



N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

HEMMACHE HICHEM

THEME

Préparation et Précipitation dans les Alliages
Al-X % mass. Zn (X=10, 25)

Soutenu le : 19/06/2013

Devant le jury composé de :

H. BELHOUCHE	MCA Univ. de M'sila	Président
F. SAHNOUNE	MCA Univ. de M'sila	Rapporteur
M. FATMI	MCA Univ. de Sétif	Examineur
A. OUALI	MCB Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2013

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur Les alliages à base D'aluminium

I.1 Historique.....	2
I.2 Les solutions solides	2
I.3 Propriétés de l'aluminium pur	3
I.4 Alliages d'aluminium.....	3
I.4.1 Les alliages de moulage	3
I.4.2 Les alliages corroyés.....	4
I.5 Utilisations d'aluminium et de ses alliages.....	4
I.6 Traitements thermiques des alliages d'aluminium	4
I.6.1 But des traitements thermiques	4
I.6.2 Principaux traitements thermiques.....	4
I.6.2.a Traitement d'homogénéisation.....	4
I.6.2.b Traitement d'adoucissement	5
I.6.2.c Traitement de trempe structurale	5
I.6.2.c.1 Trempe	5
I.6.2.c.2 Maturation	5
I.6.2.c.3 Revenu.....	6
I.7 La théorie de la cinétique de transformations de phases.....	6
I.7.1 Introduction.....	6
I.7.2 Equation de Johnson-Mehl-Avrami.....	6
I.7.3 Détermination des paramètres cinétiques	7
I.7.4 Energie d'activation par la méthode de Kissinger	7
I.7.5 Rappels sur les équations de type Johnson-Mehl-Avrami.....	8
I.7.6 Détermination des paramètres cinétiques de JMA.....	9
I.8 Mécanisme de germination et de croissance.....	9
I.8.1 Mécanismes de germination	9
I.8.2 Mécanismes de croissance	11
I.9 Les zones de Guinier-Preston (GP)	12
I.10 Phénomène de la précipitation.....	13

I.10.1 Différents type de la précipitation.....	13
I.10.1.a Précipitation continue.....	13
I.10.1.b Précipitation discontinue.....	14

Chapitre II: Le système Al-Zn

II.1 Diagramme d'équilibre du système Al-Zn	15
II.2 Le système Al-Zn	17
II.3 Précipitation dans le système Al-Zn.....	17

Chapitre III: Techniques expérimentales

III Techniques expérimentales	20
III.1 Elaboration	20
III.2 Préparation des échantillons.....	20
III.2.a Polissage	20
III.3 Traitements thermiques	20
III.3.1 Traitements d'homogénéisation	20
III.3.2 Traitements de revenu	20
III.4 Techniques de caractérisation	21
III.4.a Analyse calorimétrique.....	21
III.4.b Diffraction des rayons	21

Chapitre IV: Résultats et interprétations

IV-1 Résultats de l'analyse calorimétrique	23
IV-2 Détermination de l'énergie d'activation	24
IV-2-1 première Méthode (non isotherme)	24
IV-2-a-Méthode de Kissinger.....	24
IV-2-b- Méthode d'Ozawa.....	24
IV-2-c- Méthode de Boswell	24
IV-2-2 deuxième Méthode (isotherme).....	27
IV-3 Diffraction des rayons X.....	32
IV-4 Calcul de paramètre de maille	34
Conclusion	35
Références.....	36

Chapitre I

Généralités sur Les alliages à base d'aluminium

Introduction Générale

Les matériaux en général, et les métaux en particulier prennent une place importante dans tout développement industriel ou progrès technologique. Vu les exigences de l'industrie moderne, de nombreux programmes de recherches sont en route pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les composites.

Les alliages métalliques occupent une place importante, car les caractéristiques de ces derniers s'améliorent de jour en jour grâce aux recherches. L'industrie technologique de pointe est aujourd'hui axée sur la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés microstructurales homogènes et élaborés par des techniques moins coûteuses et performantes. Les propriétés physico-chimiques d'un matériau dépendent de sa microstructure. Ainsi, une connaissance détaillée de la microstructure est une étape très importante dans la conception de matériaux.

L'aluminium est l'un des métaux les plus utilisés. L'aluminium et les alliages d'aluminium représentent une importante catégorie de matériaux due à leur haute valeur technologique et leur large application spécialement dans le domaine aérospatial, les véhicules motorisés et l'industrie ménagère. Des traitements thermiques et mécaniques permettent d'obtenir une microstructure adéquate en vue d'une utilisation optimale des alliages. Ces traitements provoquent des transformations de phases à l'état solide responsable de la formation de composés et introduisent des défauts linéaires conduisant à la formation de nouveaux grains. Dans notre travail, nous nous proposons de mettre en caractéristiques mécanique et physique d'un alliage aluminium-zinc 10% ,25% (en poids) et étudier transformations de phases.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres.

Un premier chapitre, consacré aux généralités, décrit les principes de transformation de phase à l'état solide.

Un résumé sur le système Al-Zn constitue le deuxième Chapitre.

Les techniques expérimentales utilisées sont présentées dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et à leurs interprétations.

I.1 Historique

L'aluminium a connu un développement spectaculaire depuis sa naissance en 1854 symbolisée par la présentation à l'Académie des Sciences, par le chimiste français Sainte-Claire Deville, d'un petit lingot réalisé par voie chimique. Mais le véritable début du développement industriel de l'aluminium et ses alliages se produit en 1886 avec l'invention du procédé d'électrolyse de l'aluminium par Paul Héroult en France et Charles Martin Hall aux États-Unis. L'aluminium est aujourd'hui le premier métal non ferreux en tonnage, il a supplanté l'étain dans les années 1920, le plomb dans les années 1940, le zinc puis le cuivre dans les années 1950 (tableau1)[1] .

Année	en KT
1900	5,7
1950	1 500
2000	22 000

I.2 Les solutions solides

La notion de solution solide est une notion thermodynamique. C'est un mélange de corps purs formant un solide homogène. Dans un métal pur A, on peut ajouter des atomes étrangers B sans modifier la structure cristalline du métal de base A : l'élément B entre en solution dans A. A et B forment la solution solide AB. L'atome B est un élément d'alliage. Une solution solide peut exister dans un large domaine de composition et pour toute composition de ce domaine, le matériau est homogène. Sa structure et ses propriétés différentes de celles des compositions voisines. La solution solide AB peut être de substitution ou d'insertion selon que les atomes de l'élément B se substituent à des atomes de l'élément A ou occupent des sites interstitiels du réseau de l'élément A. (figure 1, figure 2)

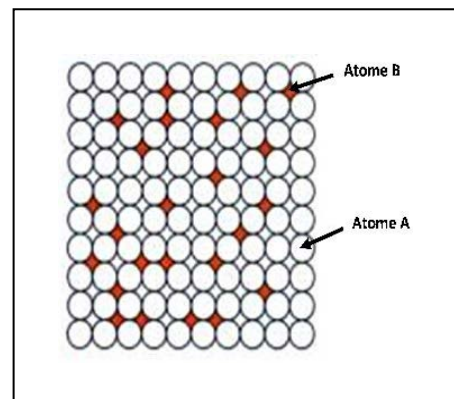
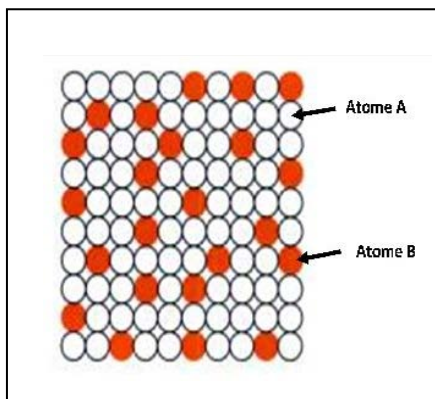


Figure 1 : Solution solide de substitution.

Figure 2 : Solution solide d'insertion.

Deux éléments A et B forment une solution solide AB s'ils satisfont aux règles empiriques, nécessaires mais non suffisantes, de Hume-Rothery. Ces règles tiennent compte des effets de taille, d'électronégativité, de valence et de concentration électronique[2].

I.3 Propriétés de l'aluminium pur[3]

- paramètre de maille : 0.405 nm à 298K.
- masse volumique à 25°C : 2698.7 kg/m³.
- point de fusion : 660°C.
- coefficient de dilatation moyen entre 20 et 300°C : 2.55.10⁻⁵/°C
- capacité thermique massique à 20 °C : c = 950 J.kg⁻¹.K⁻¹
- conductivité thermique à 20 °C : λ = 217.6 W. m⁻¹.K⁻¹
- résistivité électrique à 20 °C : ρ = 2.63μΩ cm

I.4 ALLIAGES D'ALUMINIUM

On distingue deux grandes classes d'aluminium[1] :

1- les alliages corroyés: produits obtenus par des procédés de déformation plastique à chaud ou à froid tels que le filage, le laminage.

2- les alliages de moulage: obtenus directement par fonderie, La désignation de ces alliages est faite suivant des règles très précises que nous rappelons ci-après.

Exemple : Tableau2 Désignation des séries principales des alliages d'aluminium [4,5-6].

Série Désignation	Elément d'alliage principal	Phase principale présente dans l'alliage
Série 1000 1XXX	99% d'aluminium au minimum	
Série 2000 2XXX	Cuivre(Cu)	Al ₂ Cu- Al ₂ CuMg
Série 3000 3XXX	Manganèse(Mn)	Al ₆ Mn
Série 4000 4XXX	Silicium(Si)	-
Série 5000 5XXX	Magnésium(Mg)	Al ₃ Mg ₂
Série 6000 6XXX	Magnésium(Mg) et Silicium(Si)	Mg ₂ Si
Série 7000 7XXX	Zinc(Zn)	MgZn ₂
Série 8000 8XXX	Lithium(Li)	-

Série 9000 9XXX	Non utilisé	-
-----------------	-------------	---

I.5 Utilisations d'aluminium et de ses alliages

L'aluminium et ses alliages sont utilisés dans tous les domaines de l'industrie et de la Vie quotidienne : constructions aéronautique, automobile, ferroviaire et navale (superstructures et équipements) ; dans le bâtiment (toitures, façades, aménagement Intérieur) ; dans l'industrie électrique (câbles et appareillages) ; pour la fabrication d'appareils ménagers, l'emballage, la décoration. L'aluminium est peu utilisé à l'état pur, sauf en miroiterie, du fait de sa faible résistance mécanique (au maximum 20Kg/mm²), d'où son utilisation sous forme d'alliages. En effet, l'addition contrôlée des éléments d'alliage tels que : le cuivre, le silicium, le magnésium, le manganèse, le titane, le chrome, le zinc, le cobalt améliorent les propriétés mécaniques. Les alliages d'aluminium du type AL-Mg, AL-Mg-Mn et AL-Mg-Si sont les plus répandus Dans le domaine du bâtiment et en architecture[7].

I.6 Traitements thermiques des alliages d'aluminium

I.6.1 But des traitements thermiques

Les traitements thermiques se proposent de modifier les propriétés du matériau afin de l'adapter à une utilisation précise. Généralement, les traitements thermiques entraînent la variation des caractéristiques telle que : la conductivité électrique, la résistance mécanique, l'aptitude au filage et à l'emboutissage.....etc[7].

I.6.2 Principaux traitements thermiques

On peut diviser les traitements thermiques des alliages en trois types[8] :

- 1-les traitements d'homogénéisation.
- 2-les traitements d'adoucissement.
- 3-les traitements de trempes structurales.

I.6.2.a Traitement d'homogénéisation

Ce sont des traitements comportant un chauffage à température relativement élevée appliqués à certains produits bruts de fonderie ou corroyés et destinés le plus souvent à en faciliter la transformation à chaud ou à froid (filage, étirage, laminage, forpage).

Ils consistent en général en des maintiens de 6 à 48 heures à des températures allant de 450 °C à 610 °C, qui ont pour but de dissoudre les phases métalliques en excès et de réaliser une homogénéisation de la composition de la solution solide.

Le corroyage est une opération consistant à déformer un métal avec allongement, généralement, mais non obligatoirement dans un sens privilégié : il est effectué à chaud, à tiède, à température ordinaire et permet par déformation appropriée (forgeage, matriçage, laminage, filage...) d'obtenir des produits à la forme désirée. Il ne faut pas confondre le corroyage avec l'érouissage. L'érouissage est la modification de l'état structural d'un métal ou d'un alliage résultant d'un corroyage ou d'une déformation plastique localisée à température ordinaire (parfois à tiède).

I.6.2.b Traitement D'adoucissement

Ils ont pour but d'adoucir un métal ou alliage durci par érouissage ou par trempe structurale. Dans le cas de l'érouissage, ce sont les traitements de restauration et les semblables à ceux décrits pour l'aluminium. Seules les températures de traitement sont plus élevées pour les alliages :

- le traitement de restauration est effectué à 200-300 °C pendant 1 à 8 heures.
- le traitement de recristallisation est effectué à 300-400 °C pendant 0,5 à 3 heures.

I.6.2.c Traitement de trempe structurale

C'est un traitement thermique complet assurant un durcissement structural. Ce traitement comprend généralement une mise en solution suivie immédiatement :

- d'un refroidissement convenable (trempe).
- d'une maturation ou/et d'un revenu produisant un durcissement.

1. Trempe

C'est une opération de refroidissement effectuée de façon telle que la solution solide obtenue à chaud, à température appropriée, soit maintenue en état de sursaturation.

L'état de trempe fraîche correspondant à la période suivant immédiatement la trempe et pendant laquelle les caractéristiques mécaniques n'ont pas sensiblement augmenté par durcissement structural. La durée de cette période dépend essentiellement du milieu ambiant. Dans cet état, les produits présentent généralement une plus ou moins grande aptitude à la déformation.

2. Maturation

C'est une évolution spontanée, à température ordinaire, de la solution solide sursaturée. Pour certains alliages, cette évolution est le moyen normal d'obtention du durcissement structural. Dans quelques cas, la température de maturation peut être légèrement supérieure à la température ordinaire afin d'accélérer l'évolution. Après cette évolution, l'alliage est dit à l'état «< muri >>».

3. Revenu

Le revenu est l'évolution de la solution solide sursaturée provoquée par maintien à une température appropriée, en vue d'obtenir le durcissement structural. Les propriétés finales dépendent de la température et de la durée du maintien à cette température. Dans certains cas, la vitesse de montée en température joue également un rôle.

I.7 La théorie de la cinétique de transformations de phases

I.7.1 Introduction

L'étude théorique des transformations de phases permet de prévoir les vitesses de transformation à une température fixée ; inversement, la détermination expérimentale de la vitesse à laquelle s'effectue une transformation constitue l'un des moyens d'en atteindre les mécanismes[9, 10].

Ceci nous permettra de nombreuses possibilités de comparaison entre la théorie et les résultats d'expérience à caractère macroscopique donnant un résultat intégral comme la résistivité, la calorimétrie, les essais mécaniques et micromécaniques. On note aussi qu'il existe plusieurs théories qui ont été utilisées pour confirmer l'étude de la cinétique de transformation de phase[9].

I.7.2 Equation de Johnson-Mehl-Avrami

Les premiers calculs de la cinétique de transformation de phase effectués notamment sur la précipitation discontinue sont faits par [9, 11]. Pour cette étude, ils ont utilisé l'équation de Johnson-Mehl-Avrami(JMA).

Bien que les processus mis en jeu durant les transformations de phase soient généralement complexes ; l'équation de Johnson-Mehl-Avrami est vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas[9, 12 – 13 – 14].

L'objectif consiste ici à exploiter l'équation de (JMA) dans notre étude. Donc il est prépondérant de rappeler les hypothèses et les principes de calculs aboutissant à l'approximation de JMA pour les différents mécanismes simples de transformation de phase.

I.7.3 Détermination des paramètres cinétiques

Il ya plusieurs que ont été proposées dans la littérature pour déterminer les paramètres cinétiques d'une transformation de phase. Par exemple pour déterminer l'énergie d'activation ; on a proposé la méthode courante de Kissinger, mais on a aussi fait appelle aux autres méthodes comme par exemple[9] :

1. méthode d'Ozawa[15] qui proposait la relation suivante :

$$\log V = -0.4567 \frac{E}{RT_m} - 2.315 + \log K_0 \times \frac{E}{R} - \log G(X_m)$$

2. méthode de Boswell : $\ln V = -\frac{E}{RT_m} + C^{te}$

I.7.4 Energie d'activation par la méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger[9,15] consiste à obtenir une loi exprimant l'énergie d'activation d'une transformation en fonction de la température et de la vitesse de chauffage à partir de la loi d'Arrhenius :

Où :

$$K = K_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \dots \dots \dots (1)$$

Où k: constante de vitesse

E_a : énergie de d'activation (Cal.mol⁻¹)

T: température (°k)

R: constante des gaz parfaits (1.987cal.mol⁻¹.K⁻¹).

Si y est la fraction transformée et n l'ordre de la réaction, pour une décomposition thermique, on peut écrire :

Aux

$$\frac{dy}{dt} = k(1 - y)^n \dots \dots \dots (2)$$

Ou encore :

$$\frac{dy}{dt} = k_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] (1 - y)^n \dots \dots \dots (3)$$

Cette méthode suppose que le maximum de la vitesse de réaction correspond pratiquement au maximum du pic DSC ; soit :

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{dy}{dt} \right]_{\max} = 0 \dots \dots \dots (4)$$

Ce qui donne en dérivant(3)

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dy}{dt} \right) = \frac{k_0 E_a}{R} \frac{1}{T_m^2} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) (1 - y)^n \frac{dT}{dt} - k_0 n \exp \left(-\frac{E_a}{RT_m} \right) (1 - y)^{n-1} \frac{dy}{dt} \dots \dots (5)$$

Au maximum du pic, on a $T = T_m$

$$\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_m^2} \frac{dT}{dt} = \frac{n}{1-y} \frac{dy}{dt} = \frac{n}{1-y} k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) (1-y)^n = k_0 (1-y)^{n-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right)$$

Or $\frac{dT}{dt} = V$ où α est la vitesse de chauffage.

$$\text{Log}\left[\frac{V}{T_m^2}\right] = \log \frac{k_0 R n}{E_a} + (n-1) - \frac{E_a}{RT_m} \dots \dots \dots (6)$$

de la relation (4), on dire

$$\frac{d\log\left[\frac{V}{T_m^2}\right]}{d\left[\frac{1}{T_m}\right]} = -\frac{E_a}{R}$$

La pente de la droite $\log\left(\frac{V}{T_m^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_m}$, permet de déterminer l'énergie d'activation E_a . il suffit donc d'étudier la décomposition à différents vitesse de chauffage.

I.7.5 Rappels sur les équations de type Johnson-Mehl-Avrami

L'équation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) exprime le taux de phase transformée y en fonction du temps de maintien isotherme t à une température T [9,16 – 19]. Elle s'énonce par la relation :

$$y = 1 - \exp[-(kt)^n]$$

Dans laquelle :

y : fraction transformée

t : temps de maintien isotherme (secondes)

k : constante de vitesse dépendant essentiellement de la température

n : coefficient de JMA

Dans le cas de transformations pour les quelles un seul mécanisme gouverne la transformation, les paramètres n et k peuvent être significatifs des mécanismes gouverne la transformation, les paramètres n et k peuvent être significatifs des mécanismes de croissance ou de germination et croissance.

Sous cette forme, y varie bien entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale (figure6). Nous constatons que le facteur n modifie l'allure de la courbe. Par contre le coefficient k lorsqu'il diminue, il déplace la courbe de transformation vers la droite, la cinétique de transformation décroît lorsque k diminue. A cet effet, k est appelée constante de vitesse de réaction[9, 20].

I.7.6 Détermination des paramètres cinétiques de JMA

Rappelons que l'équation de JMA est exprimée sous la forme[9] :

$$y = 1 - \exp(-kt)^n \dots\dots\dots(7)$$

Le développement de l'équation de JMA conduit à :

$$y = 1 - \exp - (kt)^n$$
$$1 - y = \exp - (kt)^n \dots\dots\dots(8)$$

$$\text{Ln}(1 - y) = -(kt)^n \dots\dots\dots(9)$$

$$\text{Ln} \left[\text{Ln} \left(\frac{1}{1 - y} \right) \right] = n \ln k + n \ln t$$

I.8 Mécanisme de germination, de croissance

I.8.1 Mécanisme de germination

Il y a transformation discontinue, lorsque pendant la transformation, le grain est divisé en deux régions, l'une transformée ou la réaction est complète, l'autre non transformée avec une solution toujours sursaturée. La réaction progresse par le mouvement de la frontière qui sépare la partie transformée de la partie non transformée. Le joint de départ de cette transformation se situe au niveau des joints de grains. Deux monographies sur les précipitations discontinues ont été publiées par Williams et Butler [21,22] et par Gust [21,23]. Dans la littérature vers les années 1950-1960, la réaction discontinue est appelée réaction cellulaire, réaction au joint de grain, réaction de recristallisation ou encore réaction auto catalytique. Le terme de transformation discontinue semble le plus approprié et bien adapté actuellement. Elle est caractérisée par la concomitance de la précipitation au joint de grain et de la migration de ce dernier. La phase précipitée forme des lamelles cristallographiquement cohérentes avec la matrice et l'intervalle inter lamellaire est lié à la vitesse du déplacement du front réactionnel. La force motrice réside dans la différence d'enthalpie libre de part et d'autre du front de transformation [21,23], entre le mélange transformé et la phase sursaturée, on observe une variation importante de la concentration du soluté dans le joint, résultant de la diffusion plus facile du soluté dans la zone frontière.

Fournelle [21,24] donna une interprétation du même type, mais légèrement différente à partir d'un modèle bidimensionnel du front de réaction. Tous ces modèles mettent l'accent sur la facilité de diffusion des atomes de soluté à l'intérieur du front de transformation. Les mécanismes d'initiation de la précipitation discontinue (germination) qui ont été proposés par Tu et Turnbull et Fournelle et Clark sont basés sur les deux raisonnements suivants :

Le modèle de Tu et Turnbull qui pensent que la formation du précipité induit le mouvement du joint de grain [21,25-26] (figure3).

Le modèle de Fournelle et Clark qui prévoient, que le mouvement des joints de grains sous l'influence des forces internes provoque la précipitation ; c'est-à-dire la précipitation ne se fait que sur le joint de grain en mouvement [21,27-28] (figure4).

