
Ozawa	Formation des zones GP	< 39 ,50	53,48	67,42	48,69	52,35
	Dissolution des zones GP	57,17	70,55	99,55	87,17	72,87
	Formation de la phase $\beta''$	39,50	88,33	186,90	56,75	61,24
	Dissolution de la phase $\beta''$	79,44	186,31	231,68	93,90	118,83
	Formation de la phase $\beta$	230,96	240,82	231,68	220,87	188,88
Boswell	Formation des zones GP	< 37 ,40	48,19	64,81	45,87	49,77
	Dissolution des zones GP	54,09	66,89	95,56	84,09	69,63
	Formation de la phase $\beta''$	37,40	83,01	181,58	53,18	57,75
	Dissolution de la phase $\beta''$	73,78	180,82	225,94	99,16	114,84
	Formation de la phase $\beta$	225,14	235,25	225,94	214,73	182,23

Tableau V.3 : Energies d'activation des phases (zones GP,  $\beta''$  et  $\beta$ ) calculées par les méthodes : Kissinger, Ozawa et Boswell

### V.5.2.3 Mécanismes de nucléation des zones GP et précipitation des phases $\beta''$ , $\beta'$ et $\beta$

- Les énergies d'activation moyennes associées à la nucléation des zones GP et/ ou clusters sont estimées de l'ordre de 32,66 kJ/mol, 48,96 kJ/mol., 45,89 kJ/mol et 49,69 kJ/mol respectivement, pour les alliages 2, 4, 8 et 12 . Ces valeurs sont inférieures à l'énergie de migration de chacun de silicium Si (52,7 kJ/mol) ou magnésium Mg (54,0 kJ/mol) dans la matrice  $\alpha$  – aluminium. La valeur obtenue est en bon accord avec celle obtenue par Dutta et Allen (33,1 kJ/mol) [115].

L'énergie de migration de Si est calculée à partir de l'énergie d'activation de diffusion de Si dans l'Al (124,0 kJ/mol) [106] et l'énergie de formation des lacunes trempées dans Al (71,3 kJ/mol). Egalement, l'énergie de migration de Mg dans l'aluminium peut être déterminée par la même manière, à partir de l'énergie de diffusion de Mg dans la matrice  $\alpha$  – aluminium (125,2 KJ/mole) [106].

Par conséquent, la cinétique de formation des zones G.P est contrôlée par la migration de soluté Si et les atomes de Mg. Le processus de regroupement (clusters) et de la formation des zones G.P peut être expliqué comme suit:

En raison de la concentration abondante des lacunes trempées et l'énergie de liaison élevée des lacunes -Si (26,98 kJ / mol) et de lacunes-Mg (17,34 kJ / mol) [106], le mécanisme de formation des clusters (regroupement des atomes Si-Mg ) peut être régi par la combinaison de Si et Mg pour former des amas de lacunes Si- Mg. Ces clusters agissent comme des sites privilégiés pour formation des zones G.P. Par ailleurs, il a été rapporté par Zhen et Kang [116] que les zones GP peuvent avoir lieu par co-arrangement des atomes de Mg et de Si, suite à la contribution des lacunes trempées lors de la trempe des échantillons homogénéisés.

- La formation des clusters et les zones G.P. dans l'alliage 7 s'est accompagnée d'une énergie d'activation moyenne calculé à 64,76 kJ / mol. Cette énergie est assez comparable avec les valeurs (52.3-64,5 kJ / mol) obtenues par Ohmori [117]. L'énergie d'activation obtenue est assez élevé que les énergies de migration de Si et Mg dans la matrice  $\alpha$  – aluminium.

Par conséquent, la cinétique de ce processus pourrait être contrôlée par la migration de Si et Mg dans la matrice  $\alpha$  – aluminium.

-) L'énergie d'activation accompagnée de la précipitation de phase  $\beta''$  est 181,88 kJ / mol dans l'alliage 7. Elle est supérieure à celles obtenues pour les alliages 2, 4, 8 et 12 qui sont respectivement 36,52 ; 83,10 ; 53,21 et 57,72 kJ / mol. Cette différence montre que la force motrice de précipitation dans l'échantillon 7, contenant 0,2% Si est supérieure à celles des alliages 4 et 8, contenant 0,3 et 0,4 à. % de Si. Cela implique que l'augmentation de la concentration de silicium favorise la formation de  $\beta'$  et  $\beta''$ .

-) Les énergies d'activation moyennes associées à la précipitation de la phase d'équilibre ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) pour l'alliage 7 ayant la plus faible concentration en Si (0,2.%Si) et les alliages 2, 4, 8 et 12 (0,3% , 0,4% et 0,56 % Si) sont relativement élevés, 225,11 ; 226,24 ; 235,20 ; 215,64 et 182,35 kJ/mol, respectivement . Cela signifie que la force motrice de formation la phase d'équilibre  $\beta$ -( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) est élevée pour les alliages à faibles concentrations en Si.

-) Les phases ( $\beta'$  et  $\beta''$ ) dans l'alliage 4 se sont formées aux dépens des zones GP en développant une énergie d'activation de l'ordre de 83.09 kJ / mol. Cette valeur est approximativement comparable à celle trouvée dans la littérature  $69.2 \pm 5,5$  kJ / mol [106]. Ceci, aussi indique que la cinétique de cette phase pourrait être contrôlée par la migration à la fois des atomes Si et des atomes Mg pour former phase  $\beta''$  ( $\text{Mg}_5\text{Si}_6$ ) dans la matrice  $\alpha$  – aluminium .

-) En prenant la moyenne des valeurs des énergies d'activation associés à la précipitation des phases ( $\beta'$  et  $\beta''$ ) dans les alliages ayant des teneurs en silicium inférieures à 0.4%, on trouve une valeur moyenne de l'ordre de 99 kJ / mole. Cette valeur est également comparable aux énergies d'activation de diffusion de Si et Mg dans la matrice  $\alpha$  – aluminium qui sont respectivement (124,0 kJ / mole) et (125,2 kJ / mole)[106].

Ainsi, le mécanisme de précipitation de la phase  $\beta''$  peut être contrôlée par la diffusion de Si et Mg dans la matrice  $\alpha$  – aluminium.

## V.6 MESURES DE MICRODURETE Hv

Les essais de microdureté ont été effectués au moyen d'un microduromètre, type Zwick. Toutes les mesures ont été opérées sous une charge de 300g, en utilisant un pénétrateur pyramide en diamant. Afin d'apprécier la dureté des tôles étudiées et en choisir des valeurs de références, nous avons tout d'abord, procédé à la prise des mesures sur les différents alliages à leurs état de réception. Selon les valeurs de duretés enregistrées pour les tôles étudiées 2, 4, 7, 8 et 12 sont respectivement : 35.40, 54.63, 32,12, 34.90 et 53.60 kgf/mm<sup>2</sup>. En effet, on constate que les alliages étudiés sont liés intimement à leurs compositions stoechiométriques qui s'avèrent déterminantes quant à l'évolution microstructurale des alliages à leur états de réception plus autant qu'à l'état traité et par conséquent à l'évolution des propriétés mécaniques.

### V. 6.1 EFFET DU RAPPORT $\frac{Mg}{Si}$ SUR LES COURBES DE VIEILLISSEMENT

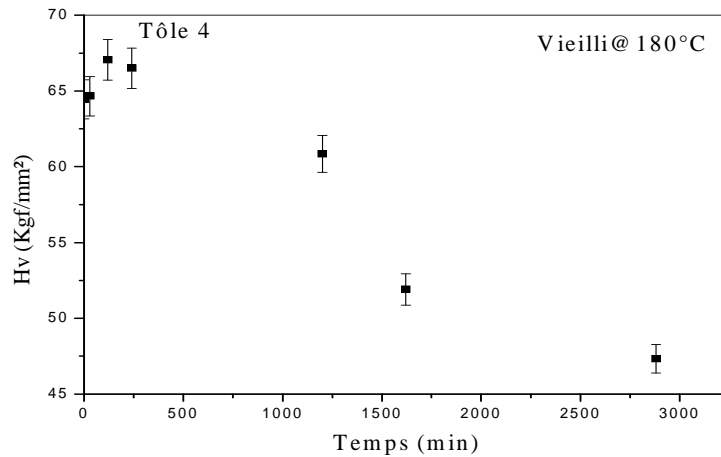
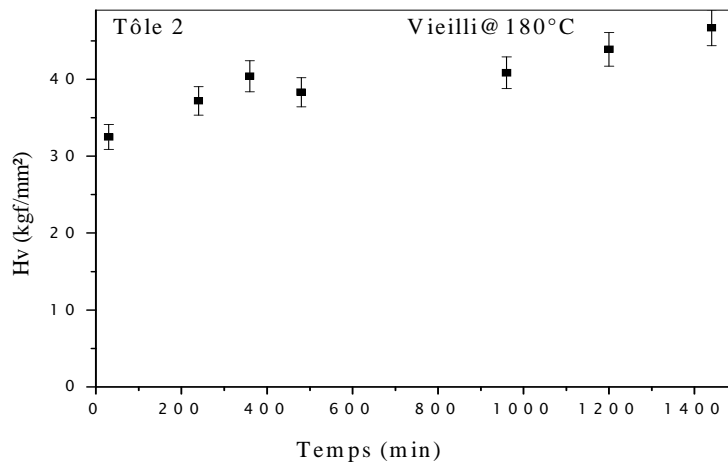
#### C) Vieillissement artificiel à 180°C

Les courbes de vieillissement à 180°C des alliages étudiés, figures V.46 exposent la variation de la dureté en fonction du temps de vieillissement à la température 180°C. En effet, les évolutions enregistrées traduisent l'aptitude au durcissement structural par vieillissement artificiel de chaque alliage. Cependant, la tôle 4 ayant le rapport  $\frac{Mg}{Si}$  le plus élevé, a présentée un pic de dureté supérieur relativement, aux autres alliages dont les rapports  $\frac{Mg}{Si}$  inférieurs. Par ailleurs, il est à constater que la tôle 8 ayant le plus faible rapport  $\frac{Mg}{Si}$  a donnée un pic de dureté assez faible, approximativement moins de deux fois de la tôle en alliage 4.

Ces évolutions peuvent être argumentées par l'effet du rapport  $\frac{Mg}{Si}$  sur le durcissement structural par précipitation. En effet, selon les écarts à la stoechiométrie, on peut distinguer à l'exception de la tôle en alliage 8 contenant un rapport  $\frac{Mg}{Si}$  inférieur 0.5, les autres tôles 2, 4, 7 et 12 sont des alliages avec excès de silicium dont le rapport  $\frac{Mg}{Si}$  se trouve entre 0.8 et 1.8. Par conséquent le faible durcissement de l'alliage 8 est expliqué par la présence de faible silicium qui aurait tendance à favoriser la phase stable Mg<sub>2</sub>Si au dépend des phases durcissantes dont le rapport



$\frac{Mg}{Si}$  est inférieur à 2, donc l'appauvrissement en Si est indésirable du point de vue des propriétés mécaniques. Alors que l'excès de silicium améliore les propriétés mécaniques, en favorisant, les phases métastables durcissantes au dépend de la phase d'équilibre, mais peut affecter la ductilité de l'alliage, ceci a été confronté par l'évolution microstructurale étudiée par microscopie électronique qui révèlent distinctement des microstructures caractérisées par de dispersion fine de précipités. Ce qui est en accord avec les travaux de Gupta [69].



