

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 mai 1945 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
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Alloui Fares

**Caractérisation de la cinétique de précipitation dans un
alliage d'Aluminium par la méthode de la résistivité**

Sous la Direction de :

Dr : DAOUDI Mourad

Septembre 2020

Remerciement

”Al hamdoulillah”, je remercie Dieu de m’ avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail.

Je remercie les membres du laboratoire **LM2S de l’université de l’université Badji Mokhtar-Annaba** pour m’ avoir accueilli dans leur laboratoire, et m’ avoir fourni les outils nécessaires à la réussite de ma recherche.

Je remercie Mr.Abadlia, grâce à lui les mesures de résistivité ont été possible, ainsi que l’ aide et l’ apprentissage qu’ il m’ a apporté pour cette partie de mon travail.

Je tiens à remercier vivement les membres du jury, pour avoir accepté de participer à l’ évaluation de mon mémoire.

J’ exprime également ma gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaborés à ma formation depuis mon premier cycle d’ étude jusqu’ à la fin de mon cycle universitaire.

J’ adresse mes remerciements les plus chaleureux à tous ceux qui m’ ont aidé, soutenu, et encouragé pour la réalisation de ce modeste travail.

Dédicace

A

Ma daronne

Ma femme

Mes chers parents

Mes frères et ma sœur

La prunelle de mes yeux :

Aya

Table des matières

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre I :Rappel théorique et préliminaires	4
I.1 Histoire de l'aluminium :	5
I.2 Aluminium	5
I.3 Influence des éléments d'addition :	5
I.4 Les séries d'alliages d'aluminium :	8
I.4.1 Alliages de la série 6XXX :	8
I.4.2 Système ternaire Al-Si-Mg :	9
I.5 Traitements thermiques des alliages d'aluminium :	10
I.6 Traitements d'homogénéisation :	11
I.7 Cinétique de précipitation de l'alliage Al-Si-Mg	12
I.8 La précipitation :	13
I.9 La transformation de phase :	13
I.9.1 Transformations par diffusion :	13
I.9.2 Transformations sans diffusion :	14
I.10 Mécanisme de précipitation :	14
I.10.1 La germination :	14
I.10.2 La croissance :	15
I.10.3 La coalescence :	15
I.11 Les types de précipitation :	15
I.11.1 La précipitation continue :	16

I.11.2 La précipitation discontinue :	16
I.12 Types de précipités :	17
I.12.1 Précipités cohérents :	17
I.12.2 Précipités semi cohérents :	17
I.12.3 Précipités incohérents :	17
Chapitre II :Matériau et méthodes expérimentales.....	18
II.1 Matériau étudié :	19
II.1.1 Composition chimique.....	19
II.1.2 Préparation des échantillons	19
II.2 Traitement thermique utilisé :	21
II.2.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	21
II.2.2 La dilatométrie :	24
II.3 La résistivité	26
II.3.1 Loi de Mathiessen :	27
II.3.2 Technique des sondes à quatre pointes.....	31
II.3.3 La résistivité des matériaux volumique :	32
II.4 Différence entre la DSC et la Dilatométrie et la résistivité :	33
Chapitre III :Résultats et Discussion	35
III.1 Introduction :	36
III.2 L'étude de la microstructure par le MEB :	36
III.3 Etude calorimétrique par DSC :	38
III.4 La dilatométrie :	39
III.5 La résistivité :	42
III.6 Comparaison dilatométrie – résistivité :	44
III.7 Comparaison DSC – résistivité :	44
Conclusion générale.....	46

table des matières

Références bibliographiques :.....	47
Résumé :	51
Abstract	52
ملخص.....	53

Liste des figures

Figure I.1 : diagramme de phase binaire Al-Si.....	7
Figure I.2 : Partie du diagramme d'équilibre Aluminium-Mg ₂ Si, coupe pseudo binaire	8
Figure I.3 : Partie du diagramme d'équilibre Aluminium-Mg ₂ Si, coupe pseudo binaire.....	9
Figure I.4 : Diagrammes de phases des systèmes binaires Al-Mg calculés à l'aide de la banque COST-507 [30] et du logiciel thermocalc.....	10
Figure I.5 : schéma illustrant un traitement d'homogénéisation	11
Figure I.6 la séquence de précipitation de l'alliage AlMgSi	12
Figure I.7 : Illustration schématique des deux types de réactions de précipitation.....	16
Figure I.8 : Représentation schématique de trois types de précipitation :	17
Figure II.1 : Micro-tronçonneuse MICRACUT 151.....	20
Figure II.2 : Echantillons sous formes parallélépipédiques	20
Figure II.3: Four tubulaire type Nabertherm.....	21
Figure II.4: schéma de principe de fonctionnement de la DSC [4]	23
Figure II.5 : DSC utilisée de type LABSYS Evo de marque Setaram.....	23
Figure II.6: Schéma de principe d'un dilatomètre [6]	24
Figure II.7 la résistivité électrique de l'aluminium pure et de l'alliage d'aluminium en fonction de la température [18]	27
Figure II.8 : méthode des quatre fils	30
Figure II.9: Méthode de la mesure de la résistivité par des sondes Colinéaire de quatre Pointe.....	31
Figure II.10 : Schéma montrant les domaines d'existence de la matrice et d'une phase formée lors d'un chauffage.....	33
Figure III.1 : microstructure MEB de l'échantillon extrudé a l'état de réception agrandissement x333	36
Figure III.2 : microstructure MEB de l'échantillon extrudé a l'état de réception agrandissement x1000	37

Figure III.3 :: microstructure MEB de l'échantillon extrudé a l'état de réception agrandissement x5000	38
Figure III.4:: courbe DSC à 10°C	39
Figure III.5: courbe de Dilatation $\Delta L/L_0=f(T)$ d'un échantillon chauffé par une vitesse de 10°C/min.....	40
Figure III.6: Courbes de dilatation $\Delta L/L_0=f(T)$ du cycle complet et la dérivée dusegment de chauffage ($V=10^\circ\text{C}/\text{mn}$).....	41
Figure III.7: Les courbes de DSC et de la dérivée du segment de la dilatométrie pour la vitesse 10°C/mn	42
Figure III.8: courbe de résistivité de l'alliage AlMgSi.....	43
Figure III.9: superposition des courbes de résistivité et dérivée de segment de la dilatométrie obtenue pour une même vitesse de chauffage 10°C/mn.	44
Figure III.10: superposition des courbes de résistivité et de DSC (avec ligne de base) obtenue pour une même vitesse de chauffage 10°C/mn.	45

Liste des tableaux

Tableau I-1 : propriétés structurales de l'Aluminium [21]	5
Tableau I-2 les structures de la phase beta"	12
Tableau I-3 structures proposées pour la phase beta'.....	12
Tableau II-1 : Composition chimique de l'alliage utilisé	19
Tableau II-2: Quelques valeurs de α	28

Introduction générale

L'utilisation des matériaux dépend de leur disponibilité, de leur coût de fabrication, de leur facilité de mise en forme et de leur compatibilité avec l'environnement d'utilisation (propriétés mécanique, physique et chimique). Tout progrès technologique important est souvent lié au développement de matériaux dotés de propriétés améliorées ou de nouveaux matériaux.

Les alliages à base d'aluminium ont été l'objet de plusieurs travaux de recherches scientifiques. L'aluminium ainsi que ses alliages font une grande partie de notre vie quotidienne. Ils jouent un rôle très important dans l'industrie et occupent la deuxième place dans la construction de différentes pièces après le fer. En effet, l'aluminium et ses alliages se trouvent dans une grande variété d'applications grâce à leurs bon compromis densité/propriétés mécaniques. En plus de la faible densité, les alliages d'aluminium ont une bonne résistance à la corrosion, à la déformation et à la flexion. Actuellement, les alliages Al-Mg-Si (série 6xxx) ont un large champ d'applications industrielles. Ils sont utilisés essentiellement dans l'industrie aéronautique, automobile et navale. Ces alliages se prêtent facilement aux traitements thermiques. Cette qualité est due à leur bonne trempabilité, et à leurs basses températures de vieillissement (allant de la température ambiante à 200°C). Les propriétés mécaniques des alliages Al-Mg-Si peuvent être améliorées par l'ajout d'éléments d'addition ou par l'utilisation des traitements thermiques appropriés tels que la mise en solution, la trempe et le vieillissement. Il est bien établi que les propriétés mécaniques des matériaux destinés à l'industrie sont étroitement liées à leurs microstructures. En effet, ces propriétés sont conditionnées par la taille et la distribution des précipités ainsi que la taille des grains [1].

La compréhension des divers mécanismes des transformations des phases qui gèrent la formation de plusieurs types de précipités constitue un but primordial pour les industriels et les chercheurs en science des matériaux. Ainsi, les méthodes d'élaboration et les traitements thermomécaniques appliqués sont parmi les plus circonspectes dans la pratique du métallurgiste. La précipitation qui se produit lors des traitements thermiques d'homogénéisation et de vieillissement est la transformation de phase à l'état solide la plus intéressante. En effet, la précipitation des particules modifie les caractéristiques mécaniques des matériaux de façon significative [1].

Dans ce travail de recherche nous nous intéressons aux alliages Al-Mg-Si (série 6000), qui possèdent des propriétés mécaniques intéressantes. La précipitation de nouvelles phases à partir de la solution solide sursaturée est la base du durcissement structural de ces alliages. Il est connu que le durcissement des alliages d'aluminium par précipitation dépend de la connaissance de la séquence de précipitation et de son influence sur leurs propriétés mécaniques [2].

Les objectifs essentiels de ce travail sont l'étude de la séquence de précipitation de notre alliage en utilisant la méthode de la résistivité électrique.

Pour réaliser ce travail, plusieurs techniques expérimentales ont été nécessaires pour mener à bien cette étude. Ces techniques sont : la DSC, la dilatométrie, la microscopie électronique à balayage, et essentiellement la méthode de la résistivité qui était notre domaine de recherche. Les premières méthodes ont été largement utilisées pour la détermination de la cinétique de précipitation. Surtout la DSC alors que la dilatométrie commence à se confirmer pour ce genre d'études. La dilatométrie possède un avantage avéré par rapport à la DSC ; cette dernière est tributaire de la ligne de base alors que la dilatométrie est complètement libérée de cet obstacle. La méthode de résistivité semble aussi prometteuse dans ce sens, de là découle notre intérêt à montrer son potentiel.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire LM2S (Laboratoire du Magnétisme et de la Spectroscopie du Solide) de l'université de Badji Mokhtar – Annaba sous la direction de Mr Daoudi.

Chapitre I

Rappel théorique et préliminaires

I.1 Histoire de l'aluminium :

L'aluminium a connu un développement spectaculaire depuis sa découverte en 1854 par le chimiste français Sainte-Claire Deville qui a présenté un petit lingot réalisé par voie chimique à l'Académie des Sciences. Mais le véritable début du développement industriel de l'aluminium et ses alliages s'est produit en 1886 avec l'invention du procédé d'électrolyse de l'aluminium par Paul Héroult en France et Charles Martin Hall aux Etats-Unis. Parmi les métaux non ferreux, la production de l'aluminium aujourd'hui est la plus importante.

I.2 Aluminium

L'aluminium est le troisième élément le plus abondant juste après le silicium et l'oxygène. C'est le métal le plus utilisé après le fer.

L'aluminium est un élément du troisième groupe de classification de Mendeleïev, dont le nombre atomique est 13, Il est un métal blanc argenté très malléable [1-3] avec les propriétés suivantes :

Tableau I-1 : propriétés structurales de l'Aluminium [1]

Masse atomique [u.m.a]	Température de fusion [c°]	Paramètre de maille [nm]	Masse volumique [g/cm ³]	Coefficient de Dilatation [K ⁻¹]	Module de Young [MPa]
26.28	660	0.404	2.7	23.10 ⁻¹	69 000

L'aluminium pur possède des propriétés mécaniques très réduites et insuffisantes pour son utilisation dans un bon nombre d'applications structurales, il est léger, ductile et il résiste à la corrosion. Il présente aussi une très bonne conductivité thermique et électrique.

I.3 Influence des éléments d'addition :

La résistance mécanique de l'aluminium pur est relativement faible, il est inutile de l'utiliser pour certaines applications, tel qu'il l'est. Ses propriétés physico-chimiques peuvent être notablement améliorées par l'addition d'autres éléments chimiques, formant ainsi des alliages. Ceux-ci peuvent être classés en deux catégories :

1 La capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre.

- Les alliages sans durcissement structural qu'on nomme aussi alliages non trempants.
- Les alliages à durcissement structural qu'on nomme alliages trempants.

Cette différence entre alliages est due à l'élément d'addition principal, quelle que soit sa teneur. Il n'y a rarement qu'un seul élément ajouté (élément principal). Des additions d'autres éléments secondaires vont aussi influencer sur les caractéristiques de l'alliage. Il y a enfin des éléments présents dans l'alliage sans qu'ils aient été ajoutés volontairement ; ce sont les impuretés dont les plus importantes sont le fer et le silicium, et dont il faut contrôler précisément la teneur pour certaines utilisations car leur influence peut être défavorable [1].

Tous les éléments jouent, par leur nature et leur teneur, sur plusieurs propriétés de l'alliage comme : Les caractéristiques mécaniques, la masse volumique, les conductivités électrique et thermique, la résistance à la corrosion, l'aptitude au soudage, l'usinabilité, l'aptitude à la déformation, l'aptitude à l'anodisation [1],

Les nouveaux alliages ainsi formés sont soit plus résistants, plus ductiles, plus durs, etc. selon le choix. Toutefois, pour obtenir précisément ce que l'on veut, il faut savoir quel élément fait quel effet, Prenons l'exemple des éléments d'additions Mg et Si et leurs combinaisons dans une matrice d'Aluminium :

○ **Silicium :**

L'effet le plus remarquable du silicium dans les alliages d'aluminium, c'est l'amélioration des caractéristiques de mise en forme (moulage). L'addition du silicium à l'aluminium pur augmente de beaucoup la fluidité, la résistance au craquage à chaud et les caractéristiques de l'écoulement du métal liquide. La composition la plus utilisée dans les alliages d'aluminium de fonderie est d'ailleurs celle de la famille Al-Si. Les alliages commerciaux hypoeutectiques et hypereutectiques ont une proportion de silicium qui peut varier jusqu'à environ 25 % en poids (figure I-1).

○ **Magnésium :**

Le magnésium est la base du développement de la résistance et de la dureté lors des traitements thermiques des alliages Al-Si. Il est en général utilisé dans les alliages Al-Si plus complexes qui contiennent du cuivre, du nickel et d'autres éléments dont le but est également de durcir l'alliage. Généralement le Si et le Mg se combinent entre eux pour former une phase stable et durcissante très recherchée; la phase Mg₂Si. Cette phase montre une solubilité limite

Chapitre I : Rappel théorique et préliminaires

de 0,70 % de magnésium dans le Silicium [4]. Au-delà de cette limite, il n'y a pas d'avantage de durcissement et il peut même survenir un adoucissement de l'alliage. D'un côté plus négatif, le magnésium contribue à accélérer l'oxydation de l'aluminium liquide et les précipités aux frontières des grains rendent l'alliage susceptible à la fissuration intergranulaire (figure I.2). Le magnésium a pour effet d'augmenter la microdureté dans les alliages d'aluminium, une augmentation qui peut atteindre 15% dans l'échelle de la mesure Knoop [5]. En utilisant la formule de Chicot et al.[6] qui est : $KH = 1,1053VH - 0.0134VH^2$.

