

MIS 30.007

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
Université de Guelma
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} année master



Spécialité : **PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE**

Présenté par :

Chihaoui Yamina

**Cinétiques de précipitation dans les alliages d'Aluminium
(Al-Si-Mg)**

Sous la Direction de :
Dr.M.Daoudi

Juin 2012

Remerciement

Tout d'abord remercions Dieu tout puissant qui nous a éclairés vers le bon chemin

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

*Je voudrais adresser toute ma gratitude à mon encadreur, **Mr Daoudi**, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.*

*Je désire aussi remercier les membres du laboratoire **LM2S** d'Annaba pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire, et m'avoir fourni les outils nécessaires à la réussite de ma recherche.*

Je tiens à remercier vivement les membres jury, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à tous ceux qui m'ont aidée, soutenue, et encouragée pour la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire de fin d'études

A mes très chers parents

en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation et n'ont jamais cessé de m'encourager tout au long de mes années d'études

Que Dieu vous protège et vous donne bonne santé et longue vie.

A mes chères sœurs : Noor El-Houda & Khouloud

pour leur affection, compréhension et patience

A mes amis : Hadjer, Hana, Hania, Sara, Imen,...

Pour m'avoir été d'un grand appui aux moments difficiles durant mes études supérieures.

A tous mes professeurs et mes collègues

Je voudrais exprimer ma reconnaissance pour m'avoir apporté leur support moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

A tous ceux que j'ai oublié de citer mes sincères excuses

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : rappels théoriques et préliminaires	
I.1 Cinétique de précipitation de l'alliage Al-Si-Mg	3
I.2. Détermination de l'énergie d'activation de la formation de la phase métastable β'' : Q_α	4
Chapitre II Matériau utilisé et techniques expérimentales	
II.1 Matériau utilisé	7
II.2 Techniques expérimentales	7
II.2.1 Traitements thermiques	7
II.2.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	8
II.2.3 La dilatométrie	9
Chapitre III résultats et discussions	
III.1 Détermination du coefficient de dilatation linéaire	12
III.2 Etude de la cinétique de précipitation de la phase β''	14
III.2.1 Cinétique de précipitation de l'alliage	14
III.2.2 Etude de la formation de la phase β''	17
III.2.3 Fraction transformée de la phase β'' en fonction des vitesses de chauffage	18
III.2.4 Détermination de l'énergie d'activation : Q_a	20
Conclusion	22
Références bibliographiques	23

Liste des figures

Figure. I.1	Micrographie en mode champ clair de l'alliage Al-Si-Mg montrant les aiguilles β'' , ainsi que d'autres phases intermétalliques.....	4
Figure. II.1	La forme de l'échantillon utilisé.....	7
Figure. II.2	Cycle du traitement thermique.....	8
Figure. II.3	Four (tubulaire) qui a servi au traitement thermique.....	8
Figure. II.4	Schéma de principe d'un appareil de calorimétrie différentielle à balayage couplé à une analyse thermogravimétrique.....	9
Figure. II.5	Schéma du principe d'un dilatomètre.....	10
Figure. II.6	Dilatometre de type L75HS1550.....	11
Figure. III.1	La courbe de dilatation $\frac{\Delta L}{L_0} = f(T)$ d'un échantillon chauffé avec une vitesse $5^\circ\text{C}/\text{min}$	12
Figure. III.2	Les courbes de dilatation $\frac{\Delta L}{L_0} = f(T)$ des échantillons chauffés avec des vitesses différentes.....	12
Figure. III.3	La variation du coefficient de dilatation en fonction de la vitesse de chauffage.....	13
Figure. III.4	La variation du coefficient de dilatation de la partie située sur $[100^\circ\text{C}-220^\circ\text{C}]$ en fonction de la vitesse.....	14
Figure. III.5	Courbes de dilatation $\Delta L/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ($V=5^\circ\text{C}/\text{mn}$).....	15
Figure. III.6	Les courbes de DSC et de la dérivée du segment de la dilatométrie pour les vitesses $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ et $10^\circ\text{C}/\text{mn}$	15
Figure. III.7	La dérivée de la courbe de dilatation par rapport au temps.....	16
Figure. III.8	Courbes dérivées du segment de chauffage pour différentes vitesses de chauffage.....	16
Figure. III.9	Pics relatifs de la phase métastable β'' pour les vitesses $5^\circ\text{C}/\text{min}$; $8^\circ\text{C}/\text{min}$; $10^\circ\text{C}/\text{min}$	17
Figure. III.10	Courbes expérimentale et simulée obtenues pour la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$	18
Figure. III.11	Courbe relatif à la transformation de la phase β'' obtenues pour la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$	18
Figure. III.12	Courbe relatif à la transformation de la phase β'' obtenues pour la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$, sur laquelle on peut voir les différentes quantités physiques.....	19
Figure. III.13	Fraction transformée de la phase β'' obtenues pour la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$	20
Figure. III.14	Evaluation de la fraction transformée de la phase β'' en fonction de la température pour les vitesses (5, 8 et $10^\circ\text{C}/\text{min}$).....	20
Figure. III.15	Courbes de $\ln\left(\frac{V}{T_p^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{RT_p}$ pour le pic due à la formation de la phase β''	21



Introduction générale



Les matériaux en général et les métaux en particulier prennent une place importante dans tout développement industriel ou progrès technologique. Vu les exigences de l'industrie moderne, de nombreux programmes de recherches sont en route pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les composites, les céramiques, les polymères... etc., mais les alliages métalliques occupent toujours une place importante, car les caractéristiques de ces derniers s'améliorent de jour en jour grâce aux recherches.

La compréhension des divers aspects de transformations de phases devient nécessaire pour la maîtrise de la technologie des matériaux métalliques. Parmi les transformations de phases à l'état solide les plus intéressants et qui ont longtemps attirés un bon nombre de chercheurs c'est la précipitation qui se produit lors des traitements de vieillissement et représentant une transformation à l'état solide d'une solution sursaturée, et la dissolution qui est une opération inverse de la précipitation.

Les transformations de phases où certaines transformations modifient les caractéristiques mécaniques des matériaux métalliques de façon, le plus souvent, non négligeable. L'aluminium pur présente de faibles caractéristiques mécaniques rendant impossibles son utilisation dans la construction de structures mécaniques. Cependant, l'ajout d'éléments d'addition avec des traitements thermiques provoquent la précipitation d'un certain nombre de phases.

La faible densité des alliages d'aluminium associée à leurs bonnes caractéristiques mécaniques intéresse l'industrie du transport (ferroviaire, navale, routière, aéronautique). Ainsi actuellement, les alliages Al-Mg-Si (série 6000) sont fortement utilisés pour réduire le poids des véhicules dont le degré de sécurité et de confort est très élevé pour une consommation en carburant, et par conséquent faire des économies d'énergie.

Puisque leurs propriétés physico-chimiques en relation avec leurs microstructures sont de plus en plus améliorés voir même excellents. Ces propriétés sont intimement liées aux différentes phases métastables et stables qui précipitent dans ces alliages.

Malgré la multitude d'études de ces phases, beaucoup d'efforts restent à faire. On peut citer les résultats cristallographique admis jusqu'à là qui présentent des divergences. On peut citer aussi le manque d'information sur les paramètres thermodynamiques (énergie d'activation, exposant d'Avrami,...). De plus jusqu'à maintenant on n'a pas d'idée précise sur le mécanisme de transition d'une phase à une autre. C'est dans ce sens que ces dernières

années beaucoup d'étude sont entrepris sur ces phases, essentiellement pour connaître plus leurs cinétiques de précipitation et leurs structures cristallographiques.

La cinétique de précipitation a été largement étudiée par la calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry : DSC). Par contre, une technique comme la dilatométrie est très peu utilisée. C'est dans cet esprit que nous avons essayé cette dernière technique pour ce genre d'alliage. Surtout que la dilatométrie a apporté un plus dans l'étude des alliages métalliques.

Cette mémoire est présentée de la manière suivante :

Après une introduction générale, le premier chapitre est un rappel théorique et préliminaire sur la séquence de précipitation .