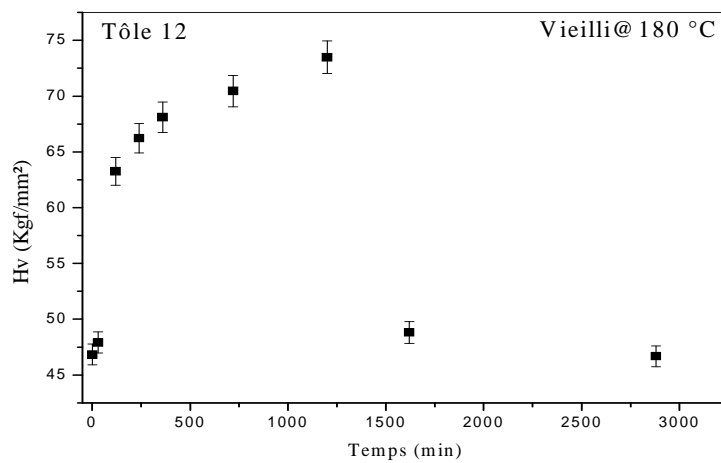
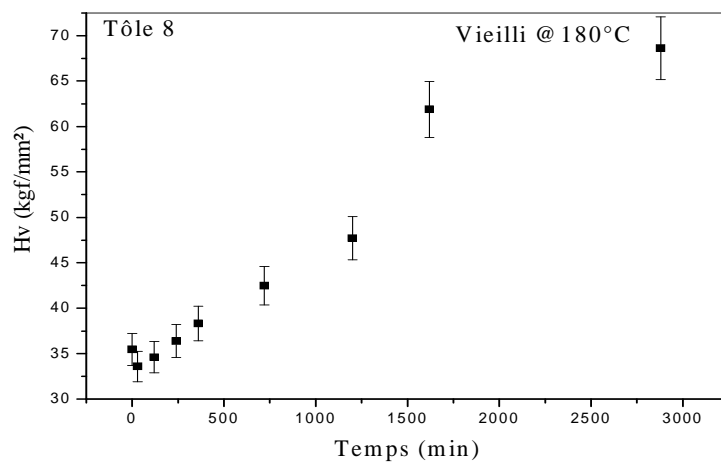
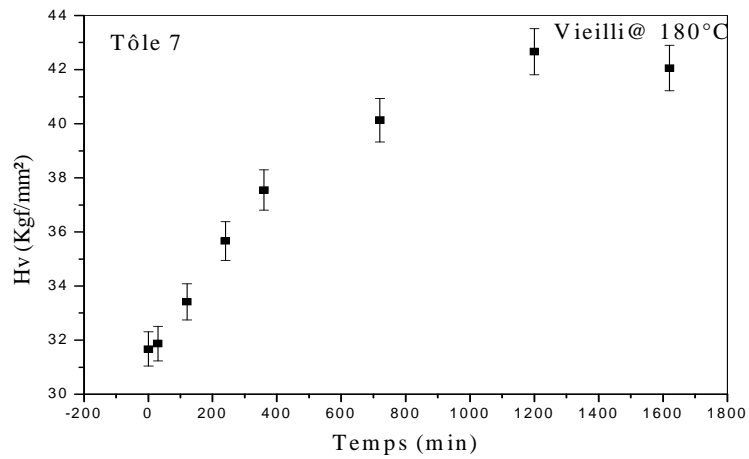
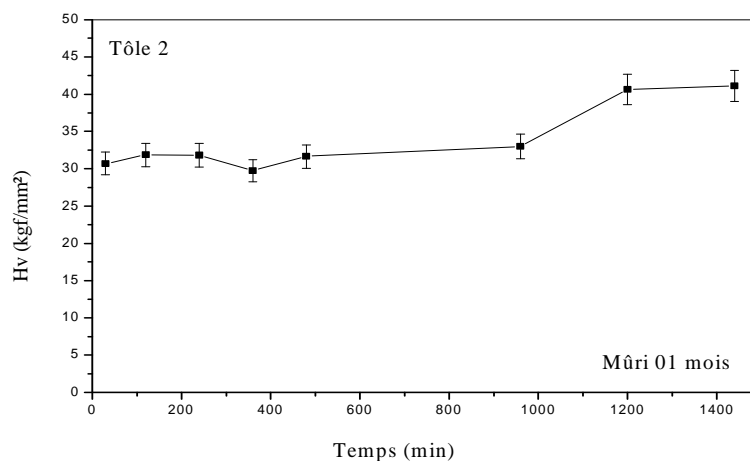
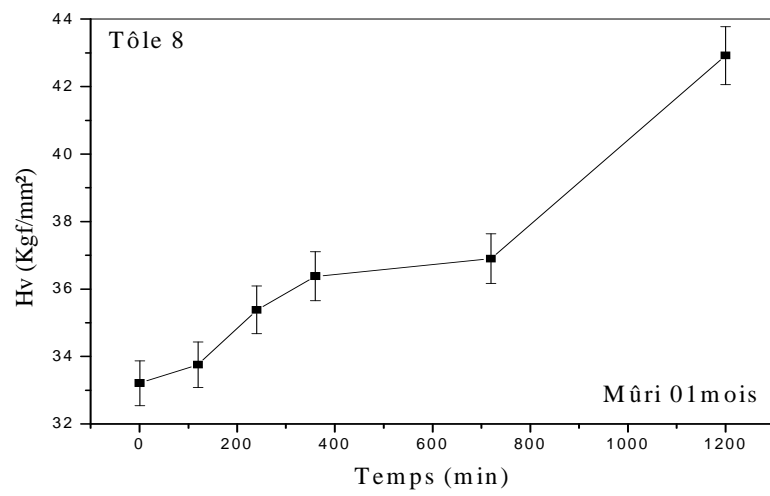
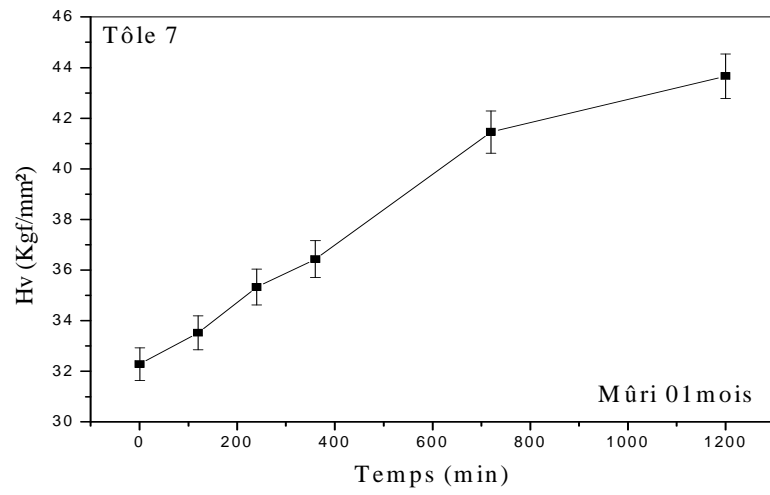
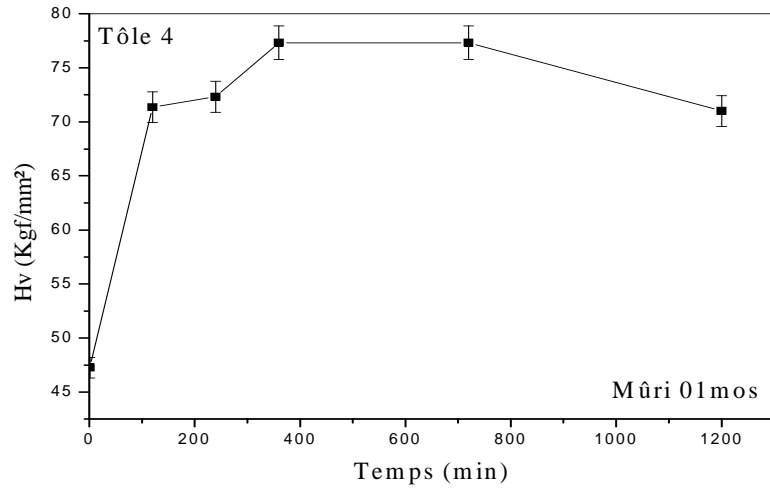


Figure V. 46. Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement à la température 180°C.

**B)- Vieillissement à 180 °C après maturation d'un mois**

Après des maturations d'un mois des différentes tôles étudiées, les courbes de vieillissement obtenues à la température 180°C, figure V.47 montrent également des aptitudes des tôles au durcissement par vieillissement quasiment similaires à celles représentatives de vieillissements artificiels. Néanmoins, on peut remarquer que la tôle en alliage 4 a montré un pic de dureté augmenté davantage, ce comportement est certainement favorisé par le fait que l'excès de silicium augmente le durcissement par maturation à l'ambiante mais n'influe pas sur la cinétique de précipitation. Autrement expliqué, la formation d'amas d'atomes (homo amas Mg, Si et /ou hétéro amas Mg-Si) dès le début de la maturation à l'ambiante a été étudiée par des mesures de résistivité électrique [64, 66]. Ces amas conduisent à l'évolution de la dureté en cours de maturation [67]. Contrairement à la tôle 8 qui n'avait pas encore atteint son pic de dureté durant les 20 heures de vieillissement. Ce comportement également, peut être argumenté par l'effet de la maturation qui dans certains cas retarde l'achèvement du pic de dureté lors du revenu [68].





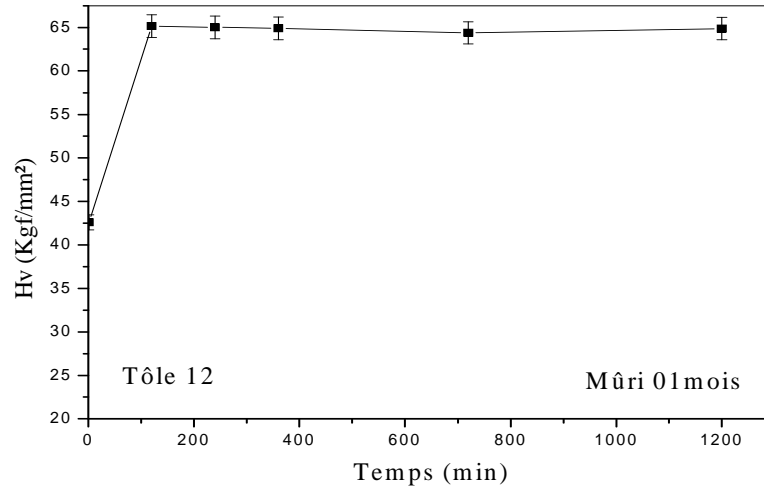


Figure V.47. Courbes de vieillissement artificiel à  $180^\circ\text{C}$  après maturation d'un mois

### V.6.2 EFFET DE VIEILLISSEMENT NATURAL ET L'EXCES DE SILICIUM SUR LE DURCISSEMENT.

L'étude de l'effet de vieillissement et l'excès de silicium sur le durcissement des tôles étudiées 2, 4, 7, 8 et 12 est illustré par les courbes de vieillissement artificiel à  $180^\circ\text{C}$ , après des maturations de 21 et 30 jours, des tôles étudiées qui sont représentées respectivement dans la figure V.48.

Commençons tout d'abord, par le cas de la tôle 2, dans le cas de la maturation de 21 jours des échantillons de la tôle 2 (figure V.48. a) nous remarquons qu'au-delà d'un maintien de l'ordre de 6h, la dureté augmente rapidement et atteint sa valeur maximale après une durée de 16h. Cette évolution de dureté est attribuée aux amas d'atomes qui se sont formés dès les premières heures de la maturation, autrement dit, après le traitement de mise en solution et trempe, l'alliage contient de nombreuses lacunes en sursaturation. Cette sursaturation est suffisante pour que les coefficients de diffusion des solutés permettent de former des amas d'atomes qui conduisent à un durcissement de l'alliage [64-66].

La figure V.48. b, montre la variation de la dureté en fonction du temps de vieillissement des échantillons de la tôle 2 vieillis à l'ambiante pendant 1 mois, nous constatons que la dureté reste presque uniforme jusqu'à 16 h, puis elle atteint son maximum dans l'intervalle de 20 à 24 h, mais ce maximum est moins intense comparativement au premier cas. Ceci est expliqué par le retard de l'arrivée du pic de dureté durant le revenu, effet constaté par Marioara et al.[68]. Ce comportement a été expliqué dans la littérature par des modèles de revenus bi-paliers [74]. L'idée est quelque soit le temps de maintien à température ambiante, les amas d'atomes formés ne pourront être stables à la température de revenu. Ils vont donc se dissoudre. Les précipités durcissants vont quant à eux, germer à partir d'une solution solide moins sursaturée, et vont donc produire une dispersion plus grossière. Nous pouvons aussi, conclure que l'augmentation de la dureté par maturation à l'ambiante est due à l'excès de silicium, ceci est confirmé par les travaux de Gupta [69]. En comparant, ce comportement du vieillissement artificiel à 180°C après maturation avec celui de vieillissement direct à la même température, on peut retenir que l'excès de silicium favorise l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage.

Par ailleurs, pour ce qui concerne les tôles 4 et 12, on peut constater l'augmentation rapide de la dureté et l'atteinte du maximum dès le début du revenu, après environ 4 heures dans les deux cas des maturations de 21 et 30 jours. Ceci est également expliqué par la formation des amas d'atomes lors de la maturation qui conduisent à un durcissement de ces tôles. Cependant, les courbes de vieillissement des tôles 7 et 8 possèdent pratiquement des évolutions qui se traduisent par des variations progressives de la dureté jusqu'à l'atteinte de valeur maximale après environ 24 heures. Ce comportement est argumenté par le retard de l'arrivée du pic de dureté durant le revenu. Egalement, il y a lieu de remarquer que les tôles étudiées ont présenté des évolutions similaires dans les deux cas de maturations de 21 et 30 jours. Néanmoins, les durcissements engendrés après maturation du 21 jours sont légèrement supérieurs à ceux de la maturation de 30 jours.

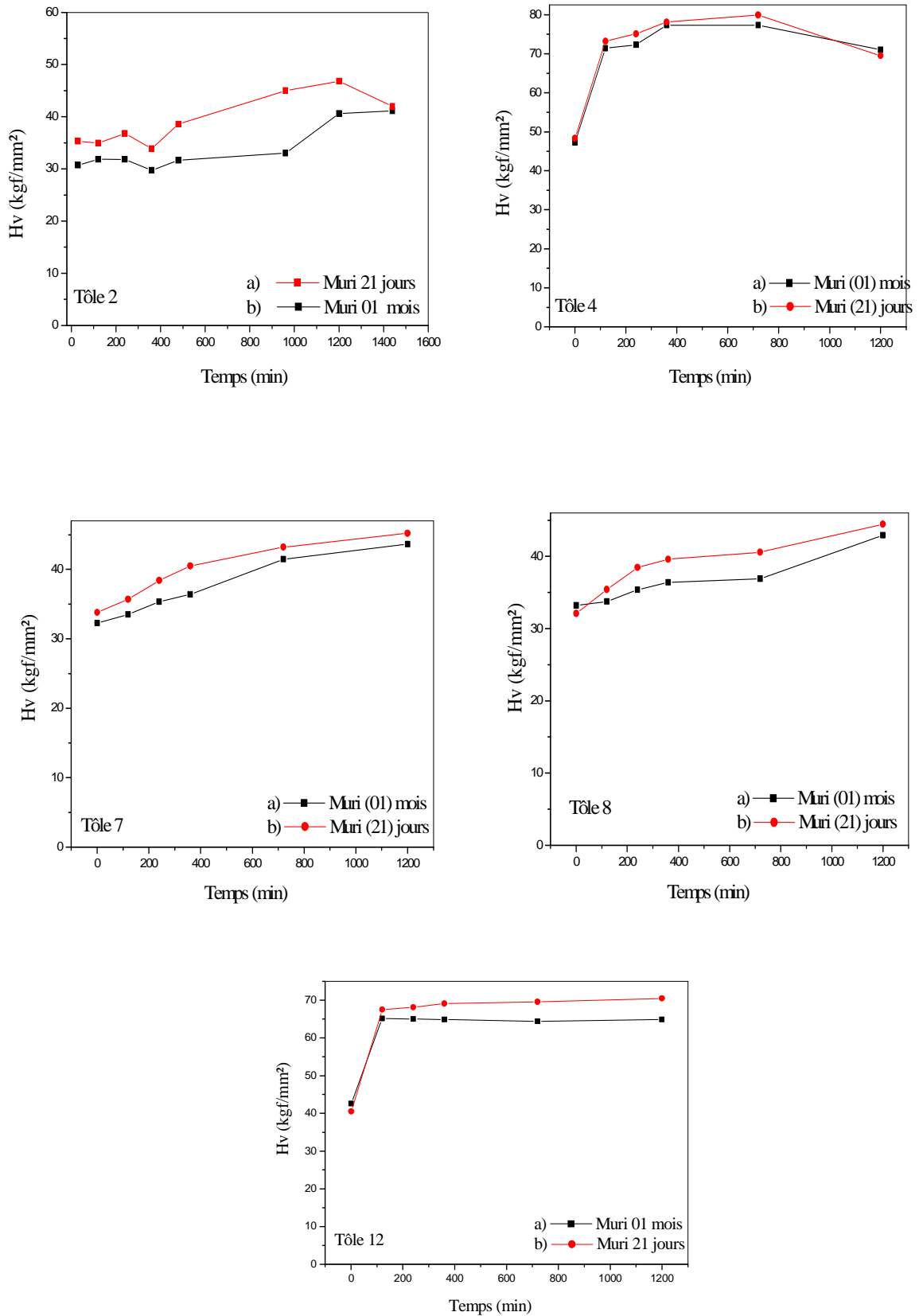


Figure V.48. Evolution de la dureté des tôles étudiées avec le temps de vieillissement à 180°C après maturations de 21 et 30 jours.

### V.6.3. EFFET DE PRE REVENU ET MATURATION A L'AMBIANTE

L'effet de prérevenu et vieillissement naturel sur le durcissement des tôles étudiées est également expliqué par les courbes de vieillissement à 180°C des échantillons des tôles 2, 4, 7, 8 et 12 ayant subi respectivement, un pré revenu à 75 °C pendant 1heure et pré revenu à 100°C pendant 1heure , les deux pré revenus suivi par des maturations de 21 et 30 jours, figures V.49. et V.50. En effet, les courbes obtenues révèlent des tracés présentant en général des variations de dureté en fonction du temps de vieillissement à 180°C assez similaires, qui sont essentiellement caractérisées par l'intervalle de temps d'apparition du pic de dureté lors du vieillissement. Dans le cas du premier prérevenu à 75 °C pendant 1heure, figure V.49, il y a lieu de constater que la dureté de la tôle 2 suit pratiquement une évolution progressive. En effet, elle commence à augmenter dès les premières minutes de revenu pour les deux maturations. Cependant, le pic le plus intense s'est manifesté après environ 20 heures de maintien à 180 °C dans le cas de maturation de 21 jours, Egalement, le pic de dureté marqué pour le cas de 30 jours a été atteint après 24 heures, mais avec une intensité plus grande.