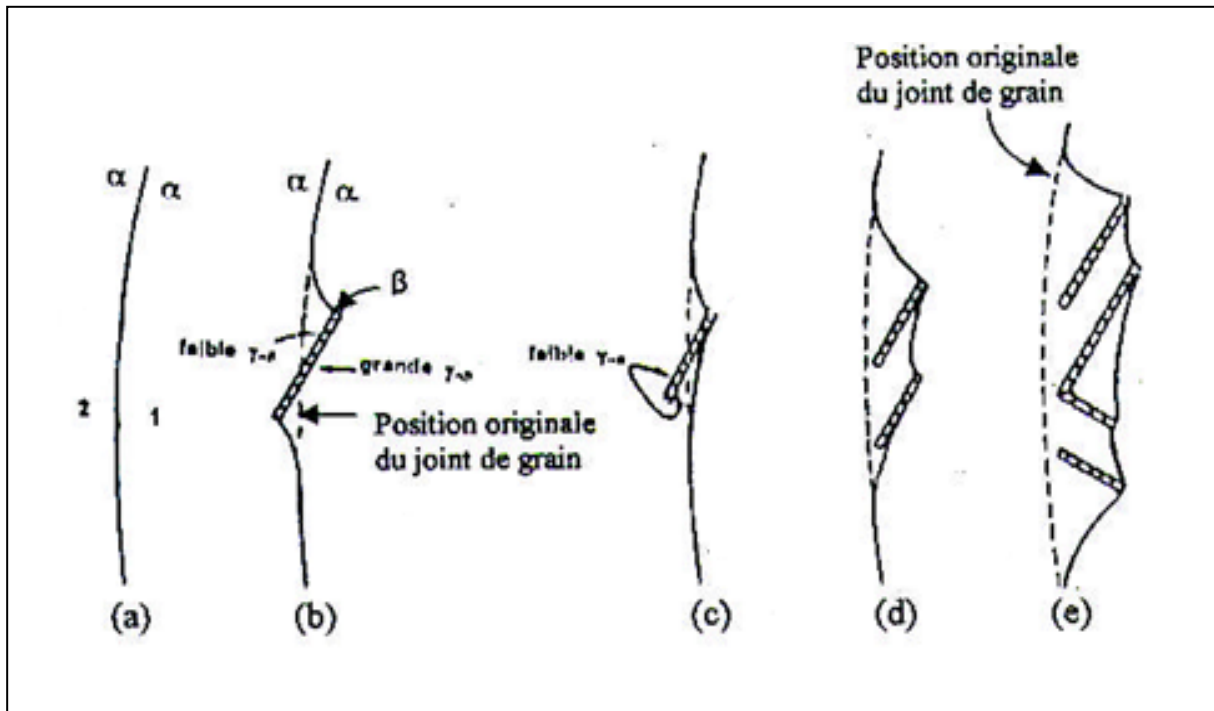


Figure 3 : Développement d'une précipitation cellulaire d'après le modèle de Tu et Turnbull[21,25,26].

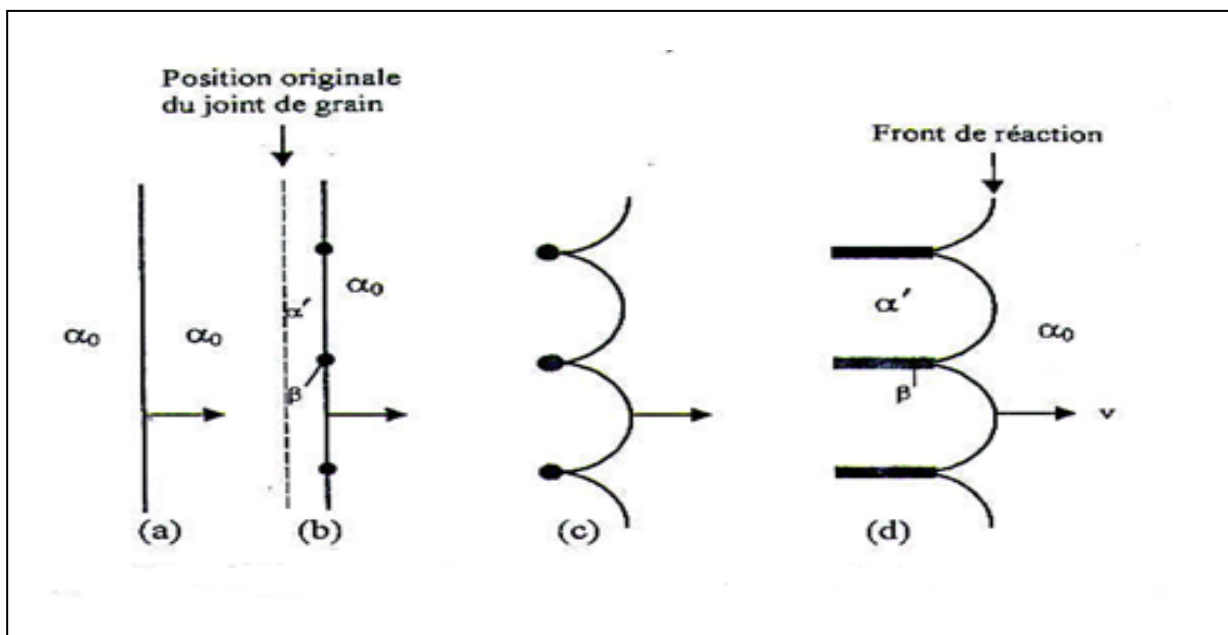


Figure 4 : Développement d'une précipitation cellulaire d'après le modèle de Fournelle et Clark[21,29-30].

I.8.2 Mécanismes de croissance

Généralement la migration des joints de grains fait entraîner les atomes du réseau, d'où possibilité d'y diffuser, ils seront ensuite déposés derrière, dans la cellule qui croît suite à la migration du joint de grain [21,29-30]. Le transport d'atomes est plus rapide dans un joint migrant que dans un joint stationnaire. La croissance de chaque cellule se fait à la fois le long des joints de grains et radicalement, en pénétrant dans les grains de la phase mère qui l'entourent. Les calculs théoriques du processus de croissance, ainsi que la morphologie des phases obtenues, sont généralement idéalisés, en supposant un front de réaction plan et un espace interlamellaire constant. L'expérience montre que le mécanisme de croissance est plus complexe : on peut observer plusieurs directions de croissance; des croissances en forme « S » de part et d'autre d'un même joint [21,31-32], un changement d'orientation de croissance avec la température, etc. Dans certains systèmes d'alliages, les précipités, résultant de la transformation discontinue, peuvent se ramifier, suite à des germinations secondaires qui se développent, soit sur le précipité, soit sur le joint de transformation. Le modèle idéal de la croissance des précipités (figure5a) est celui du déplacement des lamelles de précipités parallèles et alternées et de la matrice appauvrie contenue dans la cellule, mais en réalité cette morphologie n'existe pas. Mais comme il a été déjà mentionné plus haut, la croissance des lamelles se fait dans les deux directions à partir d'un seul joint de grain, d'où plusieurs mécanismes relatifs à la croissance ont été proposés dans différents systèmes d'alliages. Fournelle [21,31] proposa l'emploi du terme « S mécanisme » pour décrire le modèle de croissance dans les alliages Fe-Ni-Ti (figure5b).

Frebel et Schenk [21,33] ont proposés l'utilisation du terme « Double seam » ou double couture pour décrire la croissance des précipités de la réaction discontinue dans les deux directions dans les alliages Au-Fe (figure5c).

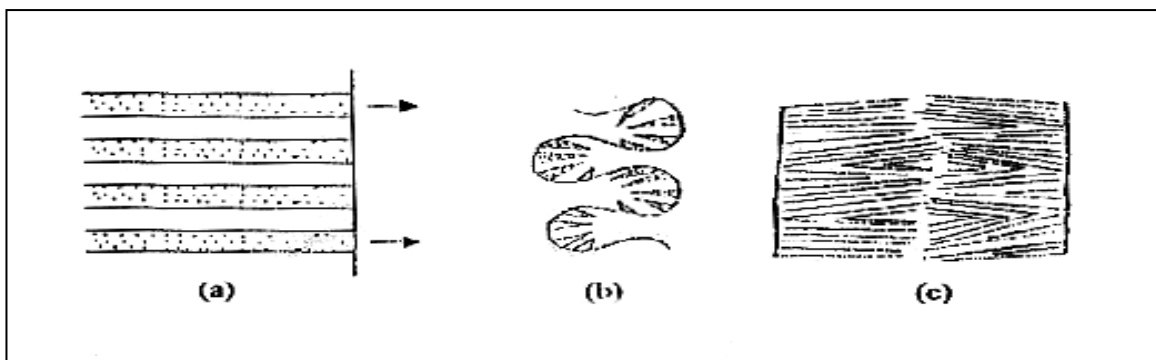


Figure 5 : Schéma de la morphologie de croissance de la réaction de précipitation discontinue : Modèle idéal (a), mécanisme S (b) [21,31] et double « couture » « seam »(c) [21,33].

I.9 Les zones de Guinier-Preston (GP)

Le changement du comportement des alliages au cours de leur utilisation, à cause de la variation de leurs propriétés mécaniques, a été l'objet de plusieurs travaux. Dès 1932 Merica a remarqué qu'il y a changement appréciable de la dureté de certains alliages lors d'une trempe suivie d'un vieillissement. Il a expliqué cela par la formation d'amas d'atomes de soluté au sein de la solution solide ; cette idée a été confirmée après par Guinier et Preston en 1938. Ces amas sont appelés zones de Guinier et Preston (GP) ; ce sont de petits domaines cohérents avec la matrice dont la concentration bien définie en atomes de soluté est plus grande que celle de la matrice, et qui provoquent des distorsions plus ou moins importantes du réseau cristallin[34].

I.10 Phénomène de la précipitation

Tout système hors équilibre minimise son énergie par un réarrangement atomique qui s'effectue par diffusion des atomes et des défauts de structure pour atteindre un état d'équilibre stable ou métastable. La précipitation d'une solution solide sursaturée est une transformation caractérisée par une germination et une croissance d'une ou de plusieurs phases. Elle consiste en général en une décomposition de la solution solide sursaturée (la matrice mère) en une nouvelle phase (le précipité) et une nouvelle solution solide (la matrice appauvrie). Pour déclencher une réaction de précipitation, il faut effectuer les trois étapes suivantes :

- Mise en solution à une température suffisante pour mettre en solution le plus grand nombre possible d'éléments. Cette étape permet de dissoudre les précipités présents, d'éliminer toute ségrégation dans l'alliage et d'arriver à un système monophasé.
- Refroidissement rapide ou trempe pour obtenir une seule phase hors équilibre, dite solution solide sursaturée.
- Maturation ou revenu pendant lesquels se produit la décomposition contrôlée de la solution solide sursaturée.

Au cours du maintien de l'alliage à température ambiante ou à basse température après la trempe, la solution solide sursaturée est donc métastable. Au cours de cette phase, appelée maturation ou vieillissement naturel, l'alliage durcit progressivement et spontanément et la solution solide se décompose pour donner naissance à la formation de petits amas d'atomes de soluté (les zones de Guinier-Preston ou zones GP) en très grande densité (de l'ordre de 10^{17} à 10^{18} /cm³) : c'est le pré précipitation [4,35].

I.10.1 Différent type de la précipitation

Il existe deux types de précipitation : la précipitation discontinue et la précipitation continue[4].

a- Précipitation continue : La précipitation continue est une transformation pendant laquelle la concentration en soluté de la phase mère diminue continûment jusqu'à sa valeur d'équilibre. Cette précipitation conduit donc, au moins dans un premier temps, à l'obtention d'un certain nombre de précipités isolés qui grossissent par le drainage des atomes de soluté. Cependant, ces précipités n'ont pas tous, dans des conditions thermiques données, la même probabilité d'apparition. En effet, les relations cristallographiques entre la phase mère et le produit de la précipitation déterminent les énergies associées à l'interface et l'énergie élastique emmagasinée dans la matrice.

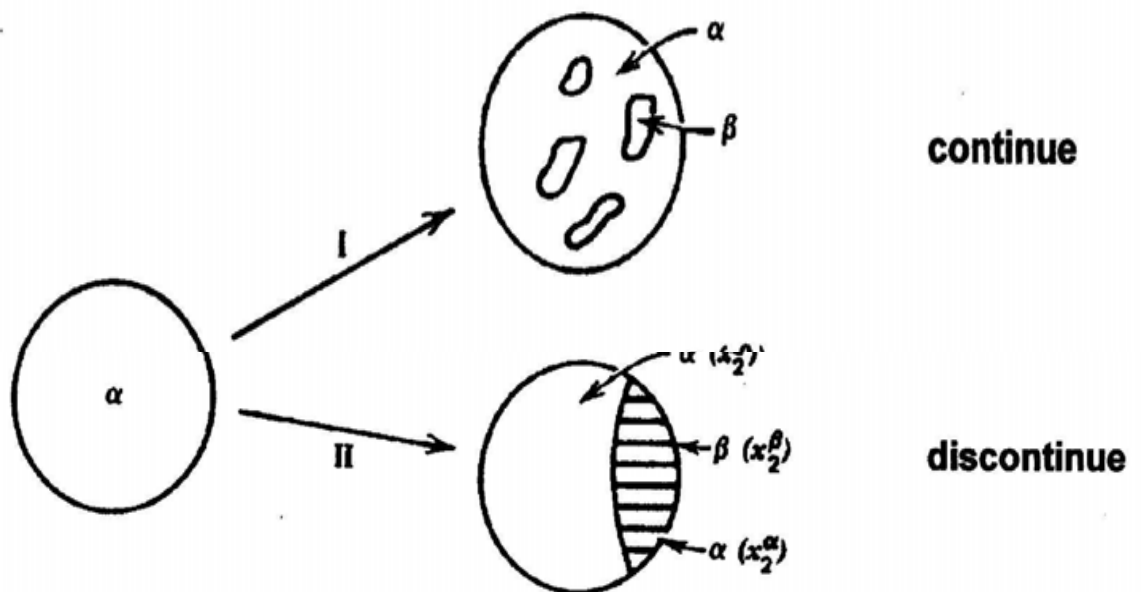


Figure 6 : Illustration schématique des deux types de réactions de précipitation [4,36].

b- Précipitation discontinue On dit qu'il y'a précipitation discontinue quand, pendant la transformation, le cristal est divisé en deux catégories de régions, les unes où la transformation est complète, les autres où la solution solide sursaturée reste inchangée. Elle nécessite donc la germination et la croissance de cellules constituées de produits biphasés (lamelles de la seconde phase noyées dans la matrice d'équilibre). Partant de la solution solide, on obtient donc un mélange d'une solution solide réorientée ou non par rapport à la phase mère qui est appauvrie, et d'une nouvelle phase dispersée dans la matrice.

Chapitre II

Le système Al-Zn

II.1 Diagramme d'équilibre du système Al-Zn

L'intérêt porté à l'alliage Al-Zn est dû à la large lacune de miscibilité que présente son diagramme d'équilibre et à l'apparition, après trempe et revenu, de phases Thermodynamiquement métastables. La décomposition de la solution solide peut alors théoriquement d'effectuer soit par germination et croissance [37-38] soit par décomposition spinodale [2,39].

Le diagramme d'équilibre de l'alliage Al-Zn (figure7) illustre le phénomène de transformation de phases très variées avec la température et la vitesse de refroidissement.

Il présente un eutectique à 88,7% pour une température de 381°C, et une solubilité limite du zinc dans l'aluminium de 16,5% à 220°C, Le domaine monophasé de la solution solide (α) est très étendu. Il est interrompu par une lacune de miscibilité de température critique $T_C = 351^\circ\text{C}$ [2,40], la solution solide β riche en Zn a une solubilité maximale de 2,8% en atomes à la température eutectique et a une structure cristalline hexagonale compacte.

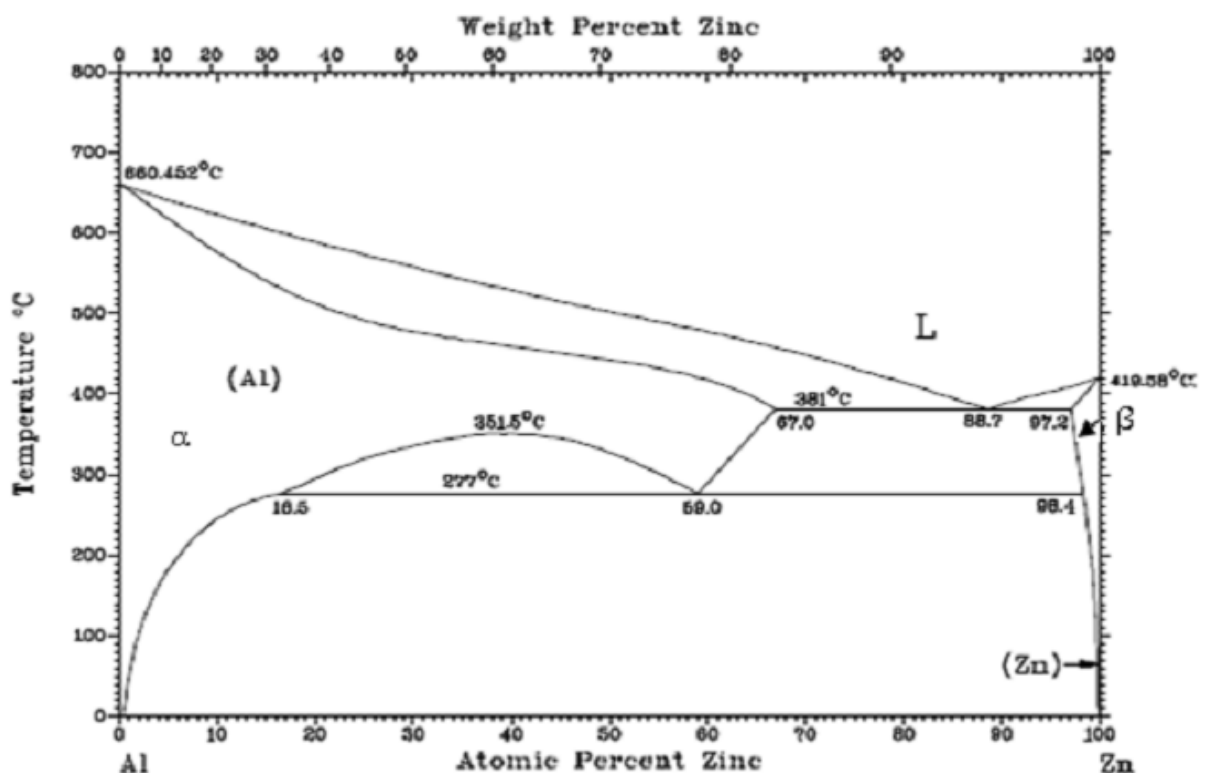


Figure 7 : Diagramme d'équilibre des phases du système Al Zn [2,41].

La simplicité du diagramme de phases de Al-Zn est en fait très relative comme le montrent les figures (8.a et 8.b) [2,42-43].

Le diagramme d'équilibre stable définit les domaines biphasés de phases incohérentes caractéristiques d'un état avancé de décomposition homogène ou des précipitations hétérogène ou discontinue. Il comporte une lacune de miscibilité α - α' (c. f. c) limitée à sa partie inférieure par une transformation monotectode (figure II.8.b) publiée par ANANTHARAMAN et col) [2,42]. Cette lacune serait plus complexe à haute température. En dessous de la température monotectode $T=250^{\circ}\text{C}$, l'équilibre correspond à la coexistence des phases α c.f.c riche en aluminium et β h.c constituée presque essentiellement de zinc.

Le diagramme d'équilibre est complété par un diagramme d'équilibre métastable (figure II.8). Certaines controverses subsistent quant à sa définition et à sa position précises [2,42-43]. Par des calculs d'énergie élastique, LASEK [2,44] déduit de la lacune stable α - α' et de son extrapolation à basse température, une courbe délimitant le domaine de démixtion en phases cohérentes. Les contraintes de cohérence étant faibles pour Al-Zn, la courbe est décalée de la lacune stable de 20-30°C vers les basses températures.

Ces calculs sont vérifiés par les premières déterminations expérimentales du solvus de la décomposition homogène recensées par MURAKAMI et col [2,42]. (figure 8.a).

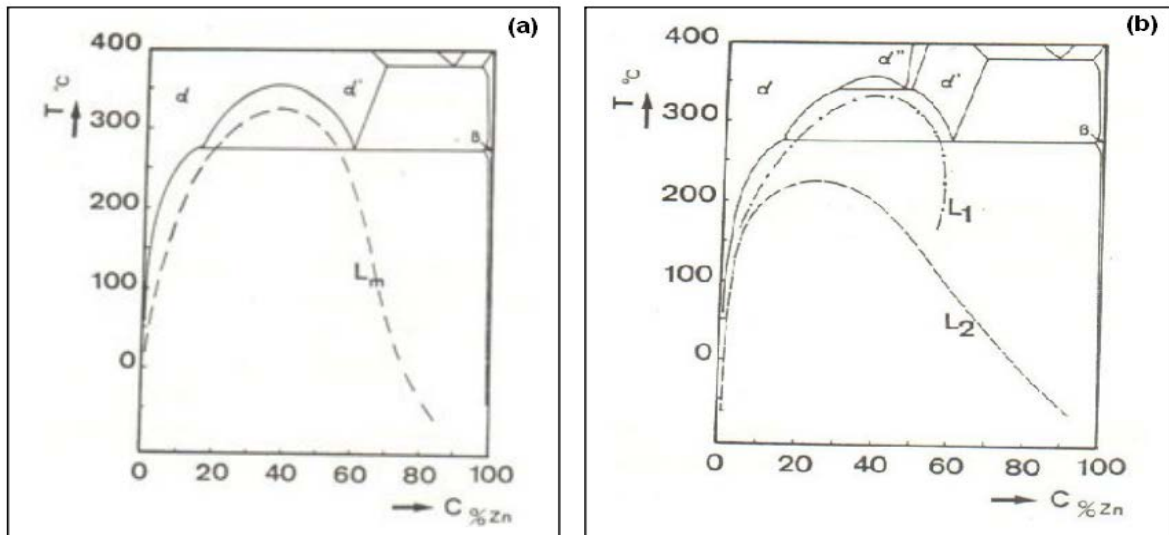


Figure 8 : Diagramme d'équilibre Al-Zn.

a) Diagramme d'équilibre Al-Zn d'après MURAKAMI et col [2,42].

Courbe L_m : lacune de miscibilité métastable (décomposition homogène).

b) Diagramme d'équilibre Al-Zn d'après ANANTHARAMAN et col [2,43].

Courbe L_1 : lacune de miscibilité relative à $\alpha'R$.

Courbe L_2 : lacune de miscibilité relative aux zones G.

