

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT PHYSIQUE  
N° : PH/MAT/17/2021



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: Ilyes ABAHRI

Intitulé

**Précipitation et Durcissement Structural des  
Alliages Al-Mg-Si**

Soutenu le / /2021 devant le jury composé de:

Pr. Hocine BELHOUCHE	Université de M'SILA	Président
Dr. Tahar ABID	Université de M'SILA	Rapporteur
Dr. Abdelhakim BOURSAS	Université de M'SILA	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

## **Remerciements**

Tous d'abord nous tenons à remercier ALLAH le tout puissant et miséricordieux de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

J'exprime mes profondes gratitude et respectueuses reconnaissances à Monsieur le Dr. Tahar ABID pour son encadrement, conseils et sacrifices afin de donner le meilleur et pour son suivi durant la période de préparation de mon mémoire de fin d'étude.

Je remercie vivement le Pr. Hocine BELHOUCHE professeur à l'université de M'sila pour avoir accepté de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Que le Dr. Abdelhakim BOURSAS maître de conférences à l'université de M'sila, trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir accepté d'être l'examineur de ce mémoire.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs qui par leurs conseils et leurs efforts durant toutes les années passées nous y sommes, vraiment un grand remerciement pour leurs qualités d'enseignement qui nous a été dispensé.

## **Dédicace**

Je dédie ce modeste travail à mes plus chers êtres au monde :

A mes chères parents : ma mère et mon père pour leur amour, leur tendresse,

Et pour leur soutien durant toutes les étapes de ma vie. J'espère qu'un jour, je pourrai leur rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, que Dieu leur prête tout le bonheur.

A tous mes chers frères. Pour leurs encouragements et pour leur soutien moral et physique.

A tous ce qui m'ont enseigné au long de mon cursus universitaire. Pour tout leur amour, leur soutien, leur encouragement, leur assistance et leur présence dans ma vie.

A tous mes chers ami (e)s

Merci de votre présence, soutien et de m'avoir encouragée à aller plus loin.

A tous les autres que je n'ai pas cités mais à qui je pense aussi. A toute ma famille

## Table des matières

Liste des figures.....	<i>i</i>
Liste des tableaux.....	<i>ii</i>
Introduction générale.....	1

### Chapitre I : L'aluminium et ses alliages

I.1 L'aluminium.....	4
I.2 Propriétés physiques et chimiques de l'aluminium.....	5
I.3 Principales utilisations de l'aluminium.....	7
I.4 Alliages d'aluminium.....	9
I.4.1 Désignation numérique des principales séries des alliages d'aluminium...9	
I.4.2 Influence des impuretés.....	11
I.5 Alliages d'aluminium Al-Mg-Si (Cu), Serie 6000.....	12
I.6 Utilisation des alliages Al-Mg-Si (Cu) dans l'industrie d'automobiles.....	14
I.7 Principaux traitements thermiques des alliages d'aluminium.....	15
I.7.1 Traitement d'homogénéisation.....	15
I.7.2 Traitement d'adoucissement.....	16

### Chapitre II: Précipitation et durcissement des alliages Al-Mg-Si(Cu)

#### A – Précipitation dans les alliages Al-Mg-Si(Cu)

II.1 Précipitation et dissolution à l'état solide.....	17
II.2 Mécanismes de précipitation. ....	17
II.2.1 Germination et Croissance.....	17
II.2.2 Coalescence des précipités.....	18
II.3.1 Séquence de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si.....	18
II.3.1.1 Les amas de solutés et /ou zones Guinier -Preston G P.....	19
II.3.1.2 la Phase durcissante $\beta''$ .....	20
II.3.1.3 Phase $\beta'$ .....	21
II.3.1.4Phase d'équilibre $\beta$ -Mg <sub>2</sub> Si. ....	21
II.3.2 de la phase Q'.....	21

II.3.3	la phase d'équilibre Q-Al <sub>5</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> .....	22
II.4	Cinétique de précipitation.....	22
II.4.1	Détermination de l'énergie d'activation.....	23
II.4.2	Methode de Kissinger.....	23
<b>B - Durcissement structural des alliages Al-Mg-Si(Cu)</b>		
II.5	Traitements de vieillissement.....	25
II.5.1	Vieillissement artificiel.....	25
II.5.2	Vieillissement naturel.....	26
II.6	Courbes de durcissement et séquence de précipitation.....	27
II.7	Mécanismes de durcissement .....	28
<b>Chapitre III Matériaux et Techniques expérimentales</b>		
III.1	Matériau étudié.....	29
III.2	Traitements thermiques appliqués .....	29
III.3	Techniques expérimentales utilisées.....	30
III.3.1	Calorimétrie différentielle a balayage (DSC).....	30
III.3.2	Dilatometre différentielle.....	32
<b>Chapitre IV Résultats et discussions</b>		
IV.1	Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	33
IV.1.1	Etablissement de la séquence de précipitation.....	33
IV.1.2	Cinétique des réactions de précipitation.....	35
IV.1.2.1	Détermination de l'énergie d'activation.....	35
IV.1.2.2	Methode De Kissinger-Akahira- Sunose (KAS).....	35
IV.2	Etude dilatometrique .....	41
<b>Conclusion et Perspectives.....</b>		<b>46</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>		<b>48</b>