Pratiquement, les tôles 4 et 12 ont également présenté des variations similaires que celles enregistrées précédemment, mais elles sont marquées par des pics de duretés plus accentués qui sont respectivement de l'ordre de 84.30 kgf/mm<sup>2</sup> et 79.38 kgf/mm<sup>2</sup> dans le cas de maturation de 21 jours et 86 kgf/mm<sup>2</sup> et 82.65 kgf/mm<sup>2</sup> dans le cas de maturation de 30 jours. De même, les tôles 7 et 8, ont montré des comportements assez comparables que ceux enregistrés dans les courbes de vieillissement après maturations sans prerevenu mais avec des pics de duretés supérieures notamment pour la tôle 8, qui sont de l'ordre de 75.28 kgf/mm<sup>2</sup> (maturation de 21 jours) et environ de 79 kgf/mm<sup>2</sup> dans le cas de maturation de 21 jours. En revanche, les valeurs des pics de dureté enregistrés pour la tôle 7 sont légèrement augmentés et presque restés comparables à celles du cas précédent.

Dans le cas de traitement du deuxième prérevenu à 100°C pendant 1heure, les courbes de la figure V.51, montrent également de variations similaires de la dureté lors du revenu à 180°C pour les deux cas : maturation de 21 et 30 jours. En effet, pour la tôle 2, la dureté commence à accroître dès les premières minutes du revenu, comme dans le cas précédent. Cependant, la dureté maximale a été atteinte après 24 heures dans le cas de la maturation de 21 jours, elle avoisinait 57 kgf/mm<sup>2</sup>.

Par ailleurs, on peut remarquer que pour les autres tôles 4, 7, 8 et 12, les valeurs de duretés maximales ont été enregistrées dans le cas de la maturation de 21 jours.



En effet, elles sont légèrement inférieures comparativement à celles obtenues dans le cas du prérevenu 1h à 75 °C et sont respectivement de l'ordre de 85.42 , 48.23 , 69.52 et 80.23 kg/mm<sup>2</sup> .

De ces faits, nous pouvons expliquer l'effet de prérevenu et maturation à l'ambiante sur le durcissement des tôles étudiées par l'amélioration des propriétés mécaniques après revenu notamment la dureté, ceci a été confirmé par les travaux de Miao [8, 118].

Cette amélioration de dureté s'interprète souvent par une stabilisation des amas d'atomes, qui vont aussi servir de sites de germination préférentielle pour les précipités durcissants, également ceci est en bon accord avec les travaux menés par plusieurs chercheurs [34, 47,68].

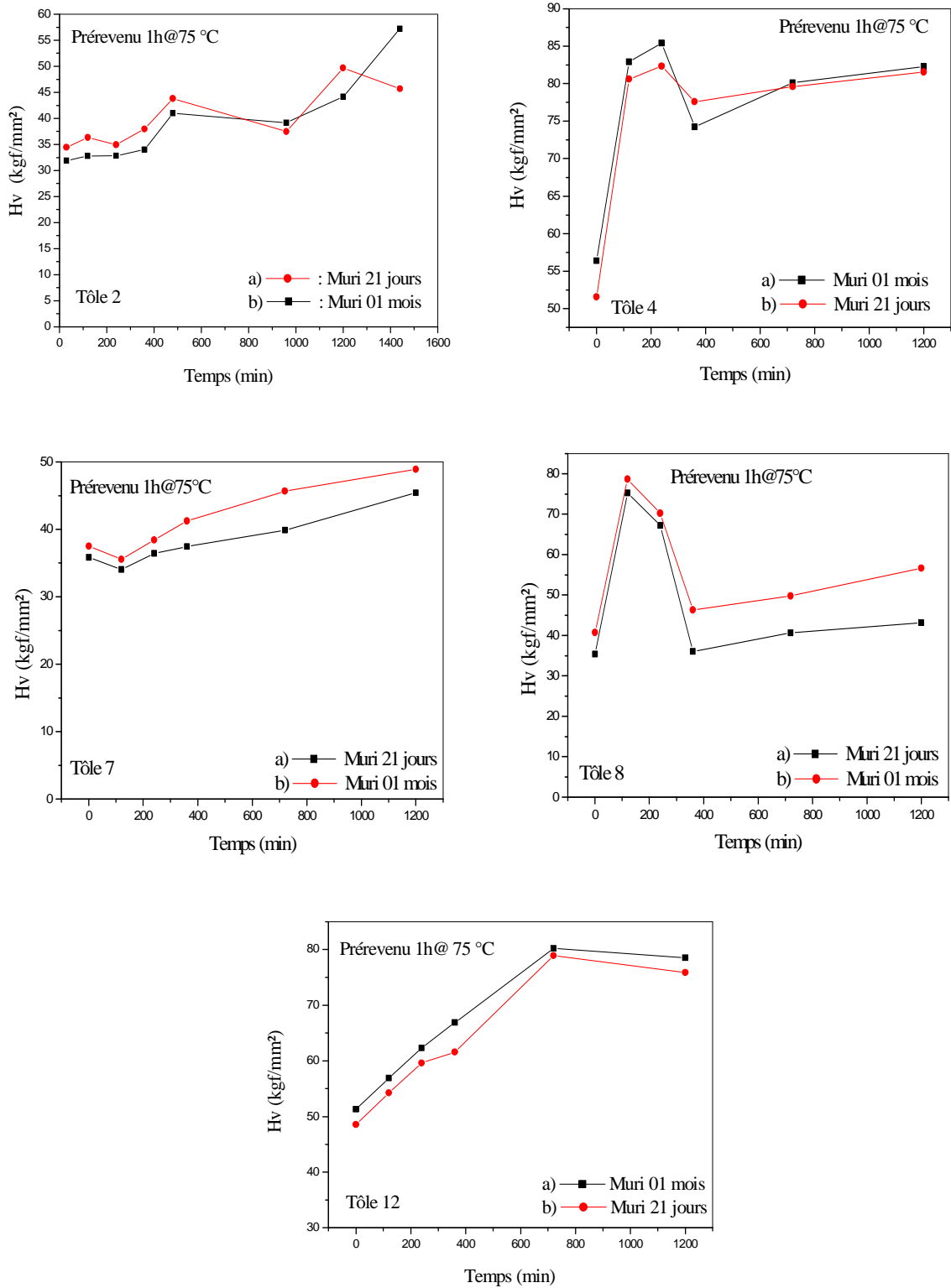


Figure V.49. Evolution de dureté en fonction du temps de vieillissement à la température 180°C après pré revenu à 75°C pendant 1h et maturations de 21 et 30 jours

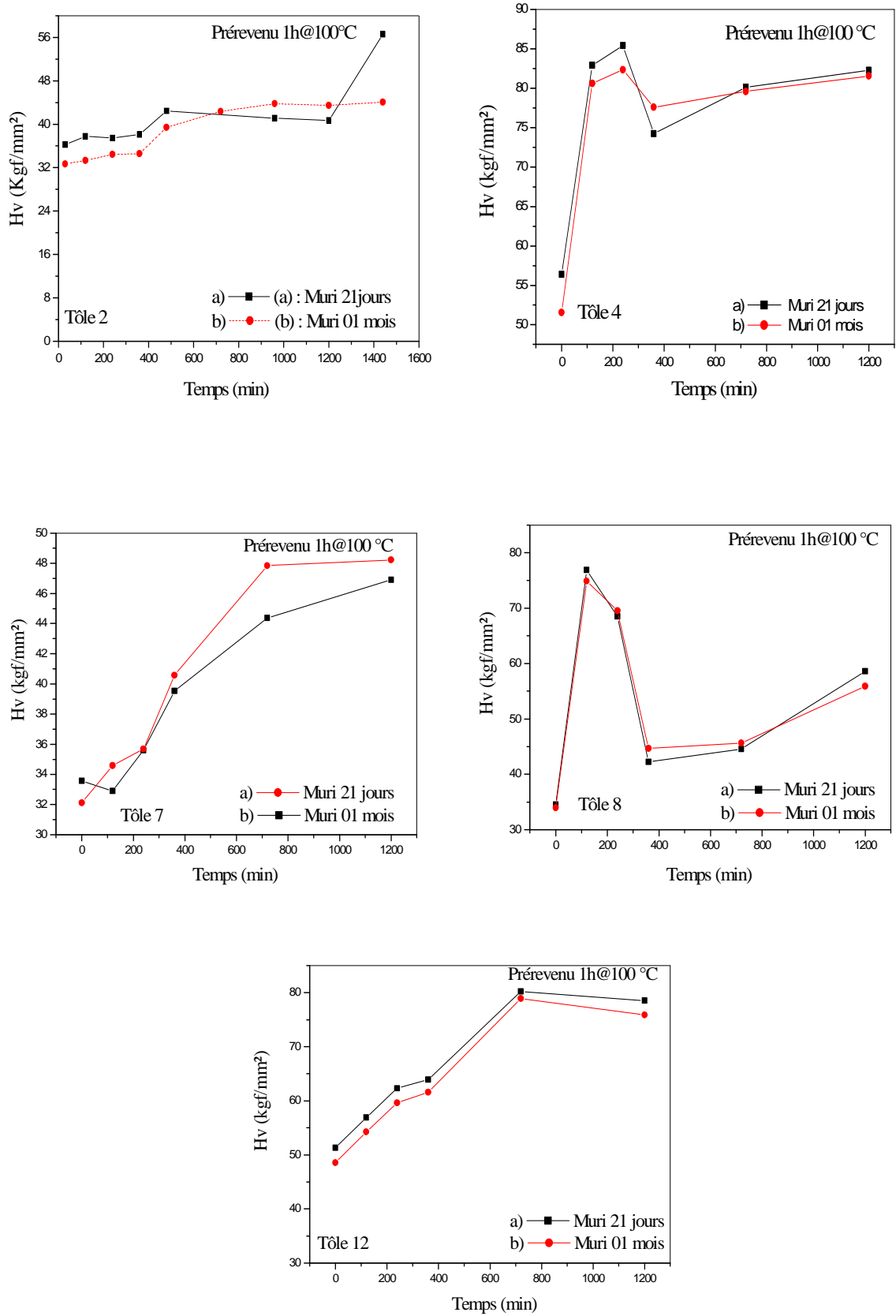


Figure V.50. Variation de la dureté en fonction du temps de vieillissement à la température 180°C après prévenu à 100 °C pendant 1h et maturations de 21 et 30 jours.

#### V.6.4 EFFET DU CUIVRE SUR LE DURCISSEMENT DES TOLES ETUDIEES

L'influence du cuivre sur le durcissement des tôles étudiées est principalement élucidée en comparant le comportement au vieillissement de la tôle 12 contenant de cuivre ( 0.10 % en poids) par rapport aux évolutions des autres tôles. Les courbes de vieillissement obtenues pour la tôle 12 sont représentées dans les figures V.46 - V.50., en différents états de traitement de vieillissement). Durant le vieillissement artificiel, figure V.46, on enregistre des variations ascendantes de la dureté en fonction du temps, jusqu'à atteindre sa valeur maximale après 24 heures de maintien. Le pic de dureté enregistré est plus supérieur comparativement aux pics de dureté des autres tôles (2, 4, 7 et 8) sans cuivre. Cette amélioration de durcissement est justifiée par l'influence du cuivre sur les courbes de vieillissement c'est-à-dire sur l'évolution et la cinétique de vieillissement en fonction du temps et l'aptitude au durcissement, étant donné que l'addition de 0.1% en poids de cuivre à l'alliage est pour affiner la précipitation et augmenter le durcissement après revenu [7]. Ceci pourrait provenir d'une forte interaction avec les lacunes.

Après maturation d'un mois, la courbe de vieillissement à 180°C, figure V.47, est marquée par une variation rapide de la dureté dès les premières heures de maintien puis elle atteint sa valeur maximale et se stabilise autour de cette valeur, en plus à l'effet de maturation, ce comportement peut être attribué à l'influence du cuivre. Il semble que le cuivre améliore la cinétique de vieillissement à température ambiante faisant suite à la trempe [59].

Par ailleurs, il est à constater que les échantillons de la tôle 12 qui ont subi des traitements de pré revenu à 75°C et à 100 °C, figures V.49. et V.50., ont montré les meilleurs durcissements. Egalement, cette augmentation de la dureté peut être expliquée par la présence du cuivre qui augmente le durcissement tout en affectant la composition chimique des précipités. Certaines études ont montré que l'influence du cuivre sur la précipitation des phases durcissantes est surtout avérée sur les alliages qui n'ont pas subi de traitement de pré revenu [58].

D'une manière générale, on peut conclure pour les alliages contenant une faible teneur de cuivre, l'excès de silicium modifie également la séquence de précipitation [56], c'est-à-dire l'apparition de la phase quaternaire Q et son précurseur Q'.

## V.7. RESISTANCE A LA CORROSION DES TOLES ETUDIEES

### a)- Tests électrochimiques

Le comportement en corrosion des tôles a été étudié par différentes méthodes électrochimiques:

- Evolution du potentiel libre (OCP) (Open Corrosion Potential). Les essais consistent en premier lieu en un suivi du potentiel libre pendant deux heures (02h) avec un enregistrement toutes les 02 secondes, le résultat est le tracé des courbes  $E = f(t)$ .
- Courbes potentiodynamiques : Pour chaque échantillon, trois essais ont été réalisés. Les courbes de polarisations sont tracées à partir du potentiel libre final obtenu après deux heures d'immersion dans le milieu agressif.

### b)- Détermination de la vitesse de corrosion

L'échantillon constitue l'anode de la cellule. Il se dissout et se corrode. L'échantillon prend donc par rapport à la solution, un certain potentiel appelé potentiel de corrosion ( $E_c$ ) correspondant au courant de corrosion ( $I_c$ ) et une vitesse de corrosion ( $V_c$ ). Le logiciel M352 permet de calculer automatiquement ces paramètres par le tracé des droites de TAFEL.

Dans ces conditions, la détermination est aisée, elle se fait par l'extrapolation des branches cathodiques et anodiques assimilées à des droites de Tafel dans le plan (LogI-E) (Figure.51).

