

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique

SPECIALITE: Science des Matériaux

OPTION: Métallurgie

THEME

**ETUDE DE L'EFFET DU CUIVRE ET L'EXCES DU SILICIUM SUR LA
STABILITE MICROSTRUCTURALE DES ALLIAGES Al-Mg-Si**

Par: Youcef Aouabdia

Soutenu le : .../.../...

Devant le jury

Président:	S. Hamamda	Prof	Université Mentouri de Constantine
Rapporteur:	A. Boubertakh	M.C	Université Mentouri de Constantine
Examineurs:	R. Guemini	M.C	Centre Universitaire Oum El Bouaghi
	A. Boudjada	M.C	Université Mentouri de Constantine
	A. Harabi	Prof	Université Mentouri de Constantine

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des "Propriétés Thermodynamiques et Traitements de Surface des Matériaux" sous la direction du Prof. S. Hamamda.

Je tiens à remercier vivement le Dr. A. Boubertakh, maître de conférences au département de Physique de l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté d'être le rapporteur de ce mémoire; qu'il trouve ici l'expression de ma très cordiale gratitude pour ses conseils, soutien et encouragements dispensés lors de la réalisation de ce travail.

Ainsi, j'exprime mes plus sincères remerciements au Prof. S. HAMAMDA, professeur au département de Physique de l'Université de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Mes sincères gratitude vont au Prof. A. HARABI, professeur au département de physique de l'Université de Constantine, pour avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury d'examen.

J'adresse aussi mes remerciements au Dr. R. GUEMINI, maître de conférences au département de Physique du centre Universitaire d'Oum El Bouaghi, qui me fait l'honneur de faire partie de ce jury.

J'adresse également ma gratitude au Dr. A. BOUDJADA, maître de conférences au département de Physique, Université de Constantine, pour avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury d'examen.

J'adresse mes remerciements aux gens qui nous ont aidé pour réaliser les traitements thermiques: Prof. R. Bensaha (laboratoire de céramique), Prof. S. Achour, (directeur du laboratoire de céramiques), Prof. N. Rouag (directrice du laboratoire Défauts et microstructure), qui sont professeurs au département de Physique de Université de Constantine, ainsi que A. Mosbah, maître assistant à l'Université de Sétif sans oublier A. Mechiackh étudiant en doctorant et M^{elle} R. Amira post graduée.

J'exprime ma profonde reconnaissance à A. Boushaba qui m'a constamment guidé, conseillé et aidé, sans oublier le soutien de I. Zerrouk, maître-assistant au Centre Universitaire Oum el Bouaghi, ainsi que M. Berd et F. Khalfallah; pour cela qu'ils en soient remerciés.

Enfin merci, à tous mes camarades de promotion et amis présents ou absents.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: Généralités sur la précipitation	
I-1 Introduction.....	3
I-2 Phénomène de germination (nucléation)	5
I-2-1 Germination homogène	6
a) Vitesse de germination homogène.....	8
I-2-2 La germination hétérogène	8
a) Germination sur les joints de gains	8
b) Germination sur les dislocations	9
c) Vitesse de germination hétérogène.....	10
I-3 Croissance des précipités	10
I-4 Coalescence des précipités.....	10
I-5 Rôle des défauts de structure dans la précipitation	11
I-5-1 Rôle des dislocations dans la précipitation.....	11
I-5-2 Rôle des lacunes dans la précipitation	12
I-5-3 Rôle des lacunes dans la précipitation des phases métastables	12
I-5-4 Rôle des joints de grains.....	12
I-6 Aspect cristallographique des précipitations	13
I-6-1 Précipités cohérents	13
I-6-2 Précipités semi-cohérent	13
I-6-3 Précipités incohérents	13
I-7 La cinétique des changements de phase.....	14
I-8 Les alliages d'aluminium	15
CHAPITRE II: Précipitation dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu)	
II-1 Introduction	16
II-2 Propriétés mécaniques des alliages Al-Mg-Si	16
II-3 Précipitation dans les alliages Al-Mg-Si	17
II-4 Séquence de précipitation.....	17
II-4-1 Cas des alliages Al-Mg-Si.....	18
II-4-2 Cas des alliages Al-Mg-Si-Cu.....	19
II-5 Phases d'équilibres.....	19
II-6 Précipitation dans les alliages Al-Mg-Cu avec l'addition de Si.....	21

CHAPITRE III: L'effet des éléments d'addition sur les alliages

III -1 Effet du Cu dans les alliages Al-Mg-Si.....	25
III -2 Effet de l'excès du Si dans les alliages AlMgCu.....	26
III -3 Effet des traitements thermiques.....	26
III -3-1 Vieillissement naturel.....	26
III -3-2 Vieillissement artificiel.....	27
III-4 Domaines de phase des alliages Al-Mg-Si-Cu.....	27
III-5 L'ubiquité de la phase Q et les phases d'équilibre coexistantes.....	30
III-6 Cristallographie et composition de la phase Q.....	32
III-7 Phases métastables dans les alliages Al-Mg-Si-Cu.....	32
III-8 Identification des deux phases Q' et β'	32

CHAPITRE IV: Techniques expérimentales

IV-1 Traitements thermiques.....	34
IV-2 Préparation des échantillons.....	34
IV-3 Méthodes expérimentales utilisées.....	34
IV-3-1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	35
IV-3-2 Diffraction des rayons X (DRX).....	36
IV-3-3 Microdureté.....	37
IV-3-4 Microscopie Optique.....	38
IV-3-5 Microscope électronique à balayage (MEB).....	40
IV-3-6 Microanalyse par EDAX.....	41

CHAPITRE V: Résultats et discussions

V-1 Etude métallographique.....	42
V-1-1 Etat brut.....	42
V-1-2 Etat homogénéisé.....	42
V-1-3 Etat vieilli.....	42
V-2 Caractérisation des échantillons par MEB.....	47
V-3 Microanalyse X des échantillons.....	47
V-4 Diffraction des rayons X.....	52
V-5 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	56
V-5-1 Séquence de précipitation après trempe.....	56
V-5-2 Cinétiques de précipitation.....	58

V-6 Mesures de la microdureté	65
V-6-1 Effet des éléments d'addition sur la microdureté.....	65
V-6-2 Effet des traitements thermiques isothermes sur la microdureté des alliages.....	66
V-6-3 Effet de l'addition du Cu et l'excès du Si sur la cinétique de vieillissement des alliages étudiés après maturation d'un mois	66
V-6-4 Effet du cuivre.....	68
a) Effet du cuivre dans le cas du vieillissement artificiel	68
b) Effet du vieillissement naturel.....	69
Conclusion	70
Références	71
Annexe A	75
Annexe B	78

Introduction Générale

Introduction

Les matériaux ont de tout temps défini le niveau de développement de notre civilisation. L'utilisation des matériaux est tributaire non seulement de leur disponibilité, mais aussi de leur coût, facilité de leur mise en forme et compatibilité avec l'environnement (par l'intermédiaire de leurs propriétés mécaniques et chimiques).

Aujourd'hui, les matériaux jouent un rôle déterminant dans toutes les mutations technologiques. Dans la plupart des cas, les métaux sont utilisés sous forme d'alliages dont les propriétés mécaniques dépendent de la microstructure déterminée par les caractéristiques des grains et des particules (nature, composition et arrangement atomique, quantité relative, morphologie et taille de grains, disposition et orientation...). La microstructure reflète l'état de l'alliage et joue un rôle essentiel dans le comportement des matériaux au cours du temps : le phénomène de vieillissement menant à des transformations au sein des matériaux induit des changements importants dans leurs propriétés. De ce fait, ce phénomène doit être absolument maîtrisé si on veut obtenir de ces matériaux les propriétés désirables.

Le développement de nouveaux alliages à base d'aluminium, et d'éléments légers d'actualité AlMgSi(Cu), a permis leur utilisation dans l'industrie. Leur utilisation est répandue dans divers secteurs d'activités tels que l'industrie aéronautique ou automobile. C'est pour une meilleure compréhension des transformations de phase de ce type d'alliage que le thème de ce mémoire "Etude de l'effet du cuivre et l'excès de silicium sur la stabilité microstructurale dans les alliages AlMgSi(Cu)" a été choisi. La majorité des transformations de phase qui se produisent à l'état solide ont lieu par diffusion, entre autre, nous trouvons le cas de la précipitation sous l'effet du cuivre et l'excès de silicium.

L'addition du cuivre aux alliages AlMgSi avec un excès de silicium s'accompagne par des modifications importantes de microstructures qui influent sur leurs propriétés mécaniques. Dans notre travail, nous sommes intéressés par l'étude des effets suivants:

- Evolution microstructurale
- Evolution de la micro-dureté
- Evolution de vieillissement à des différentes températures

Ces alliages possèdent des propriétés thermodynamiques intéressantes. En effet ils présentent de bonnes propriétés mécaniques à hautes températures. Ces dernières sont obtenues après homogénéisation et trempe (désigné par T4) et par différents traitements thermiques. Les alliages Al-Mg-Si font partie de la série d'alliages d'aluminium 6xxx qui sont les alliages à durcissement par précipitation.

Nous avons suivi le comportement de ces alliages en fonction des traitements thermiques et cela du point de vue réaction de précipitation, dissolution et variation des propriétés mécaniques.

Dans ce mémoire nous nous rendons compte de l'effet de Cu et l'excès de silicium sur la stabilité microstructurale des alliages étudiées, et sur leur cinétique de vieillissement (des alliages d'aluminium basés sur la composition). Dans le cas de nos alliages, la teneur du Cu et Si varie respectivement de 0.01 à 0.1 et 0.37 à 0.79 (% en masse).

Ce mémoire est présenté de la manière suivante:

Le premier chapitre est un aperçu général du phénomène de précipitation et la description des paramètres qui l'influent sur celui-ci.

Dans le deuxième chapitre, une étude bibliographique est représentée, sur les différents types de précipités pour en tenant compte des différents éléments d'addition et leurs morphologies avec une présentation du domaine de phases d'équilibres.

Le troisième chapitre est consacré aux effets causés par les éléments d'addition sur les propriétés mécaniques avec une présentation des phases métastables des alliages étudiés.

Le quatrième chapitre décrit la procédure expérimentale et les techniques de caractérisation.

Nous présentons dans le cinquième chapitre les résultats expérimentaux obtenus suivis de leur analyse

Enfin, nous terminons par une conclusion et par la présentation d'une liste de références bibliographiques sur laquelle notre travail s'est basé.

CHAPITRE I:

Généralités sur la précipitation

I-1 Introduction

La plupart des matériaux utilisés dans l'industrie contiennent plusieurs phases de compositions et de structures différentes. Différentes microstructures résultent de la combinaison de ces phases, ce qui influe considérablement sur les propriétés et caractéristiques technologiques des matériaux.

Les phases qui se forment dans les alliages métalliques peuvent être des solutions liquides, des solutions solides ou des combinaisons chimiques, suivant l'interaction physico-chimique des composants.

On appelle solution solide, les phases dans lesquelles l'un des deux composants maintient son réseau cristallin; leurs atomes (solutés) passent dans le réseau du premier composant (solvant), qui change ses dimensions. Il existe deux types de solutions solides: substitution et insertions. Quand une solution solide de substitution se forme, les atomes du soluté se substituent à une partie des atomes du réseau cristallin du solvant. Quand une solution solide d'insertion se forme, les atomes du soluté occupent les sites interstitiels du réseau de solvant et, dans ce cas, le paramètre du réseau change et ce, suivant la taille des atomes étrangers.

Le processus de précipitation des solutions solides sursaturées occupe une place particulière parmi les différentes transformations de phases à l'état solide qui se produisent au cours des traitements thermiques (vieillessement, revenu) et qui fixent les propriétés finales des alliages.

La plupart des transformations se produisant dans les alliages ou matériaux métalliques s'accompagnent d'une modification de la nature et éventuellement du nombre de phases, celles-ci sont présentées dans la figure (I-1), cette dernière représente une solution solide A-B. nous notons que la limite de la solubilité diminue avec la diminution de la température.

Il en résulte un alliage de concentration C à une température T_1 dont l'état d'équilibre correspond à un système monophasé (α_0), qui peut devenir hors équilibre après une trempe mais le traitement de revenu de ce même alliage à une température T_2 peut le transformer en un système biphasé ($\alpha+\beta$). Ce processus, correspondant à une transformation à l'état solide, avec augmentation du nombre de phases, est habituellement désigné par le terme de précipitation et peut être caractérisé par l'équation de réaction suivante:



où; α_0 : Solution solide sursaturée de concentration C.

α : Phase appauvrie qui garde la même structure que la phase initiale.

β : Phase précipitée.

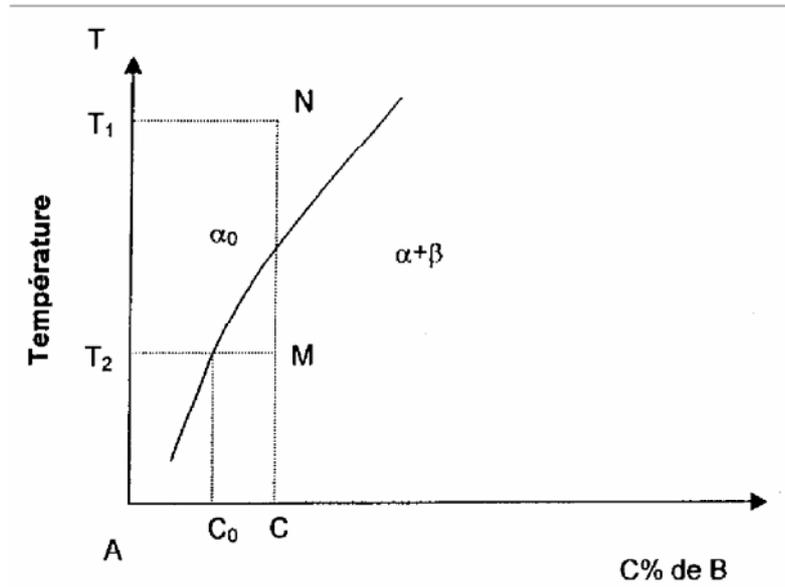


Figure I-1 Courbe de solubilité d'un métal B dans un métal A.

α_0 : solution solide de concentration C% de B dans A;

α : solution solide de concentration C₀% de B dans A;

β : phase précipitée;

T₁: température d'homogénéisation (mise en solution);

T₂: température de vieillissement (de précipitation);

Il existe deux types de précipitations la précipitation discontinue et la précipitation continue contrôlées par diffusion (figure I-2):

On dit que la précipitation est discontinue lorsque la transformation de phase divise le matériau en deux régions; une transformation est complète et une solution solide encore sursaturée. Au cours du vieillissement, le paramètre du réseau varie alors d'une façon discontinue (ce processus conduit à deux phases, une phase initiale est une nouvelle phase).

La précipitation continue est une transformation où la concentration du soluté de la phase mère diminue continuellement jusqu'à la valeur d'équilibre. Au cours de la décomposition de la solution solide sursaturée, le paramètre du réseau varie, mais cette fois d'une façon continue. La précipitation continue, conduit donc, dans un premier temps, à l'obtention d'un certain nombre de précipités isolés grossissant par le drainage des atomes du soluté [ce processus conduit à la coexistence de trois phases: la solution solide de trempe, la solution solide appauvrie (équilibre) et la nouvelle phase précipitée].

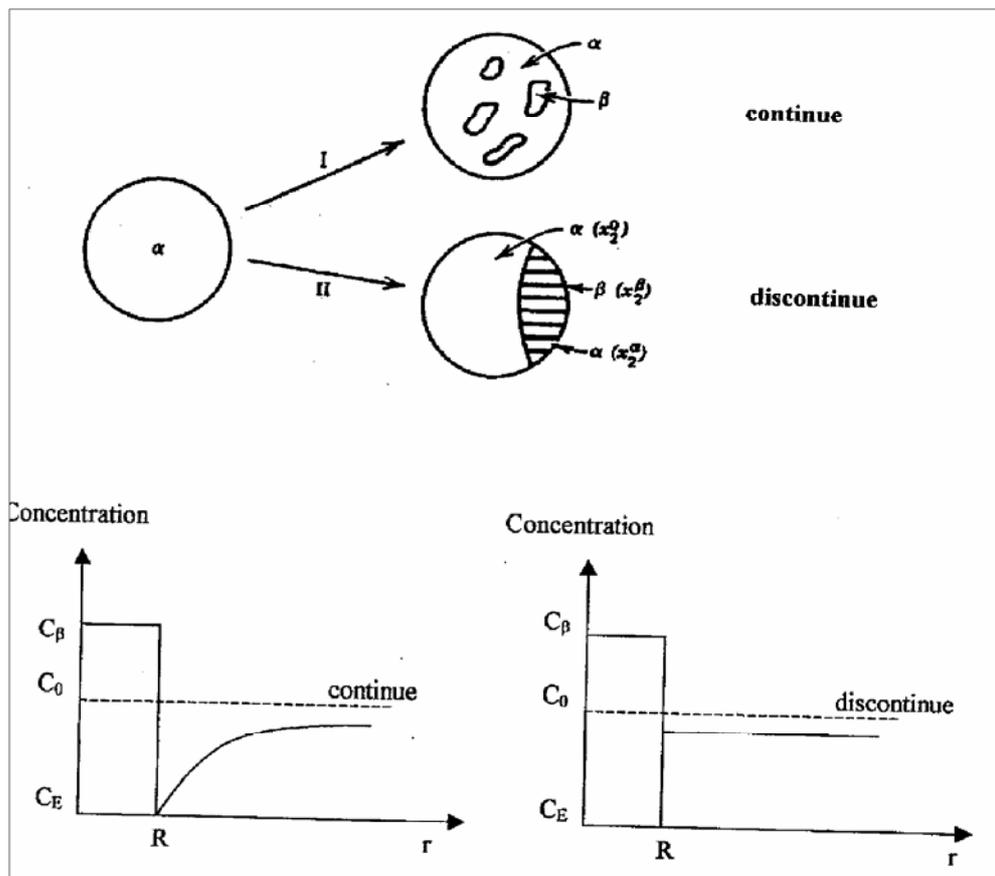


Figure I-2 Illustration schématique de deux types de précipitation [1]

D'un autre côté, pendant la précipitation continue, les particules de la seconde phase sont formées par la germination sur des sites individuels du réseau. Ces particules sont distribuées statistiquement à l'intérieur de la matrice ou préférentiellement sur certains défauts du réseau (dislocations, joints de grains) favorisant ainsi la germination.

Le processus de précipitation d'une ou de plusieurs phases comprennent généralement trois étapes:

- ◆ Formation des germes de la nouvelle phase (germination)
- ◆ Croissance de ces germes.
- ◆ Coalescence des précipités ainsi formés.

I-2 Phénomène de germination (nucléation)

Les matériaux subissent en général un certain nombre de transformations de phases au cours de leur élaboration et leur mise en oeuvre. Le paramètre moteur de ces transformations est la différence d'enthalpie libre entre la phase en transformation et la phase en formation. La

différence d'enthalpie libre entre ces deux phases dépend de l'écart de température à l'intérieur duquel la transformation s'est effectuée et la température de transformation thermodynamique (équilibre thermodynamique) déterminée sur le diagramme d'équilibre de phase.

Dans plusieurs cas, les transformations de phases sont amorcées par un processus de germination. Un germe est un embryon de nouvelle phase apparaissant à la suite d'une fluctuation de structure et/ou de composition de la phase à transformer. La nouvelle phase n'apparaît jamais à la température d'équilibre suite à l'existence d'une barrière thermodynamique à la transformation résultant de la présence de l'interface entre les phases présentes.

On peut distinguer deux types de germination suivant la distribution des germes: germination homogène et germination hétérogène.

I-2-1 Germination homogène

La germination se manifeste par l'apparition de germes ou de noyaux de la nouvelle phase rendue possible par la diffusion des atomes se regroupant les uns avec les autres afin de former une nouvelle phase. Si cette germination apparaît complètement par hasard à travers tout le système, on dit qu'elle est homogène. Pour qu'il y ait germination homogène, il faudrait qu'un élément de petit volume de la phase mère soit structurellement, chimiquement et énergétiquement identique à n'importe quel autre élément.

La germination d'une nouvelle phase aux dépens d'une phase homogène selon un processus de germination homogène implique la formation d'une interface. Le processus d'apparition du germe s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre (ΔG) donnée par l'expression suivante:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta g_d \dots\dots\dots(I-2)$$

avec, ΔG_v Enthalpie libre volumique;

ΔG_s Enthalpie libre superficielle;

ΔG_d Enthalpie libre de formation;

Le terme ΔG_d est négligeable, en première approximation, à cause de sa faible contribution au premier stade de germination (germe de très petite dimension). La variation d'enthalpie libre est exprimée comme suit:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \dots\dots\dots(I-3)$$

Du point de vue thermodynamique, une variation d'enthalpie libre ΔG est associée à la germination et aux deux processus ci-dessous:

- ◆ Le passage d'atomes d'une phase à une autre correspond à la variation d'enthalpie libre ΔG_v .
- ◆ La création d'une interface entre les germes de la nouvelle phase et la phase initiale entraînant une variation d'enthalpie libre ΔG_s .

Si on suppose que les germes ont une forme sphérique de rayon r [1,2], nous obtiendrons;

$$\Delta G_v = \frac{4\pi r^3}{3} \Delta g_v \quad \text{Et} \quad \Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma \quad \dots\dots\dots (I-4)$$

En substituant dans la relation (I-3) nous obtiendrons:

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3} \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma \quad \dots\dots\dots (I-5)$$

où: Δg_v : enthalpie libre de la formation de la nouvelle phase par unité de volume;

γ : Tension superficielle.

Notons que le premier terme étant toujours négatif et le second étant positif.

La stabilité ou l'instabilité du germe dépendra donc de la valeur de son rayon comparé au rayon critique, (r^*), donné par l'expression:

$$r^* = -2\gamma/\Delta g_v \quad \dots\dots\dots (I-6)$$

$$d\left(\frac{\Delta G}{dr}\right) = 4\pi r^2 \Delta g_v + 8\pi r \gamma = 0 \quad \dots\dots\dots (I-7)$$

La croissance des germes de rayon inférieur à r^* entraîne une augmentation de l'énergie libre, et ces germes ont donc tendance à disparaître; par contre les germes de rayon supérieur à r^* sont stables entraînant ainsi une diminution de l'énergie libre. La figure I-3 représente la variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe en fonction du rayon r .

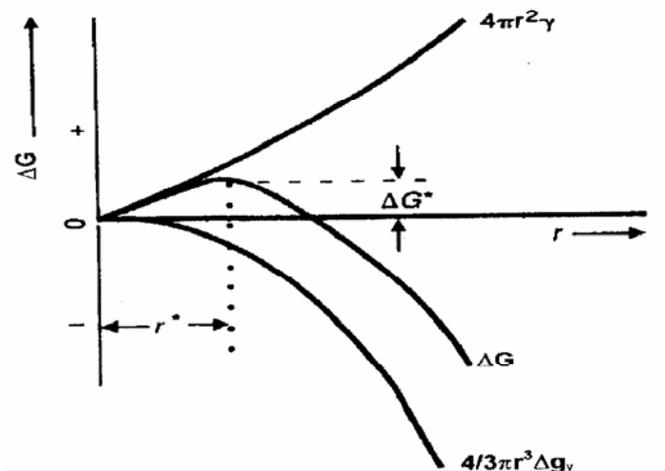


Figure I-3 Variation de l'enthalpie libre ΔG de formation d'un germe de forme sphérique en fonction du son rayon r

* Vitesse de germination homogène

La vitesse de germination, (I), représente le nombre de germes stables formés par unité de volume et par unité de temps. Statistiquement, le nombre d'atomes ayant une énergie supérieure à l'énergie d'activation de germination exprimée comme suit;

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \dots\dots\dots (I-8)$$

Accompagnée de

n_0 : Nombre initial d'atomes dans la matrice par unité de volume.

Plus il existe d'atomes dont l'énergie est suffisante pour franchir la barrière d'énergie, plus grande est la probabilité de voir se former un germe; ce qui veut dire que la vitesse de germination est proportionnelle à $\exp(\Delta G/KT)$ et au nombre initial d'atomes dans la matrice par unité de volume (n_0). Dès qu'un atome, une petite molécule, ou un segment de macromolécule se fixe sur le germe en croissance, ce dernier franchisse une barrière de potentiel (ΔG_m) analogue à celle qui intervient dans la diffusion. D'une manière générale, la vitesse de germination peut être donnée par l'expression suivante;

$$I = An_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \dots\dots\dots (I-9)$$

Où: "A" est un facteur qui englobe aussi bien la fréquence de vibration des atomes que l'aire de germe.

I-2-2 La germination hétérogène

La germination homogène est basée sur des fluctuations thermiques. Elle ne peut se produire que dans le cas d'un métal très pur. Les métaux industriels contiennent toujours un grand nombre de microhétérogénéités diverses (substance réfractaire, microcristaux, résidus catalytique,.....etc.) qui, dans certaines conditions définies, facilitent la germination. En effet, la germination tend à s'opérer de préférence, et en premier lieu, sur les hétérogénéités de la phase mère abaissant l'enthalpie libre de formation des germes et réduisant l'énergie par une quantité ΔG_d . Par conséquent, l'énergie libre de formation des germes est donnée comme suit:

$$\Delta G_{\text{hét}} = -V(\Delta g_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d \dots\dots\dots (I-10)$$

a) Germination sur les joints de grains

Lorsqu'un germe se forme sur un joint de grain, c'est une partie de ce joint de grain qui disparaît et l'énergie libérée réduit l'énergie de formation du germe. Si nous négligeons l'énergie de déformation en première approximation, la forme optimale du germe devrait être celle qui

minimise l'énergie libre d'interface totale (figure I-4). L'expression de l'énergie libre de la formation du germe sur un joint de grain ΔG_r^j doit être reliée à celle de la formation de germes sphériques de même rayon de r dans la matrice ΔG_r^h , par la relation suivante:

$$\Delta G_r^j = \frac{\Delta G_r^h}{2} (2 - 3 \cos \theta - \cos^3 \theta) \dots\dots\dots (I-11)$$

Où, θ est l'angle d'équilibre des tensions.

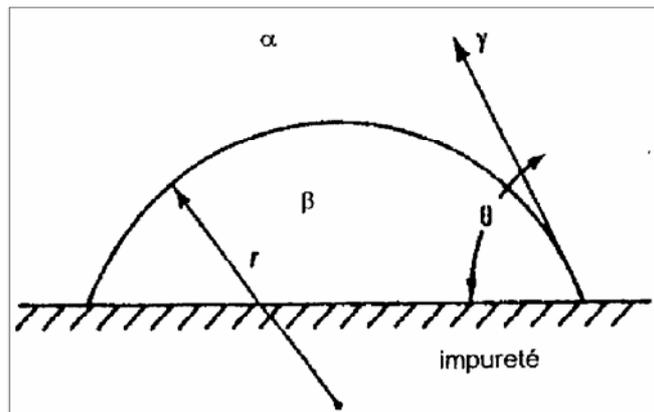


Figure I-4 La forme d'un germe formé sur un joint de grain [3].

b) Germination sur les dislocations

Les dislocations sont de bons sites de germination hétérogène à l'intérieure des grains. Un germe cohérent avec effet de taille négatif, c'est-à-dire dont le volume est moindre par rapport à son emplacement dans la matrice; pourrait réduire ΔG , en prenant place au dessus d'une dislocation coin là où la région est en compression et par l'effet de taille positif, il prendrait plus de place au dessous de la dislocation. Ainsi la probabilité d'obtenir germination hétérogène sur une dislocation est d'autant plus grande que la distorsion du réseau est plus élevée, c'est-à-dire que le vecteur de Burgers est plus grand.

La germination peut être favorisée au voisinage d'une dislocation par la ségrégation des atomes de soluté, ce qui rapproche la concentration en atomes de soluté de la matrice à celle du précipité. Une dislocation peut avantager la croissance d'un germe critique, en permettant un apport de soluté plus rapide par le fait que la dislocation fonctionne comme un court circuit rendant l'énergie de migration des atomes de soluté plus moindre que celle de la matrice. Cette diminution est d'autant plus marquée s'il s'agit de dislocation coin dont le coefficient de diffusion est plus élevé que celui de dislocation vis.

Lorsque la matrice et le précipité n'ont pas de structure comparable et plus précisément ne peuvent former une interface cohérente, ou semi cohérente, le précipité prend une forme d'aiguille allongée, le long de la dislocation.

c) Vitesse de germination hétérogène

La germination aura lieu rapidement sur les hétérogénéités. Cependant, leur influence sur la vitesse de germination avec laquelle se transforme l'alliage dépend de leur concentration pour la germination homogène; chaque atome est un site de germination. Par contre dans le cas d'une germination sur des joints de grains pouvant participer à ce processus, et si la concentration de sites de germination hétérogène est C_1 , la vitesse de germination hétérogène serait donnée par la relation suivante :

$$I_{hét} = AC_1 \exp\left(\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta G_{hét}}{kT}\right) \dots\dots\dots (I-12)$$

I-3 Croissance des précipités

Après formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se ferait par adjonction d'atomes ou de molécules au niveau de l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produirait un flux d'atomes ou de molécules de la phase mère vers la phase en développement.

Dans la croissance par diffusion d'une phase dans un système binaire, il faudrait considérer non seulement le transfert des atomes à travers l'interface, mais aussi la redistribution des deux espèces d'atomes, car la phase en développement à une composition différente de celle de la phase mère. La vitesse de croissance dépend donc de la vitesse à laquelle les atomes sont ramenés vers l'interface par diffusion ou éloignés de cette dernière (croissance contrôlée par la diffusion dans la phase mère), et de la vitesse à laquelle ils traversent l'interface (croissance contrôlée par la traversée de l'interface).

I-4 Coalescence des précipités

A la fin de la croissance, les proportions de phase dans un alliage polyphasé tendent vers les rapports prévus par le diagramme d'équilibre; on observe une croissance des gros précipités au détriment des plus petits qui finissent par disparaître. Ce phénomène est expliqué comme suit: A voisinage des petits précipités qui sont plus dispersés, la concentration des atomes de soluté est plus grande que celle dans le volume adhérent aux grosses particules. Cette différence en concentration confirme que les atomes de soluté diffusent depuis la surface de

séparation des particules fines vers la surface de séparation des grosses particules. Et les atomes du composant de diffusion de base de la grosse particule à la particule fine. Une telle distribution des composants de diffusion s'effectue près des gros cristaux de la seconde phase la solution solide α devient sursaturée, ce qui conduit à leur croissance. Par contre, au voisinage des particules plus dispersées, la solution solide deviendrait pauvre et les particules se dissolvent. Ce phénomène est appelé coalescence.

