

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار- عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE MAGNÉTISME ET DE SPECTROSCOPIE DES SOLIDES



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

EN PHYSIQUE

Option : NANOMATÉRIAUX ET APPLICATIONS

Thème

Etude des cinétiques de précipitation, de recristallisation et du durcissement structural dans un alliage Al-Mg-Si sévèrement déformé par laminage à froid

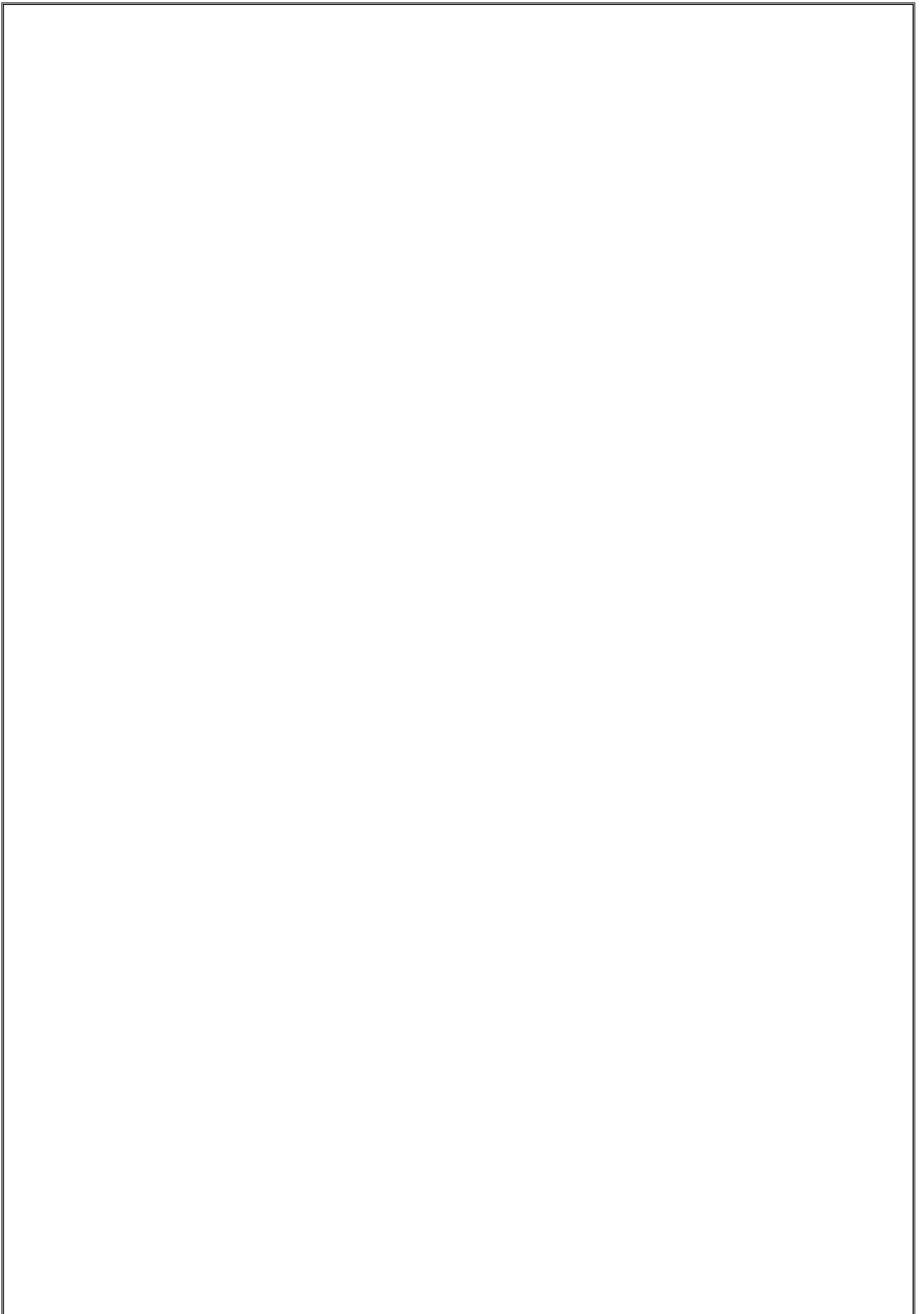
Par

M^{elle} NEMOUR HANÈNE

Devant le jury:

Mr. Bouguerra Bouzabata	Professeur	Président	Université d'Annaba
Mr. Abdelhafid Triki	Professeur	Directeur de thèse	Université d'Annaba
Mr. Amara Otmani	Professeur	Examineur	Université de Skikda
Mr. Abdellatif Boutefnouchet	Professeur	Examineur	Université d'Annaba
Mr. Mourad Ibrahim Daoudi	MCA	Membre invité	Université de Guelma

Année universitaire : 2016/2017



Dédicaces

Au nom de dieu le clément et le miséricordieux et en termes d'amour et de fidélité, je dédie ce présent mémoire :

Aux deux êtres les plus précieux au monde

Ma Mère et Mon Père

QUE DIEU LES PROTEGE

*A mes soeurs : **Nawel, Sihem, Selma***

*A mes frère : **Nabil, Youcef** qui m'ont entourée et soutenue*

Pour leur affection, leur soutien et leur compréhension qui'ils m'ont prodiguée durant toutes ces années de dur labeur

*A toute la famille **Nemour***

A tous mes amies et à tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin au bon déroulement de ce modeste travail corroboré par ce mémoire.

Remerciements

Je remercie tout d'abord le grand puissant dieu qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au sein du "Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides" (LM2S) sous la direction de monsieur *Triki Abdelhafid*, professeur au département de physique de l'université d'Annaba. Je tiens d'abord à le remercier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir dirigé cette thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir initiée à la recherche et fait partager ses connaissances, ses conseils et son enthousiasme.

Je suis reconnaissante à Monsieur *B. Bouzabata*, Professeur au département de physique, de s'être intéressé à ce travail et d'avoir accepté la présidence du jury.

Mes vifs remerciements, à Messieurs, *A. Otmani*, Professeur au département de physique de l'Université de Skikda, et *A. Boutefnouchet*, Professeur au département de physique de l'Université d'Annaba, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Mes remerciements également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, plus particulièrement aux Messieurs: *M. I. Daoudi*, *S. Bouaricha* et *B.chouial*.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à mes amis du Laboratoire de magnétisme et spectroscopie des solides (LM2S) et aux autres laboratoires.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	01
-----------------------------------	-----------

Chapitre I : Revue bibliographique

Partie -A : L'aluminium et ses alliages

I_A.1 L'aluminium.....	04
I_A.2 Alliages à base d'aluminium.....	04
I_A.3 Propriétés et applications des alliages Al-Mg-Si-(Cu) de la série 6000.....	06
I_A.4 Traitements thermiques des alliages Al-Mg-Si.....	07
I_A.5 La Séquence de précipitation des phases dans les alliages de la série 6000.....	09
I_A.5.1 Influence de la composition chimique sur la séquence de précipitation.....	11
I_A.5.1.1 Influence de l'excès en Si.....	11
I_A.5.1.2 Influence du Cu.....	12
I_A.5.1.3 Influence d'une pré-déformation sur la séquence de précipitation.....	13
I_A.6 Cinétique de précipitation et de dissolution des phases.....	14
I_A.6.1 Méthodes de détermination de l'énergie d'activation.....	15
I_A.6.1.1 La méthode de Kissinger.....	15
I_A.6.1.2 Méthodes iso-conversionnelles.....	16
I_A.6.2 Calcul du paramètre d'Avrami n (exposant de croissance).....	17
I_A.7 Traitements spécifiques.....	18
I_A.7.1 Traitement de vieillissement artificiel au pic de durcissement.....	18
I_A.7.1.1 Influence d'un pré-vieillissement naturel.....	18
I_A.7.1.2 Influence d'un pré-vieillissement à une température autour de 100°C.....	18
I_A.7.2 Traitement de cuisson de la peinture pour les tôles de voiture (Paint-bake).....	19
I_A.7.3 Mécanismes mis en jeu dans le durcissement structural.....	19

Partie-B : Evolution de la microstructure des métaux et alliages au cours du recuit de recristallisation après déformation plastique

I_B.1 L'état déformé.....	21
--	-----------

I_B.2	La restauration des propriétés d'un alliage déformé.....	23
I_B.2.1	La restauration.....	23
I_B.2.2	La recristallisation primaire.....	26
I_B.2.2.1	La germination des grains.....	26
I_B.2.2.2	La croissance des grains.....	27
I_B.2.3	Grossissement des grains.....	27
I_B.3	Influence des éléments en solution solide et des précipités sur la restauration et la recristallisation au cours de recuit.....	28
I_B.3.1	Influence des éléments en solution solide.....	29
I_B.3.2	Influence des précipités d'une seconde phase.....	29
I_B.4	Cinétique de la recristallisation.....	31
I_B.4.1	Traitement en conditions isothermes.....	31
I_B.4.2	Traitement en conditions non-isothermes.....	33
	Références de chapitre I_A+I_B	34

Chapitre II : Matériau étudié et Techniques expérimentales utilisées

II.1	Matériau étudié.....	39
II.2	Traitements thermiques et thermo-mécaniques appliqués.....	39
II.2.1	Laminage à froid (déformation plastique sévère).....	39
II.2.2	Traitements thermiques	40
II.3	Les techniques expérimentales utilisées.....	40
II.3.1	La microscopie optique.....	40
II.3.2	La microdureté Vickers (Hv).....	41
II.3.3	Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	42
II.3.4	Diffraction des rayons X (DRX).....	43

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Partie-A : Influence de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation

III_A.1	Etude de la séquence de précipitation	45
III_A.1.1	Etat non déformé.....	45
III_A.1.2	Etat déformé.....	46
III_A.2	Etude de la cinétique de transformation des différentes phases.....	48
III_A.2.1	Energies d'activation de précipitation des différentes phases par la méthode de Kissinger.....	48
III_A.2.1.1	Etat non déformé.....	49
III_A.2.1.2	Etat déformé.....	52
III_A.2.2	Etude de la cinétique de précipitation par la méthode isoconversionnelle de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).....	55
III_A.2.2.1	Energie d'activation de précipitation des phases métastables.....	56
III_A.2.2.2	Détermination de l'exposant d'avrami n.....	59
III_A.2.2.3	Détermination des énergies d'activation séparées de germination Q_G et de croissance Q_C des phases.....	61

Partie-B : Etude de la Cinétique de recristallisation en conditions non isothermes après déformation par laminage à froid pour une réduction de 90%

III_B.1	Evolution de la microstructure au cours du recuit de recristallisation.....	64
III_B.2	Evolution de la microdureté au cours du recuit non-isotherme de recristallisation.....	66
III_B.3	Etude de la cinétique de recristallisation.....	70
III_B.3.1	L'énergie d'activation associée à la réaction de recristallisation.....	70
III_B.3.1.1	Méthode Kissinger.....	71
III_B.3.1.2	Méthode KAS.....	73
III_B.3.2	Détermination de l'exposant d'Avrami n pour la recristallisation.....	76
	Références de chapitre III_A+III_B	79

Conclusion générale..... 82

Liste des figures

N°	Légende	Page
I_{A.1}	La répartition des principaux domaines d'utilisation des alliages 6060 en Europe de l'Ouest en 2001.	07
I_{A.2}	Schéma représentant les traitements thermiques de durcissement structural appliqué aux alliages AlMgSi	08
I_{A.3}	Évolution schématique de la résistance avec la morphologie des précipités durcissant en fonction du temps de revenu pour la série 6000.	10
I_{A.4}	Courbe DSC obtenue à une vitesse de 10°C/mn sur un alliage 6082.	11
I_{A.5}	Les courbes de DSC des échantillons 6016 naturellement vieilli pendant une semaine et obtenus à une vitesse de chauffage de 10°C/mn: (a) sans pré-déformation; (b) 0,5% pré-déformation; (c) 1,5% pré-déformation; (d) 5% pré-déformation.	14
I_{A.6}	Tracé de Kissinger pour la formation de la phase β'' dans un alliage AlMgSi à partir des résultats de DSC obtenus pour différentes vitesses de chauffage.	16
I_{A.7}	Schéma représentant les mécanismes mis en jeu dans le durcissement structural : a) Cisaillement d'un précipité cohérent. b) Contournement d'un précipité incohérent (mécanisme d'Orowan).	20
I_{B.1}	Effet du recuit sur la microstructure et les propriétés mécaniques d'un métal déformé.	22
I_{B.2}	Polygonisation d'un cristal contenant des dislocations coins dans le cas de : (a) faible déformation et (b) forte déformation.	24
I_{B.3}	La restauration des propriétés mécaniques et physiques de l'aluminium 99,998% déformé à un taux de 75% en compression au cours d'un recuit non isotherme.	25
I_{B.4}	Schéma montrant l'évolution de l'état écroui au cours de la recristallisation (primaire et secondaire).	28
I_{B.5}	Détermination de l'énergie d'activation dans le cas de traitement isotherme.	32
II.1	Cycle de traitement thermomécanique utilisé.	40
II.2	Schéma montrant le plan d'observation métallographique et des mesures de microdureté.	41
III_{A.1}	Courbe DSC de l'alliage étudié enregistrée avec une vitesse de 10°C/min : état non déformé	45
III_{A.2}	Courbe DSC de l'alliage déformé par laminage à froid pour un taux de 90%, obtenu pour une vitesse de chauffage de 10°C/min.	47
III_{A.3}	Courbes DSC de l'alliage étudié obtenues avec une vitesse de 10°C/min a) état non déformé, b) état déformé avec un taux de 90%.	48

III_A.4	Courbes DSC de l'alliage étudié à l'état non déformé , obtenues pour différentes vitesses de chauffage.	49
III_A.5	Tracé de $\text{Ln}(T_p^2/V)$ en fonction de $10^3/T_p$ correspondant au pic (β'' , β') de l'alliage non déformé.	50
III_A.6	Tracé de $\text{Ln}(T_p^2/V)$ en fonction de $10^3/T_p$ correspondant au pic β de l'alliage non déformé.	51
III_A.7	Courbes DSC de l'alliage étudié à l'état déformé obtenues avec des vitesses de chauffage : a)10°C/min, b)15°C/min, c)20°C/min et d) 30°C/min.	52
III_A.8	Tracé de $\text{Ln}(T_p^2/V)$ en fonction de $10^3/T_p$ pour la précipitation des phases (β'' , β') : état déformé	53
III_A.9	Tracé de $\text{Ln}(T_p^2/V)$ en fonction de $10^3/T_p$ pour la précipitation de la phase d'équilibre β : état déformé	54
III_A.10	Schéma indiquant la méthode de calcul de la fraction précipitée pour une température T.	56
III_A.11	La fraction précipitée, α , en fonction de la température: a) Pic D (β''/β') pour l'alliage non déformé. b) Pic D _d (β') pour l'alliage déformé.	57
III_A.12	L'énergie d'activation, Q_α , en fonction de la fraction précipitée α : a) Pic D (β''/β') dans l'alliage non déformé. b) Pic D _d (β') dans l'alliage déformé.	57
III_A.13	Exposant d'Avrami n, en fonction de la température pour les phases: a) β''/β' (Alliage non déformé). b) β' (Alliage déformé).	60
III_A.14	Variations de l'énergie d'activation en fonction de 1/n pour différentes vitesses de chauffage pour : a) Pic D, b) Pic D _d .	62
III_B.1	Micrographies optiques : (a) alliage brut, b) alliage déformé (90%) puis recuit à 400°C pendant 30mn.	64
III_B.2	Spectres DRX des échantillons : a) non déformé, et b) déformé puis recuit à 400°C pendant 30 mn.	65
III_B.3	Variations de la microdureté en fonction de la température de recuit des échantillons déformés pour un temps de maintien de 30 mn à chaque température.	67
III_B.4	Courbe DSC de l'alliage à l'état déformé (90%) obtenue avec une vitesse de 10 °C/min.	68
III_B.5	Variations de la fraction recristallisée en fonction de la température de recuit.	69
III_B.6	Courbes DSC de l'alliage déformé obtenues avec les vitesses de chauffage : a) 10°C/min, b) 15°C/min, c) 20°C/min et d) 30°C/min.	70
III_B.7	$\text{Ln}(T_p^2/V)$ en fonction de $10^3/T_p$ pour le processus de la recristallisation.	72
III_B.8	La fraction recristallisée α_R en fonction de la température.	73

III_B.9	Fraction recristallisée en fonction de la température obtenue : a) par des mesures de microdureté. b) à partir des courbes DSC.	74
III_B.10	Variations de l'énergie d'activation Q_α en fonction de la fraction recristallisée.	75
III_B.11	Variations de l'exposant d'Avrami n de la réaction de la recristallisation en fonction de la température.	78

Liste des tableaux

N°	Légende	Page
I_{A.1}	Les principaux alliages d'aluminium	05
I_{A.2}	Composition chimiques (% mass.) de quelques alliages les plus utilisés.	07
I_{A.3}	Caractéristiques cristallographiques et morphologiques des différentes phases métastables.	12
I_{A.4}	La séquence de précipitation pour différentes compositions d'alliage 6060.	13
I_{A.5}	Valeurs de n pour différentes conditions de formation des phases.	15
II.1	Composition chimique (en mass %) de l'alliage étudié.	39
III_{A.1}	Les valeurs de T _p associées à la précipitation des différentes phases en fonction de vitesses de chauffage : état non déformé	50
III_{A.2}	Valeurs des énergies d'activation de la formation des différentes phases : état non déformé.	51
III_{A.3}	Les valeurs de T _p des phases(β'' , β') et β : état déformé	53
III_{A.4}	Valeurs des énergies d'activation des phases : état déformé	54
III_{A.5}	Valeurs de Q _G et Q _C pour différentes vitesses de chauffage.	63
III_{B.1}	Les valeurs de T _p pour les pics R du processus de recristallisation .	71
III_{B.2}	Valeurs des énergies d'activation pour le processus de recristallisation.	72

Introduction générale

Introduction générale :

Les alliages d'aluminium jouent un rôle important dans l'industrie, ils occupent la deuxième place dans la construction de différentes pièces après le fer. Ces alliages sont plus utilisés dans l'industrie automobile et aéronautique du fait de leur bon compromis densité et propriétés mécaniques (une faible densité d'aluminium et de très bonnes propriétés mécaniques).

Les alliages Al-Mg-Si de la série 6000 sont des alliages à durcissement structural dont la microstructure est contrôlée par des traitements thermiques et thermomécaniques qui permettent de conférer à ces alliages toute une variété de microstructures. La décomposition de la solution solide sursaturée obtenue au cours d'un chauffage continu depuis la température ambiante jusqu'à une température voisine de 540°C, ou lors d'un chauffage isotherme à une température appropriée se fait suivant la séquence de précipitation suivante :



Les phases β'' et β' sont des phases métastables tandis que la phase β représente la phase d'équilibre de formule Mg_2Si . La phase β'' confère à l'alliage son durcissement optimal.

Des additions d'éléments tels que le Si (en excès) ou le cuivre peuvent modifier la séquence de précipitation par l'apparition d'autres phases, en remplacement ou en coexistence avec la phase β' et β .

La séquence et la cinétique de précipitation peuvent être aussi notablement modifiées par une déformation plastique avec un taux suffisant appliquée à la solution solide avant sa décomposition.

Les propriétés cristallographiques et morphologiques des phases β'' , β' , et β sont bien étudiées, à travers beaucoup d'articles publiés sur le sujet. Au contraire, la cinétique de précipitation de ces phases est peu documentée et insuffisamment étudiée. Les méthodes souvent utilisées (Méthode de Kissinger et Matusita) ne fournissent qu'une valeur unique pour l'énergie d'activation du processus de la réaction et de même, une valeur unique pour l'exposant d'Avrami n , ce qui suppose que la réaction est gouvernée par un seul mécanisme. Ces méthodes ne décrivent pas correctement les réactions où interviennent plusieurs mécanismes, comme la germination et la croissance par exemple. Cette remarque reste valable aussi pour la cinétique de recristallisation qui est considérée comme une transformation par germination et croissance. Les méthodes évoquées plus haut sont d'autant plus mal adaptées lorsque la recristallisation s'effectue en même temps que la décomposition de la solution solide saturée au cours de laquelle il y a précipitation et dissolution de différentes phases, avec comme conséquence des interactions des joints des nouveaux grains avec les précipités et les atomes de solutés. Ces interactions influencent considérablement la cinétique de recristallisation.

D'autres méthodes, dites méthodes isoconversionnelles, sont de plus en plus utilisées pour la description et la compréhension de la cinétique de précipitation et de dissolution des phases ainsi que celle de la recristallisation. Ces méthodes permettent la détermination de la variation de l'énergie d'activation au cours de la transformation et peuvent donc décrire les transformations de phases qui sont gouvernées par plusieurs mécanismes. Elles permettent aussi la détermination de la variation du paramètre de croissance (n d'Avrami) au cours de la transformation. La valeur de ce paramètre est liée au taux de germination, ainsi que la morphologie des précipités de la phase, produit de la transformation.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier l'influence de la déformation plastique produite par laminage à froid pour un taux de réduction de 90%, sur la cinétique et la séquence de précipitation en condition non-isothermes dans un alliage AlMgSi. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus sur le même alliage non déformé.

De plus, la cinétique de recristallisation est aussi étudiée. Cette étude est très intéressante dans la mesure où le chauffage continu en DSC provoque d'une part la décomposition de la solution solide par précipitation et dissolution de phases et d'autre part, le processus de recristallisation dont la cinétique sera ainsi fortement affectée.

Dans cette étude on s'attend à ce que les transformations de précipitation et de recristallisation dans l'alliage AlMgSi soient gouvernées par plusieurs mécanismes, liés aux interactions mises en jeu entre les différents types de défauts cristallins, ceci constitue l'originalité de ce travail. C'est pour cela que la méthode isoconversionnelle de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) a été utilisée dans cette étude, pour mieux décrire et comprendre ces différents mécanismes. Cette méthode est largement utilisée dans ce type de transformations. Elle est généralement appliquée aux résultats extraits des courbes d'analyse calorimétrique différentielle (DSC), obtenus pour différentes vitesses de chauffage.

Le présent travail est organisé comme suit:

Le premier chapitre est constitué de deux parties A et B. La partie A présente une revue bibliographique détaillée sur les alliages d'aluminium en général et ceux de la série 6000 en particulier, concernant la cinétique de précipitation et de dissolution des phases ainsi que les traitements thermiques spécifiques appliqués à ces alliages. La partie B décrit l'état déformé ainsi que les de restauration et de recristallisation. Une attention particulière est donnée à l'influence des précipités de seconde phase et des atomes de soluté sur la cinétique de recristallisation.

Le second chapitre décrit le matériau étudié (historique et composition chimique) et les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation, c'est-à-dire, la microscopie optique,

l'analyse calorimétrique différentielle "DSC", la microdureté Vickers (Hv) et la diffraction des rayons X.

Le troisième chapitre qui rassemble les résultats obtenus et leur interprétations, est lui aussi constitué de deux parties A et B :

- La partie A est consacrée aux résultats concernant la séquence et la cinétique de précipitation dans l'alliage non déformé et déformé à 90%, obtenus par les méthodes de Kissinger et Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).
- La partie B est consacrée aux résultats concernant les changements microstructuraux au cours du traitement de recristallisation ainsi que les mécanismes qui affectent la cinétique de recristallisation au cours d'un chauffage continu.

Ces chapitres sont précédés par une introduction générale et suivis d'une conclusion générale et d'une liste des références bibliographiques consultées.

Chapitre I

Revue bibliographique

Partie A

L'aluminium et ses alliages

I_A.L'aluminium et ses alliages

I_A.1 L'aluminium:

En tant que métal, l'aluminium a des caractéristiques mécaniques faibles et de ce fait il est très peu utilisé, sauf lorsqu'il s'agit des caractéristiques particulières de ce métal, telles que:

- La faible masse volumique, $2,7 \text{ g/cm}^3$. L'aluminium est, par exemple, trois fois plus léger que l'acier. Cette propriété est particulièrement intéressante dans les transports.
- La conductivité thermique pour la production d'échangeurs thermiques (radiateurs automobiles, réfrigérateurs, climatiseurs...).
- La conductivité électrique pour la fabrication de câbles électriques.
- La facilité de sa mise en forme.
- La bonne résistance à la corrosion.

L'aluminium industriel contient généralement autour de 0.5% d'impuretés (principalement Fe+Si), mais il peut être obtenu presque pur par raffinage électrolytique (Al >99.99%). Ces impuretés ont différents effets sur les propriétés électriques et mécaniques. Les propriétés mécaniques de l'aluminium peuvent être améliorées en ajoutant des éléments d'addition pour former des alliages base aluminium dont les caractéristiques mécaniques sont beaucoup plus élevées, ce qui élargit leur champ d'application.

I_A.2 Alliages à base d'aluminium:

Des alliages d'aluminium sont obtenus en ajoutant des éléments qui modifient plus ou moins profondément leur microstructure. Les principaux éléments qui sont en général ajoutés sont : Mg, Si, Mn, Fe, Cr et le Cu. Ces éléments d'addition peuvent:

- **être en solution solide de substitution** : ils prennent la place des atomes d'aluminium dans le réseau. Leur taille est plus petite ou plus grande que l'atome d'aluminium ce qui perturbe le réseau qui devient plus difficile à déformer.
- **former des précipités**: ceux-ci peuvent être cohérents, semi-cohérents, ou incohérents avec la matrice d'aluminium. Un durcissement optimal par précipitation peut être obtenu par des traitements thermiques appropriés.

La présence de ces éléments d'addition sous les deux formes décrites précédemment, confère à l'alliage un durcissement qui dépend de la concentration, de la nature et la répartition des phases durcissantes. Les alliages d'aluminium sont habituellement classés en séries, suivant les principaux éléments d'addition comme indiqué dans le tableau I_A.1.

Tableau I_A.1: Les principaux alliages d'aluminium.

Série	Principaux éléments d'alliage	Phase à l'équilibre	Phases durcissantes hors d'équilibre
1000	99% d'aluminium au minimum	/	/
2000	Al, Cu (+ Mn, Si, Mg)	Al ₂ Cu - Al ₂ CuMg	θ'', θ'
3000	Al, Mn (+ Mg)	Al ₆ Mn	/
4000	Al, Si (+ Mg, Ni, Cu)	/	/
5000	Al + Mg (+ Cr, Mn)	Al ₃ Mg ₂	/
6000	Al, Si, Mg (+ Mn, Fe, Cu)	Mg ₂ Si	β'', β'
7000	Al, Zn, Mg (+ Mg, Cu, Cr)	MgZn ₂	η'
8000	Al, Si, Fe	/	/

Ces alliages sont aussi classés en deux familles, suivant leur mode de durcissement :

- **Alliages trempant à durcissement structural** : la résistance élevée de ces alliages est due à la précipitation de secondes phases, en général hors d'équilibre, lors de traitements thermiques appropriés. Ces alliages appartiennent aux séries 2000, 6000, 7000 et 8000. Différentes microstructures peuvent être obtenus en fonction des paramètres du traitement de vieillissement .
- **Alliages non trempant** : ces alliages ne durcissent pas par traitements thermiques, mais peuvent avoir une haute résistance par écrouissage, c'est-à-dire, par déformation plastique à froid. Ce sont les alliages des séries 1000, 3000, 4000 et 5000. Ils sont la plupart du temps utilisés dans la fabrication des produits plats comme feuille mince et lame.

Le travail entrepris dans le cadre de la présente thèse porte sur un alliage Al-Mg-Si appartenant à la série 6000. C'est pour cela que dans la suite de cette étude bibliographique, une attention particulière est réservée à cette série.