Le deuxième chapitre décrit la procédure expérimentale et les caractéristiques du matériau utilisé.

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

Enfin, nous terminons par une conclusion suivie d'une liste des références bibliographiques sur laquelle notre travail s'est basé.

Chapitre I



Rappels théoriques

et

préliminaire



I.1 Cinétique de précipitation de l'alliage Al-Si-Mg

La séquence de précipitation pour ces alliages a été largement étudiée. Nous savons que si ces alliages subissent un chauffage, alors les différentes phases métastables (amas d'atomes de Si, Mg et/ou, Si-Mg, zones GP, β'' , β' ...) se relayeront pour aboutir à la phase stable (β). Suivant la séquence généralement admise suivante [1,2] :



- ◆ (SSS) : solution solide sursaturée de la matrice α -aluminium
- ◆ GP : zones **Guiner Preston** apparemment de formes sphériques avec des structures inconnues
- ◆ β'' : phase métastable cohérente précipite sous forme d'aiguilles allongés le long des directions $\langle 100 \rangle_{Al}$ ayant des structures monocliniques (Fig. III.01), différentes valeurs de paramètres de réseau cristallin ont été rapportés [3,4]. Les structures proposées pour la phase β'' sont:
 - Monoclinique (P2/m) $a = 0,770 \text{ nm}$, $b = 0,670$, $c = 0,203 \text{ nm}$, $\gamma = 75^\circ$ [5].
 - Monoclinique bc, $a = 1.534 \text{ nm}$, $b = 0.405 \text{ nm}$, $c = 0.689 \text{ nm}$, $\beta = 106^\circ$ [6].
 - Monoclinique $a = 0.30 \text{ nm}$, $b = 0.40 \text{ nm}$, $c = 0.33 \text{ nm}$, $\beta = 71^\circ$ [7].
 - Monoclinique C2/m $a = 1.516 \text{ nm}$, $b = 0.405 \text{ nm}$, $c = 0.674 \text{ nm}$, $\beta = 105.3^\circ$ [8].
- ◆ β' : Précipités sous forme de bâtonnets allongés le long de la direction $\langle 100 \rangle_{Al}$ de diamètre compris entre 5 et 15 nm, ayant une structure cristalline hexagonale de paramètres :
 - $a = 0,705 \text{ nm}$ — $c = 0,405 \text{ nm}$, rapport Si/Mg : 1.73 [6]
 - $a = b = 0,407$, $c = 0,405 \text{ nm}$, rapport Si/Mg : 1.54 [6]
- ◆ β : Phase d'équilibre $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ sous forme de petites plaquettes sur les plans $\{100\}$ de la matrice α -aluminium et ayant une structure cubique à faces centrées CFC avec un paramètre de maille $a = 0.636 \text{ nm}$ [9].

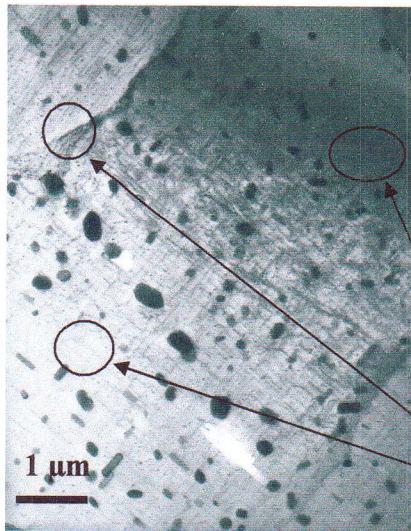


Figure I.1: Micrographie en mode champ clair de l'alliage Al-Si-Mg montrant les aiguilles β'', ainsi que d'autres phases intermétalliques. D'après Daoudi (Article à paraître).

Aiguilles β''

I.2. Détermination de l'énergie d'activation de la formation de la phase métastable β'': Q_α

Les propriétés des alliages Al-Si-Mg dépendent de la composition chimique et de la microstructure. Cette dernière est, entre autres, sensible aux phases en présence. L'étude de l'aspect thermodynamique et cinétique des transformations de phases passe par la détermination des paramètres thermodynamiques et cinétiques des différentes transformations, comme l'énergie d'activation. Cette grandeur permet la description, la connaissance et la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de ces transformations.

L'énergie d'activation peut être définie comme l'énergie nécessaire permettant le "déclenchement" du processus de formation ou de dissolution d'une phase. La transformation, dans les états solides, est devenue un domaine intéressant depuis les contributions de Johnson et Mehl [10], Avrami [11-13] et Kolmogorov [14]. Presque à la même période, et indépendamment les uns des autres, ils ont développé une expression mathématique pour décrire le processus de la cinétique des transformations dans des conditions isothermes. Le traitement mathématique de cette question, est connu aujourd'hui comme étant le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), exprimé par l'équation suivante :

$$\alpha = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (I.2)$$

où α est la quantité transformée, t est le temps, k est définie comme étant la vitesse de la réaction, usuellement définie comme fonction variable avec la température de type Arrhenius et n est l'exposant d'Avrami, qui dépend du mécanisme et de la forme de croissance du cristal.

L'équation de JMAK s'est avérée non efficace pour décrire correctement la fraction transformée dans certains cas [15].

Les transformations de phases dans les alliages d'aluminium sont thermiquement activées, et peuvent apparaître en conditions isothermes ou non-isothermes. Ces transformations, se produisent, en général, par un mécanisme complexe mettant en jeu une succession de transformations telles que la nucléation et la croissance [16].

La réaction des transformations de phases dans les solides, à une vitesse de chauffage linéaire $\phi = dT/dt$, est le produit de deux fonctions. L'une dépend uniquement de la température T , tandis que l'autre dépend uniquement de la fraction de la phase transformée α (conversion) [17, 18], l'équation (I.2) conduite à :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) f(\alpha) \quad (I.3)$$

Où, Q est l'énergie d'activation de la réaction et R la constante des gaz parfaits.

En introduisant l'expression de la vitesse de chauffage du matériau, on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{\phi} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) f(\alpha) \quad (I.4)$$

Afin de décrire l'évolution de la transformation dans les états solides au cours de la température, il est nécessaire de connaître, la fonction $f(\alpha)$, la constante k_0 est Q . Différents modèles de réaction ont été proposés où la fonction $f(\alpha)$ décrivant le modèle mathématique du type de réaction varie d'un modèle de réaction à un autre. Ces modèles, qui expriment la cinétique de réaction, ont été élaborés en fonction des considérations thermo-physico-chimique de la réaction [19].

Beaucoup de variantes se basant sur le modèle de JMAK, ont été proposées pour suivre la cinétique de précipitation des phases. Parmi celles-ci, on peut citer le modèle de Kissinger [20], le modèle d'Augis-Bennett [21] et le modèle de Matusita-Sakka [22] qui permettent la détermination de l'énergie d'activation.

Chapitre II



Matériau utilisé

et

Techniques expérimentales



Mais ces modèles ont leurs limites, du fait qu'ils ne permettent de déterminer qu'une seule valeur de l'énergie d'activation pour tout le processus, et ne donnent pas d'informations quand il s'agit d'un processus multi-étapes, comme la nucléation et la croissance par exemple. De plus, ils s'articulent sur la quantité de la phase constituée à la température maximale du pic de transformation, or cette quantité dépend de la vitesse de transformation [23].

Les différents modèles, dits de JMAK donnent donc des valeurs approximatives qui ne peuvent pas expliquer les processus impliquant plus d'une transformation. De plus, ils nécessitent la connaissance au préalable de la fonction $f(\alpha)$ pour la compréhension complète de la transformation.

D'autres méthodes d'investigation sont donc nécessaires.

Pour les transformations, sous des conditions non-isothermes et à une vitesse de chauffage linéaire, qui mettent en jeu plusieurs processus en même temps, comme par exemple la germination et la croissance, la méthode isoconversionnelle est la plus largement utilisée. Cette méthode permet de déterminer l'énergie d'activation Q_α de la transformation comme étant fonction du degré de conversion (α) sans connaître au préalable le modèle de réaction, c'est à dire la fonction $f(\alpha)$. Pour cela, il est nécessaire d'avoir des résultats expérimentaux pour plusieurs vitesses. Ensuite on détermine pour chaque vitesse la variation de la conversion $f(\alpha)$ en fonction de la température (ou le temps).