Récemment, ce diagramme métastable unique est contesté par ANANTHARAMAN et col [2,43], qui différencie nettement deux lacunes de miscibilité correspondant à deux types d'agglomérats riches en Zn : l'une, L_1 , figure 8.b, concerne l'apparition de la phase rhomboédrique $\alpha'R$ mise en évidence par un certain nombre d'auteurs [2,45-46], et la seconde, L_2 , celle des zones de GUINIER-PRESTON.

Ces résultats divergents soulèvent d'ailleurs les problèmes d'une semi-cohérence de la phase $\alpha'R$ souvent supposée mais mal établie et du lien éventuel entre les zones G.P. et la phase $\alpha'R$. Les travaux radiocritallographiques [2,46-47] en différenciant les zones G.P. sphériques, des zones G.P. ellipsoïdales à champ de déformation rhomboédrique font implicitement penser à une formation de $\alpha'R$ semi-cohérente à partir des zones G.P.

II.2 Le système Al-Zn

Le nombre d'études significatives sur le système Al-Zn est limité tant par la rapidité des cinétiques que par la complexité des expériences mises en jeu et les difficultés de leurs interprétations. C'est pourquoi l'étude des mécanismes de décomposition s'oriente depuis quelques années vers la recherche de données convergentes obtenues par diverses techniques expérimentales[2].

II.3 Précipitation dans le système Al-Zn

La précipitation dans les alliages du système Al-Zn a fait l'objet de nombreuses études ayant contribué à la compréhension des différents mécanismes et cinétiques de cette réaction [2,48-49]. Cependant beaucoup de questions restent posées à cause de la complexité des phases formées, car les transformations dans les alliages Al-Zn sont caractérisées par la formation de phases métastables. Ces phases sont sensibles à la vitesse de trempe [2,50], à la température d'homogénéisation et à la concentration de l'alliage.

Sur l'alliage Al- 40 % mass. Zn, Pawlawski montra que le vieillissement à 100°C ou à 150°C donne la même phase α riche en Al et phase η riche en Zn avec une précipitation cellulaire à partir des joints des grains. Dans leur étude sur l'effet de la déformation plastique sur le phénomène de dissolution, Pawlawski confirme que dans un échantillon vieilli à 150°C puis déformé avant la dissolution est caractérisé par une grande densité de dislocations ; ces dislocations augmentent la vitesse de dissolution simultanément, on aura une recristallisation rapide et qui est le résultat de l'abaissement de la densité de dislocation dans la zone déformée, ce qui accélère la fragmentation de la phase riche en Zn et à la fin on aura une phase CFC.

Enfin, ils ont proposé trois facteurs qui influent sur le mécanisme de dissolution :

1. la structure initiale avant la dissolution est de forme lamellaire alternée fine ou grossière.
2. les températures de dissolution inférieures à 360°C, qui provoquent la dissolution discontinue, mais pour les températures dans la gamme (360 – 400) °C seule la dissolution continue qui se produit.
3. la déformation plastique avant la dissolution provoque la dissolution continue.

La séquence de précipitation:

La séquence de formation des précipités actuellement admise dans la solution solide d'Al-Zn est la suivante : Solution solide sursaturée α_0 (CFC) \rightarrow Zones de Guinier-Preston G.P. sphériques \rightarrow zones G.P. ellipsoïdales \rightarrow phase (α'_R) rhomboédrique \rightarrow phase cubique α' \rightarrow précipité stable hexagonal riche en zinc.

Deguercy et al. ont travaillé sur des monocristaux de l'alliage Al-6.8 % at. Zn homogénéisée à 450°C et trempée à l'azote liquide à partir d'une température située juste au-dessus de la limite de solubilité, ils ont observé par MET que lorsque les températures de vieillissement inférieures à 150°C, tous les états étudiés correspondent à des zones G.P ellipsoïdales, et que la séquence de précipitation dans l'alliage Al-Zn est la suivante:

Zones G.P, ellipsoïdale et cohérente avec la matrice



Précipitation β semi cohérent hexagonal de Zinc quasi pur



Précipité d'équilibre β coalisée

Chapitre III

Techniques expérimentales

III Techniques expérimentales

III.1 Elaboration

Les alliages Al-10%Zn, Al-25%Zn, Al-32%Zn, (en masse) sont obtenus par fusion d'aluminium et zinc de 99,99% de pureté dans un four préalablement chauffé à 850°C. Les alliages en fusion sont maintenus à cette température pendant 30 minutes puis refroidis lentement jusqu'à la température ambiante.

III.2 Préparation des échantillons

Des échantillons cylindriques ont été utilisés pour la dilatation thermique (1cm de longueur et 3mm de diamètres) et pour l'analyse calorimétrique différentielle DSC (2mm de hauteur et 4mm de diamètres avec une masse variant de 40 à 60 mg) et pour les observations métallographique et diffraction X, les échantillons avec une dimension (1cm /1cm).

a- Polissage

Le polissage est réalisé à l'aide d'une polisseuse utilisant un disque abrasif tournant à une vitesse de quelques centaines de tours par minute sous un jet d'eau.

Le dégrossissage est réalisée en utilisant une série de papiers revêtue de carbure silicium (SiC) dont le grain est de plus en plus fin (180, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, 4000). A chaque fois que la granulométrie est changée, on effectue une rotation de 90° pour éliminer les stries. Le finissage est réalisé à l'aide d'un feutre et une pâte diamantée de 1µm de granulométrie pour obtenir une surface miroir sans stries.

III. 3 Traitements thermiques

III.3.1 Traitements d'homogénéisation

Les échantillons sont homogénéisés à 380°C pendant 2 jours dans un four électrique pouvant atteindre une température de 1100°C.

La trempe est assurée dans un bac rempli d'eau situé en dessous du four.

III.3.2 Traitements de revenu

Les traitements de revenu sont effectués dans une étuve pouvant atteindre une température de 150°C.

III. 4 Techniques de caractérisation

III.4.a Analyse calorimétrique

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer la variation de flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule vide servant de référence.

Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'état ou transition, exothermique ou endothermique de l'échantillon, lorsqu'il est soumis à un cycle de températures.

Les capsules sont soumises à un flux d'azote à 50 ml/min afin d'éviter tout processus de dégradation facilité par la présence d'oxygène. Les balayages sont effectués de 10°C à 300°C à la vitesse de 10°C/min. Les courbes obtenues sont enregistrées lors du chauffage dans le calorimètre.

III.4.b Diffraction des rayons X

Dans un réseau cristallin l'arrangement des atomes est périodique. La distance entre les plans atomiques d'une même famille de plans (hkl) est dite distance <<inter réticulaire>>.

Lorsqu'une espèce cristalline est irradiée par des rayons X de longueur d'onde λ inclinés d'un angle θ , le rayonnement diffracté doit vérifier la relation de Bragg:

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

n : Ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d_{hkl} : Distance réticulaire

θ : Angle d'incidence des rayons X.

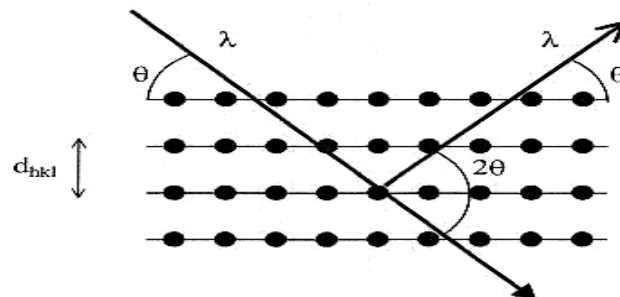


Figure 9 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière condensée. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline.

Chapitre IV
Résultats et interprétations

IV-1 Résultats de l'analyse calorimétrique

Pour étudier la cinétique non isothermique de la précipitation d'un alliage Al-25% mass. Zn on utilise l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), pour différentes vitesses de chauffage ($V=2,5$ et $7^\circ\text{C}/\text{min}$) est présentée dans la figure (10).

La courbe de DSC montre deux pics endothermiques dans l'intervalle de température (80-220°C). Le premier pic situé à 136°C est attribué à la dissolution de la phase (α'_R) rhomboédrique, et le second pic situé autour de 283°C est attribué à la dissolution de la phase cubique α' .

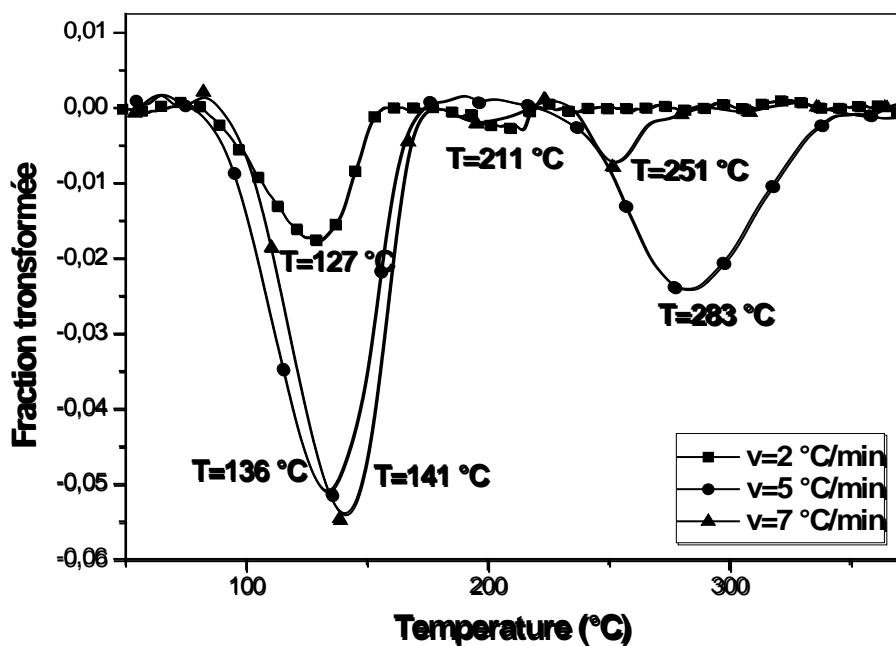


Figure 10: Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage des échantillons Al-25 % mass. Zn homogénéisés, trempés et chauffés avec différentes vitesses $V= 2, 5, 7^\circ\text{C}/\text{min}$.

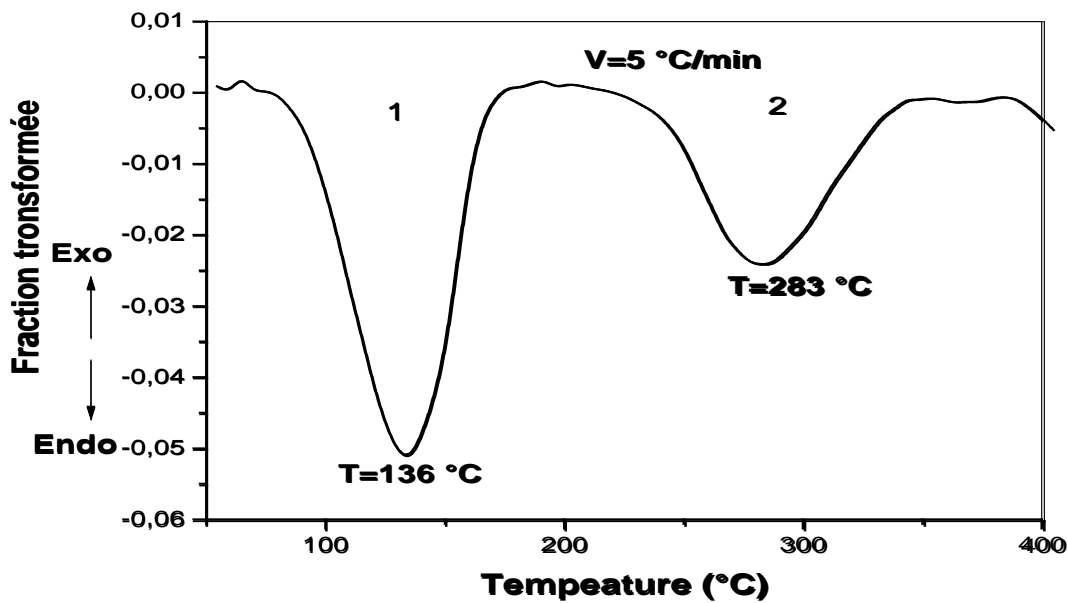


Figure 11: Le courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-25 % mass. Zn homogénéisé, trempé et chauffé avec : $V=5\text{ °C/min}$.

IV-2 Détermination de l'énergie d'activation

Pour détermination des paramètres cinétiques et principalement de l'énergie d'activation, à partir de l'évolution de la température du maximum du pic endothermique (T_m) en fonction de la vitesse, Par deux méthodes :

1- Méthode première (non isotherme)

a-Méthode de Kissinger

Cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle, au cours de la montée en température, la réaction passe par un maximum avant de décroître, grâce à la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{V}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{T_m R} + C$$

b- Méthode d'Ozawa

Pour calculer l'énergie d'activation on a utilisé cette méthode d'Ozawa qui définit par :

$$\ln(v) = -1,0518\frac{E}{T_m R} + C_1$$

c- Méthode de Boswell

Cette Méthode est définie par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{V}{T_m}\right) = -\frac{E}{T_m R} + C_2$$

Avec : C, et C₂ c'est un constantes.

E : l'énergie d'activation (J/mole).

R : constante des gaz parfaits (8,314J/mole).

L'énergie d'activation E_a est obtenue à partir de la pente du droit Y en fonction de (1/T), la droite a été tracée à l'aide du logiciel Origin par l'option de fit linéaire et l'énergie d'activation déterminées à partir des pentes de ces courbes (Fig. 10), sont très proches comme il est reporté sur le tableau 1.

Méthode	Kissinger	Ozawa	Boswell
Ea (KJ/mol) phase (α _R)	111	112	121
Ea (KJ/mol) phase (α _c)	29.1	35.67	33.26

Le tableau 1 reporte l'énergie d'activation des pics endothermiques déterminée par trois méthodes différentes de l'alliage Al-25 % mass. Zn; trempé puis chauffé de 25 à 400 °C avec différentes vitesses α = 10, 15 et 25°/min.

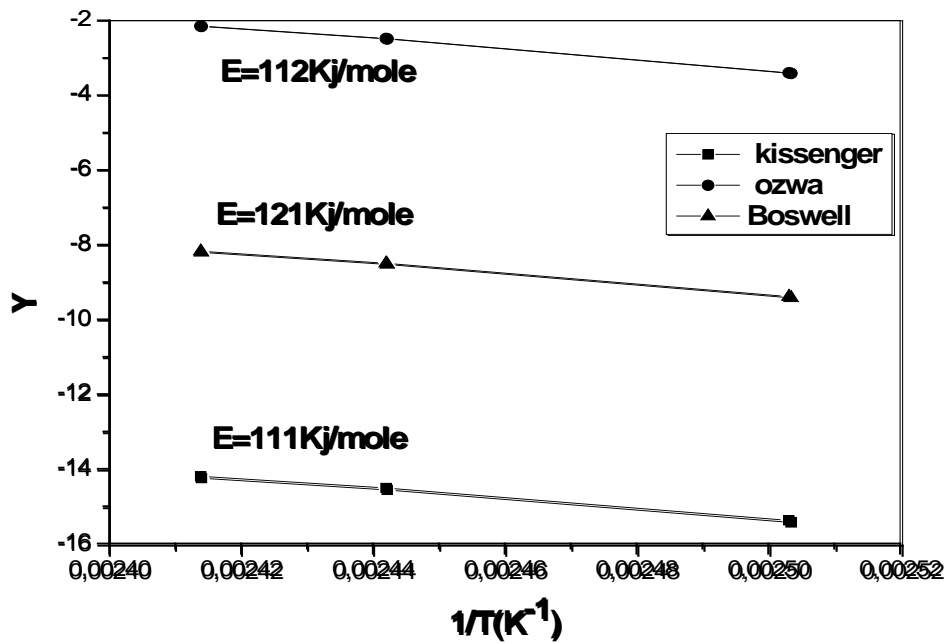


Figure 12: Courbes 1 de Y ((Ln (V/T²), Ln(V), Ln (V/T)) = f (1/T) de l'alliage Al-25% mass. Zn tracées d'après trois méthodes (dissolution de la phase (α'_R)).

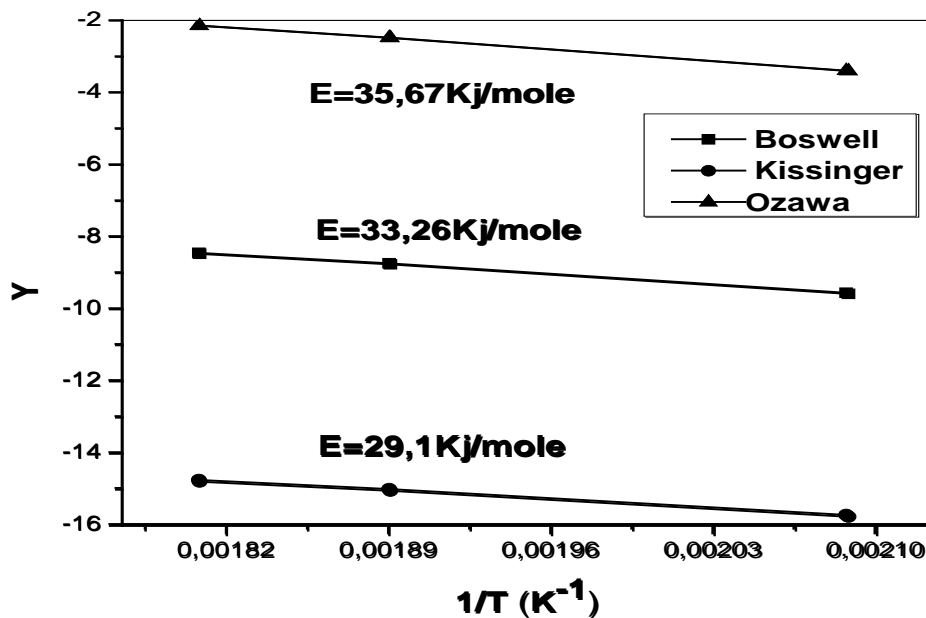


Figure 13: Courbes 2 de Y ((Ln (V/T²), Ln(V), Ln (V/T)) = f (1/T) de l'alliage Al-32 % mass. Zn Tracées d'après trois méthodes (dissolution de la phase cubique α').

2- Méthode deuxième (isotherme)

Les courbes obtenues à partir de la (figure 10) sont des courbes en forme de S, présentant la fraction transformée en fonction de temps pour différentes vitesses de chauffage (figure 14)

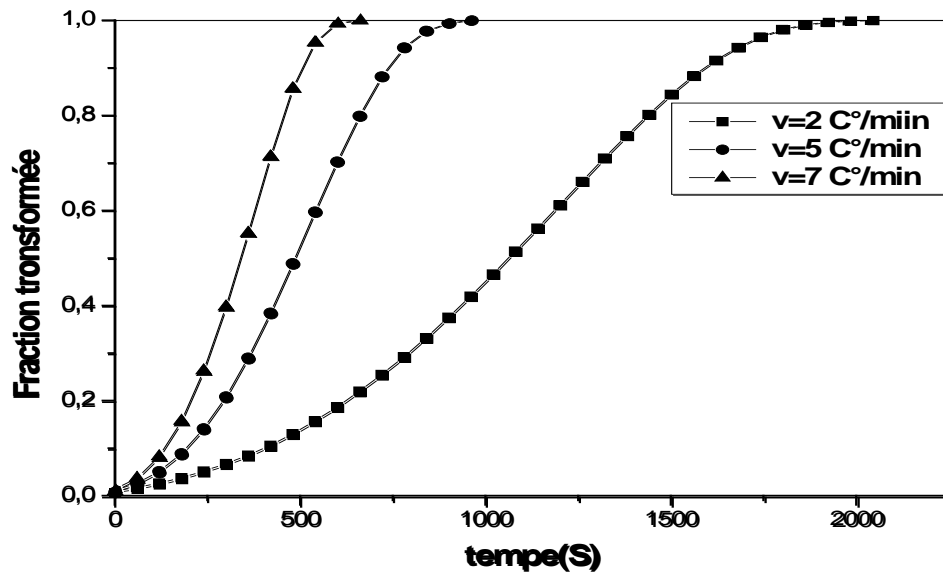


Figure 14: Courbes de la fraction transformée en fonction du temps de l'alliage Al-25% mass. Zn pour différente vitesse $V= 2, 5, 7^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

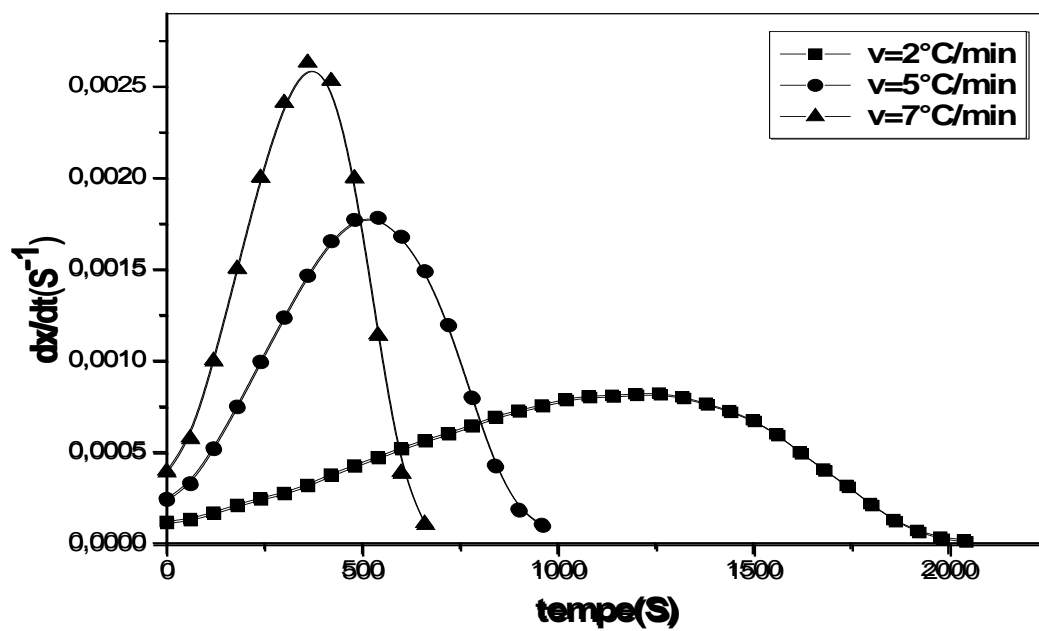


Figure 13: Courbes de dx/dt en fonction du temps de l'alliage Al-25% mass. Zn pour différentes vitesses de chauffage $V = 2, 5, 7^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pour déterminer l'énergie d'activation en utilise la relation suivante :

$$\ln(dx/dt) = -\frac{E}{RT} + C$$

Les courbes de $\ln(dx/dt)$ en fonction de $1/T$, présentent des droites presque parallèles avec une pente moyenne de $E = 74.55 \text{ KJ/mol}$ pour différentes valeurs de la fraction transformée x varie entre 0.1 et 0.6. En remarque que la valeur de l'énergie d'activation $E_a = 74.55 \text{ KJ/mol}$ est en bon accord avec la valeur selon la méthode de non-isotherme décrit dans la première section ($E_a = 73.65 \text{ KJ/mol}$).