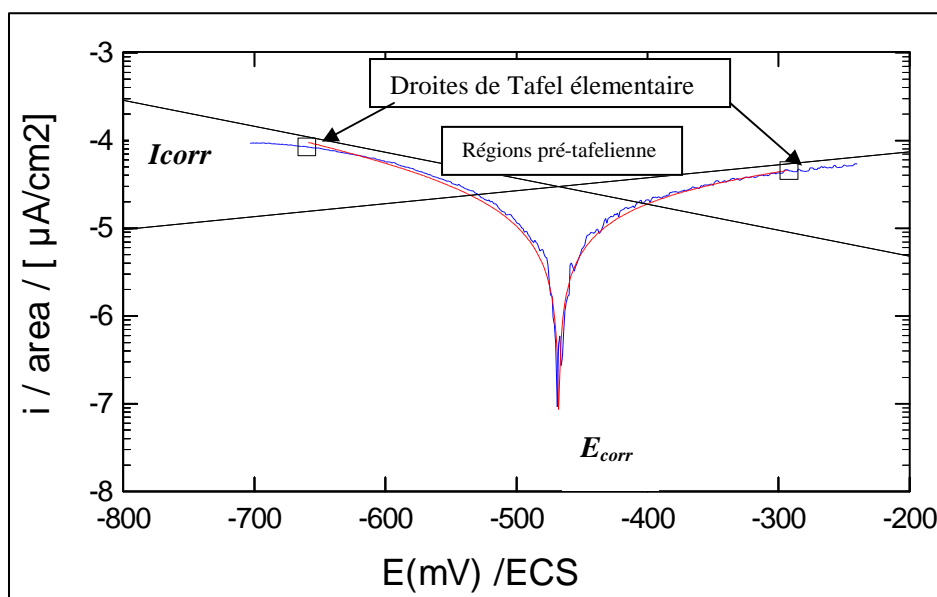


Figure V.51 : Détermination du courant de corrosion.

### c)- Détermination de la résistance de polarisation

L'essai consiste à mesurer la capacité du film protecteur en surface. La courbe  $I=f(E)$  est tracée entre  $\pm 20$  mV autour du potentiel libre de corrosion (OPC) (Open Corrosion Potential) à vitesse de balayage de 10 mV/min.

#### V.7.1 Evolution du potentiel libre

L'évolution du potentiel libre est représentée dans la figure V.52. Le potentiel libre augmente au début de l'immersion ce qui traduit une attaque corrosive. On assiste ensuite à une stabilisation du potentiel libre au bout d'une (01) heure ; ce qui indique que le matériau se couvre d'une couche protectrice. On a donc une tendance à la passivation. Cette évolution montre une performance électrochimique assez élevée. Le potentiel libre mesuré pour les échantillons indique une valeur autour de -710mV. Cette valeur sera utilisée pour mener toutes les expériences ultérieures.

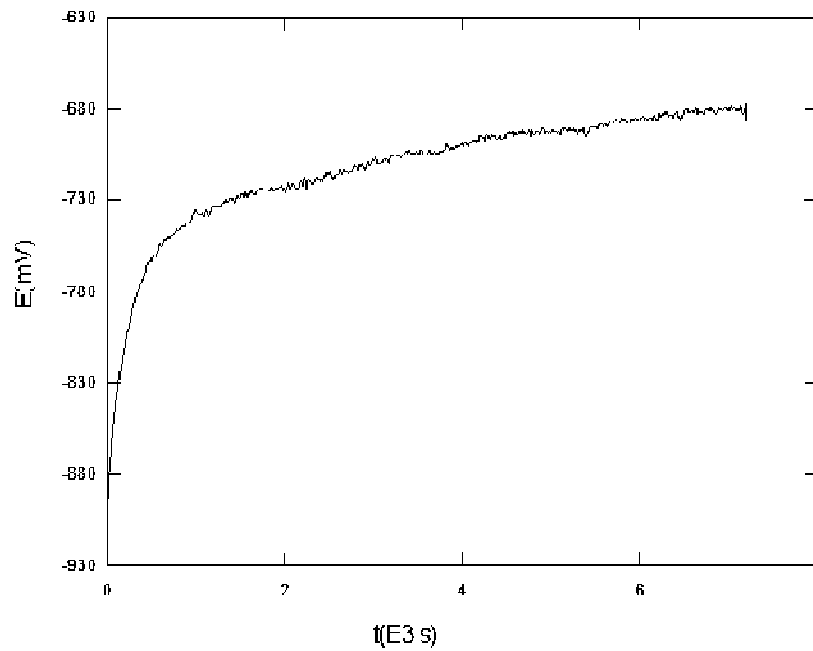


Figure.52. Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'un échantillon de la tôle 7 dans une solution à 3.2 % NaCl.

## V.7.2. ESSAIS POTENTIODYNAMIQUES

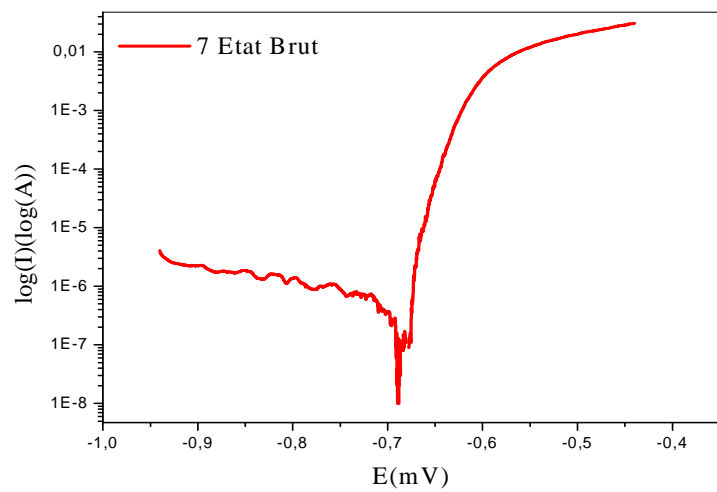
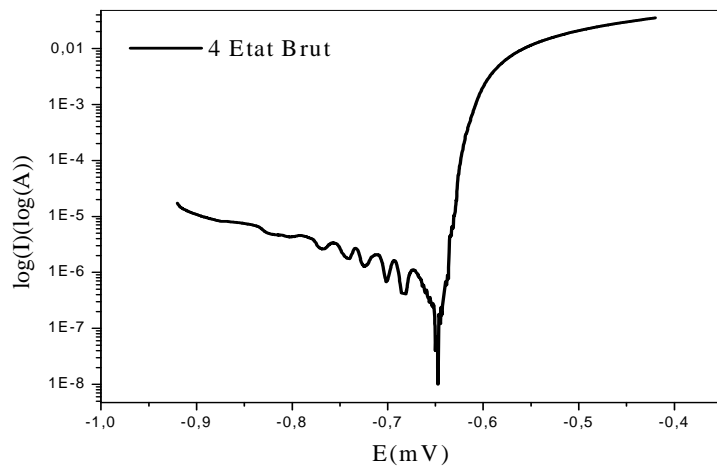
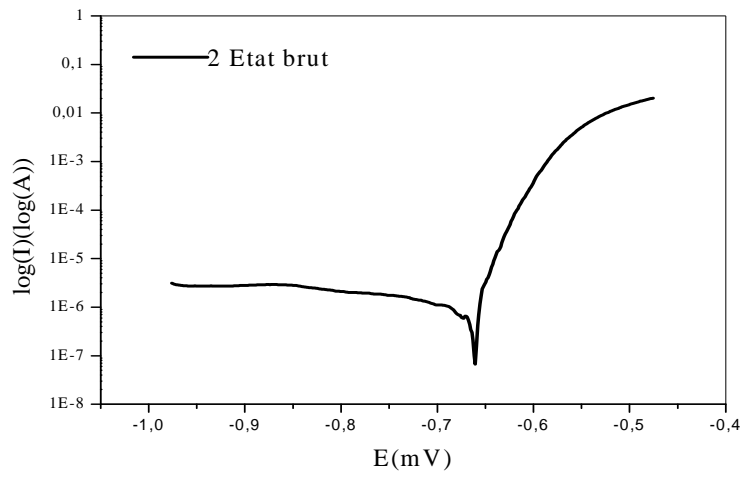
### - Etat de réception, sans traitements thermiques

Les tracés des courbes de polarisation sont représentés dans la figure V.53 et les paramètres de corrosion sont présentés dans le tableau V. 4.

Toutes les courbes présentent la même allure aussi bien dans la partie cathodique que dans la partie anodique. L'échantillon de la tôle 4 avec le plus grand rapport  $\frac{Mg}{Si}$  et l'échantillon de la tôle 2 avec le rapport  $\frac{Mg}{Si}$  supérieur à 1 ont présenté les meilleures performances comparativement à l'échantillon de la tôle 8 ayant le rapport  $\frac{Mg}{Si}$  minimum. Ceci se traduit par la diminution de la valeur de l'intensité de corrosion  $I_{cor}$ . Les paramètres de corrosion issus des courbes de polarisation montrent que l'addition de 0,1 % du cuivre (échantillon de la tôle 12) présente pratiquement les mêmes performances électrochimiques que l'échantillon de la tôle 7 ayant un rapport  $\frac{Mg}{Si}$  proche de l'unité (1).

Etat des Echantillons	Echantillons	Mg/Si	Ec mV	Ic $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	Vc $\mu$ m/an	Rp ( $\Omega$ )
Etat de réception	2	1,120	- 598	0.0362	62.461	20.51
	4	1,167	- 648	0.0491	83.24	26.35
	7	1,00	- 691,7	0.2504	1.957	352.14
	8	0,512	- 671,4	0.4990	3.901	22.40
	12	0,91	- 686	0,2489	313	14.35

Tableau V.4 : Paramètres de corrosion obtenus pour les échantillons sans traitements thermiques





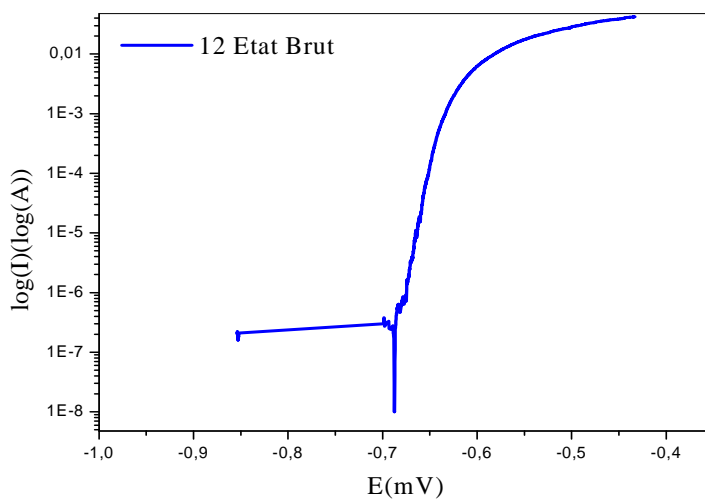
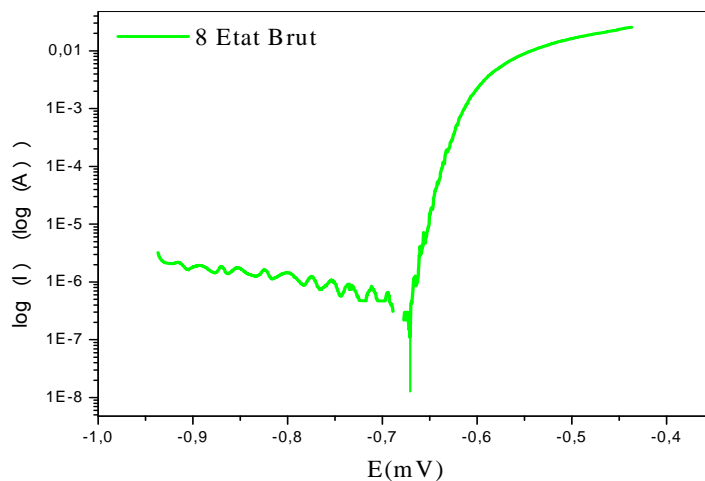


Figure V.53. Courbes potentiodynamiques obtenues sur les échantillons à l'état de réception

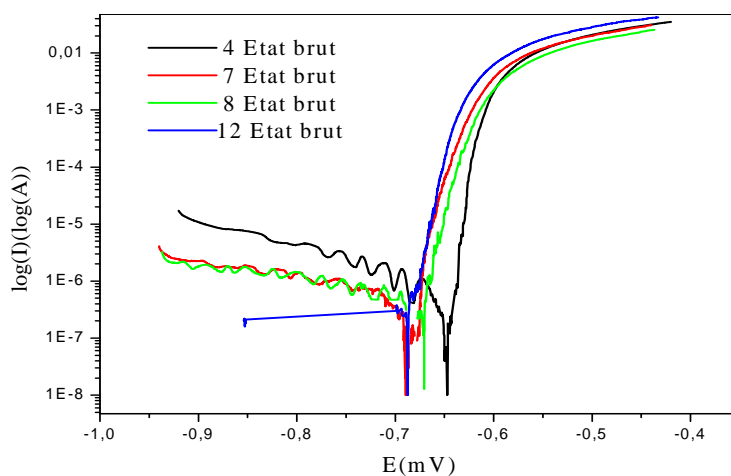


Figure V.54. Superposition des courbes potentiodynamiques à l'état de réception

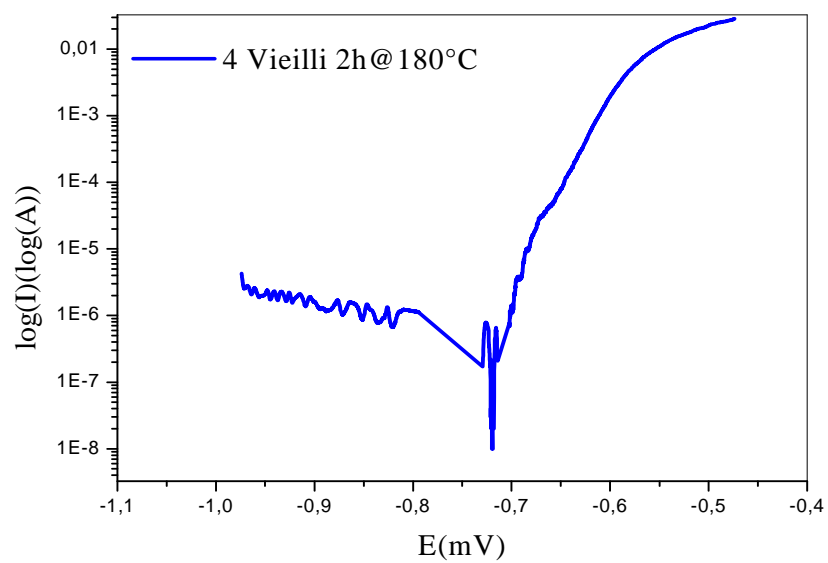
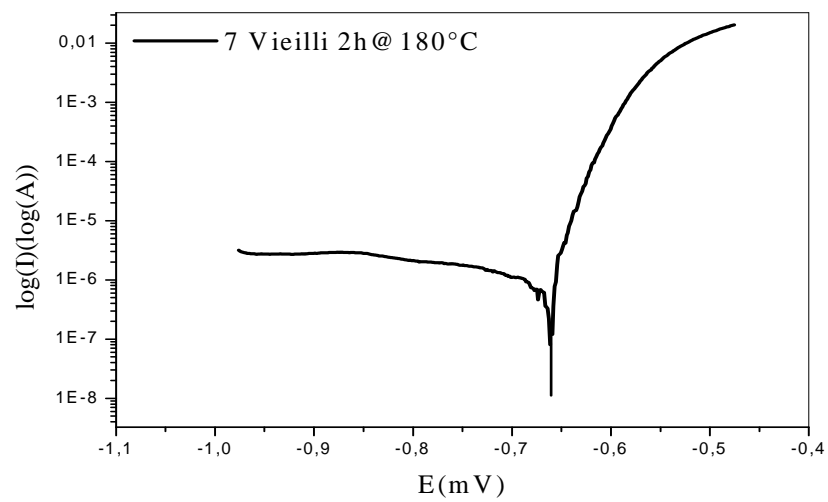
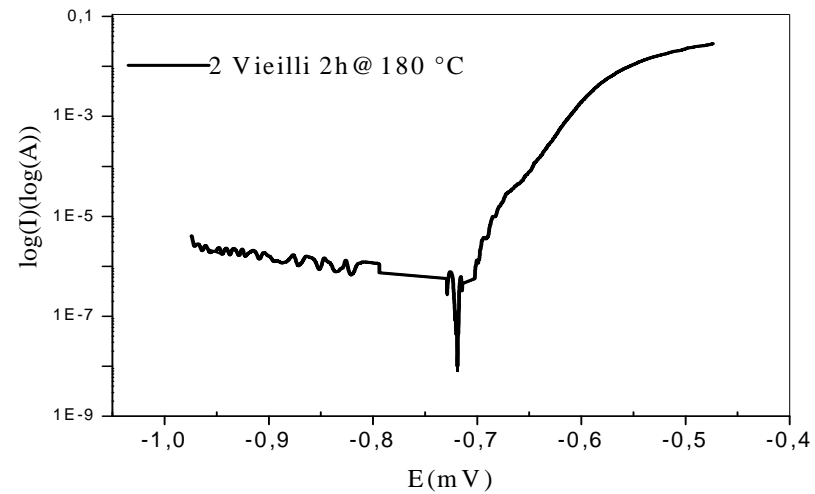
### V.7.3 Effet de vieillissement artificiel