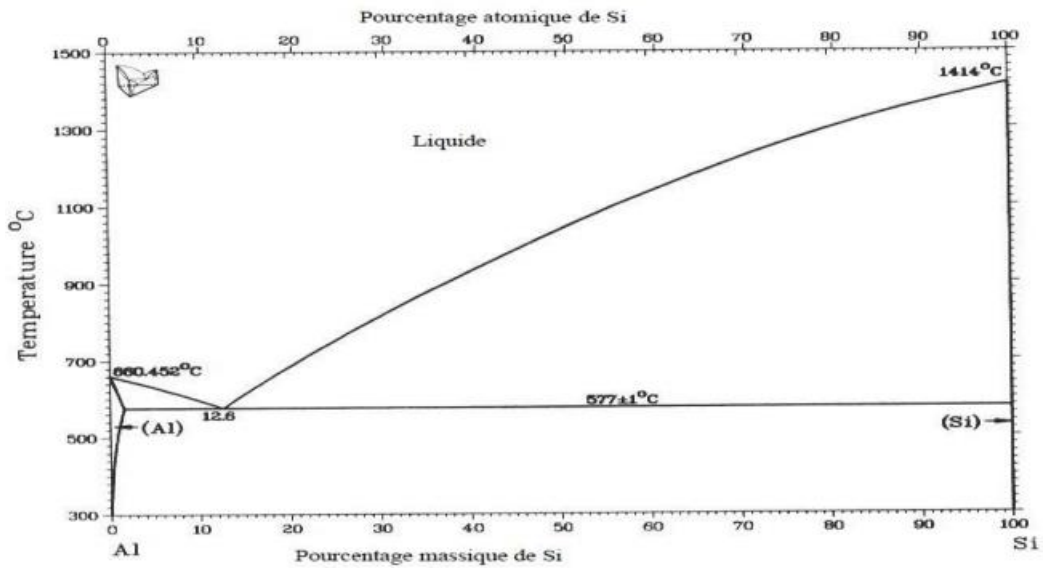


Figure I.1 : Diagramme de phase binaire Al-Si [4]

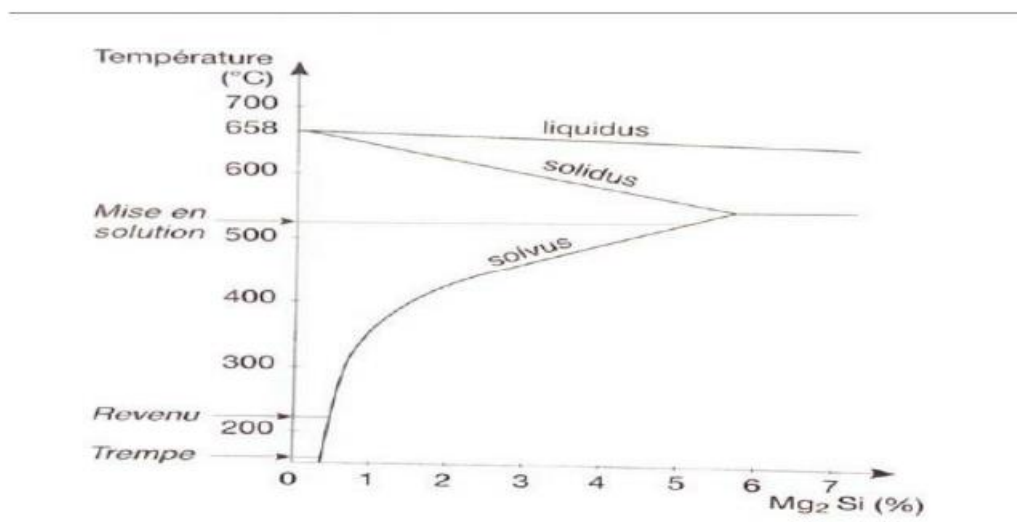


Figure I.2 : Partie du diagramme d'équilibre Aluminium- Mg_2Si , coupe pseudo binaire [4]

I.4 Les séries d'alliages d'aluminium :

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer une gamme étendue de nuances, bien adaptée aux utilisations envisagées. Tellement nombreux, les alliages d'aluminium sont regroupés conformément à une nomenclature rigoureuse et complexe. Ainsi le métal pur non allié constitue la série 1000 et les autres séries dépendent de la nature de l'élément d'alliage principal (2000 pour le Cu, 3000 pour le Mn, 4000 pour le Si, 5000 pour le Mg, 6000 pour le Mg et le Si, 7000 pour le Zn). D'une famille à une autre les propriétés caractéristiques sont très variables.

On a les groupes suivants : groupe (1XXX) l'aluminium pur, le groupe d'Al-Mn (3XXX), le groupe d'Al-Si (4XXX) et le groupe d'Al-Mg (5XXX). Ces alliages sont la plupart du temps employés pour les produits plats comme feuille mince, lame et clinquants. Les alliages à durcissement structural (séries (2XXX) l'Al-Cu-(Mg), (6XXX) Al-(Cu)- Mg-Si et (7XXX) Al-(Cu)-Mg-Zn) peuvent réaliser une plus haute résistance par traitement thermique et donc ils contiennent un ou plusieurs éléments choisis pour obtenir cette plus haute résistance par précipitation pendant le vieillissement artificiel .

I.4.1 Alliages de la série 6XXX :

La série 6XXX contient des additions de magnésium et de silicium et parfois un peu de cuivre, de chrome ou de manganèse. Les alliages sont faits pour obtenir les plus grands niveaux de résistance mécanique par la précipitation de la phase Mg_2Si . Les alliages Al-Mg-

Si sont performants aux basses températures mais leurs propriétés mécaniques et électriques peuvent diminuer plus ou moins rapidement lorsque la température atteint des valeurs de l'ordre de 150 à 200°C du fait de l'évolution de la microstructure [7].

I.4.2 Système ternaire Al-Si-Mg :

Le système ternaire Aluminium-Silicium-Magnésium est à la base de plusieurs alliages sensibles aux traitements thermiques. Le diagramme de phase obtenu à l'équilibre peut être relativement simplifié si on le considère comme étant binaire c'est à dire : aluminium et Mg_2Si pour une proportion de magnésium - silicium qui voisine 1,73 pour 1 (toujours en pourcentage poids). La température de cet eutectique appelé pseudobinaire est de 595 °C. La composition du liquide eutectique est de 8,15 % poids Mg et de 4,75 % poids Si en équilibre, avec une solution solide d'aluminium contenant 1,13 % poids Mg et 0,67 % poids Si (pour un total d'environ 1,85 % poids Mg_2Si). La figure I.3 représente le système binaire aluminium et Mg_2Si .

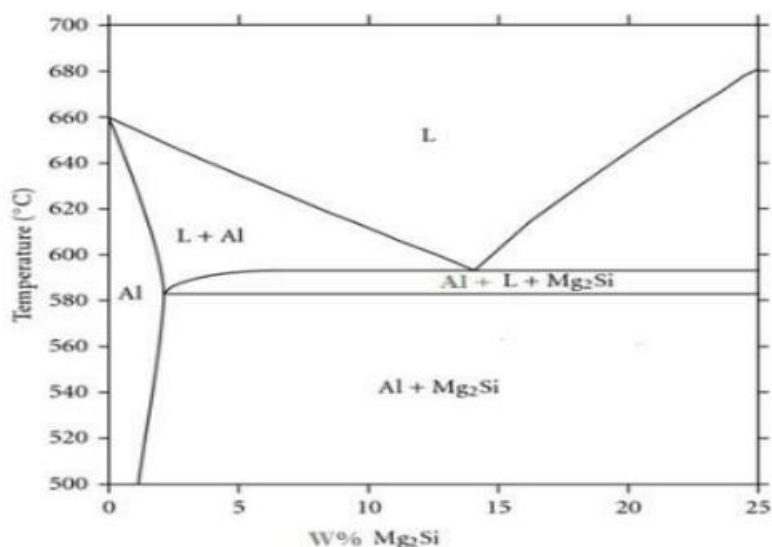


Figure I.3 : Partie du diagramme d'équilibre Aluminium-Mg₂Si, coupe pseudo binaire

La division du système selon cette ligne permet de constater que l'extrémité riche en aluminium du diagramme de phase peut être considérée comme deux systèmes eutectiques tertiaires : Al-Mg₂Al₃-Mg₂Si à une température de 450°C et Al-Si-Mg₂Si à 555 °C (figure I.4). La solubilité à l'état solide de la phase Mg₂Si dans l'aluminium diminue avec l'excès de silicium et encore plus avec l'excès de magnésium.

Les réactions de précipitation que l'on retrouve dans ce système se traduisent comme suit dans des conditions de solidification normales :

Solution solide sursaturée \Rightarrow bâtonnets semi cohérents β'' parallèles à $\langle 001 \rangle_{Al}$ \Rightarrow aiguilles semi-cohérentes β' parallèles à $\langle 001 \rangle_{Al}$ \Rightarrow plaquettes semi-cohérentes β parallèles à $\langle 001 \rangle_{Al}$ \Rightarrow β Mg₂Si non cohérent.

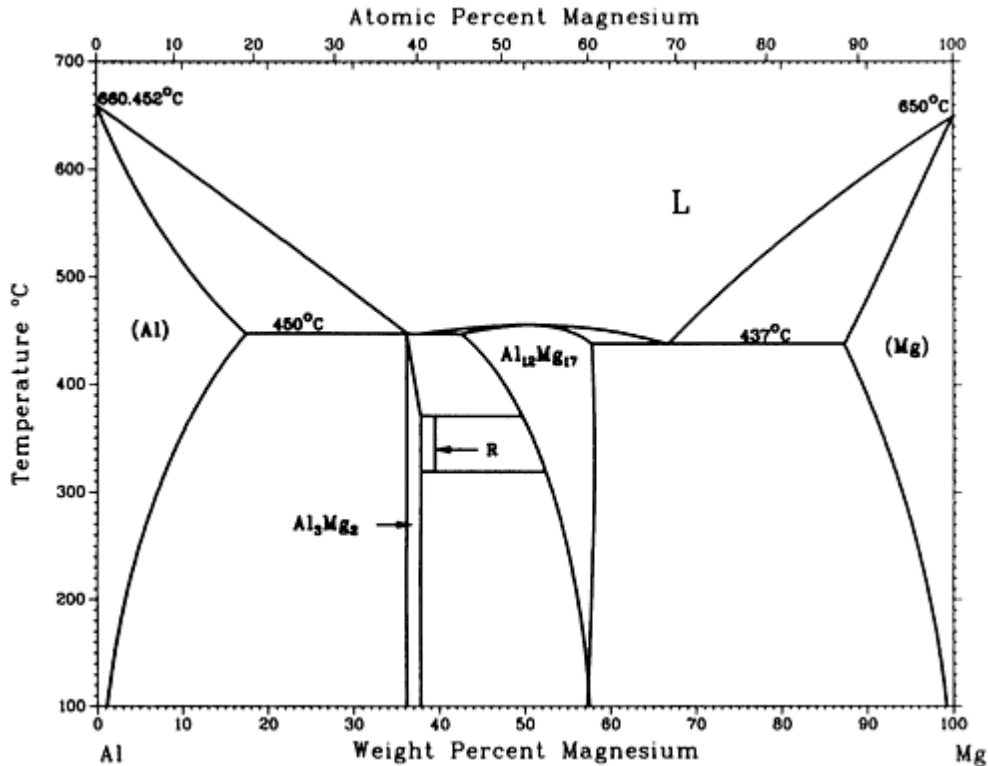


Figure I.4 : Diagrammes de phases des systèmes binaires Al-Mg [8]

I.5 Traitements thermiques des alliages d'aluminium :

Les traitements thermiques appliqués aux alliages d'aluminium se proposent de modifier les propriétés du matériau afin de l'adapter à une utilisation précise. Généralement, les traitements thermiques entraînent la variation des différentes caractéristiques telles que : la

conductivité électrique, la résistance mécanique, l'aptitude au filage² et à l'emboutissage³, la résistance à la corrosion, la résistance au fluage⁴... etc.

I.6 Traitements d'homogénéisation :

Généralement les traitements thermiques appliqués aux alliages d'aluminium sont : Les traitements d'adoucissement, les traitements thermiques de durcissement structural et les traitements d'homogénéisation. Dans notre travail on va utiliser ce dernier.

Les traitements d'homogénéisation consistent à maintenir pendant des temps de maintien à une température assez élevée les produits à l'état brut ou après déformation, pour en faciliter leurs transformations ultérieures. Ceci permettra de mieux distribuer les différents composants de l'alliages et obtenir donc une bonne homogénéité [9]. Les traitements d'homogénéisation sont fonction de la durée et la température des traitements thermiques qui dépendent généralement de la massivité de pièces, de la composition des alliages et de l'importance des ségrégations. Les domaines des températures d'homogénéisation s'étendent le plus souvent de 450°C à 500°C pour l'aluminium et de 450°C à 590°C pour les alliages d'aluminium (figure I.5).

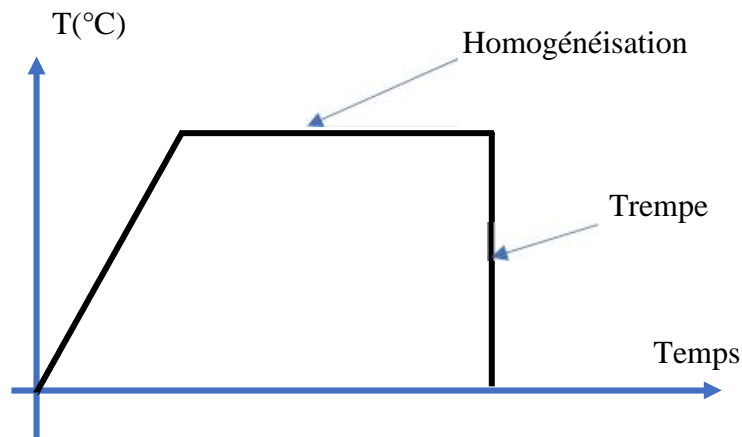


Figure I.5 : Schéma illustrant un traitement d'homogénéisation

2 Une méthode de mise en forme des métaux par compression

3 Technique de fabrication permettant d'obtenir, à partir d'une feuille de tôle plane et mince, un objet dont la forme n'est pas développable.

