

11530.033

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 de fin d'études  
Deuxième Année Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

*Présenté par :*

*Maiz Nadjah*

---

Méthodes isoconversionnelles différentielles

---

Sous la Direction de :

**Dr. Daoudi Mourad Ibrahim**

Juin 2015

## Remerciement

Je remercie tout d'abord Dieu pour m'avoir donné la chance et le courage.

J'exprime mes plus sincères remerciements à mon encadreur Dr. Daoudi Mourad Ibrahim qui m'a encouragé à travailler.

Je tiens à remercier ma collègue Abdelli Zineb qui m'a beaucoup aidé.

Je remercie aussi tous les membres du laboratoire des matériaux (LM2S) d'Annaba pour l'accueille, l'aide et les informations surtout Dr .Bouarricha qui m'a bien répondu à mes questions.

Je remercie aussi toute ma famille qui m'a encouragé jusqu'à la dernière minute surtout ma sœur Radja qui m'a aidé à terminer ce travail.

## Résumé :

Dans ce travail nous avons étudié la cinétique de la précipitation des l'alliage (AlSiMg) et les changements des propriétés microstructurales.

Nous avons utilisé des techniques d'analyses thermiques comme le DSC et le dilatomètre pour définir les différentes phases qui se forment au cours de la précipitation.

A l'aide des méthodes isoconversionnelle, nous avons défini les paramètres cinétiques comme l'énergie d'activation qui nous donne une aidé au processus de transformation.

La diffraction des rayons X nous aide à définir les paramètres de maille des éléments constituant la matrice donc on peut connaitre les compositions de la matrice.

## **Sommaire :**

Introduction .....	1
--------------------	---

### **Chapitre I : Rappel bibliographique.**

I.1. La précipitation .....	2
I.1.1. Précipitation continue .....	2
I.1.2. Précipitation discontinu.....	2
I.1.3. La germination .....	3
I.1.4. La croissance .....	3
I.1.5. La coalescence .....	3
I.2. Les méthodes isoconversionnelles.....	3
I.2.1. Principe isoconversionnel .....	5
I.2.2. Les méthodes isoconversionnelles différentielles.....	6
I.2.3. Les méthodes isoconversionnelles intégrales.....	6

### **Chapitre II : Techniques d'analyses**

II.1. Matériau utilisé.....	9
II.2. Préparation des échantillons .....	9
II.3. Traitement thermique .....	10
II.3.1. L'homogénéisation .....	10
II.3.2. Traitement de vieillissement.....	11
II.3.3. Le polissage .....	12
II.4. Techniques d'analyses thermique.....	13
II.4.1. Analyse dilatométrique .....	13
II.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (D S C).....	15
II.4.3. Diffraction de rayon- X.....	16

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1. Traitement par DSC .....	19
III.1.1. Méthode isoconversionnelle différentielle (Théorie de Freidman).....	19
III.2. Traitement par dilatomètre.....	21
III.3. Calcul des paramètres cinétiques .....	23



III.3.1. La fraction transformée a partir d'un dilatomètre.....	23
III.3.2.Calcul de l'énergie d'activation à partir d'un dilatomètre.....	24
III.3.3.Calcul de l'énergie d'activation à partir d'un DSC .....	24
III.4.Comparaison des deux méthodes.....	25
III. 5.Diffraction de rayon X.....	27
Conclusion.....	30

## Liste des figures :

Figure II.1 : les échantillons pour les trois techniques.....	9
Figure II.2. Le four tubulaire.....	10
Figure II.3 : Traitement thermique (l'homogénéisation).....	11
Figure II.3 : traitement de vieillissement.....	11
Figure II.4 : Appareil de polissage.....	12
Figure II.5 : Dilatomètre (L75HS1550).....	14
Figure II.6: principe de calorimétrie différentielle à balayage .....	15
Figure II.7 : Calorimétrie différentielle à balayage.....	16
Figure II.8 : Réflexion de Bragg .....	17
Figure II.9 : Diffractomètre.....	18
Figure III. 1 .a: Thermogramme donnée par le DSC pour les vitesses 8 °C,10°C .....	20
Figure III.1.b : Les deux thermogrammes de 8 °C et 10 °C. ....	20
Figure III.1.c : Thermogramme donné par DSC pour la vitesse 5 °C. ....	20
Figure III.2 : La courbe de dilatation pour les trois vitesses.....	22
Figure III.3 : La courbe de la dérivée du segment de chauffage (5 °C). ....	22
Figure III.4 : Evaluation de la fraction transformée de la phase $\beta''$ en fonction de la température pour les vitesses 5°C, 8°C,10°C. ....	23
Figure III.5 : variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée...24	
Figure III.6 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée..25	
Figure III.7 : L'énergie d'activation obtenue par dilatomètre (méthode KAS).....	25
Figure III.8 : L'énergie d'activation obtenue par DSC (méthode KAS).....	26
Figure III.9 : Analyse par DRX pour l'échantillon vieilli.....	28
Figure III.10 : Traitement thermique pour l'échantillon homogénéisé.....	28
Figure III.11 : Les diffractogrammes des deux échantillons analysés par les rayons X.....	29

## Liste des tableaux :

Tableau II.1 : Composition chimique de l'alliage.....	9
Tableau II.2 : traitement thermique utilisés.....	12
Tableau III.1 : Propriétés des échantillons et creuset utilisés.....	19
Tableau III.2 : Les températures du pic de la phase $\beta''$ .....	21
Tableau III.3 : Le domaine $\beta''$ de la phase.....	23
Tableau III.4 : Les énergies de Kissinger.....	26

## Introduction :

La science des matériaux permet de concevoir de nouveaux matériaux adaptés à chaque nouvelle application. On pourra distinguer deux grandes catégories de matériaux :

- 1- les matériaux de structure qu'on utilise essentiellement pour leurs capacités à soutenir des sollicitations mécaniques et thermiques.
- 2- les matériaux fonctionnels, qu'on utilise pour leurs propriétés physiques, telles que conductivité ou semi-conductivité électrique, magnétisme, propriétés optiques ...

En effet, on caractérise les propriétés d'un matériau à une échelle donnée. A cette échelle le matériau est considéré comme homogène et continu. Si l'échelle à laquelle est caractérisée la propriété est comparable à l'échelle de l'hétérogénéité interne du matériau, les résultats seront alors dispersés.

La bonne connaissance des matériaux et leur bonne utilisation font intervenir trois domaines d'activités.

1. Le développement du matériau : l'évolution du matériau, la découverte de nouvelles microstructures, qui concourent à l'amélioration des performances intrinsèques.
2. La caractérisation des propriétés d'emploi : le but est apporter une meilleure connaissance d'un matériau existant.
3. Le travail sur les modèles numériques permet d'améliorer la représentation des pièces, structures ou domaines calculés (par amélioration des algorithmes, qui autorisent le traitement de modèles numériques).

Dans ce travail, nous nous intéressons à la transformation de phase, aux méthodes utilisées pour l'étude de ce phénomène et pour la caractérisation des matériaux.

On a commencé dans le chapitre (I) par un rappel bibliographique qui concerne le phénomène de précipitation dans la transformation de phase ensuite on a donné des notions sur les méthodes isoconversionnelles quand va les utiliser dans ce travail.

Dans le chapitre (II) on a parlé des techniques d'analyses utilisées pour les traitements des matériaux.

Enfin, on a terminé par les résultats expérimentaux qu'on a trouvé après le travail qu'on a effectué dans le laboratoire des matériaux à Annaba (LM2S).

# Chapitre I

## Rappel bibliographique



## **I.1.La précipitation :**

La science des matériaux détermine les mécanismes des transformations de phase, elle est basée aujourd'hui sur les traitements thermiques des alliages. Dans la transformation de phase à l'état solide, on s'intéresse au phénomène de précipitation.

La précipitation est un processus qui correspond à une transformation à l'état solide caractérisé par une germination et croissance d'une ou plusieurs phases. Un alliage qui est monophasé à une certaine température peut être biphasé à des températures plus basses. L'alliage homogène sursaturé est relativement mou, sa dureté et sa limite élastique sont faibles. La précipitation d'une seconde phase provoque un durcissement structural qui augmente la dureté et sa limite élastique [1]. La présence de cette deuxième phase provoque une hétérogénéité dans le métal et une différence de potentielle chimique [2].

Le déclenchement d'une réaction de précipitation se fait en trois étapes :

- Le traitement d'homogénéisation : Pour arriver à un système monophasé homogène, il faut dissoudre les précipités présents et éliminer les ségrégations dans l'alliage avec une température d'homogénéisation qui est au-dessus de celle de la limite de solubilité, dans le domaine monophasé. (Dissoudre les précipités présents et éliminer les ségrégations dans l'alliage).