La méthode isoconversionnelle est classée en deux types [24] ; différentielle et intégrale. Parmi ces méthodes on cite , la méthode isoconversionnelle différentielle de Friedman[25], la méthode isoconversionnelle intégrale, la méthode de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [26, 27], la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [28, 29] et la méthode non-linéaire de Vyazovkin [30].

En utilisant ces différentes méthodes, Daoudi et al. [1] ont trouvé que l'énergie d'activation la plus fiable est celle obtenue par la méthode de KAS. Cette dernière varie entre 92 et 105 kJ/mol.

II.1 Matériau utilisé

Le matériau étudié est un alliage à base d'aluminium type AlSiMg qu'on a obtenu sous forme extrudé. Sa composition chimique est donnée au tableau II.1 :

Tableau II.1- composition de l'alliage (wt%)

	Si	Mg	Mn	Fe	Cr	Cu	Al
Wt %	1.195	0.587	0.480	0.231	0.112	0.030	97.365

L'excès de silicium en ce qui concerne l'alliage équilibré d'Al-Mg-Si est calculé. En utilisant la relation rapportée par Gupta et al. [31]. A noter que Daoudi et al. [1], ont rajouté la partie concernant le Mn.

$$\text{Excess Si} = (\text{wt\% in alloy}) - \left[\left(\frac{\text{wt\% Mg in alloy}}{1.73} \right) + \left(\frac{\text{wt\% Fe in alloy}}{4} \right) + \left(\frac{\text{wt\% Mn in alloy}}{4} \right) \right]$$

$$\text{Excess Si} = 1.195 - \left[\frac{0.587}{1.73} \right] - \left[\frac{0.231}{4} \right] - \left[\frac{0.480}{4} \right] = 0.6 \text{ wt\%}.$$

Les échantillons sont découpé à l'aide d'une micro-tronçonneuse sous forme parallélépipédique, 8 x 4 x 4 mm³.

Un léger polissage mécanique permet de polir ces échantillons et d'obtenir des faces parallèles. Car, les faces qui seront en contact avec le piston doivent être bien planes et parallèles (fig.II.01).



Figure. II.1 : La forme de l'échantillon utilisé.

II.2 Techniques expérimentales

II.2.1 Traitements thermiques :

Dans ce présent travail les échantillons sont homogénéisés avant de subir la dilatométrie. Ceci permettra d'obtenir des microstructures homogènes au départ de toutes les manipulations.

Pour réaliser l'homogénéisation, on chauffe l'échantillon à une température $T = 540^{\circ}\text{C}$ légèrement inférieure à la température de fusion, pendant une heure (1h), afin de solubiliser les éléments d'alliage et leurs permettre de diffuser d'une manière homogène dans tout l'échantillon. Ce traitement conduira aussi à augmenter la concentration des lacunes.

Après l'homogénéisation, l'échantillon est trempé à l'eau, pour figer la microstructure et obtenir une solution solide sursaturée.

Ce traitement a été réalisé dans le laboratoire LM2S de Annaba, grâce à un four tubulaire (fig. II.3).

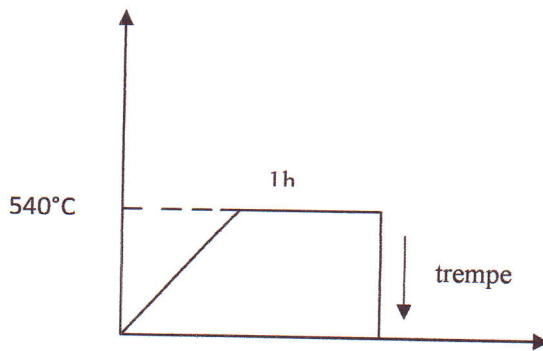


Figure II.2 : Cycle du traitement thermique.

Figure II.3 : Four (tubulaire) qui a servi au traitement thermique



II.2.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de mesurer la chaleur absorbée (ou dégagée) par un échantillon lors d'un cycle thermique programmé. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation est liée à une variation d'enthalpie que l'on peut mesurer par calorimètre. La DSC consiste à mesurer la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence inerte en fonction de la température (ou du temps), dans des conditions thermiques prédéfinies et même sous atmosphère contrôlée (fig. II.4).

Les courbes de DSC (thermogrammes) permettent de déterminer directement les températures de transformation et de mesurer les valeurs des énergies de transformation.

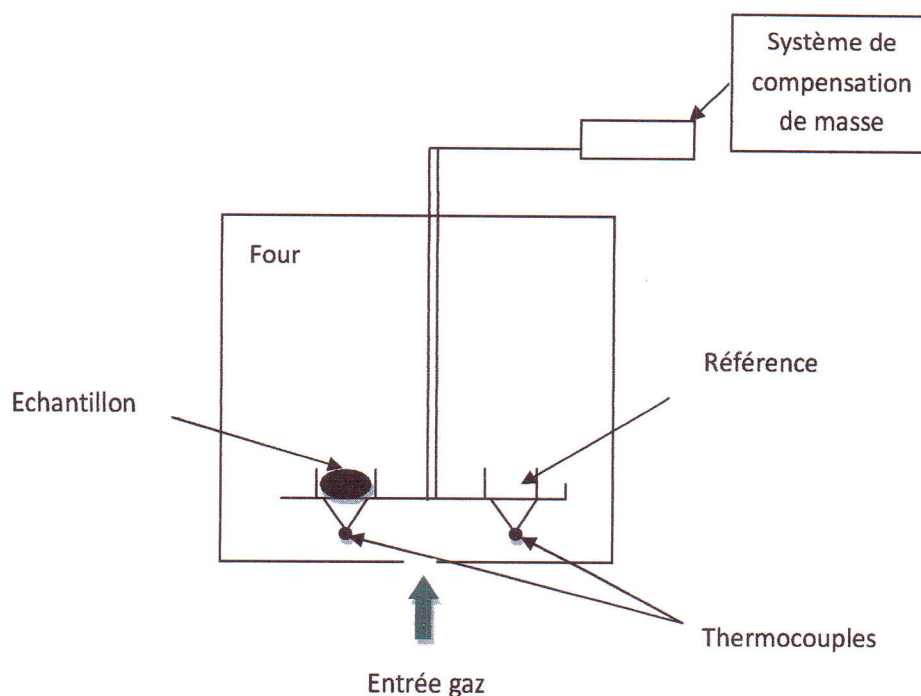


Figure. II.4 : Schéma de principe d'un appareil de calorimétrie différentielle à balayage couplé à une analyse thermogravimétrique.

Ces mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les transformations physiques et chimiques entraînant des échanges de chaleur endothermiques ou exothermiques.

Lors d'une réaction exothermique (précipitation d'une phase), la DSC enregistre un pic au-dessus de la ligne de base (établie de façon expérimentale par un choix judicieux de la référence, ou par reconnaissance visuelle de ce fond et on le soustrait manuellement de la courbe expérimentale) et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), elle enregistre un pic au-dessous de la ligne de base; le logiciel associé à l'appareillage nous permet de connaître température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme.

II.2.3 La dilatométrie

L'analyse dilatométrique est une méthode physique largement utilisée pour caractériser le comportement thermique des matériaux. Elle est très sensible au phénomène de mise en ordre et de précipitation. Elle sert à détecter et suivre les transformations de phases par mesure des variations dimensionnelles relatives $\Delta L/L_0$ en fonction de la température.

- Si on chauffe un échantillon, la température varie, une augmentation régulière de sa longueur est détectée si on n'a pas de transformation.

- Par contre si une transformation se produit à température T , il en résulte une augmentation irrégulière de sa longueur, une anomalie apparait sur la courbe $(\frac{\Delta L}{L_0}, T)$.