4 Phénomène physique qui provoque la déformation irréversible différée d'un matériau soumis à une contrainte constante

I.7 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 :

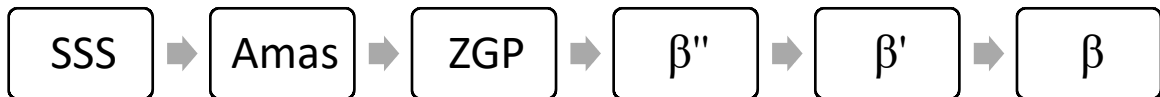


Figure I.6 la séquence de précipitation de l'alliage AlMgSi

SSS : solution solide sursaturée de la matrice α -aluminium

GP : zones Guinier-Preston : est un phénomène métallurgique à petite échelle, impliquant des précipitations à un stade précoce.

β'' : phase métastable cohérente précipite sous forme d'aiguilles allongés le long des directions $\{100\}_{Al}$ ayant des structures monocliniques.

Les structures proposées pour la phase β'' sont résumées dans le tableau I-2.

Tableau I-2 les structures de la phase beta''

Structure	Groupe spatial	a [nm]	b [nm]	c [nm]	L'angle [°]	Référence
Monoclinique	P2/m	0,770	0,67	0,20	β : 75	[10]
Monoclinique	P2/m	1,534	0,40	0,68	β : 106	[10]
Monoclinique	Monocliniq	0,30	0,33	0,40	β :71	[11]
Hexagonale	P63	0,715		0,405	γ : 120	[12]

β' : Précipités sous forme de bâtonnets allongés le long de la direction $\{100\}_{Al}$ de diamètre compris entre 5 et 15 nm, ayant une structure cristalline hexagonale de paramètres cristallographiques résumés sur le tableau I-3 [12]:

Tableau I-3 structures proposées pour la phase beta'

Structure	Groupe spatial	a [nm]	b [nm]	c [nm]	L'angle [°]	Référence
Hexagonale	P63	0,705	0,705	0,405	γ : 120	[13]
Hexagonale	P63	0,715	0,715	0,405	γ : 120	[12]

β : Phase d'équilibre β (Mg_2Si) sous forme de petites plaquettes sur les plans $\{100\}$ de la matrice α -aluminium et ayant une structure cubique à faces centrés CFC avec un paramètre de maille $a = 0,636nm$ [13].

I.8 La précipitation :

La précipitation est un processus qui correspond à une transformation à l'état solide caractérisé par une germination et une croissance d'une ou de plusieurs phases.

Elle consiste en général en une décomposition de la solution solide sursaturée en la matrice mère en deux nouvelles phases : la matrice appauvrie et la phase précipitée [9].

I.9 La transformation de phase :

La transformation de phase est un changement des propriétés du système étudié, provoquée par la variation d'un paramètre extérieur (température, pression, magnétisation...) ou par l'application d'une contrainte. Elle nécessite une surfusion⁵ pour former des germes stables, la présence des surfaces internes et imperfection facilite beaucoup la germination. La transformation de phase en états solides peut se diviser en deux groupes :

I.9.1 Transformations par diffusion :

Ce sont des transformations qui permettent à une nouvelle phase de se former par la rupture des liaisons atomiques de la phase mère et c'est le réarrangement d'atomes de différentes natures contenues dans la matrice pour former une phase distincte par rapport à cette dernière. Dans ce type de transformation. Le déplacement obéit à des lois très précises guidées par une énergie de diffusion. Le temps de diffusion est assujéti à une température et une énergie.

⁵ Est l'état d'une matière qui demeure en phase liquide alors que sa température est plus basse que son point de solidification.

I.9.2 Transformations sans diffusion :

Caractérisée par un déplacement collectif et coopératif des atomes, inférieur à la distance interatomique (de l'ordre du dixième de la distance interatomique). Chaque atome se déplace vers une nouvelle position grâce au déplacement des atomes voisins. L'absence de phénomène de diffusion permet à la transformation d'être quasi-instantanée et généralement indépendante de la vitesse de refroidissement de l'alliage.

I.10 Mécanisme de précipitation :

I.10.1 La germination :

La germination est l'étape initiale de la précipitation, suppose la formation, à partir de la matrice, de germes⁶ stables, riches en soluté et dotés d'une interface définie avec la matrice. La germination semble se faire au hasard et être due aux fluctuations naturelles de concentration de la phase mère. On distingue deux types de germination :

○ La germination homogène :

Peut théoriquement exister que dans un cristal parfait⁷. Les germes peuvent résulter de fluctuations statistiques de composition de taille suffisante (de l'ordre du nanomètre) au sein de la solution solide avec une cinétique de formation très rapide en présence de lacunes en sursaturation. La variation d'énergie libre associée à la formation d'un germe s'écrit sous la forme suivante :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_d \dots\dots\dots (I.1)$$

Où :

ΔG_v : la variation d'enthalpie libre volumique.

ΔG_s : la variation d'enthalpie libre superficielle.

ΔG_p : la variation d'enthalpie plastique.

6 Des fluctuations atomiques ou moléculaires qui se produisent dans la phase en transformation [2].

7 Est un modèle utilisé pour représenter la structure de la matière cristalline idéale. Ce modèle considère qu'un cristal est un empilement ordonné et infini d'atomes, d'ions ou de molécules.

Le terme ΔG_p est négligeable en première approximation vu sa faible contribution au premier stade de la germination (germe de très petite dimension). Les deux autres termes de variations d'enthalpie libres sont étroitement liés aux dimensions du germe.

○ La germination hétérogène :

La germination démarre presque toujours sur des hétérogénéités de la phase mère qui abaissent l'enthalpie libre de formation des germes en réduisant, soit l'énergie superficielle, soit l'énergie de déformation, soit les deux. Ces imperfections peuvent être les joints de grains, les surfaces de polygonisation, les dislocations isolées, les défauts d'empilement et les défauts ponctuels.

I.10.2 La croissance :

Après la formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction d'atomes ou de molécules au niveau de l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produit un flux d'atomes ou de molécules de la phase mère vers la phase en développement. La différence entre le réseau cristallin de la matrice et celui du précipité provoque un changement de volume qui a pour conséquence une déformation élastique dans l'une ou l'autre des deux phases. En plus elle fait apparaître une surface entre le précipité et la matrice, de telle sorte, que la différence entre les énergies de liaison atomique dans les deux milieux à cet endroit est appelée énergie d'interface. Ces deux termes énergétiques (énergie de déformation et énergie d'interface) jouent un rôle important sur les différents types d'interfaces existants entre la phase mère et le précipité [1, 9].

I.10.3 La coalescence :

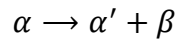
La coalescence est le regroupement des germes stables. Pendant cette dernière, les grandes particules croissent aux dépens des plus petites particules car le système tend à réduire son énergie libre globale en diminuant la surface totale des interfaces [1, 9]. La coalescence des précipités prend place quand la concentration des atomes du soluté est plus importante aux voisinages des particules fines par rapport à celle du volume adhérent aux grandes particules. Cette différence de concentration fait que les atomes de soluté diffusent depuis la surface de séparation des particules.

I.11 Les types de précipitation :

On distingue en général deux grands types de précipitation :

I.11.1 La précipitation continue :

La précipitation continue est une transformation pendant laquelle la concentration en soluté de la phase mère diminue de façon continue jusqu'à sa valeur d'équilibre. Cette précipitation conduit donc, au moins dans un premier temps, à l'obtention d'un certain nombre de précipités isolés qui grossissent par le drainage des atomes de soluté (Fig. I.7.a).



I.11.2 La précipitation discontinue :

La précipitation est dite discontinue (Fig. I.7.b) lorsqu'au cours de la transformation il y a l'apparition de deux régions : La première où la transformation est complète et la deuxième où la solution solide est encore sursaturée. Il faut noter que α et α' ont des concentrations différentes.

La transformation s'amorce en général sur les joints de grains en développant des cellules (d'où l'appellation précipitation cellulaire). Lors de cette précipitation le paramètre de la maille varie d'une manière discontinue avec deux valeurs distinctes. Dans le cas de la précipitation hétérogène, le produit de la réaction ne se forme qu'en certains sites ; parfois on confond la précipitation hétérogène et la précipitation discontinue qui n'en est en fait qu'un cas particulier.

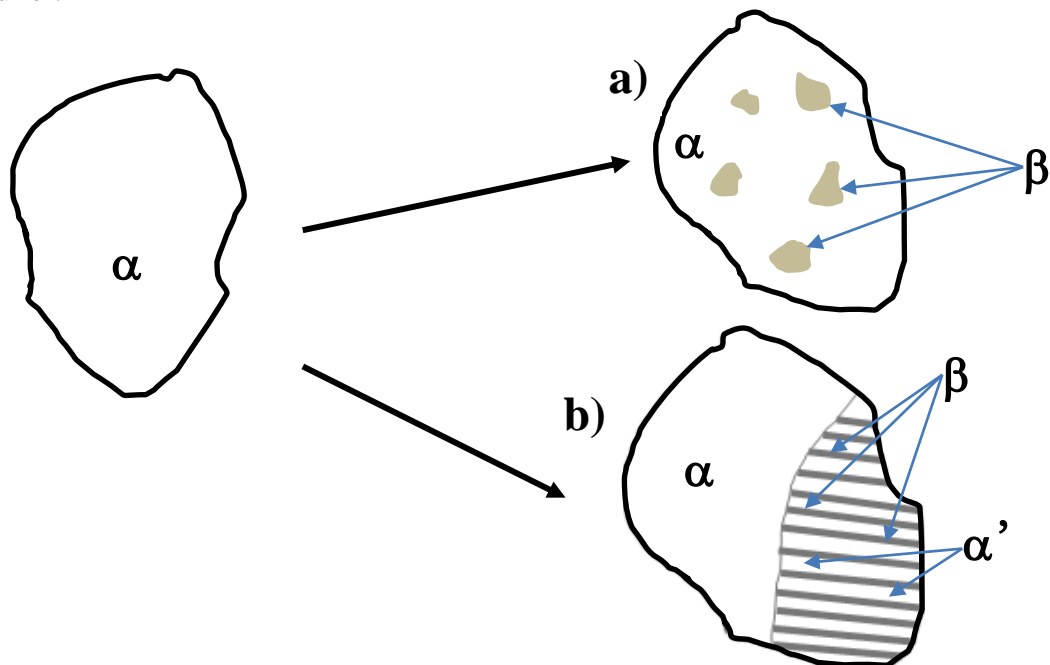


Figure I.7 : Illustration schématique des deux types de réactions de précipitation

I.12 Types de précipités :

Il existe trois types de précipités. Ces types forment d'après la relation cristallographique des précipités avec la phase mère. Fines vers la surface de séparation des grandes particules.

I.12.1 Précipités cohérents :

Ces précipités forment une interface cohérente avec la phase mère, c'est-à-dire que le plan d'atome constituant l'interface, indépendamment de la nature chimique de ces précipités, est commun avec les deux phases. Une condition nécessaire pour la cohérence est que deux cristaux possèdent des plans cristallographiques dans lesquels la configuration et l'espacement des atomes soient identique ou presque identiques (figure I.8.a) [1, 2, 9].

I.12.2 Précipités semi cohérents :

Lorsque le germe atteint une dimension critique au-delà de laquelle l'énergie de déformation devient plus importante que l'énergie interfaciale, un réseau de dislocations s'introduit progressivement et fait ainsi perdre la continuité du réseau dans certains endroits de l'interface. Le précipité devient à ce moment semi-cohérent représenté schématiquement dans la figure (I.8. b) [1, 2, 9].

I.12.3 Précipités incohérents :

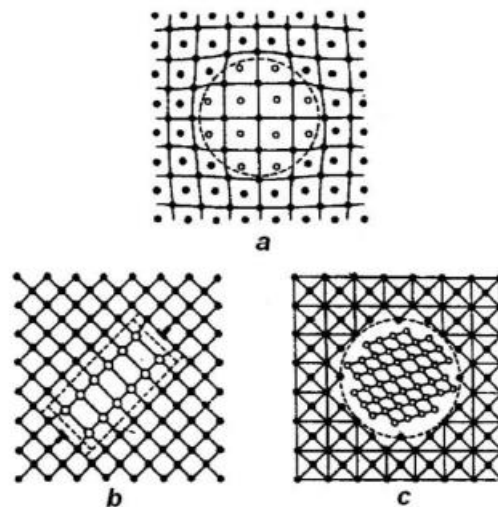
Ces précipités forment une interface avec la matrice à travers laquelle il n'existe aucune continuité du réseau cristallin. La structure et la composition changent brusquement d'une phase à l'autre adjacente (figure I.8.c) [1, 2, 9].

Figure I.8 : Représentation schématique de trois types de précipitation :

a-Précipité cohérent

b-Précipité semi cohérent

c-Précipité incohérent



Chapitre II

Matériau et méthodes expérimentales

II.1 Matériau étudié :

II.1.1 Composition chimique

Le matériau utilisé dans le cadre de ce travail, est un alliage à base d'aluminium Al-Mg-Si (série 6xxx), sous formes de pièces industrielles extrudées, La composition chimique initiale en éléments d'addition contenus dans cet alliage (en % massique) est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II-1 : Composition chimique de l'alliage utilisé

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

L'excès du silicium en ce qui concerne l'alliage équilibré d'Al-Mg-Si est calculé en utilisant la relation rapportée par Gupta et al. [14]. A noter que Daoudi et al.[15], ont rajouté la partie concernant le Mn parce que sa quantité n'est pas négligée.

$$Excess Si = (wt\% in alloy) - \left[\frac{wt\%Mg in alloy}{1,73} \right] - \left[\left(\frac{wt\%Fe in alloy}{4} \right) - \left(\frac{wt\%Mn in alloy}{4} \right) \right]$$

Par application numérique on trouve que l'excès de Si est de 0,6wt% .

II.1.2 Préparation des échantillons

Les échantillons sont découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse de marque Micracut 151 (fig.II.1) sous forme parallélépipédique de tailles différentes en fonction de l'utilisation (fig II.2).