I_A.3 Propriétés et applications des alliages Al-Mg-Si-(Cu) de la série 6000:

Les alliages Al-Mg-Si sont des alliages à durcissement structural dont la microstructure est contrôlée par des traitements thermiques et thermomécaniques qui permettent de conférer à ces alliages toute une variété de microstructures. Ils sont caractérisés par des propriétés très intéressantes : une résistance moyenne, une bonne ductilité, une excellente formabilité, une bonne soudabilité et une bonne tenue à la corrosion. En pratique, ils sont utilisés à l'état laminé ou extrudé. L'extrusion des alliages AlMgSi, permet la production de formes complexes avec de bonnes tolérances. Les alliages extrudés sont utilisés dans plusieurs domaines en particulier dans l'industrie du bâtiment mais aussi dans les domaines du transport et de l'ingéniering. A titre d'exemple la figure I_A.1 montre la place occupée par les alliages laminés et extrudés dans l'utilisation globale des alliages AlMgSi en Europe de l'ouest en 2001[1]. Plus de 90% des matériaux extrudés sont des alliages de la série 6000. Les nuances les plus utilisées sont : 6060, 6082, 6061 et 6005. Le tableau I_A.2 donne les compositions chimiques des alliages cités précédemment. Les alliages de la série 6000 offrent donc un potentiel considérable pour des applications dans divers domaines [2, 3, 4]:

- **Dans le domaine des transports:** en industrie automobile pour la réduction du poids des véhicules et donc de la consommation de carburant. C'est le cas, par exemple des nuances 6009, 6010, 6111 et 6016 ainsi que la nuance 6061. Ces alliages interviennent, par exemple, dans la fabrication des châssis, roues, carrosseries, radiateurs etc. La résistance de ces alliages est améliorée après le cycle de cuisson de la peinture (paint-bake hardening) durant lequel il y a une précipitation partielle d'une phase durcissante. Ce traitement spécifique sera évoqué plus loin avec plus de détail.
- **Dans le bâtiment et l'architecture:** On retrouve l'aluminium et ses alliages sous forme de produits laminés, extrudés etc... pour les applications suivantes : panneaux de façades et murs-rideaux, couvertures, balcons et leur garde-corps.
- **Dans les structures et équipements industriels:**
 - Génie chimique : réservoirs, appareils de fabrication.
 - Cryogénie : cuve fixe ou sur méthaniers pour gaz naturel liquide, réservoirs pour gaz liquéfiés.
 - Domaine agricole : structures de serres, raccords, tuyaux d'irrigation.

- Travaux publics : panneaux de signalisation des autoroutes, candélabres, barrières d'autoroute.

Tableau I_{A.2}: Composition chimiques (% mass.) de quelques alliages les plus utilisés [2,4].

Alliage	Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Zn	Cr	Ti
6005	0.40-0.7	0.50-0.9	≤ 0.30	≤ 0.35	≤ 0.50	≤ 0.20	≤ 0.30	≤ 0.10
6009	0.4-0.8	0.6-1.0	0.15-0.60	≤ 0.50	0.2-0.8	≤ 0.25	≤ 0.10	≤ 0.10
6010	0.60-1.0	0.8-1.2	0.15-0.60	≤ 0.50	0.2-0.8	≤ 0.25	≤ 0.10	≤ 0.10
6016	0.3-0.6	1.0-1.5	≤ 0.20	≤ 0.50	≤ 0.20	-	0.10	-
6060	0.35-0.6	0.30-0.6	≤ 0.10	0.10-0.30	≤ 0.10	≤ 0.15	≤ 0.05	≤ 0.10
6061	0.8-1.2	0.40-0.8	0.15-0.40	≤ 0.7	≤ 0.15	≤ 0.25	0.04-0.35	≤ 0.15
6082	0.6-1.2	0.7-1.3	≤ 0.10	≤ 0.50	0.40-1.0	≤ 0.20	≤ 0.25	≤ 0.10
6111	0.5-1.0	0.6-1.1	0.5-0.9	≤ 0.40	≤ 0.40	-	≤ 0.10	≤ 0.10

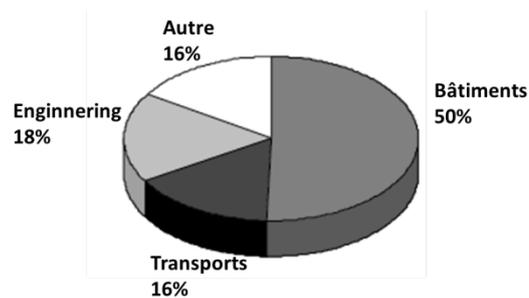


Figure I_{A.1}: La répartition des principaux domaines d'utilisation des alliages 6060 en Europe de l'Ouest en 2001 [1].

I_{A.4} Traitements thermiques des alliages Al-Mg-Si :

Le traitement thermique habituellement appliqué aux alliages AlMgSi est le traitement de durcissement structural dont le cycle thermique s'effectue en deux étapes, figure I_{A.2}.

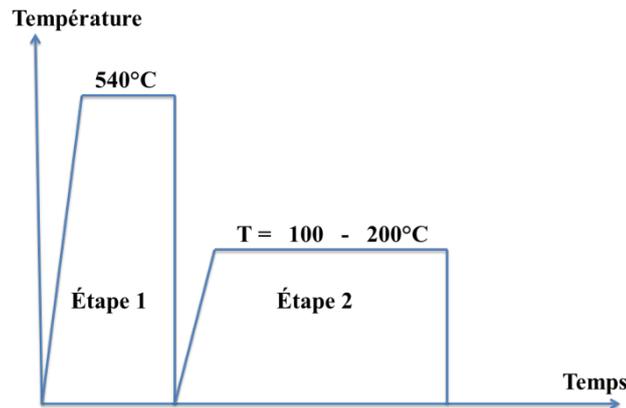


Figure I_{A.2} : Schémas représentant les traitements thermiques de durcissement structural appliqués aux alliages AlMgSi.

❖ Une mise en solution solide à une température et un temps de maintien suffisants pour dissoudre les composés intermétalliques et obtenir une solution solide sursaturée (SSS). Elle est suivie d'un refroidissement suffisamment rapide pour maintenir à la température ambiante la solution solide sursaturée et figer les lacunes formées qui serviront par la suite à la décomposition de la solution solide pour former les phases durcissantes. Habituellement le traitement de mise en solution est effectué à une température autour de 540°C pendant une heure environ.

❖ L'alliage (SSS) est ensuite chauffé jusqu'à une température modérée dans l'intervalle [100 à 200°C], habituellement à 175°C, pendant un temps suffisant pour assurer la décomposition progressive de la SSS en précipités durcissants. C'est le traitement de vieillissement artificiel.

L'alliage peut être soumis à une déformation par écrouissage, généralement après la mise en solution. L'écrouissage a un effet significatif sur la décomposition de la SSS. Ce point sera discuté plus loin.

Après les différents traitements thermiques, l'alliage peut se trouver sous différents états. Ces états sont normalisés suivant la désignation suivante:

- **T3**: Mise en solution + Ecrouissage.
- **T4**: Mise en solution + Trempe + Vieillessement naturel.
- **T6**: Mise en solution + Trempe + Vieillessement artificiel.
- **T8**: Mise en solution + Trempe + Ecrouissage + Vieillessement.
- **T9**: Mise en solution + Trempe + Vieillessement artificiel + Ecrouissage

I_A.5 La Séquence de précipitation des phases dans les alliages de la série 6000:

La décomposition de la solution solide sursaturée au cours d'un chauffage continu depuis la température ambiante jusqu'à une température voisine de 540°C, ou lors d'un chauffage isotherme à une température appropriée se fait suivant une séquence de précipitation. La séquence de précipitation généralement acceptée dans le cas des alliages AlMgSi non déformés ne contenant pas de Cu est la suivante [5]:



Dans cette séquence,

- **SSS**: représente la solution solide sursaturée obtenue après la mise en solution suivie d'une trempe.

- **amas individual**: sont de petits amas constitués de regroupements d'atomes de Mg ou de Si, séparément, sans structure.

- **Co-amas**: sont de petits amas constitués de co-regroupements d'atomes de Mg et Si à la fois, sans structure.

- **Zones GP**: ce sont de petits domaines sphériques cohérents avec la matrice d'Aluminium, de structure inconnue, appelée: Zones de Guinier et Preston ou Zones GP. La formation de ces zones confère à l'alliage un certain niveau de durcissement mais ne conduit pas au maximum de durcissement de l'alliage.

- **La phase métastable β''** : appelée aussi GPII, est cohérente avec la matrice. Sa composition chimique est : Mg_5Si_6 . Sa structure cristallographique est monoclinique. Les valeurs des paramètres cristallins a, b et c sont plus ou moins proches suivant les différents auteurs [5-7]. Elle se présente sous forme d'aiguilles très fines, alignées le long des directions $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ de la matrice d'aluminium. C'est la phase qui assure le maximum de durcissement. Sa forme en aiguille constitue un obstacle redoutable pour le déplacement des dislocations.

- **La phase métastable β'** : est semi cohérente avec la matrice. Sa structure cristalline est hexagonale avec comme paramètres cristallins : $a = b = 0.705 \text{ nm}$ et $c = 0.405 \text{ nm}$ [8]. D'autres valeurs assez proches ont été obtenues par d'autres auteurs [7,9,10]. Cette phase se présente sous forme de bâtonnets alignés le long des directions $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ de la matrice d'aluminium. Elle est moins durcissante que la phase β'' .

• **La phase d'équilibre β** : incohérente avec la matrice, à une composition chimique Mg_2Si . Elle possède une structure cristalline CFC de type CaF_2 , avec un paramètre de maille $a = 0.639$ nm. Elle se présente sous forme de plaquettes.

Le potentiel durcissant de ces différentes phases est représenté schématiquement sur la figure I_{A.3}.

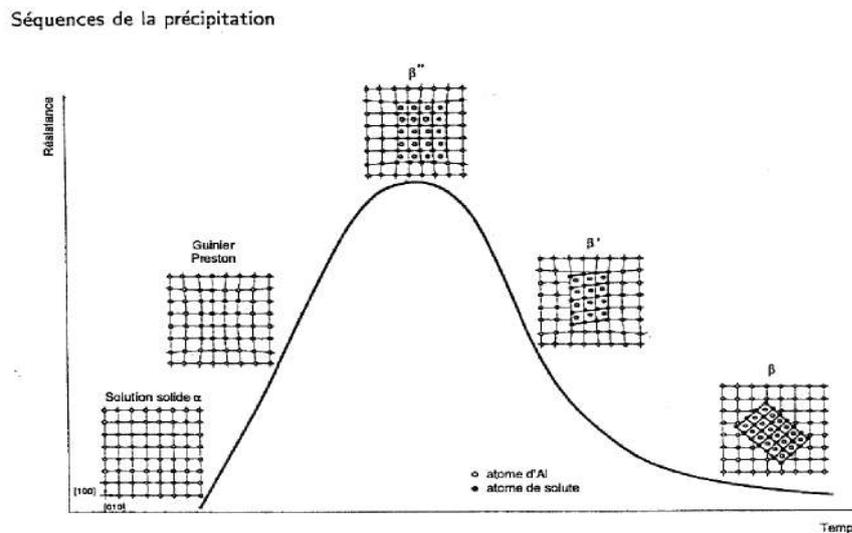


Figure I_{A.3}: Évolution schématique de la résistance avec la morphologie des précipités durcissant en fonction du temps de revenu pour la série 6000.

La séquence de précipitation est généralement mise en évidence par analyse thermique (DSC). La décomposition de la solution solide sursaturée, obtenue après mise en solution et trempe, s'effectue au cours d'un chauffage continu à une vitesse constante donnée. Le thermogramme enregistré est constitué de pics exothermiques correspondant à la précipitation des différentes phases, et de pics endothermiques traduisant leur dissolution. La figure I_{A.4} montre un exemple obtenu par Daoudi et al. [11] sur un alliage de composition proche de l'alliage 6082. La séquence de précipitation et la nature des phases dépendent de la composition chimique de l'alliage et de son histoire thermomécanique.

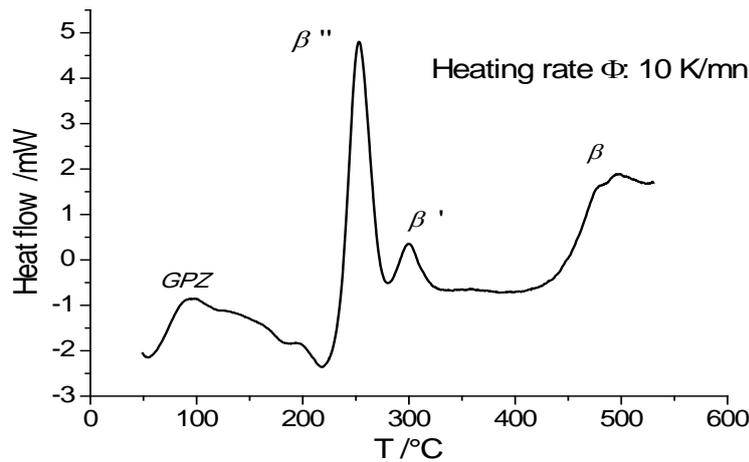


Figure I_A.4: Courbe DSC obtenue à une vitesse de 10°C/mn sur un alliage 6082[11].

I_A.5.1 Influence de la composition chimique sur la séquence de précipitation

La composition chimique de l'alliage a une influence sur la séquence de précipitation. En effet, l'addition de certains éléments peut la modifier en favorisant la formation de nouvelles phases supplémentaires.

I_A.5.1.1 Influence de l'excès en Si:

Pour un alliage Al-Mg-Si équilibré, c'est-à-dire dans lequel les éléments Mg et Si se trouvent en quantités justes pour former la phase stœchiométrique Mg_2Si , la séquence de précipitation est celle décrite précédemment avec la formation des phases β'' , β' et β . Une quantité de Si en excès peut entraîner une modification dans la séquence de précipitation avec la formation de phases supplémentaires. Celles-ci sont montrées, avec leurs caractéristiques morphologiques et cristallographiques, sur le tableau I_A.3, compilées par Marioara et al.[12]. Les phases U1, U2 et B' sont aussi dénommées type A, type B et type C [13,14]. Un excès de Si peut aussi améliorer la résistance de l'alliage en agissant favorablement sur la taille, la densité et la répartition des précipités β'' (la phase β'' étant la phase qui confère à l'alliage son durcissement optimal) [15]. La séquence de précipitation peut s'écrire dans ce cas :

SSS → amas individuels → Co-amas (Mg, Si) → Zones GP → β'' → β' , U1, U2, B' → β , Si

Tableau I_{A.3}: Caractéristiques cristallographiques et morphologiques des différentes phases métastables [12].

Phase	Forme	Composition	Groupe d'espace	Paramètres du réseau (nm)
ZGP	sphérique	Inconnu	C2/m	$a = 1.48, b = 0.405, c = 0.648, \beta = 105.3^\circ$
β''	aiguille	Mg ₅ Si ₆	C2/m	$a = 1.516, b = 0.405, c = 0.674, \beta = 105.3^\circ$
β'	bâtonnet	Mg _{1.8} Si	P6 ₃	$a = b = 0.715, c = 0.405, \gamma = 120^\circ$
U1	aiguille	MgAl ₂ Si ₂	P ₃ ml	$a = b = 0.405, c = 0.674, \gamma = 120^\circ$
U2	aiguille	MgAlSi	P _{mma}	$a = 0.675, b = 0.405, c = 0.794$
B'	latte	Inconnu	hexagonal	$a = 1.04, c = 0.405, \gamma = 120^\circ$
β	plaquette	Mg ₂ Si	P _m $\bar{3}$ m	$a = 0.6354$
Si	plaquette	Si	F _d 3m	$a = 0.5431$

I_{A.5.1.2} Influence du Cu:

L'addition du Cu à l'alliage ternaire Al-Mg-Si favorise la formation d'une phase dénommée Q et de sa précurseuse Q' [16-19]. Ce sont deux phases quaternaires constituées des éléments Al, Mg, Si et Cu qui se forment en particulier à l'état survieilli. Elles ont la même structure cristalline (hexagonale) et se présentent sous forme de lattes. La formation de la phase β'' n'est pas affectée et reste la phase qui assure le durcissement de l'alliage dans les états pré-vieillis et vieillis au pic de durcissement. Exemple, pour l'alliage 6022 qui contient un excès de Si, la séquence de précipitation s'écrit en fonction de la teneur croissante en cuivre [19]:



D'autres phases ont été reportées, Q'' [16], L [17], QP et QC [18]. Une compilation des résultats concernant ces différentes phases par Chakrabarti et al. [18], est montrée sur le tableau I_{A.4}.

Tableau I_A.4: La séquence de précipitation pour différentes compositions d'alliage 6060 [18].

Composition	veillissement au Pic	Sur-vieilli 1	Sur-vieilli 2	Sur-vieilli 3	Phases d'équilibre
Ternaire, excès-Si	$\beta'' + \beta_d''$			M	β
Ternaire, excès-Si (faible)	β''	$\beta_4' + \text{Type B}$	$\text{Type B} + \text{Type A}$	$\text{Type A} + \text{Type C}$	$\beta + (\text{Si})$
Ternaire, excès-Si (élevé)	β''	$\beta' + \text{Type B}$	$\text{Type B} + \text{Type A}$	$\text{Type A} + \text{Type C}$	$\text{Si} + (\beta)$
Ternaire, équilibré	β''	$\beta' + \beta''$	β'	β'	β
Équilibré+bas Cu (1)	β''			$\text{B}' + \beta'$	$(\beta) + (\text{Q}) + (\theta)$
Équilibré+bas Cu (2)	$\beta'' + \text{L}$	$\text{L} + \beta' + \beta''$	$\text{L} + \beta'$	$\beta' + \text{L}$	$\beta + \lambda$ ou $\text{Q} + (\theta)$
Équilibré+haut Cu	$\beta'' + \text{L}$	$\text{L} + \beta''$		L	λ ou $\text{Q} + \beta + (\theta)$
Excès Si+ bas Cu	β''	$\beta' + \text{latte}$		$\beta' + \text{Q}'$	$\beta + \text{Si} + (\text{Q})$
Excès Si + haut Cu	β''	$\beta'' + \text{latte}$	Latte	Q'	$\text{Q} + \text{Si} + (\theta)$
Al-Mg-Si-Cu	$\beta'' + \text{QP}$	$\text{QC} + \text{QP}$		Q'	$\text{Q} + (\text{Si}$ ou $\beta) + (\theta)$

I_A.5.1.3 Influence d'une pré-déformation sur la séquence de précipitation

L'introduction d'un nombre important de dislocations par déformation plastique avant la décomposition de la solution solide sursaturée, peut modifier de manière significative la séquence et la cinétique de précipitation ainsi que la nature des phases. De manière générale, une pré-déformation accélère la cinétique de précipitation [20,21]. Ceci est montré sur la figure I_A.5 qui représente les courbes DSC d'un alliage soumis à une déformation plastique pour des taux de réduction compris entre 0.5 et 5%. L'accélération se traduit par un décalage de la courbe obtenue par DSC vers les faibles températures, en particulier pour la précipitation de la phase β'' . On remarque que la séquence et la nature des phases n'ont pas changé. La formation des phases métastables est accélérée à cause de la présence d'une certaine densité de dislocations introduites par la déformation et qui constituent des sites préférentiels pour la germination et la croissance de ces phases. Pour des taux de réduction plus importants, la séquence de précipitation se trouve modifiée. La formation de la phase β'' se trouve supprimée. Cette suppression a été mise en évidence par DSC et MET pour un alliage 6061 [20,22] et par MET-HR pour un alliage 6060 [23], pour des taux de déformation par laminage à froid de 25 à 75%, 15 et 30% et 10% respectivement. Elle peut être expliquée comme suit. Les dislocations attirent les atomes de soluté, d'une part, et constituent des puits

pour les lacunes retenues après trempe, d'autres part, ce qui appauvrit la matrice et peut supprimer la formation des zones GP, précurseuses nécessaires à la formation de la phase β'' . Une diminution importante du pic associé à la formation de ces zones sur la courbe DSC, a été signalée par Yassar et al. sur un alliage AA6022, pré-déformé de 10 et 15%. Sa disparition est rapportée par Matsuda et al. [24], pour un taux de 50%.

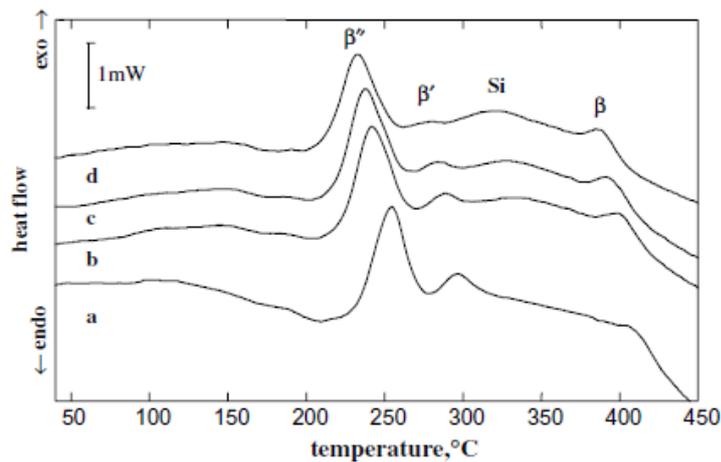


Figure I_A.5: Courbes DSC des échantillons 6016 naturellement vieilli pendant une semaine obtenues à une vitesse de chauffage de 10°C/mn: a) sans pré-déformation; b) 0,5% pré-déformation; c) 1,5% pré-déformation et d) 5% pré-déformation [21].

I_A.6 Cinétique de précipitation et de dissolution des phases:

La décomposition de la solution solide sursaturée lors d'un chauffage continu est une succession de processus de précipitation et de dissolution des différentes phases qui constituent la séquence de précipitation. L'étude de la cinétique de ces différents processus passe par la détermination de leurs paramètres cinétiques, principalement l'énergie d'activation Q et le paramètre d'Avrami n . Ce dernier dépend de la distribution spatiale des germes, de la vitesse de germination, de la vitesse de croissance des précipités ainsi que de leur forme [25]. Les valeurs que peut prendre n en fonction de ces paramètres, dans le cas d'une croissance contrôlée par diffusion, sont rassemblées dans le tableau suivant [25].

Tableau I_A.5: Valeurs de n pour différentes conditions de formation des phases.

Conditions	n
Toutes les formes croissant à partir de petites dimensions, taux de nucléation croissant.	> 2.5
Toutes les formes croissant à partir de petites dimensions, taux de nucléation décroissant.	1.5-2.5
Toutes les formes croissant à partir de petites dimensions, taux de nucléation nul.	1.5
Croissance de particule de volume de départ appréciable	1-1.5
Aiguilles et plaques de dimensions longues fines, petite en comparaison avec leur séparation.	1
Épaississement de cylindres longs (aiguilles) (Par exemple après la fin complète de l'empîement)	1
Épaississement de très grandes plaques (Par exemple, après empîements des bords)	0.5
Précipitations sur les dislocations (premiers stades)	~ 2/3

Les paramètres cinétiques, énergie d'activation Q et paramètres d'Avrami n, peuvent être déterminés par différentes méthodes appliquées à des résultats de mesures de DSC et de dilatométrie, principalement. Les méthodes les plus utilisées sont décrites dans le paragraphe suivant.

I_A.6.1 Méthodes de détermination de l'énergie d'activation:

I_A.6.1.1 La méthode de Kissinger:

L'énergie d'activation de la réaction de précipitation des phases peut être estimée par la méthode de Kissinger [26], établie pour des conditions non-isothermes et pour une vitesse de réaction maximale. Elle est illustrée par la relation suivante qui relie la température du pic T_p , associé à la précipitation de la phase considérée sur le thermogramme DSC, et la vitesse de chauffage V:

$$\ln(V/T_p^2) = \text{Cste} - Q/RT_p \dots \dots \dots (I_{A.1})$$

où R représente la constante universelle des gaz et Q, l'énergie d'activation du processus de précipitation. L'utilisation de cette méthode nécessite l'enregistrement de plusieurs courbes DSC pour différentes vitesses de chauffage. La représentation de $\ln(V/T_p^2)$ en fonction de $1/RT_p$ donne en principe une droite dont la pente mesure l'énergie d'activation Q. Cette méthode est largement appliquée à l'analyse des résultats de DSC pour déterminer les

énergies d'activation associées à la formation des phases métastables dans les alliages AlMgSi. Un exemple de tracé de Kissinger pour la détermination de l'énergie de formation de la phase β'' dans un alliage proche de la nuance 6082, tiré de [27], est montré sur la figure I_A.6.

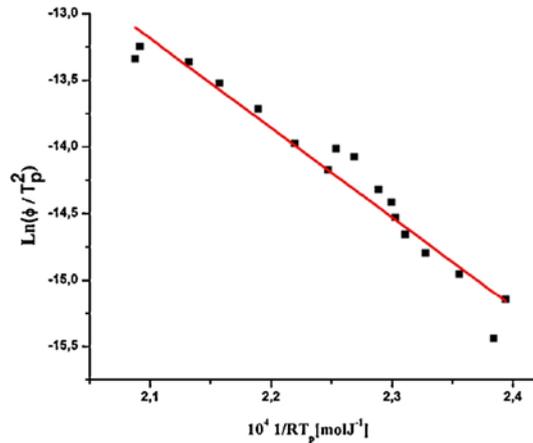


Figure I_A.6: Tracé de Kissinger pour la formation de la phase β'' dans un alliage AlMgSi à partir des résultats de DSC obtenus pour différentes vitesses de chauffage [27].

Malgré sa large utilisation, la méthode de Kissinger présente des insuffisances. Elle considère que l'énergie d'activation reste constante tout au long de la réaction, c'est-à-dire qu'elle n'est valable que pour les réactions homogènes, gouvernées par un seul mécanisme. Or, les transformations à l'état solide mettent en jeu plusieurs processus, chacun ayant sa propre énergie. Par exemple, la précipitation d'une phase s'effectue par deux mécanismes, la germination et la croissance. L'énergie d'activation devrait donc changer au cours de la réaction en fonction de la fraction précipitée. Pour palier à ces insuffisances, d'autres méthodes, dites iso-conversionnelles, qui tiennent compte de la possible variation de cette énergie, ont été développées pour décrire les réactions hétérogènes.

I_A.6.1.2 Méthodes iso-conversionnelles:

Les méthodes iso-conversionnelles les plus couramment utilisées pour la détermination de la variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction précipitée sont:

- La méthode différentielle de Friedman [28], basée sur la relation suivante:

$$\ln\left[V_i \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = \text{Cste} - \frac{Q_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \dots\dots\dots (\text{I}_{A.2})$$

L'indice i est introduit pour désigner les différentes vitesses de chauffage. $T_{\alpha,i}$ représente la température correspondant à la fraction précipitée α pour la vitesse de chauffage V_i . Pour différentes vitesses de chauffage V_i , l'énergie d'activation Q_α pour une fraction précipitée α , est déterminée par la mesure de la pente de la droite obtenue en traçant $\ln [V_i (\frac{d\alpha}{dT})_{\alpha,i}]$ en fonction de $1/RT_{\alpha,i}$. La dépendance de l'énergie d'activation en fonction de la fraction précipitée est obtenue en répétant cette opération pour plusieurs valeurs de la fraction précipitée, généralement comprises entre 0.1 et 0.9.

• La méthode intégrale de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), basée sur la relation suivante :

$$\ln (V_i/T_{\alpha,i}^2) = Cste - Q_\alpha/RT_\alpha \dots\dots\dots (I_A.3)$$

Pour une fraction précipitée donnée α , l'énergie d'activation Q_α peut être estimée par la mesure de la pente de la droite obtenue en traçant $\ln (V_i /T_{\alpha,i}^2)$ en fonction de $1/RT_\alpha$. La dépendance de l'énergie d'activation vis-à-vis de la fraction précipitée est obtenue en répétant cette opération pour différentes valeurs de la fraction précipitée α , généralement comprise entre 0.1 et 0.9.