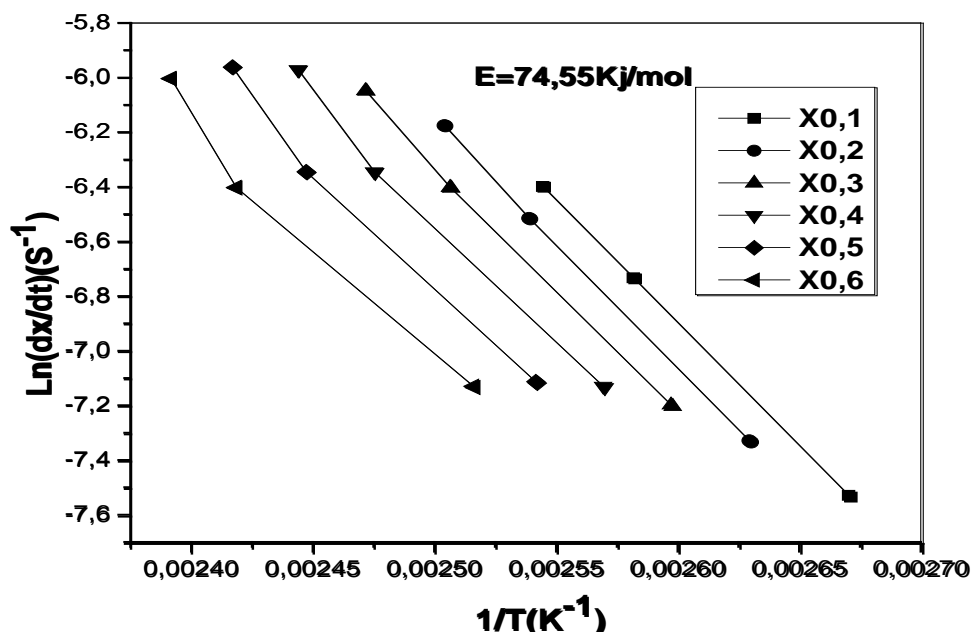


Figure 14: Courbes de $\ln(dx/dt) = f(1/T)$ de l'alliage Al-25 % mass. Zn.

Détermination le coefficient d'Avrami de dissolution de la phase α' par la méthode de matisuta.

La fraction transformée x , caractérisant la vitesse de transformation de la réaction à une température T_j , est donnée par la formule $x = \frac{\Delta S_j}{S} = \frac{\Delta H_j}{\Delta H}$, où S , S_j , ΔH et ΔH_j sont la surface totale du pic endothermique, la surface partielle à cette température, L'enthalpie totale de la réaction et l'enthalpie partielle à cette température respectivement.

Les courbes obtenues à partir de la **Figure 10**, ont une forme S ou sigmoïdales (**Fig. 15**). Ces figures illustrent la fraction transformée en fonction de la température pour les différentes vitesses de chauffage. On constate que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène à un décalage des pics endothermiques vers les hautes températures.

Pour calculer le coefficient n caractéristique du mécanisme de la transformation qui contrôle la précipitation dans l'alliage Al-25 % mass. Zn; on a utilisé l'équation de Matusita [30-33] développé par Donghui Zhao et al. [34] et qui relie la fraction transformée x à une température constante et la vitesse de chauffage selon l'équation:

$$\ln(-\ln(1-x)) = -n \ln v + 1.025 \left(\frac{nE}{RT} \right) + Const.$$

Les courbes de $\ln(-\ln(1-x)) = f(\ln v)$ (**Fig. 16**) aux températures (380, 400 et 420 K) montrent des droites presque parallèles avec une pente ($n = 0.34, 0.44$ et 0.43) respectivement. Ces valeurs peuvent correspond à un mécanisme de transformation de phase gouverné par la diffusion (Précipitation sur les dislocations (premiers stades)).

Sur le tableau ci-dessous nous avons cité les diverses valeurs de n et le mode de transformation qui convient.

Tableau Récapitulatif de valeurs de n :

	Conditions expérimentales	Valeurs de n
<i>Transformations contrôlées par la réaction à l'interface : (transformations polymorphiques, réaction eutectoïdes et précipitation discontinue)</i>	<p>a) Germination générale</p> <p>vitesse de germination croissante</p> <p>vitesse de germination décroissante</p> <p>vitesse de germination nulle</p> <p>croissance à deux dimensions (plaque)</p> <p>croissance à une dimension (fil)</p> <p>b) Germination localisée après saturation</p> <p>aux joints de grains rencontre de 2 grains</p> <p>aux joints de grains rencontre de 3 grains</p> <p>aux joints de grains rencontre de 4 grains</p> <p>c) Contrôle à la fois par la diffusion dans la matrice et l'interface</p>	<p>$n \geq 4$</p> <p>$3 < n < 4$</p> <p>$n = 3$</p> <p>$2 < n < 3$</p> <p>$1 < n < 2$</p> <p>$n = 1$</p> <p>$n = 2$</p> <p>$n = 3$</p> <p>$3/2 < n < 3$</p>

<i>Transformations contrôlées par la diffusion</i>	<p>a) Cristaux de forme quelconque (initialement de dimension négligeable) croissance tridimensionnelle</p> <p style="padding-left: 20px;">vitesse de germination croissante</p> <p style="padding-left: 20px;">vitesse de germination décroissante</p> <p style="padding-left: 20px;">vitesse de germination nulle</p> <p>b) Tige de section constante disque d'épaisseur constante</p> <p>c) Précipitation sur les dislocations (premiers stades)</p> <p>d) En fin d'évolution (Bullough et Newman)</p>	<p>$n \geq 5/2$</p> <p>$3/2 < n < 5/2$</p> <p>$n = 3/2$</p> <p>$n = 1$</p> <p>$n = 2$</p> <p>$n = 2/3$ effet de taille</p> <p>$n = 1/2$ effet de module</p> <p>$n = 1$</p>
--	---	--

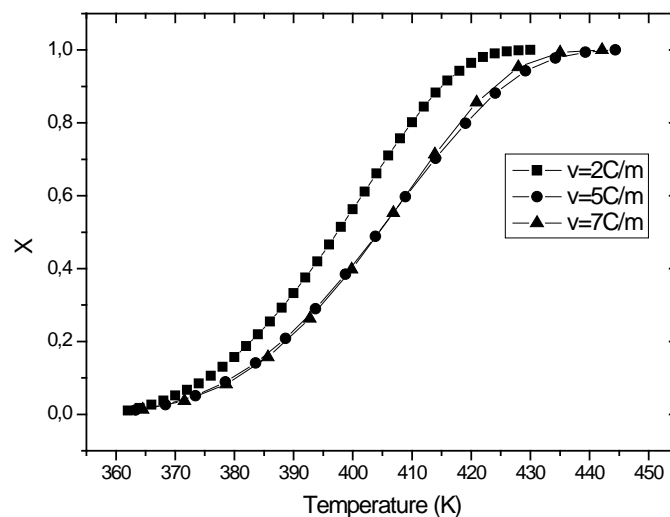


Fig. 15. la fraction transformée en fonction de la température de l'alliage Al-25%Zn avec différentes vitesses de chauffage.

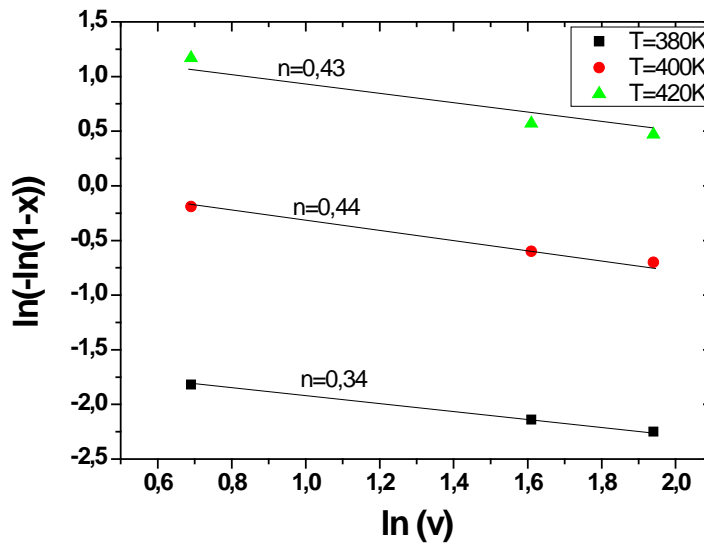


Fig. 16 Courbe de $\ln(-\ln(1-x)) = f(\ln v)$ de l'alliage Al-25 % mass. Zn à différentes températures.

IV-3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est le moyen le plus pour mettre en évidence les phases présentes dans les matériaux, elle est très sensible à toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin, cette rayons subit la loi de Bragg : $2 d \sin\theta = n\lambda$ condition que $\lambda \geq 2d$ qui permet de diffusion de rayons dans les matériaux . Le spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de l'alliage Al-10% mass. Zn homogénéisé 6 et 50h à 150°C et trempé est présenté dans la figure (17), les pics de diffraction de la solution solide sursaturée, nous ont permis de calculer le paramètre du réseaux.

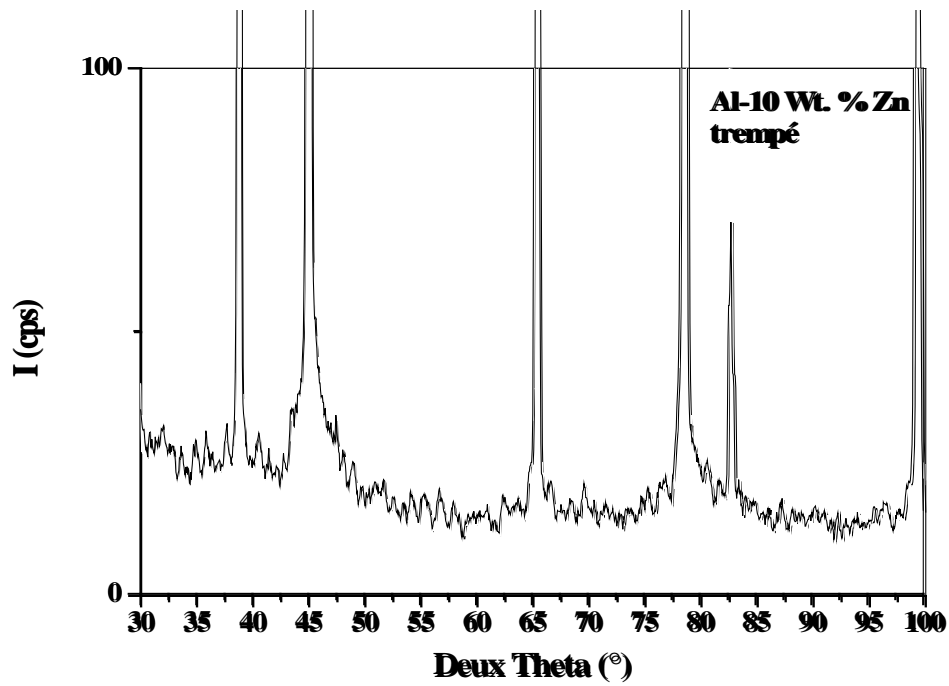


Figure 16 : Spectre de intensité (cps) = f (Deux Theta) de l'alliage Al-10% masse. Zn trempé

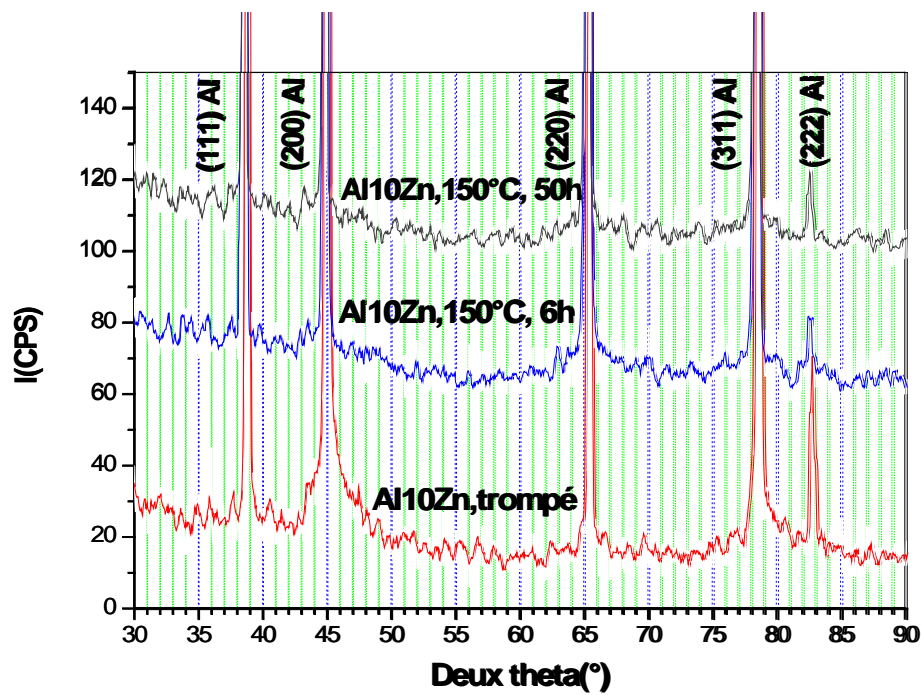


Figure 17 : Spectres de intensité (cps) = f (Deux Theta) de l'alliage Al-10% masse. Zn (trempé, chauffé à 150°C dans temps 6h et 50h).

IV-4 Calcule paramètre de maille (a)

Le paramètre de maille peut être déduit à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation suivante $(h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2} = 4 \sin^2 \theta / \lambda^2$, qui relie la distance inter-réticulaire d_{hkl} avec l'indice de Miller (2, 2, 2) pour un système cubique, et on a choisi θ_{\max} pour les résultats bien déterminés.

Indice de Miller (h, k, l) : h = 2, k = 2, l = 2.

angle de diffraction : $\theta = 41,26^\circ$

$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$

$$a = \sqrt{\frac{(h^2 + k^2 + l^2)\lambda^2}{4\sin^2\theta}}, \quad a = 4,044 \text{ \AA}$$

On a observé le paramètre théorique $a = 4,049 \text{ \AA}$ est supérieur par rapport au paramètre expérimental, car le zinc dissous dans l'aluminium et forme une solution solide de Zn dans Al.

Conclusion

Le but de ce travail consiste en l'étude, l'évolution, la compréhension et la cinétique de la précipitation discontinue dans les alliages Al-32 % mass. Zn, afin d'apporter plus d'informations et d'éclaircissements sur la réaction de précipitation discontinue. La réalisation de ce travail a nécessité l'utilisation des moyens d'analyse suivants: l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), et la diffraction des rayons X.

La synthèse des résultats obtenus dans l'étude de ces alliages nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- L'analyse calorimétrique différentielle a confirmé le type de transformation.
- Différentes méthodes ont été appliquées pour déterminer les paramètres cinétiques (l'énergie d'activation et l'exposant n).
- L'étude cinétique de la précipitation discontinue dans l'alliage Al-25 % mass. Zn par divers méthodes nous a permis de calculer l'énergie d'activation dans les conditions isothermes et nonisothermes.
- Le changement des paramètres cristallins confirme la dissolution d'une seconde phase précipitée α .
- La réaction de précipitation est très rapide et la phase précipitée α apparaît juste après une trempe rapide.

REFERENCES

- [1] Matériaux métalliques Michel Colombié et coll 2e édition.
- [2] Mr ABD ELKEBIR Djamel, Contribution à la détermination expérimentale des contributions au durcissement de l'alliage Al-Zn 2012
- [3] Bruno BARLAS, Etude du comportement et de l'endommagement en fatigue d'alliages d'aluminium de fonderie 2004
- [4] FAR DALEL, Etude du durcissement structural de l'alliage Al-4,6 %Cu-1 %Mg-0,7 %Si (% mass). 2012
- [5] L. F. Mondolfo, Aluminum Alloys, Structures and Properties, Butterworth, London, vol. 12, p. 14-18, (1976).
- [6] M. E. Redjaimia, 3eme année génie mécanique CL, Université Mohamed Khider Biskra, (2007/2008).
- [7] Fares serradj, etude calorimetrique et microstructurale des alliages Al-Mg-Si 2005
- [8] R.Quatremer, J.P.Trotignon, M.Dejans, H.Lehu Construction Mécanique Tome 1 2001
- [9] Abi Amina, changement de phase et précipitation dans l'alliage Mg-7%mass. Al 2012
- [10] Y.Adda,J.M.Dupouy,J.Philibert, Y.Quéré. Diffusion Transformation, Tome 4(1990).
- [11] D. Turnbull, H. N. Treafis, Trans. Aime , 33,212,(1958)
- [12] S. Colombo, P. Battaini,G.Airoldi,Journal of Alloys and Compounds, 437,107-112(2007)
- [13] D.Bradai,M. Kadi-Hanifi,P. Zieba, W.M. Kuschke et W. Gust, Japan Institute of materials Science,34, P 5332-5333. (1999).
- [14] H. Tsubakino, R.Nozato et H. Hgiwara, Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol.22.No.3, p.158.(1981)
- [15] T.Ozawa, Journal of thermal Analysis, Vol.2,p, 301-324.(1970)
- [16] J.C.Williams, B .S Hickman. and D.H Leslie, Metall. Trans. V.2, (1971), p. 477
- [17] S. Ankem, S.R Seagle and R.R Boyer, Beta Titanium Alloys in the 80's, AIMS,Warrendale, PA, (1984), p.107
- [18] B. Champin, Traitement, 163, (1982),p.75
- [19] D.Eylon, Beta titanium alloys, Ed.Paris, de la revue de Métallurgie, (1994), p.75
- [20] M. Bouabdallah, « Microstructure et propriétés aux interfaces métalliques », ENP, Alger (2000)
- [21] S.BENSAADA, Mécanismes de Germination, de Croissance et de Coalescence dans les alliages binaires
- [22] D.B.Williams and J.W.Edington, Acta.Met., 24, p.323, (1976).
- [23] W.Gust, B.Predel, et V.Roll, Acta.Met, 28, p.1395, (1980).
- [24] R.A.Fournelle, J.B.Clark, Met.Trans., A3, p.1489, (1991).

- [25] K.N.Tu and D.Turnbull, Acta. Met, 15, p.369, (1967).
- [26] K.N.Tu and D.Turnbull, Acta. Met, 15, p.1317, (1967).
- [27] R.A.Fournelle, Acta. Met., 27, p.1135, (1979).
- [28] R.A.Fournelle, J.B.Clark, Met.Trans., A3, p.1489, (1991).
- [29] M.Elner and J.Less-Common Met. 48, p.21, (1976).
- [30] K.J.Best and T.Gödecke, Z.Metallkde. 60, p.659, (1969).
- [31] R.A.Fournelle, J.B.Clark, Met.Trans., A3, p.2754, (1972).
- [32] A.Bögel, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1985).
- [33] M.Frebel and J.Schenk, Z.Metallkde, 70, p.230, (1979).
- [34] AZIZI ASSIA, Etude de l'évolution microstructurale des alliages ou seforment les zones de Guinier-Preston 2007.
- [35] F. Serradj, Mémoire de magister, Université de Constantine, (2005).
- [36] A. AZIZI, Mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie, (2007).
- [37] J.W. CAHN – Act. Met. 10, 179 (1962)
- [38] J.W. CAHN – Act. Met. 10, 907 (1962)
- [39] J.W. CAHN – J. Chem. Phys. 42, 1, 93 (1965)
- [40] J.W. CAHN – Act. Met. 14, 1685 (1966)
- [41] J. Drápala, A. Kroupa, B. Smetana, R. Burkovič, S. Lasek, J. Musiol. 19. – 21. 5. 2008, Hradec nad Moravicí.
- [42] T.R. ANANTHARAMAN et K.G. SATYANARAYAMA – Scripta Met. 7, 189 (1973)
- [43] M. MURAKAMI, O. KAWANO, Y. MURAKAMI – J. Inst. Metals 99, 160 (1971)
- [44] J. LASEK – J. Inst. Metals 95, 320 (1967)
- [45] V. SYNECK et M. SIMERSKÁ – Annual Pittsburg Diffraction Conference Pittsburg USA October 4.6 (1964)
- [46] W. MERZ et V. GERLOD – Z. Metallk 57, H 8 (1966)
- [47] N. SIMERSKÁ et V.SYNECĚK – Act. Met. 15, 223 (1967)
- [48] U.K. Malhotra, K.B. Rundmann, Met. Trans, Vol. 3, pp. 1521, (1972).
- [49] N.A.Chatanova, M. I. Zacharova, Phy.Met.Metallorgr, Vol. 26, pp. 123, (1968).
- [50] F. Abd El-Salam, M.M. Mostafa, L.A. Wahab, M.T. Mostafa, Sh.M.El-Aziz, Mater.Sci. Eng. A, (2007)
- [51]
- [52]
- [53]

[54]

[55]

[56]

المخلص

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة التطورات و حركية الترسيب الغير مستمر في الخلائط : Al-25%Zn : لأجل هذا لجأنا إلى استعمال عدة طرق تجريبية منها: ، التحليل الحراري التفاضلي، حيود الأشعة السينية. من خلال هذه الدراسة توصلنا إلى:

مع ثبوت وعدم ثبوت درجة الحرارة
استطعنا حساب طاقة التنشيط لانحلال الطور الفا $74.55 \text{ K.J.mol}^{-1}$ باستعمال عدة طرق.

كلمات مفتاحية: الترسيب الغير مستمر، الخلايا المترسبة، Al-Zn.

Abstract

The objective of this work is to study the evolution and the kinetics of continuous and discontinuous precipitation in the Al-25% Zn alloy.

For this we used several experimental methods, such as: DSC and the X-ray diffraction. Through this study, we were able to calculate the activation energy for the dissolution of the Alpha phase of 74.55 kJ / mol, in isothermal conditions and isothermal using several methods.

Keywords: discontinuous precipitation, precipitated cells, Al-Zn, discontinuous

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'évolution et de la cinétique de transformation continue et discontinue dans l'alliage Al-25%Zn.