I-5 Rôle des défauts de structure dans la précipitation

Le cristal réel a un arrangement atomique qui s'écarte localement de la structure du cristal idéal, en raison de la présence de défauts dans la structure cristalline (lacunes, dislocations, défauts d'empilement, joints de grains,); ces défauts jouent un rôle important dans le processus de vieillissement, puisqu'ils peuvent avoir une influence sur la germination et sur la croissance des particules de la nouvelle phase, de par leur effet direct sur la diminution de l'énergie d'interface et sur le coefficient de diffusion.

I-5-1 Rôle des dislocations dans la précipitation

L'accommodation des atomes de soluté en solution solide produit des distorsions élastiques du réseau du solvant, soit de compression ou de tension, qui dépendent selon la taille relative des atomes du soluté et celle de la place dont ils disposent pour s'insérer dans la solution. Dans ces conditions, un gradient de déformation élastique provoque aussi la diffusion car l'énergie d'un atome de soluté est réduite quand il se déplace dans le réseau vers une position pour la quelle la formation est de sens opposé à celle associée à l'atome. Les dislocations créent donc des gradients de déformation.

Dans le cas d'une dislocation coin positive, le réseau situé au-dessus du plan de glissement est en compression, et celui du en-dessous est en tension. Donc l'énergie libre d'un atome du soluté causant la compression du réseau dans son voisinage est réduite au cas on il se placerait dans la région tendue d'une dislocation et inversement. L'énergie libre partielle molaire des atomes de soluté est plus faible si ceux-ci sont situés au voisinage de la région tendue d'une dislocation que dans les régions parfaites du réseau. Ces atomes s'amoncellent sur ces défauts de structure formant des "atmosphères" causés autour de dislocation. Dans une solution solide sursaturée, la germination de la nouvelle phase se produit dans l'atmosphère précédente et les autres atomes de soluté sont drainés vers la dislocation, sous l'influence du champ de contrainte pour nourrir les cristaux en croissance.

I-5-2 Rôle des lacunes dans la précipitation

Il est évident qu'après trempe à partir des températures élevées, le réseau cristallin des métaux et des alliages devient sursaturé en lacune. Dans une solution solide sursaturée la présence de lacunes influe beaucoup sur la vitesse de précipitation, car dans la majorité des alliages de type solution solide de substitution, la diffusion est proportionnelle à l'élévation de la concentration des lacunes dans le réseau cristallin.

Après avoir longtemps considéré que les lacunes hors équilibre n'ont pas d'influence sur la vitesse de diffusion dans les joints de grains, nous remarquons que le processus de formation des précipités est accéléré par l'augmentation du nombre de lacunes qui est en fait un potentiel chimique à prendre en considération dans la réaction de précipitation. L'influence des lacunes hors d'équilibre sur le processus de vieillissement peut se résumer en deux points:

- ◆ Elles accélèrent la diffusion des atomes de soluté durant la pré- précipitation.
- ◆ Elles accélèrent le processus de germination des précipités.

I-5-3 Rôle des lacunes dans la précipitation des phases métastables

Les lacunes hors d'équilibre jouent un rôle important dans le processus de précipitation des solutions sursaturées. La trempe à partir de la température d'homogénéisation ou immédiatement en devant, mène à la formation de deux types d'amas :

- ◆ Un rassemblement des atomes de soluté "zones de GP",
- ◆ Un rassemblement de lacunes en différentes configurations.

Cependant, ces lacunes auront tendance à disparaître vers les différents puits. Elles peuvent aussi être attirées les unes vers les autres pour former des amas de lacunes dont une partie s'arrange pour donner des boucles de dislocation qui peuvent être des sites préférentiels de germination de phases métastables.

I-5-4 Rôle des joints de grains

L'énergie nécessaire à la germination sur un joint de grain est plus faible que celle dans la matrice du fait que l'énergie de surface ou l'énergie élastique diminue. C'est pour cette raison que la précipitation sur les joints de gains est plus favorisée et peut même se produire avant la formation de zones G-P ou de phases intermédiaires à l'intérieur du grain. L'orientation des joints de grains a une influence sur la fréquence de précipitation car elle diminue avec l'augmentation de leur degré de désorientation.

Ceci s'explique par le fait que la vitesse de germination sur le joint dépend du nombre de centres et de l'énergie d'activation de cette germination; quand la désorientation est grande, le nombre de centres de germination augmente mais la densité élevée de dislocations et le recouvrement des champs de contraintes diminue en fin de compte l'énergie d'activation.

La précipitation sur les joints des grains peut avoir une influence sur les propriétés mécaniques: elle peut fortement diminuer la plasticité dans le cas de la formation d'une couche fragile continue sur les joints des grains ou d'une zone molle appauvrie près des joints.

I-6 Aspect cristallographique des précipitations

Le processus de précipitation conduit à la formation de précipités qui ont des relations cristallographiques avec la phase mère et selon la classification de Hornbogen, il existe trois types de précipités (figure I-5):

I-6-1 Précipités cohérents

Ces précipités forment une interface cohérente avec la phase mère, c'est à dire que le plan d'atome constituant l'interface, indépendamment de la nature chimique de ces précipités, est commun aux deux phases. Une condition nécessaire pour la cohérence est que deux cristaux possèdent des plans cristallographiques dans lesquels la configuration et l'espacement des atomes soient identiques ou presque identiques [les précipités cohérents possédant soit la même structure cristalline que la matrice, soit une structure cristalline différente qui peut être obtenue par cisaillement à partir de la phase mère] (figure I-5-a).

I-6-2 Précipités semi-cohérents

Ce type de précipité constitue une interface entre les précipités proprement dits et la matrice. Il constitue une région de cohérence totale, séparée par des réseaux de dislocations [existence d'un certain nombre de défauts linéaires] (figure I-5-b).

I-6-3 Précipités incohérents

Ces précipités forment une interface avec la matrice à travers laquelle il n'existe aucune continuité du réseau cristallin. La structure et la composition changent brusquement d'une phase à l'autre adjacente (figure I-5-c).

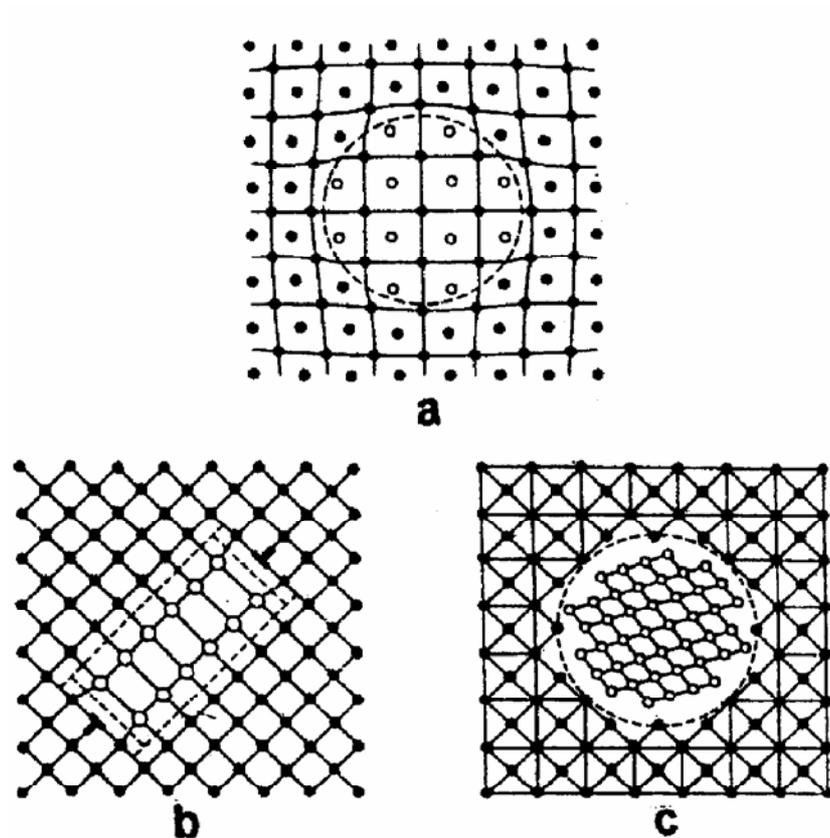


Figure I-5 Précipités [4] : (a) entièrement cohérents.
 (b) semi-cohérents.
 (c) incohérents.

I-7 La cinétique des changements de phase

La cinétique de transformation de phase (liquide – solide et solide-solide) qui procède par mécanisme de germination obéit généralement à une lois de transformation proposée par Avrami [5]. Le traitement d’Avrami donne une équation qui permet de calculer le degré d’avancement de la transformation de phase en fonction du temps. L’apparition et le développement d’une nouvelle phase β au sein d’une phase α peuvent être imaginés de la manière suivante : initialement un germe apparaît au sein de la phase mère α il constitue un élément élémentaire de la phase β . Dans une deuxième étape, les germes forment croissent aux dépens de la phase α et contribuent à l’avancement de la transformation. Alors, l’équation générale donne le taux de conversion (fraction volumique) en fonction du temps de transformation:

$$x = 1 - \exp[-(Kt)^n] \dots\dots\dots (I-13)$$

Où, K est une constante globale de la vitesse de la transformation, et n varie suivant l’ordre de la transformation de 1 à 4.

I-8 les alliages d'aluminium

Il existe deux grandes classes d'alliages d'aluminium: les alliages à durcissement par déformation et les alliages à durcissement par précipitation (durcissement structural) [6,7]. Dans l'industrie, ces deux classes sont désignées comme suit "alliage susceptible au traitement thermique" et "alliage non susceptible au traitement thermique". Ces deux classes se subdivisent en séries d'alliages, chaque série étant caractérisée par un élément principal de l'alliage, et désignée par un nombre à quatre chiffres, xxxx, le premier chiffre désignant la série, c-à-d l'élément principal de l'alliage, les deux derniers chiffres désignant un alliage spécifique dans la série, et le second chiffre indiquant s'il s'agit de l'alliage de base (ou standard), au cas il est égal à 0, ou s'il s'agit d'une modification de l'alliage, et il serait alors non nul. Les séries principales d'aluminium sont listées dans le tableau I-1.

Série	Principal Elément d'alliage	série	Principal Elément d'alliage
1xxx	Aluminium pur à 99.xx%	5xxx	Mg
2xxx	Cu	6xxx	Mg, Si
3xxx	Mn	7xxx	Zn, Mg
4xxx	Si	8xxx	Autres

Tableau I-1 désignation des séries principales des alliages d'aluminium [8]

Les deux séries 3xxx et 5xxx composent la classe d'alliage à durcissement par déformation, toutes les autres (à l'exception faite de la série 1xxx, qui n'est pas une série d'alliage) forment la classe des alliages à durcissement structural [9,10].

CHAPITRE II:
Précipitation dans les alliages
Al-Mg-Si(-Cu)

II-1 Introduction

En 1906, le métallurgiste Allemand Alfred Wilm remarque l'étonnant durcissement d'un alliage à base d'aluminium contenant 4% (% en masse) de cuivre et 1.5% de magnésium après mise en solution, trempe et vieillissement à température ambiante. En cherchant à obtenir des alliages légers, plus résistants que l'aluminium pur, il ouvre la voie au développement de la métallurgie de l'aluminium. En 1919, Merica propose un mécanisme de précipitation d'une nouvelle phase, invisible au microscope optique, lors du vieillissement à température ambiante ou lors d'un revenu à température modérée.

En 1938, les travaux de Guinier et Preston par rayons X, menés indépendamment, arrivent à donner un visage aux particules submicrométriques proposées par Merica. Ces particules sont connues comme zones GP (zones Guinier-Preston). Ces précipités (ou pré-précipités) métastables se trouvent dans différents alliages et sous diverses formes selon l'effet de taille introduit par le ou les éléments d'alliages.

Les zones GP ne correspondent généralement pas au maximum de durcissement de l'alliage. En effet, l'évolution des propriétés mécaniques avec le temps de revenu à température modérée est relativement complexe, et dépend des phases métastables présentes dans l'alliage. La phase d'équilibre offre peu d'intérêt du point de vue propriétés mécaniques, car les particules ont des grosses tailles, et sont très dispersées.

II-2 Propriétés mécaniques des alliages Al-Mg-Si

L'utilisation des matériaux dépend de leur disponibilités, leur coûts, leur facilités de mise en forme et leur compatibilités avec l'environnement (propriétés mécaniques et chimiques). Tout progrès technologique important est presque toujours lié au développement des matériaux soit par l'amélioration des propriétés mécaniques ou par l'usinage des nouveaux matériaux.

L'aluminium commercialement pur possède à l'état recuit, des propriétés mécaniques faibles. On peut toutefois améliorer considérablement ces propriétés par écrouissage, addition d'éléments d'alliage ou par traitement thermique [11-14].

Les propriétés mécaniques des alliages étudiés, sont affectées par l'addition du cuivre et l'excès du silicium, ce dernier affecte aussi la stabilité structurale. Les propriétés mécaniques sont modifiées par réduction de la taille moyenne des grains, ainsi que par la dureté et la limite élasticité de l'alliage [15-18].

Ce type d'alliage a un intérêt technologique important surtout dans les applications nécessitant des matériaux légers possédant des bonnes caractéristiques mécaniques (industries automobile et aéronautique) [13,19].

Les alliages Al-Mg-Si(Cu) présentant une bonne formabilité et une résistance remarquable à la corrosion [20-22], leur préparation industrielle veille généralement à ce qu'il y ait un rapport stoechiométrique (Mg:Si égale à 2:1, soit 1.73:1 en masse) entre la concentration de Mg et celle de Si de façon à former la phase Mg_2Si [12,15,23,24].

Les éléments de transition, tels que Mn ou Cr, forment des dispersoïdes, parfois assez grossiers [25]. Leur interface avec la matrice, constitue un site préférentielle de germination pour la phase durcissante [26]. Ils sont utilisés afin de contrôler la taille des grains et pour donner une meilleure résistance aux alliages. L'addition de ces éléments se fait généralement à des taux très faibles.

II-3 Précipitation dans les alliages Al-Mg-Si

Le comportement de ces alliages durant la précipitation et le changement de leur propriétés mécaniques ont été étudiés dans plusieurs travaux [11,12,24,27-30]. Ces changements sont principalement dus à la formation d'un grand nombre de phases métastables. Un changement de traitement de vieillissement, peut conduire à des états microstructuraux complexes vis-à-vis la description de la nature, la morphologie, la taille et la distribution des phases précipitées. Ces derniers sont nécessaires pour mieux comprendre la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques.

II-4 Séquence de précipitation

La cinétique de précipitation dans un alliage commercial a été étudiée au chauffage depuis l'état brut de coulée, jusqu'à la température d'homogénéisation par différentes techniques de caractérisation [12,13,15,27,31].

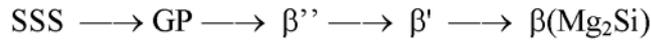
Les analyses effectuées en mode isotherme [11-15,32] et anisotherme [17,18,33,34] ont permis de caractériser les séquences de transformations mises en jeu lors du chauffage avant homogénéisation, ainsi que l'incidence de la vitesse de chauffage sur la cinétique de transformation.

Plusieurs études ont été faites sur les phénomènes de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si [11-15], en utilisant différentes méthodes expérimentales.

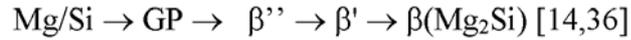
De récents résultats indiquent que la séquence de précipitation est considérablement compliquée, et que les précipités sont nombreux et dépendent des différentes quantités dissoutes et présentés, y compris Cu et Si [35-37], voir annexe A.

II-4-1 Cas des alliages Al-Mg-Si

La condition nécessaire et suffisante pour former la phase d'équilibre $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ correspond au rapport stoechiométrique (Mg:Si égale 2:1, soit 1.73:1 en pourcentage massique)



Al sss \rightarrow clusters de Si et Mg \rightarrow Dissolution des clusters de Mg \rightarrow formations des co-clusters



- ◆ (SSS) : solution solide sursaturée
- ◆ GP : zone Guiner Preston apparemment de formes sphériques avec des structures inconnues
- ◆ β'' : Précipités sous forme d'aiguilles ou aciculaire le long des directions $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ ayant des structures monocliniques (différentes valeurs de paramètres du réseau)
- ◆ β' : Précipités sous forme de bâtonnets le long de la direction $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ ayant une structure cristalline hexagonale ($a=0.705\text{nm}$ et $c=0.405\text{nm}$).
- ◆ β : Phase d'équilibre $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ qui est habituellement formée de petites plaquettes sur les plans $\{100\}$ de la matrice Al et ayant une structure cfc du type CaF_2 la fluorure de calcium ($a=0.636\text{nm}$).

Par l'analyse calorimétrique différentielle Miao et Laughlin [12] ont étudié les effets de la précipitation et la dissolution des alliages suivants:

a) Al 0.50%Mg Si1.28% 0.07Cu (% en masse)

b) Al 0.55%Mg Si1.26% 0.9 Cu (% en masse).

Immédiatement après l'homogénéisation, trempe et vieillissement à des températures convenables, les résultats obtenus sont représentés dans la figure II-1, et le tableau II-1 récapitule les significations des pics apparent dans la figure II-1.

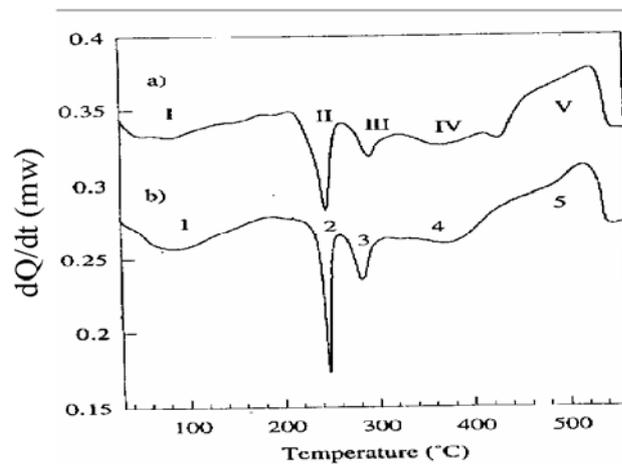


Figure II-1 [14] Courbe DSC obtenue avec une vitesse de chauffage $10^\circ\text{C}/\text{min}$ après trempe

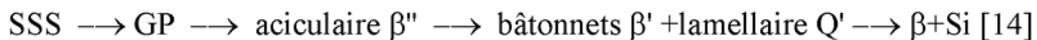
Pic	Réaction Exo/endo	Domaine de température approximatif (°C)	Identification de l'origine de l'effet
I (1)	Exo	80-100	Formation des zones GP
	Endo	150	Dissolution des zones GP
II (2)	Exo	250	Formation de précipités β''
III (3)	Exo	250-260	Formation β'
IV (4)	Exo	380-400	Formation β
V (5)	Endo	440-530	Dissolution β et Si

Tableau II-1 Résumé des différents points significatifs de la courbe a et b de la figure II-1

II-4-2 Cas des alliages Al-Mg-Si-Cu

Immédiatement après l'homogénéisation, trempe et vieillissement à des températures convenables, les séquences proposées pour différentes compositions sont :

La séquence de précipitation de l'alliage contenant 0.07 % Cu (% en masse) avec un excès de Si est :



La séquence de précipitation de l'alliage contenant 0.91% Cu (% en masse) avec un excès de silicium est :



II-5 Phases d'équilibres

La figure II-2 représente une section du diagramme de phase pseudo-binaire, des phases d'équilibres dans les alliages de type 6022 contenant 0.07% et 0.9 % (% en masse) du Cu. L'analyse de ce diagramme offre une meilleure compréhension de la séquence de précipitation.

* Dans l'alliage contenant 0.07% (en masse) du Cu :

-si la température est inférieure à 300°C, les précipités d'équilibres sont β , Q;

-si $300^\circ\text{C} < T < 540^\circ\text{C}$ les précipités d'équilibres deviennent β et Si

* Dans l'alliage contenant 0.9 % en mass du Cu :

-si la température inférieure à 320°C, les précipités d'équilibre sont θ , Q et Si

-si $320^\circ\text{C} < T < 460^\circ\text{C}$, les précipites d'équilibres deviennent Q et Si

Tandis que, la phase d'équilibre pour les deux alliages entre 460 et 530°C est la phase β .

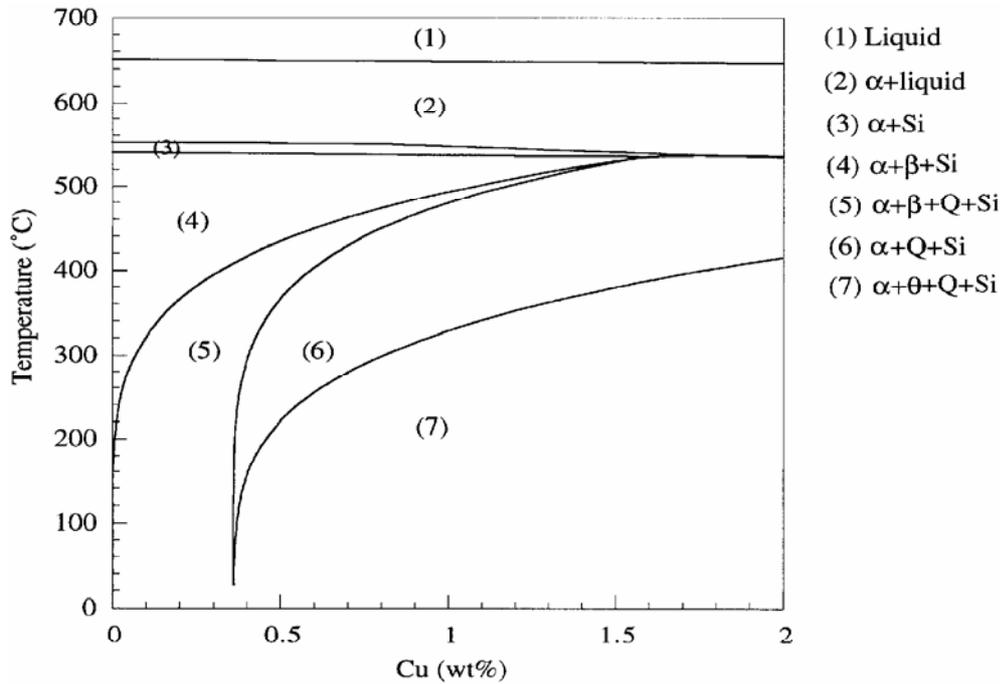


Figure II -2 [14] Section du diagramme de phase pseudo-binaire de l'alliage Al-Mg-Si(-Cu)

La figure II-3-a montre la variation de la fraction molaire des précipités d'équilibre en fonction de la température, pour l'alliage contenant 0.07 % (en masse) Cu. Au dessous de 320°C, en plus de l'existence des phases β , Q et Si; on peut remarquer que la fraction molaire de la phase Q diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à sa disparition au-delà de 320°C. Pour les deux autres phases β et Si, les fractions molaires diminuent, jusqu'à 550°C, température à laquelle elles sont dissoutes dans la matrice.

Dans le cas de l'alliage contenant 0.9 % (en masse) Cu, la figure II-3-b montre la variation de la fraction molaire des précipités à l'équilibre en fonction de la température. A partir de cette figure il est clair que la phase Q est présente à basse température. Les phases Si et Q sont également présents comme précipités d'équilibre. Cependant, la phase θ disparaît au-dessus de la température 320°C. A hautes températures, on remarque que la fraction molaire des phases Q et Si diminue d'une façon brusque et la phase β commence à apparaître à partir de 480°C jusqu'aux environs 540°C. Les deux phases Q et Si se dissolvent dans la matrice respectivement à 520°C et 550°C.

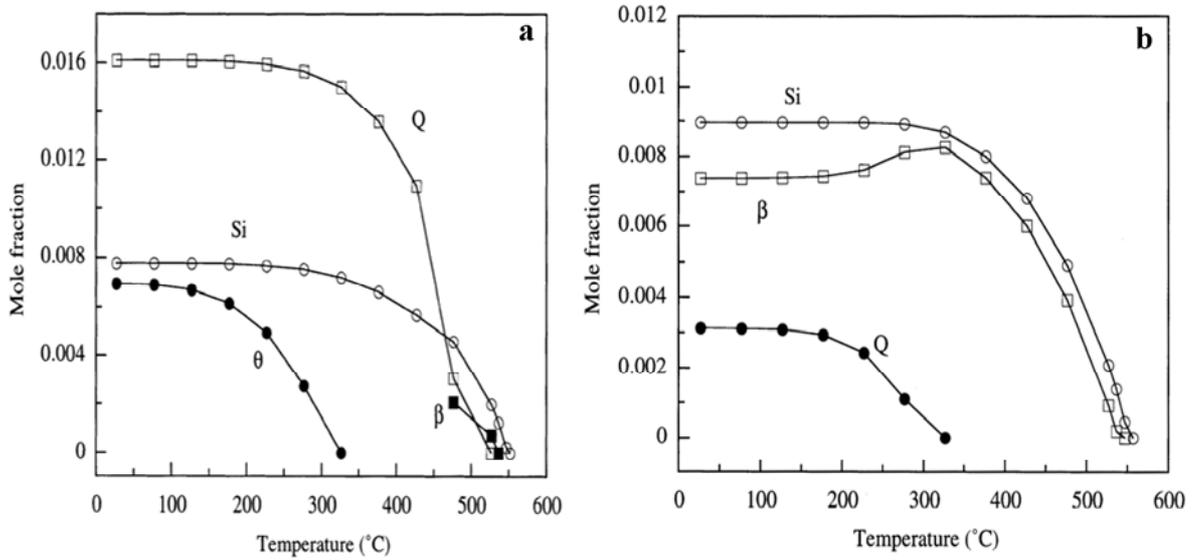


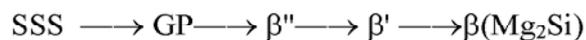
Figure II-3 [13] Variation de la fraction molaire des précipités d'équilibre avec la température
 a- alliage contenant 0.07%Cu
 b- alliage contenant 0.9%Cu

II-6 Précipitation dans les alliages Al-Mg-Cu avec l'addition de Si

Les alliages Al-Mg-Si sont largement utilisés comme force moyenne des structures des alliages et ont donc des avantages additionnels de soudabilité et de résistance à la corrosion. Ils sont utilisés en majorité dans l'extrusion, avec des quantités plus petites disponibles comme des feuilles et plaques avec une structure de phases métastables qui précipitent dans ces alliages et qui sont largement décrites dans la littérature, mais les mécanismes de précipitation à l'échelle atomique restent inconnus. Nous pouvons distinguer deux groupes: le premier à l'équilibre avec un rapport convenable de Mg/Si, et le second avec excès du Si [21,22,24,29]

- Sans excès du Si

La séquence de précipitation a été étudiée par Thomas et Pashley [22] en utilisant le MET.



Les zones GP ont été **décrites** pour la première fois par Geisler et Hill, Guiner et Lambot et Lutts en utilisant la diffraction des rayons X [22].

a) précipitation de la phase β''

Cette phase prend une forme d'aiguille (ou lamellaire) le long de la direction $\langle 100 \rangle_{Al}$, elle est appelée GPII. Il a été démontré que la dureté la plus importante est observée lors de la formation de précipités cohérents de la phase intermédiaire β'' .

L'étude qui en a été faite en 1968 par rayons X [24] a pu identifier une structure monoclinique pour cette phase avec $a=b=0.616\text{nm}$, $c=0.71\text{nm}$ et $\beta=82^\circ$. Cette structure a été ensuite confirmée par MET en 1974 [39]. Elle est maintenant largement acceptée et vérifiée par les techniques METH et APFIM [atome probe field ion microscopy]. Récemment certaines structures ont pu être proposées.

- ◆ Monoclinique $a=0.30\text{nm}$, $c=0.33\text{nm}$, $b=0.40\text{nm}$, $\beta=71^\circ$
- ◆ Monoclinique base centrée $a=1.534\text{nm}$, $c=0.689\text{nm}$, $b=0.405\text{nm}$ $\beta=106^\circ$
- ◆ Monoclinique $a=0.714\text{nm}$, $c=0.658\text{nm}$, $b=0.405\text{nm}$ $\beta=75^\circ$

Avec une relation d'orientation $[100]_{\beta''} // [310]_{\alpha}$, $[100]_{\beta''} // [230]_{\alpha}$ et $[101]_{\beta''} // [100]_{\alpha}$ [22].

b) Précipitation de la phase intermédiaire β'

D'après des travaux récents [11-13, 33, 40,], Cette phase prend aussi la forme de bâtonnets le long de la direction $\langle 100 \rangle_{Al}$. Suite à une étude plus détaillée par MET Jacobs a proposé en 1972 [17,22]:

Une structure hexagonale pour la phase β' avec $a=0.705\text{nm}$ et $c=0.405\text{nm}$. Cette structure est maintenant confirmée par METH [21,39] et largement acceptée. En 1991 Matsuda [25] a proposé une structure cristallographique pour la phase β' , avec un paramètre du réseau de 0.407nm [25]. D'après ces auteurs, il y a deux directions d'orientation.

$$(100)_{\beta'} // (100)_{\alpha} \text{ et } [001]_{\beta'} // [001]_{\alpha}$$

$$(100)_{\beta'} // (110)_{\alpha} \text{ et } [001]_{\beta'} // [001]_{\alpha}$$

c) Précipitation de la phase d'équilibre β (Mg_2Si)

La formation de la phase β' a lieu en premier la phase β apparaît seulement dans les derniers stades de vieillissement, lorsque l'appauvrissement de la matrice est presque complet.

La phase d'équilibre a une structure c.f.c du type CaF_2 [14,31] avec un paramètre du réseau : $a = 0.636\text{nm}$ Jacobs [25] a constaté que la phase β est formée sous forme de plaquettes sur les plans $\{100\}_{\alpha}$ avec une relation d'orientation:

$$(001)_{\beta} // (100)_{\alpha} \text{ et } [110]_{\beta} // [100]_{\alpha}$$

Maintenant on admet que la phase est formée après la dissolution de la phase β' et ne correspond pas à la transformation de la phase β' , ce que l'on peut par le fait que ces deux phases ont des structures cristallographiques différentes.