I_A.6.2 Calcul du paramètre d'Avrami n (exposant de croissance):

En conditions non-isothermes, en chauffage continu, l'exposant n , tout comme l'énergie d'activation, peut varier au cours de la réaction, en fonction de la température T . Une valeur de n peut être déterminée par la relation suivante [29]:

$$\frac{d \ln [- \ln (1 - \alpha_T)]}{d \ln V} = -n(T)_V \dots\dots\dots (I_A.4)$$

Pour une valeur donnée de la température T , on prend les valeurs des fractions précipitées pour différentes vitesses de chauffage. La valeur de n est mesurée par la pente de la droite obtenue en traçant $\ln [- \ln (1 - \alpha_T)]$ en fonction de $\ln V$. La dépendance de n en fonction de la température T peut être déterminée en répétant cette procédure pour différentes valeurs de la température.

I_A.7 Traitements spécifiques:

Les alliages 6000, grâce à leurs propriétés citées auparavant, sont largement utilisés comme alliages structuraux. En pratique, ils sont soumis à des traitements spécifiques, pour améliorer leurs propriétés mécaniques. Citons le traitement de vieillissement artificiel au pic de durcissement et le cycle de cuisson de la peinture pour les tôles de voiture.

I_A.7.1 Traitement de vieillissement artificiel au pic de durcissement:

C'est le traitement qui confère à l'alliage son maximum de dureté. Il consiste à chauffer l'alliage dans l'état de solution solide sursaturée jusqu'à la température de 160-180°C suivi d'un maintien isotherme pendant une durée de 8 à 16h, permettant la précipitation de la phase β'' [30-32]. La température et le temps de maintien dépendent de la composition chimique de l'alliage.

I_A.7.1.1 Influence d'un pré-vieillissement naturel:

Le niveau de durcissement obtenu après le vieillissement artificiel décrit précédemment est influencé par le pré-vieillissement naturel (maintien prolongé à la température ambiante) de la solution solide sursaturée avant le vieillissement artificiel. Cet effet, appelé communément effet négatif, se traduit par une détérioration du niveau de durcissement [33-35]. Ces auteurs expliquent ce comportement par le fait que les regroupements d'atomes (clusters) qui se forment à la température ambiante ne constituent pas des germes pour la formation de la phase β'' lors du traitement du vieillissement artificiel. Les observations en MET ont montré que la densité des précipités de la phase durcissante est réduite, comparée à celle obtenue sans pré-vieillissement naturel.

I_A.7.1.2 Influence d'un pré-vieillissement à une température autour de 100°C :

Contrairement au cas du pré-vieillissement naturel, un effet positif peut être obtenu par un pré-vieillissement de la SSS à une température autour de 70 à 100°C effectué avant le vieillissement artificiel [35-38]. Ces auteurs ont mis en évidence la formation de deux types de regroupements d'atomes qu'ils ont appelés « clusters 1 » pour le pré-vieillissement naturel et « clusters 2 » pour le pré-vieillissement autour de 100°C. L'effet positif est obtenu dans le cas de la formation des « clusters 2 », qui constituent des germes pour la formation des précipités β'' .

I_A.7.2 Traitement de cuisson de la peinture pour les tôles de voiture (Paint-bake):

Les alliages d'aluminium sont beaucoup utilisés dans l'industrie automobile (carrosserie automobile par exemple) dans le but d'alléger les structures. Pour protéger le véhicule des agressions extérieures (rayures, chocs, gravillonnage, pluies acides etc.), la carrosserie subit un traitement de surface, ensuite elle est recouverte d'un revêtement peinture constitué de plusieurs couches à base de différents polymères organiques ainsi qu'une résine polyester et un vernis pour la finition. Le revêtement peinture est soumis à un traitement de cuisson de la peinture (la cuisson à l'étuve) effectué à environ 180°C pendant 20 à 30 minutes. La tôle étant en général à l'état T4 (mise en solution solide suivie d'un vieillissement naturel), ce traitement lui confère un certain durcissement (paint-bake hardening) par précipitation de la phase β'' . Seulement, la température relativement basse et la durée courte, font que ce traitement n'exploite pas suffisamment le potentiel durcissant du vieillissement artificiel, la tôle se trouvant dans un état sous-vieilli. L'étude du phénomène de durcissement lié à la cuisson de la peinture a fait l'objet de plusieurs travaux, surtout dans le but de chercher les conditions pour optimiser le durcissement. Une amélioration du durcissement a pu être obtenue par des traitements de pré-vieillissement [39, 40,41], par une pré-déformation de 0.5 à 5% de la solution solide [39], par une combinaison pré-vieillissement et pré-déformation [42, 43,44] ou encore par un traitement de réversion qui consiste à chauffer l'alliage à l'état T4 à une température relativement élevée, par exemple à 225°C pendant quelques minutes [39]. L'effet de ces traitements est de supprimer l'effet négatif du vieillissement naturel en agissant sur le type des regroupements d'atomes qui se forment à la température ambiante et l'accélération de la précipitation de la phase durcissante β'' .

I_A.7.3 Mécanismes mis en jeu dans le durcissement structural

Le traitement de durcissement structural est réalisé sur les alliages d'aluminium (série 2000,6000 et 7000) dans le but d'améliorer fortement leurs propriétés mécaniques. Le principe de ce traitement a été décrit précédemment. L'origine du durcissement observé provient des interactions des dislocations mobiles avec les obstacles constitués par les précipités formés durant le traitement thermique, en particulier les précipités de la phase cohérente β'' et dans une moindre mesure la phase semi cohérente β' .

Indépendamment du caractère attractif ou repulsif de l'interaction, il est nécessaire de fournir une contrainte supplémentaire pour désancrer les dislocations et permettre à la déformation plastique de se poursuivre. C'est le durcissement du matériau. Le désancrage

d'une dislocation se fait par deux principaux mécanismes, selon le degré de cohérence des précipités avec la matrice : pour de petits précipités cohérents le désancrage se fait par cisaillement du précipité tandis que pour de gros précipités incohérents celui-ci se fait par contournement du précipité (mécanisme d'Orowan), figure I_A.7.

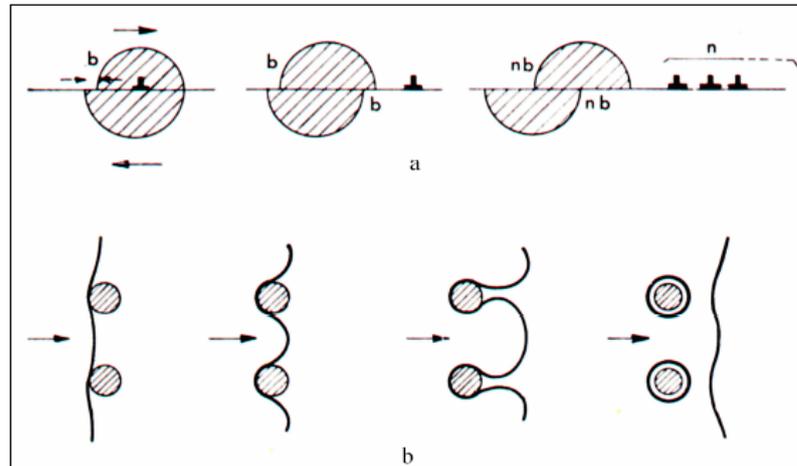


Figure I_A.7: Schéma représentant les mécanismes mis en jeu dans le durcissement structural : a) Cisaillement d'un précipité cohérent.

b) Contournement d'un précipité incohérent (mécanisme d'Orowan).

Partie B

***Evolution de la microstructure des
métaux et alliages au cours du recuit
de recristallisation après déformation
plastique***

I_B. Evolution de la microstructure des métaux et alliages au cours du recuit de recristallisation après déformation plastique

La description de l'état déformé et l'évolution de la microstructure des métaux et alliages au cours d'un traitement de recuit ont été largement étudiés. Une synthèse est présentée dans le livre écrit par Humphreys et Hatherly [39] et dans un article de synthèse par Doherty et al. [40].

I_{B.1} L'état déformé:

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à l'action d'une contrainte mécanique extérieure suffisante, une déformation plastique se produit. Celle-ci est générée principalement par un mécanisme de glissement des dislocations sur des plans cristallins précis ou par un maclage mécanique. Le déclenchement de l'un ou de l'autre mécanisme dépend de l'énergie de faute d'empilement γ SFE du matériau. La déformation plastique à froid conduit à l'écrouissage du matériau, donc à son durcissement. L'intensité de l'écrouissage dépend de la composition chimique du matériau, ainsi que des conditions de déformation (taux, température, vitesse et mode de déformation).

La déformation à froid entraîne une importante augmentation de la densité des défauts cristallins, en particulier des dislocations et des lacunes. Il s'ensuit une hétérogénéité de la microstructure et de la texture cristallographique. La majeure partie du travail de déformation est perdue sous forme de chaleur, l'énergie emmagasinée par le matériau ne représente qu'une faible proportion (~1-10%). Cette énergie emmagasinée provient de l'énergie élastique des dislocations et des défauts ponctuels qui sont introduits avec des densités élevées. Pour la plupart des métaux, la densité des dilocations peut varier typiquement de 10^{10} - 10^{12} m⁻² à 10^{15} - 10^{16} m⁻² pour les fortes déformations.

Lors de la déformation à froid, la microstructure évolue en fonction du taux de déformation, les grains se subdivisent (en particulier pour des taux de déformation élevés), changent de forme et s'allongent selon la direction de déformation. Une sous-structure de dislocations apparaît à l'intérieur des grains, dépendant de leur orientation cristallographique. La subdivision des grains donne lieu à une configuration cellulaire (blocs de cellules) constituée de parois à forte densité de dislocations entourant des volumes à faible densité de dislocations. Quand le taux de déformation augmente, les parois des cellules s'affinent pour former des sous-joints. Cette transformation est accompagnée par une diminution de la taille

des cellules ainsi que par une augmentation progressive de leur désorientation. On distingue les joints faiblement désorientés ($1-15^\circ$) et les joints fortement désorientés ($> 15^\circ$).

En général, la déformation n'est pas homogène et l'énergie stockée n'est pas uniformément distribuée dans la matrice. Cette hétérogénéité a des conséquences sur la force motrice qui gouverne les processus de restauration et de recristallisation. Ces processus seront décrits ultérieurement.

La microstructure obtenue après écrouissage, conduit à une modification importante des propriétés mécaniques initiales du matériau. L'écrouissage d'un métal conduit à l'augmentation de la dureté (H_V), de la résistance à la rupture (R) et de la limite élastique ($R_{0,2}$). En contre partie, il conduit à la diminution de l'allongement à la rupture ($A\%$) et la ductilité. Cependant, un bon compromis entre ces propriétés peut être atteint par un traitement de recuit. L'évolution de ces propriétés en relation avec le changement de la microstructure en conditions non-isothermes est schématisée sur la figure I_{B.1}.

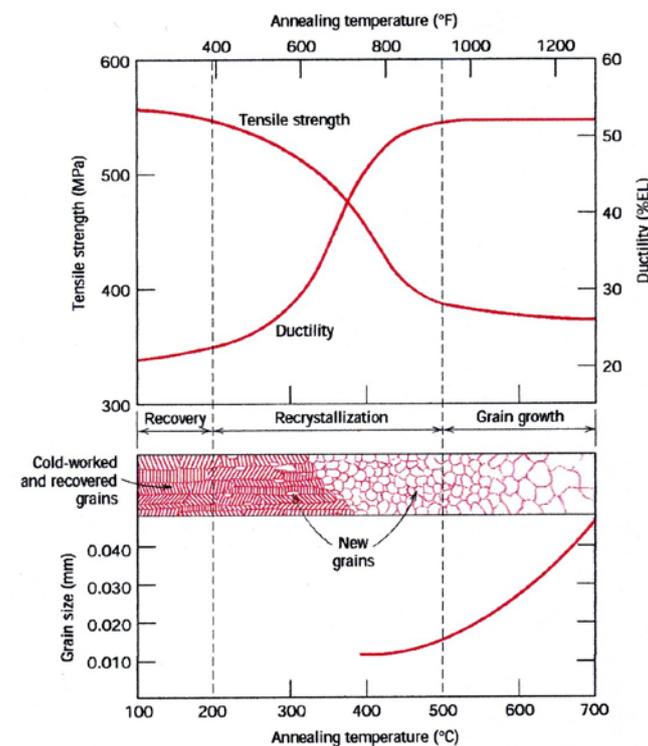


Figure I_{B.1}: Effet du recuit sur la microstructure et les propriétés mécaniques d'un métal déformé [41].

I_B.2 La restauration des propriétés d'un alliage déformé

Introduction

L'érouissage du matériau introduit une densité de défauts cristallins plus ou moins élevée, dépendant du taux de déformation. Une quantité appréciable d'énergie élastique est donc stockée dans le réseau. La microstructure obtenue après la déformation plastique est thermodynamiquement instable par rapport à l'état non déformé et peut donc évoluer en fonction de la température (au cours d'un chauffage non-isotherme) ou alors en fonction du temps pour un traitement isotherme. Ce retour à l'équilibre, réalisé par un traitement de recuit, est accompagné par un adoucissement et s'effectue en trois étapes : restauration, recristallisation primaire et grossissement du grain (ou recristallisation secondaire). En fait ces trois processus sont le siège du dégagement de l'énergie stockée au cours de la déformation. Le phénomène de recristallisation est obtenu par optimisation d'un certain nombre de paramètres : taux de réduction, température de recuit et temps de maintien à cette température. La cinétique de recristallisation est influencée par un certain nombre de facteurs comme le taux de déformation, la température du recuit, les éléments d'alliage, la taille du grain initial ainsi que la présence de phase sous forme de précipités thermiquement stables.

I_B.2.1 La restauration:

L'étape de restauration de l'état déformé est un processus dont la force motrice est l'énergie emmagasinée lors de la déformation. Elle met en jeu le réarrangement des dislocations qui prennent des configurations de manière à diminuer l'énergie interne du cristal. Ce réarrangement peut être facilité par des mécanismes de montée et de glissement dévié des dislocations ainsi que la diffusion des lacunes, qui sont des processus thermiquement activés. Par exemple, les dislocations coin de même signe ont tendance à se mettre les uns aux dessus des autres, de manière équidistante, pour former des parois : c'est la polygonisation qui conduit à la formation d'un réseau de sous-joints faiblement désorientés, plus stables. Ce phénomène est représenté schématiquement en figure I_B.2.a pour le cas simple des faibles déformations. Dans le cas d'une forte déformation, le problème est un plus compliqué puisque plusieurs systèmes de glissement peuvent être activés et des dislocations de vecteurs de Burgers différents sont mises en jeu. Il ya formation de réseaux à deux dimensions. Ceci est schématisé par la figure I_B.2.b . Un autre processus mis en jeu, c'est le phénomène d'annihilation mutuelle entre dislocations de signes opposés. Ces deux processus contribuent à diminuer la densité des défauts et donc l'énergie interne du cristal.

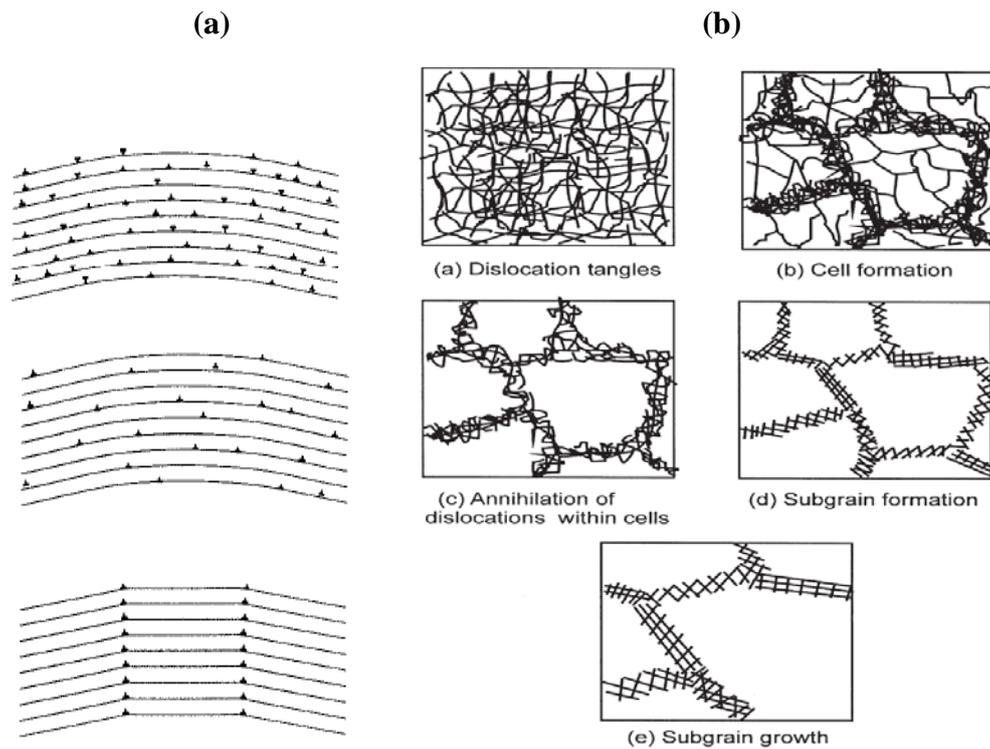


Figure I_{B.2} : Polygonisation d'un cristal contenant des dislocations coins dans le cas de :
 a) faible déformation [42] et b) forte déformation [39].

Les changements microstructuraux au cours du processus de restauration sont souvent accompagnés par de faibles changements des propriétés physiques et mécaniques. Par exemple, on observe une variation de la résistivité électrique, liée à la diminution de la densité des lacunes, tandis que la dureté et la limite d'élasticité diminuent légèrement avec la diminution de la densité des dislocations par suite de l'annihilation et le réarrangement de celles-ci.

Le processus de restauration peut être mis en évidence expérimentalement par la mesure des variations de grandeurs sensibles à la présence des défauts, comme la résistivité, la micro-dureté ou encore l'énergie emmagasinée. La figure I_{B.3} représente les variations de quelques propriétés mécaniques et physiques de l'aluminium déformé jusqu'à une réduction de 75% et suivi d'un recuit de restauration, obtenues par différentes techniques expérimentales.

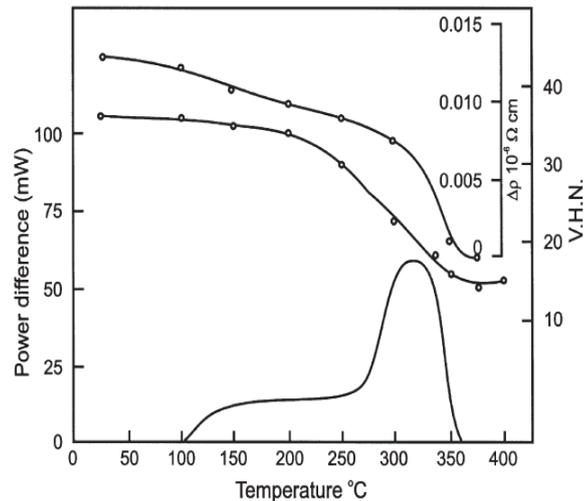


Figure I_B.3 : Restauration des propriétés mécaniques et physiques de l'aluminium 99,998% déformé à un taux de 75% en compression au cours d'un recuit non isotherme [39].

L'ampleur des changements des propriétés physiques et mécaniques survenant dans l'étape de restauration dépend, entre autres, de l'énergie des défauts d'empilement des métaux, qui influence la montée des dislocations et leur glissement dévié. De ce fait, on distingue deux catégories de métaux:

a) Les métaux à faible ou moyenne énergie de défauts d'empilement γ SFE, pour lesquels la montée des dislocations est difficile, ce qui retarde la restauration en freinant le réarrangement des dislocations et les propriétés mécaniques n'évoluent que très faiblement : c'est le cas de nombreux métaux, tels que le cuivre.

b) Les métaux à forte énergie de défauts d'empilement γ SFE, pour lesquels la restauration est favorisée par ce que le réarrangement des dislocations est facilité par la montée rapide des dislocations. La modification des propriétés mécaniques est dans ce cas plus appréciable au cours de l'étape de restauration. C'est le cas de l'aluminium.

Si la déformation a lieu à une température suffisamment élevée (déformation à chaud), les processus de restauration et de recristallisation opèrent simultanément. On parlera dans ce cas de restauration et de recristallisation dynamiques.

L'étape de restauration peut être diminuée de manière appréciable lorsque la déformation est effectuée à des températures cryogéniques. Le réarrangement des dislocations, thermiquement activé, est alors réduit. À taux de réduction égal, la densité des dislocations qui agit en tant que force motrice pour l'étape suivante de la recristallisation est plus importante, comparée à celle obtenue par déformation à l'ambiante [43].

I_B.2.2 La recristallisation primaire:

Après le processus de restauration, la microstructure renferme encore une certaine quantité de l'énergie emmagasinée, suffisante pour constituer la force motrice pour le phénomène de recristallisation primaire.

La recristallisation primaire est caractérisée par le développement d'une microstructure constituée de nouveaux grains équiaxes, pratiquement non déformés, au dépend d'une matrice se trouvant dans un état structural moins parfait, par un processus de germination et croissance. Le processus de recristallisation primaire possède les caractéristiques suivantes [39]:

- ✓ Un minimum de déformation pour l'initiation de la recristallisation : la déformation doit être suffisante pour produire des germes de recristallisation stables et pour fournir la force motrice nécessaire à leur croissance.
- ✓ La température à laquelle se produit la recristallisation diminue lorsque :
 - Le temps de recuit augmente : cela montre que le mécanisme de recristallisation est thermiquement activé.
 - Le taux de déformation est important. L'énergie stockée qui constitue la force motrice pour la recristallisation augmente. Les deux processus de nucléation et de la croissance sont donc plus rapides et se produisent à une température plus basse.
- ✓ La taille des grains recristallisés dépend de la quantité de déformation, elle est plus petite pour les déformations élevées. La vitesse de germination est plus affectée par la déformation que la vitesse de croissance. Les déformations élevées fournissent plus de germes par unité de volume conduisant donc à des grains plus fins.
- ✓ La pureté du métal : plus un métal est pur, plus la température de recristallisation est basse. La présence d'impuretés (atomes de soluté, par exemple) déplace le pic de l'énergie libérée sur un thermogramme DSC, vers les hautes températures.
- ✓ La taille initiale des grains du métal avant déformation : la recristallisation s'effectue plus rapidement dans un métal à grains fins.

I_B.2.2.1 La germination des grains:

La microstructure de l'état déformé n'étant pas homogène, la germination des grains a lieu de préférence dans des zones du réseau cristallin fortement déformées, caractérisées par une densité de dislocations élevée comme, par exemple, les sous-joints de grains, les bandes

de déformations, les anciens joints de grains ou encore autour des grandes particules de phase dure, non déformables.

La force motrice dans ce processus est associée à l'énergie emmagasinée dans un grain du côté d'un joint relativement à celle existant de l'autre côté de ce joint. En général, La distribution de l'énergie stockée n'est pas homogène. Ceci conduit à une germination hétérogène.

I_B.2.2.2 La croissance des grains :

Le processus de recristallisation a lieu à travers la formation et la migration des joints fortement désorientés. La force motrice pour la croissance du grain dans une matrice sévèrement déformée est la différence entre l'énergie stockée (ou la densité des dislocations) dans le nouveau grain et dans la matrice environnante. La croissance s'effectue donc par migration des joints fortement désorientés.

La mobilité du joint dépend, entre autres, de la désorientation du grain, une forte désorientation accélère le mouvement du joint. Par ailleurs, la présence d'impuretés provoque un effet inverse.

La croissance ultérieure des grains dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels:

- ❖ La quantité d'énergie emmagasinée après déformation. Celle –ci doit être suffisamment élevée pour assurer la force motrice nécessaire (taux de déformation élevé).
- ❖ Le germe doit avoir une taille favorable (taille critique) par rapport aux autres germes voisins.
- ❖ Avoir la possibilité de croître, c'est-à-dire être dans une région fortement déformée.

I_B.2.3 Grossissement des grains :

Une fois la recristallisation primaire terminée et la matrice constituée de nouveaux grains (après consommation de toute l'énergie stockée), le prolongement du recuit provoque l'augmentation de la taille moyenne des grains. Ce processus, appelé recristallisation secondaire, s'effectue par migration des joints de grains. En effet, à la fin du stade de la recristallisation primaire, le matériau est encore métastable, à cause de l'énergie interfaciale stockée dans les joints de grains.

La tendance vers la stabilité thermodynamique passe par la réduction de la surface totale des joints. La force motrice pour le grossissement des grains est l'énergie libre des joints des grains. Sous l'effet du recuit, les petits grains disparaissent et les plus gros grossissent. En conséquence, le nombre des grains diminue.

Tenant compte du comportement du processus de grossissement du grain, on distingue la croissance normale ou continue et la croissance anormale ou discontinue. Dans le premier cas, la taille moyenne des grains augmente, mais la distribution de leurs tailles et leurs formes ne change pas. Dans le deuxième cas, au contraire, certains grains grossissent de façon disproportionnée par rapport aux autres, en particulier lorsque la température est assez élevée.

Pour que les grains restent fins il faut choisir des températures de recuit non élevées et des durées de maintien courtes, car les températures élevées favorisent la croissance anormale des grains. L'évolution de l'état écroui au cours de phénomène de recristallisation (primaire et secondaire) est schématisée dans la figure I_{B.4}.

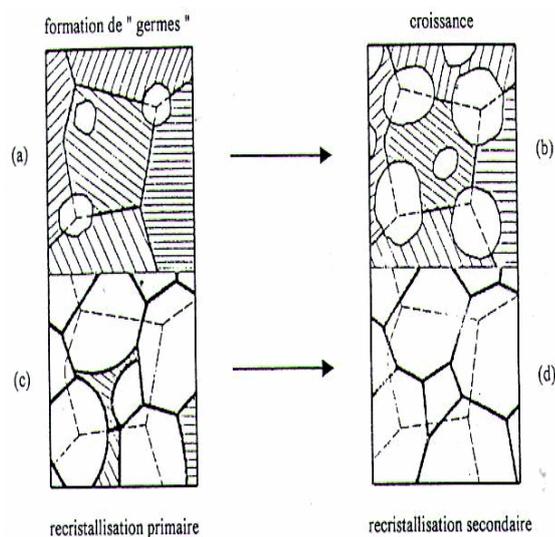


Figure I_{B.4} : Schéma montrant l'évolution de l'état écroui au cours de la recristallisation (primaire et secondaire).

I_{B.3} Influence des éléments en solution solide et des précipités sur la restauration et la recristallisation au cours de recuit :

Les processus de restauration et de recristallisation ont lieu à travers l'annihilation et le réarrangement des dislocations, pour le premier, et la formation et la migration des joints fortement désorientés pour le second. La présence d'éléments en solution solide et des

précipités de seconde phase, par leur interaction avec les dislocations et les joints, influencent notablement ces deux processus.

I_B.3.1 Influence des éléments en solution solide:

Les éléments d'addition en solution solide, même en petites quantités, ont un effet certain sur la restauration et la recristallisation. D'une part, ils retardent la restauration lors du recuit par le ralentissement de l'annihilation et le réarrangement des dislocations retardant ainsi la formation et la croissance des sous-joints et d'autre part, ils diminuent la vitesse de recristallisation par la réduction de la vitesse de migration des joints des nouveaux grains. L'effet est d'autant plus prononcé que ces éléments tendent à ségréger sur les dislocations et aux sous-joints.