- Une trempe rapide pour obtenir une solution solide sursaturée (une seule phase hors équilibre). Elle contient plus de soluté que la solution solide d'équilibre à cette température et une autre sursaturation en lacune peut être provoquée.

- Le traitement de vieillissement à une température choisie dans le domaine biphasé, ce qui résulte l'apparition d'une ou de plusieurs phases.

Il y a deux types de précipitations :

### **I.1.1. Précipitation continue :**

Dans cette transformation, la concentration en soluté de la phase mère diminue jusqu'à sa valeur d'équilibre. Un certain nombre de précipités isolés grossissent par le drainage des atomes de soluté. Les précipités n'ont pas tous la même probabilité d'apparition car les conditions thermiques change.

### **I.1.2. Précipitation discontinu :**

La précipitation discontinue est la décomposition d'une solution solide sursaturée en deux autres phases distinctes (lamelle dans les cellules situées aux joints de grains de forte désorientation). Elle a lieu simultanément avec la précipitation continue.

Pour étudier le processus de précipitation il faut traiter les processus de germination, croissance et coalescence.

### **I.1.3. La germination :**

A cause de l'agitation thermique, le déplacement simultané d'un petit nombre d'atomes prennent la configuration de la nouvelle phase. La germination semble se faire au hasard et être due aux fluctuations naturelles de concentration de la phase mère [3].

### **I.1.4. La croissance :**

L'adjonction d'atomes ou de molécules à l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation s'appelle la croissance de la nouvelle phase.

### **I.1.5. La coalescence :**

A la fin de la croissance, la force motrice disponible pour faire croître les précipités par un apport de soluté de la matrice devient très faible. Les précipités vont alors coalescer pour minimiser leur énergie de surface, les petits précipités auront une solubilité plus importante que les gros. Ainsi, ils vont se dissoudre, alors que les gros précipités vont croître, ce phénomène est expliqué comme suit : au voisinage des particules fines, la concentration des atomes de soluté est plus grande, alors que dans les volumes adhérent aux particules grosses, cette concentration est plus faible, la différence de concentration fait 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 base, de la particule grosse à la particule fine. Une telle distribution des composants de diffusion fait que près des gros cristaux de la seconde phase la solution solide devient sursaturée, ce qui conduit à leur croissance. Par contre, au voisinage des particules plus dispersées, la solution solide devient insaturée et les particules se dissolvent, c'est le phénomène de coalescence [4].

## **I.2. Les méthodes isoconversionnelles :**

La structure des métaux et alliages sera modifier avec des traitements thermiques variés. Les transformations de phases peuvent apparaître en condition isothermes ou non-isothermes. Pour étudier ces transformations de phase, on utilise les méthodes isoconversionnelles .



Dans une transformation de phase, la précipitation a une grande importance. Le modèle de JMAK a été proposé pour suivre la cinétique de précipitation des phases.

Pour décrire le processus de la cinétique des transformations dans les conditions isothermes ; Johnson, Mehl, Avrami et Kolmogorov (JMAK) [5] ont proposé le modèle suivant :

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt)^n \quad (1)$$

$\alpha$  : La quantité transformée

$t$  : Le temps ;  $K$  : la vitesse de la réaction (en fonction de la température).

$n$  : L'exposant d'Avrami (dépend du mécanisme et de la formation de croissance du cristal).

En générale, la réaction des transformations de phases à une vitesse de chauffage linéaire :  $\Phi = dT/dt$  est donnée par la relation [5] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) K(T) h(p) \quad (2)$$

$K(T)$  : la constante de vitesse ;

$f(\alpha)$  : la fonction de la mesure de conversion ;

$h(p)$  : fonction de la pression.

La fonction de pression est négligée dans la plus part des méthodes utilisées.

Expérimentalement, le degré de conversion( $\alpha$ ) est déterminé comme une fraction de la variation globale d'une propriété physique qui accompagne un processus.

On peut trouver la valeur moyenne de l'exposant d'Avrami  $n(t)_\Phi$  en traçant la pente de la fonction :

$$\ln [- \ln (1-\alpha_t)] = n (t)_\Phi \ln \Phi + const \quad (3)$$

Dans les solides, la réaction des transformations de phases à une vitesse de chauffage linéaire est donnée par les deux termes :  $f(\alpha)$  et  $K(t)$ .

$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) K(T)$  Le taux d'un processus en une seule phase.

$$K(T) = A \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right) \quad (4)$$

$A, Q$  : paramètres cinétiques.

Q : l'énergie d'activation de la réaction.

R : la constante des gaz.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

Puisque :  $\Phi = dT/dt$  ; la relation (5) devient :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\Phi} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

Il est nécessaire de connaître la fonction  $f(\alpha)$ , A et Q pour décrire l'évolution de la transformation dans l'état solide.

La fonction  $f(\alpha)$  est une fonction du model mathématique du type de réaction. Elle se diffère d'un modèle à un autre.

L'énergie d'activation (Q) est l'énergie nécessaire pour le déclenchement du processus de formation ou de dissolution d'une phase.

### I.2.1. Principe isoconversionnel :

Le principe isoconversionnel indique que la fraction transformée de la réaction à une valeur constante de conversion est seulement fonction de température :

$$\frac{d \ln \left( \Phi \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha}}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = - \frac{Q}{RT} \quad (7)$$

La dépendance en température du taux isoconversionnel peut être utilisé pour évaluer la valeur isoconversionnelle de l'énergie d'activation (Q) sans déterminer une forme particulière du model de réaction.

Pour obtenir expérimentalement la dépendance en température du taux isoconversionnel, il faut effectuer une série d'essais avec différents vitesses de chauffage.

Les méthodes isoconversionnelles décrivent le processus cinétique en utilisant plusieurs équations cinétiques seule étape.

Le principe isoconversionnel construit les bases pour un grand nombre de méthodes de calcul isoconversionnel. Ils peuvent généralement être divisés en deux catégories: différentiel et intégral.

### I.2.2. Les méthodes isoconversionnelles différentielles :

Les paramètres cinétiques les plus importantes pour la transformation de phase à l'état solide sont l'énergie d'activation ( $Q$ ), et l'exposant d'Avrami ( $n$ ). Pour comprendre le mécanisme de la transformation de phase, il faut déterminer ces deux paramètres et leur évolution par rapport au temps et température. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'énergie d'activation.

\* La méthode la plus connue est celle de **Friedman** :

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln [ f(\alpha) A_{\alpha} ] - \frac{Q_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (8)$$

$T_{\alpha,i}$  Change linéairement avec le temps ;  $\Phi = \frac{dT}{dt} = \text{const}$

L'énergie d'activation  $Q_{\alpha}$  est la pente de la droite obtenue en traçant la fonction :

$$\ln \Phi_i \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln [ f(\alpha) A_{\alpha} ] - \frac{Q_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (9)$$

Les deux équations (8) et (9) sont applicables aux processus qui se produisent lors du refroidissement ( $\Phi < 0$ ), tels que cristallisation de masses fondues.

Cependant, l'utilisation pratique des méthodes différentielles est inévitablement associée avec une certaine imprécision ainsi qu'avec imprécision. Premièrement, lorsque les procédés sont appliqués aux données différentielles telles (par exemple, DSC et DTA), inexactitude importante dans les valeurs de taux peut être introduite en raison de la difficulté de déterminer le niveau de référence. [5]

La méthode de Friedman est très sensible aux bruits.

### I.2.3. Les méthodes isoconversionnelles intégrales :

L'intégral du principe isoconversionnel n'a pas une solution analytique pour un programme arbitraire de température. Toutefois, une solution analytique peut être obtenue pour un programme de température isotherme.