-Avec excès du Si

Les phases métastables dans les alliages Al -1% Mg-0.4%Si ont été largement étudiées par Matsuda et al [25,35] en utilisant le MET et METH. Les auteurs de cette étude ont rapporté trois types de phases en plus de la phase β' prenant aussi la forme de bâtonnets précipitant le long de la direction $\langle 100 \rangle_{Al}$.

a) Phase de type A

Une analyse complète par MET de cette phase par Matsuda [25], après extraction d'un précipité de la matrice Al, a montré une structure hexagonale dont les paramètres sont : $a=0.405\text{nm}$ et $c=0.67\text{nm}$, néanmoins la direction d'orientation est $(\bar{1}20)_A // (001)_\alpha$ et $([001]_A, [001]_\alpha) = 20^\circ$. La composition chimique de ce type est Al:Mg:Si=5:4:1

b) Phase de type B

Matsuda [35] a rapporté une structure orthorhombique dont les paramètres sont $a=684\text{nm}$, $b=0.793\text{nm}$ et $c=0.405\text{nm}$. Cependant, ce type de structure est extravagant. La direction d'orientation est $(001)_B // (001)_\alpha$ ($[010]_B, [010]_\alpha$) = 20° .

La composition chimique de ce type est Al:Mg:Si=5:4:2

Ce type de phase est en accord avec la phase L observée par Sagalowicz [19] avec arrangement rectangulaire centré ($a=0.72\text{nm}$, $b=0.8\text{nm}$).

c) Phase de type C

La phase de type C a été rapportée par Matsuda en 1996 [35] sa structure est hexagonale dont les paramètres sont : $a=1.04\text{nm}$ et $c=0.405\text{nm}$. La direction d'orientation est :

$$(001)_B // (001)_\alpha \text{ et } ([2\bar{1}0]_B, [100]_\alpha) = 10^\circ$$

Cette phase est en accord avec la phase M observée en 1996 par Sagalowicz [19]

La phase Q'

L'addition de Cu améliore les propriétés mécaniques des alliages 6xxx par raffinement de leur état de précipités. Miao et Laughlin [11,12,] ont montré que Cu induit la formation de précipités lamellaires Q et de son précurseur appelé Q'. Actuellement, les précipités bâtonnets dans les alliages 6xxx contenant Cu sont les mêmes que ceux observés dans les alliages 2xxx contenant uniquement Si. Les phases métastables dans les alliages Al-Mg-Si-Cu sont précurseurs de la phase stable Q-Al₅Cu₂Mg₈Si₆ appelée λ'. Sa structure est la même que celle de la phase stable Q. Cette dernière a une structure hexagonale de paramètres a=1.03nm et c=4.04nm.

La relation d'orientation est $(210)_{Q'} // (001)_{\alpha}$ et $[001]_{Q'} // [001]_{\alpha}$

La phase d'équilibre Q-Al₅Mg₈Si₆Cu₂

C'est la phase stable dans les alliages Al-Mg-Si-Cu. Elle est connue comme Q [11], W, λ ou h [21,24]. Sa structure a été déterminée par rayons X : elle est hexagonale $\bar{p}6$ avec a=1.03932nm et c=0.40173nm.

CHAPITRE III:
Effet des éléments d'addition sur les
alliages

III -1 Effet du Cu dans les alliages Al-Mg-Si

La teneur du cuivre a un grand effet sur la cinétique de durcissement et un faible effet, mais notable, sur la dureté maximale des échantillons d'alliage 6022 traités à 177°C. Ces effets sont clairs à partir de la figure III-1 [15]. De nouvelles phases additionnelles sont observées dans les alliages contenant Cu. La phase quaternaire (Q) avec ses versions métastables ont été rapportés dans les travaux cités précédemment [24,27,30].

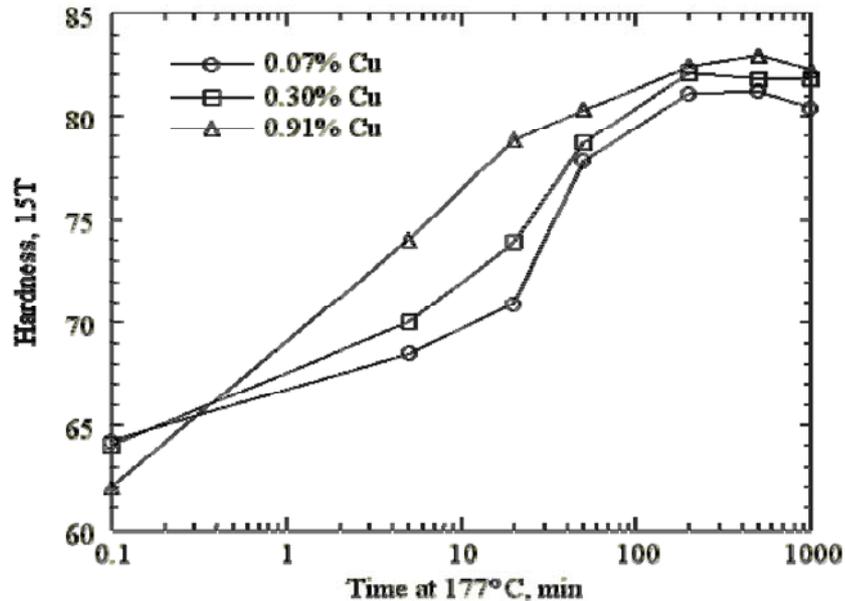


Figure III-1[12] Variation de la dureté des alliages contenant différentes teneurs de Cu en fonction du temps de vieillissement artificiel à 177°C.

Il existe plusieurs rapports concernant l'effet des additions d'éléments quaternaires sur le durcissement par vieillissement des alliages AlMgSi. En général, l'addition du Cu favorise la cinétique de précipitation pendant le vieillissement artificiel [12,13]. La réponse du durcissement par vieillissement se produit pendant le stockages des tôles des alliage AlMgSi [28]. Le cuivre, donne également un effet bénéfique en réduisant la détérioration.

L'addition du cuivre, provoque l'affinement de la microstructure des alliages de la série 6xxx [13]. Le cuivre est un élément important dans la cinétique du vieillissement naturel [12]. Récemment, le vieillissement naturel des alliages Al-Mg-Si a attiré l'attention des chercheurs [39], afin de trouver une solution à la détérioration des propriétés mécaniques lors du vieillissement naturel après trempe (au cours de traitements). Si l'alliage est gardé pendant une période à la température ambiante, il a tendance à développer des caractéristiques pauvres à l'issue du traitement thermique, ce qui est évidemment considéré comme néfaste.

Les éléments de transition, tels que Cr ou Mn, forment des dispersoïdes qui sont parfois assez grossiers [4,29]. Leur interface avec la matrice constitue un site de germination préférentiel pour la phase durcissante [41,42]. Ces éléments sont utilisés pour contrôler la taille des grains et donner une meilleure résistance aux alliages. L'addition de ces éléments s'effectue généralement à des taux très faibles.

Les perspectives d'application de ces alliages dans l'industrie automobile ont mené à essayer plusieurs compositions pour les alliages ternaires, et quaternaires avec différentes teneurs en Cu, avec en préférence pour les compositions avec Si en excès par rapport à la composition chimique de l'alliage quasi-binaire Al-Mg₂Si.

III -2 Effet de l'excès du Si dans les alliages Al-Mg-Cu

On ajoute généralement du silicium en excès de façon à monopoliser tout le Mg, qui pourrait avoir des effets néfastes sur les propriétés mécaniques, car l'excès de Mg abaisse la solubilité solide de la phase Mg₂Si, inhibant ainsi le durcissement par précipitation [41,42]. En outre, ces alliages contiennent d'autres éléments sous forme d'impuretés tel que le Fe et Mn dont les effets sont divers sur leurs propriétés.

L'excès de silicium améliore certes les propriétés mécaniques des l'alliages mais peut affecter sa ductilité. Il faut donc veiller à ce qu'il n'y ait pas trop de Si parce qu'il a tendance à ségréger aux joints des grains, ce qui rend le matériau fragile. Les excès importants en silicium, ne facilitent pas la ségrégation aux joints de grains [15]. Généralement, certains éléments de transition, tels que le Mn, Fe et Cr, sont utilisés pour contrecarrer cette tendance par affinement des grains et/ou retard de la recristallisation [42]. Les alliages Al-Mg-Si du système quasi-binaire Al-Mg₂Si avec un excès de Si augmente la densité des précipités [34,43].

III -3 Effet des traitements thermiques

Les traitements thermiques ont pour but de modifier la nature et la répartition des constituants d'un matériau. Selon le domaine d'application du matériau les traitements peuvent améliorer ou détériorer les propriétés mécaniques de ce dernier. En général, les traitements thermiques en métallurgie sont : la trempe, le revenu, le recuit et le vieillissement. Dans notre cas, nous nous intéressons aux deux types de vieillissement: naturel et artificiel.

III -3-1 Vieillissement naturel

Les alliages traités thermiquement voient leurs propriétés changées une fois revenus à la température ambiante après leur traitement thermique. Ceci est appelé vieillissement naturel. Le

taux de vieillissement change selon le type d'alliage et également dans un type d'alliage, de sorte que le vieillissement naturel est stable pouvant durer de quelques jours jusqu'à plusieurs années. Certains alliages de la série 6000 qui sont durcissants et peuvent atteindre une dureté maximale après un mois à la température ambiante.

III -3-2 Vieillissement artificiel

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

III-4 Domaines de phase des alliages Al-Mg-Si-Cu

C'est Par addition de Cu à la série 6xxx des alliages Al-Mg-Si ou par addition de Si à la série 2xxx des alliages Al-Mg-Cu, que la famille d'alliages Al-Mg-Si-Cu est formée avec une grande variété de propriétés et d'applications [15,31].

Pendant le vieillissement naturel, la plupart des alliages commerciaux Al-Mg-Si, se situent dans des domaines de composition contenant les phases d'équilibres : aluminium primaire (Al), β et (Si). Lors de l'addition de Cu, les domaines de phases coexistants évoluent dans les trois espaces de composition tétraédriques (figure III-2). A l'intérieur de chaque espace existent les deux phases communes (Al, Q) et deux autres phases parmi les phases suivantes θ , β et (Si). Ceci est schématiquement démontré dans la représentation squelettique du diagramme de phase de la (figure II-3).

Nous remarquons à partir de la figure III-3 que l'addition d'une faible teneur de Si aux alliages Al-Mg-Cu favorise l'augmentation du domaine triphasé contenant Al, θ , et Si dans le tétraèdre comprenant les phases Al, θ , Si et β .

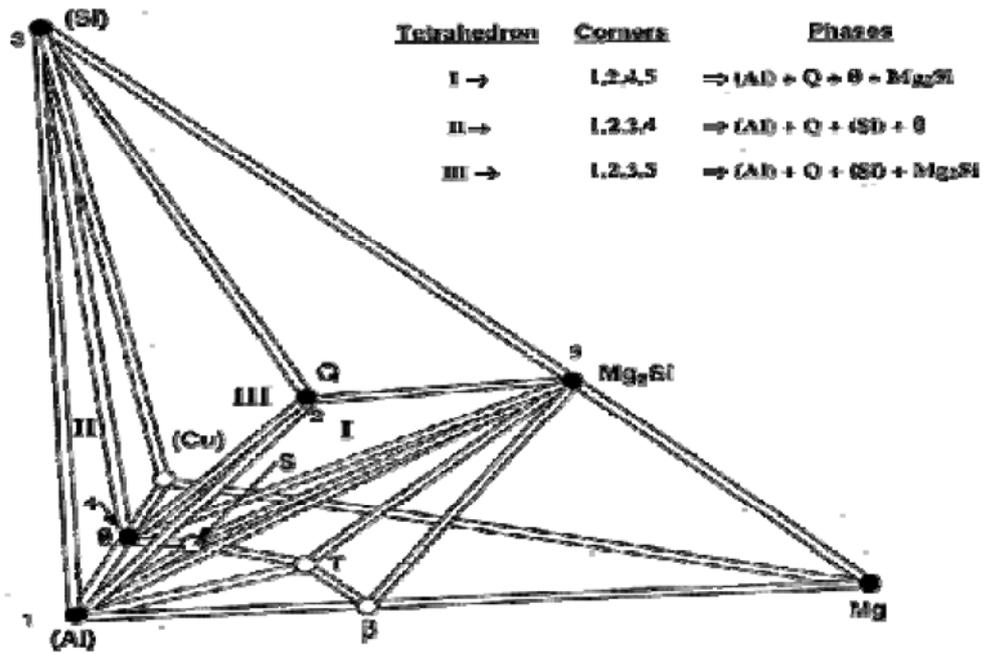


Figure III-2 [31] Diagramme des domaines de phase d'équilibres stables dans le système Al-Mg-Si-Cu à température ambiante.

A une teneur de silicium plus élevée, un changement se produit au tétraèdre cité ci-dessus dans lequel Q remplace Si, c'est-à-dire qu'il comprend les phases Al, θ , β et Q. On obtient ces mêmes phases quand Cu est ajouté aux alliages de la série 6xxx. Dans ce qui suit seulement des exemples concernant des additions de Cu aux alliages Al-Mg-Si seront discutés, bien que les relations de phases et les résultats concernant les propriétés s'appliquent également avec des additions de silicium aux AlMgCu.

Quand le rapport Mg/Si est supérieur à 1 % en poids, les phases observées pendant le vieillissement naturel sont Al, Q, θ et β contenues dans le tétraèdre I.

Quand le rapport Mg/Si est inférieur 1 % en poids, les compositions correspondantes sont contenues dans le tétraèdre II et les phases sont (Al), Q, θ et (Si).

Le domaine des compositions du tétraèdre III est réservé aux faibles teneurs en Cu. Généralement la teneur de ce dernier varie avec le magnésium et le silicium et elle est comprise entre 0.2-0.5%.

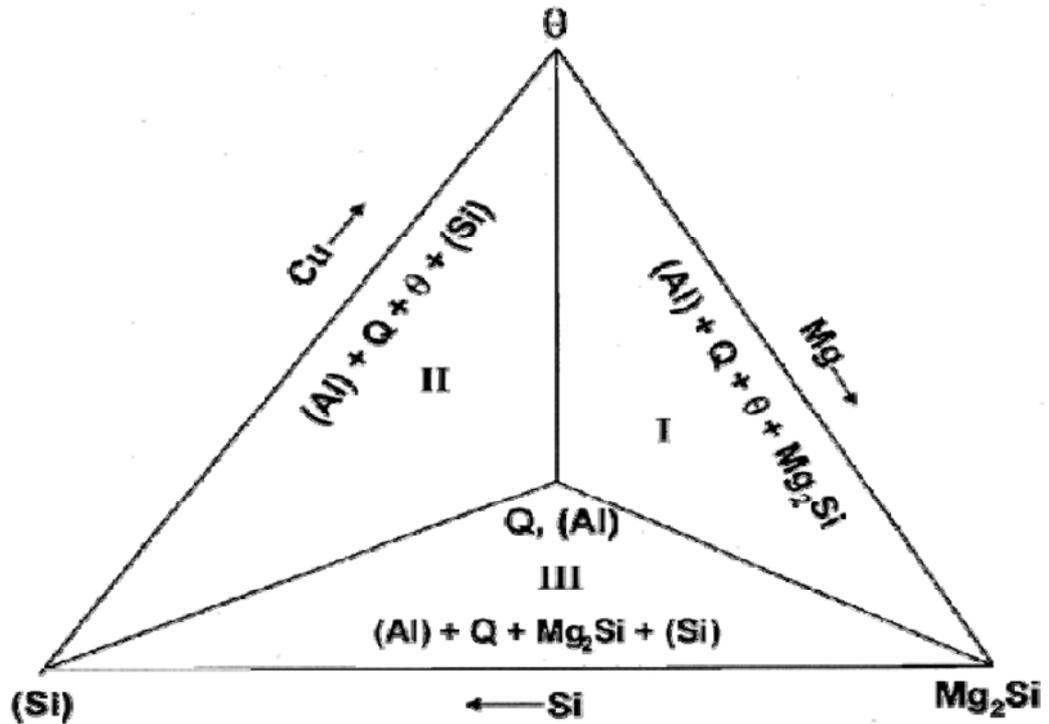


Figure III-3[31] Domaines des phases correspondant aux différents alliages représentés dans une pseudo projection.

Un aspect intéressant du rapport de composition dans les alliages Al-Mg-Si, qui est le rapport Mg/Si égal à 1.73 proche de la stœchiométrie 2 :1 de Mg_2Si (le pourcentage massique permet la formation de la phase β (Mg_2Si) [11-14]), par contre l'excès du silicium est exigé pour former Si.

Concernant l'effet de la composition sur la stabilité relative de phase, le diagramme d'équilibre indique certaines tendances bien définies. Dans les deux tétraèdres I et II, l'effet du Cu est prononcé sur la quantité de la phase θ et beaucoup moins sur la quantité des autres phases coexistantes. Une forte augmentation de la teneur en silicium augmente Q dans le tétraèdre I, et le Si dans tétraèdre II. L'augmentation de la teneur en Mg augmente la quantité de la phase Mg_2Si dans le tétraèdre I et Q dans le tétraèdre II. Il est important de noter que bien que l'addition du Cu aux alliages Al-Mg-Si introduise la phase Q, la phase θ . Il modifie les quantités des phases (Si) et Mg_2Si , en raison du changement de stabilité de phases. Cependant son effet relatif, demeure beaucoup plus fort sur la phase θ que sur Q.

III-5 L'ubiquité de la phase Q et les phases d'équilibre coexistantes

La phase Q est une phase quaternaire [13,14,27]. En plus, Q elle est présente comme phase d'équilibre pour la plupart des compositions des alliages Al-Mg-Si-Cu ; ce qui est évident à partir de la figure III-3 et du tableau III-1.

Comme chaque tétraèdre correspondant à des combinaisons de phases spécifiques, il doit obéir à des exigences d'ingénieries particulières définies pour différents alliages.

La distribution de quelques alliages commercialisés communs aux trois tétraèdres est donnée dans le tableau III-1.

Tétraèdre			Composition			Application
I	II	III	Mg	Si	Cu	
2017			0.40-0.8	0.2-0.8	3.50-4.5	(a)
2036			0.30-0.6	0.5**	2.20-3.0	(c1)
6061		6061*	0.80-1.2	0.4-0.8	0.15-0.4	(a,c3)
6013			0.80-1.2	0.6-1.0	0.60-1.1	(a,b)
	2014		0.20-0.8	0.5-1.2	3.90-5.0	(a,b)
	2008		0.25-0.5	0.5-0.8	0.70-1.1	(c1)
	6111		0.50-1.0	0.7-1.1	0.50-0.9	(c1)
	6009	6009*	0.40-0.8	0.6-1.0	0.15-0.6	(c1,c2)
		6016	0.25-0.6	0.9-1.3	0.20**	(c1,c2)
		6022	0.45-0.7	0.8-1.5	0.01-0.11	(c1)
<p>Les phases stables: I: (Al)+Q+Mg₂Si+θ; II: (Al)+Q+(Si)+θ; III: (Al)+Q+Mg₂Si+(Si) (a): général; (b): aéronautique; (c1): auto-extérieur, (c2): auto-intérieur, (c3): auto-extrusion * indique que l'alliage correspond aux faibles teneurs du composant ** indique le maximum pas de limite basse</p>						

Tableau III-1 [31] Exemple d'alliages Al-Mg-Si-Cu communs aux 4 phases d'équilibres autour de la température de vieillissement naturel.

Le tableau III-2 montre comment l'altération spécifique est basée sur le rapport Mg/Si, qui peut changer le type d'alliage. Le changement de composition donne un autre type d'alliage c'est-à-dire le saut d'un tétraèdre (domaine de phase) à un autre. Même les domaines de phases

binaires ou ternaires changent de composition. Il est à noter que le passage du tétraèdre I au II dépend de la diminution de la teneur Mg et/ou l'augmentation de la teneur Si. Les relations inverses de composition tiennent compte du changement des deux tétraèdres I et II.

En outre, l'ordre chronologique des alliages est clair à partir du tableau III-2. On remarque que la teneur en Si dans les alliages ABS (tétraèdre II) a augmenté progressivement avec le temps.

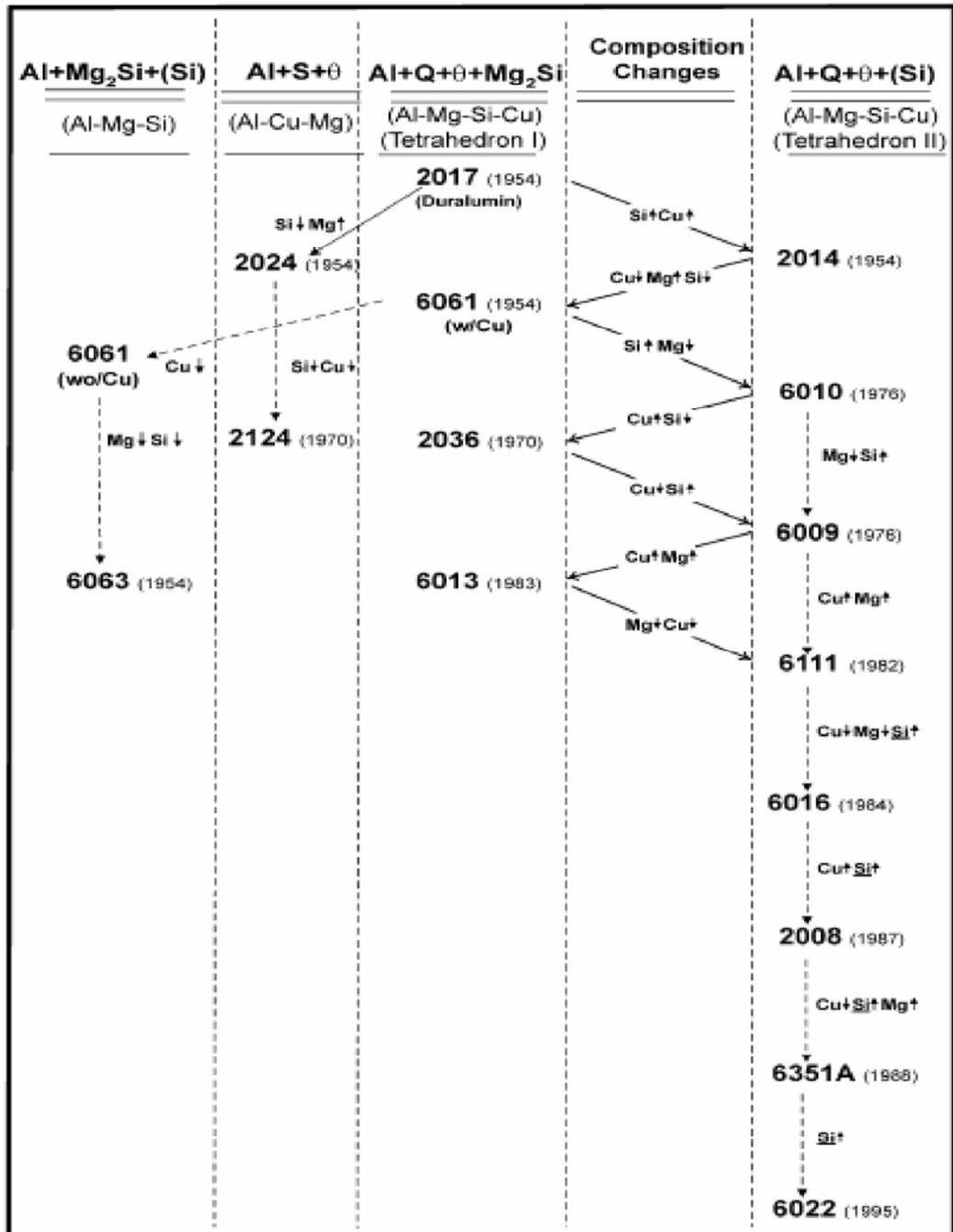


Tableau III-2 [31] Développement des alliages avec le temps

III-6 Cristallographie et composition de la phase Q

La phase Q est citée dans la littérature avec plusieurs désignations [17,18,32] ; la phase d'équilibre Q a une structure hexagonale appartenant à la classe $\bar{6}$. Ses paramètres de réseau sont $a=0.405$ nm et $c= 1.04$ nm. Sa composition exacte n'est pas encore connue, mais elle peut exister sous les formes suivantes : $Al_4Cu_2Mg_8Si_7$ [15], $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ [19], $Al_4CuMg_5Si_4$ et $Al_3Mg_9Si_7Cu_2$ [7].

Quand Q se forme à partir de la phase liquide, elle apparaît sous forme de nid d'abeille dont la taille est de l'ordre du micron [15,31]. Sa morphologie change sous l'effet thermique au cours de l'homogénéisation. Cette phase peut également précipiter dans l'état solide aux hautes températures ou durant le traitement de recuit. Dans ce dernier cas, elle forme des particules de forme sphérique ou ovale aux joints de grains [15].

III-7 Phases métastables dans les alliages Al-Mg-Si-Cu

Les domaines de phase (tétraèdre) discutés auparavant se réfèrent à l'état d'équilibre de phases, ils ne prédisent pas toutes les phases qui peuvent apparaître durant le vieillissement artificiel. Cependant, l'information concernant les domaines de phases d'équilibres reste toujours très utile. Bien qu'ils prédisent la précipitation de chacune des phases métastables qui sont les précurseurs naturels des phases d'équilibres, leurs quantités relatives par contre peuvent différer à cause des raisons cinétiques.

Le tableau III-1 donne les catégories des phases métastables discutées ci-dessus pour les systèmes courants d'alliage qui présentent un intérêt.

Les observations montrent que indépendamment de la composition des types, la phase métastable β'' est la phase intermédiaire dominante présente dans les deux alliages Al-Mg-Si et Al-Mg-Si-Cu.

III-8 Identification des deux phases Q' et β'

L'étude par micrographie électronique des alliages de la série 6000. Vieillis à une température convenable permet l'identification des phases Q' et β' , généralement confondues. Ces deux phases présentent une longue dimension qui est parallèle à la direction $\langle 100 \rangle$ de la matrice d'aluminium.

Ceci se produit parce que ces deux phases ont pratiquement leur paramètre du réseau C égal à celui de la matrice d'aluminium, ce qui favorise la croissance de ces phases, le long de cette direction.

CHAPITRE IV:

Techniques expérimentales

IV-1 Traitements thermiques

Les alliages ternaires sont à la base d'une famille importante d'alliages industriels. Pour obtenir les résultats envisagés (c'est à dire provoquer le phénomène de précipitation d'une solution solide sursaturée) on doit passer par les trois étapes suivantes :

1- Maintien pour 15 min à la température d'homogénéisation 530°C, la vitesse du chauffage utilisée étant de 5°/min, pour laquelle le Mg, Si et Cu sont totalement dissous afin d'obtenir une phase homogène (obtention d'un domaine monophasé).

2 – Trempe à l'eau afin d'obtenir une solution solide sursaturée.

3- Vieillessement à différentes températures pendant des durées de maintien différentes pour provoquer le processus de précipitation.

IV-2 préparation des échantillons

Pour l'étude au microscopie optique, les échantillons traités ont subi un polissage mécanique et ensuite attaqués chimiquement par le réactif de Keller dont la composition est :

-Acide fluorhydrique (HF) : 2 ml

-Acide chlorhydrique (HCl) : 3ml

-Acide nitrique (HNO₃) : 5 ml

-Eau distillée (H₂O) : 180 ml

La composition chimique des trois alliages Al-Mg-Si-Cu est donnée par le tableau IV-1

Alliage	Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	B
J536F(01)	0.50	0.37	0.01	0.17	0.03	0.001	0.003	0.11	0.014
J568F(10)	0.49	0.37	0.1	0.17	0.03	0.001	0.003	0.10	0.012
J511F(11)	0.51	0.79	0.1	0.17	0.03	0.001	0.003	0.10	0.010

Tableau IV-1 Composition chimique des alliages

IV-3 Méthodes expérimentales utilisées

Le fait de chauffer un matériau accroît son énergie interne: les amplitudes d'oscillations des atomes augmentent et de ce fait leur inter distance moyenne devient plus notable. Cet accroissement de leur écartement moyen est relié à la température par un facteur de proportionnalité qui est le coefficient de dilatation. Par suite, le comportement thermique d'un matériau quelconque peut être caractérisé par les valeurs que prend les grandeurs mécaniques.

IV-3-1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La calorimétrie s'occupe des mesures de la chaleur absorbée (ou dégagée) par un échantillon lors d'un cycle thermique programmé. Toute transformation est liée à une variation d'enthalpie que l'on mesure par calorimétrie. Avant, une différence de température entre l'échantillon et la référence inerte pouvait être mesurée; l'évolution technologique a permis actuellement de transformer cette différence de température en une différence de deux flux thermiques entre l'échantillon et la référence.

En effet l'analyse thermique calorimétrique permet de suivre l'évolution de la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence en fonction de la température ou du temps, dans des conditions thermiques prédéfinies et même sous atmosphère contrôlée. La DSC permet la détection de très faibles flux de chaleur générée par une la réaction et présente ainsi une très forte sensibilité figure IV-1.