La mobilité des joints diminue avec l'augmentation de la concentration en atomes de soluté [39]. Huang et al. [44] ont montré, dans un alliage Al-Mg, que la mobilité des joints diminuait lorsque la concentration de Mg augmente de 1 à 5 % massique. Cependant, l'effet est amoindri lorsque la température augmente à cause de l'agitation thermique. Les mêmes effets ont été observés aussi pour des additions de cuivre dans l'aluminium [45]. L'effet de ralentissement peut être plus marqué dans le cas d'une co-ségrégation de deux types de solutés [46].

I_B.3.2. Influence des précipités d'une seconde phase:

La présence, dans la matrice, d'une précipitation d'une seconde phase sous forme de particules a aussi une grande influence sur les processus de restauration et de recristallisation. L'origine de cette influence est là aussi l'interaction des précipités avec les dislocations et les sous-joints. Dans certains cas, il y a augmentation de la densité des dislocations autour des précipités non déformables. L'effet de ces particules est complexe. On distingue deux cas :

- ❖ Une distribution homogène de particules stables et indéformables, présentes dans la matrice durant la déformation et le recuit.
- ❖ Les particules précipitent de manière hétérogène sur les dislocations et les sous-joints au cours du traitement de recuit de recristallisation.

Dans le premier cas, l'effet dépend de la taille, de l'espacement entre particules et de leur fraction volumique [40,47,48]. Deux mécanismes affectent la recristallisation :

- Les petites particules faiblement espacées retardent les processus de restauration et de recristallisation en épinglant les dislocations et les joints faiblement et fortement désorientés dont la mobilité se trouve diminuée (épinglage de Zener).
- La déformation plastique génère autour des grosses particules des zones de plus fortes densités de dislocations, qui constituent des sites de germination pour la recristallisation au cours du recuit après déformation. De ce fait le processus de recristallisation est favorisé [49,50].

Les cas pratiques de l'utilisation de particules de seconde phase pour contrôler la recristallisation sont nombreux. Citons l'exemple des dispersoïdes dans les alliages d'aluminium. Ces particules stables sont obtenues par des additions d'éléments tels que Sc, Zr, Mn, Fe et Cr dans les alliages d'aluminium pour retarder la recristallisation lors du recuit de l'alliage déformé et affiner ainsi la microstructure. Des résultats ont été obtenus sur différentes séries d'alliages, par exemple : 3000 [51], 5000 [52], 6000[53-55] et 7000 [52,56].

Dans le deuxième cas, la précipitation a lieu durant le recuit après déformation. En général, c'est le cas du recuit d'une solution solide sursaturée déformée qui se décompose suivant une séquence de précipitation de phases plus ou moins stables. La précipitation est hétérogène et s'effectue préférentiellement sur les dislocations et les sous-joints. La précipitation, la restauration et la recristallisation ont lieu au cours du recuit. Afin d'étudier les interactions entre ces différents processus, il faut envisager trois cas [39] :

- La précipitation a lieu avant la recristallisation : dans la matrice déformée, les précipités se forment préférentiellement sur les dislocations et les sous-joints. Ils affectent fortement les processus de restauration et de recristallisation, en particulier lorsque ces précipités restent stables pendant le processus de recristallisation.
- La précipitation a lieu simultanément avec la recristallisation. Cependant, la précipitation peut être significative au début, au milieu ou à la fin de la recristallisation. En fonction de chaque situation, l'effet des précipités peut être plus ou moins marqué et la recristallisation est hétérogène, en ce sens que la microstructure obtenue n'est pas homogène.

- La précipitation a lieu après la recristallisation, c'est-à-dire que la recristallisation est complète avant que la précipitation soit significative. Dans ce cas les précipités n'ont pas d'influence.

I_B.4 Cinétique de la recristallisation:

La recristallisation, tout comme beaucoup de transformations de phase, peut être traitée formellement comme un processus de germination et croissance. La cinétique de la recristallisation est en général étudiée à travers la détermination de deux paramètres : l'énergie d'activation du processus, Q , et l'exposant d'Avrami, n . La progression de la recristallisation (fraction volumique recristallisée en fonction du temps ou de la température) peut être suivie par analyse thermique (DSC, ATD), par des mesures de résistivité électrique ou de micro-dureté. Le processus de recristallisation peut se faire en conditions isothermes au cours d'un recuit à une température fixe pour différents temps de maintien ou en conditions non isothermes au cours d'un chauffage continu à une vitesse constante.

I_B.4.1 Traitement en conditions isothermes :

L'évolution de la fraction volumique recristallisée, $\alpha(t)$, en fonction du temps de recuit est en général bien décrite par l'équation de John-Mehl-Avrami-Kolmogorov (**JMAK**) [57-61] :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k t^n) \dots \dots \dots (I_{B.1})$$

où k est une constante et n l'exposant d'Avrami. La valeur de ce dernier, peut être déterminée expérimentalement par la mesure de la pente de la droite obtenue en utilisant la forme logarithmique de l'équation précédente soit $\ln[-\ln(1-\alpha(t))]$ en fonction de $\ln t$ [62-64].

Dans le cas des traitements isothermes la fraction volumique recristallisée $\alpha(t)$ peut être estimée à partir des variations de la microdureté en fonction du temps de recuit à une température donnée [64-67] :

$$\alpha(t) = (HV_i - HV(t)) / (HV_i - HV_r) \dots \dots \dots (I_{B.2})$$

où HV_i représente la microdureté après restauration et juste au début de la recristallisation, HV_r la microdureté après une recristallisation complète, et $HV(t)$ correspond à la microdureté d'un état partiellement recristallisé à un temps de recuit t . On peut ainsi obtenir la fraction recristallisée en fonction du temps de recuit pour différentes températures. A partir de ces

résultats, l'énergie d'activation du processus de recristallisation peut être déterminée par les deux méthodes suivantes :

❖ L'énergie d'activation du processus de recristallisation, Q_R , peut être déduite d'une relation type Arrhenius liant le temps correspondant à une fraction recristallisée de 50 %, ($t_{0.5}$), à la température de recuit, T , et l'énergie d'activation, Q_R , donnée par :

$$t_{0,5} = \tau_0 \exp (Q_R / RT) \dots\dots\dots (I_B.3)$$

où τ_0 est une constante et R , la constante des gaz. L'énergie d'activation est déterminée expérimentalement à partir de la pente de la droite obtenue en traçant $\ln t_{0.5}$ en fonction de $1/TR$, pour différentes températures de recuit [65, 66, 68].

❖ L'énergie d'activation peut être aussi obtenue par la méthode décrite dans [69], à partir des périodes de temps Δt pour deux valeurs de la fraction recristallisée f_1 et f_2 pour différentes températures de recuit, figure I_B.5.a , par la relation suivante :

$$\ln(t_{f2} - t_{f1}) = \frac{Q}{RT} - \ln k_0 + \ln(\beta_{f2} - \beta_{f1}) \dots\dots (I_B.4)$$

On remarque que si la valeur de f_1 est égale à sa valeur initiale 0, on obtient la relation (I_B.3) précédente. L'énergie d'activation peut être déterminée à partir de la pente de la droite obtenue en traçant $\ln (t_{f1}-t_{f2})$ en fonction de $1/T$, figure I_B.5.b .

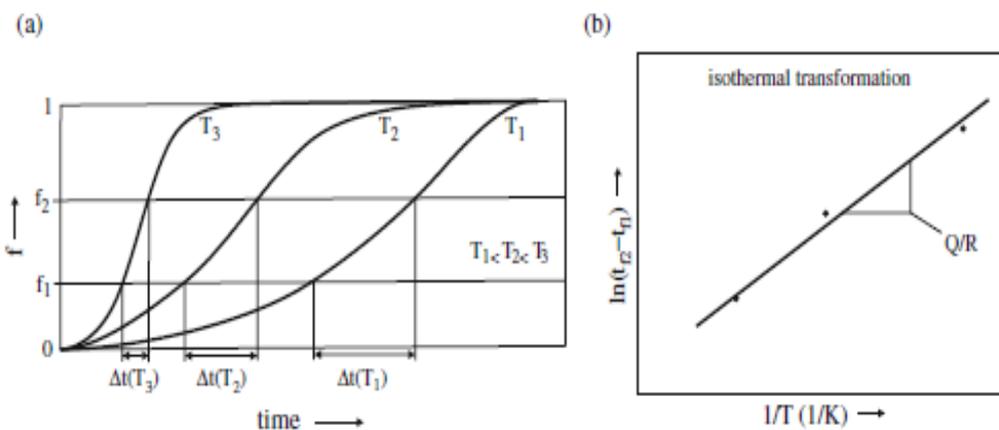


Figure I_B.5: Détermination de l'énergie d'activation dans le cas de traitement isotherme [69].

Il est à signaler cependant que le calcul de la fraction volumique recristallisée par des mesures de micro-dureté est en principe valable pour un métal où on peut considérer que la dureté mesurée est principalement liée à la densité des dislocations. Ce n'est pas le cas, par exemple, pour un alliage à durcissement structural où on peut avoir une précipitation au cours du processus de recristallisation. Dans ce dernier cas la dureté mesurée représente l'effet durcissant de la densité des dislocations et celui des précipités.

I_B.4.2 Traitement en conditions non-isothermes :

Dans le cas de traitements non-isothermes, les paramètres cinétiques de la recristallisation sont déterminés généralement par la méthode de Kissinger, décrite au chapitre précédent. Cette méthode est largement utilisée pour calculer l'énergie effective d'activation de recristallisation dans différents métaux et alliages [70-74]. La même procédure que pour la cinétique de précipitation est appliquée pour le pic de recristallisation qui apparaît sur les courbes DSC obtenues à différentes vitesses de chauffage. Le paramètre n peut être estimé par la relation proposée dans [75-77] :

$$\log[-\ln \{1 - \alpha(T)\}] = \log \alpha(T) - n \log V \dots \dots \dots \quad (\text{I}_{B.5})$$

où $\alpha(T)$ représente la fraction recristallisée à la température T et V la vitesse de chauffage. La détermination de n nécessite plusieurs chauffages à différentes températures et sa valeur pour une température donnée est obtenue à partir de la pente de la droite obtenue en traçant $\log[-\ln \{1 - \alpha(T)\}]$ en fonction de $\log V$. La fraction recristallisée est calculée par le rapport de l'aire sous le pic de recristallisation limitée à T à l'aire totale sous le pic (comme pour la fraction précipitée dans le chapitre précédent).

Références
de chapitres I_A+I_B

Références de chapitres I_A+I_B:

- [01] O. Reiso. Extrusion of AlMgSi Alloys, *Materials Forum*, 28(2004)32-45. <http://www.eaa.net>, 2004-01-28, (The European Aluminium Association).
- [02] G.B. Burger, A.K. Gupta, P.W. Jeirey, D.J. Lloyd. Microstructural control of aluminum sheet used in automotive applications, *Materials Characterization*, 35(1995)23-39.
- [03] G. S. Cole, A.M. Sherman. Lightweight materials for automotive applications, *Materials Characterization*, 35(1995)3-9.
- [04] O. Engler, J. Hirsch. Texture control by thermomechanical processing of AA6000 Al-Mg-Si sheet alloys for automotive applications-a review, *Materials science and engineering*, A336(2002)249-262.
- [05] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop and M.J. Couper. The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys, *Acta mater.*, 46(11)(1998)3893-3904.
- [06] S.J. Andersen, H.W. Zandbergen, J. Jansen, C. Traeholt, U. Tundal, O. Reiso. The crystal structure of the β'' phase in Al-Mg-Si alloys, *Acta mater.*, 46(9) (1998)3283-3298.
- [07] K. Matsuda, T. Naoi, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, S. Ikeno. Crystal structure of the β'' phase in an Al-1.0mass%Mg₂Si-0.4mass%Si alloy, *Materials Science and Engineering*, A262 (1999) 232-237.
- [08] M.H. Jacobs. The structure of the metastable precipitates formed during ageing of an Al-Mg-Si alloy, *Phi. Mag.*, 26(1972)1-13.
- [09] C. Cayron, P.A. Buffat. Transmission electron microscopy study of the β'' phase (Al-Mg-Si alloys) and QC phase (Al-Cu-Mg-Si alloys): ordering mechanism and crystallographic structure, *Acta mater.*, 48 (2000) 2639-2653.
- [10] R. Vissers, M. A. van Huis, J. Jansen, H.W. Zandbergen, C.D. Marioara, S.J. Andersen. The crystal structure of the β'' phase in Al-Mg-Si alloys, *Acta Materialia*, 55 (2007) 3815-3823.
- [11] 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.
- [12] C.D. Marioara, S.J. Andersen, H.W. Zandbergen, R. Holmestad. The influence of alloy composition on precipitates of the Al-Mg-Si System, *Metallurgical And Materials Transactions A*, 36A (2005) 691-702.
- [13] K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: *J. Mater. Sci.*, 35(2000) 179-89.
- [14] I. Dutta and S.M. Allen: *J. Mater. Sci. Lett.*, 10(1991)323-26.
- [15] A.K. Gupta, D.J. Lloyd, S.A. Court. Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si, *Materials Science and Engineering*, A316 (2001) 11-17.
- [16] X. Wang, S. Esmaili, D.J. Lloyd. The sequence of precipitation in the Al-Mg-Si-Cu Alloy AA6111, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37A(2006)2691-2699.
- [17] M. Torsaeter, W. Lefebvre, C.D. Marioara, S.J. Andersen, J.C. Walmsley, R. Holmestad. Study of intergrown L and Q precipitates in Al-Mg-Si-Cu alloys, *Scripta Materialia*, 64 (2011) 817-820.
- [18] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin. Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions, *Progress in Materials Science*, 49 (2004) 389-410.

- [19]W.F.Miao, D.E.Laughlin.Effects of Cu content and preaging on precipitation characteristics in Aluminum alloy 6022, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31A (2000)361-371.
- [20]R.S.Yassar,D.P.Field, H.Weiland.The effect of cold deformation on the kinetics of the β'' precipitates in an Al-Mg-Si alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*,36A(2005)2059-2065.
- [21]Y.Birol.Pre-straining to improve the bake hardening response of a twin-roll cast Al–Mg–Si alloy, *Scripta Materialia* ,52 (2005) 169–173.
- [22]H.Lee,W.Lu, S.Chan. Effect of cold rolling on the aging kinetics of Al₂O₃/6061 Al composite by differential scanning calorimetric technique, *Scripta Metallurgica*,25(1991)2165-2170.
- [23]K.Teichmann,C.D.Marioara,S.J.Andersen, and K. Marthisen.The effect of preaging deformation on the precipitation behavior of an Al-Mg-Si alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43A(2012)4006-4014.
- [24]K. Matsuda, S.Tada, and S.Ikeno, in *Proc. of the 4th ICAA*, Atlanta, Ga. Georgia Institute of Technology, 1994, p. 605.
- [25]J.W.Christian.The theory of transformations in metals and alloys, Pergamon Press, Oxford, 2002.
- [26]H.E.Kissinger.Reaction kinetics in differential thermal analysis,*Anal.Chem.*,29(1957)1702-1706.
- [27]M.I.Daoudi,A.Triki, A.Redjaimia,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,*Thermochimica Acta*,577(2014)5–10.
- [28]H.L.Friedman.Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. C* ,6(1964)183-195.
- [29]F.Liu,F.Sommer,E.J.Mitteemeijer.Analysis of the kinetics of phase transformations; roles of nucleation index and temperature dependent site saturation,and recipes for the extraction of kinetic parameters, *J. Mater. Sci.*,42(2007)573–587.
- [30]N.Maruyama,R.Uemori,N.Hashimoto,M.Saga, M. Kikuchi.Effect of silicon addition on the composition and structure of fine-scale precipitates in Al-Mg-Si alloys,*Scripta Materialia*,36(1)(1997)89-93.
- [31]W.F.Miao,D.E.Laughlin.Precipitation Hardening in Aluminum Alloy 6022,*Scripta Materialia*,40(7)(1999)873–878.
- [32]A.Perovic,D.D.Perovic,G.C.Weatherly, D.J.Lloyd.Precipitation in Aluminum Alloys AA6111 and AA6016, *Scripta Materialia*,41(7)(1999)703–708.
- [33]C.D.Marioara,S.J.Andersen,J.Jansen,H.W.Zandbergen.The influence of temperature and storage time at RT on nucleation of the β'' phase in a 6082 Al–Mg–Si alloy,*Acta Materialia*,51 (2003) 789–796.
- [34]A.Cunibertia,A.Tolleyb,M.V.Castro Riglos,R.Giovachini.Influence of natural aging on the precipitation hardening of an AlMgSi alloy,*Materials Science and Engineering ,A* 527 (2010) 5307–5311
- [35]M.Murayama and K. Hono.Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys, *Acta mater*, 47(5)(1999)1537-1548.

- [36] A. Serizawa, S. Hirosawa and T. Sato. Three-Dimensional Atom Probe Characterization of Nanoclusters Responsible for Multistep Aging Behavior of an Al-Mg-Si Alloy, *Metallurgical and transactions A*, 39A(2008)243-251.
- [37] J. Kim, C. Marioara, R. Holmestad, E. Kobayashi, T. Sato. Effects of Cu and Ag additions on age-hardening behavior during multi-step aging in Al-Mg-Si alloys, *Materials Science & Engineering A*, 560 (2013) 154–162.
- [38] J. Kim, E. Kobayashi and T. Sato. Effects of Cu Addition on Behavior of Nanoclusters during Multi-Step Aging in Al-Mg-Si Alloys, *Materials Transactions*, 52(5)(2011)906-913.
- [39] F. J. Humphreys, M. Hatherly. *Recrystallisation and related annealing phenomena*, second edition, Elsevier, 2004.
- [40] R. D. Doherty, D. A. Hughes, F. J. Humphreys, J. J. Jonas, D. Juul Jensen, M. E. Kassner, W. E. King, T. R. McNelley, H. J. McQueen, A. D. Rollett. Current issues in recrystallization: a review, *Materials Science and Engineering*, A238 (1997) 219–274.
- [41] G. Sachs, K. R. Van Horn. *Applied metallurgy and the industrial processing of ferrous and non ferrous metals and alloys*, Practical Metallurgy, American society for metals, (1940)139.
- [42] R. W. Cahn. Recrystallization of single crystals after plastic bending, *J. Inst. Metals*. 76(1949)121-143.
- [43] S. K. Panigrahi, R. Jayaganthan. Effect of rolling temperature on microstructure and mechanical properties of 6063 Al alloy, *Materials Science and Engineering A* 492 (2008) 300–305.
- [44] Y. Huang, F. J. Humphreys. The effect of solutes on grain boundary mobility during recrystallization and grain growth in some single-phase aluminium alloys, *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 166–174.
- [45] P. Gordon, R. A. Vandermeer, *Trans. AIME* 224(1962)917–928.
- [46] Y. J. M. Bréchet, G. R. Purdy. Solute drag in ternary solid solutions, *Acta Materialia* 51(2003) 5587-5592.
- [47] D. Mandal, I. Baker. On the effect of fine second-phase particles on primary recrystallization as function of strain, *Acta mater.* 45(2)(1997) 453-461.
- [48] Q. Liu, Z. Yao, A. Godfrey, W. Liu. Effect of particles on microstructural evolution during cold rolling of the aluminum alloy AA3104, *Journal of Alloys and Compounds* 482(2009)264-271.
- [49] F. J. Humphreys. The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium. Pergamon Press, *Acta Metallurgica.*, 25(1977)1323-1344.
- [50] W. C. Liu, H. Yuan, M. J. Huang, D. Y. Cai, Q. X. Yang. Quantifying the recrystallization of cold rolled AA 3015 aluminum alloy by X-ray diffraction, *Materials Science and Engineering A* 524 (2009) 168–175.
- [51] Y. Tu, H. Qian, X. Zhou, J. Jiang. Effect of scandium on interaction of concurrent precipitation and recrystallisation in commercial AA3003 aluminium alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37A (2006) 1883-1891.
- [52] Y. W. Riddle, T. H. Sanders, Jr. A study of coarsening, recrystallization, and morphology of microstructure in Al-Sc-(Zr)-(Mg) alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* 35A(2004) 341-350.
- [53] H. Farh, R. Guemini. Study of dispersoid particles in two Al-Mg-Si aluminium alloys and their effects on the recrystallization, *Appl. Phys.*, A 119 (2015) 285–289.

- [54]P.Ratchev,P.Jessner.Role of the Mn-dispersoids and Mg₂Si particles in the recrystallization of automotive 6000 alloys, *Materials Science Forum* 794–796(2014)1227–1232.
- [55]R.Hu, T.Ogura, H.Tezuka, T.Sato,Q. Liu.dispersoid formation and recrystallization behavior in an Al-Mg-Si-Mn alloy, *J. Mater. Sci. Technol.* , 26(3) (2010) 237-243.
- [56]L.M.Wu, W.H. Wang, Y.F. Hsu, S.Trong. Effects of homogenization treatment on recrystallization behavior and dispersoid distribution in an Al–Zn–Mg–Sc–Zr alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 456 (2008) 163–169.
- [57]W.A. Johnson , R.F.Mehl :*Trans.AIME*, 135(1939) 416-430.
- [58]M.Avrami :*J.Chem. Phys.* 7(1939) 1103-1112.
- [59]M.Avrami :*J.Chem. Phys.* 8(1940) 212-224.
- [60]M.Avrami :*J.Chem. Phys.* 9(1941) 177-184.
- [61]A.N.Kolmogorov : *Isv. Akad. Nauk. USSR Ser. Matemat.* 3(1937) 355-359.
- [62]K. Marthinsen, O. Daaland, T. Furu, E. Nes. The spatial distribution of nucleation sites and its effect on recrystallization kinetics in commercial aluminum alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34A (2003) 2705-2715.
- [63]W.C.Liu, J.G.Morris. Effect of initial texture on the recrystallization texture of cold rolled AA5182 aluminium alloys, *Materials Science and Engineering A*, 402 (2005) 215–227.
- [64]P.N.Kalu, D.R.Waryoba. A JMAK-microhardness model for quantifying the kinetics of restoration mechanisms in inhomogeneous microstructure. *Materials Science and Engineering A*464 (2007) 68-75.
- [65]W. C. Liu,J.G. Morris. Evolution of recrystallization and recrystallization texture in continuous-cast AA 3015 aluminum alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36A (2005) 2829-2848.
- [66]S. P. Chen, N.C. W. Kuijpers, S. van der Zwaag. Effect of microsegregation and dislocations on the nucleation kinetics of precipitation in aluminium alloy AA3003, *Materials Science and Engineering*, A341 (2003) 296-306.
- [67]C.Schäfer,V.Mohles,G.Gottstein.Modeling of non-isothermal annealing :Interaction of recrystallisation,recovery, and precipitation, *Acta Materialia*, 59(2011) 6574-6587.
- [68]X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning, R.J. Hellmig. Thermal stability of ECAP processed pure copper, *Materials Science and Engineering,A* 460–461(2007) 204–213.
- [69]E.J. Mittemeijer.*Fundamentals of materials science*, Springer (2010).
- [70]B.Oberdorfer, E.M. Steyskal, W.Sprengel, R.Pippan, M.Zehetbauer, W.Puff, R.Würschum. Recrystallization kinetics of ultrafine-grained Ni studied by dilatometry, *Journal of Alloys and Compounds*, 509S (2011) S309–S311.
- [71]N. Lugo, N. Llorca, J. J. Suñol, J. M. Cabrera. Thermal stability of ultrafine grains size of pure copper obtained by equal-channel angular pressing, *J. Mater. Sci.* , 45(2010) 2264–2273.
- [72]M. Vedani, G. Angella, Paola Bassani, D. Ripamonti,A. Tuissi. DSC Analysis of strengthening precipitates in ultrafine Al–Mg–Si alloys, *J. Ther. Anal. and Cal.* , 87(2007)1 277–284.
- [73]F. Zhou, X.Z. Liao, Y.T. Zhu, S. Dallek, E.J. Lavernia . Microstructural evolution during recovery and recrystallization of a nanocrystalline Al-Mg alloy prepared by cryogenic ball milling, *Acta Materialia*, 51 (2003) 2777–2791.

- [74]C.Garcia-cordovilla,E.Louis.Adifferential scanning calorimetry study of recrystallization and its interaction with precipitation in Al-Fe-Si commercial alloys (AA1145 and AA8011), Journal of Materials science, 21(1986)971-979 .
- [75]T.Ozawa .Kinetics of non-isothermal crystallization, Polymer 12(1971)150-158.
- [76]F.Liu, F. Sommer, C. Bos, E. J. Mittemeijer. Analysis of solid state phase transformation kinetics; models and recipes, Int. Mater. Rev. , 52 (2007) 193-212.
- [77]K.Matusita, S. Sakka, Journal of Non-Crystalline Solids , 741(1980)38-39.

Chapitre II

*Matériau étudié et Techniques
expérimentales utilisées*

II. Matériau étudié et Techniques expérimentales utilisées

II.1 Matériau étudié:

Le matériau utilisé dans cette étude est un alliage d'aluminium de la série 6000 fourni par l'entreprise ALGAL (M'sila, Algérie). Sa composition chimique (en masse %) est présentée dans le tableau II.1. A partir de l'état de réception, l'alliage a subi un traitement d'homogénéisation à 540 °C pendant 4 heures suivi d'une trempe à l'eau.

Tableau II.1 : Composition chimique (mass %) de l'alliage étudié.

Al	Mg	Si	Fe	Cu	Ti	Mn	Zn	Cr
reste	0.481	0.551	0.151	0.081	0.019	0.006	0.002	0.001

II.2 Traitements thermiques et thermo-mécaniques appliqués :

Le matériau a été étudié dans différents états obtenus suite à l'application de différents traitements thermiques et thermomécaniques.

II.2.1 Laminage à froid (déformation plastique sévère)

L'opération de laminage consiste à déformer le matériau en le faisant passer entre deux cylindres dont l'écartement est inférieur à l'épaisseur initiale de l'échantillon, la réduction d'épaisseur s'obtient de façon discontinue par des passes successives dans le laminoir dont l'écartement entre les cylindres diminue progressivement.

Dans cette étude, la déformation du matériau à été effectuée en utilisant un laminoir de type Vicenza Italia, équipé de deux cylindres de 86 mm de diamètre. La vitesse de rotation des cylindres est de 17 tours/mn, et la réduction s'effectue par passes successives de 0,5 mm. Après chaque passage, le matériau a été immergé dans l'eau glacée pendant 15 minutes afin de limiter le processus de restauration. L'épaisseur finale de l'alliage est de 1,5 mm et la réduction totale est de 90%, soit une déformation $\varepsilon = 2,3$. Avant la déformation, l'alliage a subi un traitement de mise en solution à 540°C pendant 2 heures suivi d'une trempe à l'eau. Après la déformation par laminage, les échantillons, en prévision des traitements thermiques ultérieurs, sont gardés au réfrigérateur pour éviter la maturation à l'ambiante.

II.2.2 Traitements thermiques

Les traitements thermiques ont été effectués à l'air, dans un four de type Nabertherm P 320, programmable. Des traitements thermiques ont été appliqués aussi bien aux échantillons non déformés que déformés :

i. Traitement de mise en solution solide :

L'alliage non déformé est chauffé à une vitesse constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à la température de 540°C . Après un maintien de 1 heure, le matériau subit une trempe à l'eau.

ii. Traitement de recristallisation :

Des échantillons ont été découpés dans l'alliage homogénéisé et déformé à l'aide d'une tronçonneuse à disque diamanté, sous eau, et recuits à différentes températures pendant 30 min puis trempés à l'eau, figure II.1 .