On introduisant le taux de chauffage, la relation précédente devient :



- Les modèles de Kissinger, Augis-Bernett et Matsumita-sakka ne peuvent pas donner des informations sur un processus multi étapes (nucléation et croissance). Ils donnent une seule valeur

Pour les différents taux de conversion, on obtient les variations de  $Q^\alpha$  en fonction de  $\alpha$ .

$$\text{Et} \quad \ln\left(\frac{T_2^{\alpha_i}}{T_1^{\alpha_i}}\right) = \ln\left(\frac{RQ^\alpha g(\alpha)}{RT^{\alpha_i}}\right) - \frac{Q^\alpha}{RT^{\alpha_i}} \quad (16)$$

$$\text{pour } 20 < x < 50 ; \quad P(x) = \frac{x^2}{e^{-x}} \quad (15)$$

• La méthode de KAS qui utilise l'approximation de Coats et Redfern donne  $P(x)$  :

On peut déterminer l'énergie d'activation pour un taux de conversion donné à partir La fonction  $\phi_i$  : c'est la pente de la droite.

$$\ln \phi_i = \ln\left(\frac{Q^\alpha R g(\alpha)}{RT^{\alpha_i}}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{Q^\alpha}{RT^{\alpha_i}} \quad (14)$$

$$\text{Pour } 20 < x < 60 ; \quad P(x) = e^{-5.331 - 1.052x} \quad (13)$$

• Grâce à la méthode de Fwo qui utilise l'approximation de Doyle [11], on peut définir  $P(x)$  :

$$g(\alpha, 0) = \int_0^\alpha \frac{f(\alpha)}{da} = \frac{\phi}{A} \int_0^\alpha \exp\left(\frac{RT}{\phi}\right) dT = \frac{\phi}{A} \int_0^\alpha \frac{Q^\alpha}{e^{-x}} dx = \frac{\phi}{A} P(x) \quad (12)$$

• Le changement de variable :  $X = \frac{\phi}{RT}$  nous donne l'équation :

• Les méthodes de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [6,7], Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [8,9] et la méthode non-linéaire de Vyazovkin [10] utilisent l'intégral dans les domaines :  $(0, \infty)$  et  $(0, T)$ .

Cette équation n'a pas une solution analytique, on a besoins de faire des approximations :

$$g(\alpha, \alpha_0) = \int_{\alpha_0}^\alpha \frac{f(\alpha)}{da} = \frac{\phi}{A} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{RT}{\phi}\right) dT \quad (11)$$

L'équation suivante est la base des différentes méthodes intégrales et elle est applicable pour n'importe quel programme de température :

$$\phi \left(\frac{dT}{d\alpha}\right) = A \exp\left(\frac{RT}{\phi}\right) f(\alpha) \quad (10)$$

de l'énergie d'activation pour tout le processus et 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.

- Les méthodes isoconversionnelles sont largement utilisées pour les transformations non-isothermes à une vitesse de chauffage linéaire.

# Chapitre II

## Techniques d'analyses

## II.1. Matériau utilisé :

Dans ce travail nous avons utilisé un alliage d'aluminium (AlSiMg) de la série 6000 qu'on obtient sous forme extrudé. La composition chimique de cet alliage est présentée dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Composition chimique de l'alliage.

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

D'après le tableau on remarque un excès de silicium qui peut avoir une influence sur la séquence et la cinétique de précipitation des phases (premiers stades de la décomposition de la solution solide). Cet excès peut être calculé avec la relation suivante : [12]

$$Si \text{ en excès} = Wt \% Si \text{ dans l'alliage} - \left[ \frac{Wt \% Mg}{1.73} + \frac{Wt \% Fe + Wt \% Mn}{4} \right] \quad (17)$$

$$Si \text{ en excès} = 1.195 - \left[ \frac{0.587}{1.73} \right] - \left[ \frac{0.213}{4} \right] - \left[ \frac{0.480}{4} \right] = 0.6 Wt \%$$

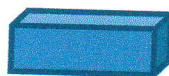
## II.2. Préparation des échantillons :

On a commencé par découper les échantillons avec une micro tronçonneuse par différentes formes :

- Pour le DSC : L'échantillon doit être un cylindre de 5 mm de diamètre et 3 mm de hauteur.
- Pour le dilatomètre : L'échantillon doit être un parallélépipède de dimension (8mmx4mmx4mm).
- Pour la diffraction de RX : L'échantillon doit être un disque de 30mm de diamètre et 1mm d'épaisseur).



(a) : Echantillon pour DRX



(b) : échantillon pour le dilatomètre



(c) : échantillon pour DSC

Figure II.1 : les échantillons pour les trois techniques.



### II.3. Traitement thermique :

Le traitement thermique a pour but de modifier les propriétés des matériaux .Il résulte une variation des différent caractéristiques : la conductivité électrique, la résistance mécanique, la résistance à la corrosion.... [13]. Dans notre travail, on a utilisée deux méthodes qui sont l'homogénéisation et le vieillissement.

#### II.3.1. L'homogénéisation :

Pour les alliages d'aluminium, on chauffe l'échantillon à 540°C légèrement inférieure à la température de fusion pour que les éléments d'alliage diffusent d'une manière homogène dans tout l'échantillon. La concentration des lacunes peut augmenter dans ce cas. Après cette étape, on trempe l'échantillon à l'eau pour obtenir une solution solide sursaturée et figer la microstructure. Nous avons fait ce traitement au laboratoire (LM2S) d'Annaba par le four tubulaire.



Figure II.2. Le four tubulaire [14].



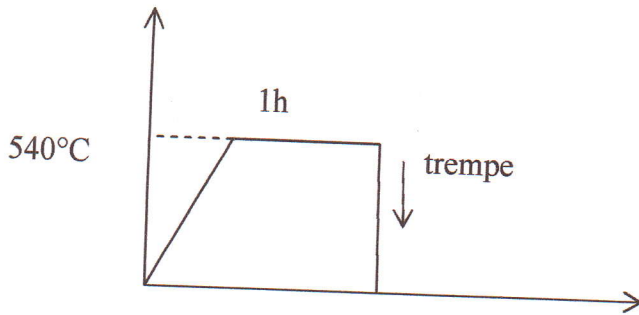


Figure II.3 : Traitement thermique (l'homogénéisation).

### II.3.2. Traitement de vieillissement :

Le vieillissement est un processus utilisé pour augmenter la résistance en générant des précipités des éléments d'alliage dans la structure métallique. Le traitement de mise en solution consiste à chauffer un alliage à une température appropriée, maintenir cette température assez longtemps pour provoquer la transformation d'un ou de plusieurs constituants en une solution solide et le refroidir suffisamment vite pour maintenir ces constituants dans la solution. Les traitements thermiques par précipitation ultérieurs permettent de contrôler la libération de ces constituants à l'état naturel (température ambiante) ou artificiel (températures supérieures) [15].

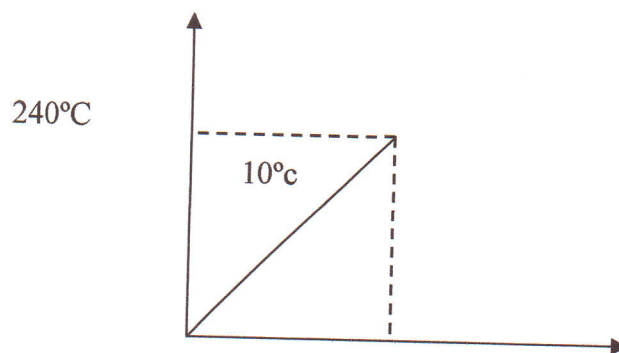


Figure II.3 : traitement de vieillissement

Le tableau suivant montre les traitements thermiques choisis qu'on les signifiés avec des symboles pour ne pas confondre avec les traitements normalisés.

Tableau II.2 : traitement thermique utilisés [12].

traitement thermique			symbole
But de livraison			$T_0$
Mise en solution	540°C	pour 30 min	$T_{10}$
		Pour 1 h	$T_{100}$
	540°C	pour 4 h	$T_{12}$
$T_{10}$ + vieillissement à 240 °C		pour ½ h	$T_{320}$
$T_{100}$ + vieillissement à 240 °C		pour 5 mm	$T_{31}$
		Pour 1 h	$T_{32}$

### II.3.3. Le polissage :

Ce traitement se fait avec un papier émeris et la pâte diamantée pour rendre la surface plane et brillante. Nous avons préparé les échantillons pour la diffraction de rayon X.



Figure II.4 : Appareil de polissage [16].

## II.4. Techniques d'analyses thermique :

Les techniques d'analyses thermique mesurent la dépendance avec la température des paramètres pour n'importe quelle propriété physique d'une substance.

L'analyse thermique c'est l'analyse d'un changement de la propriété d'un échantillon. (Changement lié à une variation imposée de la température). (Brown 1988).

Les techniques d'analyses sont les techniques qui servent à déterminer et à suivre le comportement d'un matériau en fonction de la température à travers l'évolution de sa masse, sa température ou de ses dimensions.

Le but de l'analyse thermique est de mettre en évidence les transformations qui affectent la structure des métaux et alliages lors d'un changement de température. On distingue deux types d'analyse thermique : analyse dilatométrique et analyse calorimétrique différentielle à balayage.

Les deux techniques permettent de localiser les différentes phases qui apparaissent ou disparaissent au cours du chauffage ou refroidissement du matériau. La diffraction de rayon X nous aide à caractériser ces phases.

### II.4.1. Analyse dilatométrique :

L'analyse dilatométrique est une technique qui sert à mesurer la dilatation d'un matériau soumis à un changement de température.