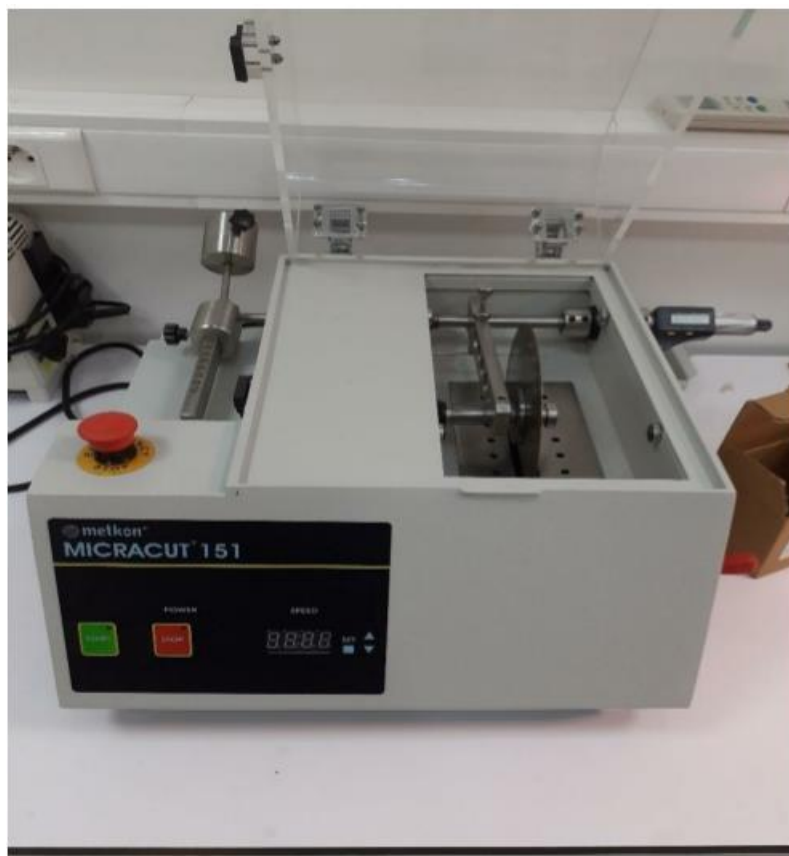


Figure II.1 : Micro-tronçonneuse MICRACUT 151(LM2S)



Figure II.2 : Echantillons sous formes parallélépipédiques

II.2 Traitement thermique utilisé :

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

Pour réaliser l'homogénéisation, on chauffe l'échantillon a une température $T = 540^{\circ}\text{C}$ inférieure à la température de fusion, pendant une heure (1h), afin de solubiliser les élément d'alliage et leurs permettre de diffuser d'une manière homogène dans tout l'échantillon.

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 type Nabertherm, figure II.3.



Figure II.3: Four tubulaire type Nabertherm (LM2S).

II.2.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de mesurer la chaleur absorbée (ou dégagée) par un échantillon lors d'un chauffage ou un refroidissement. Au cours de l'une

de ces analyses thermiques, toute transformation est liée à une variation d'enthalpie due à l'échange thermique entre l'échantillon et le milieu extérieur que l'on peut mesurer par un calorimètre. La DSC consiste donc à mesurer la différence de flux de chaleur entre une référence inerte en fonction de la température (ou du temps), dans des conditions thermiques prédéfinies et même sous atmosphère contrôlée (fig.II.5). Une différence de température est mesurée entre l'échantillon et la référence à l'aide de thermocouples. Les courbes de DSC permettent de déterminer directement les températures de transformation et de mesurer les valeurs des énergies de transformation [15].

Le chauffage (ou le refroidissement) d'un matériau peut induire des transformations de phases. Les transformations de phases sont accompagnées respectivement d'une absorption (ou d'un dégagement) de chaleur lorsqu'on a formation ou dissolution de la phase. Dans ce cas on obtient une courbe DSC contenant des pics, exothermique (pour la formation de la phase) et endothermique (pour la dissolution de la phase).

Cette technique de DSC peut donc permettre l'étude de la cinétique de précipitation.

Elle a été largement utilisée pour des alliages d'aluminium.

La calorimétrie est basée sur la loi suivante de la thermodynamique :

$$\Delta U = mC_p\Delta T$$

Si un corps de masse m et ayant une chaleur spécifique C_p voit sa température varier de ΔT , il aura un gain ou une perte de chaleur ΔU en fonction du signe de ΔT .

L'appareil de DSC consiste donc à enregistrer la variation du flux de chaleur (ΔU) en fonction de la température T .

ΔT : étant la différence de la température entre l'échantillon et la référence à un temps t .

mC_p : est une constante pour un échantillon de masse m et C_p est une constante qui dépend de la nature du matériau [16].

La figure 5 schématise le principe d'un appareil de calorimétrie différentielle à balayage.

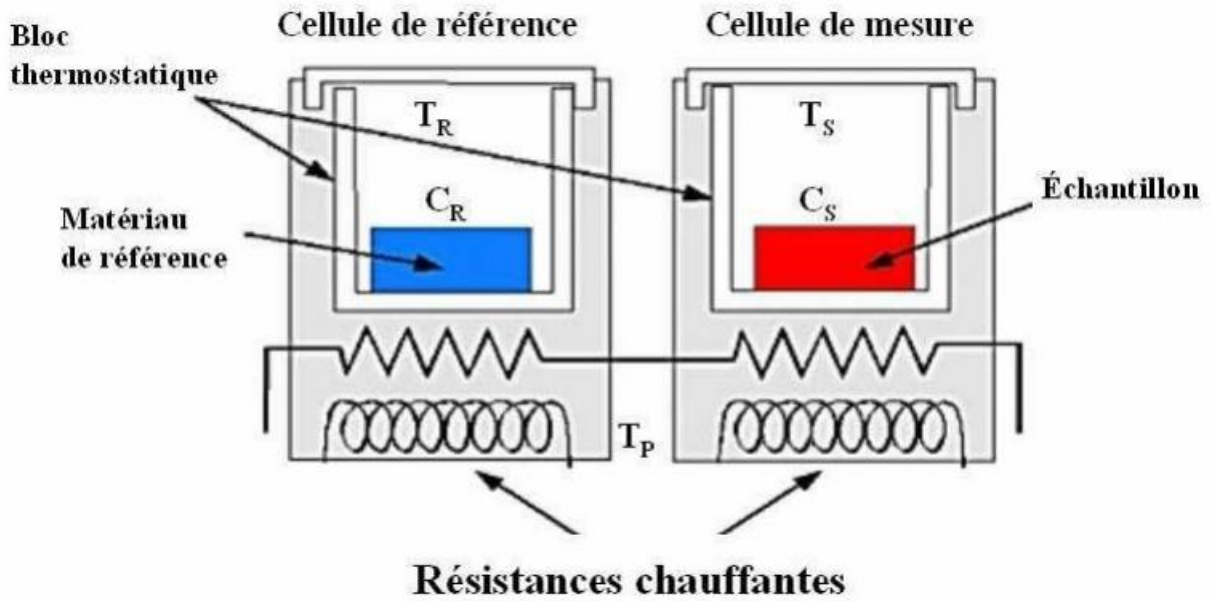


Figure II.4: schéma de principe de fonctionnement de la DSC [16]

Dans ce travail la DSC utilisée est de type LABSYS Evo de marque Setaram cet appareil possède une interface reliée à un ordinateur.

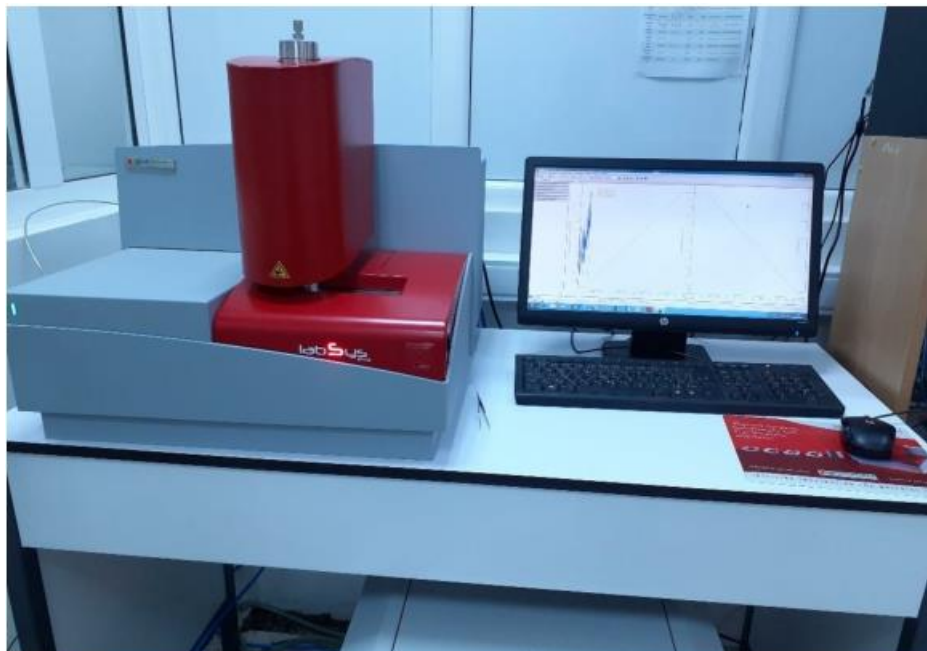


Figure II.5 : DSC utilisée de type LABSYS Evo de marque Setaram (LM2S)

II.2.2 La dilatométrie :

L'analyse dilatométrique est une méthode physique largement utilisée pour caractériser le comportement thermique des matériaux. Si on chauffe (ou on refroidit) un échantillon, la température varie, une augmentation (ou une diminution) régulière de sa longueur est détectée. On a donc une dilatation (ou une contraction) du matériau.

Les dilatation et contraction d'un matériau sont mesurées par les variations dimensionnelles relatives $\Delta L/L_0$ en fonction de la température (fig.II.6). Cette variation dimensionnelle peut être utilisée comme renseignement sur les transformations de phases se produisant dans le matériau. De là son utilisation comme technique d'étude de la cinétique de précipitation [17, 18].

Lors de la production d'une transformation à une température T, il en résulte une variation irrégulière de sa longueur, une anomalie apparaît sur la courbe $(\Delta L/L_0, T)$.

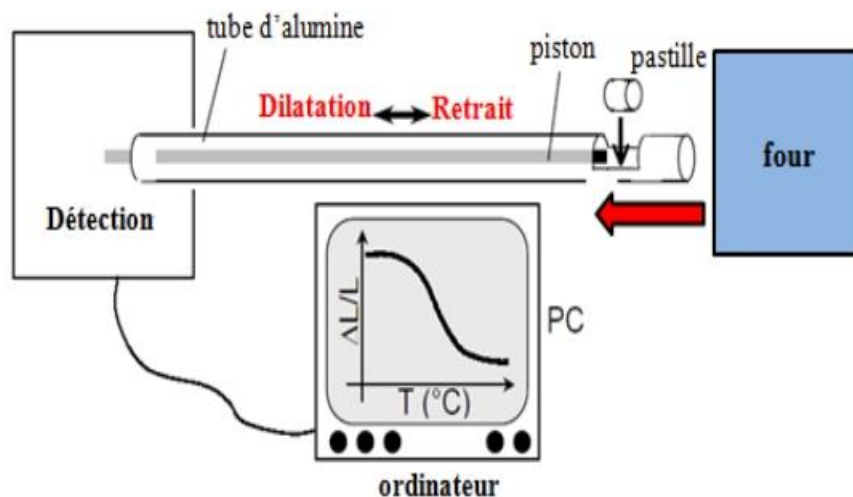


Figure II.6: Schéma de principe d'un dilatomètre [19]

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. Cette variation de la température favorise aussi la diffusion des atomes d'additions et la création des défauts. Cette perturbation contribue à la variation du paramètre de maille du matériau et s'ajoute à la dilation ou la contraction enregistrée lors de l'analyse. Toutefois, cette contribution est négligeable.

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'un nouveau 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 variation de température de chauffage (ou de refroidissement) ΔT ou de la variation du temps Δt de ce processus. Ces deux dernières quantités sont liées à la vitesse Φ de chauffage (ou de refroidissement) ;

$$\Delta T = \Phi \cdot \Delta t$$

Pour un corps pur on a :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T$$

Où ;

$$\Delta l = l_T - l_0$$

l_T : est la longueur de l'échantillon d 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 :

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

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

II.3 La résistivité

La résistivité électrique est une propriété de base d'un matériau. Elle quantifie l'opposition d'un matériau au passage d'un courant électrique ; elle est l'inverse de la conductivité. La résistivité d'un matériau dépend de plusieurs facteurs. On peut citer : la composition chimique du matériau, la teneur en éléments d'additions dans le matériau, les défauts contenus dans le matériau, les phases existantes dans le matériau, les facteurs environnementaux tels que la température et l'humidité, ...etc...

Dans le cas des cristaux métalliques purs, la résistivité augmente linéairement avec la température ; cela est dû à l'interaction entre les électrons et les phonons. Sa grandeur physique s'exprime en Ohms. Mètre [$\Omega.m$] et correspond à la mesure de la résistance de la matière d'une éprouvette de longueur et section données [20].

Les métaux sont de bons conducteurs grâce à cette faculté qu'ont les électrons des couches externes à se mouvoir " librement " sous l'effet d'un champ électrique. Les métaux sont de ce fait de très bons conducteurs et possèdent donc une faible résistance ce qui leurs confère aussi une faible résistivité.

A titre d'exemple, la résistivité des éléments suivants : Ag, Cu, Au, Al et Fe est respectivement de 16.10^{-9} , 17.10^{-9} , 22.10^{-9} , 28.10^{-9} et 100.10^{-9} [19].

Lorsqu'on chauffe un matériau métallique ses électrons " libres " ont tendances à augmenter en nombre et de plus ils acquièrent une vitesse de déplacement plus importante. En même temps le chauffage entraine une vibration plus importante des ions. On aura comme conséquence une interaction notable entre les électrons et les ions. Ces interactions entraineront une diminution de la conductivité et une augmentation de la résistivité.

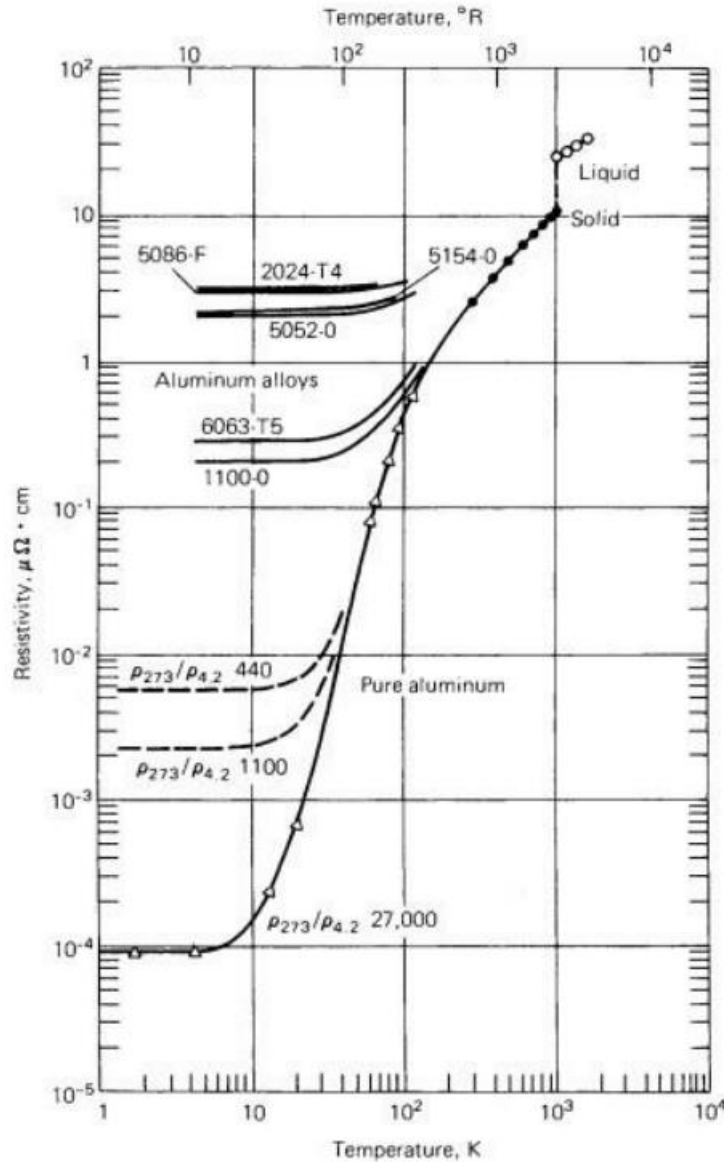


Figure II.7 la résistivité électrique de l'aluminium pure et de l'alliage d'aluminium en fonction de la température [21]

II.3.1 Loi de Mathiessen :

L'une des préoccupations des scientifiques s'intéressant à étudier la résistivité (la conduction ou la résistance) des matériaux est le suivi de ces caractéristiques et leurs

évolutions en fonction de la température [22].