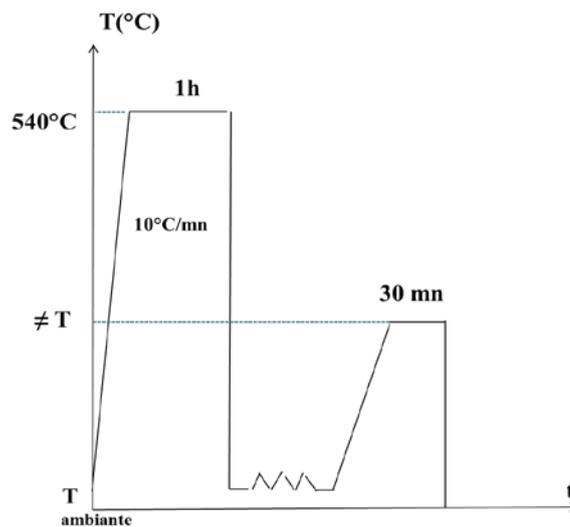


Figure II.1 : Cycle de traitement thermomécanique utilisé.

II.3 Techniques expérimentales utilisées:

II.3.1 La microscopie optique:

L'utilisation du microscope optique permet, entre autre, de suivre l'évolution de la microstructure des échantillons (évolution des grains) durant les traitements thermiques et thermomécaniques.

Pour l'étude métallographique, l'observation en microscope optique nécessite une bonne préparation de la surface. Les échantillons traités ont subi un polissage mécanique et ensuite une attaque chimique.

- Le polissage mécanique est fait avec les papiers abrasifs suivants : 600, 800, 1000, 1200 et 2400. Après chaque polissage les échantillons sont nettoyés avec un solvant approprié (éthanol, acétone....) puis séchés à l'air comprimé. Ensuite, ils subissent un polissage fin en utilisant la pâte diamantée de granulométries 6, 3 et 1 μm .
- L'attaque a pour but de révéler et de différencier les divers constituants de l'échantillon. Avant l'étude micrographique, il faut procéder à une attaque chimique. Le réactif de Keller, indiqué pour la révélation des joints des grains a été utilisé. Sa composition est telle que :
 - Eau distillé : 20ml
 - Acide fluorhydrique HF : 5 ml
 - Acide chlorhydrique HCl : 20 ml
 - Acide nitrique HNO_3 : 20 ml

Les échantillons sont plongés environ 5 s dans cette solution, puis rincés et séchés. Le microscope optique utilisé est de type LEICA/DMLM. Les observations métallographiques ont été effectuées sur les plans (DL, DN) comme montré sur la figure II.2 .

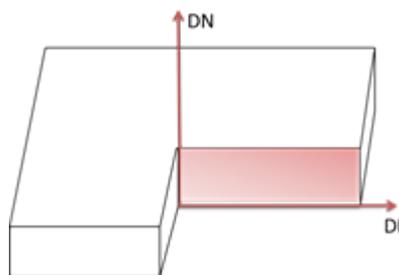


Figure II.2 : Schéma montrant le plan d'observation métallographique et des mesures de microdureté.

II.3.2 La microdureté Vickers (Hv)

La dureté est définie comme étant la résistance qu'un corps oppose à la pénétration par un autre corps plus dur. Pour fixer les conditions de cette pénétration, il est possible par des

essais préalables, de déterminer la nature et la forme des pénétrateurs à utiliser. La méthode Vickers a été retenue pour cette étude. Le pénétrateur est constitué d'une pointe pyramidale en diamant à base carrée et d'angle au sommet entre faces égale à 136° .

La dureté Vickers est alors définie par le rapport :

$$H_v = \frac{m}{S} \dots\dots\dots (II.1)$$

avec,

m : la charge appliquée (en Kg) par le pénétrateur

S : la surface latérale (en mm^2) de l'empreinte pyramidale, définie par :

$$S = \frac{1}{2} \times \frac{d^2}{\sin \frac{136}{2}} \dots\dots\dots (II.2)$$

Des deux relations (II.1) et (II.2) on obtient l'expression habituellement utilisée pour le calcul de la microdureté Vickers :

$$H_v = 1,8544 \times \frac{m}{d^2} \dots\dots\dots (II.3)$$

Le microduromètre utilisé comporte une colonne de microscope optique en réflexion, qui permet de viser la zone souhaitée sur un échantillon poli, le pénétrateur Vickers est ensuite placé dans l'axe optique pour effectuer l'essai, puis le microscope permet de mesurer les deux diagonales d_1 et d_2 du carré d'empreinte. On obtient la valeur de la grandeur d de la relation précédente en effectuant la moyenne arithmétique de d_1 et d_2 .

Les mesures de microdureté sont ont été effectuées grâce à un microduromètre automatique de type INNOVATEST 400D, à pénétration Vickers, avec une charge de 300g. Chaque valeur représente la moyenne de 7 mesures prises en différents endroits de la surface de l'échantillon.

II.3.3 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle est devenue un outil très largement utilisé pour l'étude des cinétiques de transformation des phases en conditions non-isothermes. Sa mise en oeuvre est facile et ne demande qu'une faible masse de l'échantillon.

C'est une méthode d'analyse thermique qui a pour but de mettre en évidence les transformations de phase qui affectent la microstructure 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 ΔT entre deux températures, celle du matériau à étudier et celle d'une référence qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.

Le signal obtenu, appelé courbe DSC, est constitué par des pics exothermiques et des pics endothermiques par rapport à une ligne de base.

- Un pic exothermique (au-dessus de la ligne de base) correspondant à la formation d'une phase, précipitation ou restauration et recristallisation qui dégage de la chaleur.
- Un pic endothermique (en dessous de la ligne de base) correspondant à la dissolution d'une phase qui absorbe de la chaleur.

L'analyse d'une courbe DSC permet l'obtention de plusieurs informations sur :

- L'intervalle de températures de transformation des phases (précipitation et dissolution).
- Les paramètres cinétiques de la transformation comme l'énergie d'activation du processus de précipitation ou dissolution d'une phase ou encore le coefficient d'Avrami n . Ces paramètres rendent compte des mécanismes de transformation mis en jeu au cours de la réaction de précipitation.
- L'intervalle des températures de restauration et de recristallisation qui se traduisent sur une courbe DSC par des pics exothermiques ainsi que les paramètres cinétiques associés à ces processus.

L'analyseur utilisé est du type SETARAM DSC 131. Les échantillons de l'analyse calorimétrique ont été préparés mécaniquement sous la forme de disque de diamètre de 5mm et de masse moyenne égale à 120 mg. Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage continue de l'ambiante jusqu'à la température 540°C avec des vitesses de chauffage variant de 5 à 30°C/min.

II.3.4 Diffraction des rayons X (DRX):

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus puissantes utilisées pour la caractérisation des matériaux. Elle permet, en particulier, l'identification des phases présentes dans le matériau ainsi que l'étude de la formation des différentes textures lors d'une déformation plastique ou un traitement thermique de recristallisation. L'identification est rendue possible par l'obtention d'un diagramme de diffraction des rayons X.

Un diagramme de diffraction des rayons X est caractéristique d'un matériau ou d'un composé donné. La position angulaire θ des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, d_{hkl} représente la distance interréticulaire des plans d'indices hkl.

De la mesure des angles on en déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} qui permettent alors de déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers ASTM par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.

Le diffractomètre utilisé est de marque Pananalytical, EMPYEAN. Les spectres de diffractions des rayons X ont été enregistrés avec les conditions suivantes : une anticathode de cobalt : $\text{Co} (k\alpha) = 1,7889\text{\AA}$, $I = 20 \text{ mA}$ et $V = 40 \text{ KV}$, le balayage a été fait pas par pas, entre 20° et 100° .

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussions

Partie A

Influence de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation

III_A. Influence de la déformation plastique sur la séquence et la cinétique de précipitation

III_A.1 Etude de la séquence de précipitation:

III_A.1.1 Etat non déformé:

La séquence de précipitation dans un alliage à durcissement structural est généralement obtenue lors de la décomposition de la solution solide sursaturée au cours d'un chauffage continu en DSC. Sa connaissance est importante dans la mesure où elle met en évidence les différentes phases (métastables et d'équilibre) susceptibles de se former. Chaque phase à un niveau de durcissement propre. En pratique, on vise, par un traitement thermique approprié, la précipitation de la phase qui confère à l'alliage son durcissement optimal. La figure III_A.1 représente la courbe DSC obtenue par chauffage continu de la solution solide sursaturée à une vitesse de 10°C/min.

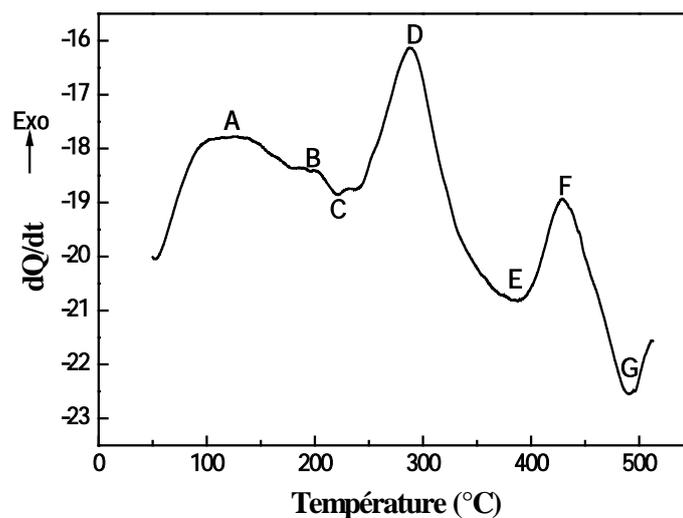


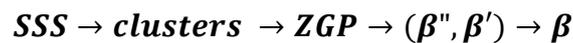
Figure III_A.1: Courbe DSC de l'alliage étudié enregistrée avec une vitesse de 10°C/min : état non déformé.

Elle est constituée de quatre pics exothermiques A, B, D et F et trois pics endothermiques C, E et G. Ces différents pics sont interprétés à la lumière de la littérature [1-5] comme suit : Le premier pic exothermique A, situé autour de 120°C, est associé à la formation de « clusters ». Le pic B situé autour de 200°C est associé à la formation des zones GP. Il est suivi par un pic endothermique qui traduit la dissolution de ces zones. Le pic exothermique D, assez large, apparaît comme la superposition de deux pics situés autour de la

température de 288°C. Il est associé à la précipitation des deux phases β'' et β''' . La superposition des pics de ces deux phases a été signalée sur des courbes DSC obtenues pour des alliages de compositions chimiques similaires [3, 6,7]. Elle semble être liée à la composition chimique de l'alliage, plus particulièrement le taux de silicium en excès par rapport à celui nécessaire à la formation de la phase d'équilibre Mg_2Si . La résolution du pic (β'' , β''') en deux pics séparés β'' et β''' a été obtenue par Afify et al. [8] pour un taux proche de 0.32 et par Gupta et al. [2] à partir de la valeur de 0.44. L'excès de silicium dans notre alliage est calculé à partir de la relation suivante :

Excès Si = (% masse Si dans l'alliage) - [(% masse Mg dans l'alliage)/1.73 + 0.25 × (% masse Fe dans l'alliage)]

Le calcul donne la valeur 0.24, ce qui est en faveur de la superposition des deux pics correspondant aux deux phases β'' et β''' . La dissolution de ces deux phases est représentée par le pic E. La formation de la phase d'équilibre β est indiquée par le pic F situé autour de 430°C. Il est suivi par le pic de sa dissolution G, situé autour de 490°C. Ainsi la décomposition de la solution solide sursaturée de l'alliage étudié peut s'écrire suivant la séquence de précipitation suivante:



III_A.1.2 Etat déformé:

La figure III_A.2 représente la courbe DSC de l'alliage déformé obtenue avec la même vitesse de 10°C/min. Les pics B, D, E, F et G, précédemment obtenus pour l'alliage non déformé, sont présents. On note cependant la disparition du pic A relatif à la formation des « clusters » et du pic C qui traduisait la dissolution des zones GP. De plus, il y a l'apparition d'un nouveau pic exothermique situé entre 350 et 380°C. L'absence ou la réduction importante du pic A laisse penser que la déformation plastique supprime ou diminue fortement la formation des « clusters » et des ZGP. Ce phénomène a été signalé par Serizawa et al. [09] pour un alliage Al-0.95% masse Mg-0.81% masse Si, déformé par laminage à froid pour une réduction de 5% et par Birol [10] pour un alliage AA6016 pour une réduction de 5% aussi. Les dislocations introduites par la déformation absorbent l'excès de lacunes de la matrice et constituent des lieux pour la ségrégation des atomes de soluté (Mg et Si). La diminution simultanée des concentrations des lacunes et de solutés de la matrice rend difficile la formation des clusters et par conséquent les ZGP. Le pic B, situé à plus basse température par rapport au cas non déformé, peut être attribué à la formation d'amas sur les dislocations et non pas dans la matrice. Cela veut dire que leur formation est accélérée, grâce probablement à

la présence des nombreuses dislocations qui constituent des réserves de lacunes et de solutés. L'absence du pic de dissolution C montre que ces amas sont thermiquement stables. On remarque de plus l'apparition d'un nouveau pic autour de 350°C, noté R. Il est attribué au phénomène de recristallisation qui sera décrit au chapitre suivant.

La figure III_A.3 montre la superposition des courbes DSC de deux échantillons déformé et non déformé obtenues dans les mêmes conditions expérimentales. On peut remarquer que les pics exothermiques et endothermiques de l'alliage déformé sont décalés vers les basses températures par rapport à ceux de l'alliage non déformé. Ce décalage est dû à la présence des défauts cristallins (dislocations, lacunes,...) provoqués par la déformation plastique. Ces défauts, présents en grand nombre, constituent des sites préférentiels pour la germination et la croissance des phases, ce qui accélère la cinétique de leur précipitation. Ceci est valable en particulier pour le pic (β'' , β'). Pour le pic β , situé autour de la température de 430°C, il n'y a pratiquement pas de déplacement et donc la cinétique de précipitation de cette phase n'est pas affectée. Ceci peut être expliqué par la faible densité des défauts, ceux-ci étant consommés par le phénomène de recristallisation qui, à cette température, est bien terminé.

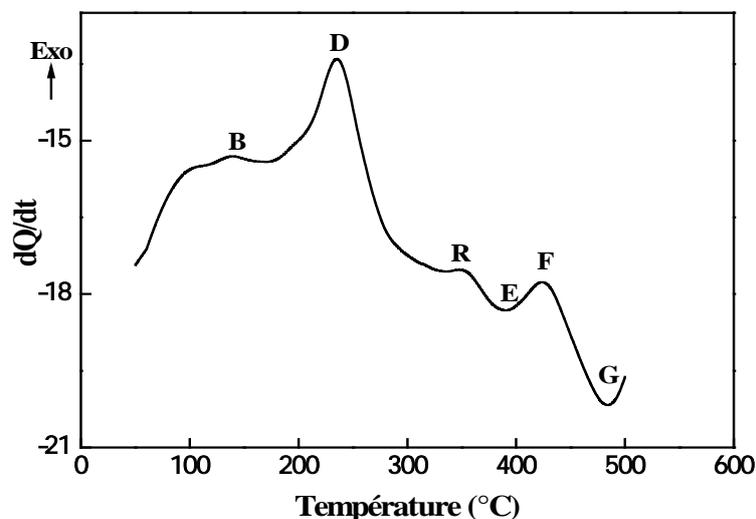


Figure III_A.2: Courbe DSC de l'alliage déformé par laminage à froid pour un taux de 90%, obtenue pour une vitesse de chauffage de 10°C/min.

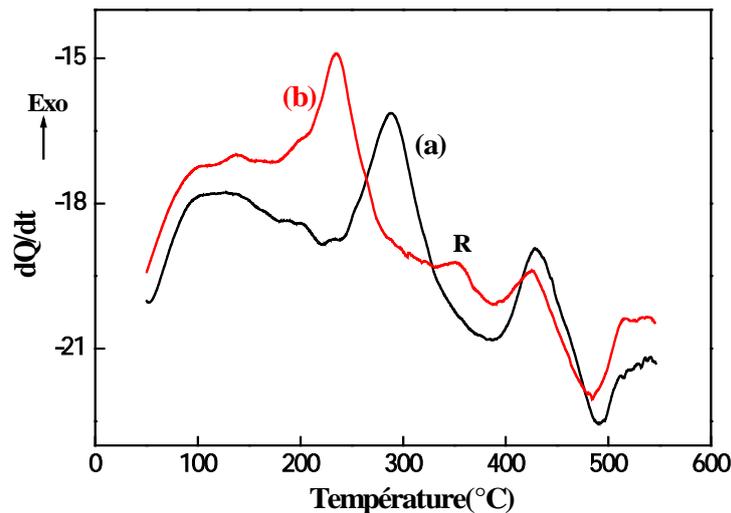


Figure III_A.3: Courbe DSC de l'alliage étudié obtenue avec une vitesse de 10°C/min

a) état non déformé, b) état déformé avec un taux de 90%.

La nature du pic D dans la courbe DSC de l'échantillon déformé peut être différente de celle de pic D dans le cas de l'échantillon non déformé. Des auteurs [11-14] ont rapporté que la déformation plastique par laminage pour un taux suffisant peut supprimer la formation de la phase β'' et favoriser celle de la phase β' . Donc le pic D dans le cas de l'échantillon déformé peut correspondre à la formation de la phase β' et non pas à la superposition de deux pics comme dans le cas de l'échantillon non déformé. Ainsi la déformation plastique peut modifier la séquence de précipitation par suppression des ZGP et de la phase β'' . Ce point sera tranché dans le paragraphe suivant après calcul des énergies d'activation des transformations associées au pic D dans les deux cas.

III_A.2 Etude de la cinétique de transformation des différentes Phases

L'étude de la cinétique de précipitation des phases nécessite la connaissance des paramètres cinétiques à savoir l'énergie d'activation du processus de précipitation ainsi que le paramètre d'Avrami n .

La connaissance de ces paramètres peut renseigner sur les mécanismes mis en jeu lors de la réaction de transformation ainsi que la morphologie des précipités.

III_A.2.1 Energies d'activation de précipitation des différentes phases par la méthode de Kissinger

III_A.2.1.1 Etat non déformé

La détermination de l'énergie d'activation du processus de formation des différentes phases en conditions non-isothermes peut être réalisée par analyse thermique en DSC. La figure III_A.4 représente l'ensemble des courbes DSC obtenues sur des échantillons préalablement homogénéisés, trempés, puis chauffés à des vitesses de 5, 10, 15 et 20°C/min.

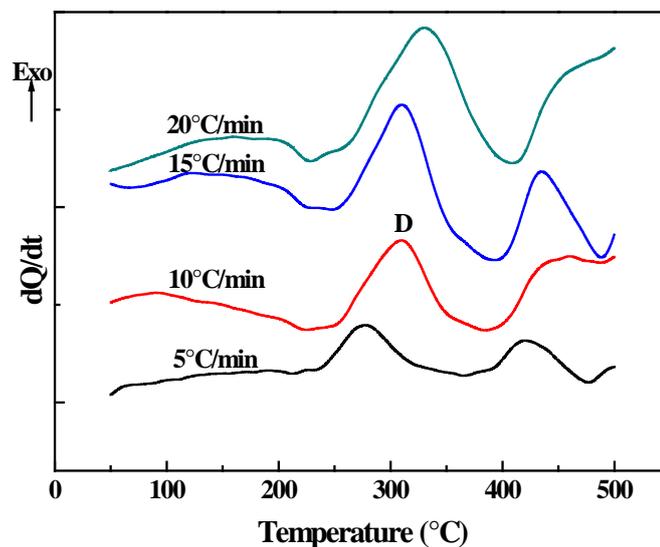


Figure III_A.4 : Courbes DSC de l'alliage étudié à l'état non déformé, obtenues pour différentes vitesses de chauffage.

L'observation de ces différentes courbes montre que les pics associés à la formation des phases sont décalés vers les hautes températures pour des vitesses de chauffage croissantes ; ce qui indique que le processus de formation est thermiquement activé. Plusieurs méthodes, basées sur la dépendance des températures T_p associées aux différents pics vis-à-vis de la vitesse de chauffage, sont utilisées pour la détermination de l'énergie d'activation des processus de précipitation et de dissolution [15 -17]. La plus utilisée est celle de Kissinger[15], donnée par la relation :

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{V}\right) = \frac{Q}{RT_p} + C \dots\dots\dots(\text{III}_{A.1})$$

Où l'indice p indique la position du pic considéré sur la courbe de DSC, V la vitesse de chauffage, R:la constante des gaz, Q : l'énergie d'activation, et C une constante. Les valeurs des pics de température, associés à la précipitation des différentes phases en fonction des vitesses de chauffage sont rassemblées dans le tableau III_A.1.

Tableau III_A.1: Les valeurs de T_p associées à la précipitation des différentes phases en fonction de vitesses de chauffage : état non déformé

	Vitesse de chauffage (°C/min)			
	5	10	15	20
$T_p(\beta'', \beta')$ (°C)	276,75	299,14	309,73	330,32
$T_p(\beta)$ (°C)	420,38	433,26	436,19	472,26

Le tracé de $\ln(T_p^2/V)$ en fonction de $1/T_p$ donne en général une droite dont la pente est égale à Q/R . La détermination de la pente permet donc d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation. Ce tracé est représenté en figures III_A.5 et III_A.6, respectivement pour la formation des phases (β'' , β') et β .

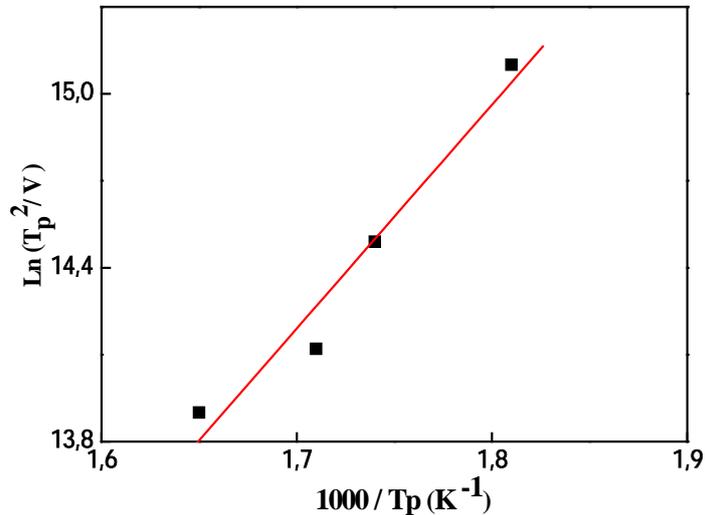


Figure III_A.5: Tracé de $\ln(T_p^2/V)$ en fonction de $10^3/T_p$ correspondant au pic (β'' , β') de l'alliage non déformé.

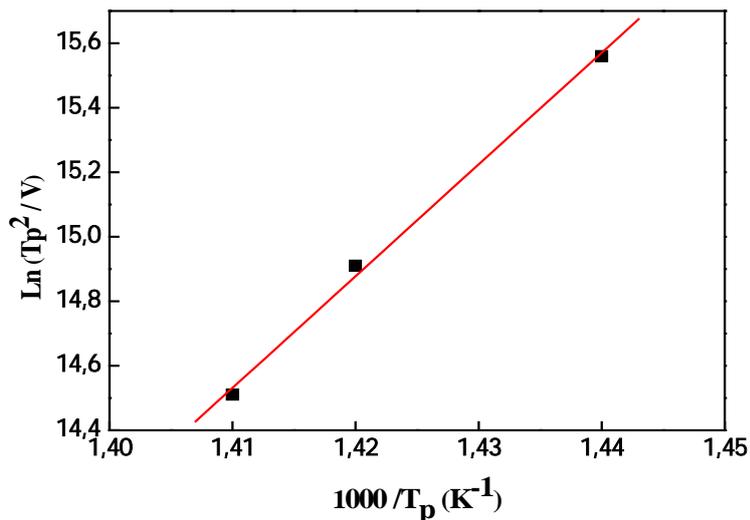


Figure III_A.6: Tracé de $\ln(T_p^2/V)$ en fonction de $10^3/T_p$ correspondant au pic β de l'alliage non déformé.

Les valeurs des énergies d'activation déduites des tracés précédents ainsi que celles rapportées dans la littérature pour les mêmes phases dans des alliages similaires, sont rassemblées dans le tableau III_A.2.

Tableau III_A.2 : Valeurs des énergies d'activation de la formation des différentes phases : état non déformé.

Phase	Q (Kj/mol)	Références
β''	67-70	Gaber et al. [18]
	69	Afify et al. [8]
	69	Vasilyev et al. [19]
	105.4	Doan et al. [20]
β'	105.7-116.8	Gaber et al. [18]
	85.7	Afify et al. [8]
(β'', β')	64.2	Présent travail
	71.9	Vedani et al. [7]
β	288	Présent travail
	223.8	Vedani et al. [7]

La valeur de l'énergie d'activation associée aux phases (β'', β') obtenue dans ce travail est en bon accord avec les résultats rapportés par Vedani et al. [7] sur un alliage Al-Mg-Si-Zr déformé par la méthode ECAP, qui assure un taux de déformation plus important.

La courbe DSC obtenue par ces auteurs, présente aussi la superposition des deux pics β'' et β''' . La différence peut être attribuée à la composition chimique ou encore à l'historique des deux alliages. Cependant la différence concernant les résultats obtenus pour la phase β'' est importante.

Par ailleurs, on remarque que la valeur de l'énergie d'activation de 64.2 KJ/mol, obtenue pour le pic (β'' , β'''), comparée à celles obtenues pour la formation des phases β'' et β''' (pics séparés) rapportées par les différents auteurs, cités dans le tableau III_{A.2} est plus proche à des valeurs associées de la précipitation de la phase β'' que de celles associées à la précipitation de la phase β' .

III_{A.2.1.2} Etat déformé :

L'effet de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation dans l'alliage est étudié par analyse thermique en DSC, à travers la détermination des paramètres cinétiques des différentes réactions. Pour cela, l'alliage à l'état homogénéisé et trempé, a subi une déformation par laminage à froid jusqu'à une réduction de 90%. Des échantillons sont ensuite découpés et chauffés en DSC à des vitesses de 10, 15, 20 et 30°C/min. Les courbes DSC enregistrées sont présentées sur la figure III_{A.7}. Comme pour l'alliage non déformé, les différents pics sont décalés vers les hautes températures en fonction de l'augmentation de la vitesse de chauffage. De plus, le pic attribué au phénomène de recristallisation subi le même déplacement, ce qui montre que le phénomène associé à ce pic est aussi thermiquement activé. La cinétique de recristallisation sera étudiée au chapitre III_B.

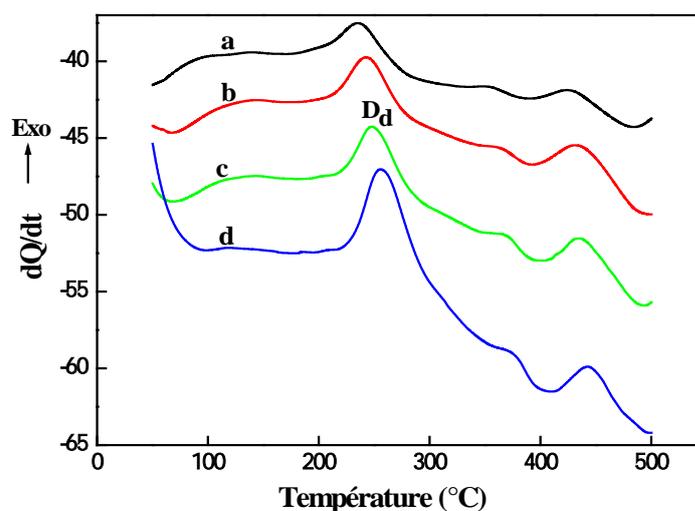


Figure III_{A.7}: Courbes DSC de l'alliage étudié à l'état déformé obtenues avec des vitesses de chauffage : a) 10°C/min, b) 15°C/min, c) 20°C/min et d) 30°C/min.