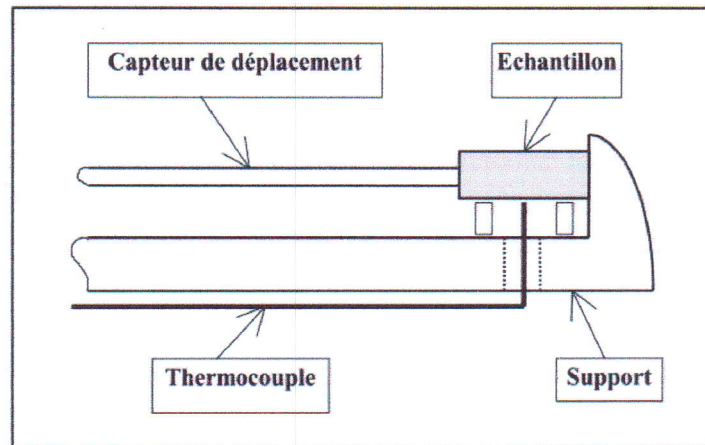


Figure. II.5 : Schéma du principe d'un dilatomètre

Le fait de chauffer un matériau accroît son énergie interne: les atomes possèdent une énergie thermique et vibrent autour de leur position moyenne. Cette vibration dépend de la température mais aussi du potentiel créé par les atomes voisins. 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 prennent les grandeurs mécaniques.

La dilatométrie permet de déterminer les points et les températures de transformations de phase en fonction du changement de volume du matériau considéré. Si une transformation se produit à une certaine température, on constate un changement de dimensions au niveau de l'échantillon, ainsi qu'une variation du coefficient de dilatation qui se traduit par une anomalie (expansion ou contraction) sur la courbe dilatométrique.

Le coefficient de dilatation thermique α qui exprime le degré de la variation de la longueur en fonction de la température présente une propriété thermique propre à chaque matériau.

En dilatométrie, on mesure la variation de la longueur ΔL en fonction de la température de chauffage ΔT et du temps Δt . Ces deux dernières quantités sont liées à la vitesse ϕ ;

$$\Delta T = \phi \cdot \Delta t \quad (II.1)$$

Pour un corps pur on a :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \Delta T \quad (\text{II.2})$$

Où,
$$\Delta l = l_T - l_0 \quad (\text{II.3})$$

l_T : est la longueur de l'échantillon à la température T ,

l_0 : est la longueur initiale de l'échantillon

α : est le coefficient de dilatation du matériau.

Pour un alliage composé de plusieurs phases 1, 2, 3, ..., qui existent simultanément on aura :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots) \Delta T \quad (\text{II.4})$$

$\alpha_{i=1;2;3;\dots}$: Les coefficients de dilatation du matériau dans la phase correspondante.

Le dilatomètre utilisé dans ce travail est de type L75HS1550 (fig. II.6), dont une gamme de température allant de : 25°C à 1600°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement peuvent être de 0.01°C/min à 50°C/min. La résolution des mesures est $\Delta l = 8 \text{ nm}$.

Le DIL 402 C fonctionne avec un logiciel qui inclut toutes les données nécessaires pour effectuer une mesure et en évaluer les résultats. En général, il permet aisément le traitement des courbes de dilatation $\Delta L/L_0$ en fonction du temps 't' ou de la température 'T' et le coefficient d'expansion thermique.

Quant à nos essais dilatométriques, le cycle thermique imposé à nos échantillons qui sont homogénéisés consiste en un chauffage jusqu'à une température de 540°C, avec des vitesses de 5°C/min, 8°C/min et 10°C/min.

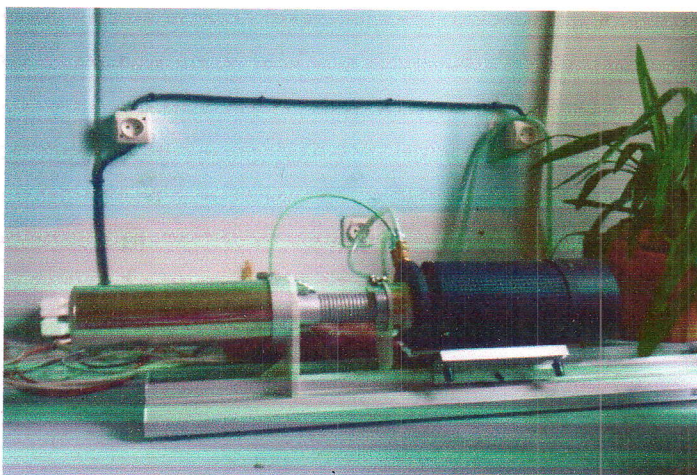


Figure. II.6 : Dilatomètre de type L75HS1550

Chapitre III



Résultats et discussions



III.1 Détermination du coefficient de dilatation linéaire

Des mesures dilatométriques ont été effectuées pour différentes vitesses de chauffage, 5, 8 et 10°/mn.

L'analyse des résultats obtenus, montre que la variation de $\frac{\Delta L}{L_0}$ en fonction de T est pratiquement linéaire (fig. III.1).

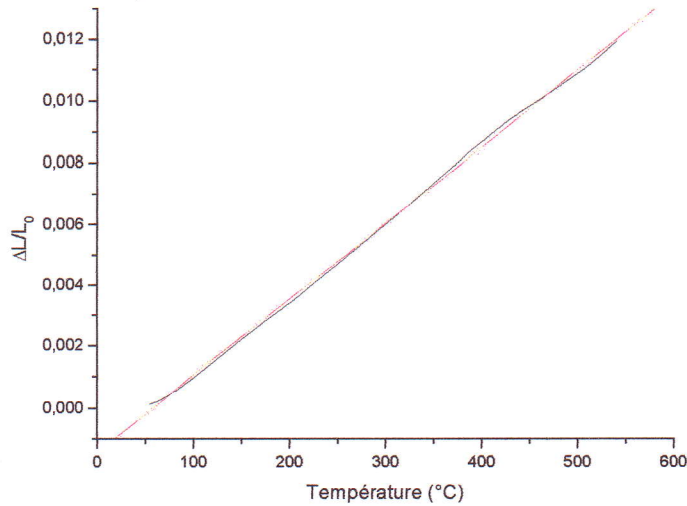


Figure III.1 : La courbe de dilatation $\frac{\Delta L}{L_0} = f(T)$ d'un échantillon chauffé par une vitesse 5°C/min

Le coefficient de dilatation de cet alliage, peut être déterminé par le fit linéaire de cette courbe. Celui-ci peut être obtenu aisément en utilisant le logiciel Origin. Cette opération doit être renouvelée pour toutes les courbes qu'on a obtenues pour les différentes vitesses (fig. III.2).

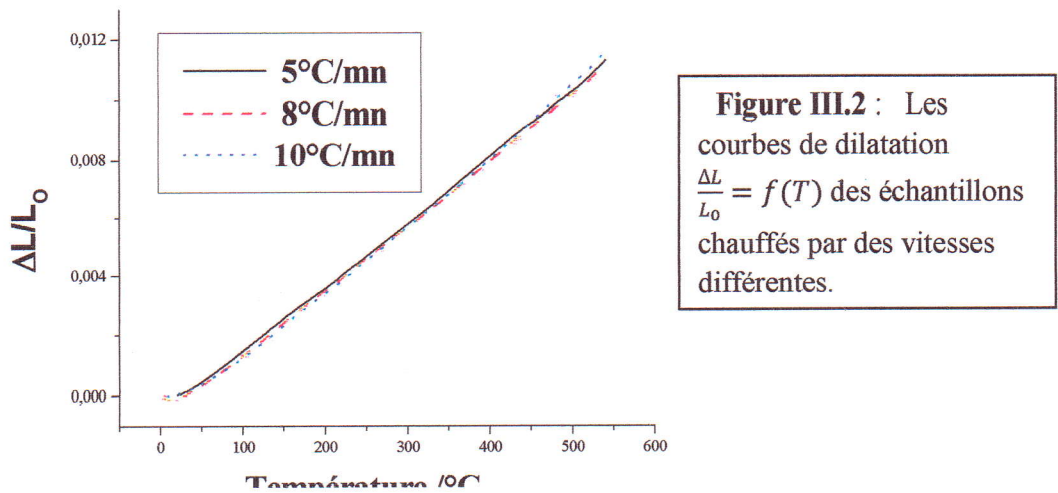


Figure III.2 : Les courbes de dilatation $\frac{\Delta L}{L_0} = f(T)$ des échantillons chauffés par des vitesses différentes.