Le chauffage du matériau conduit à une augmentation régulière de sa longueur s'il n'y a pas de transformation. Si une transformation se produit à une certaine température au cours des analyses, on constate un changement de dimensions au niveau de l'échantillon et une variation du coefficient de dilatation qui se traduit par une anomalie sur la courbe dilatométrique.

L'analyse dilatométrique consiste à déterminer des points de transformations et des températures de transformations avec le changement de volume du matériau considéré. C'est l'une des méthodes d'analyse thermique qui permet de suivre les anomalies qui apparaissent dans la loi de variation d'une propriété physique du métal au moment où se produit la transformation.

- Le matériau à caractériser et la référence sont positionnés sur le support de mesure du dilatomètre. Le palpeur de l'échantillon et celui de la référence sont respectivement reliés à la bobine et au noyau d'un capteur de déplacement inductif. Lorsque l'échantillon se dilate ou se rétracte, la variation d'induction alors produite au sein de ce capteur traduit les variations dimensionnelles du matériau à tester.



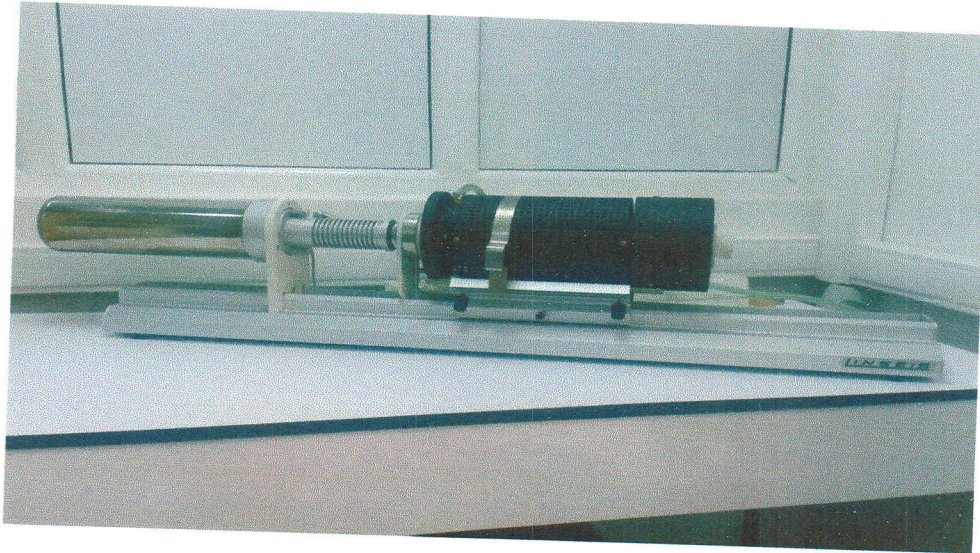


Figure II.5 : Dilatomètre (L75HS1550) [16]

Si on a une transformation de phase au cours du chauffage, on parle de l'augmentation irrégulière de la longueur.

Le dilatomètre différentiel horizontal permet de déterminer les variations dimensionnelles d'un matériau par rapport à une référence au cours d'un traitement thermique.

Pour un corps pur, on a :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T \quad (18) \quad \text{et}$$

$$\Delta L = L_T - L_0 \quad (19)$$

$$\Delta T = \emptyset \Delta t \quad (20)$$

$\emptyset$ : La vitesse.

$L_0$  : Longueur initial de l'échantillon.

$L_t$  : Longueur de l'échantillon à la température T.

$\alpha$  : Le coefficient de dilatation du matériau.

Pour un alliage composé de plusieurs phases, on aura :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots) \Delta T \quad (21)$$

$\alpha_i$  : Les coefficients de dilatation du matériau dans la phase correspondante.

- Le cycle thermique imposé à nos échantillons qui sont homogénéisés consiste à mettre en solution à 450 °C pendant une heure avec des vitesses de chauffage de 5 °C / min, 8 °C / min, 10 °C/min et trempe à l'eau.

#### II.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (D S C) :

Le DSC permet de suivre l'évolution du flux de chaleur échangé par un échantillon microscopique avec son environnement lorsqu'on le soumet à une évolution de la température : le dégagement de chaleur est relié à un taux de conversion qui est proportionnel au nombre de liaisons covalentes formées au cours de la réaction. C'est une méthode d'analyse thermique qui a pour but de mettre en évidence les transformations qui affectent la structure des matériaux et alliages, lorsque l'on fait varier leur température.

A chaque transformation est associée une variation de l'enthalpie ; le matériau dégage ou absorbe une énergie, en principe une différence  $\Delta T$  de deux températures, celle du matériau à étudier et celle d'une référence qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.

La calorimétrie différentielle à balayage est la technique de mesure pour détecter des transitions endothermiques et exothermiques comme la détermination des températures de changement d'état et d'enthalpie des solides et des liquides. Par conséquent, l'échantillon et la référence sont maintenus à peu près la même température pendant toute l'expérience et on peut alors mesurer le flux de chaleur.

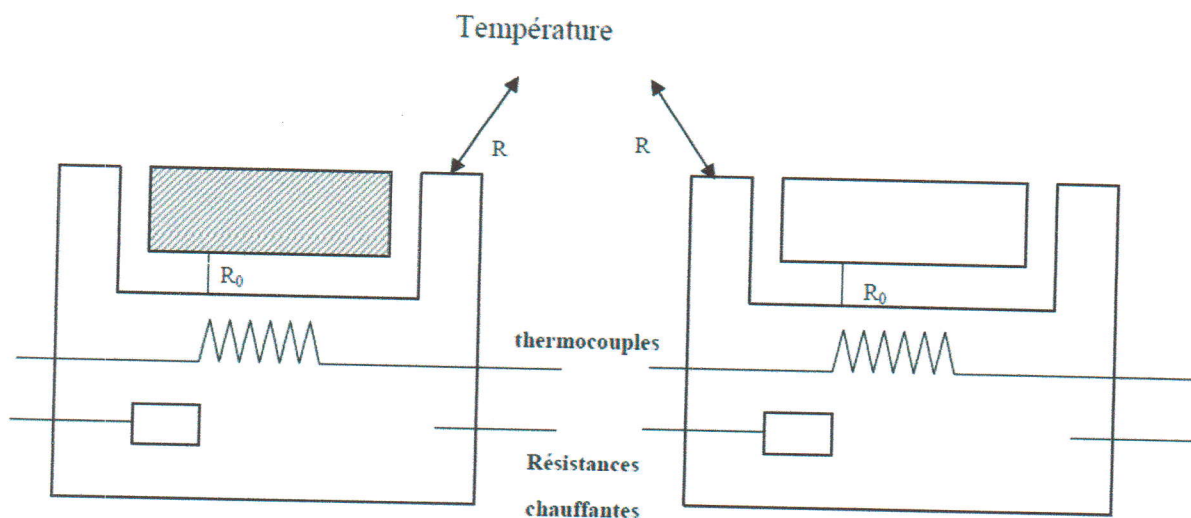


Figure II.6: principe de calorimétrie différentielle à balayage [17].



L'analyse calorimétrique différentielle est l'une des meilleures techniques pour la détection des transformations de phase à l'état solide grâce à la mesure de l'énergie mise en jeu lors d'un chauffage.

Dans les courbes DSC, on trouve deux types de pics :

- Le pic exothermique : il est lié aux processus de précipitation des phases d'équilibre, enregistre au-dessus de la ligne de base.
- Le pic endothermique : il est lié aux processus de dissolution d'une phase, enregistre au-dessous de la ligne de base.

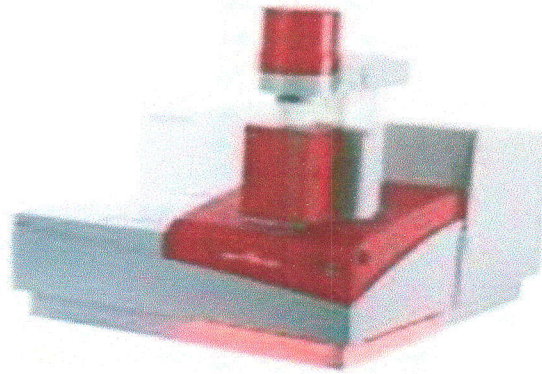


Figure II.7 : Calorimétrie différentielle à balayage [18]

#### **II.4.3. Diffraction de rayon X :**

L'analyse par diffraction de rayon X est basée sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière. Elle permet de déterminer la distance interatomique et les arrangements des atomes (nature et structure du corps).

Bragg considère le cristal comme étant composé de plan d'ions parallèles séparés d'une distance (d) (plans réticulaires). Les rayons X devaient être réfléchis comme dans un miroir par les ions dans chaque plan et les rayons réfléchis par des successifs devaient interférer de manière constructive.