Mathiessen entre autres à essayer de lier cette évolution dans une loi.

La loi de Mathiessen est exprimée par la relation suivante :

$$R_t = R(1 + \alpha t)$$

R_t est la valeur de la résistance à la température t ,

R est la valeur de la résistance à la température de,

α est le coefficient de température du conducteur,

t est l'écart de température en degrés centigrades

Tableau II-2: Quelques valeurs de α

Matériau	(K ⁻¹)
Aluminium, Cuivre	0.004
Tungstène	0.0065
Argent	0.00377
Bronze	0.0005

Cette loi de Mathiessen va également s'appliquer à la résistivité du matériau. En effet, celle-ci va également augmenter avec la température.

$$\rho_t = \rho(1 + \alpha t)$$

$$\rho = \rho_T + \rho_D + \rho_V + \rho_{SS}$$

Avec :

ρ : la résistivité mesurée

ρ_T : la résistivité thermique (lié a la température de l'échantillon)

ρ_D : la résistivité due aux impureté (interaction des électrons avec les défauts comme les lacunes et dislocations)

ρ_V : la résistivité résiduelle propre au matériau

ρ_{SS} : la résistivité de la solution solide, due aux interactions des électrons avec les phonons [22].

Dans un travail concernant un alliage d'aluminium 3xxx mené par Kubiak [23], les mesures de la résistivité ont été effectuées à température ambiante sur des échantillons non déformés. Ces mesurée ont montrés que les composantes de résistivité ρ_T , ρ_V et ρ_D sont négligeable [23], donnant l'équation :

$$\rho \cong \rho_{SS}$$

D'après Lodgaard et al. [24], la résistivité des alliages d'aluminium de la série 6xxx est exprimée par la relation suivante :

$$\rho(T) = \rho_{Al} + \sum_{i=1}^n K_i C_i$$

Avec :

$\rho(T)$ la résistivité a température T

ρ_{Al} est la résistivité électrique de l'aluminium pur (à 20°C est 2.65 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) [17]

K_i est une constante liée au matériau

C_i est la concentration de l'élément en solution solide à T

n le nombre des éléments d'addition.

Toutefois les effets sur la résistivité de la concentration des défauts et des dislocations est moins importante que les effets des éléments d'addition dans la solution solide [1, 25]. C'est ce qui a amené Lodgaard et al. à les négliger dans un travail sur des alliages de la série 6xxx [24].

Pour une phase entre T1 et T2 on a :

$$\Delta\rho(T) = \Delta\rho_{Al} + \Delta \sum_{i=1}^n K_i C_i$$

On a utilisé la technique des quatre fils (fig. III.8). L'équation de la résistivité est la suivante :

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{U_{\text{échantillon}} R_{\text{étalonnage}}}{U_{\text{étalonnage}} C}$$

Ou : constante de forme de l'échantillon avec $C = \frac{L}{S}$

Avec :

L : longueur de l'échantillon (m)

S : surface de la base de l'échantillon parallélépipédique (m²)

Cette équation est implémentée dans le programme LabVIEW pour la visualisation de ce phénomène électronique dans une interface graphique.

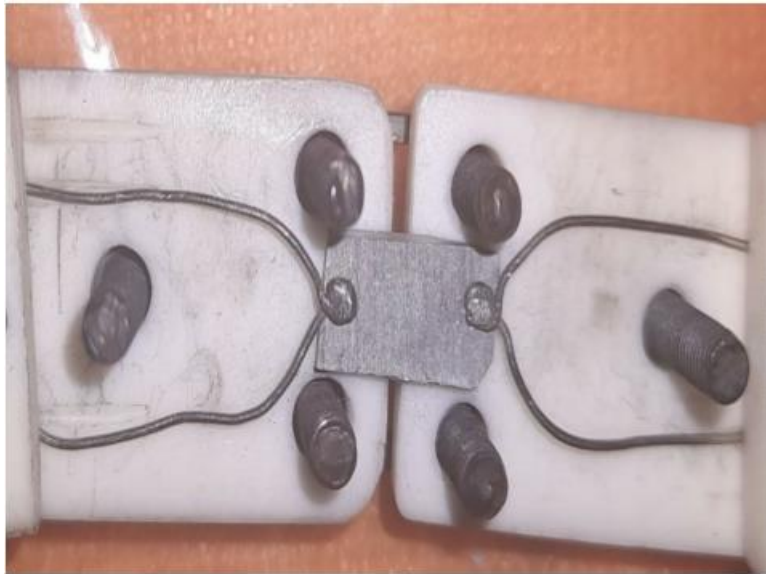


Figure II.8 : méthode des quatre fils

Pour réussir cette méthode il faut que l'épaisseur de l'échantillon ne dépasse pas 1,5 mm, pour notre cas : $e = 1,03 \text{ mm}$ $L = 8,12 \text{ mm}$ $l = 5,08 \text{ mm}$

Donc : $C = \frac{L}{l \cdot e} = 1551,87 \text{ m}^{-1}$

L'expérience sera faite sous vide (dans notre cas $P = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) et les tensions sont mesurés par un voltmètre Keithley 2001.

II.3.2 Technique des sondes à quatre pointes

La technique des sondes colinéaires de la mesure de la résistivité est la plus fréquente pour mesurer la résistance d'un matériau. Deux sondes sont utilisées à la source de courant et les deux autres sondes sont utilisées pour mesurer la tension.

Plusieurs hypothèses sont nécessaires à l'obtention du résultat. Ainsi, les résistances de contact entre pointes et échantillon sont considérées négligeables, le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit par rapport à la distance entre les pointes, la conductivité du matériau est supposée isotrope et homogène et le courant uniformément réparti à travers la section de l'échantillon [26].

En utilisant quatre sondes pour éliminer les erreurs dues à la résistance des sondes, la résistance d'étalement en dessous de chaque sonde, et la résistance de contact entre chaque métal de la sonde et le matériau. Cette technique consiste quatre sondes séparées d'une distance fixe en contact avec le matériau avec de résistance inconnue. Les sondes sont généralement placées dans le centre du matériau étudié, comme représenté sur la figure II.9.

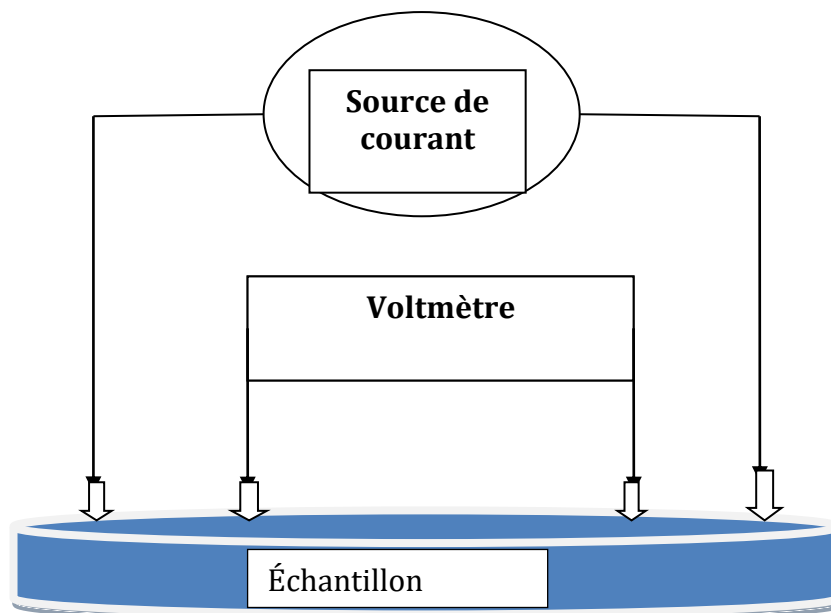


Figure II.9: Méthode de la mesure de la résistivité par des sondes Colinéaire de quatre Pointe

Les sources de courant sont les deux sondes extérieures, tandis que les deux sondes intérieures peuvent détecter la chute de tension résultante à travers l'échantillon. La résistivité en volume est calculée avec l'équation suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} * \frac{V}{I} * t * k$$

Où :

ρ = résistivité en volume (Ω -cm).

V : la tension mesurée (volts).

I: le courant de source (ampères).

t: l'épaisseur de l'échantillon (cm).

k : facteur de correction.

Le facteur de correction de résistivité k prend la taille de la structure de test, l'épaisseur du matériau, la taille des électrodes, et la position des électrodes par rapport à la limite de la structure d'essai en compte.

Il existe différents types des sondes caractérisées par la force appliquée sur les pointes. Le rayon de l'extrémité des pointes, l'espacement entre les pointes. La sonde doit être choisie en fonction de la résistivité, la dureté et de l'épaisseur du film à mesurer.

II.3.3 La résistivité des matériaux volumique :

La source de courant est connectée aux deux extrémités de l'échantillon. Les sondes du voltmètre sont placées à une distance connue. La résistivité est calculée à partir de la surface de section transversale de l'échantillon et la distance entre les sondes de voltmètre par la relation suivante :

$$\rho = \left(\frac{V}{I}\right) * \left(\frac{A}{L}\right)$$

Où :

ρ : résistivité (ohms-cm).

V : tension mesurée (voltmètre).

I: le courant de la source (ampères).

A: surface de section transversale de l'échantillon (cm²).

L : la distance entre les pointes du voltmètre (cm).

II.4 Différence entre la DSC et la Dilatométrie et la résistivité :

Le fait d'utiliser une référence, la réponse d'une technique comme la DSC est liée directement à la formation d'une nouvelle phase dans le matériau étudiée. La référence est généralement choisie comme ayant la même composition de la matrice du matériau. La matrice et la référence ont absolument le même comportement vis-à-vis de la chaleur (absorbée ou générée), donc sur une courbe DSC on est censée enregistrer que le comportement des nouvelles phases formées ou dissoutes dans la matrice. Le bon choix de la référence par rapport à la matrice est plus que primordiale. On peut le vérifier, sur la courbe obtenue, par l'état de la ligne de base. Il est à souligner que l'étalonnage de l'appareil est exemplaire. Car parmi les difficultés de l'utilisation de la DSC est justement son étalonnage.

En résumant, la DSC présente une difficulté majeure liée à la détermination de la ligne de base d'une courbe. Beaucoup d'auteurs se sont heurtés à cet obstacle.

La dilatométrie n'utilise pas de référence, donc le signal enregistré est lié uniquement au matériau étudié. Donc on n'est plus liée à la difficulté de la ligne de base comme en DSC. Par contre le signal en dilatométrie, soit lors du chauffage ou du refroidissement, est continu. La matrice se dilate ou se contracte continuellement à certain moment le signal de la matrice est combiné à celui de la nouvelle phase, qui est limité en température. La phase se transforme dans un intervalle de température donné ; elle est formée ou dissoute dans cet intervalle. Alors que la matrice existe jusqu'à la fusion du matériau. Le signal que nous obtenons en dilatométrie concerne la matrice du début jusqu'à la fin de l'enregistrement, $[T_i, T_f]$ alors que celui d'une phase donnée créée lors du chauffage (par exemple) du matériau se manifeste

dans l'intervalle $[T_1, T_2]$ qui lui fait partie de l'intervalle d'existence de la matrice (voir schéma II.10).



Figure II.10 : Schéma montrant les domaines d'existence de la matrice et d'une phase formée lors d'un chauffage.

C'est cette difficulté à dissocier les deux signaux (à la différence de la DSC) que la dilatométrie n'a pas été largement utilisée pour étudier la cinétique de précipitation. Elle a été limitée à la détermination des températures T_1 et T_2 des phases formées. Or cette apparente difficulté représente la solution pour son utilisation justement.

Daoudi et al. [29,39] ont proposé une simple méthode. Elle consiste à dissocier le signal de la matrice afin de l'isoler du signal global obtenu et faire ressortir seul le signal de la phase formée. De cette manière on résout le problème.

Pour la résistivité c'est presque la même situation que la dilatométrie, le signal enregistré est lié directement au matériau étudié (pas de référence), la seule différence c'est la manière d'extraire le signal, en procédant toujours avec les températures T_1 et T_2 des phases formées en faisant la dérivé de la courbe de la résistivité pour voir les deux température initial et final afin de débarrasser de la partie de la résistivité de la matrice et a travers la loi de Mathiessen on obtient le reste.

Chapitre III
Résultats et Discussion

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre étude, que nous allons aussi discuter. Nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation. On a commencé par l'observation de la microstructure en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). La DSC et la dilatométrie sont deux techniques qui nous ont permis de suivre la cinétique de précipitation. La confrontation de ces deux techniques est fortement intéressante. Cette étude a été clôturée par une comparaison de ces deux dernières techniques avec la mesure de la résistivité.

III.2 L'étude de la microstructure par le MEB :

L'observation structurale, de l'alliage étudié à l'état brut (l'état de réception), permet d'avoir une image sur la taille des grains et la présence des différents précipités présents dans notre alliage.

La figure III.1a) et III.1b) représente la microstructure de l'alliage étudiée à l'état brut. Une multitude de précipités sont observable. Ces précipités sont situés aux joints de grains et intra grains.