La figure III.2, montre que le coefficient de dilatation vari en fonction de la vitesse de chauffage. Effectivement, on peut retrouver cette dépendance entre la vitesse et le coefficient de dilatation en combinant les deux relations suivantes :

$$\text{Coefficient de dilatation : } \alpha = \frac{dL}{dT} \frac{1}{L_0}$$

$$\text{vitesse de chauffage : } \phi = \frac{dT}{dt}$$

$$\text{On aura : } \alpha = \frac{dL}{dT} \frac{1}{L_0} = \frac{dt}{dT} \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dt} = \frac{1}{\phi} \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dt}$$

Cette dernière équation montre bien que si la vitesse ϕ augmente, le coefficient de dilatation α diminue.

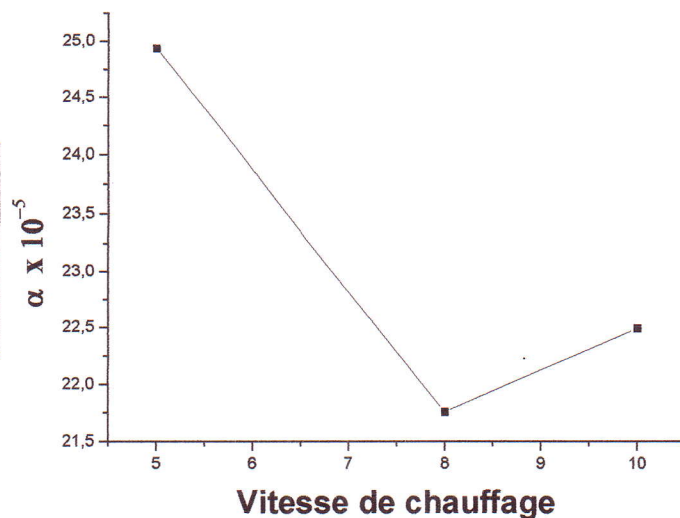
Les résultats obtenus pour toutes les vitesses sont résumés sur le tableau III.1.

D'après la figure III.3, lors de l'augmentation de la vitesse, α diminue mais, enregistre une légère augmentation pour la vitesse de 10°/mn. Ceci est du probablement au fait que pour cette dernière vitesse les transformations à l'intérieur du matériau sont accentuées et ceci fait en sorte à se que la variation n'est pas tout à fait linéaire.

Tableau III.1 : Le coefficient de dilatation pour les différentes vitesses de chauffage

Vitesse (K/mn)	α (K ⁻¹)
10	2,2493E-5
8	2,17569E-5
5	2,49376E-5

Figure III.3 : La variation du coefficient de dilatation en fonction de la vitesse de chauffage



On remarque sur la figure III.2 que les anomalies (transformations de phases), se produisent après 200°C et avant 100°C (zones GP et relaxation). En tenant compte de ces proportions des courbes, on peut en tirer des coefficients de dilatation plus précis.

Les résultats sont donnés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Le coefficient de dilatation de la partie située sur l'intervalle [100°C-220°C] pour les différentes vitesses de chauffage

Vitesse (K/mn)	α (K ⁻¹)
10	2,13204E-5
8	2,1892E-5
5	2,45127E-5

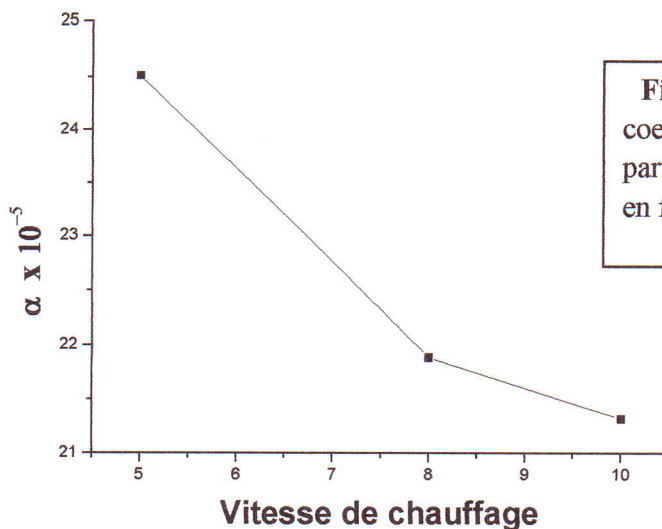


Figure III.4 : La variation du coefficient de dilatation de la partie située sur [100°C-220°C] en fonction de la vitesse .

La figure III.4 montre bien que le coefficient de dilatation α diminue quand la vitesse augmente. Ce comportement montre bien que ces valeurs sont probablement proches des valeurs réelles du matériau.

III.2 Etude de la cinétique de précipitation de la phase β''

III.2.1 Cinétique de précipitation de l'alliage

L'observation des courbes de la figure III.2, montre certaines "anomalies", la courbe n'est pas strictement linéaire. Se qui traduit l'existence de transformations de phases au cours du chauffage.

Ces anomalies reflètent (mathématiquement) l'existence de points d'inflexion, qui peuvent être bien mis en valeur si on détermine la dérivée de cette courbe (fig. III.4).

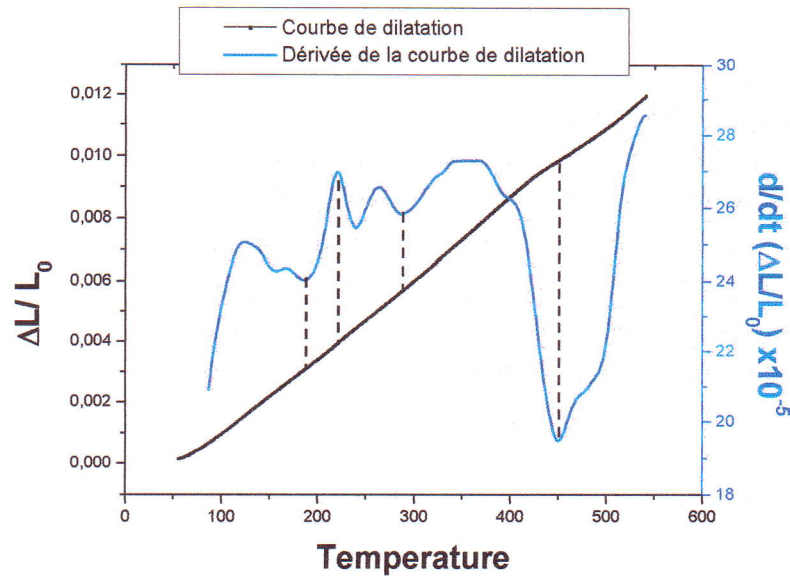


Figure III.5 : Courbes de dilatation $\Delta L/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage ($V=5\text{ }^\circ\text{C/mn}$).

Sur un plan mathématique un point d'inflexion renseigne sur le début ou la fin d'une variation. Ceci, peut donc nous informer sur le début et la fin d'une transformation de phase qui a eu lieu au niveau de notre alliage au cours du chauffage.

La comparaison des courbes des dérivées avec des thermogrammes de DSC de ce même alliage obtenus dans une étude ultérieure faite par Daoudi et al. [1], montre que les domaines limités par ces points d'inflexions sont relatifs aux zones GP et aux différentes phases métastables (β'' et β') et stables (Si et β) qui apparaissent lors du chauffage (fig. III.6).