La différence de marche entre deux rayons est :

$$2 d \sin \theta$$

$\theta$  : L'angle d'incidence.

Pour les rayons qui interfèrent de manière constructive, cette différence de chemin doit être égale à un nombre entier de longueur d'onde .C'est la loi de Bragg qui est sous la forme : [19]

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (22)$$

$d_{hkl}$  : Distance interréticulaire.

$n$  : Ordre de la diffraction.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau du rayon.

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X.

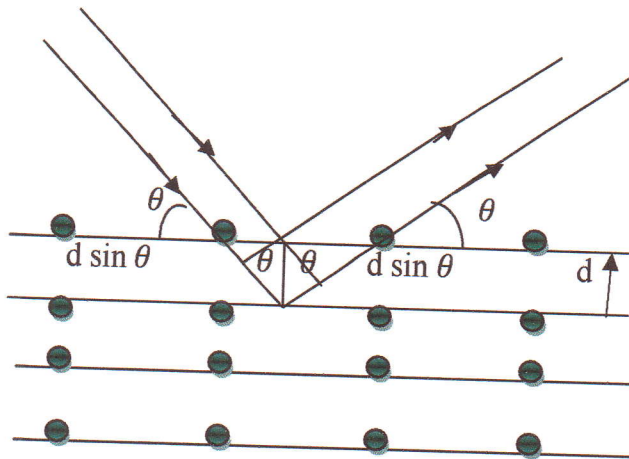


Figure II.8 : Réflexion de Bragg.

La diffraction de rayon X nous aide à confirmer l'obtention de transformation de phase ou de précipitation grâce à la connaissance des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  on appliquant la loi de Bragg.

Le diffractomètre donne une série de pics à des intensités variables correspondant à l'angle de diffraction. Il donne pour chaque pic l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) du pic et l'intensité de diffraction  $I(2\theta)$  [20].

La présence du pic caractérise les phases en présence. La position du pic est reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. La largeur d'une raie de diffraction provient de facteurs instrumentaux et de caractéristiques physique du matériau [21].

Le diffractomètre utilisé dans notre travail est composé d'une anticathode de cuivre et d'un filtre de nickel ; il est représenté dans la figure suivante :

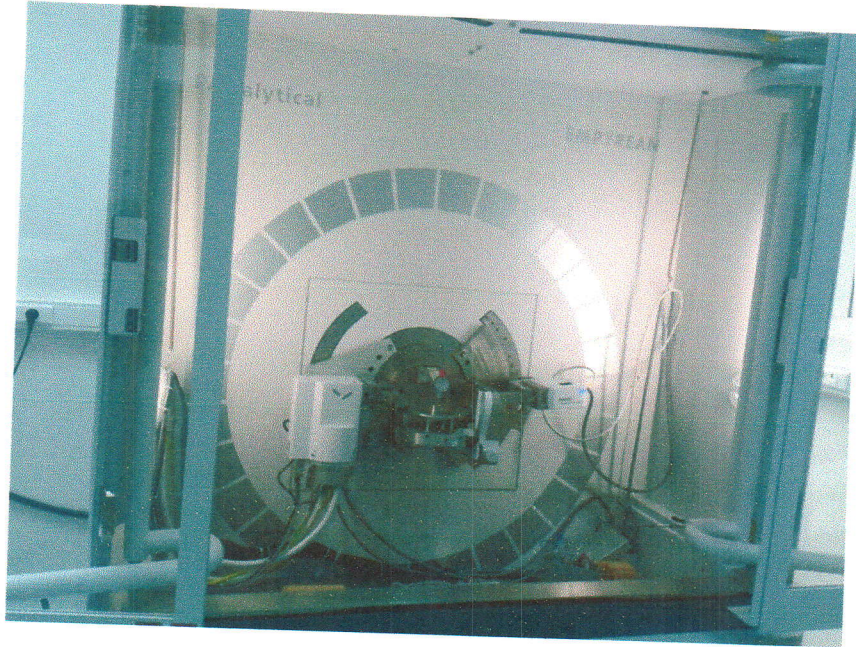


Figure II.9 : Diffractomètre [16].



# Chapitre III

## Résultats et discussion

### III.1. Traitement par DSC :

Dans cette méthode, on va utiliser l'appareil DSC 1600°C (Setaram). On a préparé trois échantillons d'alliage (Al-Mg-Si) de masse différente qui ont passé par le traitement thermique dans le four. Ensuite on les met dans des creusets de nature ( $Al_2O_3$ ) pour des différentes vitesses de chauffage. Mais avant de mettre les échantillons ; on chauffe le creuset seul pour obtenir une courbe (le blanc) qui nous aide après à connaître la cinétique de la précipitation ; pour cela on a utilisé la vitesse de 8 °C /min, une température de sécurité qui est (650 °C) et un gaz portant qui est l'Argon. Après cet étape, on chauffe les échantillons un par un avec des différentes vitesses de chauffage. Le tableau suivant donne les masses des échantillons utilisés pour chaque vitesse :

Tableau III.1 : Propriétés des échantillons et creuset utilisés.

Echantillon	Masse	Creuset	Vitesse
1	0.02361 g	0.21389 g	10 °C
2	0.03523 g	0.213892 g	8 °C
3	0.03287 g	0.21394 g	5 °C

#### III.1.1.Méthode isoconversionnelle différentielle (Théorie de Freidman) :

Cette théorie est basée sur l'étude de la quantité transformée par rapport à la température.

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln [ f(\alpha) A_{\alpha} ] - \frac{Q_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$$

Grace aux résultats obtenus par le DSC et à l'aide du programme origine ; on applique la théorie de Freidman pour obtenir les thermogrammes suivants :

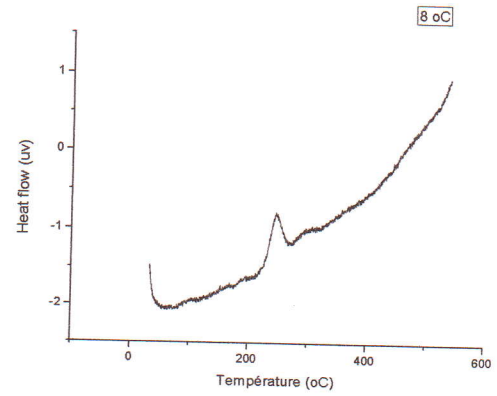
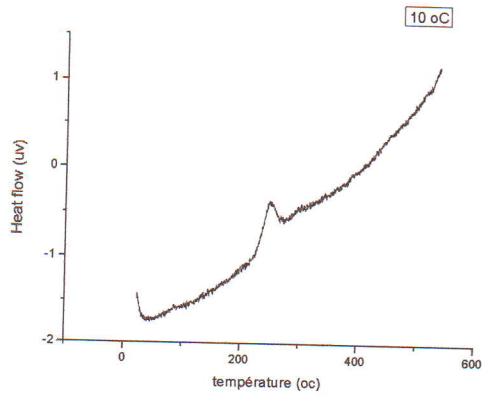


Figure III. 1 . a: Thermogramme donnée par le DSC pour les vitesses 8 °C,10°C .

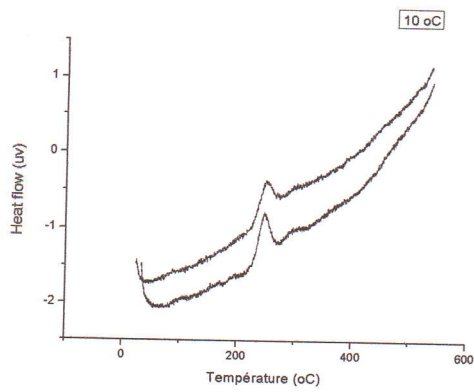


Figure III.1.b : Les deux thermogrammes de 8 °C et 10 °C.

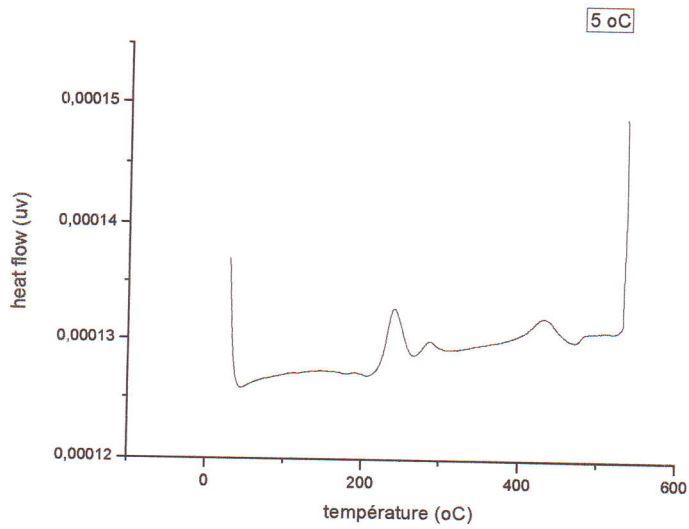


Figure III.1.c : Thermogramme donné par DSC pour la vitesse 5 °C.