Lors d'une réaction exothermique (précipitation), on observe sur le thermogramme de DSC figure IV-2, un pic situe au-dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution), un pic au-dessous de la ligne de base. Le logiciel associé à l'appareillage nous fournit la température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire compris entre le pic et la ligne de base du thermogramme. L'aire obtenue correspond à la relation suivante.

$$\Delta C_p = f(T), \text{ soit } H = \int C_p \Delta T \dots \dots (IV-1)$$

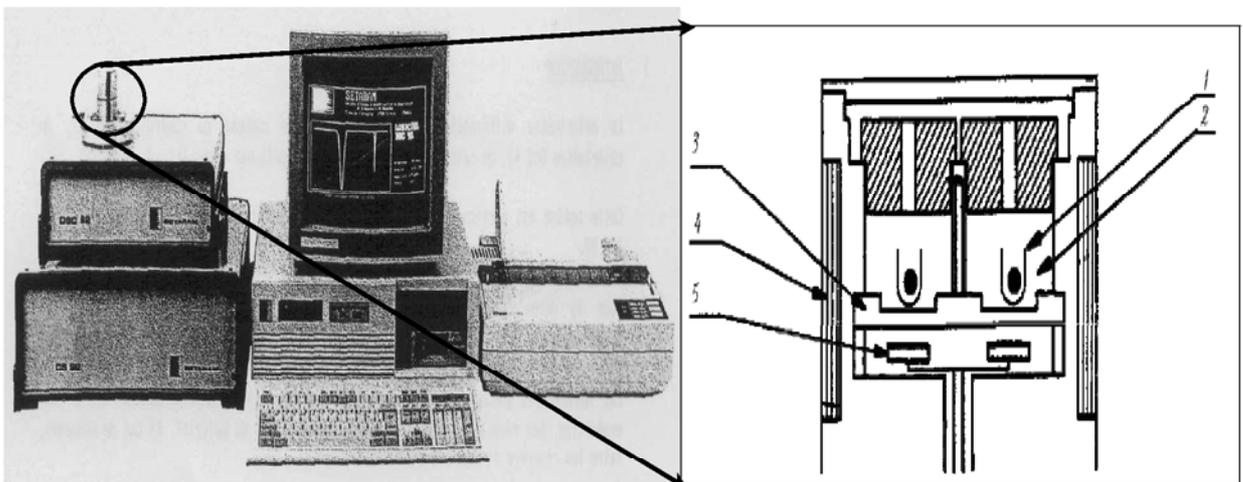


Figure IV-1 SETARAM DSC92

1-Creuset, 2- chambre de mesure, 3- porte-échantillon, 4-four, 5- thermocouple

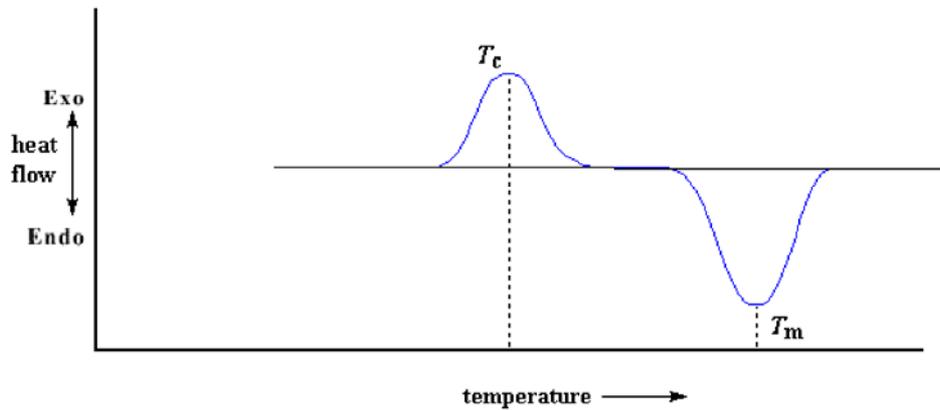


Figure IV-2 Courbe de DSC

Dans notre cas, nous avons utilisé un analyseur SETARAM DSC92 équipé d'un programme de traitement, d'une cellule de mesure et d'un traceur. Les essais de DSC ont été réalisés par cet analyseur afin d'étudier les transformations des phases qui ont eu lieu au cours du cycle thermique. Les échantillons utilisés ont une forme cylindrique (3mm de hauteur et 5mm de diamètre) et une masse d'environ 160 mg. Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage à partir de l'ambiante jusqu'à 550°C, avec un temps de maintien de 5mn, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse. Les courbes obtenues sont enregistrées lors du chauffage dans le calorimètre.

IV-3-2 Diffraction des rayons (DRX)

Dans un réseau cristallin l'arrangement des atomes est périodique. La distance entre les plans atomiques d'une même famille de plans (hkl) est dite distance "inter réticulaire". Lorsque une espèce cristalline est irradiée par un rayonnement X de longueur d'onde λ incline d'un angle θ , le rayonnement diffracté doit vérifier la relation de Bragg:

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

La diffraction des rayons X permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière condensée. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics et l'intensité du faisceau diffracté permettent l'indentification des phases présentes. La RDX permet aussi la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille, la taille des grains, et l'étude des textures données dans le tableau (IV-2).

Position de pics de diffractions (2θ)	Nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique, composition d'une solution solide, transformation ordre –désordre
Variation de position d'un pic de diffraction (2θ)	Contraintes résiduelles
Intensités des pics de diffraction (I)	Dosage de phase (concentration)
Variation de l'intensité d'un pic	Texture cristallographique, mesure d'épaisseur
Forme d'un pic de diffraction	Taille de grain cristallite, micro déformation (taux d'écroutissage)

Tableau (IV-2) Récapitulatif des paramètres de la diffraction X utilisés pour des applications métallurgiques

Dans ce travail, la diffraction des rayons x est employée pour identifier les phases formées et leur croissances, en particulier les alliages Al-Mg-Si après divers recuits thermiques.

IV-3-3 Dureté :

Les essais de dureté sont d'une grande utilité pour le métallurgiste à cause de leur simplicité et de leur caractère peu destructif. Bien que la dureté ne soit pas une propriété simple des matériaux métallique, elle caractérise la résistance à la déformation et les valeurs obtenues permettent certains classements. Cependant, le processus opératoire doit être très précis pour s'assurer de la reproductibilité et la fidélité des résultats.

La dureté d'un métal 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.

Dans des essais de dureté, on exerce sur un poinçon une force constante pendant un temps donné. Plusieurs types d'essais sont couramment utilisés, leur principe est le même et ils ne diffèrent que par la forme du pénétrateur utilisé.

- (1) Essai Brinell : Le pénétrateur est une bille en acier extra-dur de diamètre D. Pour mesurer la dureté, on mesure la surface de l'empreinte.
- (2) Essai Vickers : Le pénétrateur est une pyramide en diamant à base carrée dont l'angle au sommet est de 136° . Là aussi on mesure la surface de l'empreinte pour détermine la dureté.

(3) Essai Rockwell : Le pénétrateur est soit une bille soit un cône en diamant d'angle au sommet 120° et ayant une extrémité sphérique de 0,2 mm en diamètre. Dans ce cas on ne mesure pas la surface de l'empreinte mais sa profondeur.

Micro-dureté :

Il est possible de faire des mesures de dureté sous de très faibles charges (à l'aide d'un microscope optique); dans ce cas le pénétrateur est de type Vickers et la charge n'excède pas 300g.

Essai Vickers :

Le pénétrateur est une pyramide en diamant de base carrée dont l'angle au sommet est de 136° . Il détermine dans le métal une empreinte pyramidale de surface latérale S . la dureté Vickers est définie par le rapport $Hv = 0,102 \times \frac{F}{S}$ (F étant la force appliquée par la charge P , elle donc est égale à $F = 9,81 \times P$, où P est exprimée en Kg et S en mm^2) (figure IV-3)

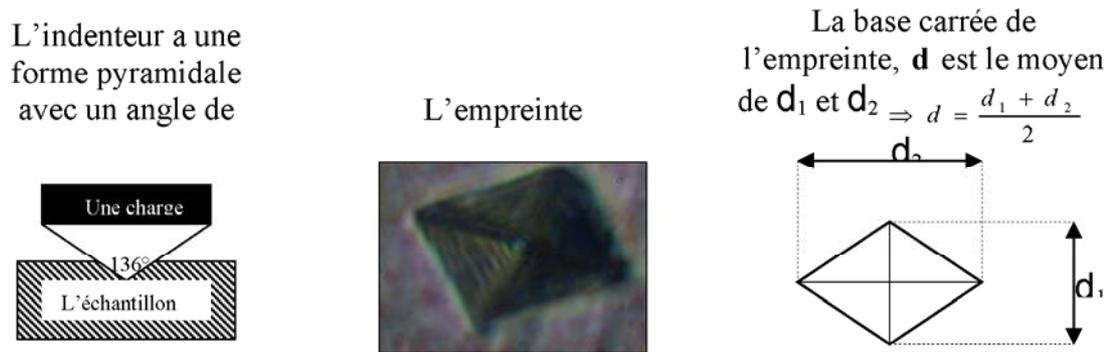


Figure IV-3 Indenteur et l'empreinte d'indentation.

La surface latérale S de l'empreinte peut s'exprimer en fonction de la diagonale d de la base carrée de la pyramidale de l'empreinte après suppression de la charge :

$$S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin(68^\circ)}, \text{ d'où } Hv = 0,1891 \times \frac{F}{d^2} \Leftrightarrow Hv = 1,854 \times \frac{P}{d^2}$$

Dans notre cas les mesures de micro-dureté ont été effectuées sur un micro-duromètre semi-automatique de type ZWICK à pénétration vickers, avec une charge de l'ordre de 300g.

IV-3-4 Microscopie Optique

L'évolution structurale des alliages, ayant subi des traitements thermiques (isothermes et anisothermes), a été suivie à l'aide d'un microscope optique à grand champ 500 du type AXIVERT 25CA équipé d'une caméra photographique qui permet l'obtention d'un grand

nombre de photos des différentes microstructures avec différents grossissements. Pour les examens structuraux cela nous a permis l'évolution mesure de la taille des grains des alliages. Toutes les micrographies ont été faites soit en lumière ordinaire, soit en lumière polarisée.

Parmi les méthodes de la détermination de la taille de grains, on peut citer :

- Méthode de la distribution des grains basée sur un raisonnement mathématique; elle permet de grouper les grains en différentes classes selon leur forme.

- Méthode de comptage dont le principe est le comptage du nombre des grains soit par la technique planimétrique de JEFFERIES, soit par la technique de la longueur interceptée de HEYN.

- Méthode de comparaison qui utilise un oculaire de comparaison, sur lequel on superpose, partiellement à l'image de la structure, l'image sur cliché pour la comparaison selon la méthode ASTM, ou selon les échelles Européennes de comparaison AFNOR (France), UNIMET (Italie).

Dans notre travail nous avons utilisé une méthode 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.

Elle consiste à inscrire sur l'image de l'échantillon un cercle d'aire connue (dans notre cas c'est un cercle de 60 mm de diamètre (figure IV-4) tracé sur écran dépoli du microscope optique. On compte le nombre de grains situés entièrement à l'intérieur du cercle (N_i) et on l'ajoute ensuite à la moitié du nombre des grains coupés par la circonférence (N_c) de ce cercle.

Le nombre total de grains, (N_T) sera donc:

$$N_T = N_i + N_c/2$$

L'aire vraie divisée par le nombre total de grains comptés donne l'aire moyenne des grains.

Si G est le grossissement de l'image qui apparaît sur l'écran dépoli, la vraie surface, A_v , explorée sur l'échantillon est :

$$A_v = A_{\text{observée}} / G^2$$

D'où l'aire moyenne réelle du grain qui est donnée par:

$$A_g = A_v / N_T$$

La détermination de la taille des grains sur des échantillons métallographiques est réalisée à un grossissement adapté à la taille de grains. Ce grossissement est choisi de façon à avoir un nombre suffisant de grains dans l'image. Nous avons fait des mesures à différents endroits de l'échantillon.

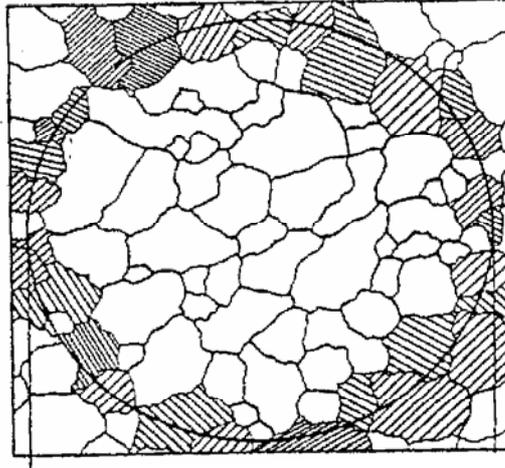


Figure IV-4 Procédure de calcul de la taille moyenne des grains.

IV-3-5 Le microscope électronique à balayage (MEB):

Le MEB est utilisé principalement pour analyser la topographie de la surface d'un matériau étudié. Par rapport au microscope optique, Le MEB est caractérisé surtout par sa résolution élevée et sa profondeur de champ importante.

Principe :

L'interaction du faisceau incident d'électrons avec les atomes d'un matériau conduit à l'émission d'électrons secondaires. L'intensité d'émission de ces électrons dépend de la topographie de la surface, du potentiel local et du numéro atomique. Ces électrons ne proviennent que de la zone superficielle (quelques nanomètres).

Le principe du MEB est de balayer un échantillon par une sonde électronique. Les informations provenant de l'interaction "faisceau incident - matériau" (en particulier les électrons secondaires) sont transformées en signal électrique, ce signal est capté par un système de traitement qui le traduit en une image observée sur écran.

Caractéristiques du MEB:

- ◆ La sonde électronique a un diamètre au niveau de l'échantillon de 3 à 10 nm. C'est la résolution limite du microscope.
- ◆ Le grandissement est égal au rapport de la largeur de balayage sur l'écran (valeur fixe) sur la largeur de balayage de l'objet. Il peut atteindre 100000 fois. Mais il existe un grandissement efficace qui est le rapport entre le pouvoir séparateur de l'œil (ϵ) sur le diamètre de la sonde (d_s).

Exemple : Si $\varepsilon = 0.2 \text{ mm}$, $d_s = 10 \text{ nm} = 10^{-5} \text{ mm} \Rightarrow G_{\text{efficace}} = \frac{\varepsilon}{d_s} = 20000$

- ◆ Une des particularités du microscope à balayage est sa grande profondeur de champ, qui est de l'ordre du "mm" pour un grossissement de 100. Il peut atteindre $10 \mu\text{m}$ pour un grossissement de 100000. Ceci permet l'observation facile de reliefs importants comme ceux des surfaces de ruptures.

Observations des échantillons :

Les échantillons observés sont portés par une platine goniométrique et sont normalement massifs. Ils doivent supporter le vide et le bombardement électronique intense. En outre, ils doivent avoir une bonne conductibilité superficielle pour permettre l'écoulement des charges : les matériaux non ou mauvais conducteurs devront être recouverts d'une couche conductrice (une couche d'Or ou de carbone par exemple).

Le couplage avec analyseur à rayons X :

L'interaction électrons – matière produit également des rayons X caractéristiques qui peuvent être analysés suivant le même principe. L'image formée correspond à un rayonnement X caractéristique (K_{α} , L_{α} ...), elle permet d'obtenir une carte de répartition d'un élément sur la surface observée de l'échantillon. Les microscopes à balayage sont le plus souvent couplés avec un analyseur à rayons X. Dans notre cas, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage Philips 505 avec une tension d'accélération de 20 KeV, équipé d'un système EDAX.

IV-3-6 Microanalyse par EDAX

Si les électrons du faisceau sont suffisamment énergétiques ils peuvent provoquer une émission de rayonnement X caractéristiques des atomes constitutifs du matériau cible. C'est le principe de fonctionnement utilisé dans la diffractométrie, et la radiographique. Il peut servir aussi pour analyser les fines particules observées au microscope électronique généralement à transmission et surtout à balayage, Ces deux outils d'observation sont équipés de spectromètres capables de traiter le rayonnement X émis par l'échantillon. Les rayonnements sont alors analysés, soit en fonction de leur longueur d'onde (W.D.S : wave Length Dispersive Spectrometry), soit en fonction de leur énergie (E.D.S : Energie Dispersive Spectrometry)

CHAPITRE V:

Résultats et discussion

L'objectif de ce travail tend à étudier les effets du cuivre et de l'excès du silicium sur la stabilité microstructurale, la morphologie, la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Mg-Si(-Cu). Pour cela, nous avons étudié des échantillons dont la teneur en cuivre varie entre 0.01% et 0.1% (% en poids), et celle en Si de 0.37% à 0.79 % (% en poids).

Les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de différentes techniques expérimentales telles que la microscopie optique, DSC, DRX, mesures de dureté H_v , et microscopie électronique à balayage munie d'un système EDAX, sont rapportés dans ce chapitre.

V-1 Etude métallographique

L'examen métallographique se fait à l'aide d'un microscope optique, avec un grossissement maximal de 500X.

V-1-1 Etat brut

La microstructure à l'état brut (l'état de réception) des alliages étudiés est présentée dans la figure V-1. Cette dernière montre qu'il y a une distribution non-uniforme des tailles des grains. Elle met aussi en évidence la présence de quelques précipités à l'intérieur des grains.

V-1-2 Etat homogénéisé

L'homogénéisation des échantillons à 530°C durant 15 minutes produit une microstructure homogène, avec une distribution uniforme de tâches sombres pouvant être des précipités [α -AlFeSi, α -AlFe(Mn)Si ou AlSiCuMgFe] stables à haute température, figure V-2.

V-1-3 Etat vieilli

Plusieurs études ont montré l'effet de la taille moyenne des grains sur les propriétés mécaniques. Les microstructures des alliages 01, 10 et 11 homogénéisés à 530°C pendant 15 minutes puis trempés à l'eau et vieillis à une température de 250°C pendant 1h de temps sont présentées dans la figure V-3. La taille moyenne des grains des différents alliages est donnée par le tableau V-1. Nous avons remarqué que la taille moyenne du grain dans le cas de l'alliage 01 peut atteindre 60 μm , et que l'addition de Cu affine cette taille; cet affinement devient plus important dans le cas de l'alliage 11 contenant du Cu avec excès de silicium (0.5% en masse). Ceci est en bon accord avec d'autres travaux de recherche [13,14,16,35].

L'observation optique des échantillons 10 et 11 traités thermiquement à des températures inférieures ou égales à 300°C, n'a révélée aucune différence en microstructure entre ces alliages

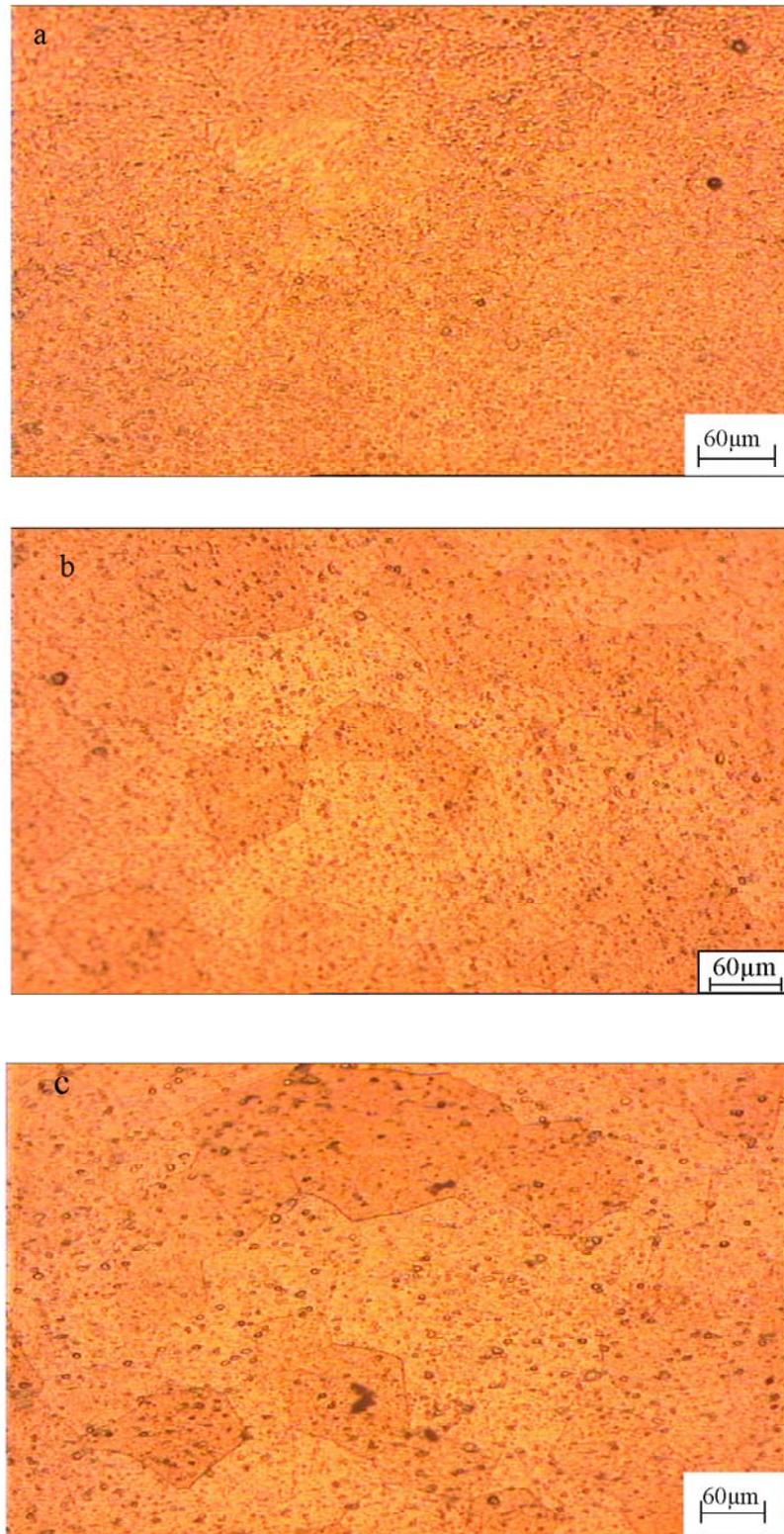


Figure V-1 Microstructure des échantillons à l'état brut 01 (a), 10 (b) et 11 (c)

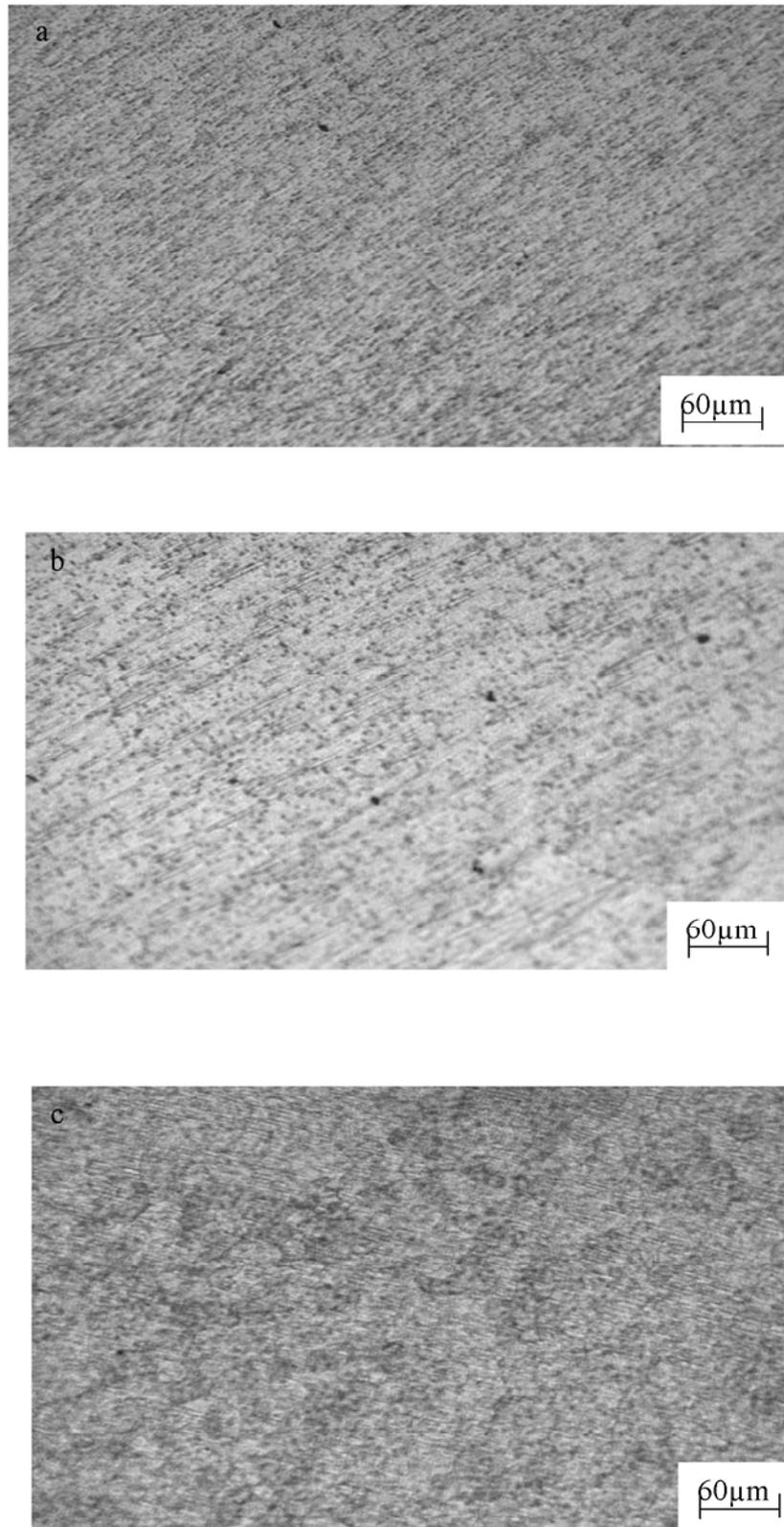


Figure V-2 Microstructure des alliages homogénéisés 15min à 530°C, 01 (c), 10 (b) et 11(c)

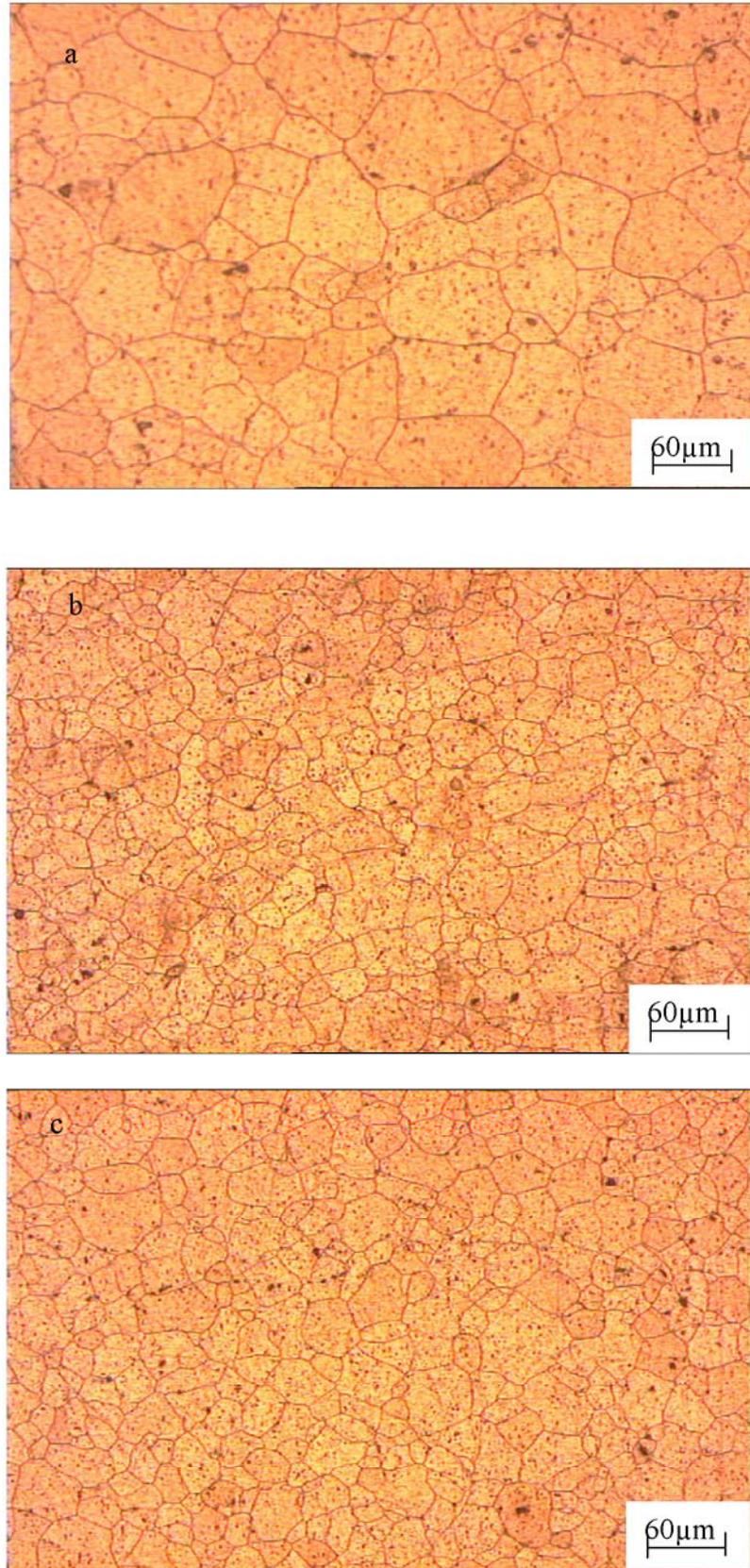


Figure V-3 Microstructure des alliages, vieillis 1h à 250°C, 01 (a), 10 (b) et 11 (c)

en fonction du temps de vieillissement. Mais cette technique reste insuffisante pour identifier les particules qui résultent des transformations de phase pouvant avoir eu lieu; le recours au microscope électronique à transmission dans ce cas est incontournable. Cependant, le microscope optique reste utile dans la détermination de la taille des grains qui a un grand effet sur les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium. On observe dans la figure V-4 des particules très fines pouvant être attribuées à des dispersoïdes.

Alliage	Taille moyenne (μm)
01	60
10	39
11	36

Tableau V-1 Taille moyenne des grains des différents alliages.

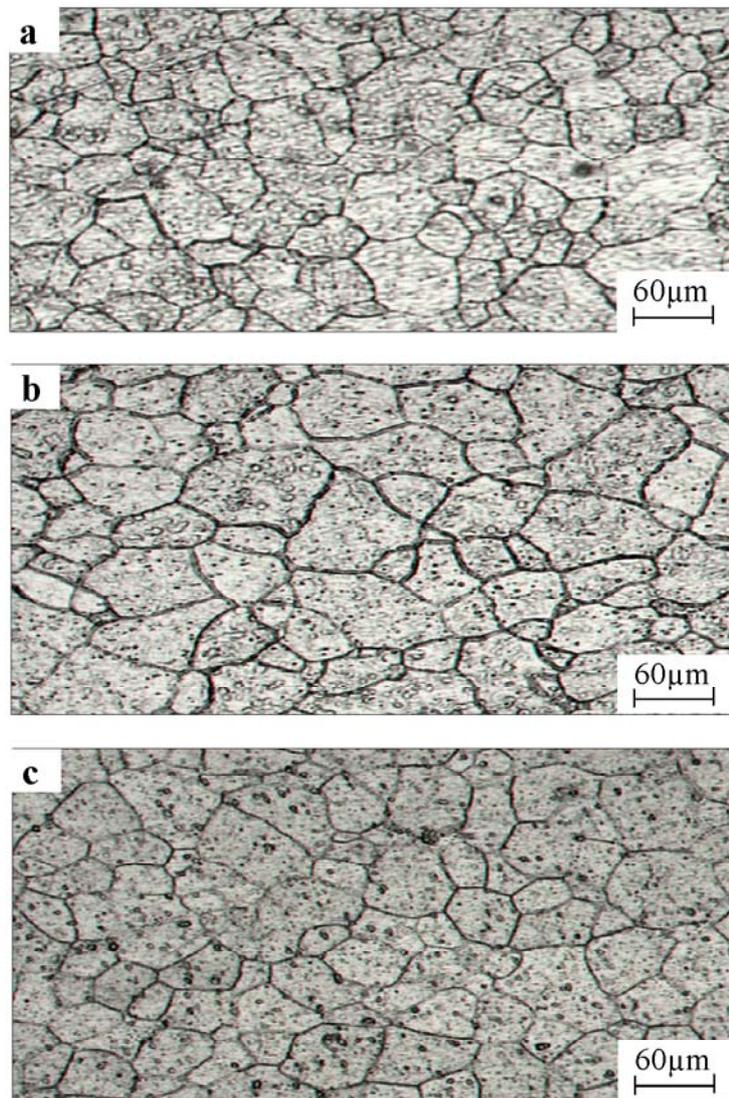


Figure V-4 Microstructure des alliages vieillis 1h à 350°C. 01 (a), 10 (b) et 11 (c)

V-2 Caractérisation des échantillons par MEB

La figure V-5 montre les micrographies des échantillons des alliages 01, 10 et 11 traités thermiquement à une température juste supérieure à 300°C, obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Nous avons constaté l'existence de précipités de petites tailles, dispersés aléatoirement dans la matrice. La taille moyenne de ces précipités change d'un alliage à un autre. Ils sont relativement fins dans l'alliage 11 par rapport aux deux autres alliages. Deux types de précipités sont observés dans cet alliage, l'un apparaît clair et très fin et l'autre sombre et plus gros. Pour déterminer les constituants de ces précipités, nous avons procédé à une microanalyse X.