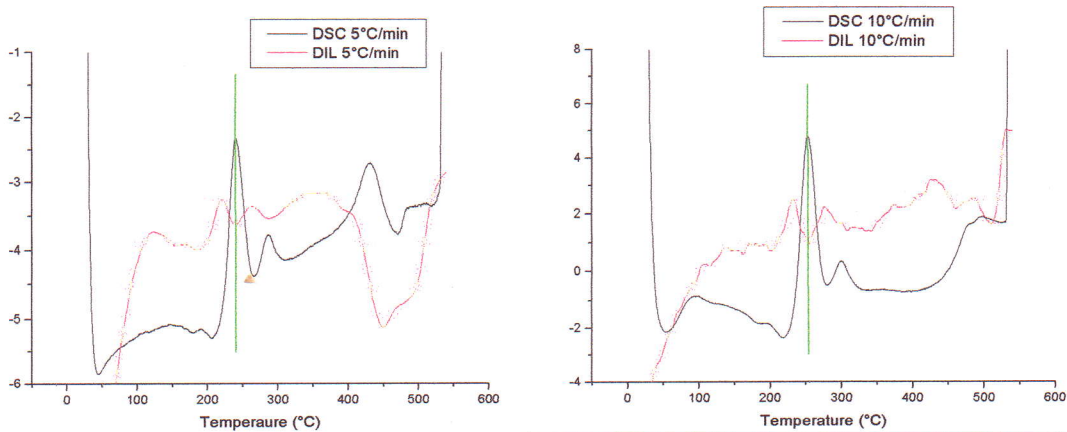


Figure III.6 : Les courbes de DSC et de la dérivée du segment de la dilatométrie pour les vitesses 5°C/mn et 10°C/mn .

A la lumière donc de la littérature [1] la séquence de précipitation de l'alliage étudié est la suivante (fig. III.6) :

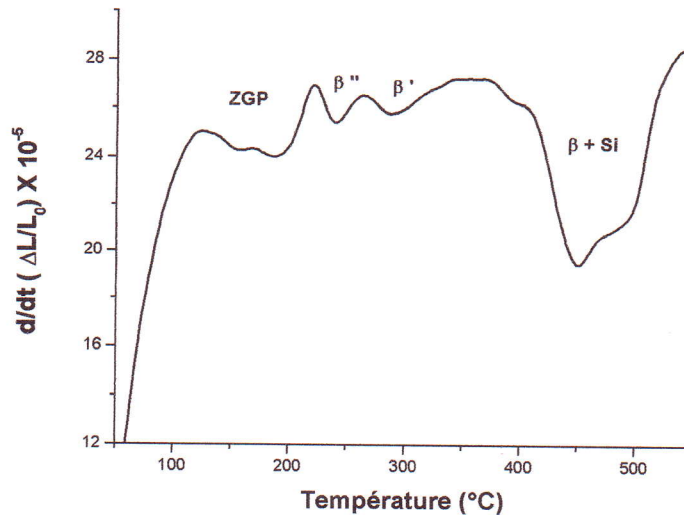


Figure III.7 : La dérivée de la courbe de dilatation par rapport au temps

On remarque qu'à part la phase β'' les signaux des autres phases sont très faibles ou indissociables, c'est pour cela que nous allons nous intéresser à l'étude de cette première phase (fig. III.7).

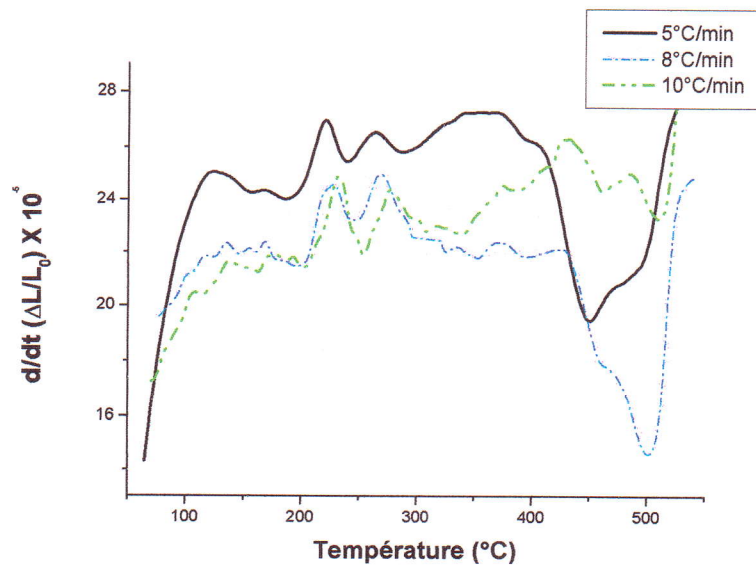


Figure III.8 : Courbes dérivées du segment de chauffage pour différentes vitesses de chauffage.

Une variation de la vitesse de chauffage et de refroidissement ($V=10, 8, 5 \text{ }^\circ\text{C/mn}$) mène pratiquement aux mêmes effets et anomalies c'est-à-dire les courbes ont les mêmes allures (Figures III.2 et III.7).

On remarque aussi que les pics de la courbe dérivée (fig. III.7) sont décalés vers les plus hautes températures lorsque la vitesse de chauffage augmente, les transformations sont thermiquement activées.

III.2.2 Etude de la formation de la phase β''

Les différentes mesures obtenus précédemment permettent de déterminer les températures ; du début de transformation T_s , du pic T_p et de la fin de la transformation (tableau.III.3).

Tableau III.3 : les températures de début, de pic et du fin de la formation de la phase métastable β'' .

Vitesse de chauffage (K/mn)	T_s [$^\circ\text{C}$]	T_p [$^\circ\text{C}$]	T_o [$^\circ\text{C}$]
5	220.4596	239.3692	263.1417
8	227.8225	248.6638	268.1638
10	231.6058	254.0958	276.3563

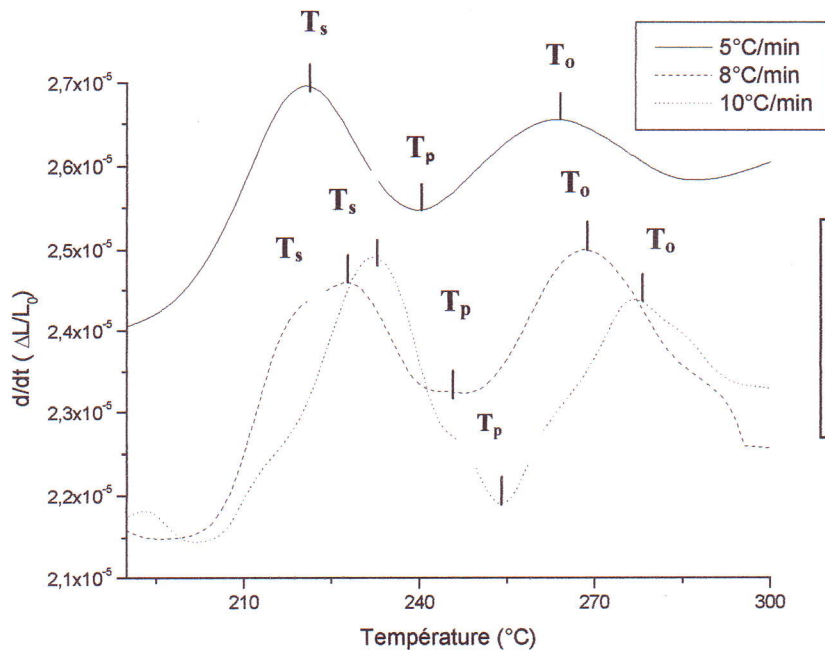


Figure III.9 : Pics relatifs de la phase métastable β'' pour les vitesses 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$; 8 $^\circ\text{C}/\text{min}$; 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

III.2.3 Fraction transformée de la phase β'' en fonction des vitesses de chauffage

La procédure pour la détermination de la fraction transformée consiste à "isoler" la courbe propre à la phase β'' par rapport à celle de la matrice. Pour cela, on simule la courbe de la matrice en utilisant le coefficient de dilatation du tableau III.2. La figure III.10 montre la courbe obtenue expérimentalement et celle simulée.