Les énergies d'activation de précipitation des phases sont déterminées de la même manière que précédemment. Les valeurs des températures des pics associés aux différentes phases, en fonction des vitesses de chauffage, sont rassemblées dans le tableau III_A.3.

Tableau III_A.3 : Les valeurs de T_p des phases (β'' , β') et β : état déformé

	Vitesse de chauffage V (°C/min)			
	10	15	20	30
$T_p(\beta'', \beta')(^{\circ}\text{C})$	235,43	242,7	249,83	256,24
$T_p(\beta)^{\circ}\text{C}$	424,23	431,86	434,02	442,79

Les variations de $\ln(T_p^2/V)$ en fonction de $1/T_p$, pour les phases (β'' , β') et β sont représentées respectivement, en figures III_A.8 et III_A.9. Les énergies d'activation sont obtenues à partir de la mesure des pentes des droites obtenues. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau III_A.4.

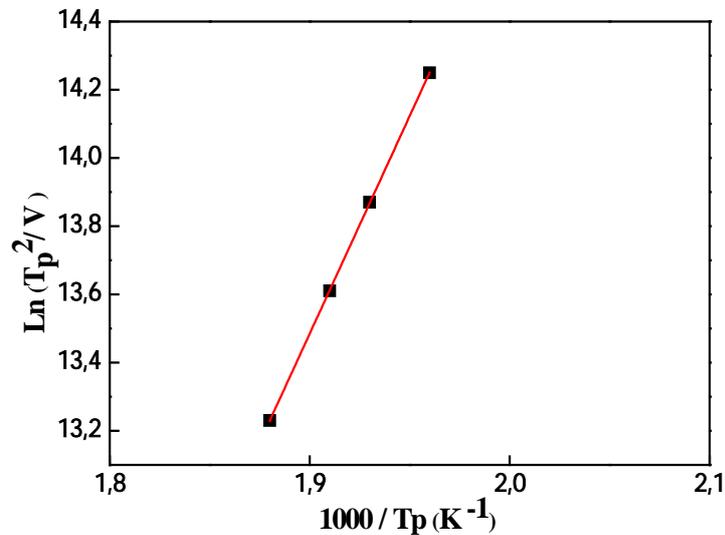


Figure III_A.8 : Tracé de $\ln(T_p^2/V)$ en fonction de $10^3/T_p$ pour la précipitation des phases (β'' , β') : état déformé

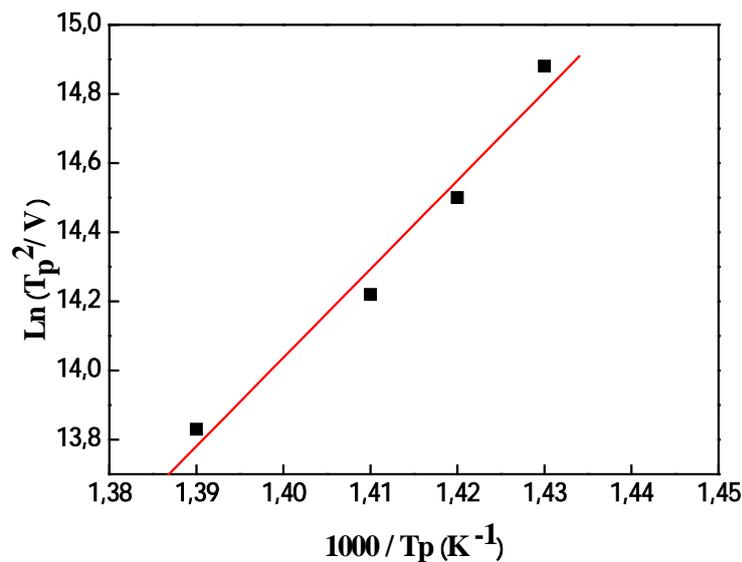


Figure III_A.9: Tracé de $\ln(T_p^2/V)$ en fonction de $10^3/T_p$ pour la précipitation de la phase d'équilibre β : état déformé

Tableau III_A.4 : Valeurs des énergies d'activation des phases : état déformé

	Q (KJ/mol)	Références	Alliage
(β'', β')	104.2	Reza et al. [21]	6022-30%
	95.7	Vedani et al. [7]	Al-Mg-Si-Zr Ecap-4
	106	Présent travail	Al-Mg-Si-90%
β	213	Présent travail	Al-Mg-Si-90
	162.5	Vedani et al. [7]	Al-Mg-Si-Zr Ecap-4

La valeur de l'énergie d'activation associée à la formation des phases (β'', β') de l'alliage déformé (106 KJ/mol) est plus élevée que celle obtenue dans le cas de l'échantillon non déformé (64,2 KJ/mol). Ceci semble contradictoire s'il s'agit des mêmes phases (β'', β') dans la mesure où l'introduction des dislocations par la déformation constituent des court-circuits de diffusion pour les atomes des solutés (Mg et Si), et facilitent la formation de ces phases, ce qui diminue l'énergie d'activation. La valeur de 106 KJ/mol obtenue dans ce travail serait plutôt associée à la phase β' . Cette valeur est très proche de celle de 104.2 KJ/mol, obtenue par Reza et al. [21], pour l'alliage 6022 déformé par laminage à froid jusqu'à une réduction de 30%. Une étude par MET, a permis à ces auteurs d'attribuer cette valeur à l'énergie d'activation associée plutôt à la formation de la phase β' . La suppression de la formation de la phase β'' au profit de la phase β' dans des alliages AlMgSi déformés à des

réductions de 10 à 75%, a été rapportée par plusieurs auteurs [11-14]. Les dislocations introduites par la déformation absorbent l'excès de lacunes de la matrice et constituent des lieux pour la ségrégation des atomes de soluté (Mg et Si). La diminution simultanée des concentrations des lacunes et de solutés de la matrice rend difficile la formation dans la matrice des clusters et des particules de la pré- β'' , qui constituent les précurseurs pour la formation de la phase β'' . Il paraît probable que la phase β' se forme par germination et croissance sur les dislocations à partir des lacunes et atomes de solutés qui ont diffusé de la matrice vers les dislocations. Teichmann et al. [14], utilisant la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) ont montré que dans le cas des alliages déformés plastiquement, les précipités de type β' se formaient de manière hétérogène sur les dislocations.

En conclusion, la déformation plastique a un effet important à la fois sur la cinétique et la séquence de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si. Les dislocations introduites par la déformation plastique constituent des sites privilégiés pour la germination et la croissance des phases ; celles-ci se forment plus facilement. En présence d'une importante densité de dislocations, la phase β'' se forme au détriment de la phase β'' . Ceci modifie la séquence de précipitation qui peut s'écrire :



III_A.2.2 Etude de la cinétique de précipitation par la méthode isoconversionnelle de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

La méthode de Kissinger utilisée précédemment pour calculer l'énergie d'activation du processus de précipitation des phases dans l'alliage Al-Mg-Si, bien que largement utilisée, ne permet d'obtenir qu'une seule valeur pour l'énergie d'activation au cours d'une transformation, supposée gouvernée par un seul mécanisme. Elle ne peut donc décrire une transformation de phase qui s'effectue par plusieurs étapes. C'est le cas, par exemple, d'une transformation qui s'effectue par germination et croissance, comme la précipitation des phases métastables dans les alliages Al-Mg-Si. Les méthodes isoconversionnelles sont plus adaptées à ce type de transformation puisqu'elles permettent de suivre les variations de l'énergie d'activation en fonction de la fraction précipitée et peuvent donc rendre compte des différentes étapes qui marquent le processus de transformation ainsi que les mécanismes mis en jeu. Parmi ces méthodes, celle de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), décrite au chapitre I_B, est largement utilisée.

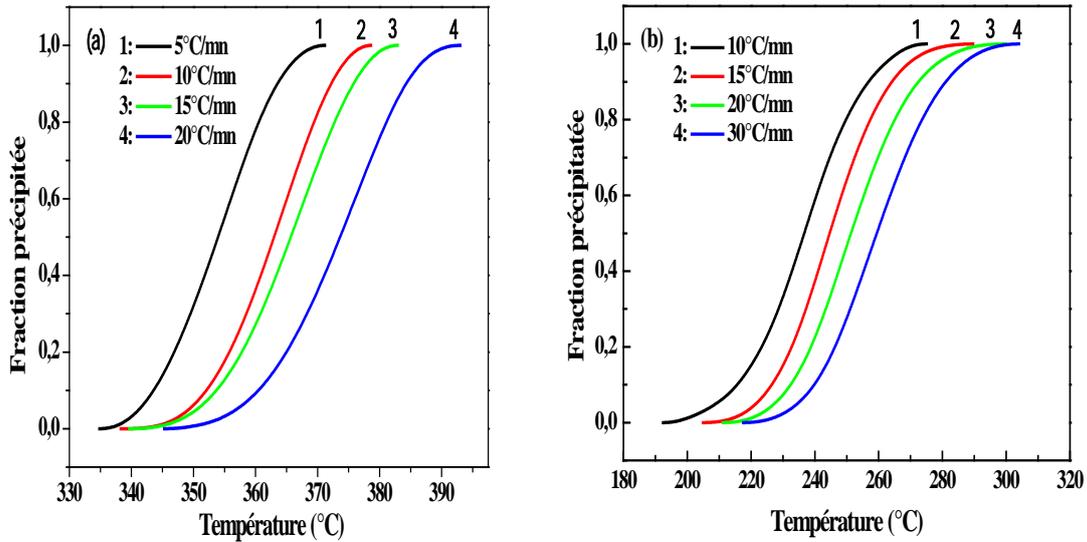


Figure III_A.11: La fraction précipitée, α , en fonction de la température :
 a) Pic D(β''/β') pour l'alliage non déformé, b) Pic D_d(β') pour l'alliage déformé.

A partir de ces courbes et en utilisant l'équation III_A.2, l'énergie d'activation du processus de précipitation en fonction de la fraction précipitée est déterminée. Elle est représentée en figure III_A.12, respectivement pour les deux pics D et D_d.

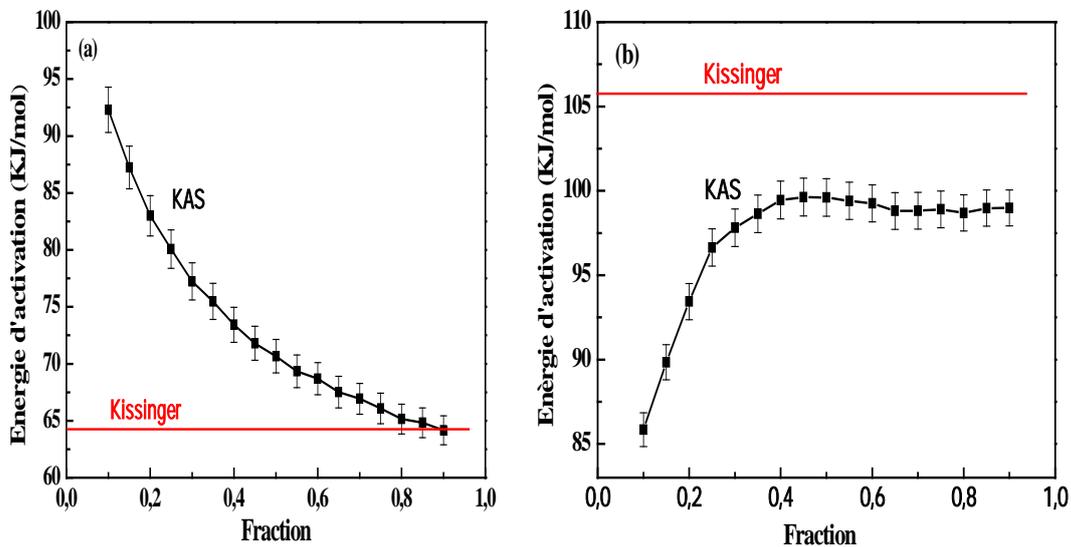


Figure III_A.12 : L'énergie d'activation, Q_α , en fonction de la fraction précipitée α :
 a) Pic D (β''/β'), alliage non déformé.
 b) Pic D_d (β'), alliage déformé.

Comme on peut le voir sur cette figure, une variation de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la fraction précipitée est observée dans les deux cas. Cette variation indique que le processus de précipitation de ces deux phases met en jeu plus d'un mécanisme. Ceci est en accord avec la formation de ces deux phases qui procède par germination et croissance, chaque mécanisme ayant sa propre énergie d'activation. En effet, selon Kempen et al. [22], l'énergie d'activation globale peut être conçue comme une somme pondérée des énergies d'activation des processus de germination et de croissance. La figure III_A.11 montre que :

- Pour l'échantillon non déformé figure III_A.12.a, l'énergie d'activation diminue progressivement à partir d'environ 90 kJ/mol et tend vers une valeur constante de l'ordre de 65 kJ/mol pour les fractions précipitées élevées. Cette dernière valeur est très proche de celle estimée en utilisant la méthode de Kissinger.
- Pour l'échantillon déformé figure III_A.12.b, l'énergie d'activation augmente assez rapidement à partir d'une valeur de 86 kJ/mol environ, pour atteindre une valeur constante d'environ 100 kJ/mol à partir d'une valeur $\alpha=0,35$ de la fraction précipitée et jusqu'à la fin de la précipitation. La valeur constante est obtenue, ici, plus rapidement que dans le premier cas (état non déformé). La valeur de 100 kJ/mol, dans ce cas, reste aussi proche de la valeur de 110 kJ/mol estimée en utilisant la méthode de Kissinger.

En comparant les figures III_A.12.a et III_A.12.b, différents comportements sont observés pour les pics D et D_d, en particulier pour les faibles valeurs de la fraction précipitée, $\alpha : Q(\alpha)$ présente une courbe descendante, pour le premier et croissante pour le second. Cette différence appréciable peut être expliquée par l'effet de la forte densité de dislocations introduites par la déformation plastique. Les Dislocations agissent comme sites de nucléation de plus basse énergie d'activation. Leur effet est donc important dans les premiers stades de précipitation. De plus, la figure III_A.12 montre que, pendant la progression de la précipitation, les valeurs de l'énergie d'activation obtenues pour l'état déformé restent pratiquement supérieures à celles correspondant à l'état non déformé. Ce comportement a été expliqué précédemment et confirme qu'une importante déformation plastique favorise la formation de phases plus stables comme la β' au lieu de la phase β'' . La déformation plastique avec un taux suffisant modifie ainsi la séquence de précipitation par la suppression de la phase β'' .

III_A.2.2.2 Détermination de l'exposant d'avrami n

Le paramètre n est relié au taux de germination, à la morphologie des précipités et à leurs mécanismes de croissance [23]. Dans le cas de conditions de recuit non isothermes, l'exposant d'Avrami n peut être déterminé par la relation proposée dans [16,24,25] :

$$\text{Log} [- \ln \{ 1 - \alpha_T \}] = \log \chi(T) - n \log V \dots\dots\dots (\text{III}_{A.3})$$

où α_T représente la fraction précipitée pour une température T donnée, mesurée pour différentes vitesses de chauffage. A partir des résultats présentés en figure III_A.11, donnant la fraction précipitée en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage, et pour une température donnée, la valeur de n peut être déterminée à partir de la pente de la droite obtenue en traçant $\log [- \ln \{ 1 - \alpha_T \}]$ en fonction de $\log V$. En répétant cette procédure pour différentes valeurs choisies de la température, on peut déterminer les variations du paramètre n en fonction de la température T. Ces variations sont représentées sur la figure III_A.13.a pour l'échantillon non déformée et sur la figure III_A.13.b pour l'échantillon déformé. On voit que les deux courbes présentent des profils similaires.

- Pour l'échantillon non-déformé, la valeur du paramètre n diminue progressivement en fonction de la température à partir de la valeur 2,8 environ et tend vers une valeur constante de 1,6 en fin de transformation.
- Pour l'échantillon déformé, la valeur de n diminue aussi progressivement en fonction de la température à partir de 2,3 environ et tend vers une valeur constante de 1,2 pour les dernières étapes de la transformation.

La valeur $n=1,2$, proche de l'unité, est compatible avec une croissance radiale contrôlée par diffusion de précipités cylindriques [23]. Ceci est en accord avec les spécifications des précipités β' : ils sont en forme de bâtonnets et montrent un épaissement radial pendant la croissance de la phase [26]. La valeur $n=1,6$ correspond à une croissance contrôlée par diffusion à partir de germes préexistants, généralement associée à la valeur $n=3/2$ [23]. C'est le mode de précipitation suggéré pour la formation des précipités de la phase β'' . En effet, ils se forment sur des germes préexistants appelés pré- β'' [27] ou « clusters 2 » [28]. Il est à noter que les valeurs obtenues de l'exposant n restent dans l'intervalle 1 à 2,5 prévu pour le mode de croissance contrôlé par diffusion [23].

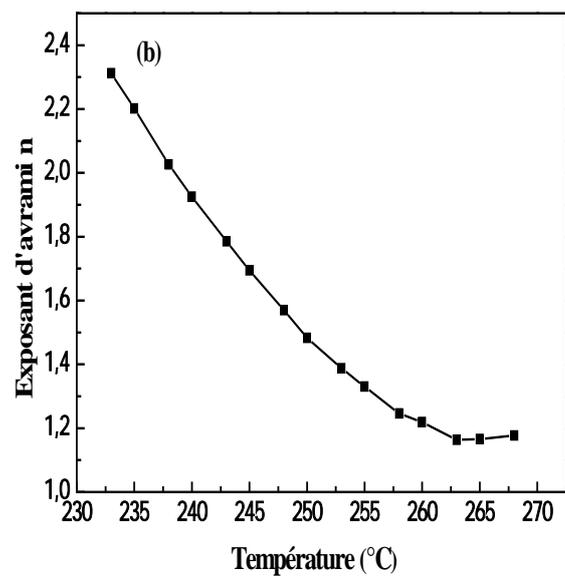
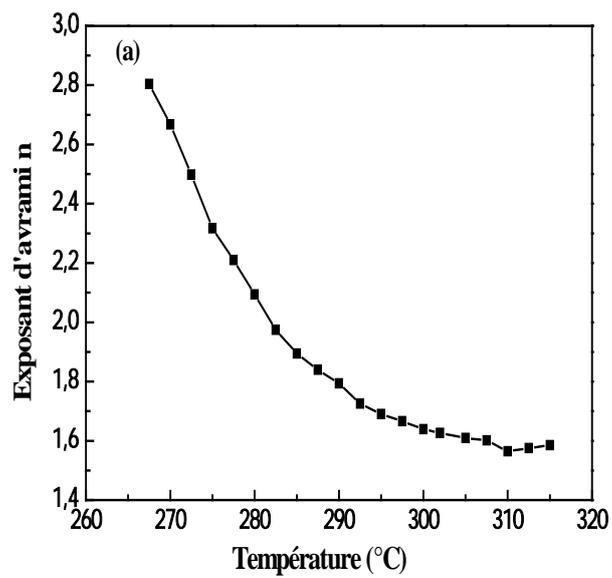


Figure III_A.13: Exposant d'Avrami, en fonction de la température pour les phases :
a) β''/β' (Alliage non déformé).
b) β' (Alliage déformé).

III_A.2.2.3 Détermination des énergies d'activation séparées de germination(Q_G)et de croissance (Q_C) des phases

Dans le modèle général de la cinétique des transformations de phase à l'état solide discuté par Kempen et al. [22], l'énergie d'activation du processus de transformation en conditions isothermes ou non isothermes, peut être exprimée par la relation :

$$Q = \frac{\frac{d}{m}Q_C + \left(n - \frac{d}{m}\right)Q_G}{n} \dots\dots\dots(III_{A.4})$$

Où d et m sont, respectivement, la dimensionnalité de la croissance (d = 1, 2, 3) et le mode de croissance (m = 1 pour une croissance contrôlée par l'interface et m = 2 pour une croissance contrôlée par diffusion). Q_G et Q_C sont les énergies d'activation de germination et de croissance, respectivement. Dans la présente étude, ce modèle est utilisé pour séparer les énergies d'activation de germination et de croissance des phases (β''/β') et β'. La relation III_{A.4} peut être réécrite sous la forme suivante :

$$Q = \frac{\frac{d}{m}(Q_C - Q_G)}{n} + Q_G \dots\dots\dots(III_{A.5})$$

A partir des résultats obtenus sur les variations de la fraction précipitée en fonction de la température et la vitesse de chauffage, α(T), sur celles de l'énergie d'activation en fonction de la fraction précipitée, Q(α), et celles du paramètre n en fonction de la température, n(T), représentées en Figures III_{A.11}, III_{A.12}, et III_{A.13} respectivement, il est possible d'extraire les points (Q, n) ou (Q, $\frac{1}{n}$).

Les figures III_{A.14.a} et III_{A.14.b} montrent les variations de l'énergie d'activation en fonction de $\frac{1}{n}$ pour les différentes vitesses de chauffage, respectivement pour les pics D et D_d.

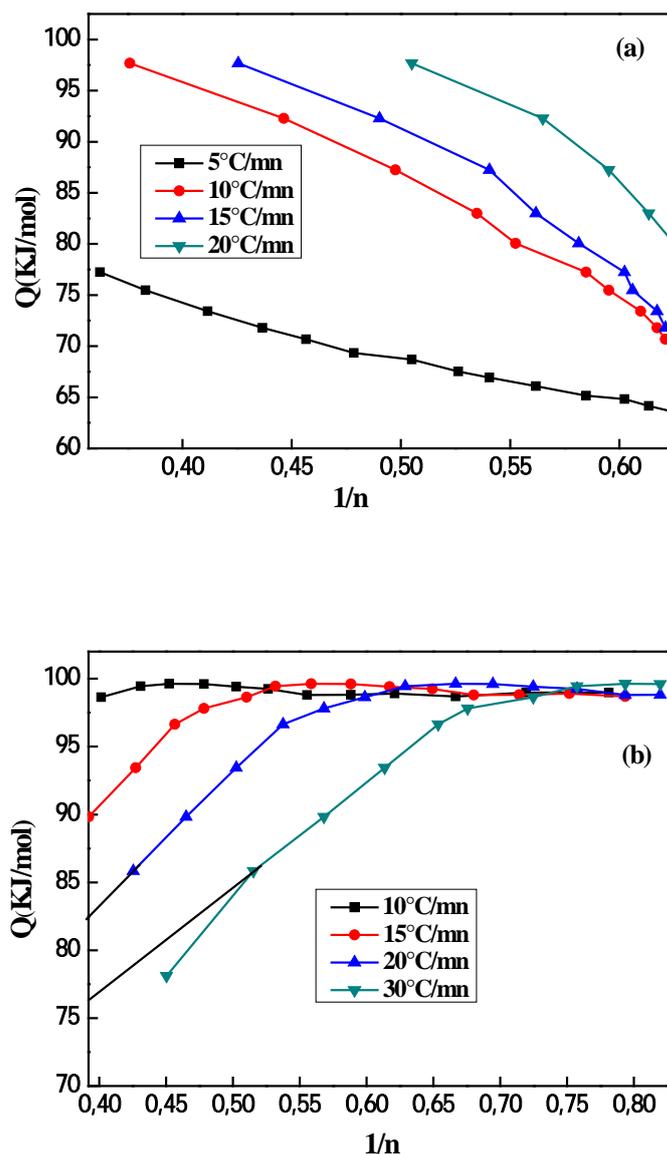


Figure III_A.14: Variations de l'énergie d'activation en fonction de $1/n$ pour différentes vitesses de chauffage pour :a) Pic D, b) Pic D_d

Comme on peut le voir, il n'est pas évident d'ajuster la courbe expérimentale de la figure III_A.14.a à l'équation III_A.5. Ceci est peut être dû au fait que le pic D représente la superposition des deux pics associés à la formation des phases β'' et β' . Par contre, la figure III_A.14.b montre un comportement intéressant. La courbe expérimentale est constituée par une portion droite suivie par un plateau pour lequel la valeur de l'énergie d'activation est de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'étendue du plateau est d'autant plus importante que la vitesse de chauffage est petite, en même temps la portion droite tend à disparaître. Dans ce cas, les courbes expérimentales peuvent être ajustées à l'équation III_A.5 et la séparation des énergies d'activation pour les processus de germination et croissance devient possible. Les valeurs de

ces énergies peuvent être estimées à partir de la pente de la droite égale à $(Q_C - Q_G)$ et l'intersection avec l'axe des ordonnées passant par la valeur limite (maximale) de n . En prenant $m = 2$ (la précipitation des phases dans ce type d'alliage est contrôlée par la diffusion) et $d = 2$ (au cours de leur croissance, les précipités β' montrent un épaissement radial[26]). Les résultats sont regroupés dans le tableau III_A.5.

Tableau III_A.5: Valeurs de Q_G et Q_C pour différentes vitesses de chauffage.

V (°C/min)	Q_G (KJ.mol ⁻¹)	Q_C (KJ.mol ⁻¹)
10	100	100
15	90	195
20	82	174
30	76	154

Comme on peut le remarquer sur la figure III_A.14.b, les points $(Q, \frac{1}{n})$ montrent un comportement constant pour la vitesse de 10°C/min et probablement pour des vitesses plus petites. Dans ce cas, $Q_G = Q_C = 100$ kJ.mol⁻¹. Pour des vitesses plus grandes, un comportement linéaire apparaît pour lequel Q_G et Q_C ont des valeurs différentes qui diminuent lorsque la vitesse de chauffage augmente. Ce comportement "en deux temps" peut être attribué à deux processus compétitifs au cours de la transformation. D'autres investigations sont nécessaires pour expliquer ce comportement.

Partie B

***Etude de la Cinétique de
recristallisation en conditions non
isothermes après déformation par
laminage à froid pour une réduction
de 90%***

III_B. Etude de la Cinétique de recristallisation en conditions non isothermes après déformation par laminage à froid pour une réduction de 90%

III_B.1 Evolution de la microstructure au cours du recuit de recristallisation

La figure III_B.1 représente la microstructure (du point de vue métallographique) de l'alliage étudié à l'état non déformé et à l'état déformé (réduction 90 %) puis recuit à 400°C pendant 30 mn. Dans le premier cas, les grains sont grossiers et de taille hétérogène. Dans le deuxième cas, la qualité médiocre de la micrographie ne permet pas une estimation correcte de la taille moyenne, mais globalement, il y a affinement de la microstructure résultant de la recristallisation primaire.

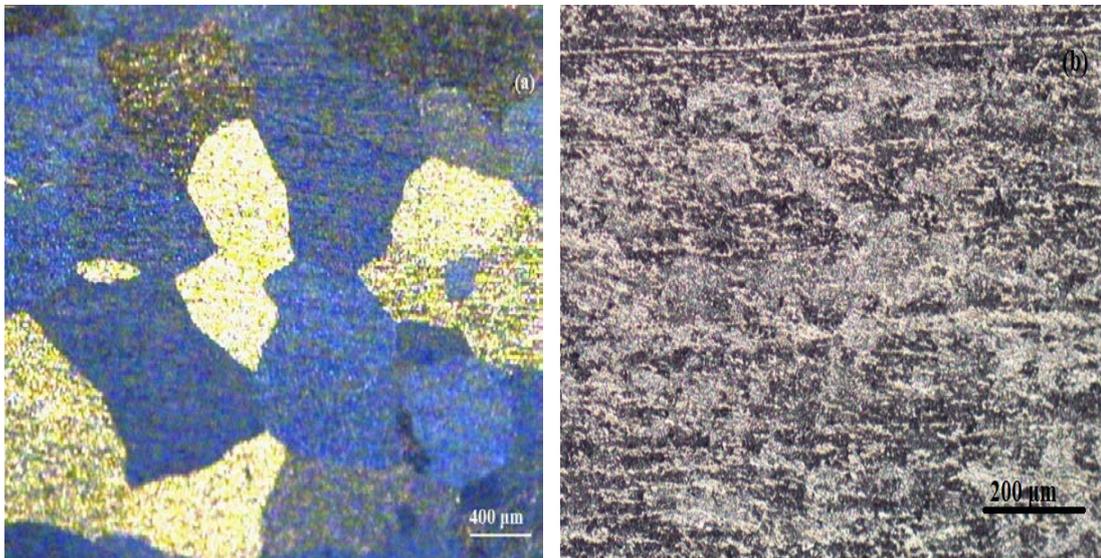


Figure III_B.1 : Micrographies optiques :

a) alliage brut.

b) alliage déformé (90%) puis recuit à 400°C pendant 30 mn.