V-3 Microanalyse X des échantillons

Le microscope électronique à balayage utilisé est équipé d'un système EDAX. L'analyse par se dernier permet de connaître la composition chimique du volume analysé. La mise en œuvre de cette technique nécessite d'abord l'acquisition de l'image MEB de l'échantillon sur laquelle doivent apparaître tous les détails que l'on veut analyser. Les spectres enregistrés à partir des échantillons des alliages 01, 10 et 11 traités à une température légèrement supérieure à 300°C, sont représentés dans la figure V-6, dont la partie (a) représente le spectre EDAX de chaque alliage en fonction de l'énergie (keV) et la partie (b) est un tableau qui récapitule toutes les informations concernant les éléments présents (Al, Mg, Si, Cu et Fe) et leurs teneurs.

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

On remarque bien que la teneur en aluminium est pratiquement la même pour les trois alliages. La présence du fer provoque la formation de dispersoïdes (α -AlSiFe, α -AlSi(Mn,Fe)) qui sont favorisés par l'excès du silicium ou la phase quaternaire AlMgSiCu. Les deux dispersoïdes ont la même structure mais seul le deuxième contient du Mn. La présence de dispersoïdes du type α -AlSiFe dans les alliage en détériore les propriétés mécaniques à cause de l'asymétrie en morphologie de ces précipités [10,35,44]. La présence des particules α -AlSi(Mn,Fe) dans un alliage en défavorise également les propriétés mécaniques [45]. Les traitements thermiques favorisent la dissolution des particules de Si qui se forment pendant la coulée de l'alliage et Si réagit avec Al et Fe pour former les deux dispersoïdes cités auparavant [10,35,44]. Il est important de remarquer que la formation de ces particules provoque la diminution de la teneur en Si de la matrice.

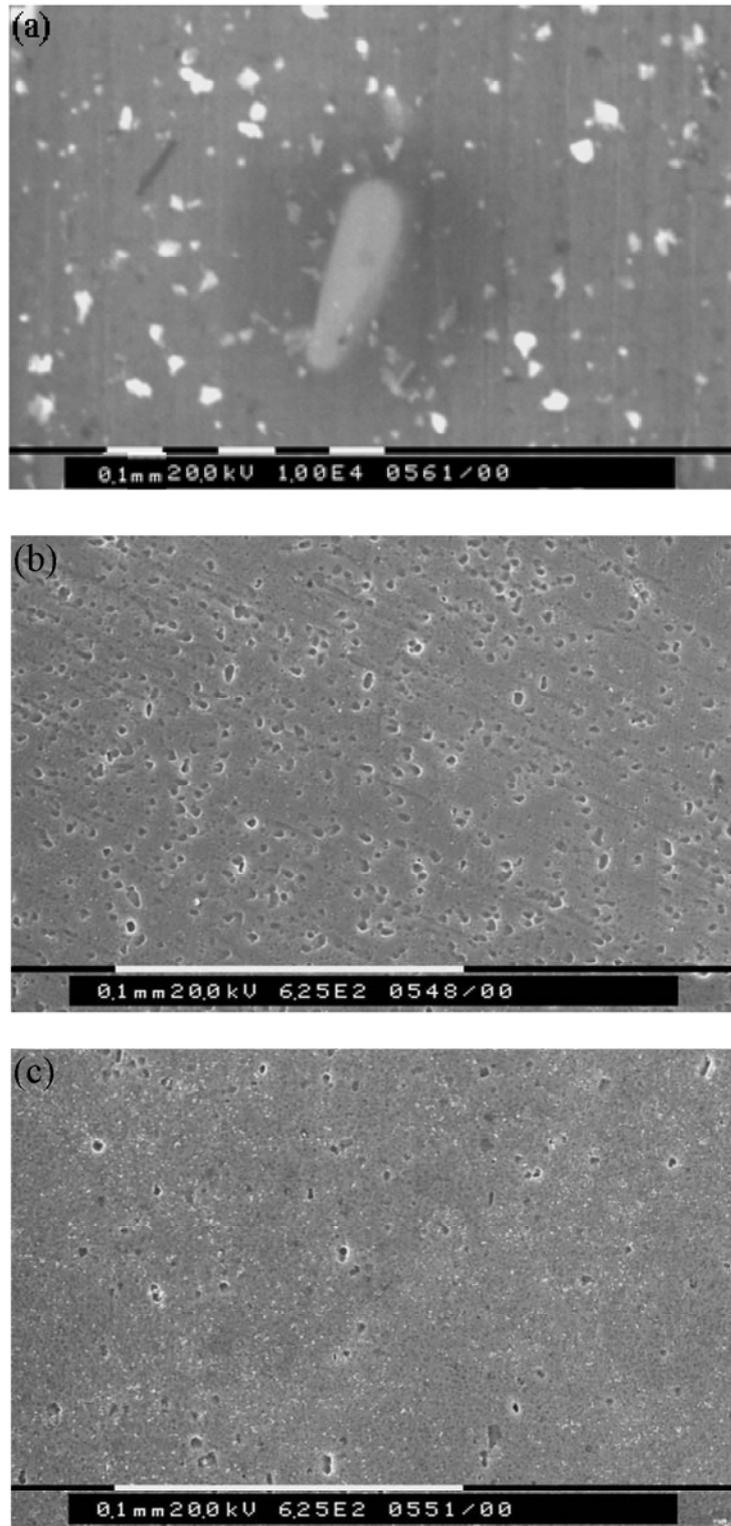


Figure V-5 Micrographie des échantillons 01 (a), 10 (b) et 11 (c) obtenus par MEB.

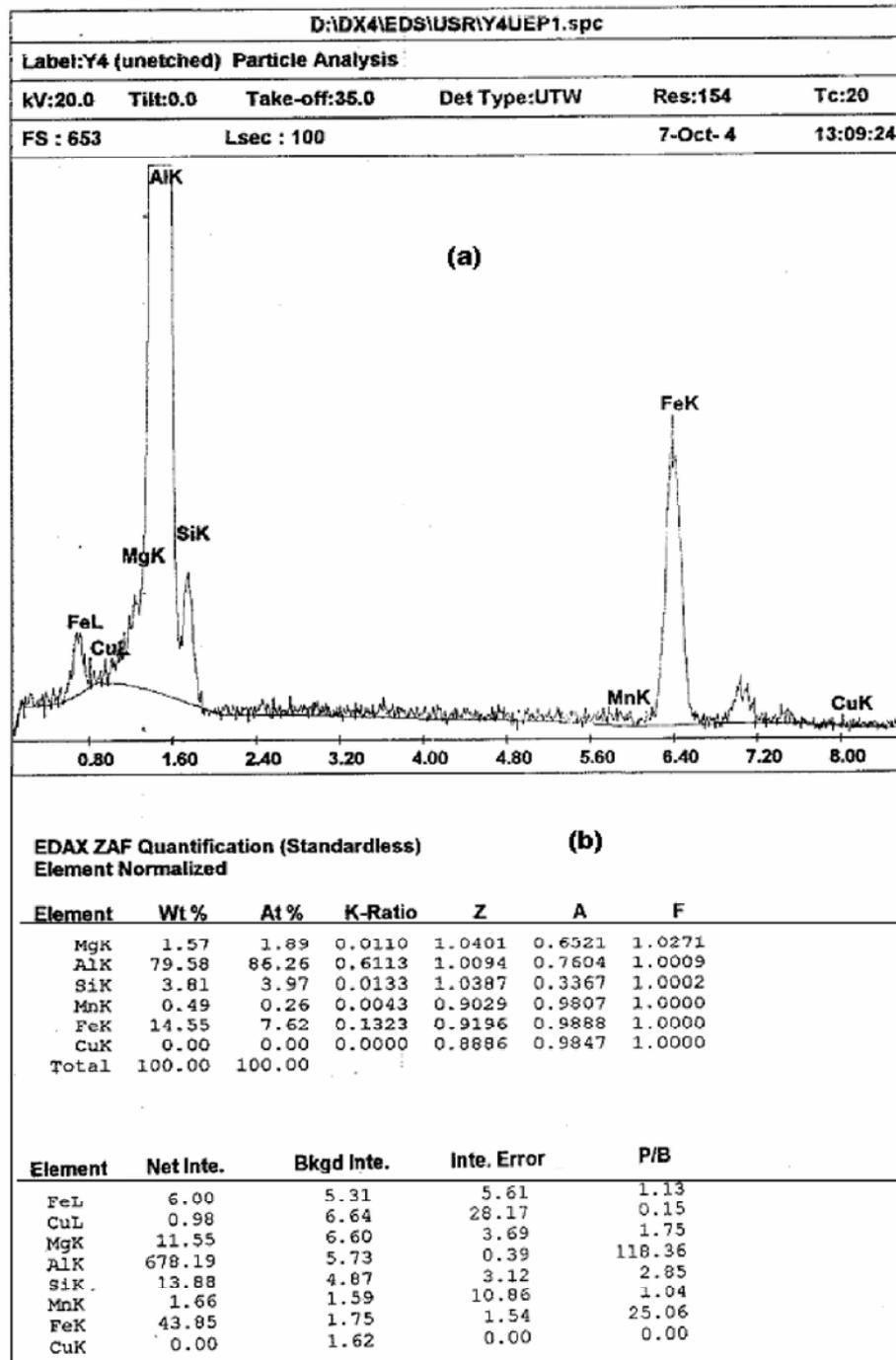


Figure V-6 Analyse par EDAX des précipités présents dans les échantillons (01) observés par MEB

(a): spectre représentant les pics caractéristiques des éléments identifiés

(b): proportion des éléments identifiés

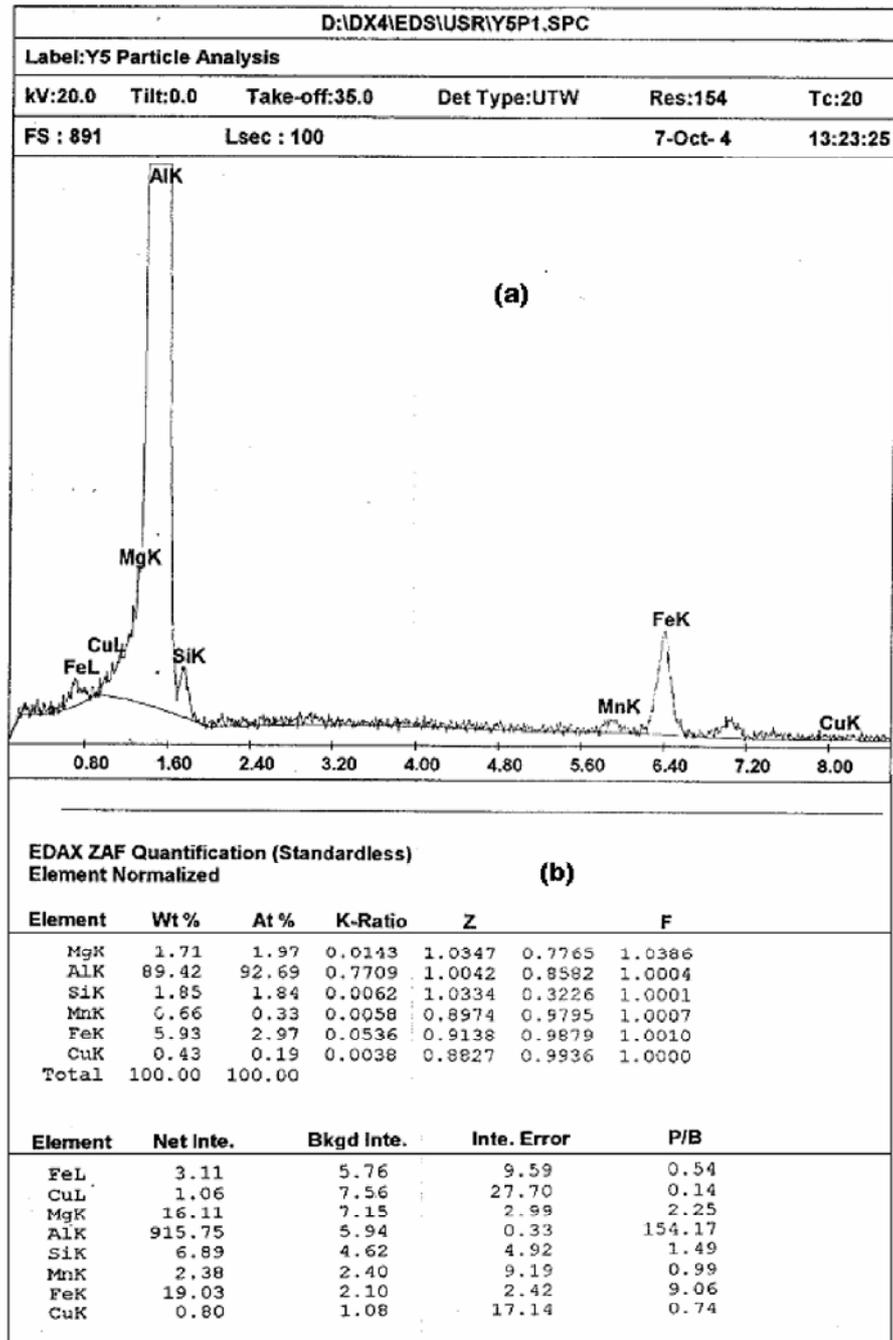


Figure V-6 Analyse par EDAX des précipités présents dans les échantillons (10) observés par MEB

(a): spectre représentant les pics caractéristiques des éléments identifiés

(b): proportion des éléments identifiés

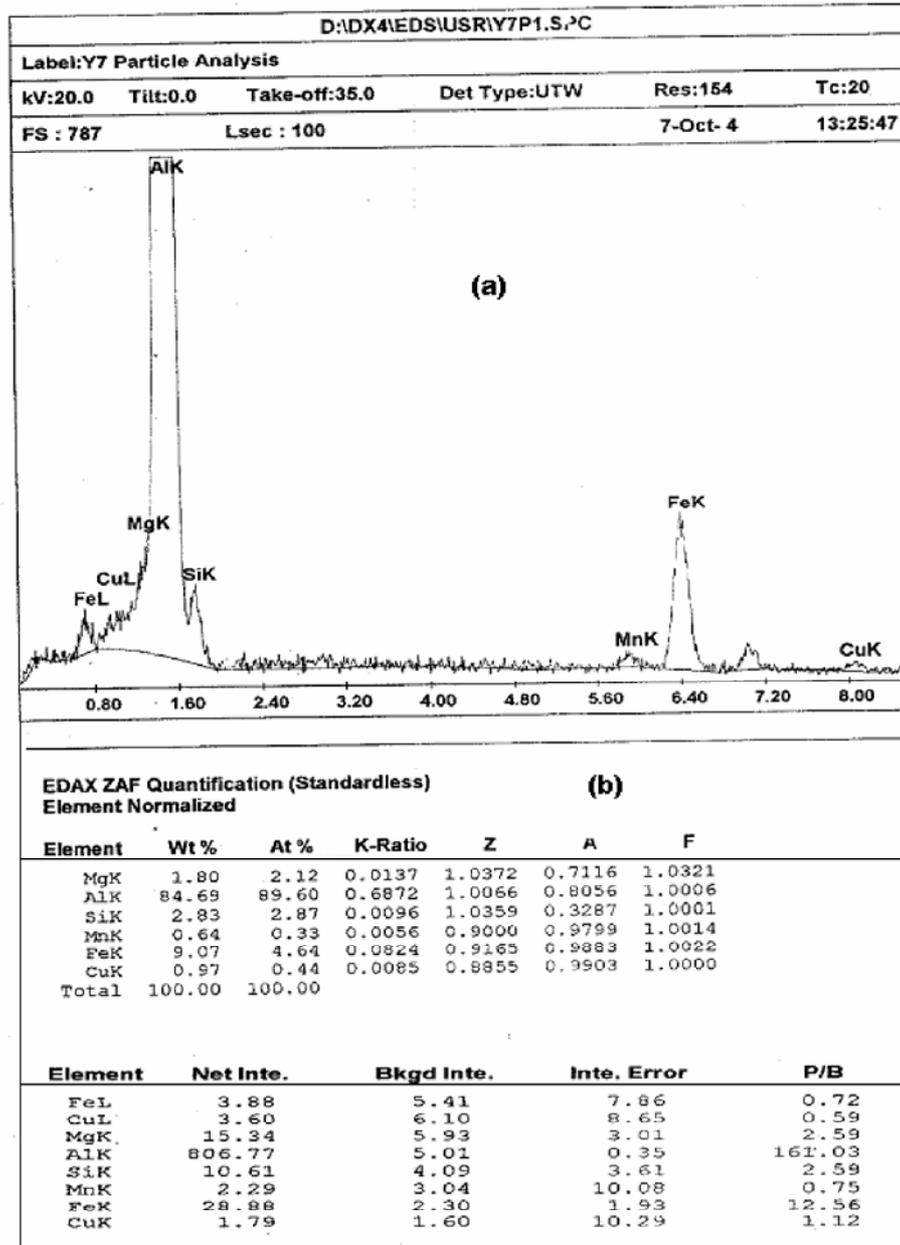


Figure V-6 Analyse par EDAX des précipités présents dans les échantillons (11) observés par MEB

(a): spectre représentant les pics caractéristiques des éléments identifiés

(b): proportion des éléments identifiés

V-4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est le moyen le plus adapté pour mettre en évidence les phases présentes dans les divers matériaux; elle est très sensible à toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des alliages étudiés à l'état brut sont représentés dans la figure V-7. Les pics présents correspondent à la structure c.f.c. de la matrice d'aluminium. Les résultats obtenus par DRX des échantillons à l'état brut montrent que le pic le plus intense n'est pas le pic (111) de l'aluminium pur. Ceci suggère l'existence d'une orientation privilégiée, car les alliages sont des tôles qui ont été laminées durant le procédé de fabrication.

Les spectres de diffraction X, obtenus à partir des échantillons des alliages 01, 10 et 11 homogénéisés, trempés puis vieillis à 250°C pendant 1 heure, sont représentés dans la figure V-8. Ils apparaissent presque identiques à ceux obtenus dans le cas des échantillons à l'état brut, et de ceux homogénéisés (figure V-9). Nous remarquons que tous les pics observés correspondent à la matrice d'aluminium, à l'exception de l'état de vieillissement pendant 1h à 250°C, où il apparaît un pic de faible intensité (présence d'une faible fraction volumique de la phase correspondante) situé à 22.18°. La faible intensité de ce dernier ne nous a pas permis de l'assigner à une phase précise. Nous constatons aussi que l'intensité de pics situé à 65.16° croît, ce qui est probablement dû à une recristallisation.

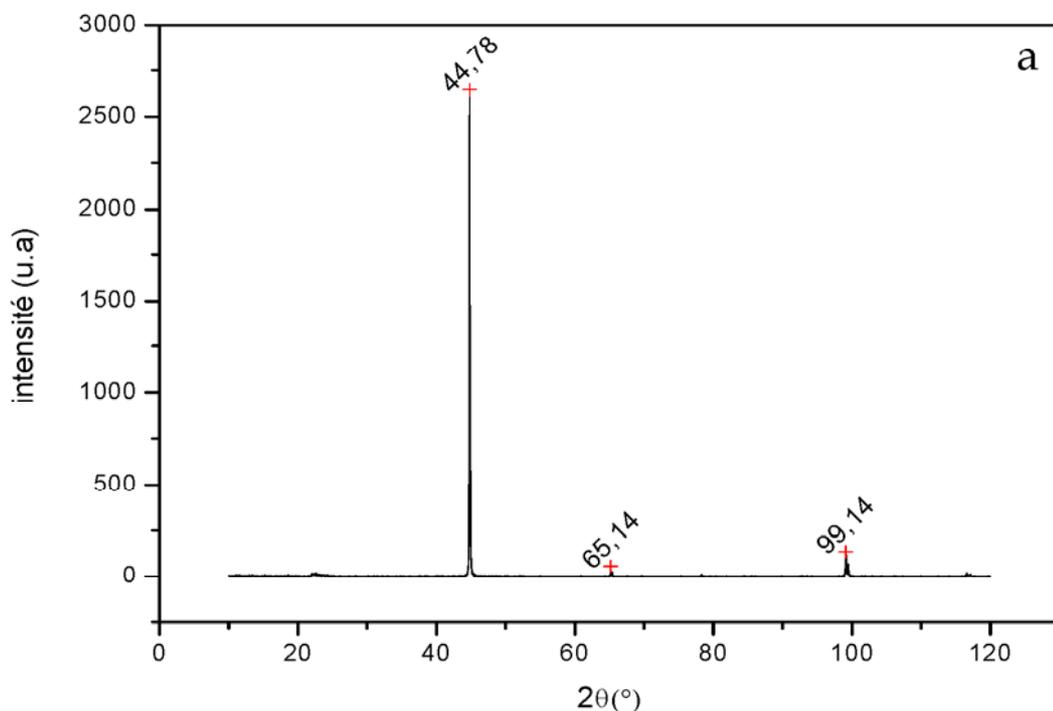


Figure V-7 (a) Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage 01 à l'état brut

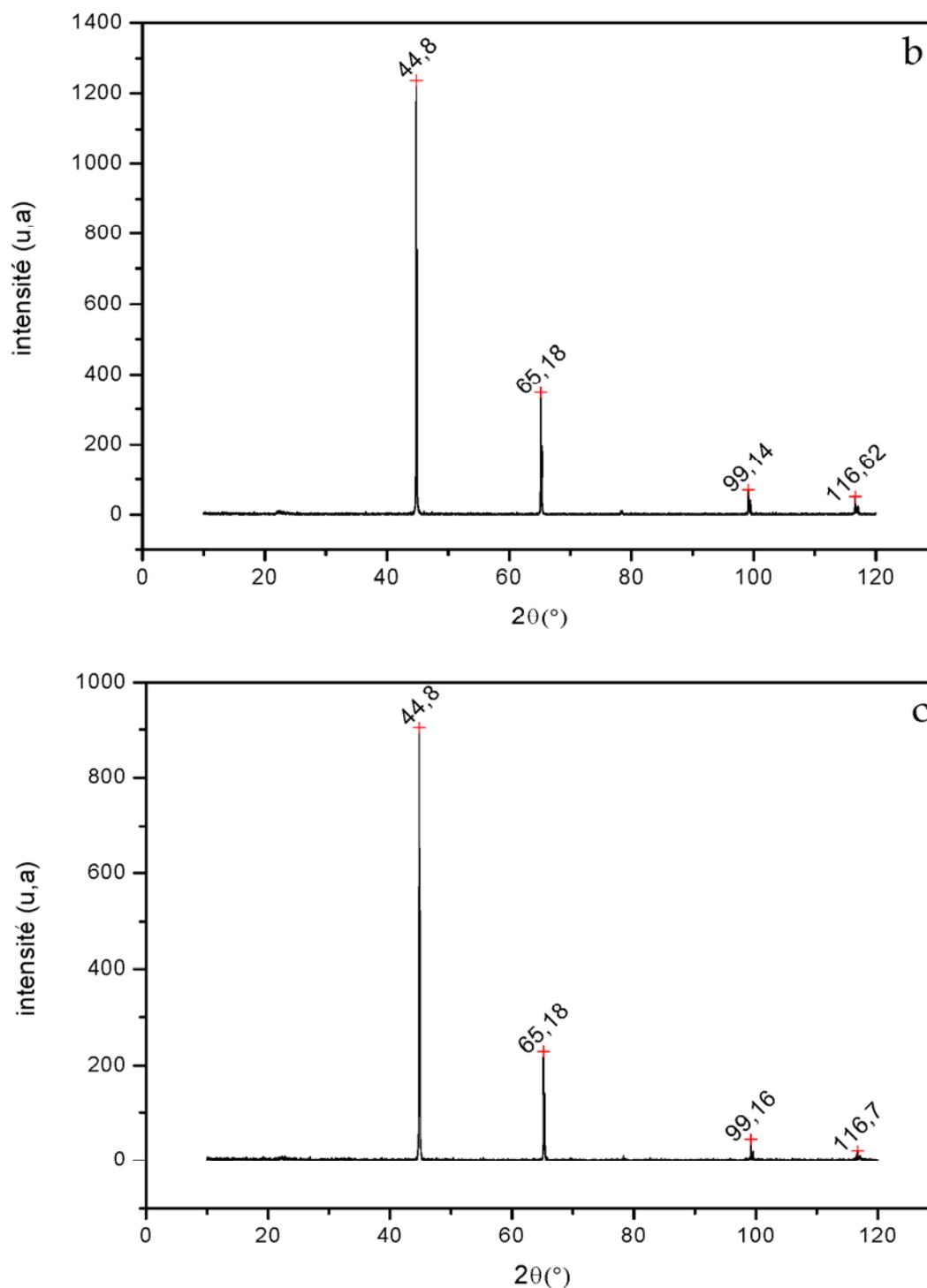


Figure V-7 (b) et (c) Spectres de diffraction des rayons X, respectivement des alliages 10 et 11 à l'état brut.

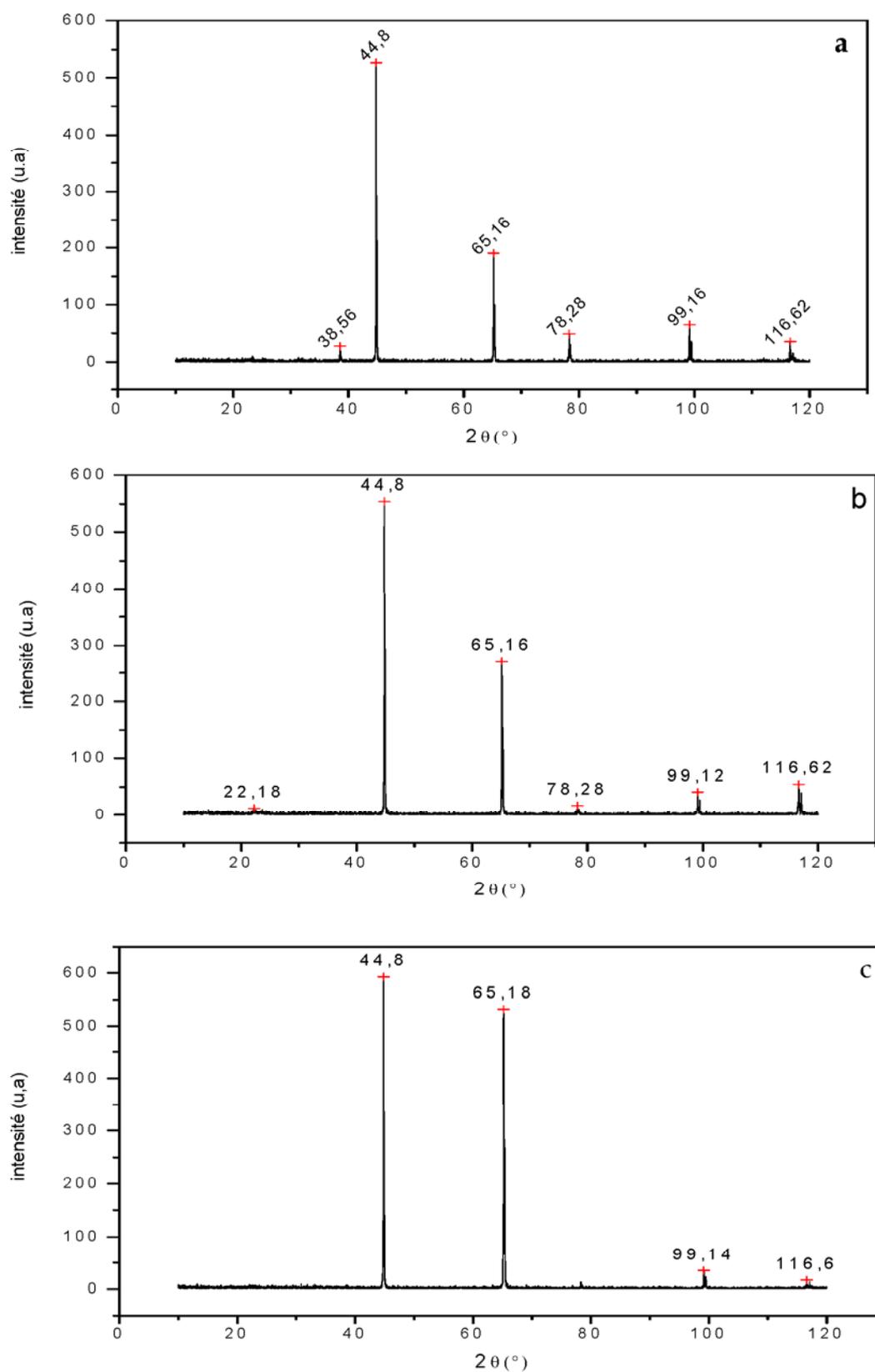


Figure V-8 Spectres de diffraction des rayons X des alliages 01 (a), 10 (b) et 11 (c) homogénéisés, trempés et vieillies à 250°C pendant 1h.