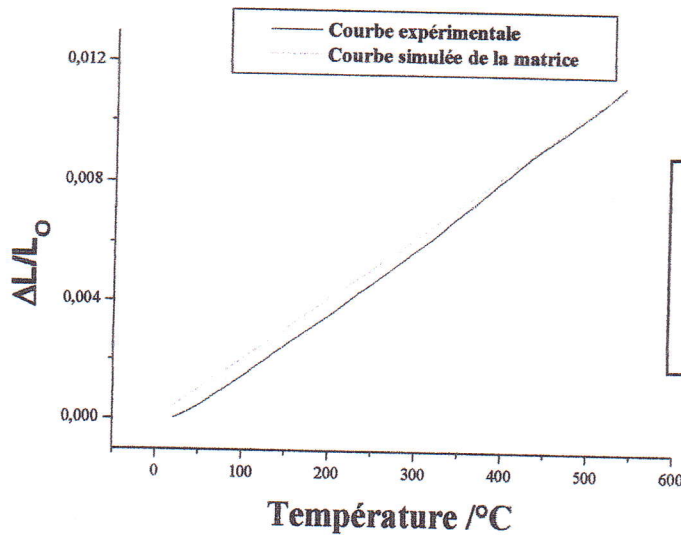


Figure III.10 : Courbes expérimentale et simulée obtenues pour la vitesse de 5°C/mn.

Les deux courbes de la figure III.10 permettent la déduction des courbes exclusives des phases formées dans le matériau. La soustraction de la courbe de la matrice de celle obtenue expérimentalement permet l'obtention de ces courbes relatives aux phases, en tenant compte du domaine de formation de la phase β'' tiré du tableau III.3 (fig.III.11).

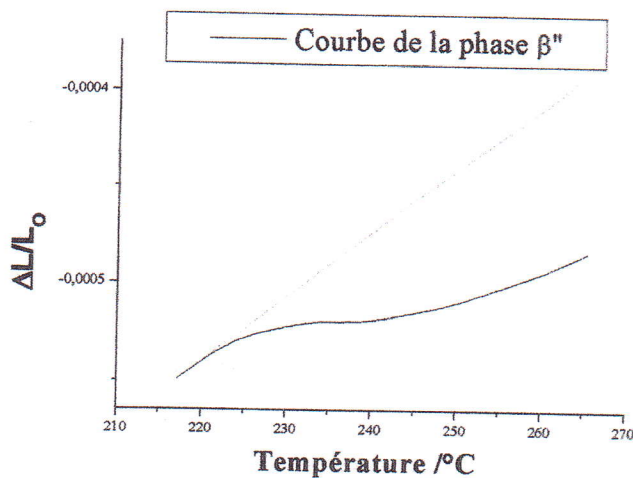


Figure III.11 : Courbe relatif à la transformation de la phase β'' obtenues pour la vitesse de 5°C/mn.

La fraction transformée de la phase β'' peut être déterminée à partir de la courbe de la figure III.11. D'une manière générale la fraction transformée f en une température T , pour un processus qui a eu lieu entre deux température T_0 et T_s peut être obtenue par l'équation suivante :

$$f = \frac{P(T) - P(T_s)}{P(T_0) - P(T_s)} \quad (III.1)$$

Où, $P(T)$ est la quantité physique à la température T ;

$P(T_s)$ est la quantité physique à la température T_s ;

Et $P(T_0)$ est la quantité physique à la température T_0 ;

Dans notre cas $P(T) \propto \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_T$, $P(T_s) \propto \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{T_s} = 0$ car T_s est le début de la transformation et

$P(T_0) \propto \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{T_0}$ est la variation maximale (fig. III.12).

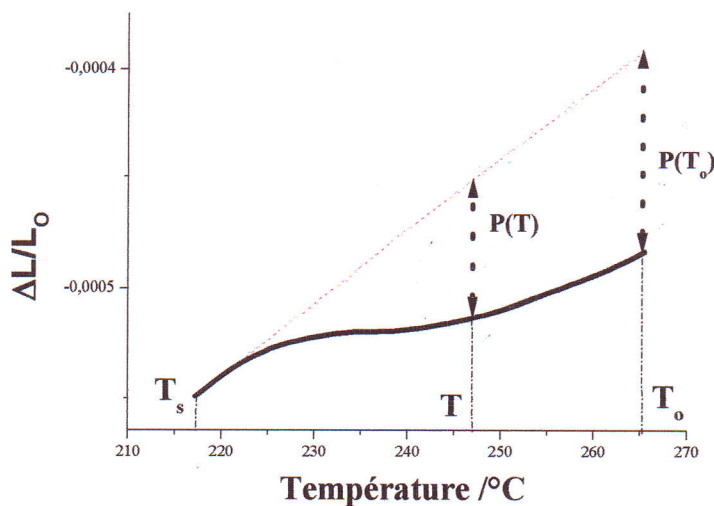


Figure III.12 : Courbe relatif à la transformation de la phase β'' obtenues pour la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{mn.}$, sur laquelle on peut voir les différentes quantités physiques.

L'équation s'écrit donc ; $f = \frac{\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_T}{\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{T_0}} \quad (III.2)$

Cette dernière équation permet d'avoir la fraction transformée (fig. III.13).

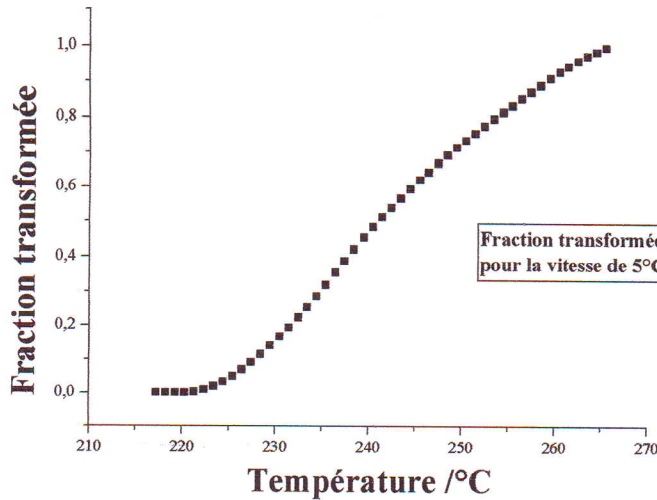


Figure III.13 :
Fraction transformée de la phase β'' obtenues pour la vitesse de 5°C/mn.

Cette procédure est répétée pour toutes les vitesses utilisées.

Les fractions transformées pour les vitesses de 5, 8 et 10°C/mn sont regroupées dans la figure III.14.

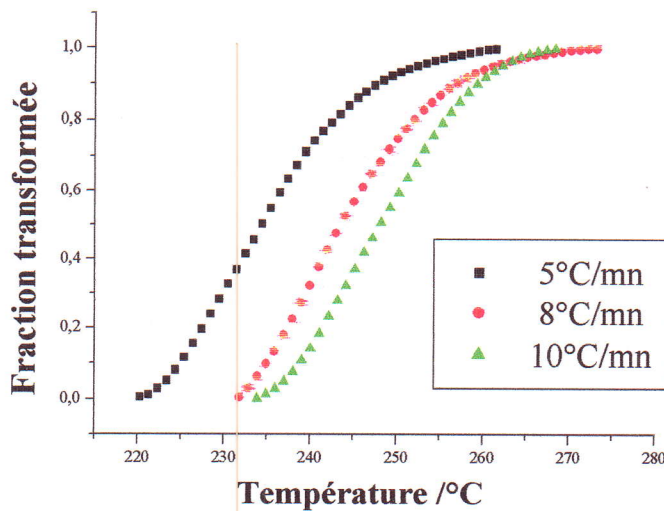


Figure III.14 : Evaluation de la fraction transformée de la phase β'' en fonction de la température pour les vitesses (5, 8 et 10°C/min)

III.2.4 Détermination de l'énergie d'activation : Q_a

Pour cela, nous avons utilisé la méthode de Kissinger [20]. Cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle, au cours de la montée en température, la réaction passe par un maximum avant de décroître, grâce à la relation suivante :

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



Conclusion



Où :

$V = \frac{dT}{dt}$: vitesse de chauffage ;

T_p : la température de pic ;

Q_a : l'énergie d'activation ;

R : la constante des gaz ;

c : une constante ;

$$c = \ln \left(\frac{Q_a}{Rk_0} \right) \quad (III.4)$$

Pour chaque vitesse de montée en température, nous avons déterminé la température T_p pour laquelle la transformation (formation ou dissolution) est maximale dans la première étape, l'évolution de $\ln \left(\frac{V}{T_p^2} \right)$ en fonction de $\frac{1}{RT_p}$ est donc linéaire avec une pente de Q_a .