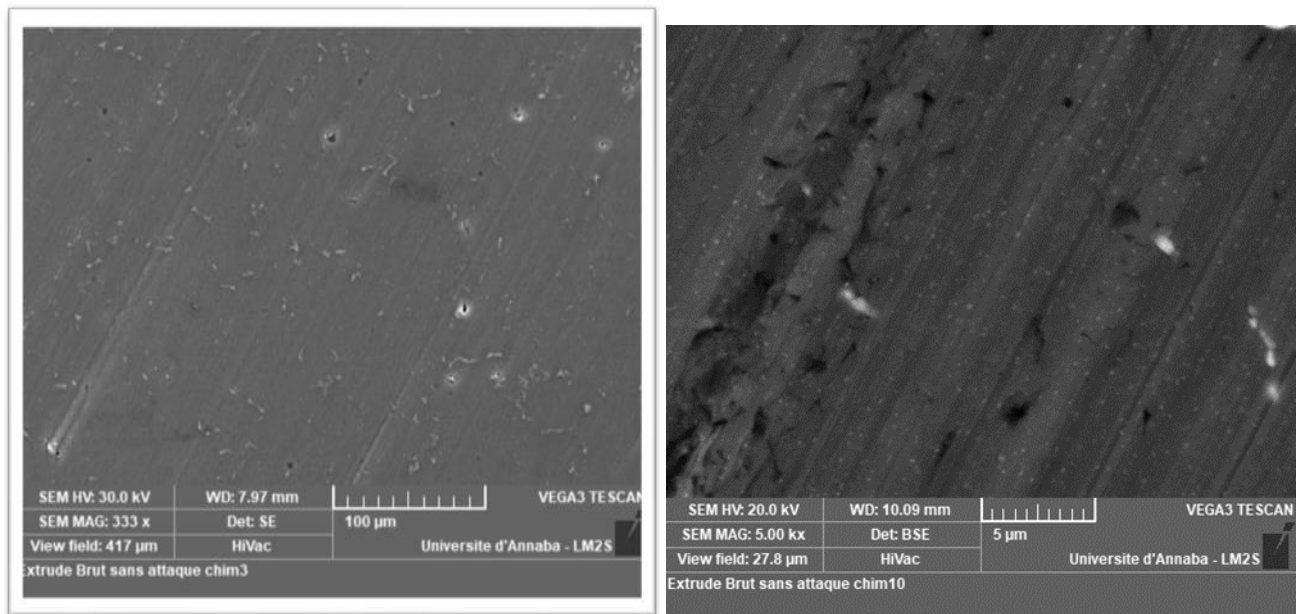


Figure III.1 : micrographie MEB de l'échantillon extrudé a l'état de reception.

La figure III.2 représente la même structure avec agrandissement 1000x, on observe des précipités presque de la même taille, autours de 4 μ m.

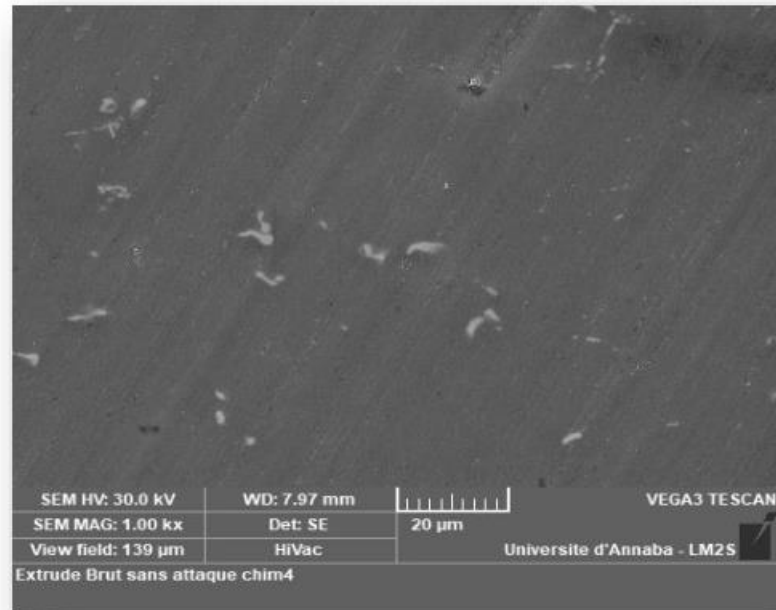


Figure III.2 : Micrographie MEB de l'échantillon extrudé a l'état de reception. agrandissement x1000

La figure III.3 avec un agrandissement de 5000x, obtenue par électrons rétrodiffusés (BSE) permet l'observation de deux différents types de précipitations. La première est très fine (type 1) la deuxième est nettement plus grosse (type 2). En tenant compte du fait du contraste des précipités qui est en BSE lié à la masse atomique des composants contenus dans le précipité on peut avancer ce qui suit :

- Certains précipités de type 2, les plus clairs, ont été identifié comme étant du silicium. Ceci est évident vu que notre alliage contient un excès de Silicium. D'autres précipités.
- Les précipités de type 2 de couleur sombres, comme la matrice, sont surement des intermétallique vu que leur analyse révèle la présence entre autres de l'aluminium.

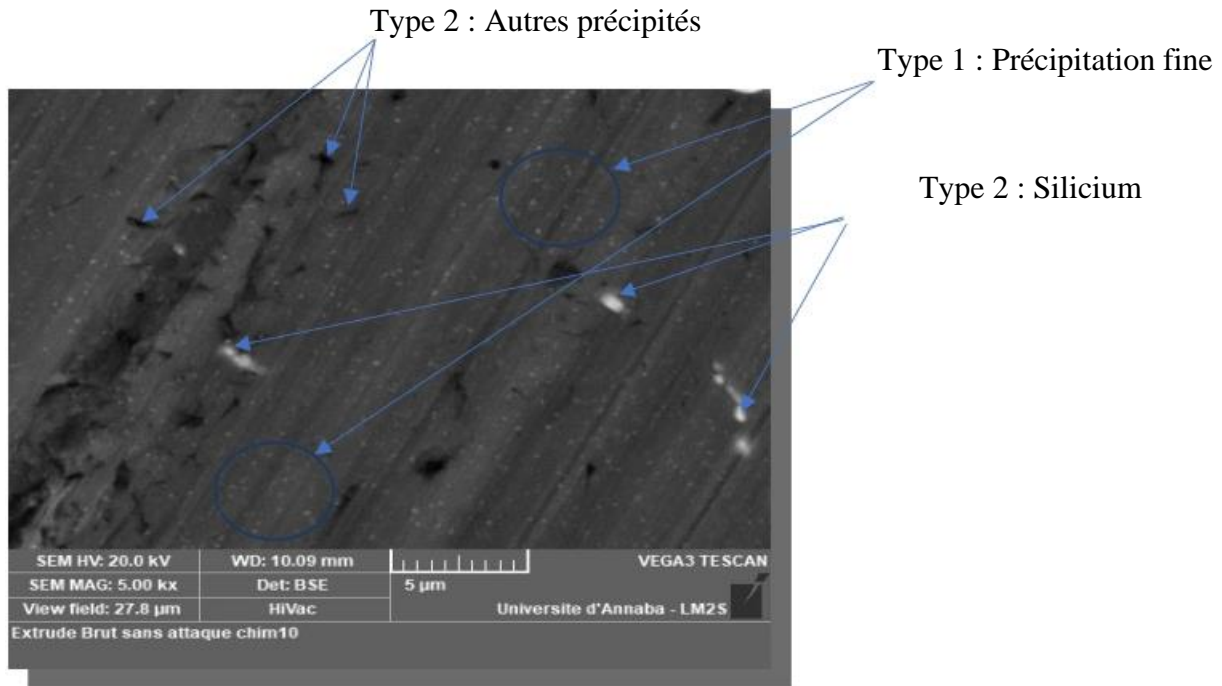


Figure III.3 :: micrographie MEB de l'échantillon extrudé a l'état de réception agrandissement x5000

III.3 Etude calorimétrique par DSC :

La figure III.4 représente la courbe de DSC de l'alliage étudié. Cette courbe a été obtenue après une homogénéisation de l'alliage de 60 min à 540°C puis trempé à l'eau froide. Nous avons choisi une vitesse de chauffage de 10°C/min, qui semble d'après les précédentes études la plus apte à faire ressortir les différentes phases qui apparaissent dans ce genre d'alliages [15, 17]. On observe quatre pics exothermiques.

Les quatre pics exothermiques sont situés aux environs des températures 130°C, 260°C, 310°C et 450°C. Les réactions exothermiques sont attribuées respectivement à la formation : des zones **G.P**, de la phase β'' , de la phase β' et de la phase β .

On note aussi, que les courbes de DSC de l'alliage étudié, confirment la séquence de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si décrite dans la littérature [1, 9] :

*SSS, Zones *G.P*, Phase β'' , Phase β' , et la Phase β .

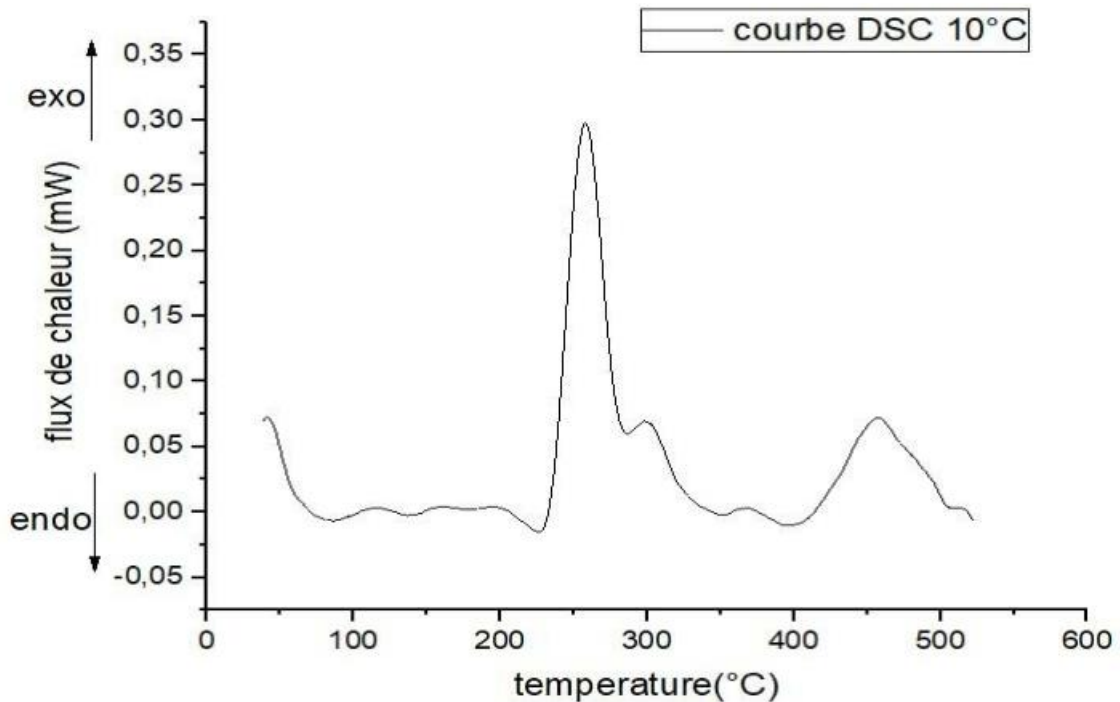


Figure III.4:: courbe DSC à 10°C

III.4 La dilatométrie :

Une mesure dilatométrique a été effectuée pour une vitesse de chauffage 10°C/mn. La longueur initiale de l'échantillon est $L_0 = 7,59\text{mm}$.

L'analyse des résultats obtenus, montre que la variation de $\Delta L/L_0$ en fonction de T est pratiquement linéaire (fig. III.5).

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.

La figure III.5, montre que le coefficient de dilatation varie 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 :

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

$$\text{Vitesse de chauffage } \varphi = dT/dt$$

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

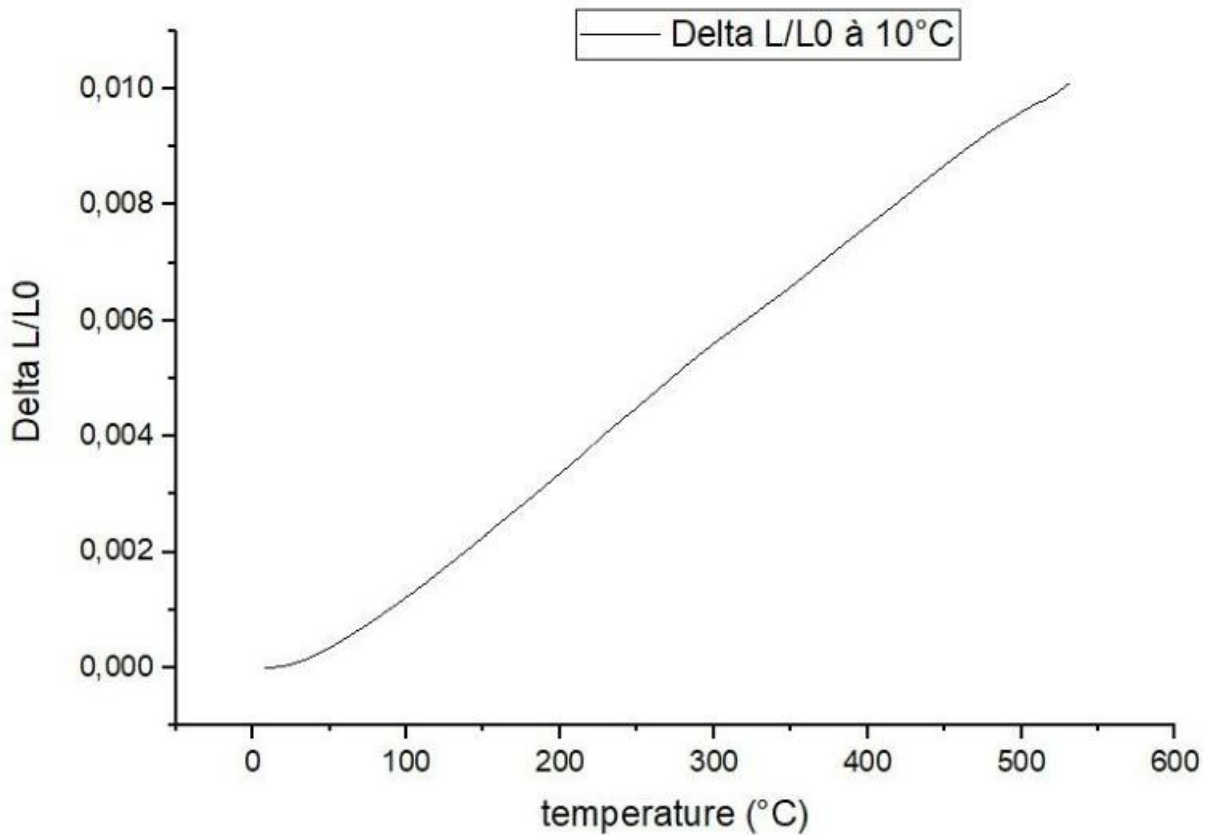


Figure III.5: courbe de Dilatation $\frac{\Delta L}{L_0} = f(T)$ d'un échantillon chauffé par une vitesse de 10°C/min

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

Pour la vitesse $\varphi = 10 \text{ K}/mn$ on aura : $\alpha = 2,2487 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

Sachant que cet valeur obtenue est légèrement inférieure à celle de l'aluminium pur ($23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1]) on peut expliquer cette différence par le fait que les éléments introduits dans l'aluminium (Mg, Si, Fe, ...) ont pour effet de diminuer ce coefficient.

L'observation des courbes de la figure III.5, montre certaines "anomalies", la courbe n'est pas strictement linéaire. Ce qui traduit l'existence de transformations de phases au cours du chauffage.

Ces anomalies reflètent (mathématiquement) l'existence de points d'inflexions, qui peuvent être bien mis en valeur si on détermine la dérivée de cette courbe (fig. III.6).