Pour cela nous avons utilisé de plusieurs méthodes expérimentale, tel que: La DSC et

la diffraction des rayons X.

Grâce à cette étude, nous avons pu calculer l'énergie d'activation pour la dissolution de la phase Alpha 74.55 KJ/mol, dans les conditions isotherme et anisotherme en utilisant plusieurs méthodes.

Mots clés : précipitation discontinue, cellules précipitées, Al-Zn,

Remerciements

Je remercie tout d'abord dieu le tout puissant de m'avoir donner la foi, l'amour et la force pour accomplir ce travail.

Je suis très heureux de témoigner ma profonde estime à mon encadreur monsieur

***F. Sahnoune**, Maitre de Conférences au de département de physique de l'Université de M'sila, qui assure la direction de mon travail à travers ses orientations et son aide dans la réalisation de ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **H. Belhouchet**, Maitre de conférence à l'Université de M'sila, qui m'a fait l'honneur de présider le jury et juger mon travail ainsi que pour sa contribution dans ma formation.*

*J'adresse aussi mes sincères remerciements à monsieur **M. Fatmi**, Maitre de conférences à l'Université de sétif, pour avoir accepté de juger ce travail, Je le remercie aussi pour sa contribution dans ma formation et son soutien.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **A. Ouali**, Maitre de conférence à l'Université de M'sila, pour avoir accepté de participer à ce jury et juger mon travail ainsi que pour sa contribution dans ma formation.*

Un très grand et très spécial merci à mes parents (Ahmed et Zohra), mes frère (Saber et Abd aziz) mes sœur et à toute ma famille et aussi tous mes amis (Bourezeg youcef, fatmi mourad...).

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribués de prèsou de loin à la réalisation de se travail.

Introduction Générale

Introduction Générale

On considérons tous les matériaux en général, et les métaux en particulier prennent une place importante dans tout développement industriel ou progrès technologique. Vu les exigences de l'industrie moderne, de nombreux programmes de recherches sont en route pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux et en forte demande.

L'étude des alliages métalliques occupent une place importante, car les caractéristiques de ces derniers s'améliorent de jour en jour grâce aux recherches. L'industrie technologique de pointe est aujourd'hui axée sur la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés microstructurales homogènes et élaborés par des techniques moins coûteuses et performantes. Les propriétés physico-chimiques d'un matériau dépendent de sa microstructure. Ainsi, une connaissance détaillée de la microstructure est une étape très importante dans la conception et composition des matériaux.

L'aluminium est l'un des métaux les plus utilisés. L'aluminium et les alliages d'aluminium représentent une importante catégorie de matériaux due à leur haute valeur technologique et leur large application spécialement dans le domaine aérospatial, les véhicules motorisés et l'industrie ménagère. Des traitements thermiques et mécaniques permettent d'obtenir une microstructure adéquate en vue d'une utilisation optimale de ces alliages. Ces traitements provoquent des transformations de phases à l'état solide responsable de la formation de composés et introduisent des défauts linéaires conduisant à la formation de nouveaux grains. Dans notre travail, nous nous proposons de mettre en évidence les caractéristiques mécanique et physique des alliages d'aluminium-zinc 10% ,25 % (en poids) et étudier ces transformations de phases.

Ce mémoire s'articule autour de quatrième chapitres.

Un premier chapitre, consacré aux généralités, décrit les principes de transformation de phase à l'état solide.

Un résumé sur le système Al-Zn dans le deuxième chapitre.

Les techniques expérimentales utilisées sont présentées dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et à leurs interprétations.

I.1 Historique

L'aluminium a connu un développement spectaculaire depuis sa naissance en 1854 symbolisée par la présentation à l'Académie des Sciences, par le chimiste français Sainte-Claire Deville, d'un petit lingot réalisé par voie chimique. Mais le véritable début du développement industriel de l'aluminium et ses alliages se produit en 1886 avec l'invention du procédé d'électrolyse de l'aluminium par Paul Héroult en France et Charles Martin Hall aux États-Unis. L'aluminium est aujourd'hui le premier métal non ferreux en tonnage, il a supplanté l'étain dans les années 1920, le plomb dans les années 1940, le zinc puis le cuivre dans les années 1950 (tableau1)[1] .

Année	en KT
1900	5,7
1950	1 500
2000	22 000

Tableau 1 : la consommation du monde d'aluminium

I.2 Les solutions solides

La notion de solution solide est une notion thermodynamique. C'est un mélange de corps purs formant un solide homogène. Dans un métal pur A, on peut ajouter des atomes étrangers B sans modifier la structure cristalline du métal de base A : l'élément B entre en solution dans A. A et B forment la solution solide AB. L'atome B est un élément d'alliage. Une solution solide peut exister dans un large domaine de composition et pour toute composition de ce domaine, le matériau est homogène. Sa structure et ses propriétés différentes de celles des compositions voisines. La solution solide AB peut être de substitution ou d'insertion selon que les atomes de l'élément B se substituent à des atomes de l'élément A ou occupent des sites interstitiels du réseau de l'élément A. (figure 1, figure 2)

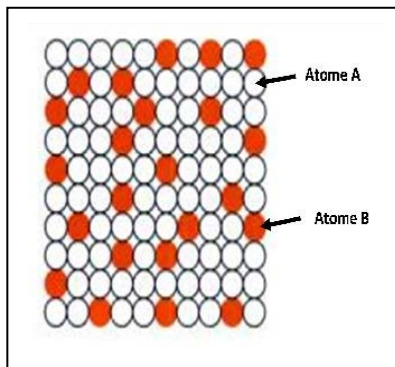


Figure 1 : Solution solide de substitution.

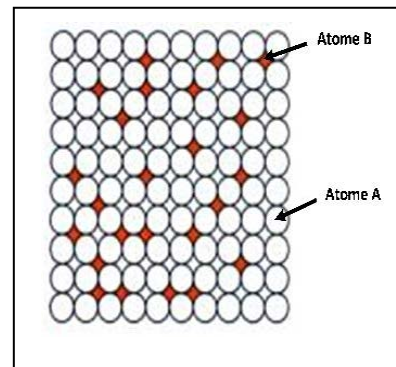


Figure 2 : Solution solide d'insertion.

Deux éléments A et B forment une solution solide AB s'ils satisfont aux règles empiriques, nécessaires mais non suffisantes, de Hume-Rothery. Ces règles tiennent compte des effets de taille, d'électronégativité, de valence et de concentration électronique[2].

I.3 Propriétés de l'aluminium pur[3]

- paramètre de maille : 0.405 nm à 298K
- masse volumique à 25°C : 2698.7 kg/m³
- point de fusion : 660°C
- coefficient de dilatation moyen entre 20 et 300°C : $2.55.10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
- capacité thermique massique à 20 °C : $c = 950 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- conductivité thermique à 20 °C : $\lambda = 217.6 \text{ W. m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- résistivité électrique à 20 °C : $\rho = 2.63\mu\Omega \text{ cm}$

I.4 Alliages d'aluminium

On distingue deux grandes classes d'aluminium:

1- les alliages corroyés: produits obtenus par des procédés de déformation plastique à chaud ou à froid tels que le filage, le laminage[1].

2- les alliages de moulage: obtenus directement par fonderie, La désignation de ces alliages est faite suivant des règles très précises que nous rappelons ci-après[1].

Exemple : Tableau2 Désignation des séries principales des alliages d'aluminium [4,5-6].

Série Désignation	Élément d'alliage principal	Phase principale présente dans l'alliage
Série 1000 1XXX	99% d'aluminium au minimum	
Série 2000 2XXX	Cuivre(Cu)	Al ₂ Cu- Al ₂ CuMg
Série 3000 3XXX	Manganèse(Mn)	Al ₆ Mn
Série 4000 4XXX	Silicium(Si)	-
Série 5000 5XXX	Magnésium(Mg)	Al ₃ Mg ₂
Série 6000 6XXX	Magnésium(Mg) et Silicium(Si)	Mg ₂ Si
Série 7000 7XXX	Zinc(Zn)	MgZn ₂
Série 8000 8XXX	Lithium(Li)	-
Série 9000 9XXX	Non utilisé	-

I.5 Utilisations d'aluminium et de ses alliages

L'aluminium et ses alliages sont utilisés dans tous les domaines de l'industrie et de la Vie quotidienne : constructions aéronautique, automobile, ferroviaire et navale (superstructures et équipements), dans le bâtiment (toitures, façades, aménagement Intérieur), dans l'industrie électrique (câbles et appareillages), pour la fabrication d'appareils ménagers, l'emballage, la décoration. L'aluminium est peu utilisé à l'état pur, sauf en miroiterie, du fait de sa faible résistance mécanique (au maximum 20Kg/mm^2), d'où son utilisation sous forme d'alliages. En effet, l'addition contrôlée des éléments d'alliage tels que : le cuivre, le silicium, le magnésium, le manganèse, le titane, le chrome, le zinc, le cobalt améliorent les propriétés mécaniques. Les alliages d'aluminium du type AL-Mg, AL-Mg-Mn et AL-Mg-Si sont les plus répandus Dans le domaine du bâtiment et en architecture[7].

I.6 Traitements thermiques des alliages d'aluminium

I.6.1 But des traitements thermiques

Les traitements thermiques se proposent de modifier les propriétés du matériau afin de l'adapter à une utilisation précise. Généralement, les traitements thermiques entraînent la variation des caractéristiques telle que : la conductivité électrique, la résistance mécanique, l'aptitude au filage et à l'emboutissage.....etc[7].

I.6.2 Principaux traitements thermiques

On peut diviser les traitements thermiques des alliages en trois types[8] :

- 1-les traitements d'homogénéisation.
- 2-les traitements d'adoucissement.
- 3-les traitements de trempes structurales.

I.6.2.a Traitement d'homogénéisation

Ce sont des traitements comportant un chauffage à température relativement élevée appliqués à certains produits bruts de fonderie ou corroyés et destinés le plus souvent à en faciliter la transformation à chaud ou à froid (filage, étirage, laminage, forpage).

Ils consistent en général en des maintiens de 6 à 48 heures à des températures allant de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $610\text{ }^{\circ}\text{C}$, qui ont pour but de dissoudre les phases métalliques en excès et de réaliser une homogénéisation de la composition de la solution solide.

Le corroyage est une opération consistant à déformer un métal avec allongement, généralement, mais non obligatoirement dans un sens privilégié : il est effectué à chaud, à tiède, à température ordinaire et permet par déformation appropriée (forgeage, matriçage, laminage, filage...) d'obtenir des produits à la forme désirée. Il ne faut pas confondre le corroyage avec l'érouissage. L'érouissage est la modification de l'état structural d'un métal ou d'un alliage résultant d'un corroyage ou d'une déformation plastique localisée à température ordinaire (parfois à tiède).

I.6.2.b Traitement D'adoucissement

Ils ont pour but d'adoucir un métal ou alliage durci par érouissage ou par trempe structurale. Dans le cas de l'érouissage, ce sont les traitements de restauration et les semblables à ceux décrits pour l'aluminium. Seules les températures de traitement sont plus élevées pour les alliages :

- le traitement de restauration est effectué à 200-300 °C pendant 1 à 8 heures.
- le traitement de recristallisation est effectué à 300-400 °C pendant 0,5 à 3 heures.

I.6.2.c Traitement de trempe structurale

C'est un traitement thermique complet assurant un durcissement structural. Ce traitement comprend généralement une mise en solution suivie immédiatement :

- d'un refroidissement convenable (trempe).
- d'une maturation ou/et d'un revenu produisant un durcissement.

1. Trempe

C'est une opération de refroidissement effectuée de façon telle que la solution solide obtenue à chaud, à température appropriée, soit maintenue en état de sursaturation.

L'état de trempe fraîche correspondant à la période suivant immédiatement la trempe et pendant laquelle les caractéristiques mécaniques n'ont pas sensiblement augmenté par durcissement structural. La durée de cette période dépend essentiellement du milieu ambiant. Dans cet état, les produits présentent généralement une plus ou moins grande aptitude à la déformation.

2. Maturation

C'est une évolution spontanée, à température ordinaire, de la solution solide sursaturée. Pour certains alliages, cette évolution est le moyen normal d'obtention du durcissement structural.

Dans quelques cas, la température de maturation peut être légèrement supérieure à la température ordinaire afin d'accélérer l'évolution. Après cette évolution, l'alliage est dit à l'état << muri >>.

3. Revenu

Le revenu est l'évolution de la solution solide sursaturée provoquée par maintien à une température appropriée, en vue d'obtenir le durcissement structural. Les propriétés finales dépendent de la température et de la durée du maintien à cette température. Dans certains cas, la vitesse de montée en température joue également un rôle.

I.7 La théorie de la cinétique de transformations de phases

I.7.1 Introduction

L'étude théorique des transformations de phases permet de prévoir les vitesses de transformation à une température fixée ; inversement, la détermination expérimentale de la vitesse à laquelle s'effectue une transformation constitue l'un des moyens d'en atteindre les mécanismes[9,10].

Ceci nous permettra de nombreuses possibilités de comparaison entre la théorie et les résultats d'expérience à caractère macroscopique donnant un résultat intégral comme la résistivité, la calorimétrie, les essais mécaniques et micromécaniques. On note aussi qu'il existe plusieurs théories qui ont été utilisées pour confirmer l'étude de la cinétique de transformation de phase[9].

I.7.2 Equation de Johnson-Mehl-Avrami

Les premiers calculs de la cinétique de transformation de phase effectués notamment sur la précipitation discontinue sont faits par [11]. Pour cette étude, ils ont utilisé l'équation de Johnson-Mehl-Avrami(JMA).

Bien que les processus mis en jeu durant les transformations de phase soient généralement complexes ; l'équation de Johnson-Mehl-Avrami est vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas[12 – 13 – 14].

L'objectif consiste ici à exploiter l'équation de (JMA) dans notre étude. Donc il est prépondérant de rappeler les hypothèses et les principes de calculs aboutissant à l'approximation de JMA pour les différents mécanismes simples de transformation de phase.

I.7.3 Détermination des paramètres cinétiques

Il ya plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature pour déterminer les paramètres cinétiques d'une transformation de phase. Par exemple pour déterminer l'énergie d'activation ; on a proposé la méthode courante de Kissinger, mais on a aussi fait appelle aux autres méthodes comme par exemple[9] :

1. méthode d'Ozawa[15] qui proposait la relation suivante :

$$\log V = -0.4567 \frac{E}{RT_m} - 2.315 + \log K_0 \times \frac{E}{R} - \log G(X_m)$$

2. méthode de Boswell : $\ln V = -\frac{E}{RT_m} + C^{te}$

I.7.4 Energie d'activation par la méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger[15] consiste à obtenir une loi exprimant l'énergie d'activation d'une transformation en fonction de la température et de la vitesse de chauffage à partir de la loi d'Arrhenius :

Où :

$$K = K_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \dots \dots \dots (1)$$

Où k: constante de vitesse

E_a : énergie d'activation (Cal.mol⁻¹)

T: température (k)

R: constante des gaz parfaits (1.987cal.mol⁻¹. K⁻¹).

Si y est la fraction transformée et n l'ordre de la réaction, pour une décomposition thermique, on peut écrire :

Aux

$$\frac{dy}{dt} = k(1 - y)^n \dots \dots \dots (2)$$

Ou encore :

$$\frac{dy}{dt} = k_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] (1 - y)^n \dots \dots \dots (3)$$

Cette méthode suppose que le maximum de la vitesse de réaction correspond pratiquement au maximum du pic DSC ; soit :

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{dy}{dt} \right]_{\max} = 0 \dots \dots \dots (4)$$

Ce qui donne en dérivant(3)

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dy}{dt} \right) = \frac{k_0 E_a}{R T_m^2} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) (1-y)^n \frac{dT}{dt} - k_0 n \exp \left(-\frac{E_a}{RT_m} \right) (1-y)^{n-1} \frac{dy}{dt} \dots\dots(5)$$

Au maximum du pic, on a $T = T_m$

$$\frac{E_a}{R T_m^2} \frac{dT}{dt} = \frac{n}{1-y} \frac{dy}{dt} = \frac{n}{1-y} k_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT_m} \right) (1-y)^n = k_0 (1-y)^{n-1} \exp \left(-\frac{E_a}{RT_m} \right)$$

Or $\frac{dT}{dt} = V$ où α est la vitesse de chauffage.

$$\text{Log} \left[\frac{V}{T_m^2} \right] = \log \frac{k_0 R n}{E_a} + (n-1) - \frac{E_a}{RT_m} \dots\dots\dots(6)$$

de la relation (4), on dire

$$\frac{d \log \left[\frac{V}{T_m^2} \right]}{d \left[\frac{1}{T_m} \right]} = -\frac{E_a}{R}$$

La pente de la droite $\log \left(\frac{V}{T_m^2} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T_m}$, permet de déterminer l'énergie d'activation E_a . il suffit donc d'étudier la décomposition à différents vitesse de chauffage.

I.7.5 Rappels sur les équations de type Johnson-Mehl-Avrami

L'équation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) exprime le taux de phase transformée y en fonction du temps de maintien isotherme t à une température T [16 – 19]. Elle s'énonce par la relation :

$$y = 1 - \exp[-(kt)^n]$$

Dans laquelle :

y : fraction transformée

t : temps de maintien isotherme (secondes)

k : constante de vitesse dépendant essentiellement de la température

n : coefficient de JMA

Dans le cas de transformations pour les quelles un seul mécanisme gouverne la transformation, les paramètres n et k peuvent être significatifs des mécanismes gouverne la transformation, les paramètres n et k peuvent être significatifs des mécanismes de croissance ou de germination et croissance.

Sous cette forme, y varie bien entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale (figure6). Nous constatons que le facteur n modifie l'allure de la courbe. Par contre le coefficient k lorsqu'il diminue, il déplace la courbe de transformation vers la droite, la

cinétique de transformation décroît lorsque k diminue. A cet effet, k est appelée constante de vitesse de réaction [20].

I.7.6 Détermination des paramètres cinétiques de JMA

Rappelons que l'équation de JMA est exprimée sous la forme [9] :

$$y = 1 - \exp(-kt)^n \dots\dots\dots(7)$$

Le développement de l'équation de JMA conduit à :

$$y = 1 - \exp - (kt)^n$$
$$1 - y = \exp - (kt)^n \dots\dots\dots(8)$$

$$\text{Ln} (1 - y) = -(kt)^n \dots\dots\dots(9)$$

$$\text{Ln} \left[\text{Ln} \left(\frac{1}{1 - y} \right) \right] = n \ln k + n \ln t$$

I.8 Mécanisme de germination, de croissance

I.8.1 Mécanisme de germination

Il y a transformation discontinue, pendant la transformation, le grain est divisé en deux régions, l'une transformée ou la réaction est complète, l'autre non transformée avec une solution toujours sursaturée. La réaction progresse par le mouvement de la frontière qui sépare la partie transformée de la partie non transformée. Le joint de départ de cette transformation se situe au niveau des joints de grains. Deux monographies sur les précipitations discontinues ont été publiées par Williams et Butler [21,22] et par Gust [23]. Dans la littérature vers les années 1950-1960, la réaction discontinue est appelée réaction cellulaire, réaction au joint de grain, réaction de recristallisation ou encore réaction auto catalytique. Le terme de transformation discontinue semble le plus approprié et bien adapté actuellement. Elle est caractérisée par la concomitance de la précipitation au joint de grain et de la migration de ce dernier. La phase précipitée forme des lamelles cristallographiquement cohérentes avec la matrice et l'intervalle inter lamellaire est lié à la vitesse du déplacement du front réactionnel. La force motrice réside dans la différence d'enthalpie libre de part et d'autre du front de transformation [23], entre le mélange transformé et la phase sursaturée, on observe une variation importante de la concentration du soluté dans le joint, résultant de la diffusion plus facile du soluté dans la zone frontière.

Fournelle [24] donna une interprétation du même type, mais légèrement différente à partir d'un modèle bidimensionnel du front de réaction. Tous ces modèles mettent l'accent sur la facilité de diffusion des atomes de soluté à l'intérieur du front de transformation. Les mécanismes d'initiation de la précipitation discontinue (germination) qui ont été proposés par Tu et Turnbull et Fournelle et Clark sont basés sur les deux raisonnements suivants :

Le modèle de Tu et Turnbull qui pensent que la formation du précipité induit le mouvement du joint de grain [25-26] (figure3).

Le modèle de Fournelle et Clark qui prévoient, que le mouvement des joints de grains sous l'influence des forces internes provoque la précipitation ; c'est-à-dire la précipitation ne se fait que sur le joint de grain en mouvement [27-28] (figure4).

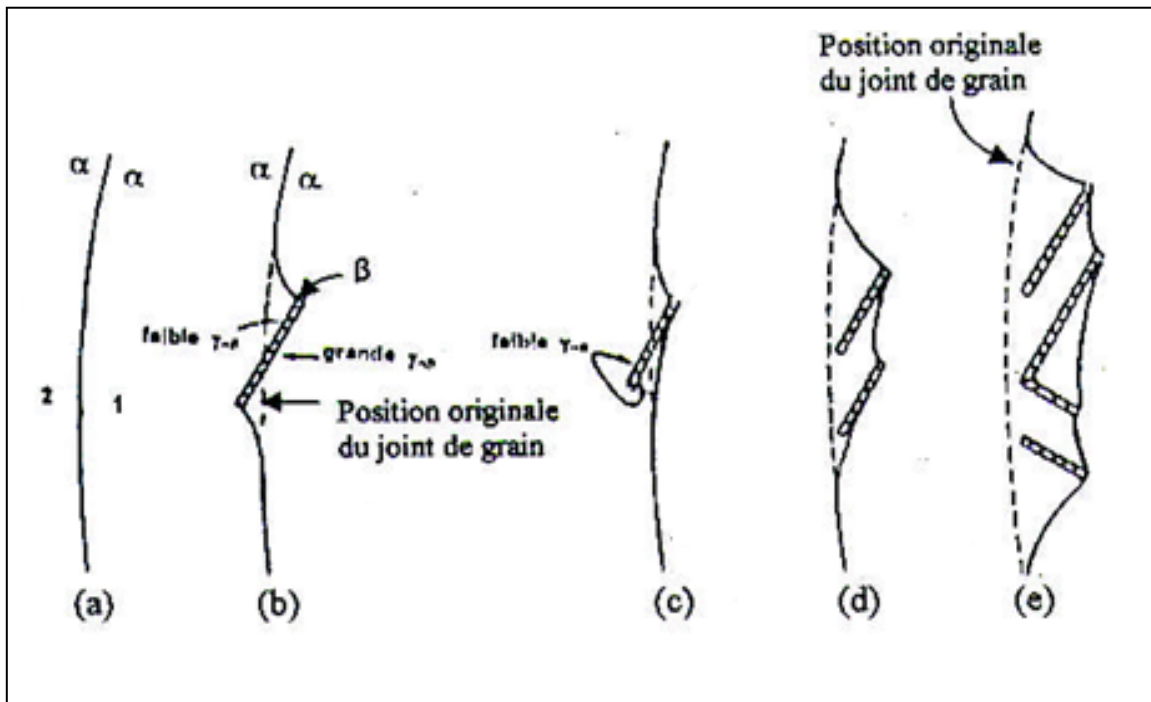


Figure 3 : Développement d'une précipitation cellulaire d'après le modèle de Tu et Turnbull[25,26].