D'après les thermogrammes obtenus par l'origine; il est clair qu'il y a une formation des zones GP et une précipitation des phases  $\beta''$ ,  $\beta'$  et  $\beta$  :



Le domaine d'existence de la phase  $\beta''$  est défini dans le tableau avec les températures  $T_d, T_p, T_f$  :

Tableau III.2 : Les températures du pic de la phase  $\beta''$ .

Vitesse de chauffage ( °C/min)	$T_D$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_f$ (°C)
5	208.955	240.796	266.915
8	223.746	247.387	263.810
10	223.631	249.502	268.407

### III.2. Traitement par dilatomètre :

Le dilatomètre sert à étudier la variation de la longueur en fonction de la température et de calculer par la suite le coefficient de dilatation comme suit :

D'après les relations (18) :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T = \alpha (T - T_0) \quad \text{avec: } (\Delta L = L_T - L_0)$$

On peut obtenir le coefficient de dilatation  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (23)$$

L'analyse dilatométrique nous donne la variation de la longueur  $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)$  en fonction de la température (T) pour les trois vitesses de chauffages 5°C, 8°C et 10°C. Les résultats obtenus sont représenté dans le thermogramme suivant :

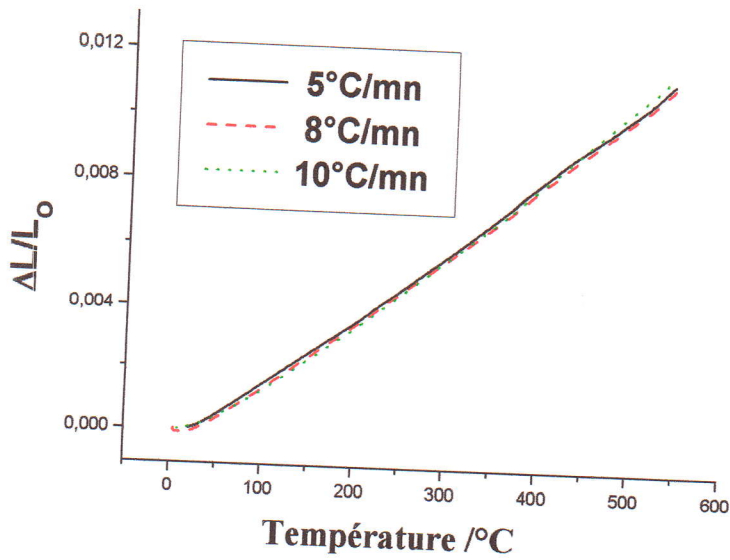


Figure III.2 : La courbe de dilatation pour les trois vitesses.

D'après cette courbe, on remarque qu'il y a une certaines anomalies (la courbe n'est pas linéaire). Donc on peut dire qu'il existe des transformations de phase au cours du chauffage. Ces anomalies reflètent l'existence de points d'inflexions qui peuvent être bien mis en valeur si on détermine la dérivée de cette courbe par rapport au temps.

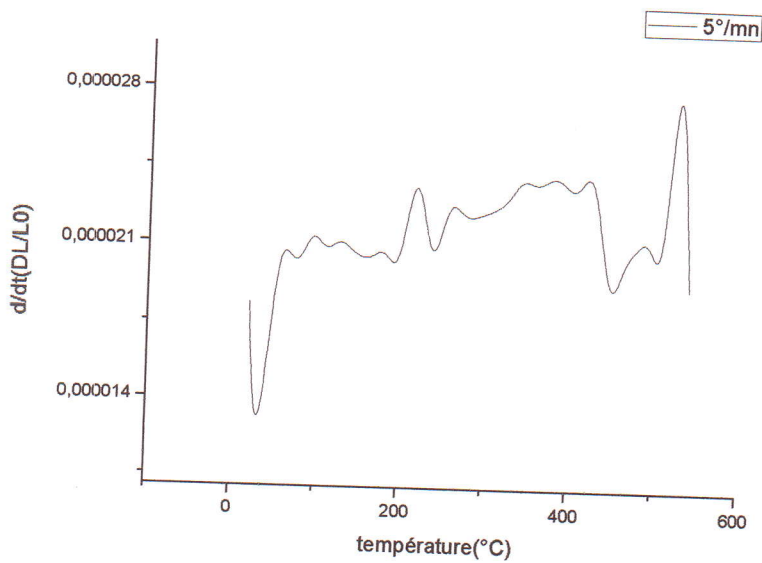


Figure III.3 : La courbe de la dérivée du segment de chauffage ( $5^{\circ}\text{C}$ ).

Après le traçage de la fonction dérivée pour les vitesses  $10^{\circ}\text{C}$  et  $8^{\circ}\text{C}$ , on peut définir le domaine d'existence de la phase  $\beta''$  avec les températures  $T_d, T_p, T_f$  :

Tableau III.3 : Le domaine  $\beta''$  de la phase.

Vitesse de chauffage	$T_d$	$T_p$	$T_f$
5	217.175	237.3547	265.4526
8	226.6817	249.1383	275.1933
10	231.175	253.5188	278.325

### III.3. Calcul des paramètres cinétiques :

#### III.3.1. La fraction transformée a partir d'un dilatomètre :

Comme le domaine de la phase  $\beta''$  est connu, on trace la fraction transformée en fonction de la température mais seulement de  $[0 - 1]$  :

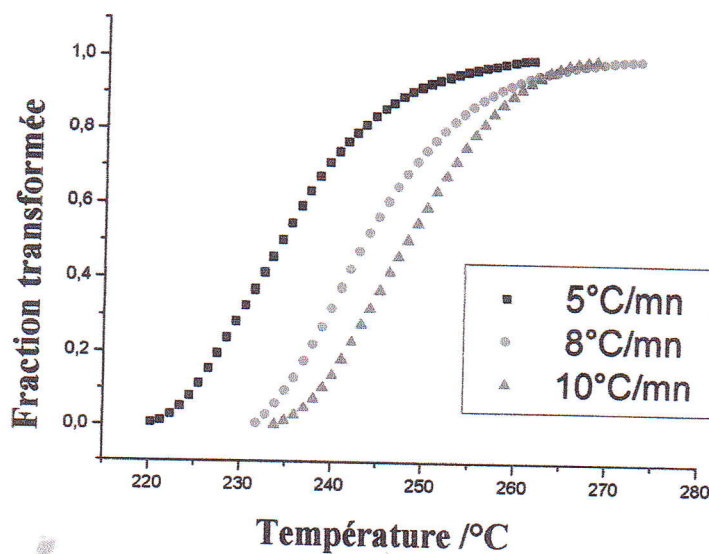


Figure III.4 : Evaluation de la fraction transformée de la phase  $\beta''$  en fonction de la température pour les vitesses  $5^{\circ}\text{C}$ ,  $8^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{\circ}\text{C}$ .



### III.3.2. Calcul de l'énergie d'activation à partir d'un dilatomètre:

On utilise la courbe précédente pour définir les différentes températures pour la même fraction transformée, et on trace la fraction transformée en fonction de la température. Ensuite on calcule la dérivée de cette fonction.

D'après la théorie de Freidman ; l'énergie d'activation et la pente de la fonction :

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln [f(\alpha) A_\alpha] - \frac{Q_\alpha}{RT_{\alpha,i}}$$

Donc on trouve les valeurs de l'énergie d'activation avec le fit linéaire à l'aide du programme origine : c'est la pente. Ces valeurs sont entre : [136.004 – 242.688] KJ/mol. La variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée est donnée par la courbe :

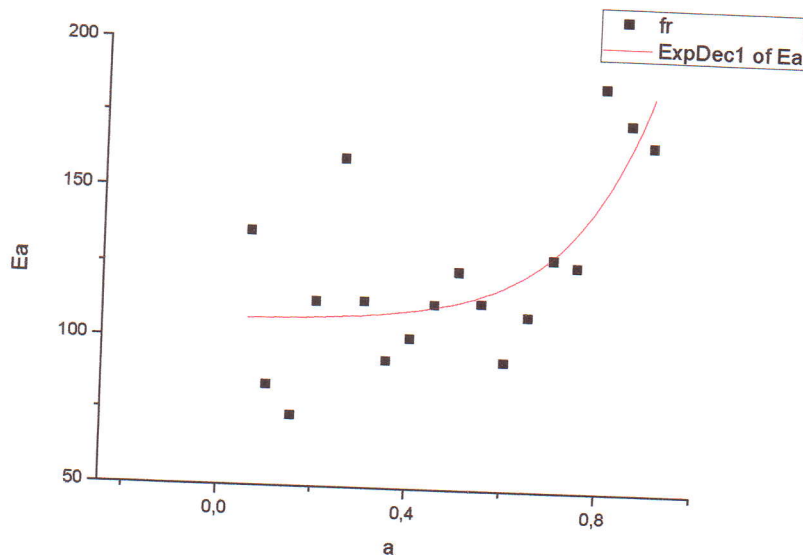


Figure III.5 : variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée.