#### V.7.3.1 Vieillissement artificiel 2 heures à 180°C

La figure V.55 présente les courbes potentiodynamiques des échantillons des tôles étudiées. Le traitement thermique de vieillissement artificiel effectué sur les différents échantillons pendant un temps de maintien deux (02) heures semble produire un effet inverse à celui obtenu à l'état de livraison. Les résultats sont portés au tableau V.5. En effet, on remarque que le courant de corrosion le plus faible est enregistré pour l'échantillon à faible rapport  $\frac{Mg}{Si}$  (échantillon de la tôle 8) et le courant le plus élevé est enregistré pour l'échantillon de la tôle 4 ayant le plus élevé rapport  $\frac{Mg}{Si}$ . L'échantillon de la tôle 2 avec le rapport  $\frac{Mg}{Si}$  supérieur à 1, a montré également un courant de corrosion assez proche à celui de la tôle 4. L'addition du cuivre donne approximativement des valeurs assez proches à ceux de l'échantillon de la tôle 7 avec un rapport  $\frac{Mg}{Si}$  égale à l'unité 1.

Etats	Echantillons	Ec mV	Mg/Si	Ic $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	Vc $\mu$ m/an	Rp $\Omega$
Vieillis 2 heures	2/2h	-695	1,120	0.829	6.915nm/an	45.13
	4/2h	-740	1,167	1.0	7.818nm/an	57.01
	7/2h	-658	1,00	0.6605	5.163	8.90
	8/2h	-723.6	0,512	0.0149	6.145	13.58
	12/2h	-879.9	0,91	0,181	15.67 $\mu$ m/an	86.48

Tableau V.5 : Paramètres de corrosion obtenus pour les échantillons vieillis pendant 2 heures à la température 180°C



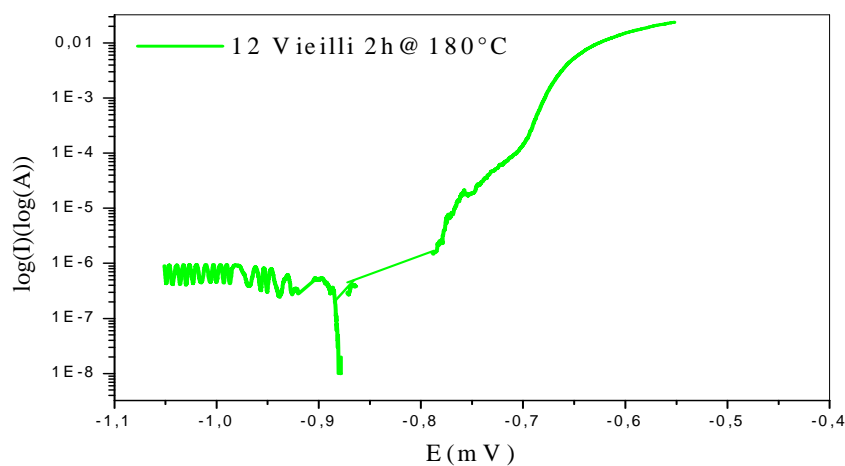
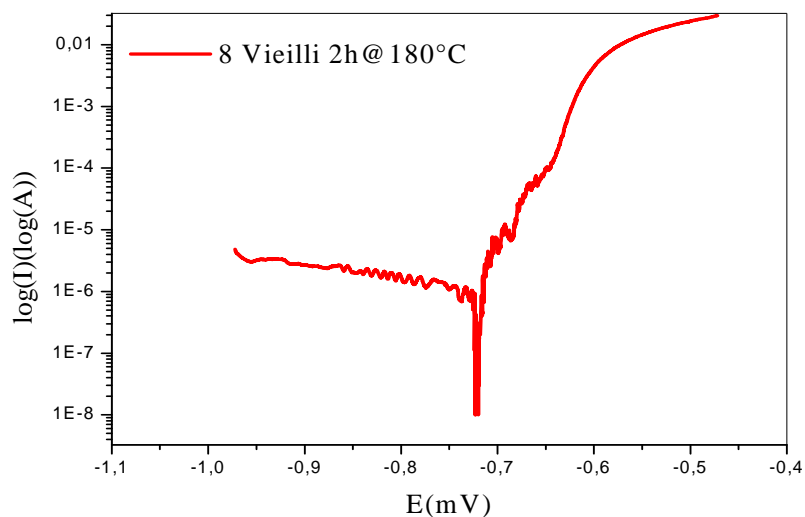


Figure 55. Courbes potentiodynamiques obtenues sur les échantillons vieillis 2heures à la température 180°C

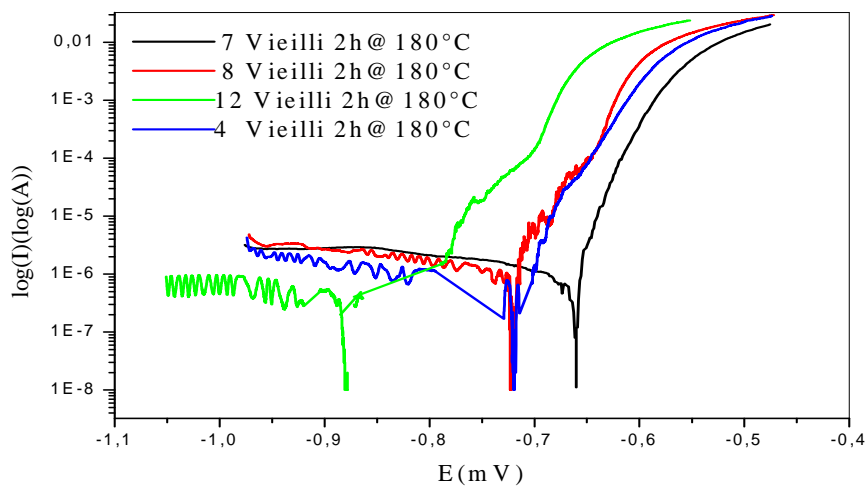


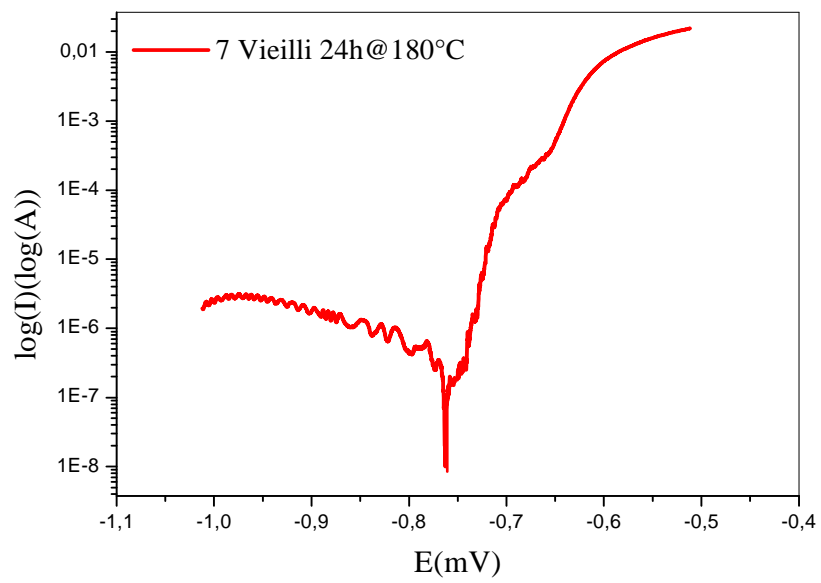
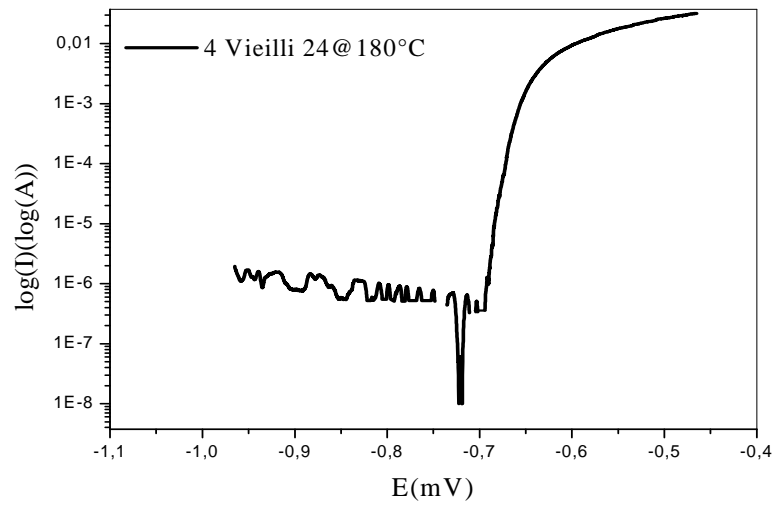
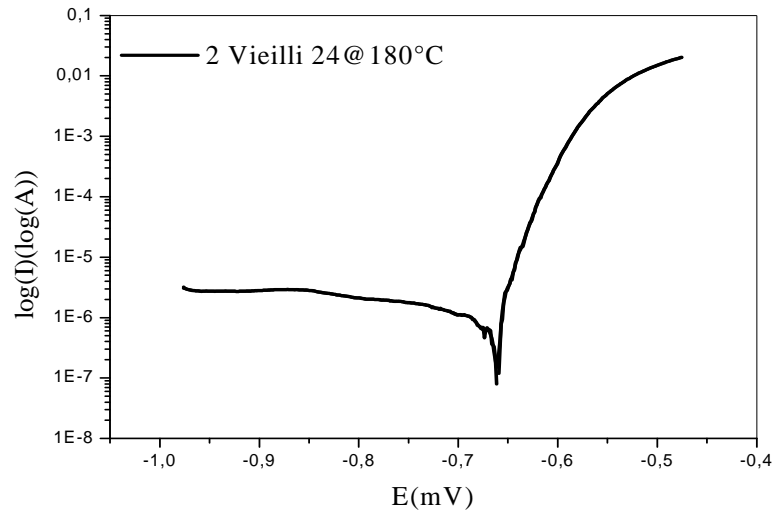
Figure 56. Superposition des courbes potentiodynamiques échantillons vieillis 2 heures à la température 180°C

### V.7.3.2 Vieillessement artificiel 24 heures à 180°C

Les résultats obtenus après un temps de maintien de 24 heures de vieillissement artificiel des échantillons des différentes tôles étudiées sont indiqués dans le tableau V.57. Les courbes potentiodynamiques enregistrées sont représentées sur la figure V.63. L'échantillon 7 et l'échantillon 12 allié au cuivre montrent des paramètres de corrosion ayant des valeurs assez proches. Cependant, les meilleures performances sont obtenues par l'échantillon de la tôle 4 avec le rapport  $\frac{Mg}{Si}$  le plus élevé et également, par l'échantillon de la tôle 2 mais légèrement inférieures à celles de la tôle 4. Contrairement aux valeurs enregistrées pour l'échantillon de la tôle 8 avec le plus faible rapport  $\frac{Mg}{Si}$  égale à 0,512.