L'énergie d'activation déterminée (fig. III.15) est égale à 85,646 kJ/mol. Cette valeur est proche de celle déduite par Daoudi et al. [1], pour le même matériau. Ces derniers auteurs ont déterminé cette valeur grâce à la technique de DSC.

La détermination des courbes de transformations de la phase β'' , peut entrainer des erreurs probables. C'est se qui expliquer l'écart entre la valeur déterminée et celle des auteurs suscités. De plus la méthode que nous avons appliqué s'appuie sur une seule température donc l'énergie d'activation obtenue est pratiquement une moyenne alors les auteurs suscités ont appliqué des méthodes qui s'appuient sur tout le domaine de température de formation de la phase.

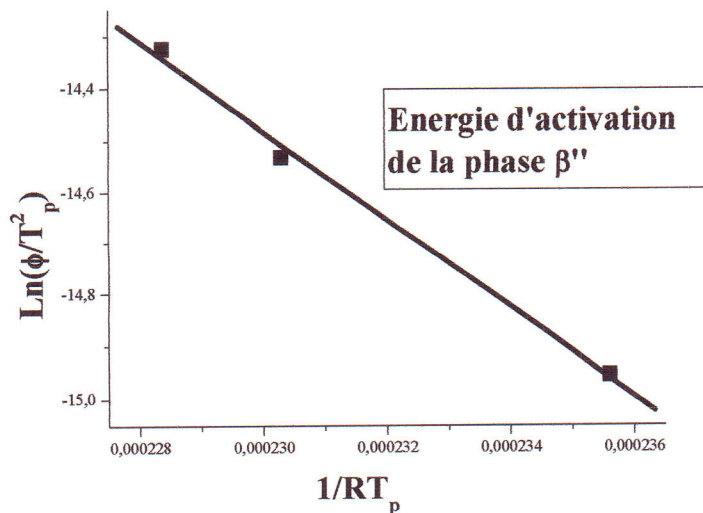


Figure III.15 : Courbes de $\ln \left(\frac{V}{T_p^2} \right)$ en fonction de $\frac{1}{RT_p}$ pour le pic due à la formation de la phase β'' .



Références bibliographiques



Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire avait objectif essentiel l'étude dilatométrique de l'alliage Al-Si-Mg. En particulier on a souhaité de comprendre les réactions de précipitation et de dissolution dans cet alliage.

Pour cela, nous avons utilisé principalement une technique expérimentale très peu utilisée pour ce genre d'alliage, c'est la Dilatométrie.

A partir des résultats de cette technique, nous avons tiré des valeurs du coefficient de dilatation linéaire pour les différentes vitesses, ces valeurs sont compatibles avec la littérature, pour la vitesse 10K/mn ce coefficient est égale à $2,13204E-5 \text{ K}^{-1}$.

Et on a confirmé aussi que ce coefficient vari inversement avec la vitesse de chauffage.

De plus, les résultats obtenus nous ont permis de suivre la transformation des différentes phases et la séquence de précipitation dans l'alliage étudié :



Cette dernière résultat est très compatible, il est et en bon accord avec les résultats obtenus par la DSC.

La précipitation maximale correspondant à la phase métastable β'' , le calcul de ses paramètres cinétique tels que : l'énergie d'activation de la formation qui a été obtenu en utilisant la méthode de Kissinger. On a trouvé que la valeur moyenne de cette énergie obtenue est égale à 85,646 kJ/mol. Elle est compatible avec celles obtenus par la méthode DSC.

D'une manière générale, il serait intéressant de suivre la cinétique de précipitation sur un temps étalé de revenu afin de déduire les paramètres régissant cette cinétique.

Cette suggestion nous amène à convoiter que les futures études sur ce type d'alliage utilisent de manières complémentaires plusieurs techniques pour étudier les cinétiques de précipitation des différentes phases intermédiaires séparément.

- [1] Daoudi et al.
- [2] Dutta I and Allen SM. A Calorimetric Study of Precipitation in Commercial Aluminium Alloy 6061. *J Mater Sci Let.* 1991;10: 323-26.
- [3] W. F. Miao, D. E. Laughlin, *Met. Mater. Trans*, 31(A) (2000) 361-371.
- [4] S. Esmaili, D. J. Lloyd. W. J. Poole, *Acta. Mater*, 51 (2003) 3467-3481.
- [5] C. Cayron, Thèse doctorat, Ecole Polytech. Fed. Lausanne, (2000).
- [6] [36] A. Fattah, N. Afify, A. Gadalla, A. Mossad, *High Temp - High Press*, 31 (1999) 613- 625.
- [7] 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.
- [8] S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Froseth, R. Vissers, H.W. Zandbergen, *Matre. Sci. Engi. A*, 390 (2005) 127-138.
- [9] 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, Wrendale, pp. (1998) 63-80.
- ✕ [10] Johnson WA, Mehl RF. Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. *Trans Am Inst Min Metall Pet Eng.* 1939;135:416-58.
- ✕ [11] Avrami M. Kinetics of phase change. I. General theory. *J Chem Phys.* 1939;7:1103-12.
- ✕ [12] Avrami M. Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J Chem Phys.* 1940;8:212-24.
- ✕ [13] Avrami M. Kinetics of phase change. III: Granulation phase change an microstructures. *J Chem Phys.* 1941;9:177-84
- ✕ [14] Kolmogorov AN. A statistical theory for the recrystallization of metals. *Akad Nauk SSSR. Izv Ser Matem.* 1937;1:355-59.
- [15] Todinov MT. On Some Limitations of the JMAK Equation. *Acta mater.* 2000;48:4217- 24.
- [16] Kempen ATW, Sommer F, Mittemeijer EJ. Determination and Interpretation of Isothermal and Non-Isothermal Transformation Kinetics; the Effective Activation Energies in Terms of Nucleation and Growth. *J Mater Sci.* 2002;37:1321-32.
- [17] Brown ME, Dollimore D, Galwey AK. In *Comprehensive Chemical kinetics*. In: Bamford H, Tipper CFH. Editors. *Reaction in the solid state. Vol 22.* Amsterdam:Elsevier; 1980. 41-113.

- [18] Prout EG and Tompkins. The Thermal Decomposition of Silver Permanganate. *Trans Faraday Soc.* 1946;42:468-72.
- [19] Šesták J. *Thermophysical Properties of Solids, their Measurements and Theoretical Thermal Analysis.* Amsterdam: Elsevier; 1984.
- [20] Kissinger HE. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal Chem.* 1957;29:1702-6.
- [21] Augis JA and Bennett JE. Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method. *J Therm Anal.* 1978;13:283-92.
- [22] Matusita K and Sakka S. Kinetics Study of the Crystallization of Glass by Differential Scanning Calorimetry. *Phys Chem Glasses.* 1979;20:81-4.
- [23] Ta n g T B and Ch a u d h r i M M. Analysis of Dynamic Kinetic Data From Solid-State Reactions. *J therm Anal.* 1980;18:247-61.
- [24] Sestak J. Philosophy of Non-Isothermal Kinetics. *J Therm Anal.* 1979;16:503-20.
- [25] Friedman HL. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. *J Polym Sci., Part C.* 1964;6:183–95.
- [26] Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bull Chem Soc Jpn,* 1965;38:1881-86.
- [27] Flynn JH, Wall LA. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers *J Res Natl Bur Stand* 1966;70A:487-523
- [28] Kissinger HE. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal Chem.* 1957;29:1702-6.
- [29] Akahira T, Sunose T. *T.* Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes, Paper No. 246, 1969 Research report. Chiba Institute of Technology Sci. Technol. 1971;16:22-31
- [30] Vyazovkin S. Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy. *J Comput Chem.* 2001;22:178-83.
- [31] Gupta AK, Lloyd DJ, Court SA. Precipitation hardening in Al–Mg–Si alloys with and without excess Si. *Mater Sci Eng A.* 2001;316:11–7.