Un autre changement de la microstructure est le développement d'une texture, liée à des orientations préférentielles des grains qui résultent de la déformation plastique par laminage (texture de laminage) ou encore de la recristallisation après le traitement de recuit (texture de recristallisation). Deux principales méthodes sont utilisées dans l'étude quantitative de la texture : la diffraction des Rayon X (calcul des figures de pôles) qui permet de donner la texture globale dans le matériau et la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD: Electron back scattering diffraction) qui permet une étude locale des orientations. Dans cette étude, le

développement de la texture après déformation et traitement de recristallisation a été étudié qualitativement par diffraction des rayons X, en se basant sur les changements de l'intensité des pics de diffractions.

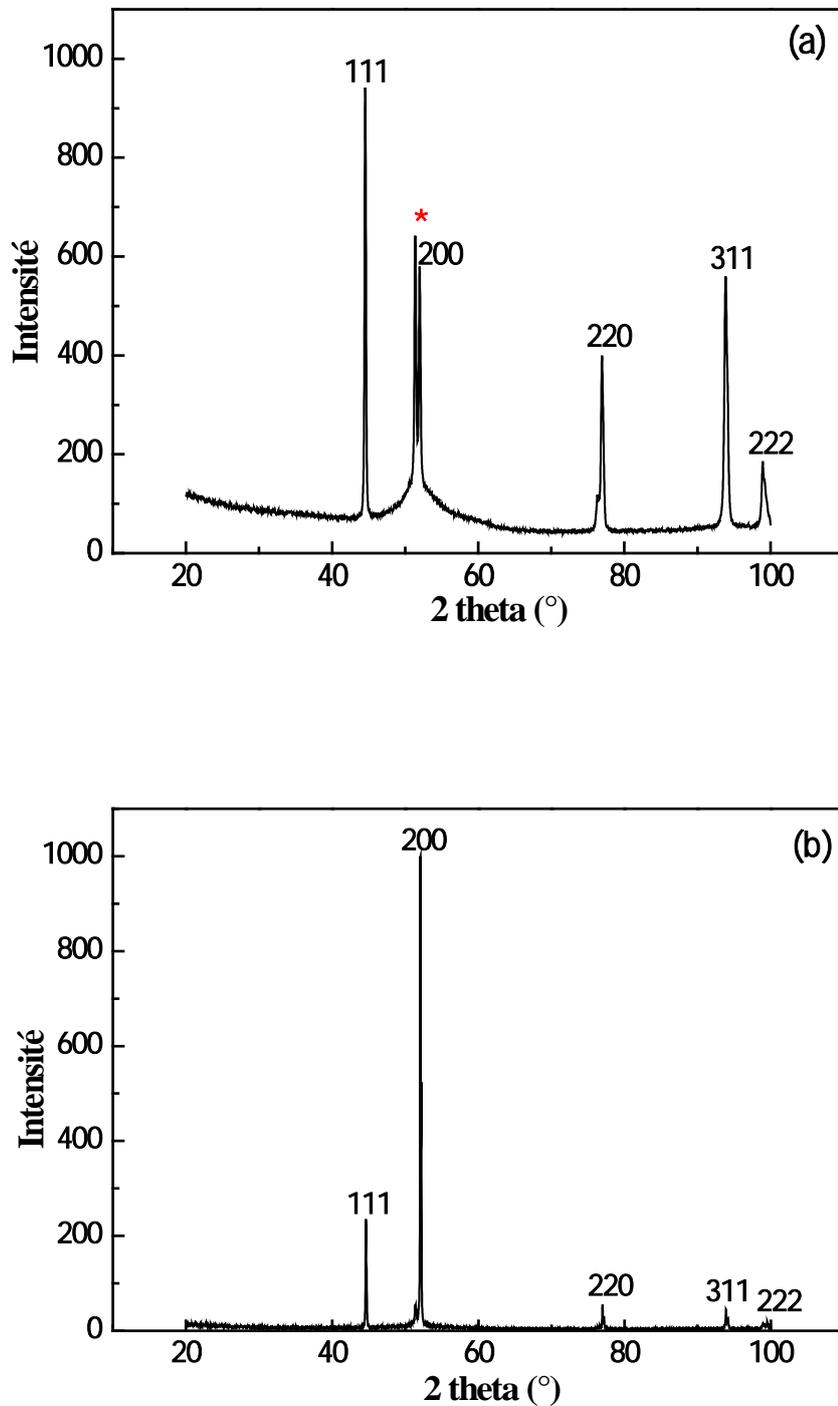


Figure III_B.2 :SpectresDRX des échantillons :

a)déformé,b)déformé puis recuit à 400°C pendant 30 mn.

Les figures III_B.2.a et III_B.2.b représentent les diagrammes de diffraction obtenus respectivement sur un échantillon déformé et un échantillon déformé puis recuit à 400°C pendant 30 mn. Le dépouillement de ces spectres conduit à une structure cubique à faces centrées (CFC) avec un paramètre cristallin $a=4,060 \text{ \AA}$. Cette valeur est un peu plus élevée comparée à celui de l'aluminium pur (4,04 Å), probablement à cause de la présence des éléments de soluté dans la matrice d'aluminium. Le pic indiqué par une étoile n'appartient pas à l'aluminium et reste pour le moment non expliqué. La comparaison des deux diffractogrammes montre une modification importante de l'intensité des différents pics. Après le traitement de recristallisation, les intensités des pics (111), (220), (311) ainsi que le pic (222) ont fortement diminué, tandis que celle du pic (200) a fortement augmenté. L'apparition de ce pic très intense traduit une orientation cristallographique préférentielle des nouveaux grains issus de la recristallisation, c'est-à-dire une texture de recristallisation. En effet, une majorité de ces nouveaux grains ont leurs plans (200) parallèles à la surface de l'échantillon. Bien sûr, une analyse quantitative de la texture nécessite la mesure de plusieurs figures de pôles pour différentes orientations de l'échantillon.

III_B.2 Evolution de la microdureté au cours du recuit non-isotherme de recristallisation

L'origine du durcissement d'un métal déformé est l'interaction des dislocations mobiles avec les arbres de la forêt, constituée par un nombre important des dislocations introduites par la déformation. L'évolution de la microstructure de l'alliage déformé au cours du recuit (liée aux phénomènes de restauration et de recristallisation), devrait se traduire par des variations de la micro-dureté. Il est établi que celle-ci diminue légèrement pendant le processus de restauration, puis diminue rapidement lors de la recristallisation. Cette chute de la microdureté est liée à l'augmentation de la fraction recristallisée en fonction de la température. En effet, la progression de la recristallisation est accompagnée par une réduction significative de la densité des dislocations. Celle-ci est beaucoup plus faible dans les nouveaux grains que dans les grains non recristallisés. Donc, globalement, la densité des dislocations diminue au cours de la recristallisation, ce qui se traduit par une chute significative du durcissement. La chute de la micro-dureté est ainsi reliée au phénomène de recristallisation.

Dans le cas d'un alliage où une précipitation d'une seconde phase peut se produire au cours du traitement de recuit, les précipités formés peuvent influencer considérablement le

processus de recristallisation et par conséquent sa cinétique. En effet, les précipités peuvent gêner la migration des joints des grains et retarder ainsi la recristallisation [28-31], ou alors (dans le cas de gros précipités indéformables), constituer des sites de germination pour les nouveaux grains et donc favoriser la recristallisation [30,32,33]. Ainsi, dans le cas d'un alliage à durcissement structural, les variations de la microdureté au cours du traitement de recuit ne traduisent pas seulement l'effet de la densité des dislocations mais aussi celui des précipités.

Dans cette étude, le comportement de l'alliage Al-Mg-Si déformé au cours du traitement de recuit en conditions non isothermes entre 100 et 400°C a été suivi à travers les variations de la microdureté. Pour cela, des échantillons sont découpés dans l'alliage déformé par laminage à froid jusqu'à une réduction de 90 %. Ces échantillons sont ensuite chauffés à une vitesse de 10° C/min jusqu'à différentes température (de 100 jusqu'à 400°C) suivi d'un maintien de 30 mn à chaque température, puis trempés à l'eau.

Les variations de la microdureté en fonction de la température de recuit sont montrées sur la figure III_B.3.

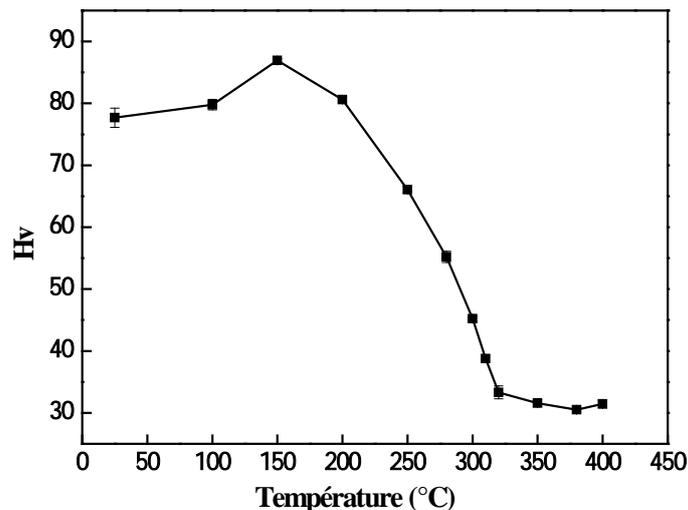


Figure III_B.3 : Variations de la microdureté en fonction de la température de recuit des échantillons déformés pour un temps de maintien de 30 mn à chaque température.

L'analyse des variations de la microdureté en fonction de la température montre que celles-ci ne suivent pas exactement le profil décrit auparavant pour le cas d'un métal, pour deux raisons : la première est la présence d'un pic à 150°C dans le domaine de l'étape de restauration qui s'étale jusqu'à la température de 200°C, et la deuxième est que la chute de la

microdureté associée à la recristallisation n'est pas rapide mais s'effectue progressivement jusqu'à la température de 330°C environ, suivie d'une diminution lente jusqu'à la température de 380°C correspondant à la fin de la recristallisation, où elle atteint la valeur de 33 Hv. Le pic à 150°C peut être attribué à la ségrégation des atomes de soluté (Mg et Si) sur les dislocations et les sous-joints. Il est sans doute relié au pic exothermique apparaissant à la même température sur la courbe DSC présentée en figure III_B.4, obtenue à la même vitesse de chauffage de 10°C/min. La séparation des deux processus de restauration et recristallisation n'est pas nette sur la figure III_B.3. Il semble qu'il y a un chevauchement partiel qui peut être expliqué par le fait que la restauration est retardée par la ségrégation des solutés sur les dislocations. La recristallisation se traduit en général par une chute brusque de la microdureté. La chute progressive de la microdureté, observée sur la figure III_B.3, peut traduire l'influence des précipités et des solutés sur la cinétique de recristallisation. En effet, on peut envisager une compétition entre un effet durcissant des précipités et/ou des solutés et un effet adoucissant lié à la recristallisation. En effet, la courbe DSC de la figure III_B.4 montre bien que le processus de recristallisation, mis en évidence par le pic exothermique noté R sur la courbe DSC, a lieu en même temps que la dissolution des précipités β' .

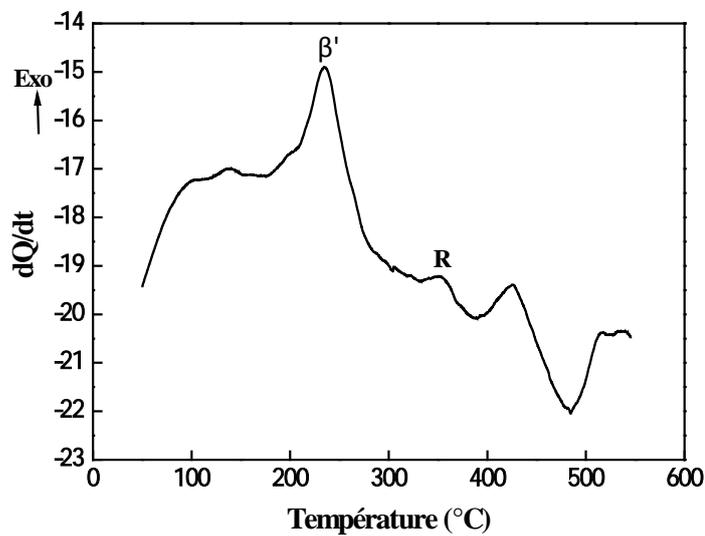


Figure III_B.4: Courbe DSC de l'alliage à l'état déformé (90%) obtenue avec une vitesse de 10°C/min.

La progression du processus de recristallisation en conditions non isothermes peut être suivie par le calcul de la fraction recristallisée en fonction de la température. Celle-ci est

obtenue en exploitant des mesures de microdureté effectuées à différentes températures de recuit. La relation suivante est souvent utilisée [34, 35] :

$$\alpha (T) = (HV_i - HV (T)) / (HV_i - HV_r) \dots \dots \dots (III_B.1)$$

Où HV_i représente la microdureté après restauration et juste au début de la recristallisation, HV_r la microdureté après une recristallisation complète et $HV(T)$ correspond à la microdureté d'un état partiellement recristallisé pour une température de recuit T . On peut ainsi obtenir la fraction recristallisée en fonction de la température de recuit. Celle-ci est représentée en Figure III_B.5 pour l'alliage étudié. La courbe traduisant les variations de la fraction recristallisée en fonction de la température de recuit, en général, une forme sigmoïdale. Ce n'est pas exactement le cas ici, sans doute à cause du fait que les valeurs de microdureté ne représentent pas seulement l'effet du processus de recristallisation mais aussi celui des précipités et des solutés, comme expliqué dans la page précédente. D'autres méthodes plus précises sont utilisées pour le calcul de la fraction recristallisée.

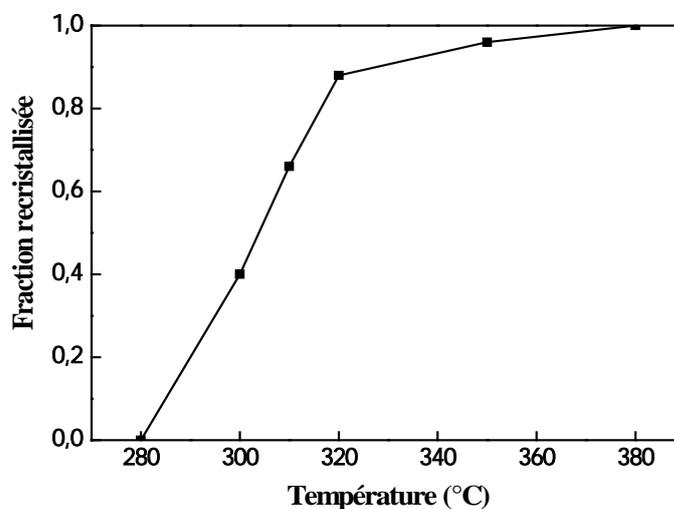


Figure III_B.5 : Variations de la fraction recristallisée en fonction de la température de recuit.

III_B.3 Etude de la cinétique de recristallisation:

La cinétique de la recristallisation au cours du recuit en conditions non isothermes de l'alliage est étudiée par analyse thermique en DSC, à travers la détermination des paramètres cinétiques de la réaction liée au processus de recristallisation. Pour cela, l'alliage à l'état homogénéisé, a subi une déformation par laminage à froid jusqu'à une réduction de 90%. Des échantillons sont ensuite découpés et chauffés en DSC à des vitesses de 10, 15, 20 et 30°C/min. Les courbes DSC enregistrées sont présentées sur la figure III_B.6. Comme pour l'alliage non déformé, les différents pics sont décalés vers les hautes températures en fonction de l'augmentation de la vitesse de chauffage. Tout comme les pics liés à la précipitation des différentes phases, le pic R subit aussi le même décalage, ce qui montre que la réaction associée à ce pic est aussi thermiquement activé. Dans ce paragraphe l'intérêt est porté sur le pic exothermique R situé autour de la température de 350°C environ et qui est lié au processus de recristallisation.

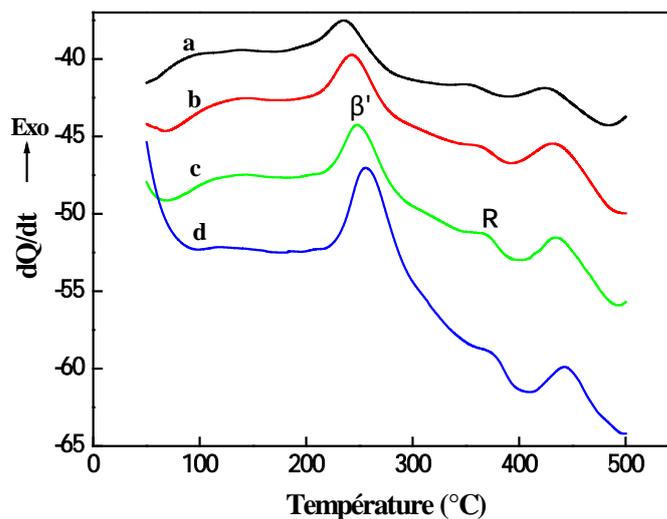


Figure III_B.6: Courbes DSC de l'alliage déformé obtenues avec les vitesses de chauffage : a) 10°C/min, b) 15°C/min, c) 20°C/min et d) 30°C/min

III_B.3.1 Energie d'activation associée à la réaction de recristallisation

Tout comme pour la détermination de l'énergie d'activation de précipitation, deux méthodes sont utilisées, la méthode de Kissinger et celle de Kissinger-Akahira-Sunose.

III_B.3.1.1 Méthode Kissinger

Plusieurs méthodes, basées sur la dépendance des températures T_p associées aux différents pics vis-à-vis de la vitesse de chauffage, sont utilisées pour la détermination de l'énergie d'activation des processus de précipitation, de dissolution et de recristallisation [11,36-38]. La plus utilisée est celle de Kissinger, donnée par la relation :

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{V} \right) = \frac{Q}{RT_p} + C \dots\dots\dots(\text{III}_B.2)$$

Où l'indice p indique la position du pic considéré de la courbe de DSC, V : la vitesse de chauffage, R : la constante des gaz, Q : l'énergie d'activation et C : une constante. Les valeurs des pics de température associés à la recristallisation, en fonction des vitesses de chauffage, sont rassemblées dans le tableau III_B.1.

Tableau III_B.1: Valeurs de T_p pour les pics R du processus de recristallisation.

	Vitesse de chauffage (°C/min)			
	10	15	20	30
T_p (°C)	351,02	358,77	366,31	369,57

Le tracé de $\ln (T_p^2/V)$ en fonction de $1/T_p$ donne en général une droite dont la pente est égale à Q/R . La détermination de la pente permet donc d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation. Ce tracé est représenté en figure III_B.7. Les résultats de cette analyse, comparés à certains tirés de la littérature, sont regroupés dans le tableau III_B.2.

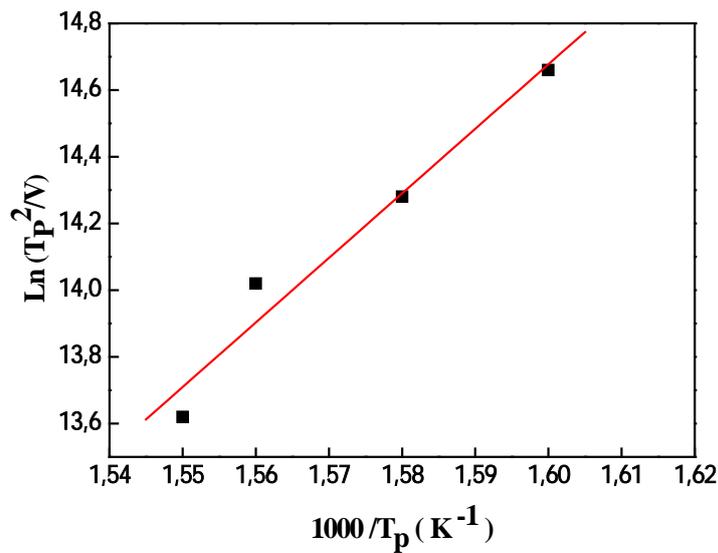


Figure III_B.7: $\ln(T_p^2/V)$ en fonction de $10^3/T_p$ pour le processus de la recristallisation.

Tableau III_B.2: Valeurs des énergies d'activation pour le processus de recristallisation

	Q (KJ/mol)	Références	Alliage
Recristallisation	132,7	Vedani et al. [07]	Al-Mg-Si-Zr ECAP-4
	172-183	Vandermeer et al. [39]	AA1050- 90%
	160,8	Présent travail	Al-Mg-Si-90%

Par rapport à l'alliage non déformé, le phénomène de recristallisation se traduit sur la courbe DSC de l'alliage déformé par un pic supplémentaire noté R. L'énergie d'activation associée à ce processus est estimée à 160.8 KJ/mol. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs obtenues par Vedani et al. [07] sur un alliage Al-Mg-Si-Zr déformé par la méthode ECAP (4 passes) ainsi que par Vandermeer et al. [39] sur un alliage d'aluminium de pureté commerciale AA1050, déformé par laminage à froid de 90%. La différence pouvant être reliée à la différence de la composition chimique, au mode de déformation ou encore la taille initiale des grains.

III_B.3.1.2 Méthode KAS

Les variations de la fraction recristallisée, α , en fonction de la température, obtenue à partir des courbes DSC de l'alliage déformé jusqu'à une réduction de 90%, pour différentes vitesses de chauffage sont représentées dans la figure III_B.8. La fraction recristallisée est calculée comme pour la fraction précipitée, par le rapport de l'aire sous le pic de recristallisation limitée à la température T, à l'aire totale sous le pic. L'intégration de l'aire sous le pic est effectuée en utilisant le logiciel OriginLab. Les courbes obtenues ont une forme sigmoïdale caractéristique du processus de recristallisation. De plus, l'augmentation de la vitesse de chauffage décale les courbes vers la droite. Le processus de recristallisation est retardé. Les variations de la fraction recristallisée en fonction de la température obtenues par des mesures de microdureté et à partir des courbes DSC respectivement sont représentées en figure III_B.9. Ces courbes ont été obtenues avec la même vitesse de chauffage de 10°C/min. La comparaison des deux courbes montre que, la recristallisation suivie par des mesures de microdureté s'effectue dans un intervalle de température plus large que dans le cas de l'analyse par DSC.

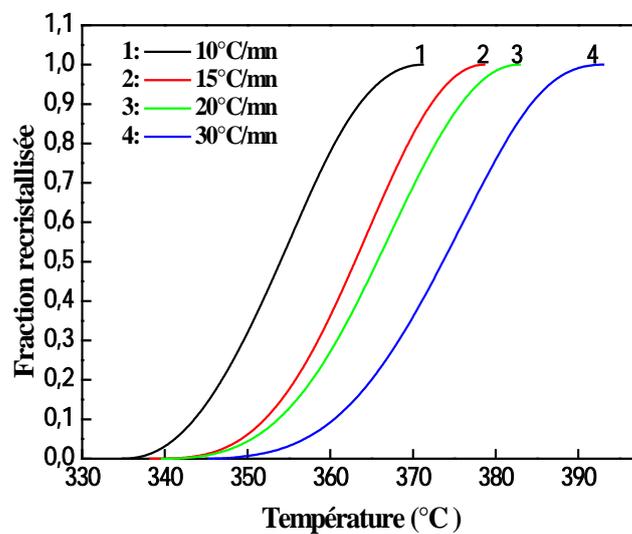


Figure III_B.8: Fraction recristallisée α_R en fonction de la température.

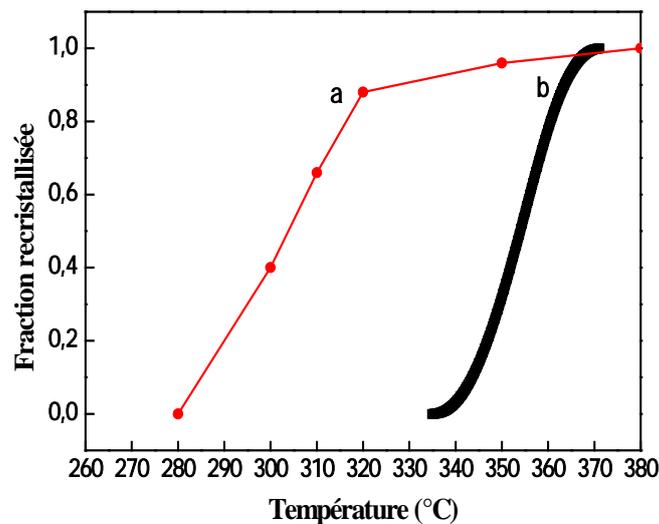


Figure III_B.9: Fraction recrystallisée en fonction de la température obtenue :
 a) par des mesures de microdureté.
 b) à partir des courbes DSC.

L'énergie d'activation du processus est déterminée par la méthode intégrale de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [11,40], basée sur la relation suivante :

$$\ln (V_i/T_{\alpha,i}^2) = \text{Cste} - Q_{\alpha}/RT_{\alpha} \dots\dots\dots(\text{III}_B.3)$$

Pour une fraction recrystallisée donnée α , l'énergie d'activation Q_{α} peut être estimée par la mesure de la pente de la droite obtenue en traçant $\ln (V_i/T_{\alpha,i}^2)$ en fonction de $1/RT_{\alpha}$. La dépendance de l'énergie d'activation vis-à-vis de la fraction précipitée est obtenue en répétant cette opération pour différentes valeurs de la fraction recrystallisée α , généralement comprise entre 0.1 et 0.9. Les variations de l'énergie d'activation Q_{α} en fonction de la fraction recrystallisée sont représentées dans la figure III_B.10. L'énergie d'activation diminue progressivement à partir de 200 KJ/mol environ et tend vers une valeur constante de 176 KJ/mol pour les derniers stades du processus de recrystallisation. Cette valeur est un peu supérieure à la valeur de 160,8 KJ/mol estimée par la méthode de Kissinger.

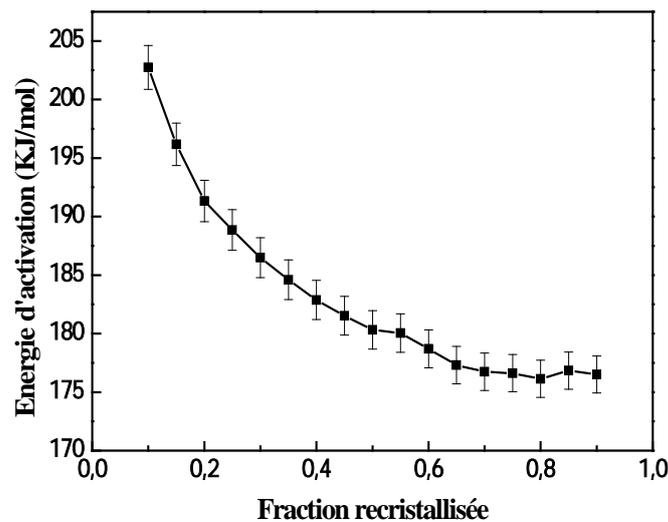


Figure III_B.10: Variations de l'énergie d'activation Q_{α} en fonction de la fraction recristallisée.