Etats	Echantillons	Ec mV	Mg/Si	Ic $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	Vc $\mu$ m/an	Rp $\Omega$
	2/24	-684	1,120	0.0032	6.235nm/an	18.77
Vieillis 24 heures	4/24	-722.8	1,167	0.0045	7.330nm/an	24.65
	7/24	-763	1,00	0.044	345.7nm/an	16.41
	8 /24	-764.5	0,512	0.1464	1.144 $\mu$ m/an	17.47
	12/24	-721	0,91	0.0035	27.02nm/an	8.5976

Tableau V.6 : Paramètres de corrosion obtenus pour les échantillons vieillis 24 heures à 180°C



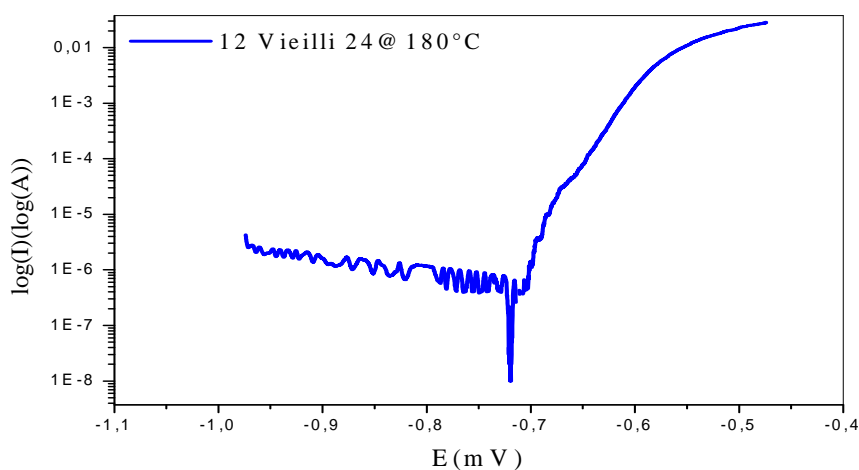
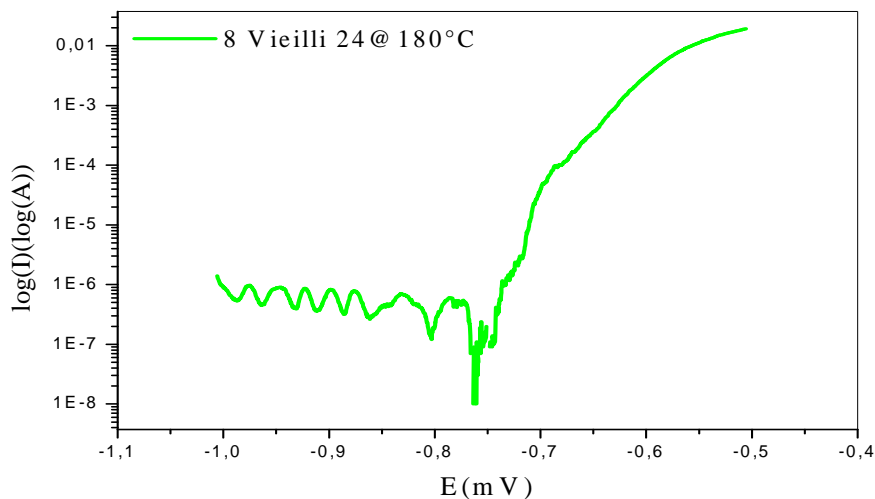


Figure V.57 : Courbes potentiodynamiques obtenues sur les échantillons vieillis 24 heures à la température 180°C

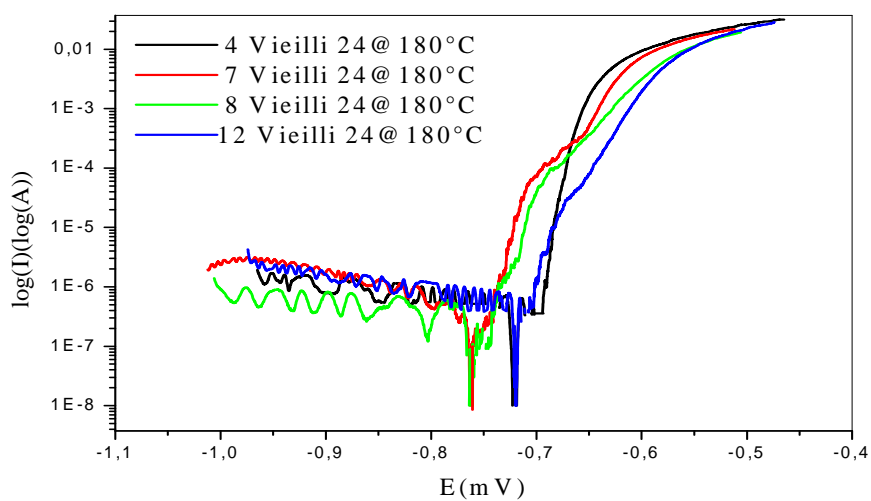


Figure V.58 : Courbes potentiodynamiques obtenues sur les échantillons vieillis 24 heures à la température 180°C

### V.7.4 Observations par (MEB) des échantillons étudiés

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage pour caractériser la surface des échantillons après les essais électrochimiques. Au départ, tous les échantillons étaient polis à une granulométrie égale à  $0,25\ \mu\text{m}$ . Après les essais électrochimiques, les échantillons auront une surface rugueuse que nous présentons dans la figure V.59. La surface se couvre également de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , résidu des réactions chimiques. Il se présente comme un « gel blanc » qui présentera l'aspect des craquelures après l'assèchement (figure V.60).

Enfin, nous avons constaté la présence de piqûres de corrosion des échantillons provoquées par l'attaque des ions  $\text{Cl}$  que nous présentons dans la figure V.61.

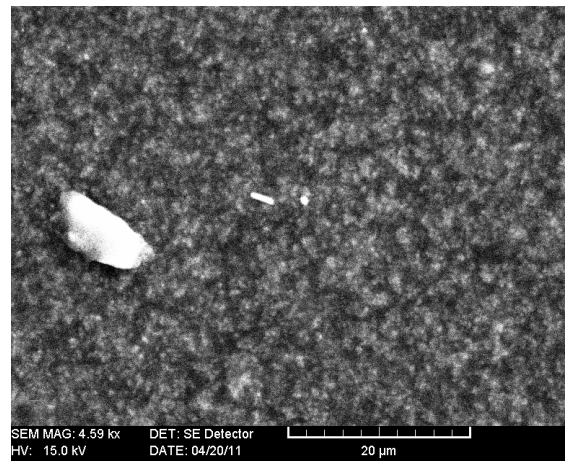
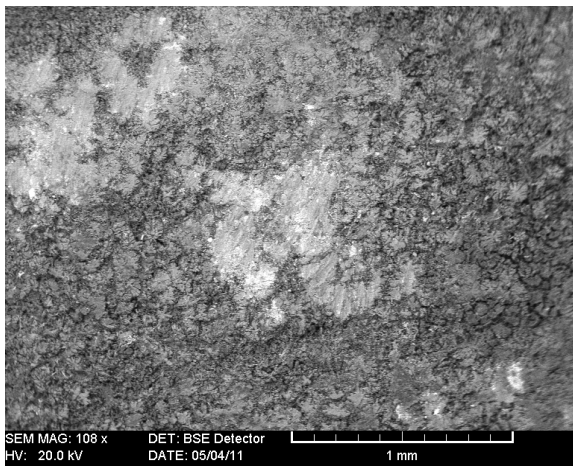


Figure V.59. Micrographies MEB typiques : aspect de la surface rugueuse d'un échantillon de la tôle 8 après les essais électrochimiques

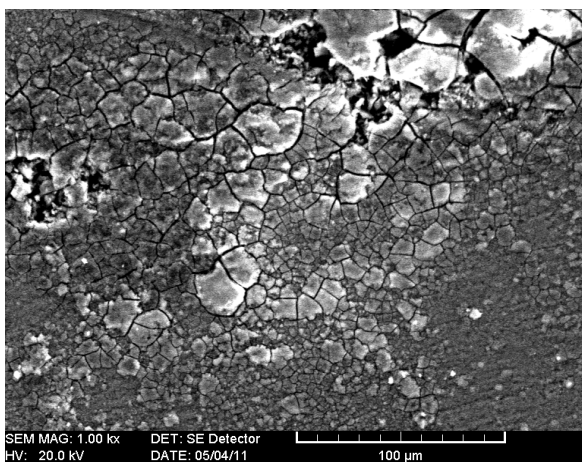
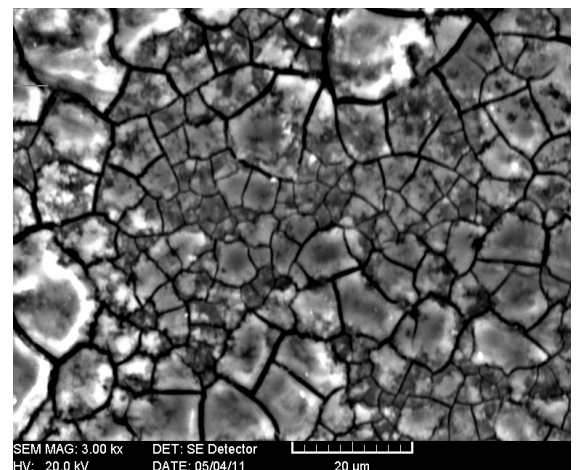


Figure  
V.60.



Micrographies MEB échantillon de la tôle 8 : Dépôt de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$



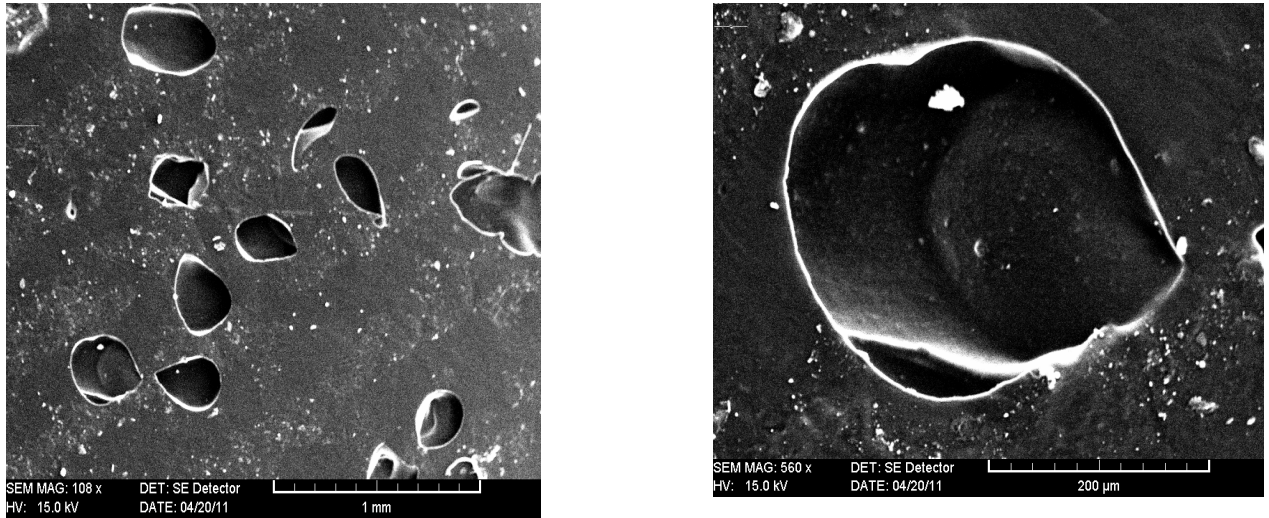


Figure V.61 : Micrographies MEB d'un échantillon de la tôle 8 montrant les piqûres de corrosion à la surface de l'échantillon.

Les résultats de l'étude de comportement des tôles en corrosion dans un milieu chloruré, basée sur les essais potentiodynamiques et l'examen par MEB des aspects des surfaces attaquées effectués sur les échantillons des tôles en alliages étudiés, peuvent se résumer comme suit :

- Les traitements de vieillissement de vingt quatre (24) heures à la température de 180 °C n'affecte guère les paramètres de corrosion et par conséquent augmente les performances électrochimiques des échantillons, ceci peut être expliqué par la présence des précipités  $Al_3Mg_2$  et de  $Mg_2Si$  qui sont plus corrodables que la matrice  $\alpha$ - Aluminium [122-123]. Leurs dissolutions préférentielles aux joints de grains confèrent aux alliages Al-Mg-Si de la série 6000 une meilleure résistance à la corrosion que les alliages contenant des particules cathodiques.
- L'addition du cuivre à 0.10 % en poids dans les alliages étudiés ne modifie pas la résistance à la corrosion.
- les meilleures performances électrochimiques ont été présentées respectivement, par les deux tôles 4 et 2 qui ont pratiquement des rapports  $\frac{Mg}{Si}$  supérieurs à 1.
- La comparaison entre les alliages 7, et 12, ayant des rapports  $\frac{Mg}{Si}$  proches (0,91 et 1), la présence du cuivre s'avère non significatif.

-Dans une solution aqueuse en milieu Chloruré (NaCl) les alliages acquièrent leur stabilité à travers un film d'oxyde- hydroxyde qui se forme à la surface. Cependant les ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) ont la possibilité de pénétrer ce film donc de le détruire et par conséquent de former des complexes solubles. Le mécanisme de passivation de l'aluminium et de ses alliages a été étudié par Bockris [119] et [120]; pour des valeurs de pH allant de 8 à 11, il y a formation d'une couche poreuse constituée par  $\text{Al}(\text{OH})_3$  de structure amorphe et par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristallisé.

Les micrographies de la surface des échantillons après les essais de polarisation confirment la sensibilité à corrosion intergranulaire au potentiel de corrosion pour le milieu NaCl 0.5M. On observe également la présence de piqûres à la surface de l'échantillon étudié dont la densité et la taille augmentent avec la teneur en ions chlorures [121].

## CONCLUSION GENERALE

Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse porte sur l'étude et la caractérisation des tôles en alliages du système Al-Mg-Si-(Cu). L'intérêt particulier du travail est d'appréhender les réactions de précipitation dans les tôles ainsi les types des mécanismes et de cinétiques engendrées d'une part, et d'élucider l'effet du rapport stoechiométrique  $\frac{Mg}{Si}$ , l'influence du traitement du pré revenu et de celui de vieillissement naturel sur le durcissement de l'alliage, l'effet du cuivre sur les propriétés mécaniques d'autre part. Par ailleurs, on a essayé d'étudier le comportement et la résistance des tôles étudiées à la corrosion dans un milieu chloruré (eau de mer). A cet égard, des analyses et techniques expérimentales bien adaptées ont été utilisées, à savoir, la calorimétrie différentielle (DSC), la diffraction des rayons X, microscopies électronique à balayage et transmission, les mesures de micro dureté Vickers (Hv) et les analyses électrochimiques.

Les principaux résultats dégagés de cette étude sont assez comparables et en bon accord avec les travaux de recherche menés par d'autres auteurs. Ces résultats se récapitulent comme suit :

-Les alliages étudiés peuvent être décrits comme étant des alliages présentant communément des microstructures comportant à leur états de réception des détails microstructuraux similaires qui se manifestent sous forme des particules fines sombres et parfois claires sous diverses morphologies. En effet, les analyses chimiques par EDX confirment que les particules révélées par des microstructures des échantillons en alliages traités sont des intermétalliques contenant du Fe et Mn de type  $\alpha$ -AlFeSi,  $\alpha$ -AlFeMnSi, fréquemment, se forment lors du procédé de fabrication des alliages Al-Mg-Si et qui subsistent stables à haute température à cause de leur stabilité. Leur formation est à l'origine de l'appauvrissement de la matrice d'aluminium en silicium.

- L'étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), appuyée par les résultats des investigations menées par microscopie électronique à balayage MEB, à transmission MET et DRX a permis la mise en évidence la séquence de précipitation suivante :

Solution solide sursaturée (SSS)  $\rightarrow$  zones GP  $\rightarrow$   $\beta''$   $\rightarrow$   $\beta'$   $\rightarrow$   $\beta$ -(Mg<sub>2</sub>Si)

- L'étude par diffraction des rayons X des tôles ayant subis différents traitements de vieillissement à la température de 180°C avec pré revenu et sans pré revenu montre la présence des pics caractéristiques de la matrice  $\alpha$ -aluminium en fortes intensités dédoublés par des pics secondaires ayant des faibles intensités. Ces pics en fait, peuvent être traités par des différentes analyses. Selon les cartes ICDD, les pics analysés sont attribués aux précipités  $\beta''$  (Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>) et  $\beta'$ (Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>) développés lors de la précipitation par vieillissement artificiel des alliages traités.

- Par ailleurs, les spectres de diffraction obtenus pour les échantillons des tôles 2, 4 et 7 à l'état de réception montrent l'existence d'une orientation privilégiée (texture) avec les plans (100) parallèles au plan de laminage des tôles au lieu celle due aux plans (111). Sous l'effet des différents traitements de vieillissement, les textures révélées aux états de réception n'ont pas connues de modifications remarquables. Contrairement, dans les deux tôles 8 et 12, la réflexion la plus intense est due aux plans (111).