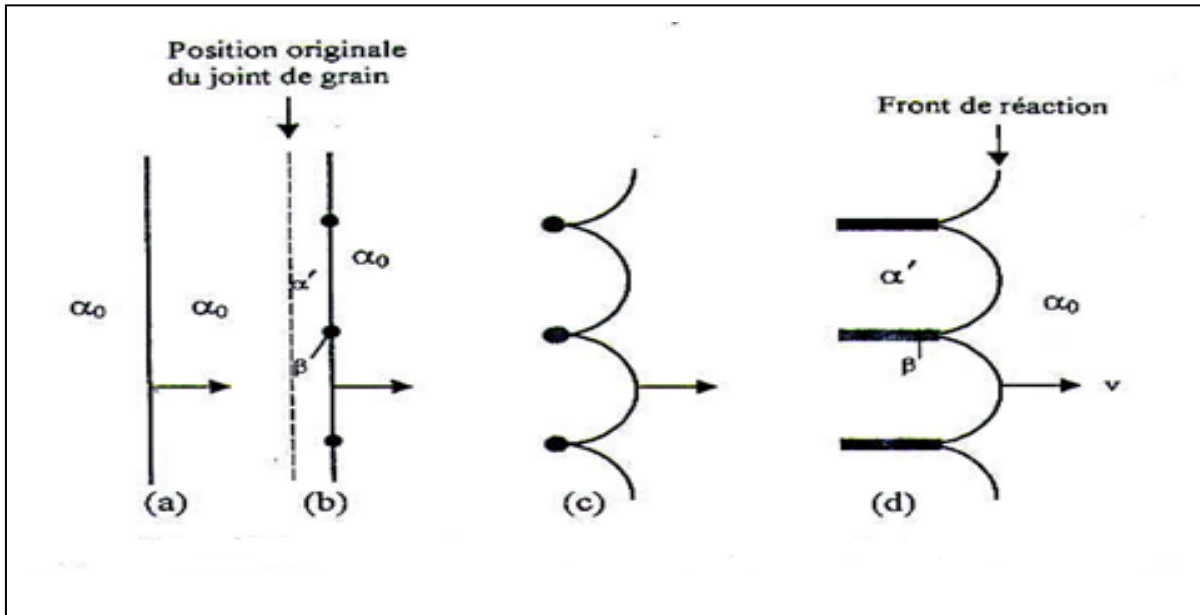


Figure 4 : Développement d'une précipitation cellulaire d'après le modèle de Fournelle et Clark[29-30].

I.8.2 Mécanismes de croissance

Généralement la migration des joints de grains fait entraîner les atomes du réseau, d'où possibilité d'y diffuser, ils seront ensuite déposés derrière, dans la cellule qui croît suite à la migration du joint de grain [29-30]. Le transport d'atomes est plus rapide dans un joint migrant que dans un joint stationnaire. La croissance de chaque cellule se fait à la fois le long des joints de grains et radicalement, en pénétrant dans les grains de la phase mère qui l'entourent. Les calculs théoriques du processus de croissance, ainsi que la morphologie des phases obtenues, sont généralement idéalisés, en supposant un front de réaction plan et un espace interlamellaire constant. L'expérience montre que le mécanisme de croissance est plus complexe : on peut observer plusieurs directions de croissance; des croissances en forme « S » de part et d'autre d'un même joint [31-32], un changement d'orientation de croissance avec la température, etc. Dans certains systèmes d'alliages, les précipités, résultant de la transformation discontinue, peuvent se ramifier, suite à des germinations secondaires qui se développent, soit sur le précipité, soit sur le joint de transformation. Le modèle idéal de la croissance des précipités (figure 5a) est celui du déplacement des lamelles de précipités parallèles et alternées et de la matrice appauvrie contenue dans la cellule, mais en réalité cette morphologie n'existe pas. Mais comme il a été déjà mentionné plus haut, la croissance des lamelles se fait dans les deux directions à partir d'un seul joint de grain, d'où plusieurs

mécanismes relatifs à la croissance ont été proposés dans différents systèmes d'alliages. Fournelle [31] proposa l'emploi du terme « S mécanisme » pour décrire le modèle de croissance dans les alliages Fe-Ni-Ti (figure5b).

Frebel et Schenk [33] ont proposés l'utilisation du terme « Double seam » ou double couture pour décrire la croissance des précipités de la réaction discontinue dans les deux directions dans les alliages Au-Fe (figure5c).

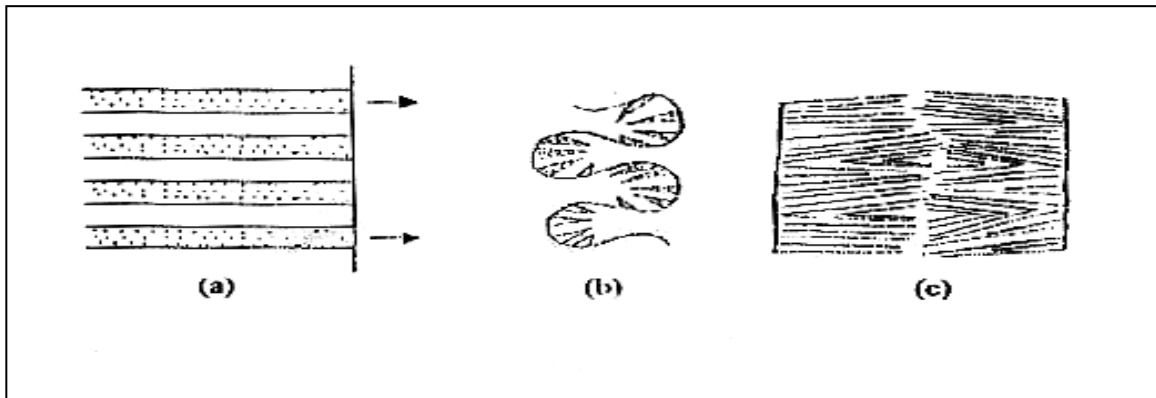


Figure 5 : Schéma de la morphologie de croissance de la réaction de précipitation discontinue : Modèle idéal (a), mécanisme S (b) [31] et double « couture » « seam »(c) [33].

I.9 Les zones de Guinier-Preston (GP)

Le changement du comportement des alliages au cours de leur utilisation, à cause de la variation de leurs propriétés mécaniques, a été l'objet de plusieurs travaux. Dès 1932 Merica a remarqué qu'il y a changement appréciable de la dureté de certains alliages lors d'une trempe suivie d'un vieillissement. Il a expliqué cela par la formation d'amas d'atomes de soluté au sein de la solution solide, cette idée a été confirmée après par Guinier et Preston en 1938. Ces amas sont appelés zones de Guinier et Preston (GP), ce sont de petits domaines cohérents avec la matrice dont la concentration bien définie en atomes de soluté est plus grande que celle de la matrice, et qui provoquent des distorsions plus ou moins importantes du réseau cristallin[34].

I.10 Phénomène de la précipitation

Tout système hors équilibre minimise son énergie par un réarrangement atomique qui s'effectue par diffusion des atomes et des défauts de structure pour atteindre un état d'équilibre stable ou métastable. La précipitation d'une solution solide sursaturée est une transformation caractérisée par une germination et une croissance d'une ou de plusieurs phases. Elle consiste en général en une décomposition de la solution solide sursaturée (la matrice mère) en une nouvelle phase (le précipité) et une nouvelle solution solide (la matrice appauvrie). Pour déclencher une réaction de précipitation, il faut effectuer les trois étapes suivantes :

- Mise en solution à une température suffisante pour mettre en solution le plus grand nombre possible d'éléments. Cette étape permet de dissoudre les précipités présents, d'éliminer toute ségrégation dans l'alliage et d'arriver à un système monophasé.
- Refroidissement rapide ou trempe pour obtenir une seule phase hors équilibre, dite solution solide sursaturée.
- Maturation ou revenu pendant lesquels se produit la décomposition contrôlée de la solution solide sursaturée.

Au cours du maintien de l'alliage à température ambiante ou à basse température après la trempe, la solution solide sursaturée est donc métastable. Au cours de cette phase, appelée maturation ou vieillissement naturel, l'alliage durcit progressivement et spontanément et la solution solide se décompose pour donner naissance à la formation de petits amas d'atomes de soluté (les zones de Guinier-Preston ou zones GP) en très grande densité (de l'ordre de 10^{17} à 10^{18} /cm³) : c'est le pré précipitation [35].

I.10.1 Différent type de la précipitation

Il existe deux types de précipitation : la précipitation discontinue et la précipitation continue[4].

a- Précipitation continue : La précipitation continue est une transformation pendant laquelle la concentration en soluté de la phase mère diminue continûment jusqu'à sa valeur d'équilibre. Cette précipitation conduit donc, au moins dans un premier temps, à l'obtention d'un certain nombre de précipités isolés qui grossissent par le drainage des atomes de soluté. Cependant, ces précipités n'ont pas tous, dans des conditions thermiques données, la même probabilité d'apparition. En effet, les relations cristallographiques entre la phase mère et le produit de la

précipitation déterminent les énergies associées à l'interface et l'énergie élastique emmagasinée dans la matrice.

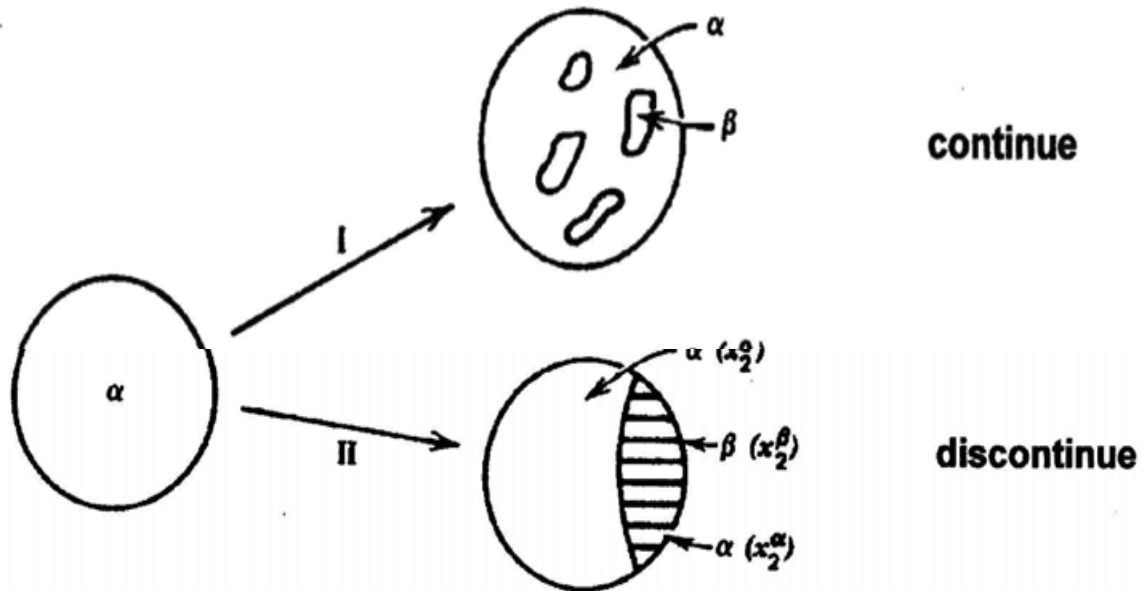


Figure 6 : Illustration schématique des deux types de réactions de précipitation [34].

b- Précipitation discontinue On dit qu'il y'a précipitation discontinue quand, pendant la transformation, le cristal est divisé en deux catégories de régions, les unes où la transformation est complète, les autres où la solution solide sursaturée reste inchangée. Elle nécessite donc la germination et la croissance de cellules constituées de produits biphasés (lamelles de la seconde phase noyées dans la matrice d'équilibre). Partant de la solution solide, on obtient donc un mélange d'une solution solide réorientée ou non par rapport à la phase mère qui est appauvrie, et d'une nouvelle phase dispersée dans la matrice.

Chapitre 2 : Le système Al-Zn

II.1 Diagramme d'équilibre du système Al-Zn

L'intérêt porté à l'alliage Al-Zn est dû à la large lacune de miscibilité que présente son diagramme d'équilibre et à l'apparition, après trempe et revenu, de phases thermodynamiquement métastables. La décomposition de la solution solide peut alors théoriquement d'effectuer soit par germination et croissance [36-37] soit par décomposition spinodale [38].

Le diagramme d'équilibre de l'alliage Al-Zn (figure7) illustre le phénomène de transformation de phases très variées avec la température et la vitesse de refroidissement.

Il présente un eutectique à 88,7% pour une température de 381°C, et une solubilité limite du zinc dans l'aluminium de 16,5% à 277°C, Le domaine monophasé de la solution solide (α) est très étendu. Il est interrompu par une lacune de miscibilité de température critique $T_c = 351^\circ\text{C}$ [39], la solution solide β riche en Zn a une solubilité maximale de 2,8% en atomes à la température eutectique et a une structure cristalline hexagonale compacte.

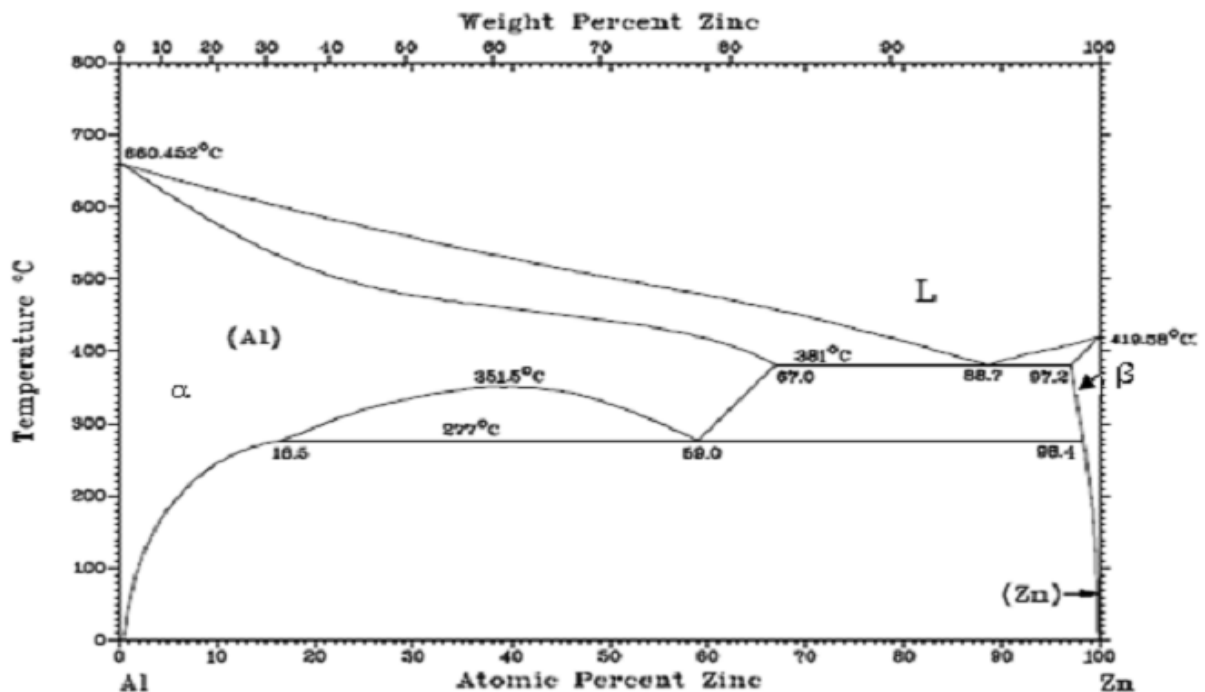


Figure 7 : Diagramme d'équilibre des phases du système Al Zn [40].

Chapitre 2 : Le système Al-Zn

La simplicité du diagramme de phases de Al-Zn est en fait très relative comme le montrent les figures (8.a et 8.b) [41-42].

Le diagramme d'équilibre stable définit les domaines biphasés de phases incohérentes caractéristiques d'un état avancé de décomposition homogène ou des précipitations hétérogène ou discontinue. Il comporte une lacune de miscibilité α - α' (c. f. c) limitée à sa partie inférieure par une transformation monotectoeide (figure II.8.b) publiée par ANANTHARAMAN et al) [41]. Cette lacune serait plus complexe à haute température. En dessous de la température monotectoeide $T=250^{\circ}\text{C}$, l'équilibre correspond à la coexistence des phases α (c.f.c) riche en aluminium et β (h.c) constituée presque essentiellement de zinc.

Le diagramme d'équilibre est complété par un diagramme d'équilibre métastable (figure II.8). Certaines controverses subsistent quant à sa définition et à sa position précises [41-42]. Par des calculs d'énergie élastique, LASEK [43] déduit de la lacune stable α - α' et de son extrapolation à basse température, une courbe délimitant le domaine de démixtion en phases cohérentes. Les contraintes de cohérence étant faibles pour Al-Zn, la courbe est décalée de la lacune stable de 20-30°C vers les basses températures.

Ces calculs sont vérifiés par les premières déterminations expérimentales du solvus de la décomposition homogène recensées par MURAKAMI et al [41]. (figure 8.a).

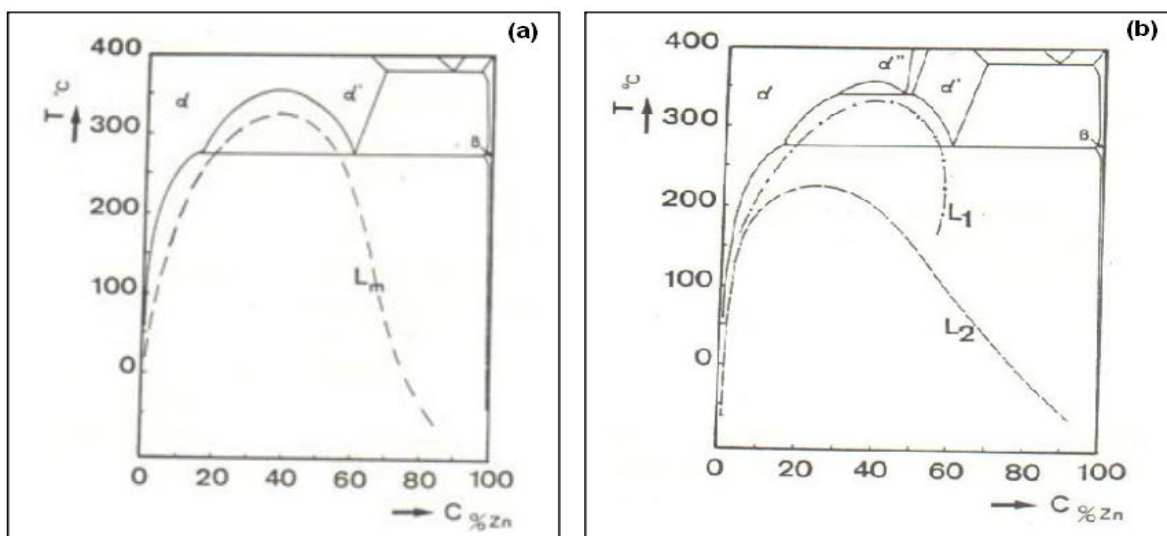


Figure 8 : Diagramme d'équilibre Al-Zn [2].

Chapitre 2 : Le système Al-Zn

a) Diagramme d'équilibre Al-Zn d'après MURAKAMI et al [41].

Courbe L_m : lacune de miscibilité métastable décomposition homogène).

b) Diagramme d'équilibre Al-Zn d'après ANANTHARAMAN et col [42].

Courbe L_1 : lacune de miscibilité relative à $\alpha'R$.

Courbe L_2 : lacune de miscibilité relative aux zones G.

Récemment, ce diagramme métastable unique est contesté par ANANTHARAMAN et al [42], qui différencie nettement deux lacunes de miscibilité correspondant à deux types d'agglomérats riches en Zn : l'une, L_1 , figure 8.b, concerne l'apparition de la phase rhomboédrique $\alpha'R$ mise en évidence par un certain nombre d'auteurs [44-45], et la seconde, L_2 , celle des zones de GUINIER-PRESTON.

Ces résultats divergents soulèvent d'ailleurs les problèmes d'une semi-cohérence de la phase $\alpha'R$ souvent supposée mais mal établie et du lien éventuel entre les zones G.P. et la phase $\alpha'R$. Les travaux radiocritallographiques [45-46] en différenciant les zones G.P. sphériques, des zones G.P. ellipsoïdales à champ de déformation rhomboédrique font implicitement penser à une formation de $\alpha'R$ semi-cohérente à partir des zones G.P. .

II.2 Le système Al-Zn

Le nombre d'études significatives sur le système Al-Zn est limité tant par la rapidité des cinétiques que par la complexité des expériences mises en jeu et les difficultés de leurs interprétations. C'est pourquoi l'étude des mécanismes de décomposition s'oriente depuis quelques années vers la recherche de données convergentes obtenues par diverses techniques expérimentales[2].

II.3 Précipitation dans le système Al-Zn

La précipitation dans les alliages du système Al-Zn a fait l'objet de nombreuses études ayant contribué à la compréhension des différents mécanismes et cinétiques de cette réaction [47-48]. Cependant beaucoup de questions restent posées à cause de la complexité des phases formées, car les transformations dans les alliages Al-Zn sont caractérisées par la formation de phases métastables. Ces phases sont sensibles à la vitesse de trempe [49], à la température d'homogénéisation et à la concentration de l'alliage.

Chapitre 2 : Le système Al-Zn

Sur l'alliage Al- 40 % mass. Zn, Pawlawski montra que le vieillissement à 100°C ou à 150°C donne la même phase α riche en Al et phase η riche en Zn avec une précipitation cellulaire à partir des joints des grains. Dans leur étude sur l'effet de la déformation plastique sur le phénomène de dissolution, Pawlawski confirme que dans un échantillon vieilli à 150° puis déformé avant la dissolution est caractérisé par une grande densité de dislocations ; ces dislocations augmentent la vitesse de dissolution simultanément, on aura une recristallisation rapide et qui est le résultat de l'abaissement de la densité de dislocation dans la zone déformée, ce qui accélère la fragmentation de la phase riche en Zn et à la fin on aura une phase CFC.