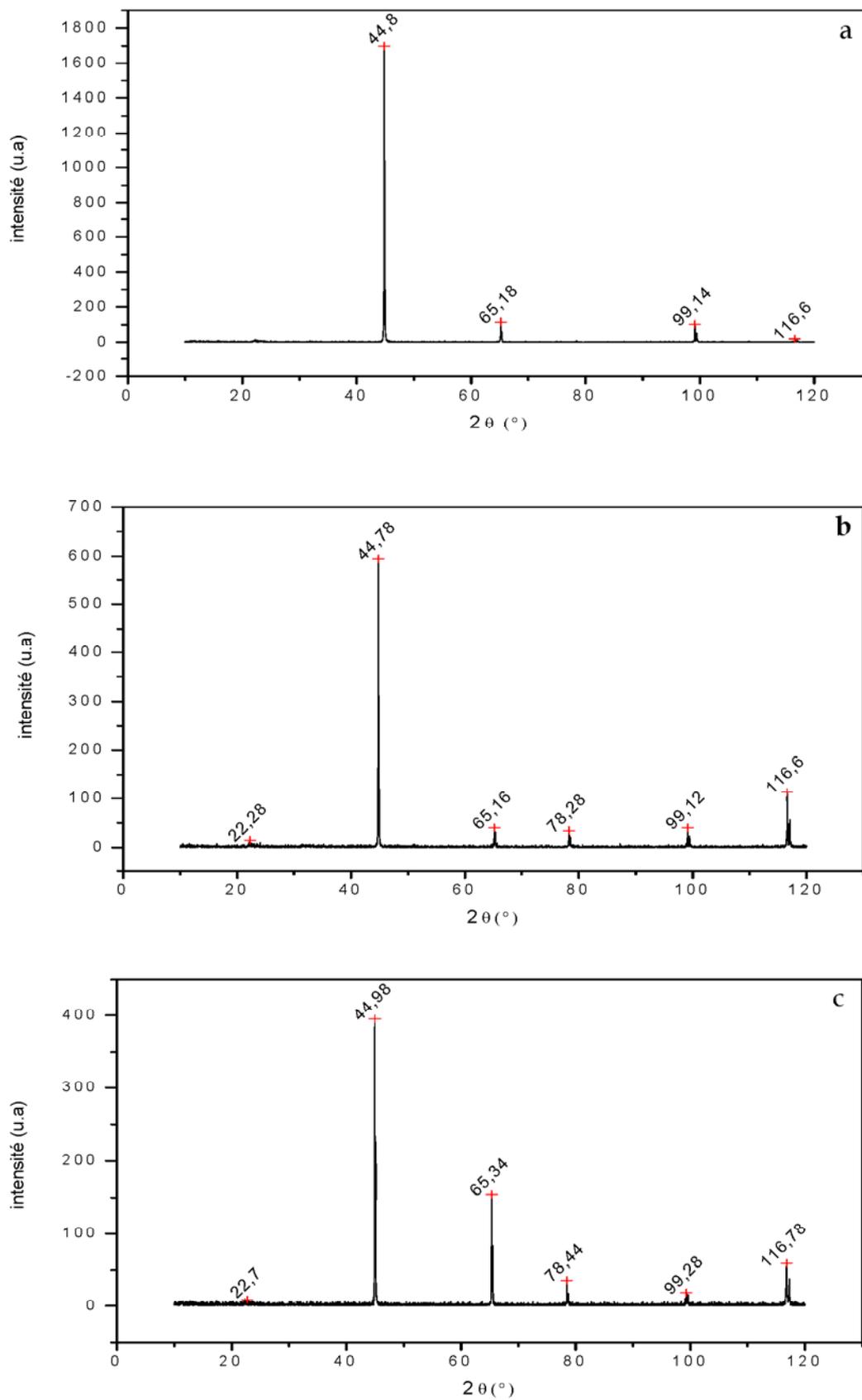


Figure V-9 Spectres de diffraction des rayons X des alliages 01 (a), b(10) et c(11) homogénéisés à 530°C pendant 15min

V-5 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

V-5-1 Séquence de précipitation après trempe

Les transformations structurales des échantillons homogénéisés et trempés ont été suivies par DSC lors du chauffage à partir de la température ambiante jusqu'à 530°C en utilisant différentes vitesses de chauffage.

La figure V-10 montre les courbes de DSC, des alliages 01, 10 et 11 homogénéisés puis trempés, en utilisant une vitesse de chauffage de 5°C/min. La courbe correspondant à l'alliage 01 montre trois pics exothermiques et trois pics endothermiques. Les pics exothermiques sont situés aux températures: 130°C (pic I), 300°C (pic II), 425°C (pic III). Le pic I correspond à la formation des zones GP et/ou clusters de Mg et Si. Le pic II est attribué à la formation des deux phases β'' et β' , ce qui confirme les résultats trouvés par Luo *et al.* [37]. Concernant le pic III, il est dû à la formation de la phase stable β . Les pics endothermiques apparaissent aux températures: 195°C (pic a), 367°C (pic b) et 450°C (pic c). Le pic (a) correspond à la dissolution des zones GP et/ou des clusters de Mg et Si. Le pic (b) est attribué à la dissolution des deux phases β'' et β' et le pic (c) à la dissolution de la phase stable β .

La courbe de DSC de l'alliage 10 montre trois pics exothermiques clairs et trois pics endothermiques. Les pics exothermiques sont situés aux températures: 100°C (I), 295°C (II) et 425°C (III). Le pic situé autour de 295°C est attribué à la précipitation des trois phases β'' , β' et Q' . Tandis que celui situé aux environs de 425°C est attribué à la formation de β . Dans le cas de cet alliage, les pics endothermiques apparaissent aux environs de 210 (a), 380 (b) et 450°C (c) et correspondent à la dissolution, dans le même ordre, des phases précédentes.

L'alliage 11 présente les mêmes résultats que ceux de l'alliage 01 excepté un faible décalage des pics vers les basses températures avec une remarquable différence d'intensité des pics. Le pic II situé aux environs de 290°C peut comprendre les réactions de précipitation de β'' , β' et Q' . Le pic III est attribué non seulement à la précipitation de la phase β , mais aussi à la formation des particules de Si.

Le pic II est clairement asymétrique, ce qui peut vouloir dire qu'il résulte de la superposition de deux pics (ou plus). Dans le cas du premier alliage 01, les deux réactions de précipitation des phases β'' et β' interagissent. Si la deuxième réaction commence avant la fin de la première, le côté des hautes températures de la précipitation de la phase β'' sera remplacé par le côté des basses températures du pic de la deuxième réaction (précipitation β'). Dans cette situation, il faut s'attendre à ce que la température apparente du pic soit plus basse que la température réelle [40,46], ceci est probablement dû à la perte du côté hautes températures de la

réaction de précipitation de la phase β'' . Concernant les deux autres alliages 10 et 11, si on prend en considération la séquence proposée par Miao *et al.*[11], le pic II englobe les pics des trois réactions de précipitation de β'' , β' et Q' .

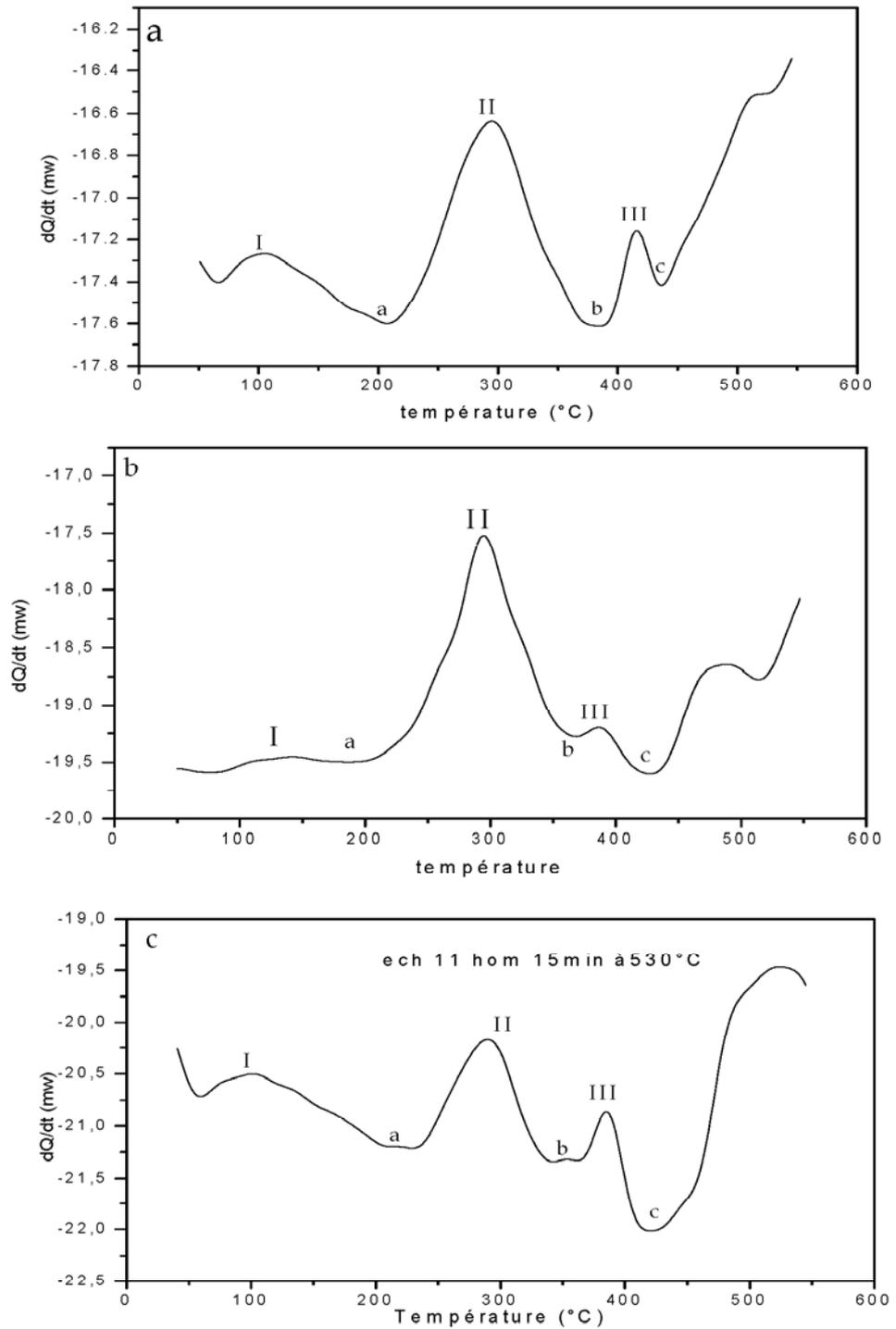


Figure V-10 Courbes DSC des échantillons homogénéisés, et trempés 01 (a), 10 (b) et 11(c)

La figure (V-11) représente une superposition des courbes DSC précédentes. On peut remarquer que les pics exothermiques de l'alliage 11 sont décalés par rapport à ceux des alliages 01 et 10. Ce décalage est probablement dû à la présence d'un excès de Si dans l'alliage 11 qui accélère les réactions de précipitation.

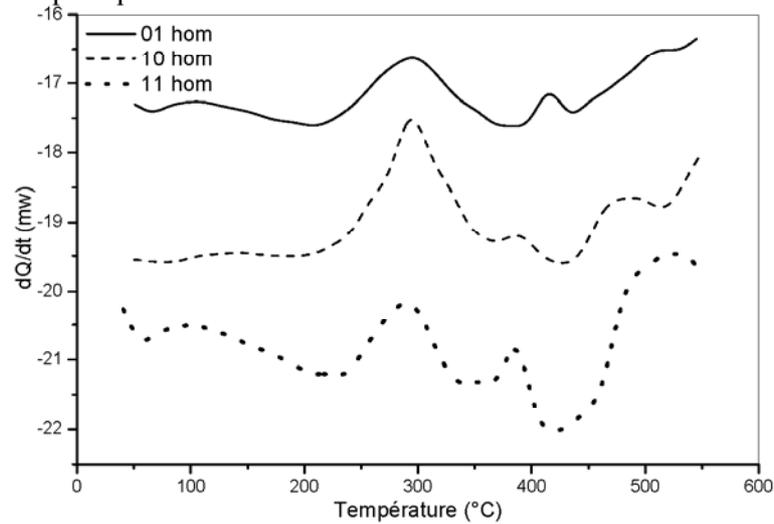


Figure V-11 Courbes DSC des trois alliages homogénéisés et trempés

V-5-2 Cinétique de précipitation

La plus grande partie de notre travail est basée essentiellement sur l'analyse calorimétrique des échantillons. Dans les réactions de précipitation ou de dissolution, le paramètre le plus important dans la cinétique de ce type de réaction est l'énergie d'activation. Elle est déterminée en utilisant une relation linéaire impliquant la température du pic et la vitesse de chauffage. Pour les trois alliages 01, 10 et 11 nous avons procédé à une série de quatre mesures, faites à des vitesses de chauffage différentes: 10, 12, 15 et 20°C/min. Les courbes d'analyse thermique ainsi obtenues sont représentées dans la figure V-12. Nous constatons que les pics sont généralement intenses et se décalent vers les hautes températures. De plus, le bruit de fond diminue avec l'accroissement de la vitesse de chauffage.

Avant de présenter les résultats, nous commentons brièvement sur la procédure de calcul proposée initialement par Ozawa [46] et utilisée ensuite par plusieurs chercheurs [37, 47-49]. Au départ la ligne de base a été déterminée expérimentalement, sur la base d'un essai de référence avec de l'aluminium pur dans les deux creusets. Les pics qui nous intéressent ont été reconstruits à partir de la dérivée numérique de la courbe correspondante. L'intégration numérique de ces pics nous permet de remonter à la fraction transformée en fonction de la température, ou du temps (voir annexe B).

L'erreur introduite par cette méthode est due à la détermination des extrémités du pic analysé, c'est-à-dire à la détermination du début et de la fin de la réaction correspondante. L'effet de cette erreur peut être diminué par le fait que nous utilisons une relation logarithmique pour l'analyse de ces données.

Les courbes de DSC des alliages 01, 10 et 11 représentent des pics exothermiques (précipitation) et endothermiques (dissolution). Pour illustrer la procédure de calcul de l'énergie d'activation, nous présentons l'analyse de la dissolution de β -Mg₂Si dans les trois alliages. Les pics correspondant à cette dissolution, enregistrés à différentes vitesses de chauffage, pour les trois alliages, sont représentés sur la figure V-13. Nous avons procédé à la calibration de la ligne de base comme décrit dans l'annexe B. Il est à remarquer que si les pics sont décalés vers les hautes températures par l'accroissement de la vitesse de chauffage, leur intensité est généralement plus grande. L'écart à cette règle générale est essentiellement dû au fait que la ligne de base a été déterminée avec une erreur notable.

La fraction transformée à une température T , $x(T)$, pour une réaction à l'état solide, est calculée depuis le signal DSC [46]:

$$x(T) = \frac{S(T) - S(T_0)}{S(T_\infty) - S(T_0)} \dots\dots\dots(13)$$

où $S(T)$ est la chaleur cumulée dégagée (ou absorbée) à la température T (pour la DSC, c'est l'intégrale du signal entre T_0 et T), T_0 est la température au début de la réaction (du pic), et T_∞ est la température à la fin de la réaction.

La représentation de la variation de la fraction transformée en fonction du temps a été faite sur une échelle semi-Log, figure V-14, afin de vérifier à l'avance la validité de l'analyse. Les parties médianes des courbes sont parallèles et ordonnées de gauche à droite, c'est-à-dire de l'essai obtenu avec une vitesse de chauffage de 20°C/min jusqu'à celui obtenu avec 10°C/min. Elles s'emboîtent (à une exception près) dans le bon ordre. La pente des courbes tracées sur l'échelle semi-Log donne directement la vitesse de réaction qui devrait être fonction de l'énergie d'activation.

L'énergie d'activation est déterminée on utilisant la relation (14) suivante utilisée par plusieurs chercheurs [37, 40, 48-56] et qui nécessite la connaissance des températures des pics obtenus par différentes vitesses de chauffage:

$$\ln \frac{T_m^2}{\phi} = \frac{E}{R} \frac{1}{T} + C \dots\dots\dots(14)$$

où l'indice m indique la position du pic considéré de la courbe de DSC, ϕ est la vitesse de chauffage, R la constante des gaz, E l'énergie d'activation, et C une constante.

La figure V-15 est une représentation de $\ln(T^2/\phi)$ en fonction de $1/T$ qui est une droite dont la pente représente directement l'énergie d'activation de la réaction. Une régression linéaire avec la méthode des moindres carrés est effectuée pour les quatre points obtenus. Nous avons éliminé le point le plus éloigné et refait une autre régression linéaire. Ensuite, il s'agit juste de calculer la pente, qui donne directement l'énergie d'activation effective recherchée.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes plutôt intéressés au pic le plus intense situé aux environs de 300°C et qui correspond à la réaction de formation des phases $\beta''+\beta'$ dans le cas du premier alliage et $\beta''+\beta'+Q'$ dans les deux autres alliages. Les calculs ont été faits sur le pic de précipitation situé aux alentours de 300°C (comme dans l'exemple ci-dessus). Les énergies d'activation obtenues sont rapportées dans le tableau V-2. On remarque, d'une manière générale, que les valeurs de l'énergie d'activation déterminées dans le cas des trois alliages, sont faibles par comparaison aux travaux de recherche publiés par d'autres chercheurs [40,42,47,49]. Cette différence est probablement due aux interactions des réactions β'' et β' dans le cas du premier alliage et à ceux de β'' , β' et Q' dans le cas des autres alliages.

Alliage	$E(\text{kJ/mole})$ Précipitation	$E(\text{kJ/mole})$ Dissolution
01	40	77
10	35	158
11	50	222

Tableau V-2 Energie d'activation correspondante au pic choisi.

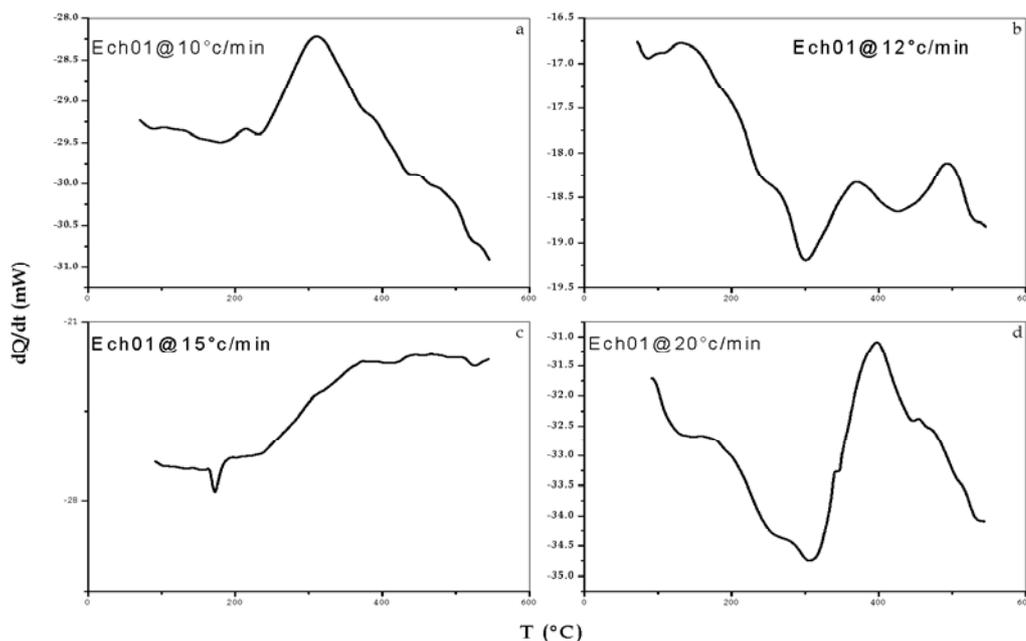


Figure V-12 (A) Courbes DSC de échantillons de l'alliage 01 obtenues par différentes vitesse de chauffage

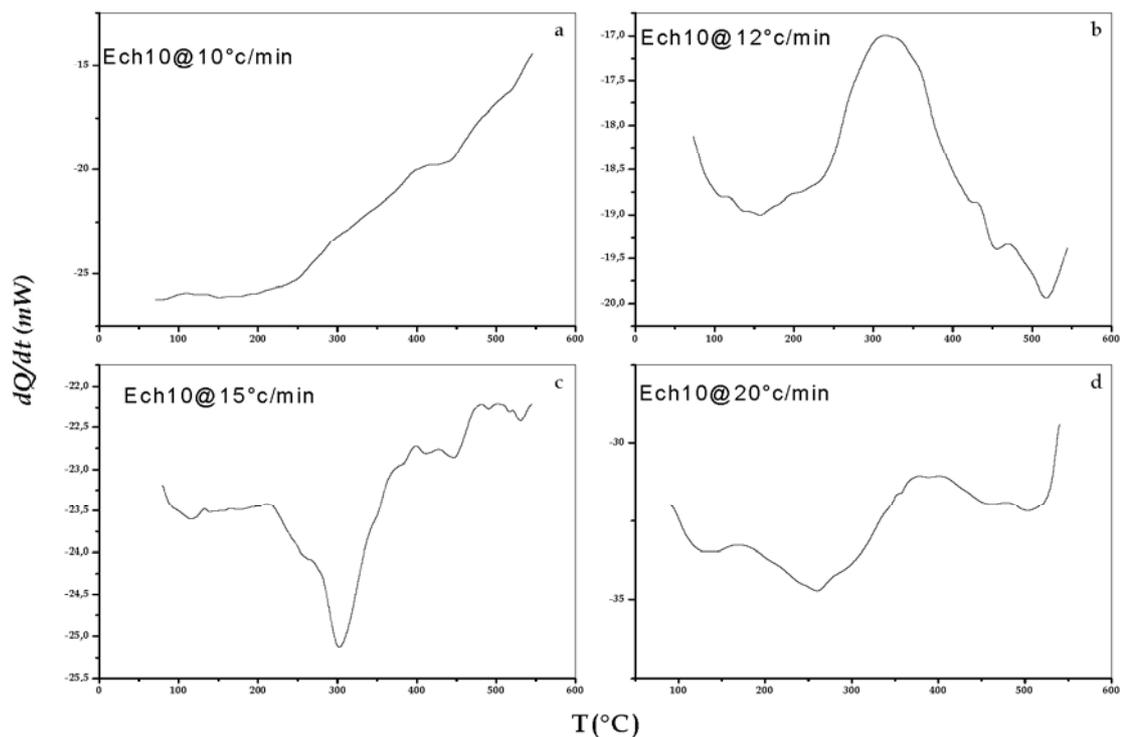


Figure V-12 (B) Courbes DSC des échantillons de l'alliage 10 obtenues par différentes vitesse de chauffage

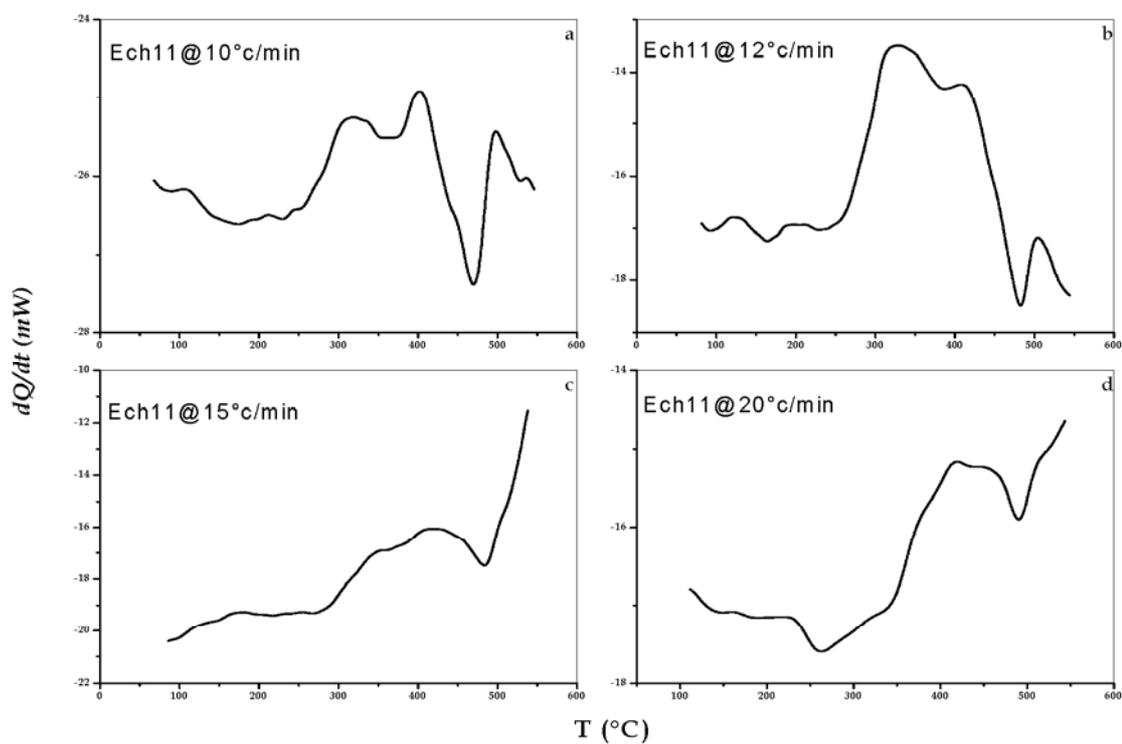


Figure V-12 (C) Courbes DSC des échantillons de l'alliage 11 obtenues par différentes vitesse de chauffage

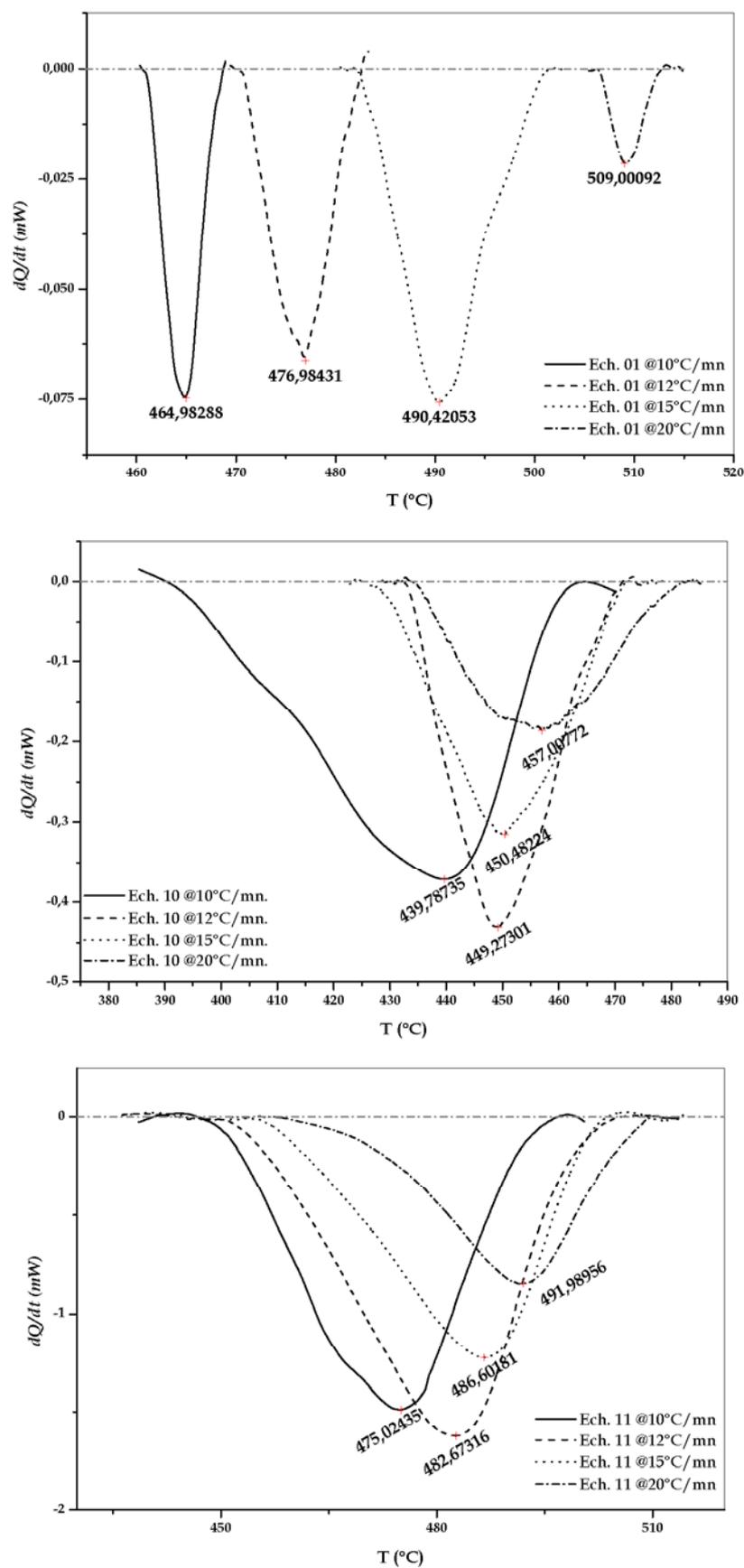
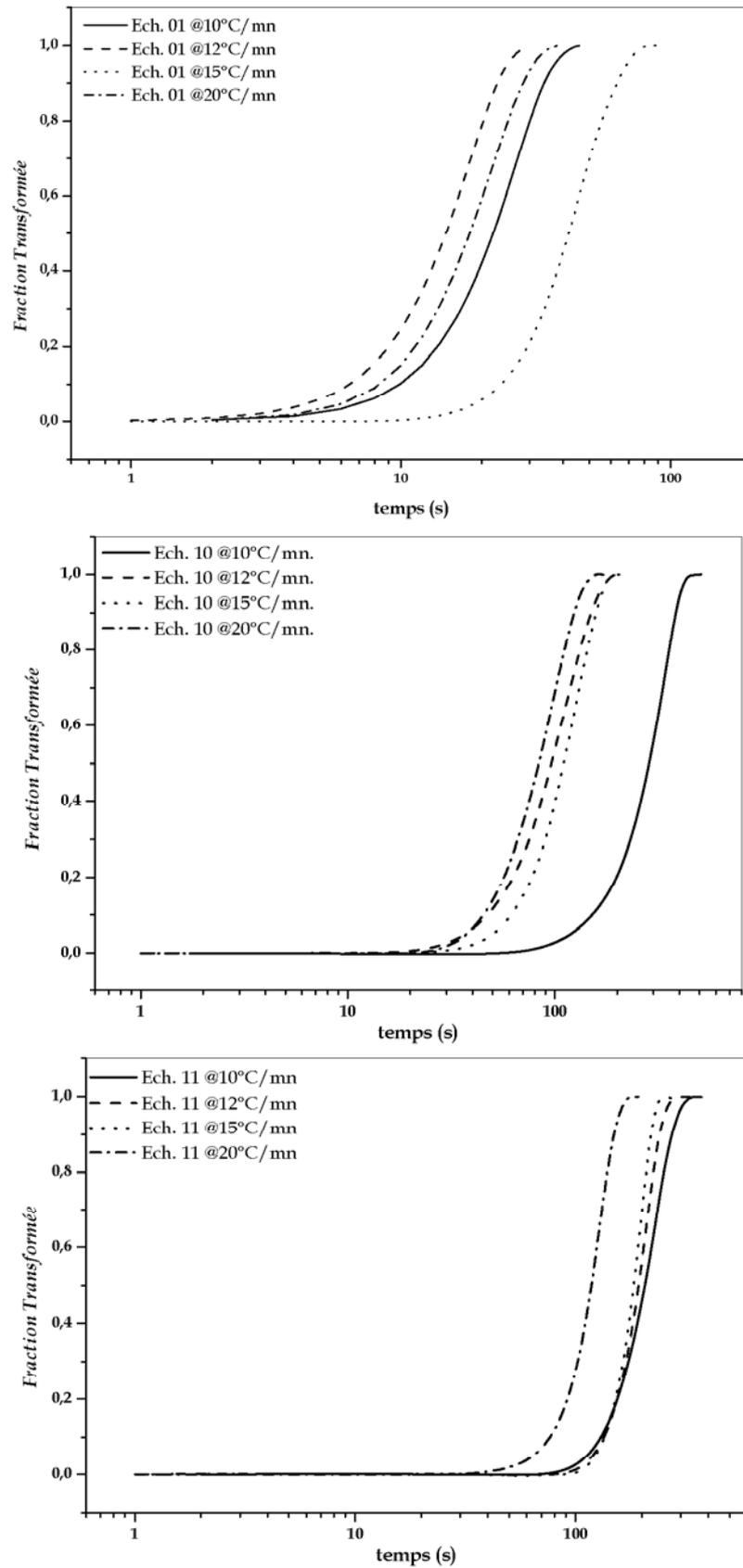