- L'étude des cinétiques des différentes réactions précipitation constitue en fait, une approche basée sur diverses méthodes théoriques proposées en vue de déterminer les paramètres des cinétiques des réactions. Cependant, les valeurs des énergies d'activation obtenues pour les différents alliages indiquent par conséquent les mécanismes de nucléation des zones GP et formation des phases  $\beta''$ ,  $\beta'$  et  $\beta$  développées lors du processus de précipitation.

- En effet, les énergies d'activation associées à la formation des zones GP dans les alliages étudiés suggèrent que la nucléation de ces zones peut être contrôlée par migration des atomes de silicium et magnésium dans la matrice  $\alpha$ -aluminium.
- En prenant la moyenne des valeurs des énergies d'activation associés à la précipitation de des deux phases  $\beta''$  et  $\beta'$ , dans les alliages ayant une teneur en silicium inférieure à 0.4 % en poids, la valeur moyenne obtenue est comparable aux énergies d'activation de diffusion de Si et Mg dans la matrice  $\alpha$ -aluminium respectivement. Par conséquent, le mécanisme de précipitation des deux phases métastables  $\beta''$  et  $\beta'$  peut être gouverné par la diffusion de Si et Mg dans la matrice  $\alpha$ -aluminium.
- Les énergies d'activation moyennes associées à la précipitation de la phase d'équilibre  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si pour la tôle en alliage 7 ayant la plus faible concentration en Si (0.2 % en poids) et les tôles 4 et 8, (0.3 % et 0.4 % en poids Si) sont relativement élevés, cela implique que la force motrice de formation la phase d'équilibre  $\beta$  est élevée pour les alliages à faibles concentrations en silicium.
- L'observation des échantillons en alliages vieillis par microscope électronique à transmission montre des micrographies électroniques montrant la présence et la prédominance des précipités très fins qui peuvent être les phases  $\beta''$  et  $\beta'$  qui apparaissent sous formes des aiguilles et de bâtonnets. En effet, les zones G.P et la phase  $\beta''$  prétendue être la phase la plus durcissante sont à l'origine de durcissement structural des tôles. L'effet de durcissement peut être en fait, attribué à la cohérence d'interface avec les plans de la matrice  $\alpha$ -aluminium. En effet ces résultats consolident clairement ceux dégagés des études menées par DSC et DRX qui ont montré l'existence de ces précipités.

- L'excès de silicium dans les tôles en alliages étudiés augmente la dureté pendant le vieillissement artificiel à 180°C, en favorisant l'apparition des phases métastables durcissantes au dépens de la phase stable d'équilibre.
- Le durcissement des tôles non vieillis à l'ambiante varie progressivement en fonction du temps de vieillissement artificiel à la température 180°C.
- Les pics de dureté qui en général correspondent à la phase durcissante  $\beta''$  ont été atteints après 4 heures pour les tôles 4 et 8 et 24 heures de revenu à 180°C pour les tôles 2, 7 et 12.
- Pendant les premières heures de revenu, les échantillons ayant subi des traitements de pré-revenu à 75 °C et à 100°C, présentent des meilleurs durcissements comparativement à ceux qui n'ont pas subi ce type de traitements de pré-revenu .
- Le durcissement qui se produit pendant la maturation à la température ambiante est attribué à une interaction entre les divers défauts (dislocations, lacunes ,etc.). En effet ,les précipités ont pour effet de freiner ou de bloquer les dislocations.
- Les échantillons des tôles ayant subi de traitement de pré-revenu à 75 °C effectué juste après la trempe et suivis d'une maturation d'un mois présentent les valeurs de dureté les plus élevées.
- Le pic de dureté enregistrés pour les échantillons de la tôle contenant du cuivre, vieillis à artificiellement à la température 180°C est plus intense comparativement à ceux obtenus pour les tôles sans cuivre. Cette amélioration des propriétés mécaniques est justifiée par l'influence du cuivre sur les courbes de vieillissement et l'aptitude au durcissement, étant donné que l'addition de cuivre à 0.10 % en poids dans l'alliage est pour affiner la précipitation et augmenter le durcissement après revenu.
- Pailleurs, il y a lieu de constater que les échantillons en alliage contenant du cuivre et ayant subi de traitement de pré-revenu ont montré la meilleure réponse au durcissement.
- Les traitements de vieillissement à la température 180 °C n'affectent pas les paramètres de corrosion et par conséquent augmente les performances électrochimiques des échantillons. Ceci

peut être expliqué par la présence des précipités  $\beta'$ -( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ) et de  $\beta$ -( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) qui sont plus corrodables que la matrice  $\alpha$ -aluminium. Leur dissolution préférentielle aux joints de grains confère aux alliages Al-Mg-Si-(Cu) une meilleure résistance à la corrosion que les alliages contenant des particules cathodiques.

- L'addition du cuivre à 0.10 % en poids dans la tôle 12 ne modifie pas la résistance à la corrosion en milieu chloruré.

- Dans une solution aqueuse en milieu Chloruré (Na Cl) les échantillons des tôles étudiées acquièrent leur stabilité à travers un film d'oxyde- hydroxyde qui se forme à la surface. Cependant les ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) ont la possibilité de pénétrer ce film donc de le détruire et par conséquent de former des complexes solubles. Les micrographies de la surface des échantillons après les essais de polarisation confirment la présence de piqûres à la surface de l'échantillon étudié dont la densité et la taille augmentent avec la teneur en ions chlorures.

En concluant, les principaux résultats dégagés de l'étude par DSC des tôles étudiées qui ont permis de mettre en évidence la présence des phases de la séquence de précipitation à savoir la phase cohérente  $\beta''$ , la plus durcissante, la phase  $\beta'$ , semi cohérente et la phase d'équilibre  $\beta$ , concordent suffisamment avec les résultats obtenus par les investigations réalisées à l'aide du microscope électronique à transmission - MET qui confirment également l'existence des phases précipitées et des précipités type  $\alpha$ -Al(FeMn)Si et  $\alpha$ -AlFeSi, observés également, par microscope électronique à balayage MEB et analysés par système EDX . Similairement, ces résultats sont largement confrontés avec ceux issus de l'étude par la diffraction de rayons X qui révèlent la présence des mêmes phases. Par ailleurs, les résultats des tests électrochimiques confirment la bonne résistance à la corrosion les tôles en alliages Al-Mg-Si (Cu) en milieu chloruré.

## **PERSPECTIVES**

Les travaux entrepris dans cette thèse ont abouti à un certain nombre des résultats expérimentaux accompagnés des interprétations. Cependant, et d'une manière générale, il serait intéressant d'approfondir l'étude de la précipitation durcissante dans cette catégorie d'alliages afin d'apporter des illustrations déterminantes et des affinements intimement liés au phénomène de durcissement structural dans ces alliages.

Cette suggestion nous amène à souhaiter que les prochaines études et investigations sur ce type d'alliages utilisent de manières complémentaires plusieurs techniques à savoir, la complémentarité entre une technique d'observation extrêmement locale comme la sonde atomique tomographique qui permet de caractériser les matériaux métalliques avec une résolution subnanométrique et d'établir des cartographies tridimensionnelles des différents éléments dans le volume analysé et la microscopie électronique à transmission à haute résolution, semble très prometteuse.



- 
- [1] F. Habashi, *Alloys: Preparation, Properties, Applications*, Wiley-Vichy (1998) 166.
- [2] E. George, D. Totten, M. K. Scott, *Handbook of aluminum*, Inc, New York, Vol. 2 (2002).
- [3] A. Boubertakh, Thèse d'état, Université Mentouri, Constantine (2002).
- [4] N. A. Belov, D. G. Eskin, A. A. Aksenov, *Multicomponent phase diagrams: Applications for commercial aluminum alloys*, Publisher: Elsevier Science (2005)
- [5] L. F. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Butterworths, London (1976)
- [6] C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. Jansen, H.W. Zandbergen, *Acta Mater.*49 (2001) 321-328
- [7] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, *Prog. in Mater. Sci.*, Vol. 49(2004) 389– 410
- [8] W. F. Miao et D. E. Laughlin, *Scripta Mater.*, Vol. 40(7) (1999) 873–878.
- [9] Y. Aouabdia, Thèse de doctorat ès sciences, Université Mentouri, Constantine, (2010).
- [10] C. Cayron, Thèse de doctorat, École polytechnique Lausanne (2000).
- [11] A. Perovic, D. Perovic, G. C. Weatherly et D. J. Lloyd. *Scripta Mater.*, Vol.41 (7) (1999) 703–708.
- [12] R. Develay, *Techniques de l'ingénieur*, (1991) Doc. M 1290.
- [13] I. J. Polymear, *Light Alloys, from traditional alloys to nanocrystals*, (2006) 175-176, U K.
- [14] E. L. Stirbu, Thèse de doctorat, Université de Pitesti, Roumanie, (2005).
- [15] G. Davies, *Materials for Automobile Bodies*, Butterworth-Heinemann, (2003) 87-90. Elsevier 1<sup>st</sup> published.
- [16] R. Develay, *Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés*, *Techniques de l'ingénieur*, (1991) Doc. M 440.
- [17] G. Kow Quainoo, PhD Thesis, the University of Saskatchewan Saskatoon ( 2004).
- [18] I. J. Polmear, *A century of age hardening materials forum* Vol.28 (2004) 1- 14.
- [19] P. D. Merica, R.G Wattenburg R. Scott. *Heat treatment of duralumin*. Science paper US Bureau of standards, 15 (1919) 271-316.
- [20] A. Guinier. *CR Acad. Sci.* 226 (1938) 1641-3.
- [21] N. F. Mott et F. R. N. Nabarro. *Proc.Phys. Soc.*, 52 (1940) 86.
- [22] E. Orowan. *Institute of metals*. London, (1948) 451.
- [23] E. Orowan . *Z. Phys.*, 89 (1934) 634.
- [ 24 ] G. J. Taylor. *Proc. Royal Soc. A.*, 145(1934) 362-372.
- [25] T. Federighi . *Acta Metall.*, 6 (1958) 379.
- [26] W. De Sorbo, H. N. Treattis et D. Turnbull, *Acta Metall.*, 6 (1958) 401.
- [27] A. Guinier, Lambot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, (1948) 74-75.
- [28] D. W. Pashley, M. H. Jacobs et J. T. Vietz , *Phil. Mag.*, Vol. 16 (1967) 51-59.

- [29] A. Lutts : *Acta Métal.*, Vol. 9 (1961) 577.
- [30] M. H. Jacobs : *Phil. Mag.*, Vol. 26 (1972) 1.
- [31] B. Dubost et P. Sainfort , *Techniques de l'Ingénieur* (1991 ) M240 -M242.
- [32] J. W Gibbs, *Collected Works*. Vol.1 (1948) Yale University Press.
- [33] D. Turnbull et J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 71.
- [34] F. Geuser, Thèse de doctorat, Université de Rouen (2005).
- [35] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, Vol.7 (1939) 1103-1112.
- [36] J. P. Bailon et J. M. Dorlot, *Des Matériaux*, réimpression automne, Canada (2004) 512-520.
- [37] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, Vol. 8 (1940) 212.
- [38] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, Vol. 9 (1941) 177.
- [39] S. Esmaeili, D. J. Lloyd et W. J. Poole, *Acta. Mater.* Vol. 51(2003) 3467–3481.
- [40] N. Maruyama, R. Uemori, N. Hashimoto, M. Saga et M. Kikuchi, *Scripta Mater.*, Vol. 36(1) (1997) 89–93.
- [41] W. F. Miao et D. E. Laughlin, *Met. Mater. Trans.*, Vol., 31(A) (2000) 361-371.
- [42] G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop et M. J. Couper, *Acta Mater.*, Vol. 46 (1998) 3893–3904.
- [43] K. Matsuda, Y. Uetani, T. Sato, S. Ikeno , *Mater. Sci. Trans.*, 32A (2001) 1293-1299.
- [44] D. G. Eskin, *Mater. Sci.*, 38 (2003) 279-290.
- [45] I. J. Polymear, *Light Alloys, from traditional alloys to nanocrystals*, U K (2006) 64-65.
- [46] G. A. Edawrds, K. Stiller and G.L. Dunlop, *Applied surfaces* 76 /77 (1994) 219.
- [47] A. Bigot, Thèse de doctorat, Université de Rouen (1998).
- [48] M. Murayama, K. Hono, M. Saga et M. Kikuchi, *Mater. Sci. Eng.*, Vol.A 250 (1998) 127–132.
- [49] M. Murayama et K. Hono, *Acta Mater.*, Vol.47 (1999) 1537–1548.
- [50] M. H. Jacobs, *Precipitation hardening*, TALAT lecture 1204 (1999) 6-8.
- [51] Sagalowicz, G. Hug, D. Bechet, P. Sainfort, G. Lapasset, in 4<sup>th</sup> *Inter. Conference on Aluminum Alloys*, (1994) 636–643.
- [52] A. K. Gupta, D. J. Lloyd et S. A. Court, *Mater. Sci. Eng.*, A, 301(2001) 140–146,
- [53] D. J. Chakrabarti, Y. Peng et D. E. Laughlin, *Mater. Sci. Forum*, Vols. 396-402 (2002) 857.
- [54] G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop et M. J. Couper, *Mater. Sci. Forum*, Vols. 217-222 (1996) 713–718.
- [55] P. Lynch, L. M. Brown et M. H. Jacobs : *Acta Metall.*, Vol. 30 (1982) 1389.