Enfin, ils ont proposé trois facteurs qui influent sur le mécanisme de dissolution :

1. la structure initiale avant la dissolution est de forme lamellaire alternée fine ou grossière.
2. les températures de dissolution inférieures à 360°C, qui provoquent la dissolution discontinue, mais pour les températures dans la gamme (360 – 400) °C seule la dissolution continue qui se produit.
3. la déformation plastique avant la dissolution provoque la dissolution continue.

La séquence de précipitation

La séquence de formation des précipités actuellement admise dans la solution solide d'Al-Zn est la suivante : Solution solide sursaturée α_0 (CFC) \rightarrow Zones de Guinier-Preston G. P. sphériques \rightarrow zones G.P. ellipsoïdales \rightarrow phase (α'_R) rhomboédrique \rightarrow phase cubique α' \rightarrow précipité stable hexagonal riche en zinc.

Deguercy et al. ont travaillé sur des monocristaux de l'alliage Al-6.8 % at. Zn homogénéisée à 450°C et trempée à l'azote liquide à partir d'une température située juste au-dessus de la limite de solubilité, ils ont observé par MET que lorsque les températures de vieillissement inférieures à 150°C, tous les états étudiés correspondent à des zones G.P ellipsoïdales, et que la séquence de précipitation dans l'alliage Al-Zn est la suivante:

Chapitre 2 : Le système Al-Zn

Zones G.P, ellipsoïdale et cohérente avec la matrice



Précipitation β semi cohérent hexagonal de Zinc quasi pur



Précipité d'équilibre β coalisée

III Techniques expérimentales

III.1 Elaboration

Les alliages Al-10%Zn, Al-25%Zn, (en masse) sont obtenus par fusion d'aluminium et de zinc de 99,99% de pureté dans un four préalablement chauffé à 850°C. Les alliages en fusion sont maintenus à cette température pendant 30 minutes puis refroidis lentement jusqu'à la température ambiante.

III.2 Préparation des échantillons

Des échantillons cylindriques ont été utilisés pour la dilatation thermique (1cm de longueur et 3mm de diamètres) et pour l'analyse calorimétrique différentielle DSC (2mm de hauteur et 4mm de diamètres avec une masse variant de 40 à 60 mg) et pour les analyses par diffraction des Rayons X, les échantillons avec une dimension (1cm × 1cm).

a- Polissage

Le polissage est réalisé à l'aide d'une polisseuse utilisant un disque abrasif tournant à une vitesse de quelques centaines de tours par minute sous un jet d'eau.

Le dégrossissage est réalisée en utilisant une série de papiers revêtue de carbure silicium (SiC) dont le grain est de plus en plus fin (180, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, 4000). A chaque fois que la granulométrie est changée, on effectue une rotation de 90° pour éliminer les stries. Le finissage est réalisé à l'aide d'un feutre et une pâte diamantée de 1µm de granulométrie pour obtenir une surface miroir sans stries.

III. 3 Traitements thermiques

III.3.1 Traitements d'homogénéisation

Les échantillons sont homogénéisés à 380°C pendant 2 jours dans un four électrique pouvant atteindre une température de 1100°C.

La trempe est assurée dans un bac rempli d'eau situé en dessous du four.

III.3.2 Traitements de revenu

Les traitements de revenu sont effectués dans une étuve pouvant atteindre une température de 150°C.

III. 4 Techniques de caractérisation

III.4.a Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer la variation de flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule vide servant de référence.

Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'état ou transition exothermique ou endothermique de l'échantillon, lorsqu'il est soumis à un cycle de températures.

Les capsules sont soumises à un flux d'azote à 50 ml/min afin d'éviter tout processus de dégradation facilité par la présence d'oxygène. Les balayages sont effectués de 23°C à 450°C à la vitesse de 2, 5, 7°C/min. Les courbes obtenues sont enregistrées lors du chauffage dans le calorimètre.

III.4.b Diffraction des rayons

Dans un réseau cristallin l'arrangement des atomes est périodique. La distance entre les plans atomiques d'une même famille de plans (hkl) est dite distance <<inter réticulaire>>.

Lorsqu'une espèce cristalline est irradiée par des rayons X de longueur d'onde λ inclinés d'un angle θ , le rayonnement diffracté doit vérifier la relation de Bragg:

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

n : Ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d_{hkl} : Distance réticulaire

θ : Angle d'incidence des rayons X.

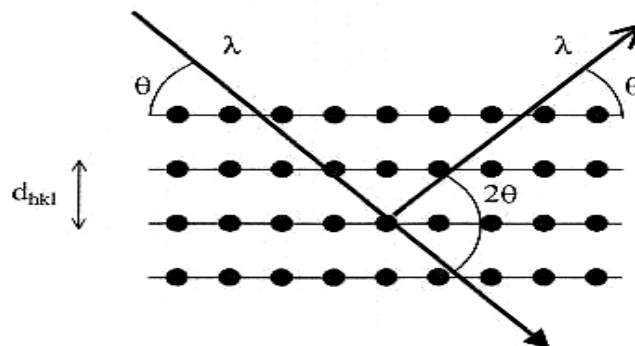


Figure 9 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Chapitre 3 : Techniques expérimentales

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière condensée. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline.

IV-1 Résultats de l'analyse calorimétrique

Pour étudier la cinétique non isothermique de la précipitation d'un alliage Al-25% mass. Zn on a utilisé l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), pour différentes vitesses de chauffage ($V=2,5$ et $7^\circ\text{C}/\text{min}$) est présentée dans la figure (10).

La courbe de DSC montre deux pics endothermiques dans l'intervalle de température (80-350°C). Le premier pic situé à 136°C est attribué à la dissolution de la phase (α'_R) rhomboédrique, et le second pic situé autour de 283°C est attribué à la dissolution de la phase cubique α' .

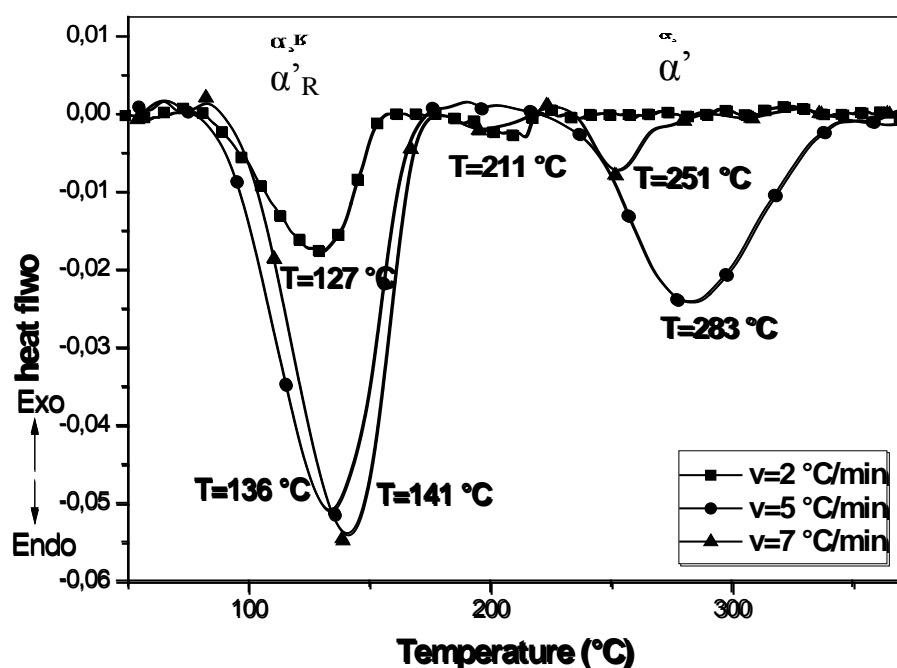


Figure 10 : Les courbes DSC obtenues au cours du chauffage des échantillons Al-25 % mass.

Zn homogénéisés, trempés et chauffés pour différentes vitesses $V= 2, 5, 7^\circ\text{C}/\text{min}$.

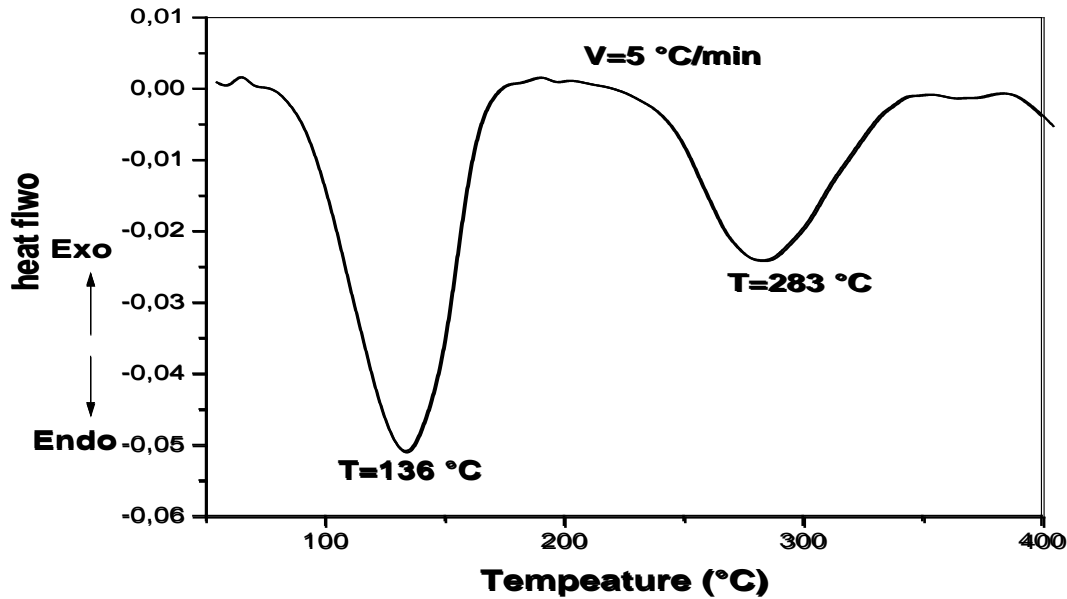


Figure 11 : Le courbe DSC obtenue au cours du chauffage d'un échantillon Al-25 % mass.
Zn homogénéisé, trempé et chauffé pour : $V= 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

IV-2 Détermination de l'énergie d'activation

Pour détermination des paramètres cinétiques et principalement de l'énergie d'activation, à partir de l'évolution de la température du maximum du pic endothermique (T_m) en fonction de la vitesse, Par deux méthodes :

1- Première méthode (non isotherme)

a-Méthode de Kissinger

Cette méthode repose sur l'hypothèse selon laquelle, au cours de la montée en température, la réaction passe par un maximum avant de décroître, grâce à la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{V}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{T_m R} + C$$

b- Méthode d'Ozawa

Pour calculer l'énergie d'activation on a utilisé cette méthode d'Ozawa qui définit par :

$$\ln(v) = -1,0518\frac{E}{T_m R} + C_1$$

c- Méthode de Boswell

Cette Méthode est définie par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{V}{T_m}\right) = -\frac{E}{T_m R} + C_2$$

Chapitre 4 : Résultats et interprétations

Avec : C, et C_2 c'est un constantes.

E : l'énergie d'activation (J/mole).

R : constante des gaz parfaits (8,314J/mole).

L'énergie d'activation E_a est obtenue à partir de la pente du droit Y en fonction de $(1/T)$, la droite a été tracée à l'aide du logiciel Origin par l'option de fit linéaire et l'énergie d'activation déterminées à partir des pentes de ces courbes (Fig. 10), sont très proches comme il est reporté sur le tableau 3.

Méthode	Kissinger	Ozawa	Boswell
Ea (KJ/mol) phase (α'_R)	111	112	121
Ea (KJ/mol) phase (α_c)	29.1	35.67	33.26

Le tableau 3 reporte l'énergie d'activation des pics endothermiques déterminée par trois méthodes différentes de l'alliage Al-25 % mass. Zn; trempé puis chauffé de 25 à 400°C pour différentes vitesses $v = 2, 5$ et $7^\circ\text{C}/\text{min}$.

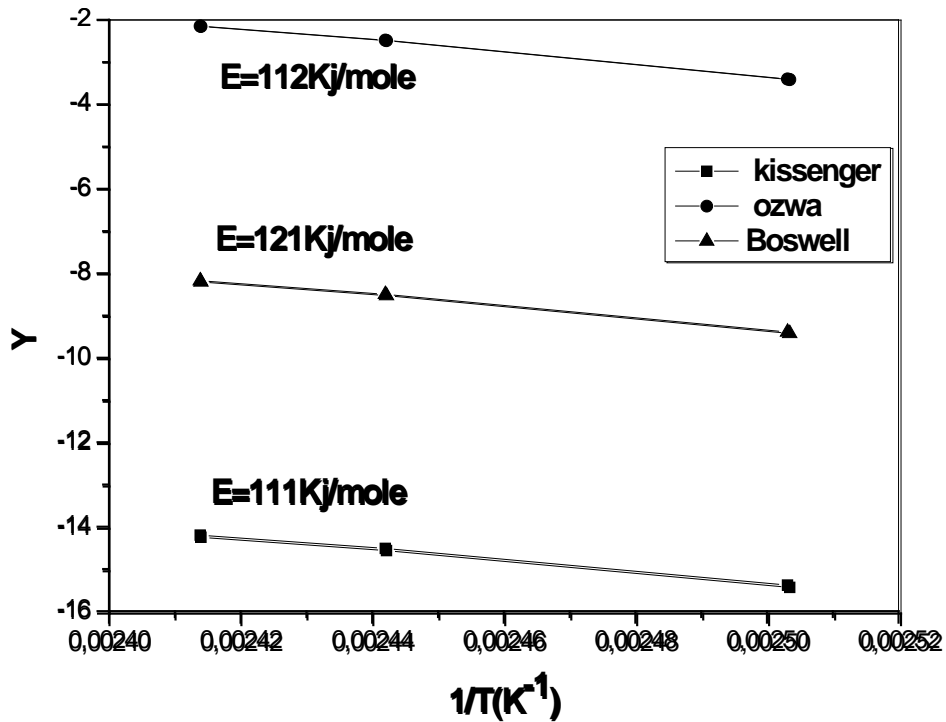


Figure 12 : Courbes 1 de Y ((Ln (V/T²), Ln(V), Ln (V/T)) = f (1/T) de l'alliage Al-25% mass. Zn tracées d'après trois méthodes (dissolution de la phase (α'_R)).

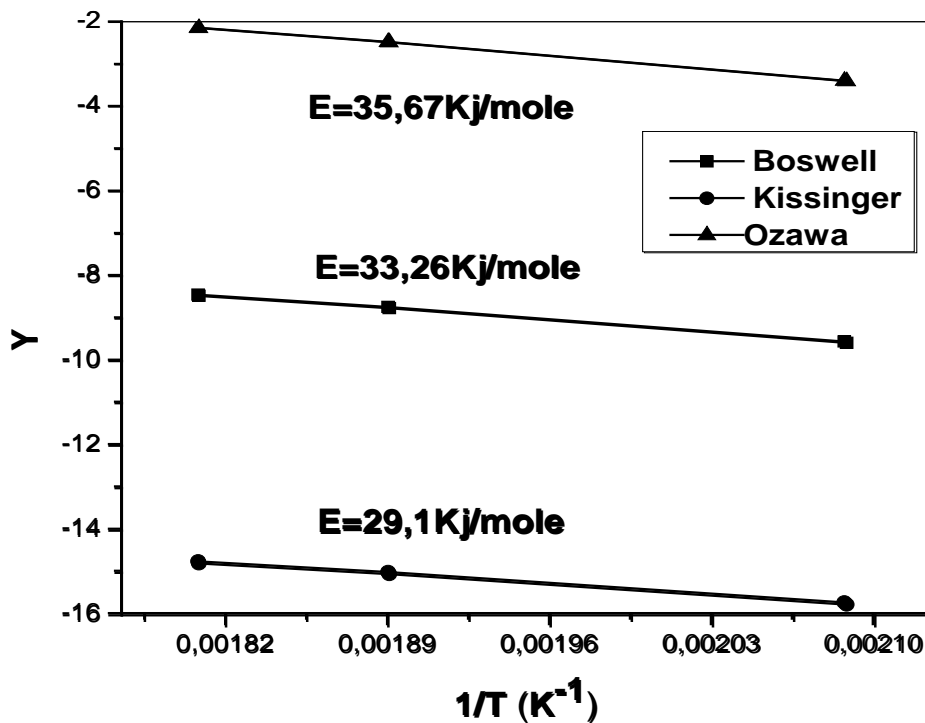


Figure 13 : Courbes 2 de Y ((Ln (V/T²), Ln(V), Ln (V/T)) = f (1/T) de l'alliage Al-32 % mass. Zn Tracées d'après trois méthodes (dissolution de la phase cubique α').

2- Deuxième méthode (isotherme)

Les courbes obtenues à partir de la (figure 14) sont des courbes en forme de S, présentant la fraction transformée en fonction de temps pour différentes vitesses de chauffage.

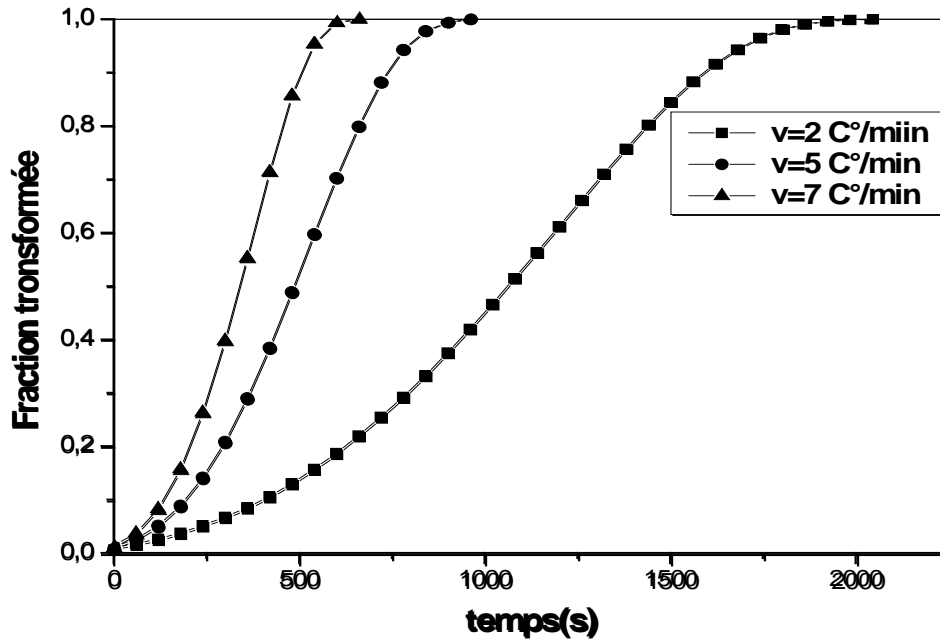


Figure 14 : Courbes de Fraction transformée= f (temps) de l'alliage Al-25 % mass. Zn d'une différente vitesse $V= 2, 5, 7^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

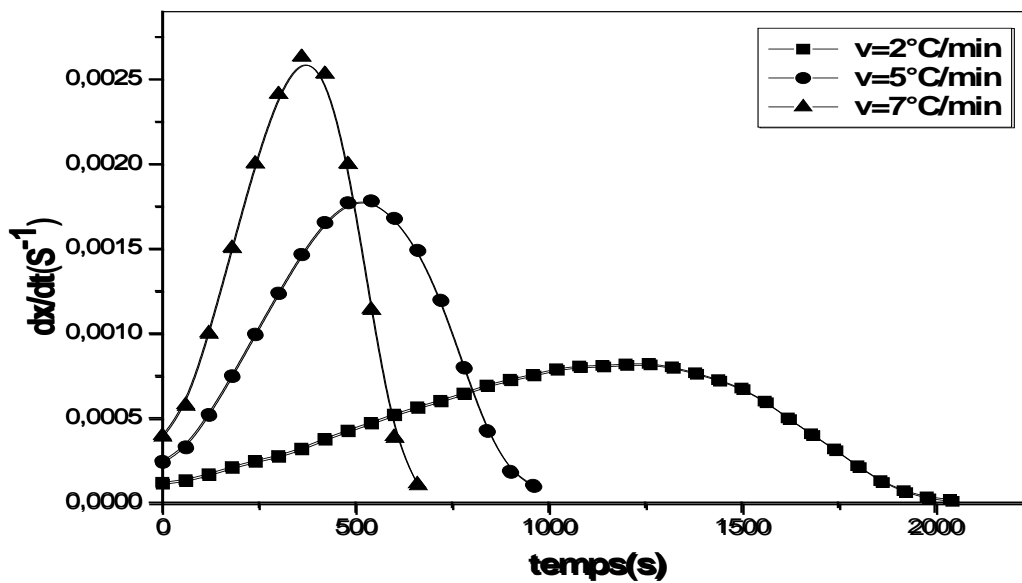


Figure 15 : Courbes de $\frac{dx}{dt}= f$ (temps) de l'alliage Al-25 % mass. Zn pour différente vitesse $V= 2, 5, 7^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Pour déterminer l'énergie d'activation on a utilisé la relation suivante :

$$\ln(dx/dt) = -\frac{E}{RT} + C$$

Les courbes de $\ln(dx/dt)$ en fonction de $1/T$, présentent des droites presque parallèles avec une pente moyenne de $E = 74.55$ KJ/mol pour différentes valeurs de la fraction transformée x varie entre 0.1 et 0.6. En remarque que la valeur de l'énergie d'activation $E_a = 74.55$ KJ/mol est en bon accord avec la valeur selon la méthode de non-isotherme décrit dans la première section ($E_a=73.65$ KJ/mol).