Comme on peut le constater, l'énergie d'activation ne reste pas constante, mais évolue au cours de la progression de la recristallisation, indiquant que cette réaction n'est pas gouvernée par un mécanisme unique mais fait intervenir plusieurs. En particulier, la recristallisation est analogue à d'autres transformations de phase qui sont contrôlées par des mécanismes de germination et croissance, ayant chacun sa propre énergie d'activation. De plus, les variations de l'énergie d'activation peuvent être aussi liées aux effets des éléments d'addition qui peuvent se trouver soit sous forme de précipités ou tout simplement en solution solide dans la matrice d'aluminium. L'effet de la précipitation d'une seconde phase sur la cinétique de recristallisation est variable selon que la précipitation a lieu avant, pendant ou après le processus de recristallisation[41]. Avant, les précipités se forment préférentiellement sur les dislocations et les sous-joints. Ils affectent donc fortement les processus de restauration et de recristallisation, en particulier lorsque ces précipités restent stables pendant le processus de recristallisation. Ces précipités affectent la restauration en agissant sur les dislocations en freinant leur réarrangement et sur la recristallisation en constituant des obstacles au déplacement des joints des nouveaux grains. Dans le cas où la précipitation s'effectue simultanément avec la recristallisation, l'effet des précipités peut être plus ou moins marqué selon que la précipitation est significative au début, au milieu ou à la fin de la recristallisation. Si la précipitation a lieu après la recristallisation, c'est-à-dire que la recristallisation est

complète avant que la précipitation ne soit significative, les précipités n'ont pas d'influence. La décomposition de la solution solide sursaturée déformée au cours du recuit non isotherme en DSC, présentée en figure III_B.4 montre que le processus de recristallisation s'effectue en même temps que la dissolution des précipités (chevauchement du pic de dissolution des précipités β' et celui, R, de recristallisation). Il y a donc une interaction entre la recristallisation et les précipités d'une part et les atomes de solutés présents suite à la dissolution progressive des précipités, d'autre part. Ceci a un effet certain sur la cinétique de recristallisation. La diminution de l'énergie d'activation au cours du processus peut être expliquée sur la base de ces interactions : la recristallisation procède par migration des joints fortement désorientés. La dissolution progressive des précipités β' , qui constituaient des points d'ancrage (les précipités β' se forment sur les dislocations), libèrent les joints des nouveaux grains et facilitent leur migration dans la matrice déformée ceci peut expliquer la diminution progressive de l'énergie d'activation. En même temps, la dissolution des précipités enrichit la matrice en atomes de solutés qui constituent eux aussi des obstacles à la migration de ces joints [32,42-45]. Ils prennent ainsi le relais des précipités pour le freinage de la recristallisation. L'énergie d'activation diminue moins vite et tend vers une valeur constante en fin de transformation. L'apparition d'un plateau peut correspondre à la saturation de la matrice en atomes de solutés, avant la précipitation de la phase d'équilibre β . Il est à signaler ici que la mobilité des joints dépend aussi de leur degré de désorientation. L'explication précédente sur la diminution de l'énergie d'activation suppose que l'effet retardataire des précipités est plus important que celui des solutés.

III_B.3.2 Détermination de l'exposant d'Avrami n pour la recristallisation

La cinétique de recristallisation en conditions non-isothermes est généralement décrite sur la base de la relation classique de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [46-48], liant la fraction recristallisée α en fonction du temps de recuit t à une température donnée :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n) \dots \dots \dots (III_{B}.4)$$

Où n représente l'exposant d'Avrami, considéré comme constant. Celui-ci dépend du taux de nucléation et de la géométrie de croissance des produits de la transformation [23]. Cette équation peut être mise sous la forme suivante :

$$\ln[\ln(\frac{1}{1-\alpha})] = n \ln k + n \ln t \dots \dots \dots (III_{B}.5)$$

La connaissance des valeurs de la fraction recristallisée pour différents temps de maintien, permet la détermination de la valeur de n à partir de la pente de la droite obtenue en traçant $\ln[\ln(\frac{1}{1-\alpha})]$ en fonction de $\ln t$. Cette théorie prévoit une valeur $n=4$ dans le cas où on considère que les germes de recristallisation sont distribués de manière aléatoire, que le taux de germination reste constant au cours du processus de recristallisation et que la croissance est tridimensionnelle. Dans le cas où tous les germes sont présents à l'instant $t=0$ et que la croissance est tridimensionnelle, n prend la valeur 3. Des valeurs inférieures à 3 sont prévues pour une croissance uni et bidimensionnelle.

En conditions non-isothermes, en chauffage continu, l'exposant n , tout comme l'énergie d'activation, peut varier au cours de la réaction, en fonction de la température T . Une valeur de n peut être déterminée par la relation suivante [49,50]:

$$\frac{d \ln [- \ln (1 - \alpha_T)]}{d \ln V} = -n(T) \quad \text{.....(III}_B.6)$$

Pour une valeur donnée de la température T , on calcule les fractions recristallisées α_T pour différentes vitesses de chauffage V (la procédure de calcul est la même que celle utilisée pour la fraction précipitée décrite dans le chapitre sur la cinétique de précipitation). La valeur de n est mesurée par la pente de la droite obtenue en traçant $\ln[- \ln(1 - \alpha_T)]$ en fonction de $\ln V$. La dépendance de n en fonction de la température T peut être déterminée en répétant cette procédure pour différentes valeurs de la température.

Les variations de n en fonction de la température sont présentées dans la figure III_B.11. La valeur de l'exposant n n'est pas constante mais diminue progressivement en fonction de la température depuis la valeur $n=3$ environ et tend vers une valeur constante de 2,2 à la fin de recristallisation.

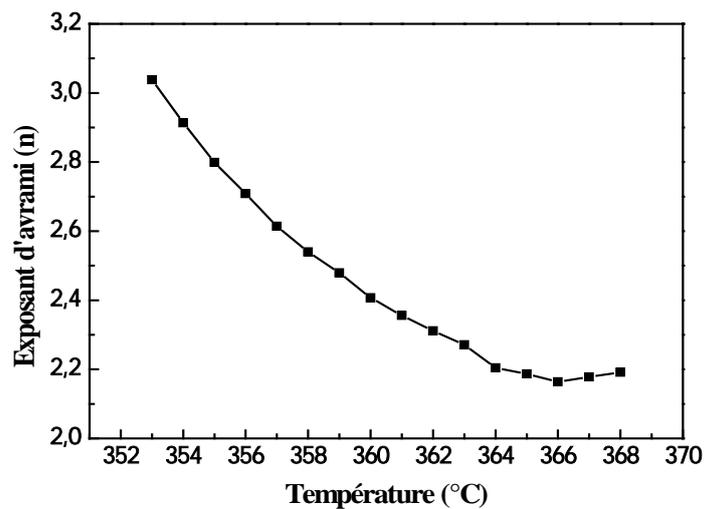


Figure III_B.11: Variations de l'exposant d'Avrami n de la réaction de la recristallisation en fonction de la température.

Au cours du traitement de recuit, la recristallisation procède par la migration des joints fortement désorientés [51]. La formation de ces derniers peut être effectuée au cours de la restauration [52]. On peut donc considérer que le processus de recristallisation commence à partir de germes pré-existants ce qui correspond, d'après la théorie de JMAK, à une valeur de n égale à 3, en accord avec la valeur déterminée pour les premiers stades de la recristallisation. La diminution de la valeur de n au cours de la transformation ne serait pas liée ici à la dimensionnalité de la croissance, mais probablement à la vitesse de croissance qui tend à diminuer avec la progression du processus de recristallisation [41,56].

Références
de chapitres III_A+III_B

Références de chapitres III_A+III_B:

- [01]G. A.Edwards , K.Stiller, G. L.Dunlop, M. J.Couper. The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys, *Acta Mater.* , 1998; 46: 3893-390.
- [02]A.K. Gupta, D.J. Lloyd, S.A. Court. Precipitation hardening in Al–Mg–Si alloys with and without excess Si, *Materials Science and Engineering*, A316 (2001) 11–17.
- [03]Y.Birol. Optimization of homogenization for a low alloyed AlMgSi alloy, *Materials characterization* 80 (2013) 69–75.
- [04]Xiang Wang, Shahrazed Esmaeili and David J. Lloyd.The sequence of precipitation in the Al-Mg-Si-Cu alloy AA6111.*Metall.Mater. Trans. A*, 37A (2006) 2691-2699.
- [05]L. Zhen, W.D. Fei. Precipitation behavior of Al-Mg-Si with high silicon content, *Mater. Sci.* 32 (1997) 1895-1902.
- [06]M. Kolar, K.O.Pedersen, S. Gulbrandsen-Dahl.Effet of pre-deformation on mechanical response of an artificially aged Al-Mg-Si alloy, *Mater. Trans.* , 52(7) (2011) 1356-1362
- [07]M.Vedani, G. Angella, Paola Bassani, D.Ripamonti, A.Tuissi. DSC analysis of strengthening precipitates in ultrafine Al-Mg-Si alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,87 (2007)1 277–284.
- [08]N.Afify, A. Gaber, M.S. Mostafa, Gh. Abbady. Influence of Si concentration on the precipitation in Al-1at%Mg alloy, *Journal of alloys and Compounds*, 462 (2008) 80-87.
- [09]A.Serizawa,T.Sato,M.K.Miller.Effect of cold rolling on the formation and distribution of nanoclusters during pre-aging in an Al-Mg-Si alloy, *Mater. Sci. Eng.* , A561 (2013) 492-497.
- [10]Y.Birol,M.Karlik.The interaction of natural ageing with straining in a twin-roll cast Al-Mg-Si alloy, *Scripta Materialia*, 55 (2006) 625-628.
- [11]R.S.Yassar, D.P. Field, H. Weiland.The effect of cold deformation on the kinetics of the β" precipitates in an Al-Mg-Si alloy , *Metall. Mater. Trans.A*, 36A (2005)2059-2065.
- [12] H-L Lee, W-H Lu, L-I Chan. Effect of cold rolling on the kinetics of Al₂O₃/6061 Al composite by differential scanning calorimetric technique, *Scripta Metal. Mater.* , 25 (1991) 2165-2170.
- [13]K.Teichmann, C.D.Marioara, S.J. Andersen, K.O. Pedersen, S. Gulbandsen-Dahl, M. Kolar, R. Holmestad, K. Marthinsen. HRTM study of the effect of deformation on the early precipitation behavior in an AA6060 Al-Mg-Si alloy, *Phil. Mag.* 91(28) (2011) 3744-3754.
- [14] K. Teichmann, C.D. Marioara, K.O. Pedersen, K. Marthinsen.The effect of preaging deformation on the precipitation behavior of an Al-Mg-Si alloy, *Metall. Mater. Trans. A*, 43A (2012) 4006-4014.
- [15]H.E.Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702-1706.
- [16]T.Ozawa .*Polymer* 12 (1971) 150-158.
- [17]H.J.Starink.*Thermochim. Acta* 404 (2003) 163.
- [18]A.Gaber, M.A. Gaffar, M.S. Mostafa, Z.E.F. Abo.Precipitation kinetics of Al–1.12 Mg2Si–0.35 Si and Al–1.07 Mg2Si–0.33 Cu alloys, *J. Alloys Compd.* , 429 (2007) 167.
- [19]A.A.Vasilyev, N.L.Kuzmin, A.S.Gruzdev.Study of the formation kinetics of metastable phases in quenched Al-Mg-Si alloy, *Physics of solid state*, 53 (8)(2011)1658-1663.
- [20]L.C. Doan,Y.Ohmori,K.Nakai. Precipitation and dissolution reactions in a 6061 Aluminium alloy, *Mater. Trans. JIM*, 41(2) (2000) 300-305.

- [21]R.S.Yassar, D.P. Field, H. Weiland.The effect of deformation on the β'' and β' precipitates and the role of Q' phase in an Al-Mg-Si alloy, AA6022, Scripta Mater. , 53 (2005) 299-303.
- [22]A.T.W.Kempen, F. Sommer, E. J. Mittemeijer.Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics; the effective activation energies in terms of nucleation and growth, J. Mater. Sci. , 37(2002) 1321- 1332.
- [23]J.W.Christian. The theory of transformation in metals and alloys,third edition. Part I, chapt. 12. Oxford: Pergamon Press; 2002.
- [24]K.Matusita, S.Sakka. Journal of Non-Crystalline Solids 741(1980)38-39.
- [25]F.Liu, F. Sommer, C. Bos, E. J. Mittemeijer. Analysis of solid state phase transformation kinetics; models and recipes, Int. Mater. Rev. , 52 (2007) 193-212.
- [26]C.S.Tsao, C.Y.Chen, U.S. Jeng, T.Y. Kuo. Precipitation kinetics and transformation of metastable phases in Al-Mg-Si alloys, Acta Mater. , 54 (2006) 4621-4631.
- [27]C.D.Marioara, S.J. Andersen, J. Jansen, H.W. Zandbergen. Atomic model for GP-zones in a 6082 Al–Mg–Si system, Acta Mater. , 49 (2001) 321-328.
- [28]A.Serizawa, S. Hirosawa, T. Sato. Three-dimensional atom probe characterization of nanoclusters responsible for multistep aging behavior of an Al-Mg-Si alloy, Metall. Mater. Trans. A, 39A (2008) 243-251.
- [29]L-M.Wu,W-H.Wang,Y-F.Hsub, S.Trong.Effects of homogenization treatment on recrystallization behavior and dispersoid distribution in an Al–Zn–Mg–Sc–Zr alloy,Journal of Alloys and Compounds,456 (2008) 163–169.
- [30]Y.Tu, H.Qian, X.Zhou,J.Jiang.Effect of Scandium on the Interaction of Concurrent Precipitation and Recrystallization in Commercial AA3003 Aluminum Alloy,Metallurgical and materials transactions A,45A(2014) 1883-1891.
- [31]Q. Liu,Y. Zongyong, A. Godfrey, W. Liu.Effect of particles on microstructural evolution during cold rolling of the aluminum alloy AA3104,Journal of Alloys and Compounds 482 (2009) 264–271.
- [32]M.J. Jones,F.J. Humphreys.Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al_3Sc on the recrystallization behaviour of deformed Aluminium,Acta Materialia 51 (2003) 2149–2159.
- [33]F.J.Humphreys.The Nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed Aluminium, Acta Metallurgica,25(1977) 1323-1344.
- [34]D.Mandal,I. Baker.On the effect of fine second-phase particles on primary recrystallization as a function of strain, Acta mater. ,45 (1997)2, 453-461.
- [35]S.K. Panigrahi, R. Jayaganthan. Effect of rolling temperature on microstructure and mechanical properties of 6063 Al alloy,Materials Science and Engineering A, 492 (2008) 300–305.
- [36]W.C.Liu, H. Yuan, M.J. Huang, D.Y. Cai, Q.X. Yang.Quantifying the recrystallization of cold rolled AA 3015 aluminum alloy by X-ray diffraction,Materials Science and Engineering , A 524 (2009) 168–175.
- [37]T.Ozawa.Therm. Anal. 203 (1992) 159.
- [38]P.G Boswell, J. Chem. Phys. 18 (1966) 353.
- [39]K.Matusita, S.Sakka, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 59 (1981) 159.
- [40]R.A.Vandermeer,D.J.Jensen.Microstructural path and temperature dependence of recrystallization in commercial aluminium,Acta mater. , 49 (2001) 2083–2094.

- [41]T.Akahira, T. Sunose, Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials, Res. Rep. Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)16 (1971) 22–31.
- [42]F. J. Humphreys and M. Hatherly. Recrystallization and related annealing phenomena ,Second edition, Elsevier (2004).
- [43]Y.Huang, F.J.Humphreys. The effect of solutes on grain boundary mobility during recrystallization and grain growth in some single-phase aluminium alloys,Materials Chemistry and Physics, 132 (2012) 166–174.
- [44]M. Hillert. Solute drag in grain boundary migration and phase transformations,Acta Materialia, 52 (2004) 5289–5293.
- [45]E. Hersent, K. Marthinsen, E. NES.The Effect of Solute Atoms on Grain Boundary Migration: A Solute Pinning Approach, Metal. Mater. Trans. A, 44A (2013) 3364 -3375.
- [46]Yves J. M. Bréchet, G. R. Purdy.Solute drag in ternary solid solutions,Acta Materialia 51 (2003) 5587–5592.
- [47]W.A.Johnson , R.F.Mehl.Trans. Metall. Soc. AIME, 135(1939)416.
- [48]M.Avrami,J.Chen. Phy.7 (1939)1103.
- [49]A.N.Kolmogorov,Akad. Nauk. USSR Izv. Ser. Mat. 1(1937)355.
- [50]T. Ozawa .Polymer 12(1971)150-158.
- [51]F. Liu, F. Sommer, C. Bos, E. J. Mittemeijer. Analysis of solid state phase transformation kinetics; models and recipes, Int. Mater. Rev. 52(2007) 193-212.
- [52]R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D. Juul Jensen,M.E. Kassner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett.Current issues in recrystallization: a review, Materials Science and Engineering, A238 (1997) 219–274.
- [53]P.R.Rios,F.Siciliano Jr,H.R.Z.Sandim,R.L.Plaut,A.F.Padilha. Nucleation and Growth During Recrystallization,Materials Reseach, V8(3) (2005)225-238.
- [54]A.D.Rollet, D.J.Srolovitz, R.D.Doherty,M.P.Anderson.Computer simulation of recrystallization in non-uniformly deformed metals, Acta Metallurgica. , 37(2) (1989) 627-639.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Les alliages AlMgSi de la série 6000 sont des alliages à durcissement structural dont la microstructure est contrôlée par des traitements thermiques et thermo-mécaniques spécifiques qui confèrent à ces alliages toute une variété de microstructures et par conséquent différentes propriétés mécaniques. Ces microstructures sont le résultat de la décomposition de la solution solide sursaturée, en conditions isothermes ou non-isothermes, qui conduit à la formation de différents précipités plus ou moins durcissants.

Ce travail a pour objectif d'étudier d'une part, l'influence de la déformation plastique sur la séquence et la cinétique de précipitation dans un alliage AlMgSi de la série 6000 et d'autre part, l'influence de la précipitation et la dissolution des phases sur la cinétique de recristallisation, à travers les interactions des joints des nouveaux grains avec les précipités et les atomes de soluté.

La comparaison des résultats obtenus, en particulier par analyse thermique (DSC), sur des échantillons non déformés et déformés en laminage à froid pour un taux de réduction de 90%, nous ont permis de faire les conclusions suivantes :

- La séquence de précipitation est modifiée. La déformation plastique a eu pour conséquence la non formation de la phase métastable β'' , responsable du durcissement, au profit de la phase β' , moins durcissante.
- La cinétique de précipitation est accélérée dans le cas de l'échantillon déformé, à cause de la présence d'une densité élevée de dislocations qui constituent des sites favorables pour la précipitation.
- L'énergie d'activation de la réaction de précipitation n'a pas une valeur constante, mais varie au cours du processus de transformation, ce qui indique que la précipitation dans le cas de l'alliage étudié est un processus gouverné par différents mécanismes.
- La valeur de l'énergie d'activation du processus de précipitation peut être interprétée comme une combinaison des énergies d'activation du processus de germination et de celui du processus de croissance. Ces valeurs ont été déterminées pour l'alliage étudié. Elles dépendent de la vitesse de chauffage de la solution solide sursaturée.
- La valeur de l'énergie d'activation du processus de recristallisation n'est pas constante. Ceci indique que le processus de recristallisation n'est pas gouverné par

un seul mécanisme. En effet, deux mécanismes peuvent être envisagés : l'interaction des joints des nouveaux grains avec les précipités d'abord, ensuite avec les atomes de soluté issus de la dissolution des précipités au fur et à mesure que la température augmente. Cette interaction ralentit la mobilité des joints de grains et par conséquent influence notablement la cinétique de recristallisation.

Cette étude pourra être complétée par :

- Des observations en microscopie électronique en transmission (MET) pour mieux décrire les interactions évoquées au point précédent.
- L'étude de l'influence des faibles vitesses de chauffage sur la cinétique de précipitation et de recristallisation.

Study of the kinetics of precipitation, recrystallization and the age-hardenability
in an Al-Mg-Si alloy severely cold-rolled.

Abstract

The aim of this work is the study, on one hand, the effect of a heavy plastic deformation on the precipitation sequence and kinetics in an Al-Mg-Si 6000 series alloy and, on the other hand, the effect of the metastable phases precipitation and dissolution on recrystallization kinetics. Several experimental methods were used in this study: Optical microscopy, X-rays diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and micro-hardness measurements. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method was applied to data drawn from DSC curves obtained at different heating rates, to determine activation energy values.

The comparison of the results obtained on an un-deformed and heavily deformed samples show that:

- The precipitation sequence was modified by plastic deformation. The β'' phase, which is the main hardenable phase, was suppressed.
- The precipitation kinetics was also modified. Peak temperatures which correspond to the phases formation in the DSC curves were shifted to lower temperatures, indicating that the precipitation was accelerated.
- The activation energy is not constant during the precipitation reaction. Several mechanisms could be involved in this reaction, particularly those related to the precipitates nucleation and growth.
- The activation energy can be interpreted as a combination of the activation energies for nucleation and growth. In this study, these two energies have been determined as a function of heating rates.
- Phases precipitation and dissolution as well as recrystallization occur during heating as shown on the DSC curves. The activation energy of recrystallization is not constant upon the transformation. This indicates that several mechanisms are involved, probably those related to high angle boundary pinning by precipitates and solute atoms resulting from gradual precipitates dissolution during heating. These interactions can lead to retardation of recrystallization.

Key words: Al-Mg-Si; plastic deformation; DSC; activation energy; KAS method; recrystallization.

دراسة حركية الترسيب، وإعادة البلورة والصلادة البنيوية فيسبيكة
Al-Mg-Si مشوهة بشدة عن طريق الدرفلة

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة، من جهة، تأثير التشوه واللدن على تسلسل حركية الترسيب فيسبيكة Al-Mg-Si من سلسلة 6000 وثانياً، تأثير الترسيب وانحلالها على حركية إعادة البلورة فيسبيكة مشوهة بشدة عن طريق الدرفلة بنسبة 90%. لذلك استخدمت عدة طرق تجريبية: المجهر الضوئي، التحليل الحراري التفاضلي (DSC)، حيود الأشعة السينية (DRX)، وقياسات الصلادة (H_V).

تم تحديد طاقة التنشيط للتحويلات المختلفة (الترسيب وإعادة البلورة) من خلال استعمال طريقة Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)، بتطبيقها على النتائج المستمدة من منحنيات DSC التي تم الحصول عليها من أجل سرعات تسخين مختلفة.

سمحت هذه الدراسة بتتبع تأثير التشوه واللدن على تسلسل حركية الترسيب خلال تسخين غير متماثل حرارياً وبمقارنة النتائج المتحصل عليها على عينات من سبائك مشوهة وغير مشوهة تبيين:
- تغيير تسلسل الترسيب نتيجة التشوه واللدن وذلك بعدم تشكل طور " β " المسؤول عن الصلادة في هذا النوع من السبائك.
- تغيير إضافي حركية الترسيب بحيث يتبين من خلال منحنيات DSC أن درجة حرارة تشكل الترسيب تؤول إلى درجة حرارة ادنيما يشير إلى تسريع حركية الترسيب.
- أظهرت النتائج أن قيمة طاقة التنشيط ليست ثابتة خلال عملية الترسيب مما يدل على أن التفاعل يتم بألية واحدة، ولكن بمعدلات مختلفة، خاصة التي تتعلق بتكوين نمو الأطوار.
- يمكن لطاقة التنشيط المتحصل عليها بطريقة KAS أن تفسر على أنها تتألف من طاقة تنشيط عملية التنوية والنمو. في هذا العمل، تم فصل بين هاتين الطاقين وتم حساب قيمتهما والتي تختلف بدلالة سرعة التسخين.
- يتبين من خلال منحنيات DSC أن عمليتي ترسيب و انحلال الأطوار تتزامن مع عملية إعادة البلورة خلال التسخين الغير متماثل حرارياً. تغيير طاقة التنشيط الخاصة بعملية إعادة البلورة تشير إلى وجود عدة آليات، تتعلق ربما بالتفاعلات بين الحدود الحبيبية الجديدة والرواسب وكذا الذرات الناتجة عن انحلال الرواسب أثناء التسخين المستمر. هذا التفاعل تؤدي أساساً إلى تباطؤ عملية إعادة البلورة.

الكلمات الدلالية: السبيكة Al-Mg-Si، تشوه لدن، DSC، طاقة التنشيط، طريقة KAS، إعادة البلورة.

Etude des cinétiques de précipitation, de recristallisation et du durcissement structural dans un alliage Al-Si-Mg sévèrement déformé par laminage à froid.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier, d'une part, l'influence de la déformation plastique sur la séquence et la cinétique de précipitation dans un alliage AlMgSi de la série 6000 et, d'autre part, l'influence de la précipitation et la dissolution des phases sur la cinétique de recristallisation dans l'alliage déformé par laminage à froid jusqu'à un taux de réduction de 90%. Pour cela, différentes méthodes expérimentales ont été utilisées: l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), et des mesures de microdureté (HV).

Cette étude a permis de suivre l'effet de la déformation plastique sur la séquence et la cinétique de précipitation des phases au cours d'un chauffage, en conditions non isothermes. La comparaison des résultats obtenus sur des échantillons non déformés et déformés montre que :

- La séquence de précipitation a été modifiée par la déformation plastique avec notamment la non formation de la phase métastable β'' , responsable du durcissement observé dans ce type d'alliage.
- La cinétique de précipitation des phases est elle aussi modifiée. Les températures de formation des phases sont décalées vers des températures plus basses indiquant que la précipitation est accélérée. Les paramètres cinétiques (énergie d'activation et exposant d'Avrami) de la réaction de précipitation ont été déterminés par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), appliquée aux données déduites des courbes DSC obtenues pour différentes vitesses de chauffage. Les résultats montrent que la valeur de l'énergie d'activation n'est pas constante au cours de la réaction de précipitation, ce qui indique qu'il n'y a pas un seul mécanisme mis en jeu dans la réaction, mais probablement plusieurs, en particulier ceux liés à la germination et à la croissance des phases.
- L'énergie d'activation obtenue par la méthode de KAS est considérée comme une combinaison des énergies d'activation des processus de germination et de croissance. Dans ce travail, la séparation de ces énergies a été faite par le calcul des valeurs de ces deux énergies. Celles-ci varient en fonction de la vitesse de chauffage.
- Les processus de précipitation et de dissolution des phases ainsi que celui de recristallisation ont eu lieu au cours du chauffage en conditions non isothermes. Il était intéressant d'étudier l'influence de la précipitation et de la dissolution des précipités sur la cinétique de recristallisation. La valeur de l'énergie d'activation varie au cours du processus de recristallisation. Ceci indique que plusieurs mécanismes sont mis en jeu, probablement liés aux interactions des joints des nouveaux grains successivement avec les précipités et les atomes de solutés, produit de la dissolution progressive des précipités pendant le chauffage continu. Ces interactions peuvent être à l'origine du ralentissement du processus de recristallisation.

Mots clés : Al-Mg-Si; déformation plastique ; DSC ; énergie d'activation ; méthode KAS ; recristallisation.