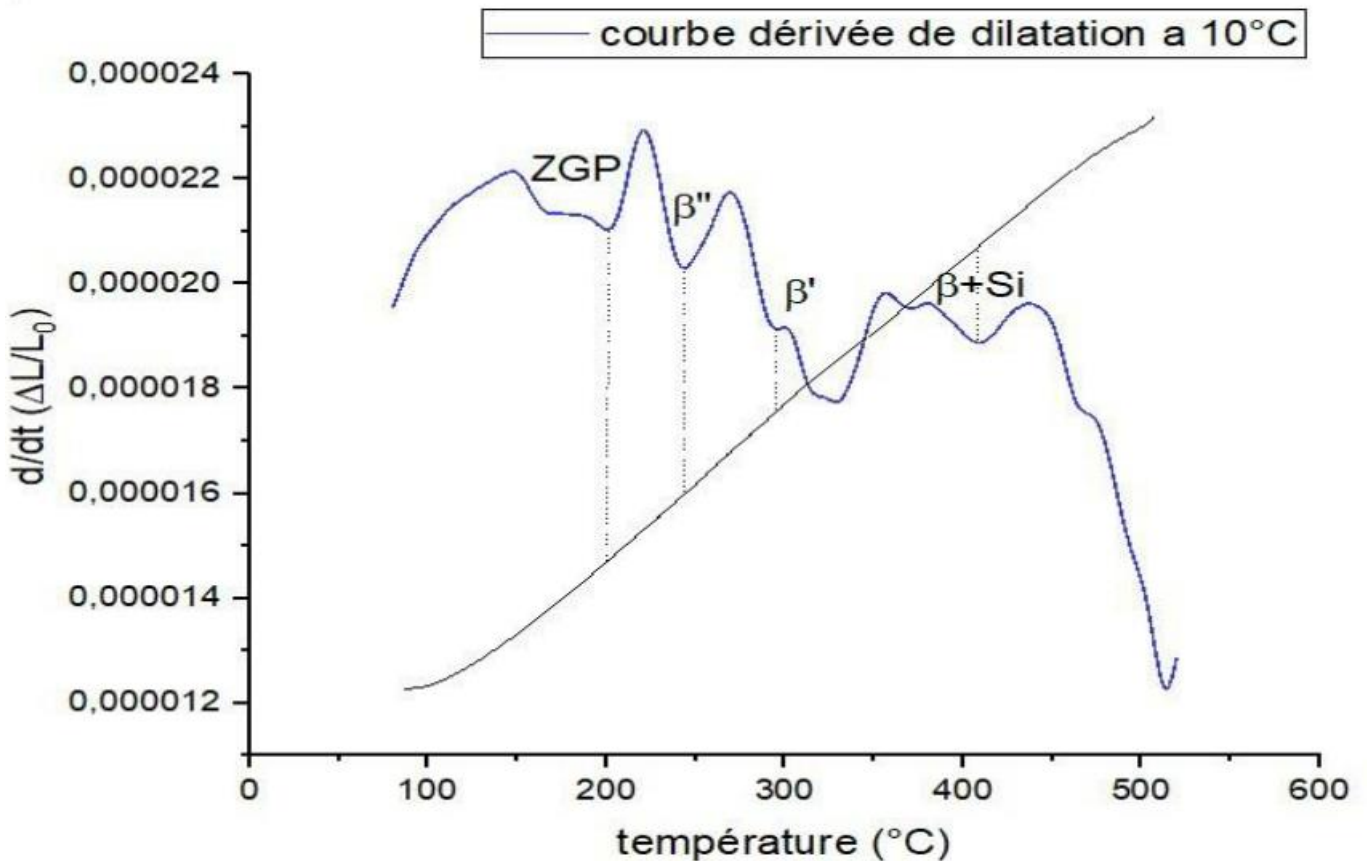


Figure III.6: Courbes de dilatation $\frac{\Delta L}{L_0} = f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de Chauffage.

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 courbes de DSC de ce même alliage obtenus précédemment, montre que les domaines limités par ces points d'inflexions sont relatifs respectivement aux zones GP et aux différentes phases métastables (β'' et β') et stables (**Si en excès** et β) qui apparaissent lors du chauffage (fig. III.7).

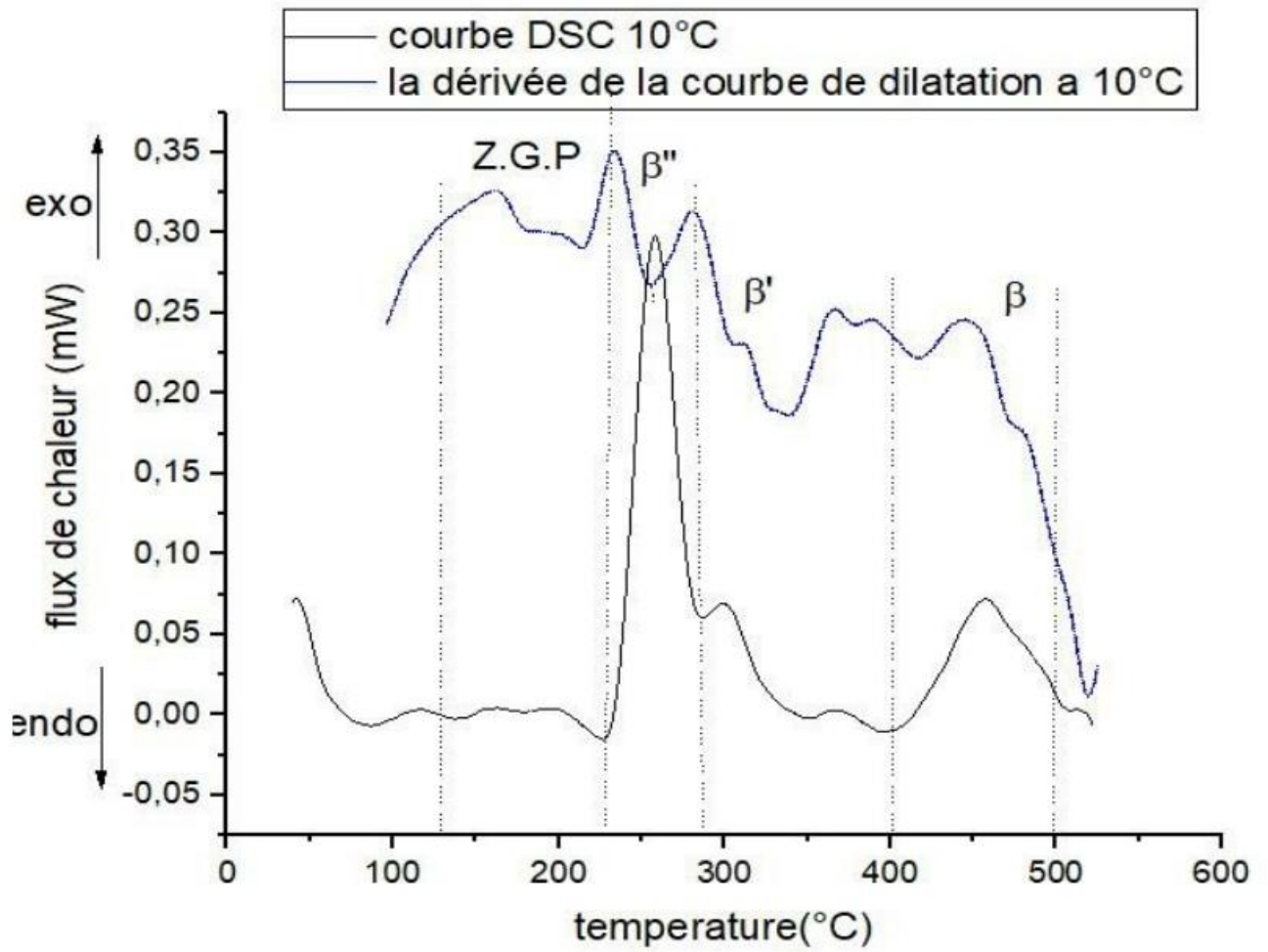
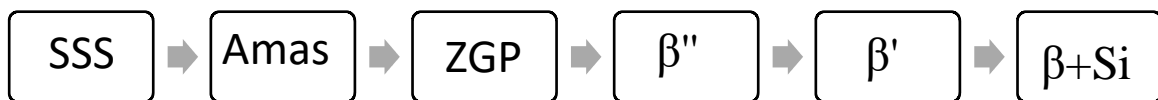


Figure III.7: Les courbes de DSC et de la dérivée du segment de la dilatométrie.

A la lumière donc de la littérature [15] la séquence de précipitation de l'alliage étudié est la suivante :



III.5 La résistivité :

Les résultats de l'expérience est résumé dans la courbe de la figure III.8.

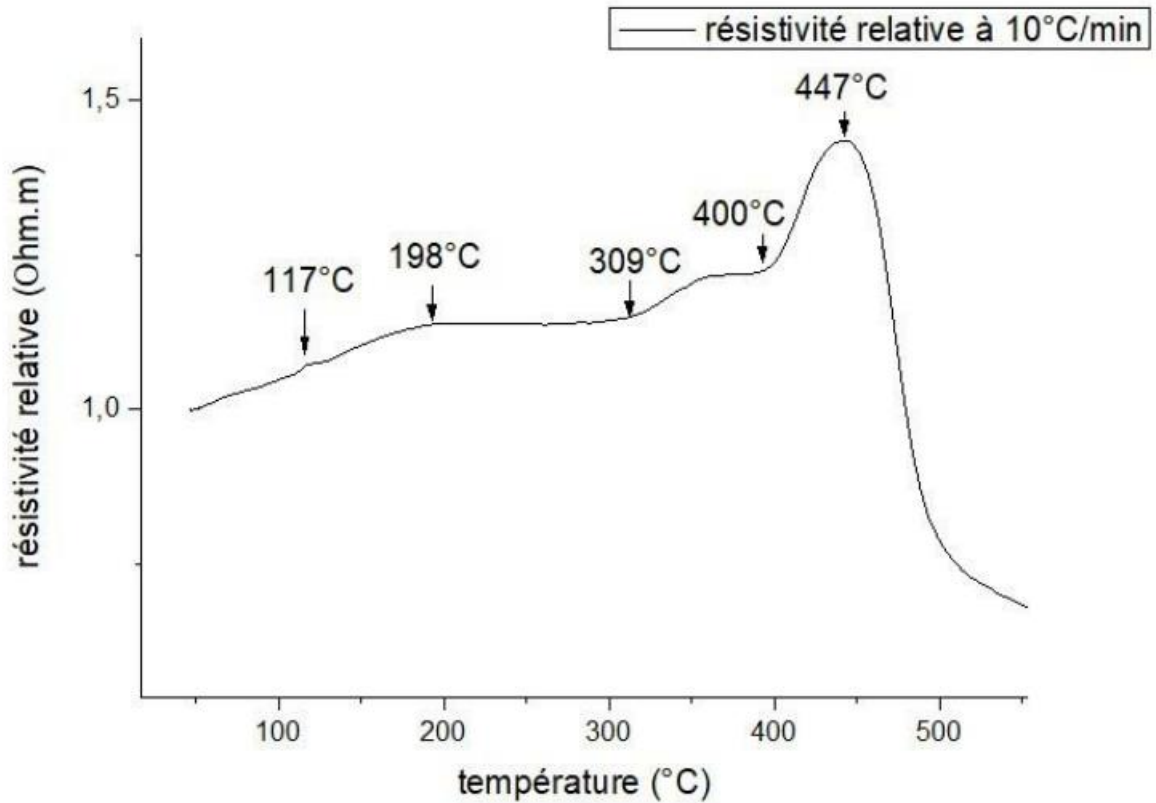


Figure III.8: courbe de résistivité de l'alliage AlMgSi

On observe sur l'allure générale de cette courbe une augmentation de la résistivité de l'alliage en fonction de la température jusqu'à la température 450°C expliquée par l'effet de l'agitation thermique car si on augmente la température on augmente les collisions entre les électrons et les ions de l'alliage, cette dernière peut provoquer une chute de la conductivité, et donc une augmentation de la résistivité.

En augmentant la température au-dessus de 450°C on observe une chute presque linéaire de la résistivité. Il est à noter qu'à partir de 450°C on a la formation d'une phase stable qui est Mg₂Si. Cette phase est connue comme aillant une bonne conductivité donc une faible résistivité [27]. C'est ce qui explique cette chute de résistivité observée sur la courbe.

On observe de plus des points d'inflexion dans la courbe marquée par des flèches, ces points sont les limites entre les phases observées précédemment, lorsqu'on passe d'une phase

à l'autre on change l'ordre d'organisation du matériau, ce qui peut provoquer un changement brusque dans la mobilité des électrons et explique la variation brusque de la résistivité.

III.6 Comparaison dilatométrie – résistivité :

On trace à l'aide d'Origin les deux courbes de résistivité et la dérivée du segment de dilatation à une vitesse de chauffage 10°C afin de faire une petite comparaison (fig.III.9).

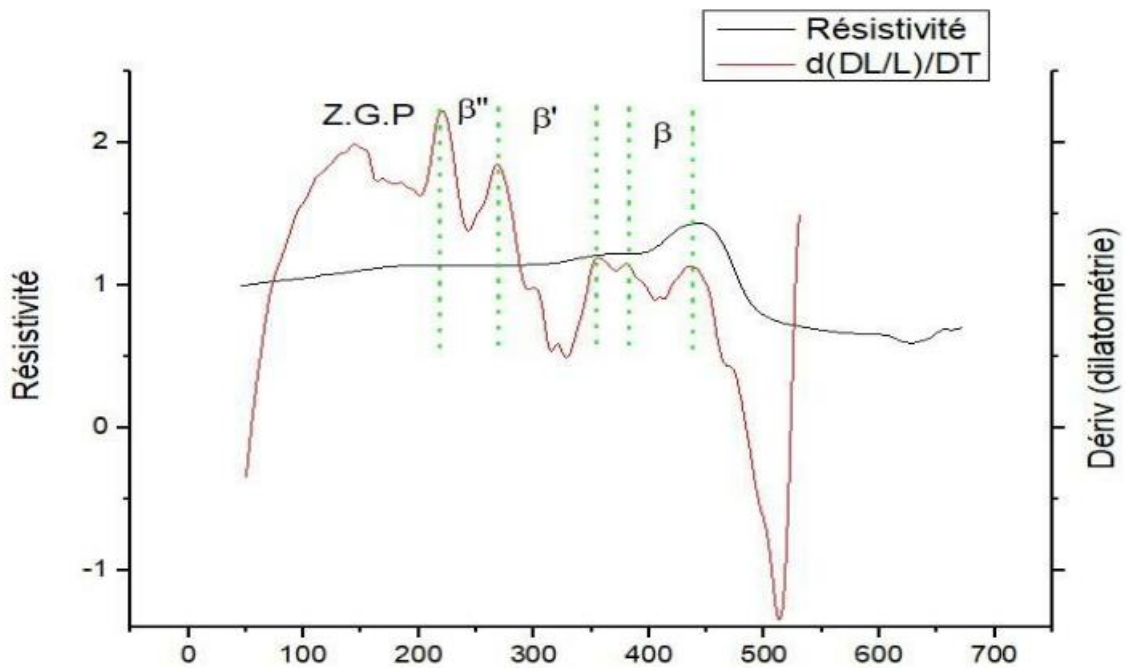


Figure III.9: superposition des courbes de résistivité et dérivée de segment de la dilatométrie obtenue pour une même vitesse de chauffage.