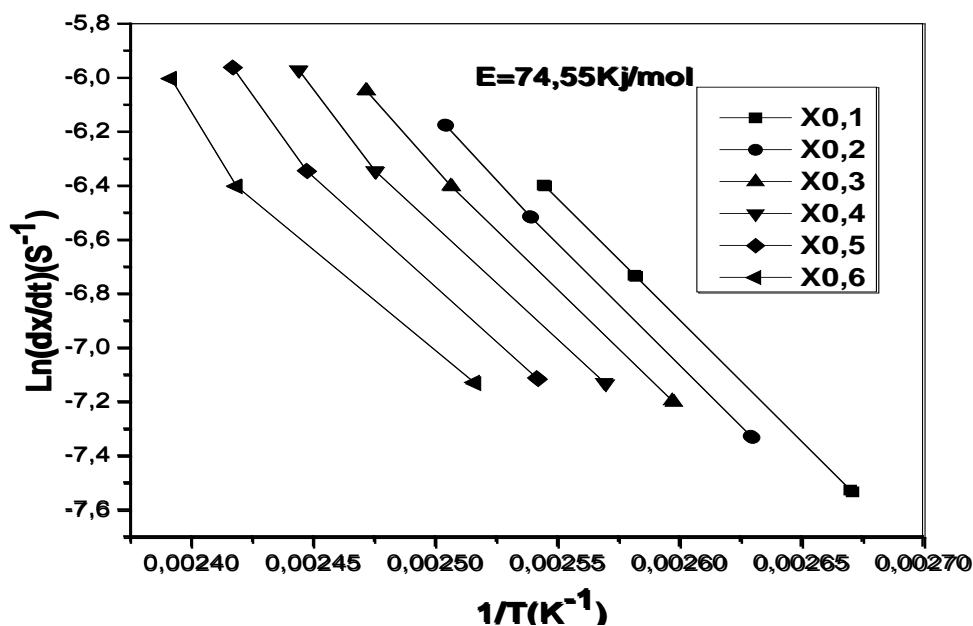


Figure 16 : variation de la fonction linéaire $\ln dx/dt$ en fonction de $1/T$ pour différent vitesse de chauffage pour des valeurs déterminée de x pour le pic 1.

Détermination le coefficient d'Avrami de dissolution de la phase α' par la méthode de matisuta

La fraction transformée x , caractérisant la vitesse de transformation de la réaction à une température T_j , est donnée par la formule $x = \frac{\Delta S_j}{S} = \frac{\Delta H_j}{\Delta H}$, où S , S_j , ΔH et ΔH_j sont la surface totale du pic endothermique, la surface partielle à cette température, L'enthalpie totale de la réaction et l'enthalpie partielle à cette température respectivement.

Les courbes obtenues à partir de la Figure 10, ont une forme S ou sigmoïdales (Fig. 15). Ces figures illustrent la fraction transformée en fonction de la température pour les différentes vitesses de chauffage. On constate que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène à un décalage des pics endothermiques vers les hautes températures.

Pour calculer le coefficient n caractéristique du mécanisme de la transformation qui contrôle la précipitation dans l'alliage Al-25 % mass. Zn; on a utilisé l'équation de Matusita [30-33] développé par Donghui Zhao et al. [34] et qui relie la fraction transformée x à une température constante et la vitesse de chauffage selon l'équation:

$$\ln(-\ln(1-x)) = -n \ln v + 1.025 \left(\frac{nE}{RT} \right) + \text{Const.}$$

Les courbes de $\ln(-\ln(1-x)) = f(\ln v)$ (Fig. 16) aux températures (380, 400 et 420 K) montrent des droites presque parallèles avec une pente ($n = 0.34, 0.44$ et 0.43) respectivement. Ces valeurs peuvent correspondre à un mécanisme de transformation de phase gouverné par la diffusion (Précipitation sur les dislocations (premiers stades)).

Sur le tableau ci-dessous nous avons cité les diverses valeurs de n et le mode de transformation qui convient.

Tableau Récapitulatif de valeurs de n

	Conditions expérimentales	Valeurs de n
<i>Transformations contrôlées par la réaction à l'interface : (transformations polymorphiques, réaction eutectoïdes et précipitation discontinue)</i>	<p>a) Germination générale</p> <p>vitesse de germination croissante</p> <p>vitesse de germination décroissante</p> <p>vitesse de germination nulle</p> <p>croissance à deux dimensions (plaque)</p> <p>croissance à une dimension (fil)</p> <p>b) Germination localisée après saturation</p> <p>aux joints de grains rencontre de 2 grains</p> <p>aux joints de grains rencontre de 3 grains</p> <p>aux joints de grains rencontre de 4 grains</p> <p>c) Contrôle à la fois par la diffusion dans la matrice et l'interface</p>	<p>$n \geq 4$</p> <p>$3 < n < 4$</p> <p>$n = 3$</p> <p>$2 < n < 3$</p> <p>$1 < n < 2$</p> <p>$n = 1$</p> <p>$n = 2$</p> <p>$n = 3$</p> <p>$3/2 < n < 3$</p>

<p>a) Cristaux de forme quelconque (initialement de dimension négligeable) croissance tridimensionnelle vitesse de germination croissante vitesse de germination décroissante vitesse de germination nulle</p>	$n \geq 5/2$
<p>b) Tige de section constante disque d'épaisseur constante</p>	$3/2 < n < 5/2$
<p>c) Précipitation sur les dislocations (premiers stades)</p>	$n = 3/2$
	$n = 1$
	$n = 2$
	$n = 2/3$ effet de taille
	$n = 1/2$ effet de module
	$n = 1$

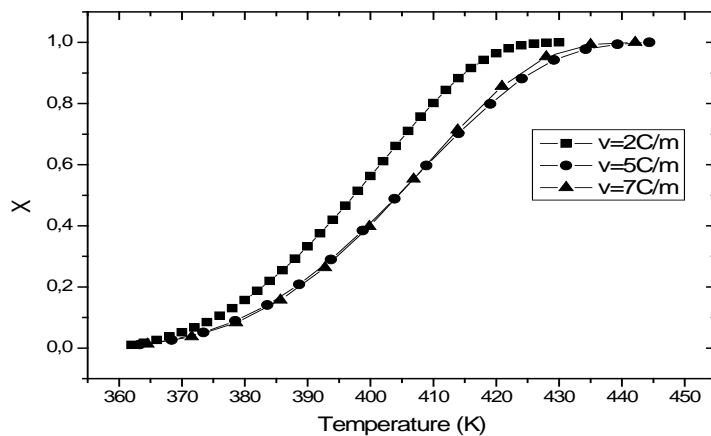


Figure 17 : la fraction transformée en fonction de la température de l'alliage Al-25%Zn pour différentes vitesses de chauffage.

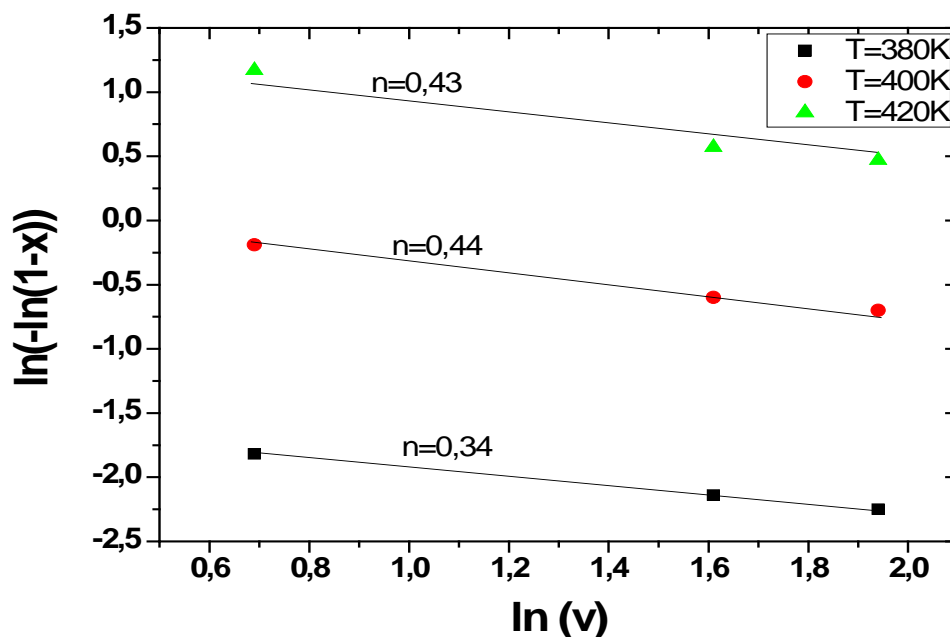


Figure 18 : Courbe de $\ln(-\ln(1-x)) = f(\ln v)$ de l'alliage Al-25 % mass. Zn à différentes températures.

IV-3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est le moyen le plus pour mettre en évidence les phases présentes dans les matériaux, elle est très sensible à toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin, cette rayons subit la loi de Bragg : $2 d \sin\theta = n\lambda$ condition que $\lambda \geq 2d$ qui permet de diffusion de rayons dans les matériaux . Le spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon de l'alliage Al-10% mass. Zn homogénéisé 6 et 50h à 150°C et trempé est présenté dans la figure (20), les pics de diffraction de la solution solide sursaturée, nous ont permis de calculer le paramètre du réseaux.

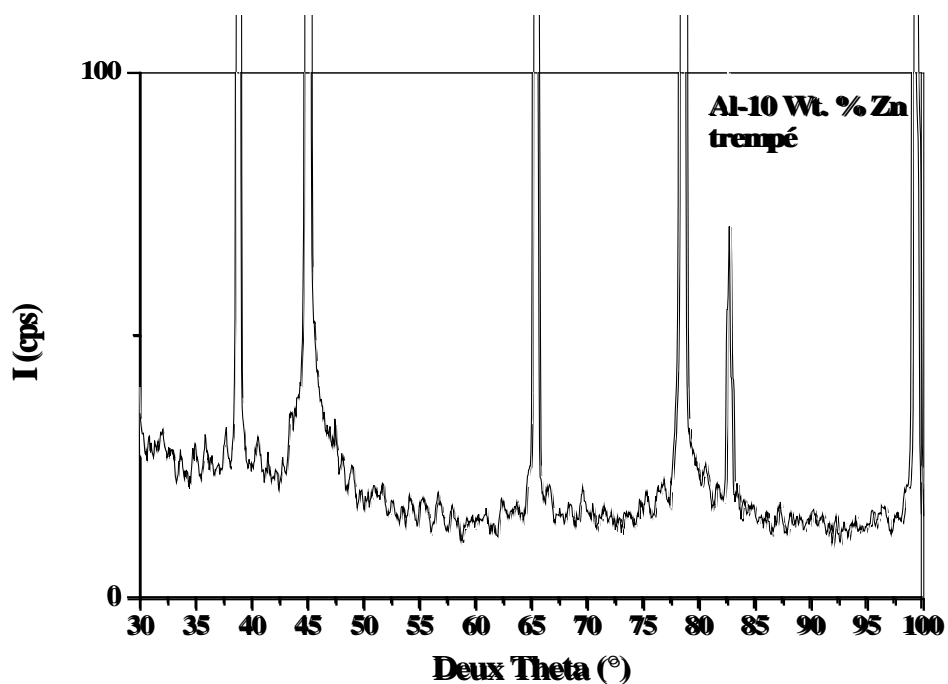


Figure 19: Spectre de intensité (cps) = f (Deux Theta) de l'alliage Al-10% masse. Zn trempé

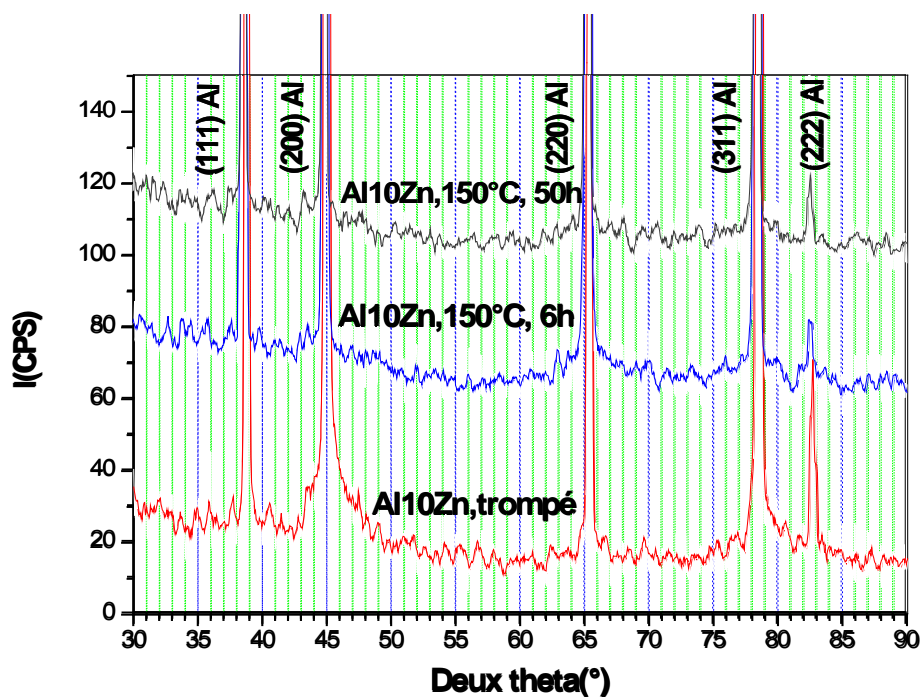


Figure 20 : Spectres d'intensité (cps) = f (Deux Theta) de l'alliage Al-10% masse. Zn (trempé, chauffé à 150°C pour un temps de 6h et 50h).

Calcul de paramètre de la maille (a)

Le paramètre de maille peut être déduit à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation suivante $(h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2} = 4 \sin^2\theta / \lambda^2$, qui relie la distance inter-réticulaire

d_{hkl} avec l'indice de Miller (2, 2, 2) pour un système cubique, et on a choisi θ_{\max} pour les résultats bien déterminés.

Indice de Miller (h, k, l) : h = 2, k = 2, l = 2.

angle de diffraction : $\theta = 41,26^\circ$

$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$

$$a = \sqrt{\frac{(h^2 + k^2 + l^2)\lambda^2}{4\sin^2\theta}}, \quad a = 4,044 \text{ \AA}$$

On a observé que le paramètre théorique $a = 4,049 \text{ \AA}$ est supérieur au paramètre expérimental, parce que le Zinc dissous dans l'aluminium et forme une solution solide de Zn dans Al.

Conclusion

Conclusion

Le but de ce travail consiste en l'étude, l'évolution, la compréhension et la cinétique de la précipitation discontinue dans les alliages Al-25% mass. Zn, afin d'apporter plus d'informations et d'éclaircissements sur la réaction de précipitation discontinue. La réalisation de ce travail a nécessité l'utilisation des moyens d'analyse suivants: l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), et la diffraction des rayons X.

La synthèse des résultats obtenus dans l'étude de ces alliages nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- L'analyse calorimétrique différentielle a confirmé le type de transformation.
- Différentes méthodes ont été appliquées pour déterminer les paramètres cinétiques (l'énergie d'activation et l'exposant n).
- L'étude cinétique de la précipitation discontinue dans l'alliage Al-25 % mass. Zn par divers méthodes nous a permis de calculer l'énergie d'activation dans les conditions isothermes et nonisothermes.
- Le changement des paramètres cristallins confirme la dissolution d'une seconde phase précipitée α .
- La réaction de précipitation est très rapide et la phase précipitée α apparaît juste après une trempe rapide.

REFERENCES

- [1] Matériaux métalliques Michel Colombié et coll 2e édition.
- [2] Mr ABD ELKEBIR Djamel, Contribution à la détermination expérimentale des contributions au durcissement de l'alliage Al-Zn (2012)
- [3] Bruno BARLAS, Etude du comportement et de l'endommagement en fatigue d'alliages d'aluminium de fonderie (2004)
- [4] FAR DALEL, Etude du durcissement structural de l'alliage Al-4,6 %Cu-1 %Mg-0,7 %Si (% mass). (2012)
- [5] L. F. Mondolfo, Aluminum Alloys, Structures and Properties, Butterworth, London, vol. 12, p. 14-18, (1976).
- [6] M. E. Redjaimia, 3eme année génie mécanique CL, Université Mohamed Khider Biskra, (2007/2008).
- [7] Fares serradj, etude calorimetrique et microstructurale des alliages Al-Mg-Si (2005)
- [8] R.Quatremer, J.P.Trotignon, M.Dejans, H.Lehu Construction Mécanique Tome 1 (2001)
- [9] Abi Amina, changement de phase et précipitation dans l'alliage Mg-7%mass. Al (2012)
- [10] Y.Adda,J.M.Dupouy,J.Philibert, Y.Quéré. Diffusion Transformation, Tome 4(1990).
- [11] D. Turnbull, H. N. Treafis, Trans. Aime , 33,212,(1958)
- [12] S. Colombo, P. Battaini,G.Airoidi,Journal of Alloys and Compounds, 437,107-112(2007)
- [13] D.Bradai,M. Kadi-Hanifi,P. Zieba, W.M. Kuschke et W. Gust, Japan Institute of materials Science,34, P 5332-5333. (1999).
- [14] H. Tsubakino, R.Nozato et H. Hgiwara, Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol.22.No.3, p.158.(1981)
- [15] T.Ozawa, Journal of thermal Analysis, Vol.2,p, 301-324.(1970)
- [16] J.C.Williams, B .S Hickman. and D.H Leslie, Metall. Trans. V.2, (1971), p. 477
- [17] S. Ankem, S.R Seagle and R.R Boyer, Beta Titanium Alloys in the 80's, AIMS,Warrendale, PA, (1984), p.107
- [18] B. Champin, Traitement, 163, (1982),p.75
- [19] D.Eylon, Beta titanium alloys, Ed.Paris, de la revue de Métallurgie, (1994), p.75
- [20] M. Bouabdallah, « Microstructure et propriétés aux interfaces métalliques », ENP, Alger (2000)

REFERENCES

- [21] S.BENSAADA, Mécanismes de Germination, de Croissance et de Coalescence dans les alliages binaires
- [22] D.B.Williams and J.W.Edington, *Acta.Met.*, 24, p.323, (1976).
- [23] W.Gust, B.Predel, et V.Roll, *Acta.Met*, 28, p.1395, (1980).
- [24] R.A.Fournelle, J.B.Clark, *Met.Trans.*, A3, p.1489, (1991).
- [25] K.N.Tu and D.Turnbull, *Acta. Met*, 15, p.369, (1967).
- [26] K.N.Tu and D.Turnbull, *Acta. Met*, 15, p.1317, (1967).
- [27] R.A.Fournelle, *Acta. Met.*, 27, p.1135, (1979).
- [28] R.A.Fournelle, J.B.Clark, *Met.Trans.*, A3, p.1489, (1991).
- [29] M.Elner and J.Less-Common *Met.* 48, p.21, (1976).
- [30] K.J.Best and T.Gödecke, *Z.Metallkde.* 60, p.659, (1969).
- [31] R.A.Fournelle, J.B.Clark, *Met.Trans.*, A3, p.2754, (1972).
- [32] A.Bögel, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1985).
- [33] M.Frebel and J.Schenk, *Z.Metllkde*, 70, p.230, (1979).
- [34] AZIZI ASSIA, Etude de l'évolution microstructurale des alliages ou seforment les zones de Guinier-Preston Université de Constantine, Algérie, (2007).
- [35] F. Serradj, Mémoire de magister, Université de Constantine, (2005).
- [36] J.W. CAHN – *Act. Met.* 10, 179 (1962)
- [37] J.W. CAHN – *Act. Met.* 10, 907 (1962)
- [38] J.W. CAHN – *J. Chem. Phys.* 42, 1, 93 (1965)
- [39] J.W. CAHN – *Act. Met.* 14, 1685 (1966)
- [40] J. Drápala, A. Kroupa, B. Smetana, R. Burkovič, S. Lasek, *J. Musiol.* 19. – 21. 5. (2008), Hradec nad Moravicí.
- [41] T.R. ANANTHARAMAN et K.G. SATYANARAYAMA – *Scripta Met.* 7, 189 (1973)
- [42] M. MURAKAMI, O. KAWANO, Y. MURAKAMI – *J. Inst. Metals* 99, 160 (1971)
- [43] J. LASEK – *J. Inst. Metals* 95, 320 (1967)
- [44] V. SYNECK et M. SIMERSKÁ – Annual Pittsburg Diffraction Conference Pittsburg USA October 4.6 (1964)
- [45] W. MERZ et V. GERLOD – *Z. Metallk* 57, H 8 (1966)
- [46] N. SIMERSKÁ et V.SYNECĚK – *Act. Met.* 15, 223 (1967)
- [47] U.K. Malhotra, K.B. Rundmann, *Met. Trans*, Vol. 3, pp. 1521, (1972).

REFERENCES

- [48] N.A.Chatanova, M. I. Zacharova, *Phy.Met.Metallorgr*, Vol. 26, pp. 123, (1968).
- [49] F. Abd El-Salam, M.M. Mostafa, L.A. Wahab, M.T. Mostafa, Sh.M.El-Aziz, *Mater.Sci. Eng. A*, (2007)

ملخص

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة التحولات الطورية, و حركية الترسيب الغير المستمر لسبيكة من سبائك الألمنيوم ذات' التصليد البنيوي و هي : Al-10, 25 % mass. Zn. لهذا الغرض استعملنا طرق تجريبية بسيطة ومختلفة لكن دقيقة و ملائمة لهذا النوع من الدراسات لتتبع مختلف التطورات البنيوية منها التحليل الحراري التفاضلي و انعراج الأشعة السينية. ثم قمنا بحساب طاقة التنشيط للأطوار المترسبة ومعامل التنشيط افرمي n لعدم ثبوت درجة الحرارة باستعمال عدة طرق *Kissinger-Akahira-Sunose* و *Boswell*. *Ozawa-Flynn-Wall (OFW)* '(KAS).

الكلمات المفتاحية: التحليل الحراري التفاضلي' حركية الترسيب' طاقة التنشيط' السبيكة Al-Zn 'انعراج الأشعة السينية.

Résumé

Le but de ce travail est l'étude de transformations de phases et la cinétique du précipitation dans l'alliage Al-10, 25% mass. Zn. Pour cela, on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux scientifiques, pour suivre les diverses évolutions structurales ; on citera en particulier l'analyse calorimétrique différentielle et la diffraction des rayons X. pour calculer l'énergie d'activation de formation des précipités en utilisant différentes méthodes isoconversionnelles comme celles de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flaynn-Wall (OFW) et de Boswell.

Mots clés : énergie d'activation, alliages Al-Zn, cinétique de précipitation, DSC, DRX.

Abstract

The objective of this work is to study the change of phase transformation in the Al-10, 25 wt. % Zn, alloys using several simple but rigorous, experimental technics, adapted to this type of scientific research. To follow the structural evolution, we mainly use differential scanning calorimetry and the X rays diffraction. The obtained results of the differential scanning calorimetry analyses show a shift to the higher temperatures of the effects observed, which have allowed calculating the effective energy activation of formation of the precipitates, using isoconversionnal methods of Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flaynn-Wall (OFW) and the Boswell.

Keywords: energy activation, Al-Zn alloys, precipitation kinetics, DSC, DRX.