Figure V-13 Pics d'une réaction de dissolution des différents alliages obtenus par différentes vitesses de chauffage

Figure V-14 Fractions transformées lors de la réaction de dissolution ($\sim 450^{\circ}\text{C}$)

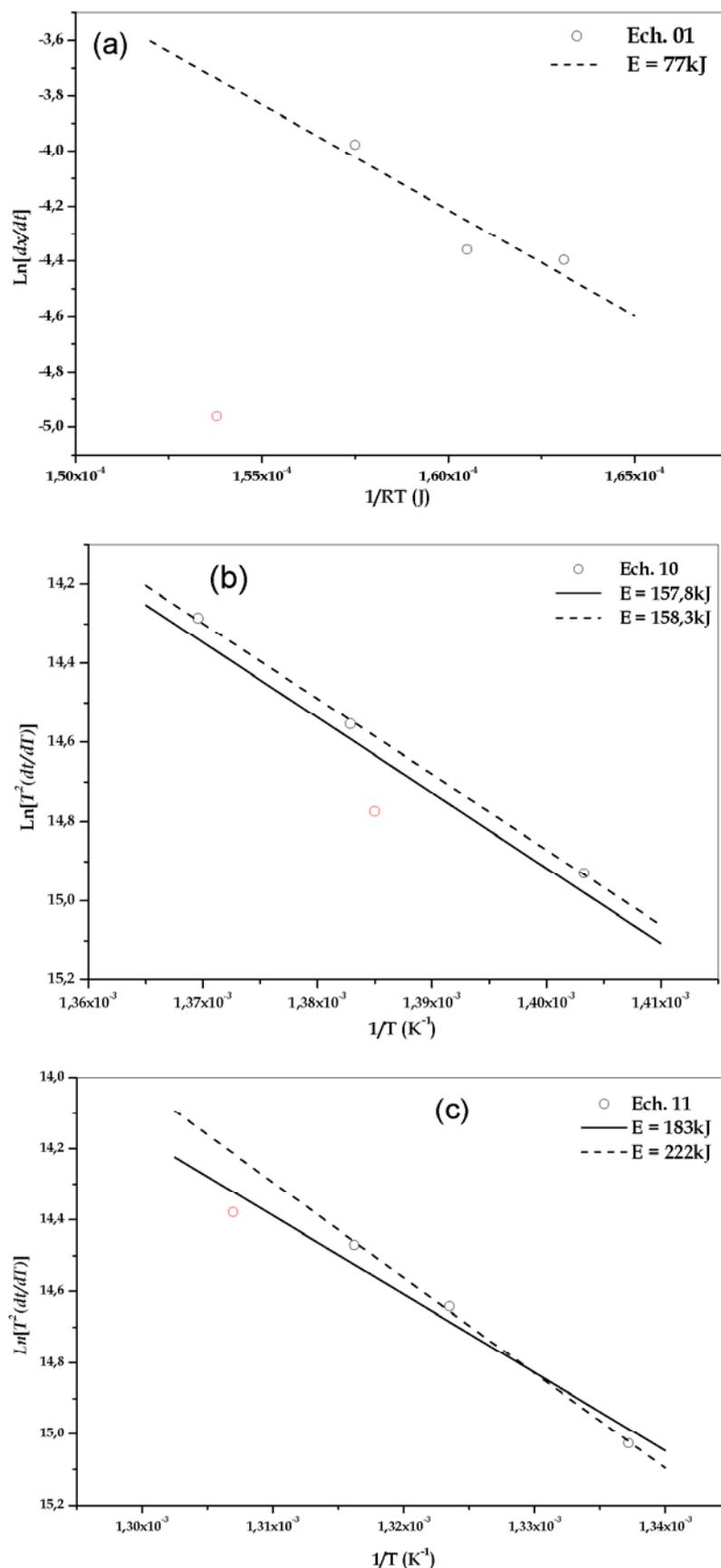


Figure V-15 Calcul de l'énergie d'activation pour les alliages: 01 (a), 10 (b) et 11 (c)

V-6 MESURES DE LA MICRODURETE

V-6-1 Effet des éléments d'addition sur la microdureté

Après l'homogénéisation des alliages à 530°C pendant 15 minutes suivie d'une trempe, les échantillons ont subi des vieillissements pendant 1 min, à différentes températures allant de 70 à 500°C. La variation de leur microdureté en fonction de la température de vieillissement est représentée dans la figure V-16. Cette dernière montre que l'addition des éléments tels que Cu et Si, s'accompagne d'une augmentation importante de la microdureté. Cette augmentation est probablement due, en premier lieu, à l'effet d'affinement des grains provoqué surtout par l'addition de Cu. L'alliage 11 contenant du Cu avec un excès de Si présente une dureté plus importante que celle des deux autres alliages [11,13,25,57].

Il est important de noter que ce résultat est obtenu même dans le cas d'échantillons à l'état brut des alliages ou à l'état homogénéisé (juste après trempe), comme l'attestent les résultats présentés dans le tableau V-3.

Alliage	H _V brut (Kg/mm ²)	H _V homogénéisé(Kg/mm ²)
01	35	32
10	46	38
11	53	49

Tableau V-3 Valeurs de microdureté des alliages à l'état brut et homogénéisé.

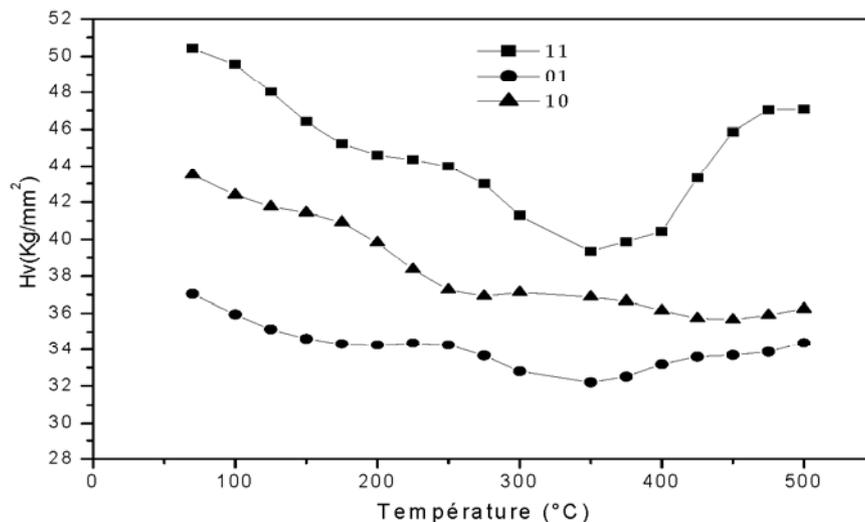


Figure V-16 Variation de la microdureté des trois alliages en fonction de température de vieillissement.

V-6-2 Effet des traitements thermiques isothermes sur la microdureté des alliages

Dans le cas des traitements isothermes à 100°C et 150°C des trois alliages, les résultats obtenus sont représentés respectivement dans les figures V-17 et V-18. Dans le cas du recuit à 100°C (figure V-17), la dureté de l'alliage 01 (figure V-17 courbe a) augmente avec le temps de vieillissement jusqu'à atteindre une valeur maximale après 9h de maintien, ce qui est probablement dû à la formation des clusters de Si et/ou Mg. Au-delà de 9h, elle tend à se stabiliser. Dans le cas des deux autres alliages (figure V-17 courbe b et c), on remarque que l'augmentation de la microdureté de l'alliage 11 est relativement rapide par comparaison à celle de l'alliage 10.

Dans le cas du vieillissement à la température 150°C, figure V-18, les courbes de la dureté présentées ont la même allure. La dureté atteint une valeur maximale après de 20h de maintien. Au-delà de ce temps, elle se stabilise autour de cette valeur. Cette stabilité est probablement liée à la formation de la phase β'' durcissante.

V-6-3 Effet de l'addition du Cu et de l'excès de Si sur la cinétique de vieillissement des alliages étudiés après une maturation d'un mois

Les courbes de dureté des alliages étudiés en fonction du temps de vieillissement artificiel à 100 et 175°C, après une maturation d'un mois, sont représentées respectivement dans les figures V-19 et V-20. Dans le cas du traitement thermique à 100°C, ces courbes montrent une variation en cloche, atteignant sa valeur maximale après un temps de vieillissement de 10 h. Il est important de noter que le maximum de la courbe de l'alliage 11 apparaît avant ceux des deux autres alliages. Cette remarque confirme une fois encore l'effet du silicium (accélération des réactions de précipitation).

Dans le cas du vieillissement à 175°C, la dureté de l'alliage 11 augmente rapidement et atteint sa valeur maximale avant les deux autres alliages. La valeur maximale de la dureté est atteinte après une durée de 8h, cette durée est suffisante pour la formation de la phase durcissante β'' à cette température.

Les traitements thermiques pour la mesure de dureté sont faits après homogénéisation et trempe des alliages mis à part les traitements à 100°C, où les alliages ont subi un pré-vieillissement de maturation à 100°C (les échantillons ont été chauffés, à 5°C/min, après homogénéisation et trempe, jusqu'à 100°C où ils ont été maintenus pendant une heure, puis trempés à l'eau.)

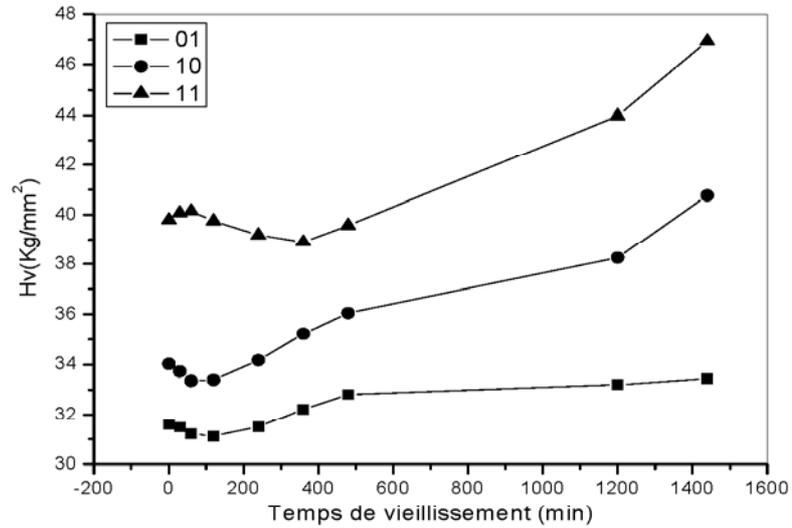


Figure V-17 Variation de la microdureté des trois alliages en fonction du temps de vieillissement artificiel à 100°C

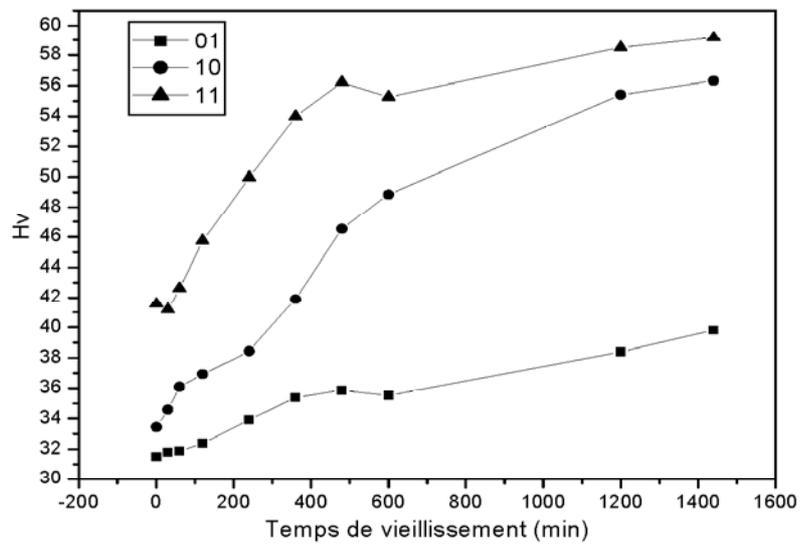


Figure V-18 Variation de la microdureté des trois alliages en fonction du temps de vieillissement artificiel à 150°C

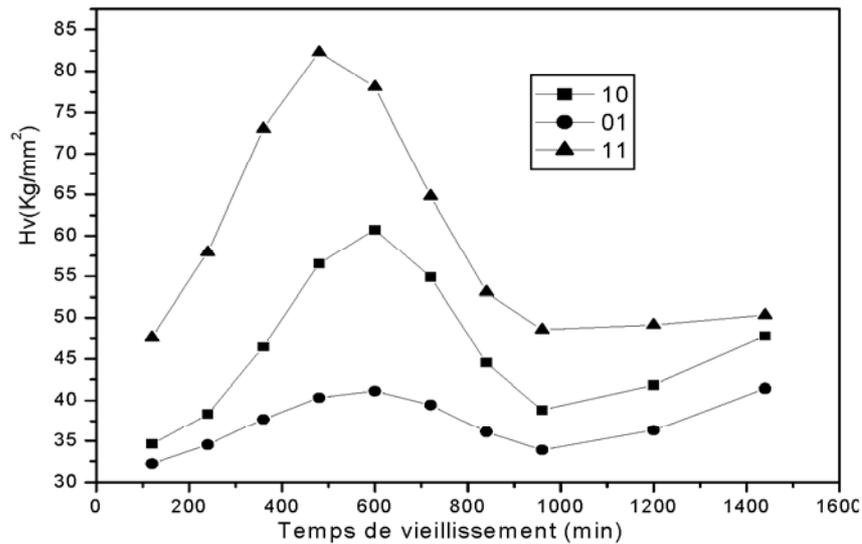


Figure V-19 Variation de la microdureté des trois alliages avec le temps de vieillissement artificiel à 100°C après une maturation d'un mois

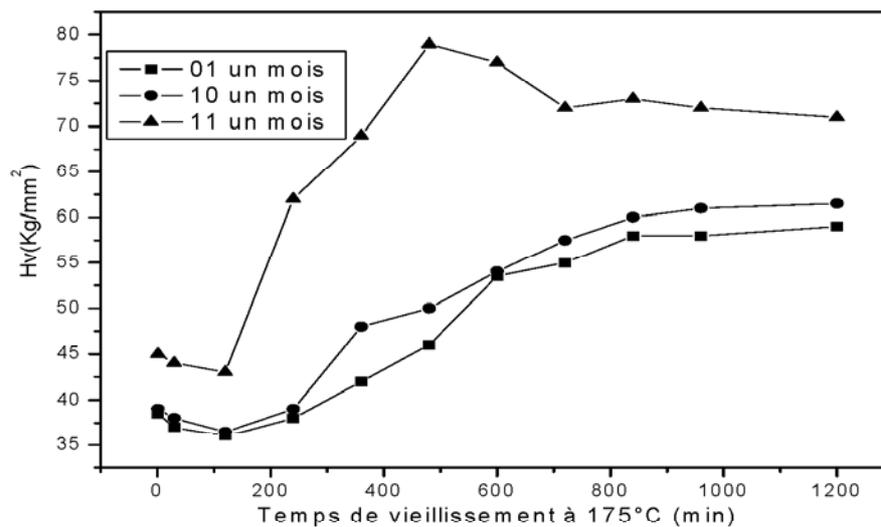


Figure V-20 Evolution de la microdureté des trois alliages avec le temps de vieillissement artificiel à 175°C après maturation pendant un mois

V-6-4 Effet du cuivre sur la microdureté

a) Effet du cuivre dans le cas du vieillissement artificiel

Les courbes de dureté des alliages 01 et 10 en fonction du temps de vieillissement artificiel à 175°C sont représentées dans la figure V-21. Nous remarquons que la dureté augmente au fur et à mesure que le temps de vieillissement artificiel augmente jusqu'à atteindre une valeur élevée après 10h de maintien. Ce temps est nécessaire pour amorcer la précipitation

de la phase β'' à cette température, résultat qui est en bon accord avec les résultats de Miao *et al.* [11, 13]. Cette augmentation est justifiée par l'effet du cuivre sur la cinétique de précipitation, car l'addition de Cu à l'alliage augmente le nombre de précipités et aussi affine la taille moyenne des grains. Les valeurs de dureté de l'alliage 10 contenant une teneur de Cu élevée sont un peu plus grandes que celles de l'alliage 01. Au-delà de 10h l'augmentation devient lente, en bon accord avec les résultats trouvés par d'autres chercheurs [12,35,58].

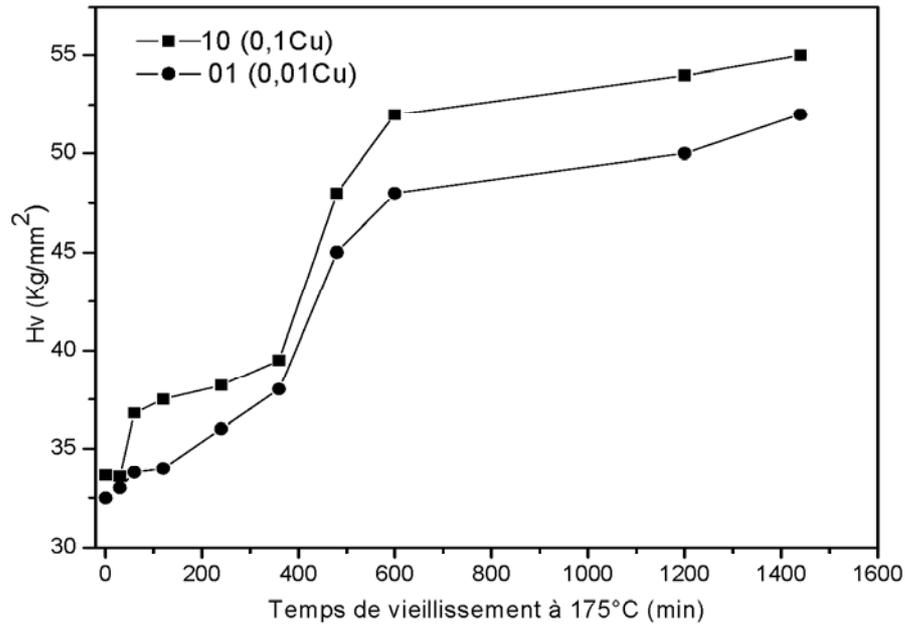


Figure V-21 Variation de la microdureté des alliages 01 et 10 avec le temps de vieillissement artificiel à 175°C

b) Effet du vieillissement naturel

La figure V-22 représente la dureté en fonction du temps de vieillissement artificiel des alliages 01 et 10 qui ont été vieillis naturellement pendant 30 jours après trempe et ensuite vieillis artificiellement à 175°C . Initialement les deux alliages présentent pratiquement les mêmes valeurs de dureté puis celle-ci tend à diminuer jusqu'à atteindre une valeur minimale autour de 36kg/mm^2 . Cette diminution est probablement causée par la formation de zones GP pendant le vieillissement [11-14,59]. Ensuite, la dureté augmente graduellement jusqu'à atteindre une valeur maximale après un temps maintien de 14h, ce qui correspond à la formation de la phase β'' . Ce résultat est en bon accord avec les résultats trouvés par d'autres chercheurs [11,15,60]. Au-delà de 14 h, la dureté tend à se stabiliser, ce qui signifie probablement que la précipitation est à peu près complète, et que les précipités de β'' commencent à coalescer.

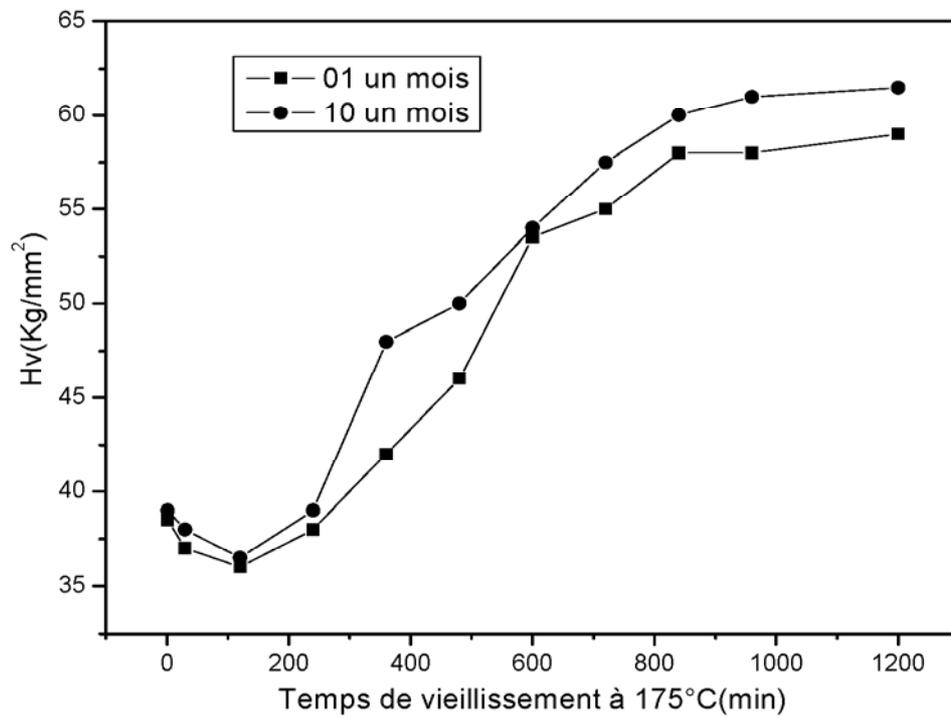


Figure V-22 Variation de la microdureté des deux alliages avec le temps de vieillissement artificiel à 175°C

Conclusion

L'objectif de notre travail est l'étude de l'effet du cuivre et d'un excès de silicium sur la stabilité microstructurale dans le cas alliages Al-Mg-Si-(Cu). Pour cela, Nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales rigoureuses et adaptées à ce genre de travail. L'étude de l'évolution structurale a été essentiellement basée sur l'analyse calorimétrique, l'observation par microscopie optique, et par MEB équipé par un système EDAX permettant l'analyse chimique, et la mesure de micro-dureté.

Les résultats obtenus sont appréciables et peuvent se résumer comme suit :

- Le cuivre affine la taille moyenne des grains et a un effet néfaste sur la dureté pendant la maturation (pré-vieillessement) à 175°C pour des durées inférieures à 4h.
- L'addition de Cu et l'excès de silicium réduisent la taille des grains, et donnent une microdureté plus élevée.
- La chute initiale de la microdureté pendant le vieillissement artificiel à 175°C des échantillons, auparavant ayant subi un vieillissement naturel pendant un mois, est attribuée à la formation des zones GP.
- La dureté des alliages sans vieillissement naturel augmente avec le temps de vieillissement.
- Aucun changement de la taille moyenne des grains n'a été révélé entre l'état de trempe et l'état vieilli à des températures inférieures à 300°C.
- Le vieillissement à 175°C, pour une durée comprise entre 8h à 16h, favorise la formation de la phase durcissante β'' .
- Sur la base des résultats de DSC et l'observation par MEB on peut conclure la séquence de précipitation respectivement dans l'alliage avec et sans excès de Si:
 - ◆ $SSS \rightarrow GP \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta'+Q' \rightarrow \beta(Mg_2Si)+Si$
 - ◆ $SSS \rightarrow GP \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta(Mg_2Si)$
- Les particules AlFeSi et AlFe(Mn)Si subsistent malgré les différents traitements thermiques.
- L'addition de Cu et de Si améliore globalement les propriétés mécaniques des alliages étudiés.
- Les résultats de la diffraction des rayons X, montre l'existence d'une anisotropie dans la direction de laminage de nos tôles.

Références

- [1] W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambelli, *Introduction à la Science Des Matériaux*, 2^{ème} édition, Presse Polytechnique et universitaires Romandes. Suisse (Lausanne,1995), pp. 191-203
- [2] M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Microstructure et mise en œuvre, Tome II*. Dunod (Paris,1991), pp. 61-66.
- [3] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson et C^{ie} (Paris, 1969), pp. 325-332.
- [4] [4] R.W. Cahn, P.Haasen, *Physical Metallurgy, Tome III*, North-Holland. 1996, pp.2167-2172.
- [5] C. Chaussin, G. Hilly, *Alliages Métalliques, Tome II*, 2^{ème} édition, Dunod (Paris, 1978), pp. 203-212.
- [6] J. Barralis, G. Maeder, *Précis de métallurgie*, Communications actives 5^{ème} édition (Paris,1975), pp. 11-14.
- [7] A. Boubertakh, Thèse d'état, Université de Constantine, 2002.
- [8] Myriam Nicolas, Thèse de doctorat, Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques GRENOBLE, 2002.
- [9] David Dumon, Thèse de doctorat, Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques-ENSEEG GRENOBLE, 2001.
- [10] R. Guemini, Thèse d'état, Université de Constantine, 2002.
- [11] W.F. Miao, D.E. Laughlin, *Scripta Mater.*, **40(7)**, 1999, pp. 873-878.
- [12] D.E. Laughlin, W.F. Miao, L.M. Karabin, D.J. Chakrabarti, Automotive Alloys II, **Proc.TMS Annual Meeting** in San Antonio, TX, Feb. 1998, ed. Subodh K. Das, TMS, Warrendale, 1998, pp. 63-80.
- [13] M. Murayama, K. Hono, D.E. Laughlin, *Met. Mater. Trans.*, **32 (A)**, 2001, pp. 239-246.
- [14] W.F. Miao, D.E. Laughlin, *Met. Mater. Trans.*, **31(A)**, 2000, pp. 361-371.
- [15] D.J. Chakrabarti, B-K. Cheong, D.E. Laughlin " Automotive Alloys II, **Proc. TMS Annual Meeting** in San Antonio, TX, Feb. 1998, ed. Subodh K. Das, TMS, Warrendale, (1998), pp. 27-44.
- [16] S. Esmaili, X. Wang, D.J. Lloyd, W.J. Poole, *Met. Mater. Trans.*, **34(A)**, 2003, pp. 751-762.

- [17] S. Esmaeili, D.J. Lloyd, W.J. Poole, *Acta Mater.*, **51**, 2003, pp. 3467-3481.
- [18] S. Esmaeili, D.J. Loyd, W.J. Poole, *Acta Mater.*, **51**, 2003, pp. 2243-2257.
- [19] L. Sagalowicz, G. Lapasset, G. Hug, *Phil. Mag. Lett.*, **74(2)**, 1996, pp. 57-66.
- [20] J.P. Lynch, L.M. Brown, M.H. Jacobs, *Acta Metall.*, **30**, 1982, pp. 1389-1395.
- [21] C. Cayron, L. Sagalowicz, O. Beffort, P.A. Buffat, *Phil. Magazine*, **79(11)**, 1999, pp. 2833-2851
- [22] C. Cayron, Thèse doctorat, Ecole Polytech. Fed. Lausanne, 2000.
- [23] L.C. Doan, K. Nakai, Y. Matsuura, S. Kobayashi, Y. Ohmori, *Mater. Trans.*, **34(6)**, 2002, pp. 1371-1380.
- [24] C. Cayron, P.A. Buffat, *Acta Mater.*, **(48)**, 2000, pp. 2639-2653.
- [25] K. Matsuda, Y. Uetani, T. Sato, S. Ikeno, *Met. Mater. Trans.*, **32A (6)**, 2001, pp.1293-1299.
- [26] R.J. Livak, *Mater. Trans.*, **13A**, 1982, pp. 1318-1321.
- [27] D.J. Chakrabarti, Y. Peng, D.E. Laughlin, *Mater. Sci. Forum*, **396-402**, 2002, pp. 857-862.
- [28] S.M. Hirth, G.J. Marshall, S.A. Court, D.J. Lloyd, *Mater. Sci. Eng.*, **A329-321**, 2001, pp. 452-456.
- [29] A.G. Fros, R. Hoier, *Phys. Rev.* **67 B**, 2003, pp. 224106-224116.
- [30] P.M. Derlet, S.J. Andersen, C.D. Marioara, A. Froseth, *J. Phys. Condensed Matter*, **14**, 2002, pp. 4011-4024.
- [31] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, *Progress Mater. Sci.*, **49**, 2004, pp. 389-410.
- [32] S. Esmaeili, W.J. Poole, D.J. Lloyd, *Aluminium* **2003**, pp. 177-185.
- [33] Y. Ohmori, L.C. Doan, Y. Matsuda, S. Kobayashi, K. Naki, *Mater. Trans.*, **42(12)**, 2001, pp. 2476-2583.
- [34] N. Maruyama, R. Uemori, N. Hashimoto, M. Saga, M. Kikuchi, *Scripta Mater.*, **36(1)**, 1997, pp. 89-93.
- [35] K. Matsuda, S. Taniguchi, K. Kido, Y. Uetani, S. Ikeno, *Mater. Trans.*, **43(11)**, 2002, pp. 2789-2795.