Sur cette dernière figure les valeurs des mesures de la résistivité et de la dilatométrie ont été modifiées pour permettre une comparaison adéquate.

Les intervalles d'existences des phases sont illustrés dans la figure par des lignes verticales (pointillés). La concordance des domaines d'existences des phases pour ces deux techniques (résistivité et dilatométrie) est donc évidente.

III.7 Comparaison DSC – résistivité :

On observe sur la figure III.10 que les domaines de températures d'existences des phases sont pratiquement en bonne coïncidence entre les deux courbes admettant un bon accord en termes de températures de début et fin de la formation de ces phases.

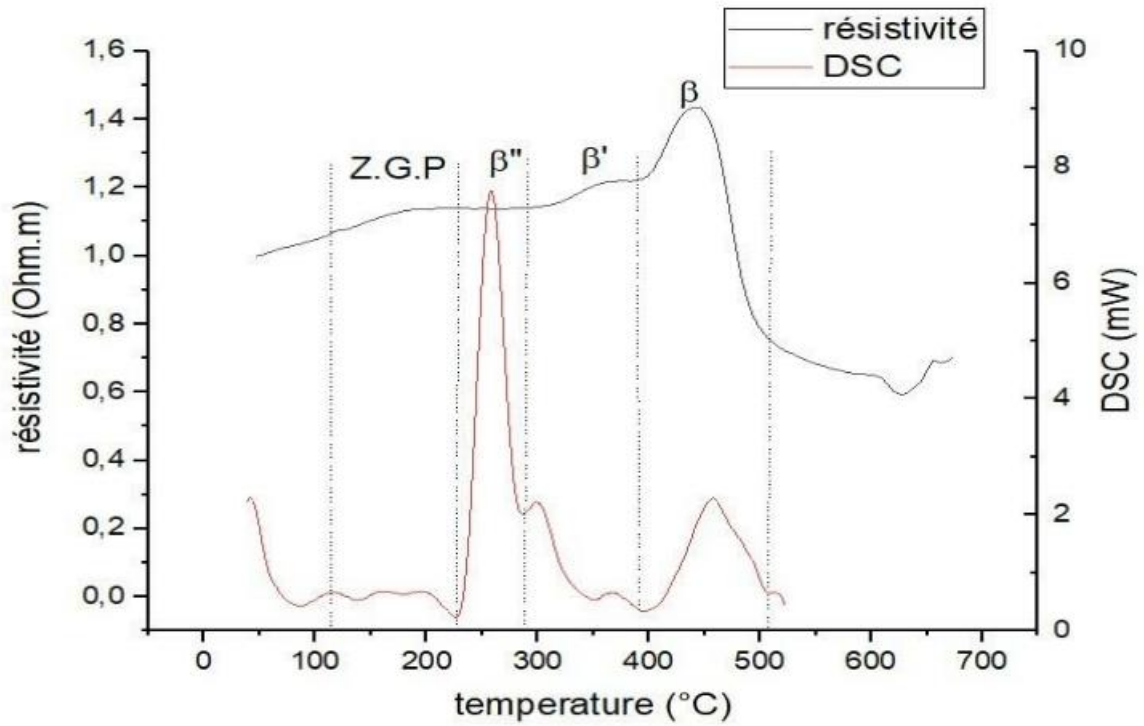


Figure III.10: superposition des courbes de résistivité et de DSC (avec ligne de base) obtenue pour une même vitesse de chauffage.

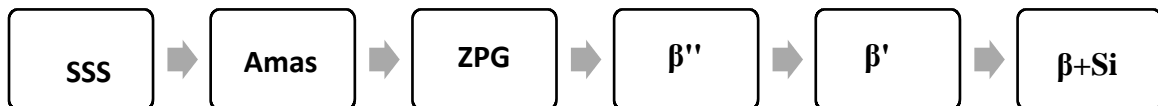
Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude et l'interprétation des phénomènes de précipitation dans un alliage à base d'aluminium Al-Mg-Si à excès de silicium de la série (6xxx). Ce type d'alliage se classe parmi des alliages d'aluminium à durcissement structural.

L'étude microstructurale et thermiques sont effectués après un traitement thermique d'homogénéisation.

Les méthodes d'investigation utilisées dans notre travail sont la microscopie électronique à balayage (MEB), la calorimétrie différentielle (DSC), la dilatométrie, et la méthode de la résistivité qui est notre axe de recherche. Ces techniques expérimentales utilisées ont abouti aux principaux résultats obtenus qui peuvent se synthétiser de la manière suivante :

- Contrairement à la méthode de la calorimétrie différentielle (DSC), la résistivité et la dilatométrie ne nécessitent pas de lignes de bases.
- La résistivité confirme très bien la séquence de précipitation suivante obtenue par DSC et dilatométrie :



- La technique de la résistivité est une méthode qui peut aussi remplacer la DSC et la dilatométrie pour l'étude de la cinétique dans ces alliages d'aluminium.
- Il serait très intéressant d'utiliser cette technique de résistivité pour déterminer les paramètres énergétiques et cinétiques des différentes phases apparaissant lors de la cinétique de précipitation afin de confirmer l'aptitude de cette technique par rapport à la DSC et la dilatométrie.

Références bibliographiques :

- [1] J. E. Hatch, Aluminum : Properties and Physical Metallurgy, ASM International (1984).
- [2] W. D. Callister, Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons (2010).
- [3] Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM handbook, 2 (1992).
- [4] M. Hansen, R. P. Elliot, F. A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, N.Y. McGraw- Hill, (1958).
- [5] E.G. Morgan, Physical effects of variations in the composition of aluminum alloy LM24 to BS1490, Foundry Trade Journal, (1982) 887-890.
- [6] D. Chicot, D. Mercier, F. Roudet, K. Silva, M.H. Staia, J. Lesage. Comparison of instrumented Knoop and Vickers hardness measurements on various soft materials and hard ceramics. J Eur Ceram Soc, 27(2007) 1905-1911.
- [7] R. Develay, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, (1992), M440, 2-26
- [8] V3 Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook, ASM International (1992).
- [9] Handbook of Aluminum: V1 Physical Metallurgy and Processes, Edited by G. E. Totten and D. S. MacKenzie, M. Dekker, Inc. (2003).
- [10] K.Matsuda,T. Naoi, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno, Crystal structure of the β'' phase in an Al-1.0mass%Mg₂Si-0.4mass%Si alloy, Mater Sci Eng, A262 (1999) 232-237.

Références bibliographiques

- [11] T. V. Schegolova, Aging Mechanism of Alloy Al-Mg-Si, *Meta Metall*, (1968)25-56.
- [12] K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno, Precipitation Sequence of Various Kinds of Metastable Phases in Al-0,1mass%Mg₂Si-0,4mass%Si Alloy, *J. Mater. Sci.*, 35(2000)179-89.
- [13] M. H. Jacobs, The Structure of The Metastable Precipitate Formed During Aging of a Al-Mg-Si Alloy, *Phil. Mag.* 26 (1972) 1-13.
- [14] A.K. Gupta, D.J. Lloyd, S.A. Court, Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si. *Mater Sci Eng A316* (2001) 11-7.
- [15] M.I. Daoudi, A. Triki, A. Redjaimia, DSC study of the kinetic parameters of the metastable phases formation during non-isothermal annealing of an Al-Si-Mg alloy. *J Therm Anal Calorim.*, 104(2011)627-633. doi:10.1007/s10973-010-1099-8
- [16] L. Zhen, S.B. Kang, DSC analyses of the precipitation behavior of two Al-Mg-Si alloys naturally aged for different times, *Mater Lett*, , 37-6(1998)349-353.
- [17] M. I. Daoudi, A. Triki, A. Redjaimia and Y. Chihaoui, The determination of the activation energy varying with the precipitated fraction of β'' metastable phase in an Al-Si-Mg alloy using non-isothermal dilatometry *Thermochim Acta*, 577(2014)5-10.

Références bibliographiques

- [18] L. Resch, G. Klinser, E. Hengge, R. Enzinger, M. Luckabauer, W. Sprengel and R. Würshum, Precipitation processes in Al–Mg–Si extending down to initial clustering revealed by the complementary techniques of positron lifetime spectroscopy and dilatometry, *J Mater Sci*, 53(2018)14657-14665.
- [19] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press (2009) 90th éd.,
- [20] J. C. Delomel, *Techniques de l'ingénieur, Propriétés électriques et électrochimiques: Résistivité des métaux et alliages*, (2009), k710 v2.
- [21] J.T. Milek and S.J. Welles, *Properties of Aluminum and Aluminum Alloys*, Thermophysical Properties Research Center, Purdue University, West Lafayette, in Report 21 (1973)516.
- [22] G. Deutscher, Contribution a l'etude experimentale de la supraconductivite de surface, *J Phys Chem Solids*, 28-5(1967) 741-782.
- [23] A. D. Kubiak, *Effect of Homogenization on High Temperature Deformation Behavior of AA3XXX Aluminum Alloys*, Master Thesis, B.E.Sc., The University of Western Ontario, 2006.
- [24] L. Lodgaard and N. Ryum, Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in Al–Mg–Si alloys, *Mater Sci Eng*, A283 (2000)144–152.

Références bibliographiques

- [25] H.J. Wollenberger, in : R.W. Cahn, P. Haasen (Eds.), Physical Metallurgy, third ed., North- Holland Physics Publishing, The Netherlands, 1983, p. 1140.
- [26] M. Viard, R. Charotte and J. Flechon, Résistivité des films minces de nickel phosphore déposés par voie chimique, Thin Solid Films, 35, 2(1976)237-246.
- [27] D.Stathokostopoulos, D.Chaliampalias, E.C.Stefanaki, G.Polymeris, E.Pavlidou, K.Chrissafis, E.Hatzikraniotis, K. M. Paraskevopoulos, G.Vourlias, Structure, morphology and electrical properties of Mg₂Si layers deposited by pack cementation, ApplSurfSci,B(2013)

Résumé :

Les alliages d'aluminium Al-Mg-Si à excès de silicium de la série (6xxx) sont très demandés dans l'industrie, essentiellement dans ; l'automobile, la construction navale, l'aérospatiale et le bâtiment en raison de leur bonnes propriétés physico-chimiques.

Dans ce mémoire nous avons revu la cinétique de précipitation par deux techniques déjà utilisées pour ce genre d'études. Nous parlons de la calorimétrie différentielle (DSC) et de la dilatométrie. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus par une troisième technique qui est la mesure de la résistivité au cours de la variation de la température. Cette dernière technique n'est pas encore suffisamment exploitée pour ce type d'alliage.

Le but de ce travail est d'extraire les avantages et les inconvénients de chaque technique.

La microscopie électronique à balayage nous a permis de caractériser la microstructure de notre alliage.

Les résultats obtenus ont montrés que les trois techniques utilisés permettent de rendre compte de la même cinétique de précipitation.

Solution solide sursaturée SSS \longrightarrow Zones G.P \longrightarrow Phase β'' \longrightarrow Phase β' \longrightarrow Phase β .

Les résultats obtenus ont montré aussi que la technique de mesure de la résistivité au cours de la variation de température donne un comportement analogue à la dilatométrie vu que ces deux techniques sont sensibles aux mêmes phénomènes liés à la microstructure de l'alliage et les courbes de mesures obtenues ne nécessitent pas de ligne de base. Cette dernière est l'un des handicaps à une exploitation fiable de la DSC.

En tenant compte du fait de la simplicité de la technique de la résistivité on peut prévoir qu'elle pourrait concurrencer (à l'image de la dilatométrie) la DSC.

Mots clés : Alliage Al-Mg-Si, résistivité, DSC, cinétique de précipitation, dilatométrie.

Abstract

Al-Mg-Si excess silicon series (6xxx) aluminum alloys are in great demand in industry, primarily in; automotive, shipbuilding, aerospace and construction due to their good physicochemical properties.

In this thesis we have reviewed the kinetics of precipitation by two techniques already used for this kind of study. We are talking about differential calorimetry (DSC) and dilatometry. The results obtained were compared with those obtained by a third technique which is the measurement of the resistivity during the variation of the temperature. The latter technique has not yet been sufficiently exploited for this type of alloy.

The aim of this work is to extract the advantages and disadvantages of each technique.

Scanning electron microscopy allowed us to characterize the microstructure of our alloy.

The results obtained showed that the three techniques used make it possible to account for the same precipitation kinetics.

Supersaturated solid solution SSS \rightarrow Zones G.P \rightarrow Phase β'' \rightarrow Phase β' \rightarrow Phase β .

The results obtained also showed that the technique of measuring the resistivity during the temperature variation gives a behavior similar to the dilatometry since these two techniques are sensitive to the same phenomena related to the microstructure of the alloy and the curves of measurements obtained do not require a baseline. The latter is one of the handicaps to reliable operation of the DSC.

Taking into account the fact of the simplicity of the resistivity technique, one can predict that it could compete (like dilatometry) with DSC.

Key words: Al-Mg-Si alloy, resistivity, dilatometry, DSC, precipitation kinetics.

ملخص

هناك طلب كبير على سبائك الألمنيوم الزائدة من الصنف 6000 في الصناعة، بشكل أساسي في؛ السيارات وبناء السفن والطيران والبناء بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية الجيدة. في هذه الرسالة، قمنا بمراجعة حركية هذه الترسبات من خلال تقنيتين مستخدمتين بالفعل في هذا النوع من الدراسة. نحن نتحدث عن القياس التفاضلي وقياس التمدد. تمت مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع تلك التي تم الحصول عليها باستخدام تقنية ثالثة وهي قياس المقاومة أثناء تغير درجة الحرارة. لم يتم استغلال التقنية الأخيرة بشكل كافٍ لهذا النوع من السبائك. الهدف من هذا العمل هو استخراج مزايا وعيوب كل تقنية. سمح لنا المسح المجهر الإلكتروني بتوصيف البنية المجهرية لسبائكنا. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن التقنيات الثلاث المستخدمة تجعل من الممكن حساب نفس حركية الترسيب.

Supersaturated solid solution SSS → Zones G.P → Phase β'' → Phase β' → Phase β

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أيضاً أن تقنية قياس المقاومة أثناء تغير درجة الحرارة تعطي سلوكاً مشابهاً لقياس التمدد لأن هاتين التقنيتين حساستان لنفس الظواهر المتعلقة بالبنية الدقيقة للسبيكة ومنحنيات القياسات التي تم الحصول عليها لا تتطلب خط الأساس. هذا الأخير هو أحد العوائق التي تحول دون التشغيل الموثوق للقياس التفاضلي. مع الأخذ في الاعتبار حقيقة بساطة تقنية المقاومة، يمكن توقع أنها يمكن أن تتنافس (مثل قياس التمدد) مع القياس التفاضلي.

الكلمات المفتاحية: سبيكة اليمينيوم-مغنيزيوم-سيليسيوم، حركية الترسبات، القياس بالمقاومية، القياس التفاضلي، التمدد