### III.3.3. Calcul de l'énergie d'activation à partir du DSC :

De la même façon précédente, on détermine les valeurs de la fraction transformée et avec la méthode de Freidman on calcule l'énergie d'activation qui est entre les valeurs :

[233.318 – 97.003] KJ/mol. La variation de cette dernière en fonction de la fraction  $\alpha$  est donnée comme suit :

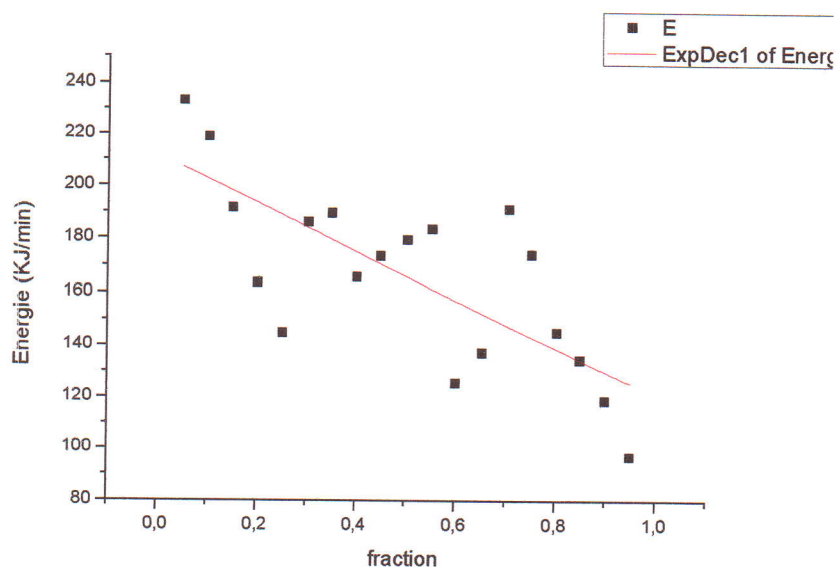


Figure III.6 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée.

#### III.4.Comparaison des deux méthodes :

Le calcul de l'énergie d'activation avec le DSC montre qu'il y a une diminution dans les valeurs de l'énergie mais le même calcul avec le dilatomètre montre qu'il ya une augmentation dans ces valeurs. On prend comme référence la méthode de Kissinger qui nous donne une idée sur l'énergie moyenne d'activation du processus.

Le calcul de l'énergie d'activation avec la méthode de (KAS) pour l'analyse dilatométrique et l'analyse par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) donne les résultats suivants :

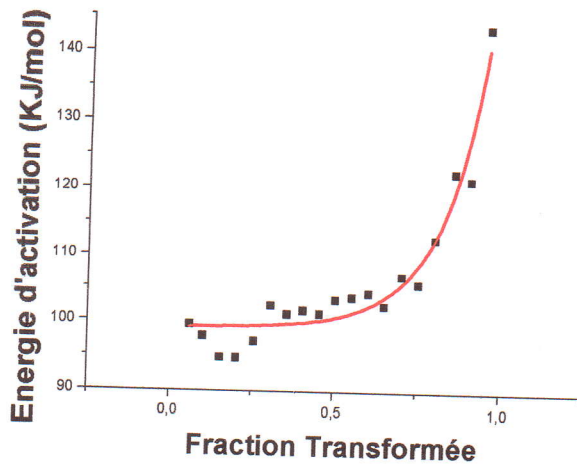


Figure III.7 : L'énergie d'activation obtenue par dilatomètre (méthode KAS).

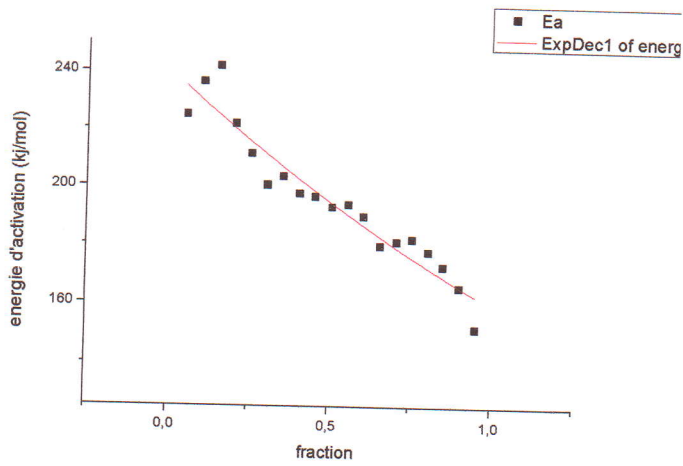


Figure III.8 : L'énergie d'activation obtenue par DSC (méthode KAS).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenu en DSC et dilatomètre avec la méthode de Friedman.

Les énergies de Kissinger pour les deux méthodes sont :

Tableau III.4 : Les énergies de Kissinger

Analyse	Dilatomètre	DSC
Energie de Kissinger	85.646	169.368



### III. 5. Diffraction de rayon X :

Puisqu'on a trouvé un comportement inverse de dilatomètre et DSC ; on a besoin d'une autre manière d'analyse : c'est la diffraction des rayons X. L'analyse par diffraction de rayon X a été faite par un diffractomètre qui a une anticathode de cuivre et un filtre de Nickel. On a préparé deux échantillons : l'une homogénéisée avec le chauffage de 540 °C pendant une heure ensuite la trempe à l'eau et l'autre vieilli grâce au chauffage de 240 °C avec la vitesse de 10°C/min.

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayon X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à l'anti cathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fente soller) et des fenêtres situées avant et après l'échantillon. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet ( $2\theta$ ).

Un détecteur ou compteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence  $\theta$ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera  $2\theta$ . L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. Dans notre cas l'alliage (Al-Mg-Si) a une structure cubique à face centrée (CFC). Le diffractomètre donne les diffractogrammes des deux échantillons vieilli et homogénéisé.

D'après les courbes, on observe des petits pics qui signifient l'inexistence de la transformation de phase (pas de transformation de phase) : Ce sont les phases de l'état stable. Le grand pic est l'aluminium ; donc on peut dire que la phase  $\beta''$  n'existe pas car la quantité transformée n'est pas suffisante et la matrice va tendre vers l'Aluminium pur (la matrice va perdre ces éléments).

Le calcul des paramètres de la maille nous aide à définir la composition de la matrice qui est  $(Mg)_5(Si)_6$ . On résulte qu'il ya une insertion ou substitution des atomes (Mg), (Si) dans le réseau donc on peut dire que la phase  $\beta''$  se forme par diffusion.

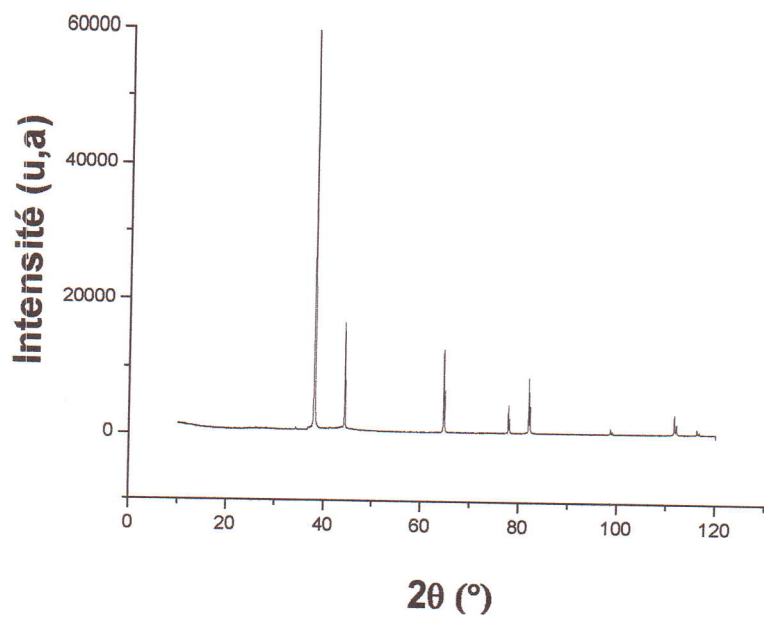


Figure III.9 : Analyse par DRX pour l'échantillon vieilli.