- [56] S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Froseth, R. Vissers et H. W. Zandbergen. *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 390 (2005) 127–138.
- [57] C. Cayron, P. A. Buffat, *Acta Mater.*, Vol. 48 (2000) 2639–2653.
- [58] J. E. Janse, L. Zhuang, P. De. Smet, *Mater. Sci. Forum*, Vols. 396-402 (2002) 607–612.
- [59] S. Esmaili et D.J. Lloyd, W.J. Poole, *Mater. Lett.*, Vol. 59 (2004) 575–577.
- [60] G. Rebai, A. Boubertakh, W. Lorimer, *J. Alloys and Compounds*, 486 (2009) 451-457.
- [61] A.K. Gupta, D.J. Lloyd et S.A. Court, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 316 (2001) 11–17.
- [62] V. Massardier et T. Epicier, *Mater. Sci. Forum*, Vols. 396-402, (2002) 851–856.
- [63] Y. Quere, *Défauts ponctuels dans les métaux*, Paris (1967) 176-179.
- [64] Y. Birol, *Scri. Mater.* Vol. 52 (2005) 169–173.
- [65] Y. Birol, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol.391 (2005) 175–180.
- [66] S. Esmaili, D. J. Lloyd et W. J. Poole, *Mater. Lett.* Vol.59 (2005) 575–577.
- [67] S. Vyasovkin, *Macromol. Rapid Commun.* Vol.23 (2002) 771-775.
- [68] C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. Jansen et H. W. Zandbergen, *Acta Mater.*, Vol. 51 (2003) 789–796.
- [69] A. K. Gupta et D. J. Lloyd, *Mater. Sci. Forum*, Vols. 396-402 (2002) 971–976.
- [70] M H Jacobs, PhD thesis, *The Nucleation and Growth of Precipitates in Aluminium Alloys* University of Warwick (1969).
- [71] M H Jacobs, TALAT Lecture1204, *Interdisciplinary Research Centre in Materials*, The University of Birmingham, UK (1999) 16-18.
- [72] Z. W. Huang, M H Loretto, R E Smallman and J. White, *Mat Sci and Eng*, Vol.10 (1994) 869 - 878.
- [73] D. W. Pashley, J. Rhodes, A. Sendorek, *J. Inst Metals*, Vol. 94 (1966) 41- 49.
- [74] M H Jacobs, TALAT Lecture 1204, *The University of Birmingham*,UK (1999) 32-40.
- [75] A Kelly and R B Nicholson, *Progress in Mater. Sci.*, vol.10 (3), Pergamon, (1963) 324-334.
- [76] T. Marlaud, *Thèse de doctorat*, Institut polytechnique de Grenoble, France (2008).
- [77] M. Reboul, *Techniques de l'ingénieur* (2005) Doc. COR325
- [78] C. Vargel, *corrosion de l'aluminium*, Paris (1999) 123-138.
- [79] W.C. Moshier, G. D. Davis et J. S. Ahearn, *Corrosion science*, 27(8) (1987) 785-801.
- [80] M. Reboul, T. J. Warner, *Corrosion Reviews*, 15, 3-4 (1997) 471-496.
- [81] Z. Szklarska, *Corrosion Science*, 41 (1999) 1734-1767
- [82] S. Payan. *Thèse de doctorat* Université de Bordeaux I, France (2001).
- [83] S.L. Coleman, V.D. Scott, B. McEnaney, *J. of Materials Science*, 29 (1994) 2826-2834.

- [84] E.C.W. Perryman, S.E. Hadden, J. of the Institute of Metals, Vol 77 (1950) 207-235.
- [85] I. Dutta, L. R. Elkin, J. D. King, J. Electrochem. Soc., 138 (11) (1991) 3199-3208.
- [86] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium. Paris, (1999) 186
- [87] T. H. Muster, A. E. Hughes et G. E. Thompson, New York (2009) 31-33.
- [88] E. Ghali, Corrosion resistance of Aluminum and Magnesium Alloys, (2010) 221-222.
- [89] R. Braun, Materials Science Forum 519–521(2006) 735–740.
- [90] O. Lunder, J.C. Walmsley, P. Mack, Nisancioglu, Corr.Sci. 47 (2005)1604.
- <sup>a</sup> [91] Y. Aouabdia, A. Boubertakh, S. Hamamda, Mater. Lett., Vol.64 (2010) 353–356.
- [92] M. S. Silva, C. Barbosa, O. Acselrad, and L.C. Pereira. JMEPEG 13 (2004) 129-134.
- [93] S. Mechri, Mémoire de Magistère, Université de Constantine (2007).
- [94] L.V. Meeisel, P. J. Cote, Acta. Metall., 31(7) (1983) 1053-1059.
- [95] F. Dimier, Thèse de doctorat, L'école nationale supérieure des Mines. Paris (2003).
- [96] W. F. Miao, D. E. Laughlin, J. Mater. Sci. Lett., 19 (2000) 201-203.
- [97] Y. Aouabdia, Mémoire de Magistère, Université de Constantine (2005).
- [98] S. Saadallah, Mémoire de Magistère, Université de Constantine (2007).
- [99] A. Boushaba, Mémoire de Magistère, Université de Constantine (2005).
- [100] T. Abid, Mémoire de Magistère, Université de Constantine (2007).
- [101] A. Chahdane, Mémoire de Magistère, Université de Constantine (2012).
- [102] K. Boulemzaoud, Mémoire de Magistère, Université de Constantine (2012).
- [103] K. Matsuda, S. Taniguchi, K. Kido, Y. Uetani, S. Ikeno, Mater.Trans. Vol.43 (11) (2002) 2789-2795.
- [104] X. Fang, M. Song, K. Li et Y. Du. J. Min. Metall. 46 (2) B (2010) 171-180.
- [105] A. Gaber, N. Afify, M. S. Mostafa, Gh. Abady, J. Alloys and Compd., 477 (2009) 295-302.
- [106] N. Afify, A. Gaber, M. S Mostafa, Gh. Abady, J. Alloys and Compd., 462 (2008) 70-80.
- [107] H. W. Zandbergen, S. J. Andersen, J. Jansen, Science 277 (1997) 1221.
- [108] S.J. Andersen, H. W. Zandbergen, J. Jansen, C. TrAEholt, U. Tundal et O. Reiso, Acta Mater. Vol. 46 (9) (1998) 3283–3298.
- [109] S. Bourahla. Mémoire de Magistère, Université de Constantine (2007).
- [110] H. E. Kissinger, Analytical Chemistry, Vol.40 (1957) 1702.
- [111] T. Ozawa, J. Thermal. Anal., Vol.2 (1970) 301-324.
- [112] Z. Boumerzoug, M. Fatmi, Mater. Charact. 60 (2009) 768 – 774.
- [113] M. Fatmi, B. Ghebouli, T. Chihi, M. Abdul Hafiz. Physica B 406 (2011) 2277–2280.
- [114] M. Fatmi, Thèse de doctorat ès science, Université Ferhat Abbas, Sétif (2010).

- [115] I. Dutta, S.M. Allen, *J. Mater. Sci. Lett.* 10 (1991) 323–326.
- [116] L. Zhen, S.B. Kang, *Mater. Lett.* 37 (1998) 349–353.
- [117] Y. Ohmori, L.C. Doan, K. Nakai, *Mater. Trans.* 43 (2002) 246–255.
- [118] M. Torsaeter H. S. Hasting, W. Lefebvre, C. D. Marioara, J. C. Walmsley, S. J. Andersen, *Applied Physics*. 108 (2010) 073527.
- [119] J. O. M. Bockris , L. J. V. Minevski, *J. Electroanal. Chem*, 349 (1993) 375– 414.
- [120] R. Salghi , *Acta Chim. Slov.* 50 (2001) 491-504.
- [121] C. Augustin. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2008).
- [122] A.K. Bhattamishra, K. Lal, *Mater. Deisgn*, Vol.18 (1997) 25-28.
- [123] G. Svenningsen, M. H. Larsen, J. C. Walmsley, J. H. Nordlien et K. Nisancioglu, *Corrosion Science*. Vol. 48 (2006) 1528–1543.
- [124] R. Guemini, Thèse d'état, Université Mentouri, Constantine (2002)
- [125] M. Benabdoun , Thèse d'état, Université Mentouri, Constantine (2004)

## RESUME

### Etude et Caractérisation des Tôles en Alliages Al-Mg-Si-(Cu)

Bien qu'il soit suffisamment élucidé, depuis bien des années, la compréhension des divers aspects intimement liés au processus de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si s'impose souvent primordial pour la maîtrise de la technologie et le développement des nouveaux alliages. Dans ce contexte, le travail entrepris dans le cadre de cette thèse est orienté sur l'étude et la caractérisation des tôles Al-Mg-Si(Cu). L'intérêt particulier du travail est d'appréhender les réactions de précipitation dans les tôles ainsi les cinétiques engendrées d'une part, d'élucider l'effet du rapport Mg: Si, l'influence du traitement du pré revenu et de celui de vieillissement naturel sur le durcissement de l'alliage, l'effet du cuivre sur les courbes de durcissement d'autre part. En fin, d'étudier le comportement des tôles étudiées en la corrosion dans un milieu chloruré. A cet égard, des analyses et techniques expérimentales très complémentaires ont été utilisées, à savoir, la calorimétrie différentielle (DSC), la diffraction des rayons X, microscopies électronique à balayage et en transmission, la micro dureté Hv et les analyses électrochimiques .

L'étude a permis de mettre en évidence l'existence des précipités de type  $\alpha$ -AlFeSi,  $\alpha$ -AlFe(Mn)Si, fréquemment présents dans les alliages Al-Mg-Si et qui subsistent stables à haute température. Egalement, il ressort de cette étude qu'il est toujours possible d'allier des propriétés de résistance aux propriétés intrinsèques d'un matériau. En effet, le durcissement est dû à la prédominance des précipités très fins typiques aux phases  $\beta''$  et  $\beta'$  sous formes des aiguilles et des bâtonnets développés lors de vieillissements sans et avec pré revenu. L'excès de silicium dans l'alliage augmente le durcissement, en favorisant l'apparition des phases métastables durcissants à dispersion fine de précipités. L'effet du pré revenu juste après l'homogénéisation et la trempe est de corriger l'effet indésirable de maturation à l'ambiante en rendant plus rapide le durcissement de l'alliage pendant le vieillissement artificiel. L'ajout de 0.10 %wt de cuivre a permis d'affiner la précipitation et d'augmenter le durcissement après revenu. Les traitements de vieillissement à la température 180 °C, n'affectent guère les paramètres de corrosion et par conséquent augmentent les performances électrochimiques des échantillons à cause de la présence des précipités  $Al_3Mg_2$  et de  $Mg_2Si$  qui sont plus corrodables que la matrice  $\alpha$ -aluminium. L'addition du cuivre à 0.10 %wt ne modifie pas la résistance à la corrosion en milieu chloruré.

**Mots clés :** Alliages Al Mg Si, Précipitation, vieillissement, Durcissement structural, DSC, Cinétique de réaction, Energie d'activation, courbes de polarisation, résistance à la corrosion

## ABSTARCT

### Study and characterization of Al-Mg-Si-(Cu) alloys sheets

Although it is sufficiently understood for many years, the comprehension of various aspects closely related to precipitation process in Al-Mg-Si alloys is often required crucial for mastering the technology and the development of new alloys. In this context, the work undertaken as part of this thesis is focused on the study and characterization of Al-Mg-Si-(Cu) sheets. The particular interest of this work is to understand the reactions precipitation in sheets and their kinetics on the one hand, and to elucidate the effect of the Mg : Si, the influence of ageing and pre ageing treatment on the response of alloy hardening , the effect of copper on the aging curves on the other hand. Furthermore, we wished to assess the corrosion behavior of sheets in chloride solution. In this regard, analysis and experimental techniques very complimentary, has been used, ie, differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction, scanning electron , transmission electron microscopy, micro hardness Hv and electrochemical analysis.

The study indicated the existence of precipitates of type  $\alpha$ -AlFeSi,  $\alpha$ - AlFe(Mn)Si frequently present in the Al-Mg-Si alloys and remaining stable at high temperatures. Equally, it is clear from this study it is always possible to combine the strength properties of the intrinsic properties of a material. Indeed, the hardening caused by precipitation in studied alloys is certainly due to the predominance of very fine typical precipitates  $\beta'$  and  $\beta''$  as rods and needles developed during aging with and without preageing. The silicon in excess increases the hardening, by favoring the appearance of metastable phases in fine dispersion of precipitates. The effect of pre ageing just after homogenization and quenching is to correct the undesirable effect of aging at ambient temperature by making faster alloy hardening during artificial aging. The addition of 0.10 wt % copper has allowed to refine and to enhance the precipitation hardening after quenching. The artificial ageing treatment at temperature 180 ° C doses not affects the corrosion parameters but enhances consequently the electrochemical performance of samples due to the presence of  $Mg_2Si$ ,  $Al_3Mg_2$  precipitates which are more corrodible than the  $\alpha$ - aluminum matrix. The addition of 0.10 wt % copper doses not changes the corrosion resistance.

#### **Keywords:**

Al Mg Si alloys, precipitation, aging, structural hardening, DSC, reactions kinetics, activation energy, polarization curves, corrosion resistance

## دراسة وتشخيص صفائح سبائك الألمنيوم (Al-Mg-Si-(Cu))

### ملخص

على الرغم من الدراسات المكثفة لسنوات عديدة ، ما يزال فهم مختلف الجوانب التي ترتبط ارتباطا وثيقا بعملية الترسيب في سبائك الألمنيوم في كثير من الأحيان أمر حاسما بالنسبة للإتقان التكنولوجي وتطوير سبائك جديدة.

في هذا السياق، يركز العمل الذي اختير لهذه الرسالة على دراسة وتشخيص صفائح سبائك (Al-Mg-Si-(Cu)) .  
اعتنينا في هذا العمل بدراسة تفاعلات الترسيب في الصفائح والحركيات الناجمة من ناحية، إلى إلقاء الضوء على تأثير نسبة المغنيزيوم على السليسيوم، وتأثير التعتيق الأولي، و التقادم الطبيعي على صلادة السبائك، وتأثير النحاس على منحنيات الصلادة من جهة أخرى. وعلاوة على ذلك ارتأينا دراسة و تقييم سلوك الصفائح أثناء التآكل في وسط كلوريد .  
في هذا الصدد استعملنا تقنيات وتحاليل تجريبية متكاملة جدا، كالتحليل الحراري التفاضلي، حيود الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح و المجهر الإلكتروني عن طريق الإرسال، قياس الصلادة والتحليل الكهروكيميائية.  
اثبت هذه الدراسة وجود رواسب من نوع  $\alpha$ -AlFeSi,  $\alpha$ - AlFe(Mn)Si الموجودة في كثير من الأحيان في سبائك Al-Mg-Si والتي تبقى مستقرة حتى درجات حرارة عالية. كذلك، يبدو واضحا من هذه الدراسة أنه من الممكن دأما الجمع بين خصائص الصلادة و الخصائص الجوهرية للمادة. في الواقع الصلادة المتحصل عليها هي نتاج ظهور أطوار ذات صلادة عالية من نوع  $\beta$ ' و  $\beta''$  الرقيقة جدا في شكل أعواد وإبر تكونت خلال التقادم مع وبدون عملية التعتيق الأولي. فائض السليسيوم أدى إلى رفع الصلادة وذلك بظهور أطوار ذات صلادة عالية و توزيع دقيق للترسيبات. تأثير التعتيق الأولي مباشرة بعد التجنيس والسقاية هو لتصحيح التأثير الغير المرغوب فيه للتقادم الطبيعي جاعلا عملية التصليد تكون سريعة أثناء التقادم الاصطناعي.

قد ساعدت إضافة 0.10% من نحاس على صقل وتعزيز تصلب الرواسب بعد معالجة الإرجاع. إن معالجة التقادم عند درجة حرارة 180 درجة مئوية لا تؤثر على التآكل وبالتالي تزيد من الأداء الكهروكيميائي للعينات بسبب وجود رواسب  $Mg_2Si$  و  $Al_3Mg_2$  والتي تعتبر أكثر تآكلا من الألمنيوم- $\alpha$ .  
إضافة 0،10% من النحاس لا يغير من المقاومة للتآكل في وسط كلوريد.

الكلمات الافتتاحية: سبائك الألمنيوم Al-Mg-Si، التحليل الحراري، الترسيب، التقادم، التصليد البنيوي، طاقة النشاط،

حركية التفاعل، منحنيات الاستقطاب، مقاومة التآكل