- [36] G.A. Edwards, K. Stillep, G.L. Dunlop, M.J. Couper, *Acta Mater.*, **46(11)**, 1998, pp. 3893-3940.
- [37] Q. Lou, D.G. Lloyd, A. Gupta, W.V. Youdelis, *Acta. Metall. Mater.*, **41(3)**, 1993, pp. 769-797.
- [38] X. Wang, W.J. Poole, S. Esmaeili, D.J. Lloyd, J.D. Embury, *Met. Mater. Trans.*, **34(A)**, 2003, pp. 2913-2924.
- [39] C. Cayron, P.A. Buffat, *Mater. Sci. Forum.*, **331-337**, 2000, pp. 1001-1006.
- [40] Y. Ohmori, L.C. Doan, K. Nakai, *Mater. Trans.*, **43(2)**, 2002, pp. 246-255.
- [41] R.M. Gomes, T. Sato, H. Tezuka, A. Kamio, *Mater. Trans, JIM.*, **39(3)**, 1998, pp. 353-364.
- [42] Y. Murakami, (1996). Aluminium-Base Alloys. In *Materials Science and Technology, Vol.8: Structure and Properties of Nanoferrous Alloys*. Eds R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Karem. Weinheim: VCH, 1996.
- [43] M. Murayama, K. Hono, *Acta Mater.*, **47(5)**, 1999, pp. 1537-1548.
- [44] S. Young, P. Sang B. Lee, N. J. Kim, *Mater. Trans.*, **44 (12)**, (2003), pp. 2617-2624
- [45] W.F. Miao, D.E. Laughlin, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 2000, pp. 201-203
- [46] T. Ozawa, *J. Ther. Anal.*, **2**, 1970, pp. 301-324.
- [47] A. Fattah, N. Afify, A. Gadalla, A. Mossad, *High Temp - High Press*, **31**, 1999, pp. 613-625.
- [48] L.C. Doan, Y. Ohmori, K. Nakai, *Mater. Trans, JIM.*, **41(2)**, 2002, pp. 300-305.
- [49] A.K. Jena, A.K. Gupta, M.C. Chaturvedi, *Acta. Metall.*, **37(3)**, 1989, pp. 885-895.
- [50] S. Esmaeili, D.J. Lloyd, *Scripta Mater.*, **50**, 2004, pp. 155-158.
- [51] K. Matsuda, S. Taniguchi, K. Kido, S. Ikeno, *Mater. Sci. Forum*, **396-402**, 2002, pp. 941-946.
- [52] S. Esmaeli, L.M. Cheng, A. Deschamps, D.J. Lloyd, W.J. Poole, *Mater. Sci. Eng.*, **A319- 321**, 2001, pp. 461-465.
- [53] A.K. Gupta, A.K. Jean, M.C. Chaturvedi, *Scripta Metall.*, **22**, 1988, pp.369-371.
- [54] L.V. Meisel, P.J. Cote, *Acta. Metall.*, **31(7)**, 1983, pp. 1053-1059.
- [55] J. Li, W.C. Liu, T. Zhai, E.A. Kenik, *Scripta Mater.*, **52**, 2005, pp. 163-168.
- [56] Z. Guo, W. Sha, *Mater. Sci. Eng A.*, **392**, 2005, pp. 449-452.
- [57] S. Esmaeili, D.L. Lloyd, W.J. Poole, *Mater. Lett.*, **59**, 2005, pp. 575-577.

- [58] S.J. Andersen, C.D. Marioara, A. Froseth, R. Vissers, H.W. Zandbergen, *Mate. Sci. Eng A.*, **390**, 2005, pp. 127-138.
- [59] A.Gupta, D.J; Lloyd, S.A. Court, *Mate. Sci. Eng A.*, **316**, 2001, pp. 11-17.
- [60] A.Gupta, D.J; Lloyd, S.A. Court, *Mate. Sci. Eng A.*, **301**, 2001, pp. 140-146.
- [61] K. Matsuda, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, S. Ikeno, *Mater. Sci. Forum*, **331-337**, 2001, pp. 989-994.
- [62] M. Murayama, K. Hono, M. Saga, M. Kikuchi, *Mater. Sci. Eng.A.*, **255**, 1998, pp. 127-132.
- [63] C.D. Marioara, S.A. Anderson, J. Jansen, H.W. Zandbergen, *Acta. Mater.*, **49**, 2001, pp. 321-28.
- [64] K. Matsuda, S. Taniguchi, K. Kido, S. Ikeno, *Mater. Sci. Forum*, **396-402**, 2002, pp. 941-946.
- [65] K. Kido, K. Matsuda, T. Kawabata, T. Sato, S. Ikeno, *Mater. Sci. Forum*, **396-402**, 2002, pp. 953-958.
- [66] C.V. Massardier, T. Epicier, *Mater. Sci. Forum*, **396-402**, 2002, pp. 851-856.
- [67] C. Ravi, C. Wolverton, *Acta. Mater.*, **52**, 2004, pp. 4231-4227.
- [68] K. Matsuda, D. Teguri, T. Sato, S. Iken, *Mater. Sci. Forum*, **396-402**, 2002, pp. 947-951.
- [69] K. Matsuda, H. Gamada, K. Fujii, Y.Uetani, T. Sato, A. Kamio, S. Ikeno, *Meta. Mater. Trans.*, **29A**, 1998, pp. 1161-1167.
- [70] D. Vaumousse, A. Cerezo, P.J. Warren, S.A. Court, *Mater. Sci. Forum.*, **396-402**, 2002, pp. 693-998.
- [71] L.Lodgaard, N. Ryum, *Mate.Sci.Tech.*, **16**, 2000, pp. 599-604.
- [72] K. Fukui, M.Takeda, T. Endo, *Mate. Lett.*, **59**, 2005, pp. 1444-1448.

Annexe A

Phase	Alliage et structure	Condition de vieillissement et le rapport (Mg:Si en masse)	Méthode	Note	référence
cluster	AA6016	Naturel (10h)	HRTEM	taille 1à 2mm	[16]
	Al-1.6Mg ₂ Si	Naturel (60Ks)	HRTEM	Diamètre (1nm)	[61]
Zones GP	0.61Mg-1.22Si-0.39Cu	naturel	TEM	Totalement cohérent	[13]
	Al-Mg-Si	naturel	3DAP	Clusters Mg, Si et Co-clusters	[43]
	Al-Mg-Si	naturel, (1:1)	APFIM	Co-clusters invisibles par TEM	[62]
	AA6061	pic e DSC à 70°C(5°C/min) Prolonge à 70°C	APFIM et DSC	Clusters Mg, Si et Co-clusters	[36]
Zones GP	Al-Mg-Si, inconnue	10min à 175°C 5°C/min)	APFIM et 3DAP	Totalement cohérent	[36,43]
	Al-Mg-Si, inconnue	10min à 175°C	APFIM et DSC		[36]
Zones GP	AA6016, elliptique	In-situ à 175°C	In-situ HRTEM		[16]
	0.61Mg-1.22Si-0.39Cu, sphérique	30 min à 175°C	3DAP, TEM		[13]
Zones GP	AA6082	150°	HRTEM	Totalement cohérent	[63]
	AA6111, monoclinique	Artificiel à 180°C	HRTEM et MET	Aiguilles suivant la direction <100> _{Al}	[64]
Zones GP	AA6111	175°C après, homogénéisation	MET	Aiguilles suivant la direction <100> _{Al}	[16]
	AA6111	240°C après, homogénéisation (10°C/min)	HRTEM et MET	Aiguilles suivant la direction <100> _{Al}	[65]
β''	Al-Mg-Si, monoclinique	5h à 185°C	HRTEM et MET	Aiguilles suivant la direction <100> _{Al}	[16]
	AA6061, monoclinique	250°C (5°C/min) (1:1)	HRTEM, MET, HRTEM, DSC	Aiguilles suivant la direction <100> _{Al}	[36]
	Al:Mg:Si=3:1:6, monoclinique	(0.83)	HRTEM, EDX	aiguilles	[66]
	Monoclinique a=6.5, b=7.60, c=4.05Å°	(1.54)	HRTEM	aiguilles	[19]
β'	Monoclinique a=3.00, b=3.30, c=4.00Å°	(1.73)		aiguilles	[20]
	Hexagonal a=b=7.05, c=40.5Å°	(1.73)		bâtonnets	[67]
β'	Hexagonal Mg:Si=2:1 a=b=7.10, c=4.05Å°	(1.73)		bâtonnets	[68]
	Hexagonal a=b=4.07, c=4.05Å°	(1.54)			[22]

Q'	AA6022			TEM, DSC (280°C)	Latte, suivant la direction $\langle 100 \rangle_{Al}$	[14]
	AA6111			TEM, DSC (290°C)	suivant la direction $\langle 100 \rangle_{Al}$	[16]
	hexagonal	(0.44)		TEM, DSC		[11]
	Hexagonal, a=1.03, c=0.405nm					[69]
	Al-1Mg ₂ Si-0.5Cu	250°C		TEM,	Latte	[25]
Q	AA6022	380°C(10°C/min)		TEM, DSC	Latte	[14]
	AA6111	10min à 315°C après un vieillissement naturel 20jours		HRTEM, TEM	Latte	[64]
	AA6111	24h à 315°C		HRTEM, TEM	Latte	[36]
	Hexagonal Al ₄ Cu ₂ Mg ₈ Si ₇	(1.22)				[67]
Type A	Hexagonal Al:Mg:Si=4:1:5, a=b=4.05, c=6.70A°	(0.83)				[61]
Type B	Orthorhombique Al:Mg:Si=4:2:5, a=6.83 b=7.94, c=4.05A°	(0.83)				[61]
Type C	Hexagonal, a=b=10,40, c=4.05A°	(0.83)		HRTEM, EDX		[25]
QP	Hexagonal, a=b=3.95, c4.05A°	(1.54)				[71]
QC	Hexagonal, a=b=7.10, c=4.05A°	(1.54)				[70]
β	c.f.c, Mg ₂ Si a=6.39A°	(1.73)		TEM	Type CaF ₂ (Fluorure de calcium)	[67]
	c.f.c, Mg ₂ Si a=6.40A°	(1.73)		Diffraction de rayon x	Type CaF ₂ (Fluorure de calcium)	[71, 72]

Composition	Pic	OA1	OA2	OA3	Équilibre	Ref
ternaire, stœchiométrique	β''	$\beta'' + \beta'$	β'	β'	β	[11]
ternaire, excès Si	β''	β'	Type B + Type A	Type A + Type C	$\beta + \text{Si}$	[51]
stœchiométrique + bas taux de Cu(1)	β''			$\beta' + \beta'$	$\beta + \theta$	[22]
stœchiométrique + bas taux de Cu(2)	$\beta'' + L$	$\beta'' + \beta' + L$	$\beta' + L$	$L + \beta'$	$\beta + \lambda$ ou Q	[15]
stœchiométrique + taux élevé de Cu(2)	$\beta'' + L$	$\beta'' + L$			$\beta + Q$	[17]
excès Si + bas Cu	β''	β'		$\beta' + Q'$	$\beta + Q + \text{Si}$	[19]
excès Si + Cu élevé	β''			Q'	$Q + \text{Si}$	[22]
Al-Mg-Si-Cu	$\beta'' + QP$	$QP + QC$		Q'	$Q + \text{Si}$ ou β	[24]

Annexe B

Annexe B

Procédure de calcul pour l'exploitation des courbes de DSC

Une grande partie de notre travail est basée sur l'analyse calorimétrique des échantillons. Pour chaque alliage, nous avons procédé à une série de quatre mesures, à différentes vitesses de chauffage. Le poids de chaque échantillon a été choisi de telle sorte qu'il soit plus proche que possible de celui de la référence. Les échantillons ont tous été déposés de façon à maximiser la surface de contact entre l'échantillon et le fond du creuset, qui est lui-même en contact avec la plateforme porte-échantillon, afin de réduire les gradients thermiques dans les échantillons étudiés.

La méthode d'analyse utilisée, nécessite la division des différentes valeurs, pour chaque courbe, par la masse de l'échantillon correspondant. Après isolation d'un pic de la courbe DSC (figure 1), et afin de minimiser les problèmes liés à l'établissement visuel de la ligne de base, nous avons calculé la dérivée du pic choisi par rapport à la température qui est utilisé comme point de départ du calcul.

Après que la courbe de dérivée soit devenue lisse (figure 2), nous remarquons que le lissage est plus accentué pour les courbes obtenues aux faibles vitesses de chauffage, eu égard au bruit accru dans ces signaux; mais il y a amélioration de la situation au fur et à mesure que la vitesse du chauffage augmente. Après détermination des deux points d'inflexion (figure 3), nous construisons la ligne de base (une droite) reliant ces deux points (figure 4). Il existe une légère erreur induite par le choix des points limitants le pic à partir de la courbe de la dérivée, ce qui conduit à l'inclusion du pic reconstruit (figure 5-a).

L'erreur introduite pour la détermination visuelle des points d'inflexions n'est pas assez grande et ne devrait se faire sentir que sur les extrémités des pics construits. Le mauvais choix des extrémités du pic pourrait affecter la position du pic.

Afin de retrouver la fraction transformée, nous intégrons ce dernier pic après correction par rapport à la ligne de base, ce qui permet d'obtenir la figure 6-a. Après normalisation à l'unité, nous obtenons une nouvelle courbe représentant la fraction transformée en fonction de la température (figure 5-b), ou en fonction du temps (figure 6-b).

Pour la partie centrale du pic reconstruit il devrait y avoir une incertitude du même ordre de grandeur que celle de la courbe expérimentale. La détermination de la position exacte du

maximum de pic pourrait aussi être affectée. Cette position correspond bien à l'intersection de la ligne de base avec la courbe de la dérivée (figure 4).

Comme chaque pic correspond à une réaction, qui peut être décrite par l'équation de JMA (équation 12), le calcul de l'énergie d'activation, par la méthode *d'Ozawa*, nécessite juste de relever les températures de déflexion maximale pour le même pic obtenue à différentes vitesses de chauffage. Pour déterminer l'énergie d'activation, nous avons utilisé les courbes obtenues à différentes vitesses de chauffage, pour avoir la fraction transformée (x) en fonction de la température (T). Il s'agit ensuite de tracer une ligne horizontale correspondant à une fraction transformée constante (figure 7), et de relever les températures correspondantes aux points d'intersection de cette droite avec les courbes $x = f(T)$. Pour minimiser l'effet des erreurs aux extrémités nous avons fait les calculs pour le cas $\chi=0.5$ se trouvant au milieu de l'intervalle de la fraction transformée.

Après calcul, nous représentons $\ln\left[\left(\frac{dY}{dT}\right)_Y \cdot \phi_j\right]$ en fonction de $1/T$ (figure 8), afin d'obtenir une droite dont la pente donne directement l'énergie d'activation recherchée.

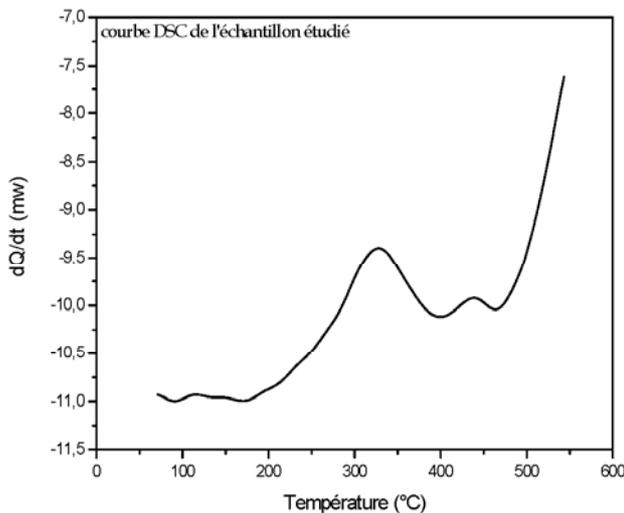


Figure1 Courbe de DSC de l'échantillon étudié

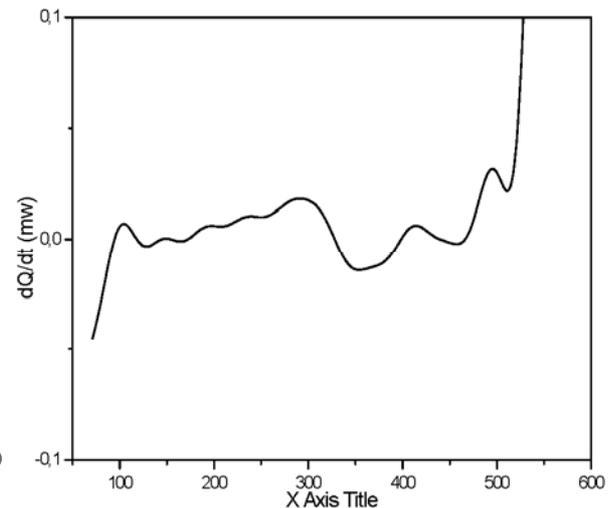


Figure 2 Courbe de la dérivée obtenue numériquement à partir de la courbe de la figure 1

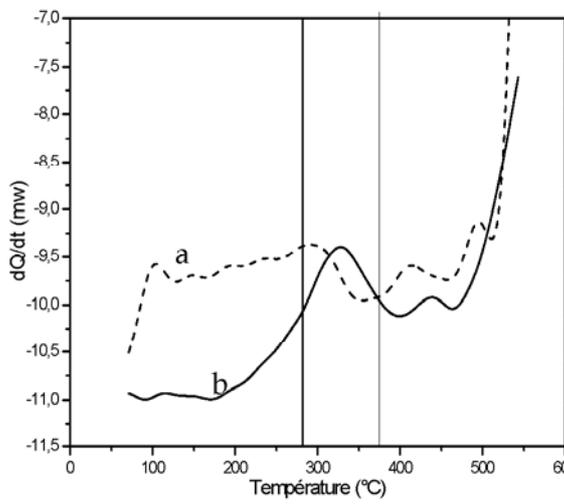


Figure 3 a) Courbe de l'échantillon étudié
b) Courbe de la dérivée numérique

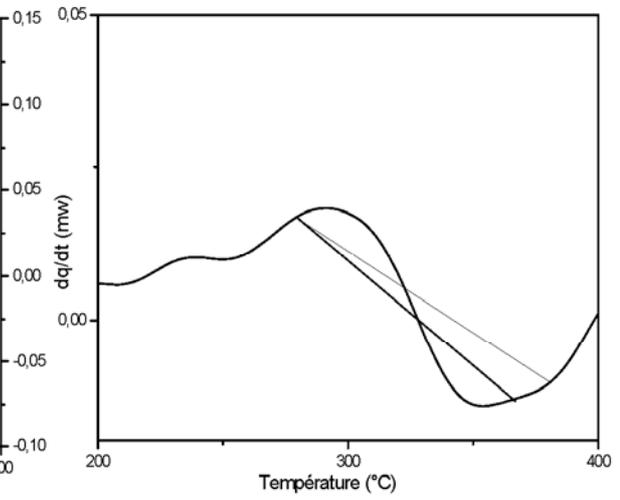


Figure 4 Dérivée du pic en question

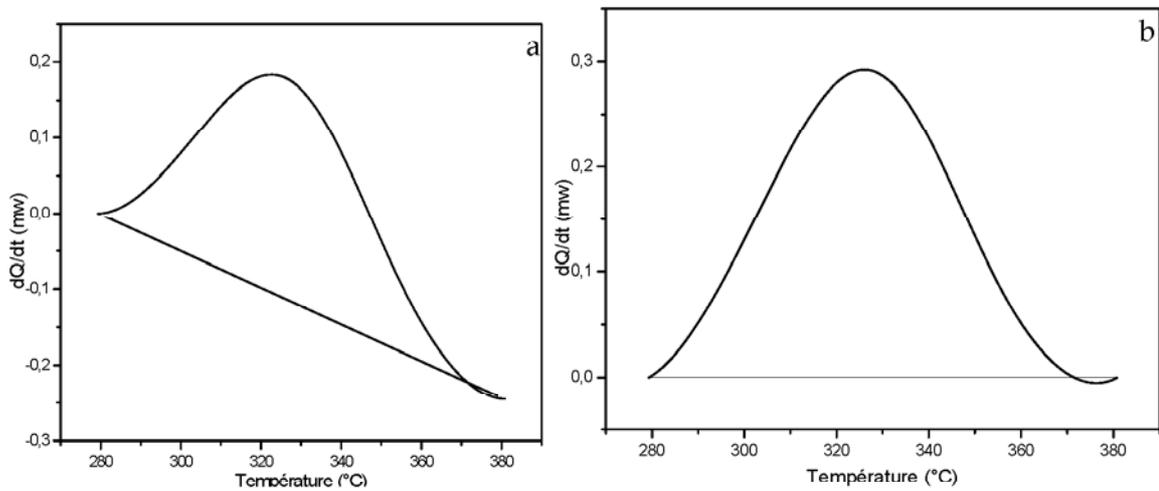


Figure 5 a) pic avant correction
b) pic après correction

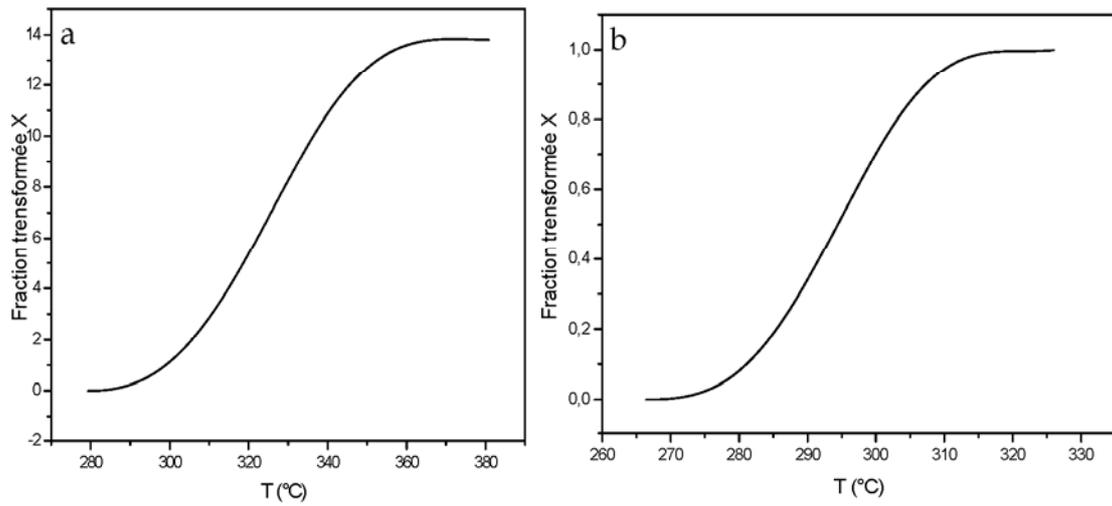


Figure 6 a) Courbe de la fraction transformée en fonction de la température
b) courbe de la fraction normalisée

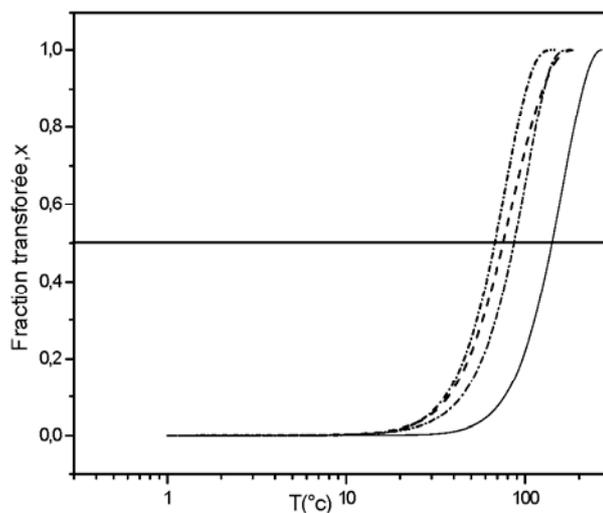


Figure 7 courbes de la fraction transformée en fonction de la température obtenues à différentes vitesses de chauffage

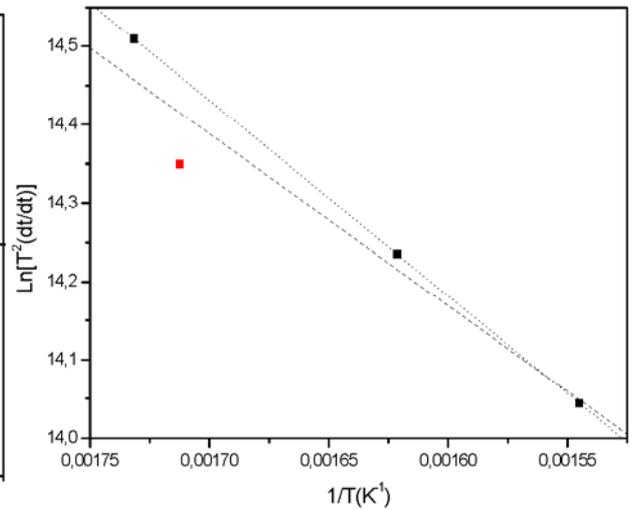


Figure 8 représentation de $\ln[(dy/dT)\phi_j]$ en fonction de $1/T$

Résumé

Dans le présent travail, on s'intéresse à l'étude d'alliages Al-Mg-Si(-Cu) faisant partie de la classe des alliages à durcissement par précipitation. Nous étudions l'effet de l'addition de cuivre et de l'excès de silicium sur la stabilité microstructurale. Pour ce faire, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées afin de suivre les transformations de phases qui se produisent lors des traitements thermiques des alliages Al-0.8Mg₂Si contenant une faible teneur en Cu et Al-0.8Mg₂Si-0.5Si (en pourcentage massique). Nous avons utilisé principalement l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la microdureté, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un système (EDAX).

L'analyse des résultats obtenus par comparaison à un échantillon référence montre que : l'examen métallographique des alliages étudiés ne révèle aucune différence microstructurale pour les échantillons traités à des températures inférieures 300°C. L'effet du cuivre est d'affiner la taille moyenne des grains et joue aussi un rôle contre l'effet néfaste produit par la maturation sur la dureté durant le pré-vieillissement à température 175°C pour des durées supérieures à 4h. Cependant, l'excès de silicium augmente l'énergie d'activation, accélère la précipitation et se montre plus durcissant que le cuivre. La phase β'' peut être obtenue pendant un vieillissement isotherme à 175°C pendant un temps de maintien de 10h. Cette phase est la plus durcissante dans ces alliages. L'addition de Cu avec un excès de Si améliore globalement les propriétés mécaniques des alliages étudiés.

Mots clés : alliages Al-Mg-Si(-Cu), excès de Si, précipitation, énergie d'activation, phase β'' et β', phase Q.

Influence of copper addition and excess Si on microstructural stability in

Al-Mg-Si-Cu) alloys

Abstract

In this work, we are interested in three (heat-treatable) Al-Mg-Si(-Cu) alloys. We study the effect of copper content and excess Si on microstructural stability. For this purpose, we used several experimental techniques to monitor the phase transformations occurring in Al-0.8% mass. Mg₂Si and Al-0.8% mass. Mg₂Si-0.5%Si alloys during heat treatment. These techniques are mainly: differential scanning calorimetry (DSC), micro-hardness measurements, X-Ray diffraction (XRD), optical microscopy, scanning electronic microscopy (SEM) equipped with EDS.

The metallographic examination of the samples shows that no microstructural differences are noticeable for samples heat-treated below 300°C. Copper refines the average grain size but has a detrimental effect on hardness of samples pre-aged at 175°C for more than 4h. Excess Si increases the activation energy for, yet accelerates, precipitation (around 300°C) and has a greater hardening effect compared to copper. The β'' phase is present after isothermal annealing at 175°C for 10h, at which point the microhardness value is quite high. Copper and Si additions globally improve the mechanical properties of the alloys studied.

Keywords: Al-Mg-Si(-Cu) alloys; excess Si; precipitation; activation energy; β'' and β ; mechanical properties.

دراسة تأثير النحاس و الإفراط في السيليسيوم علي البنية الحبيبية علي سبائك الألمنيوم

Al-Mg-Si(-Cu)

ملخص

قمنا خلال عملنا هذا بدراسة سبائك Al-Mg-Si(-Cu) التي تنتمي إلي صنف من سبائك الألمنيوم ذات تصليد بنيوي. نقوم

بدراسة تأثير كل من النحاس و الإفراط في السيليسيوم علي البنية الحبيبية لهذه السبائك . لأبجاز مده عدة طرق تجريبية استعملت لتتبع مختلف

التحولات الطورية الناتجة عن المعالجات الحرارية لسبائك

Al-Mg₂Si Al-Mg₂Si-0.5Si المحتوية علي نسبة ضعيفة من النحاس

اعتمدنا أساسا علي التحليل الحراري التفاضلي، قياس الصلادة، المجهر الضوئي، حيود الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح و التحليل

المجهري السيني. بعد تحليل النتائج المحصل عليها بالنسبة إلي سبيكة مرجعية. نلخص النتائج المحصل عليها فيما يلي

-المعالجة المجهريه توضح انه لا يوجد اختلاف في البنية المجهريه للعينات المعالجة في درجات حرارة أقل من 300°C

-أثر النحاس يمثّل في جعل البنية المجهريه دقيقة الحبيبات وأثر سلبي علي الصلادة أثناء التعتيق (التقادم) الاصطناعي عند درجة حرارة

175°C بعد شهر من التقادم الطبيعي من اجل فترة زمنية اقل من أربعة ساعات.

- الإفراط في السيليسيوم يرفع من طاقة النشاط للطور β' ، يسرع عملية تكوين الطور β'' أكبر صلادة و بالتالي فان تأثيره على صلادة

يكون أكبر مقارنة بالنحاس

-الطور β'' تظهر بعد التعتيق الاصطناعي عند درجة 175°C لفترة زمنية أكثر من 10 ساعات، هذا الطور يتميز بصلادة مرتفعة.

-إضافة النحاس مع وجود فائض من السيليسيوم يحسن الخصائص الميكانيكية لهذه السبائك.

الكلمات الدالة : سبائك Al-Mg-Si(Cu)، الإفراط في السيليسيوم، الترسيب، الطورين β' ، β'' ، طاقة النشاط ، الطور Q.