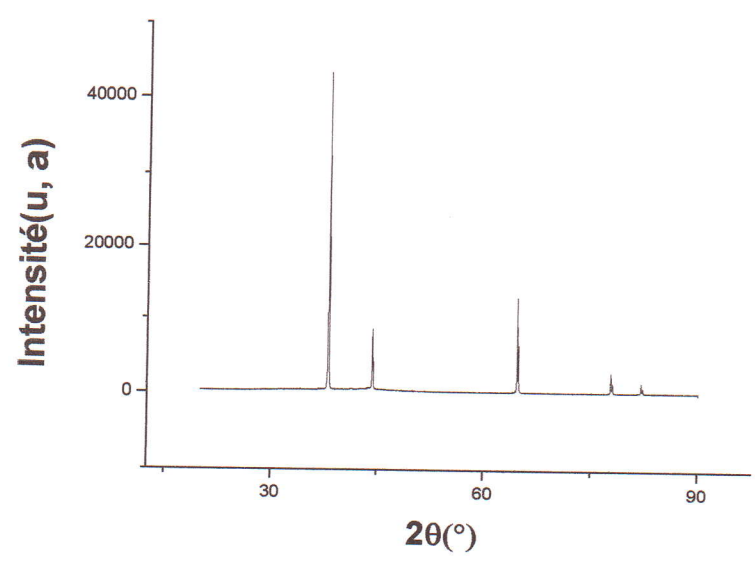


Figure III.10 : Traitement thermique pour l'échantillon homogénéisé.

# Conclusion

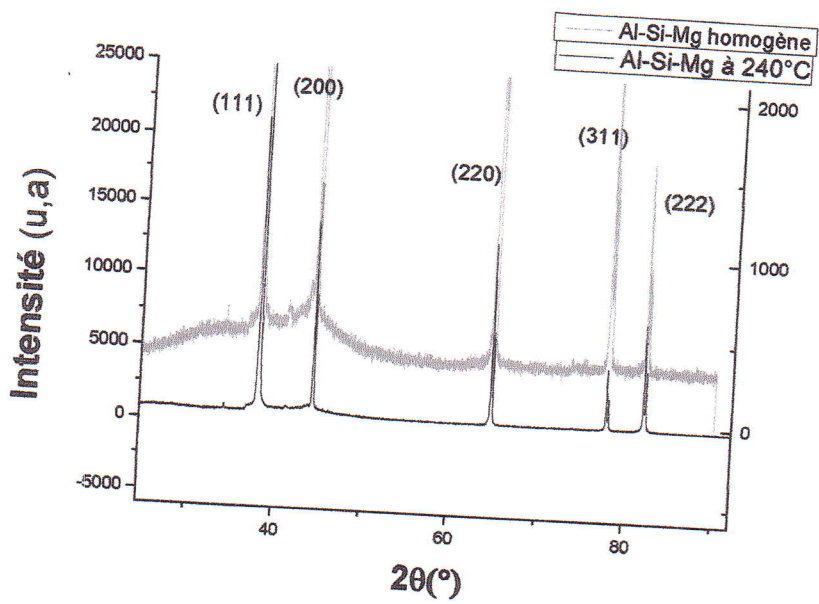


Figure III.11 : Les diffractogrammes des deux échantillons analysés par les rayons X.



## Conclusion :

L'étude des matériaux et ces alliages nous conduit à utilisée des techniques d'analyses pour connaitre la cinétique de la précipitation des alliages. On a choisis l'analyse dilatométrique et l'analyse par DSC pour comprendre le mécanisme de la transformation de phase et la précipitation à l'aide des méthodes isoconversionnelles et avec le calcul des paramètres cinétiques comme l'énergie d'activation. On a utilisé aussi la diffraction de rayon X pour déterminer les paramètres de maille de la matrice.

Pour l'analyse dilatométrique et l'analyse par DSC, on a trouvé qu'il ya une formation de la phase  $\beta''$  comme suit :



On a trouvé un comportement inverse pour le calcul de l'énergie d'activation des deux méthodes : Augmentation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée à partir d'un dilatomètre et diminution de l'énergie d'activation à partir d'un DSC ce qui nécessite l'utilisation d'une autre méthode qui est la diffraction de rayon X.

L'analyse par la diffraction de rayon X résulte qu'il n'y a pas une transformation de phase : La phase  $\beta''$  n'existe pas car la quantité transformée n'est pas suffisante.

Si la matrice va perdre ses éléments, elle va tendre vers l'aluminium pur (le grand pic) mais ce n'est pas le cas parce que le calcul des paramètres de maille indique que les éléments de la matrice sont sous la forme :  $(Mg)_5(Si)_6$ .

On résulte qu'il ya une insertion ou substitution des atomes (Mg) et (Si) dans le réseau et on peut dire que la phase  $\beta''$  va se former par la diffusion.

## Références bibliographiques :

- [1] W. Kurz, J.P.Mercier et G. Zambelli, Introduction à la science des matériaux, presses polytechnique et universitaire romandes (1995)
- [2] Mémoire de Magister. Université Mentouri-Constantine. M. Boufenghour(2001).
- [3] C.Chaussin, G.Hilly. Métallurgie, Tome 1, Alliages métalliques (1978).
- [4] L'influence de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes des alliages (Al-12% mass. Mg et Al-4,5 % mass. Cu ). 'Bensouyad Hanene'.
- [5] Journal homepage : [www.elsevier.com/locate/tca](http://www.elsevier.com/locate/tca): thermochimica Acta 520(2011) 1-19.
- [6] Ozawa T.A. New method of Analyzing thermogravimetric Data. Bull chem Soc Jpn ,1965 ;38 :1881-15.
- [7] Flyun JH, wall LA. General treatment of the thermogravimetric of polymers JResNatI Bur stand 1966 ;7DA :487-523.
- [8] Kissinger HE. Reaction Kinetic in Differential thermal analysis. Anal Chem. 1957,29 :1702-6.
- [9] Akahira T, Sunose T. T. TANS. Joint convention of fow electrical institutes, pape. No. 246, 1969 Research report. Chiba institute of technology Sa. Technol. 1971. 16 :22-31
- [10] Vyazovkin S. Modification of integral isoconversional méthode to account for variation in the activation energy J. Comput. chem. 2001 ;22 :178-83.
- [11] Doyle CD. Estimating isothermal life from thergravimetric Data. J. Appl polym Sci 1962,6.639-42.
- [12] Thèse de M. Daoudi : Etude des propriétés microstructurales d'un alliage de Al-Si-Mg : Influence des traitements thermiques (2012).
- [13] Thèse : étude de la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si contenant différents teneurs des éléments d'additions. 'Fares Serradj'
- [14] [www.google.fr](http://www.google.fr)
- [15] Mémoire de magister en physique. Influence de chauffage sur les transformations anisothermes dans les alliages Cu 15% mass. In, Cu 7% mass Ag et Ag - 8% mass. Cu. Ayadi Aicha 2006.
- [16] Laboratoire (LM2S) ANNABA.
- [17] Mémoire du projet de fin d'étude (3 AL) : Technique de caractérisation des transformations de phase de l'état solide. Abedli Zineb. (2013).
- [18] [www.techniques de l'ingénieur.fr](http://www.techniques de l'ingénieur.fr)
- [19] Physique des solides. Neil W. Ashckroft et N David Mermin ; traduction par Franck Biet et Hamid Kachkach. (Copie électronique).

- [20] Mémoire de projet de fin d'étude (2 ème A M) : L'effet du (Si) sur la cinétique des précipitations des alliages Al-Mg-Si. Arbaoui Imène (2013).
- [21] Mémoire de projet de fin d'étude (2 ème A M) : Cinétique de la précipitation dans les alliages d'Aluminium (Al-Si-Mg). Chihaoui Yamina (2012).
- [22] Atomes et liaisons chimiques à l'usage des tronc communs (OPU). Zekkal Zohir (1990).
- [23] Physique des semiconducteurs .Tome 1 : Introduction à la structure cristalline et énergétique des semis conducteur des semiconducteurs (1992).
- [24] Thèse de Stéphane Perrin : Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares (2006).
- [25] Introduction à la cinétique de hétérogène :Delmon ; Paris(1969).
- [26] Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques :M.Soustelle ;Masson.Paris (1990).
- [27] cinétique de cristallisation et applications frigorifiques :Victorin Chegnimonham, Christophe Josset, Hassan Peerhossani.( Laboratoire de thermocinétique – CNRS UMR6607, Ecole polytechnique de l'université de Nante, Bp 50609,44306 Nante, France.