## Listes des figures

**Figure I.1:** Alliages Al–Mg–Si–(Cu) groupés par occupation du domaine de phases sur une pseudo projection des tétraèdres des quatre domaines de phase, pp (14)

**Figure II.1:** Diagramme typique de température de traitement en fonction du temps pour un traitement de durcissement structural, pp (25)

**Figure II.2:** Courbe de durcissement par vieillissement de l’alliage 6061 homogénéisé à 530 °C, trempé à l’eau et vieilli 8 heures à 175°C , pp (26)

**Figure II.3 :** Vieillissement naturel et vieillissement Retardé, 16 heures à 160°C , pp (27)

**Figure II.4:** Courbes de vieillissement typiques , pp (28)

**Figure III.1:** Thermogramme enregistré lors d’une analyse DSC, pp (31)

**Figure IV.1:** Courbe DSC obtenue par une vitesse de chauffage de 10°C/min , état homogénéisé et puis trempé à l’eau, pp(34)

**Figure IV.2:** Courbes DSC obtenues à différentes vitesses de chauffage

(a) 10 °C/min (b) 20 °C/min et c) 30 °C/min. pp (38)

**Figure IV.3:** Superposition des différents courbes DSC obtenues à différentes vitesses de chauffage, 10, 20 et 30 C°/min. pp (38)

**Figure IV.4:** Energies d’activation des phases intermédiaires ((β’, β’'))

( a ) Energie de formation ( b ) Energie de dissolution. pp (40)

**Figure IV.5:** Energie d’activation de formation de la phase d’équilibre (β- Mg<sub>2</sub>Si). pp (41)

**Figure I V. 6:** Etat traité 1h à 530°C et trempé à l’eau pp (44)

(a) Variation de  $\frac{\Delta L}{L_0}$  en fonction de la température direction  $\perp$  à la direction de

laminage, dans le plan de laminage

(b) Courbe dérivée du segment de chauffage.

**Figure IV. 7:** Echantillon traité 1h à 530°C et trempé à l’eau pp (45)

(a) Variation de  $\frac{\Delta L}{L_0}$  en fonction de la température direction // à la direction de laminage

(b) Courbe dérivée du segment de chauffage.

**Figure IV.8:** Etat homogénéisé - courbes dérivées dans les deux directions pp (46)

direction // à la direction de laminage et direction  $\perp$  au sens de laminage, dans le plan de laminage.

## Liste des tableaux

**Tableau I.1:** Propriétés mécaniques de l'aluminium pur à température ambiante ,pp (5)

**Tableau I.2:** Comparaison entre les propriétés aluminium-Fer, pp (7)

**Tableau I.3:** Désignation des séries principales des alliages d'aluminium, pp (10)

**Tableau I.4:** Composition moyenne de la série 6xxx, pp (13)

**Tableau III.1:** Composition chimique en (% massique), pp (29)

**Tableau IV.1:** Domaines de température du premier pic, pp (42)

**Tableau IV.2:** Domaines de température du second pic, pp (42)

**Tableau IV.3:** Domaines de température du troisième pic, pp (43)

# **Introduction**

Comparativement aux aciers, l'aluminium et ses alliages sont généralement reconnus tant pour leur faible densité que pour leurs propriétés mécaniques. En général, les alliages d'aluminium sont incontournables pour de multiples applications aussi bien dans le domaine de l'aéronautique que dans celui de l'industrie automobile. Les alliages Al-Mg-Si(Cu) sont largement utilisés comme des alliages structuraux de moyenne résistance qui allient les avantages suivants : une bonne formabilité , une bonne soudabilité et une résistance remarquable à la corrosion ( passivation à la corrosion sous tension ). Récemment, un regain d'intérêt pour les alliages Al-Mg-Si-(Cu) de la série 6000 a été motivé par leur utilisation dans l'industrie d'automobiles pour la réalisation des ouvrants automobiles (capots, portières,...) du fait de leur bon compromis densité - propriétés mécaniques .

Les alliages de la série 6000 (Al-Mg-Si) font partie des alliages à durcissement structural. Leur durcissement est obtenu par une suite de traitements thermiques : remise en solution solide, trempe puis revenu.

Dans les alliages d'aluminium de la série 6000, les principaux éléments d'alliage sont le magnésium et le silicium qui se combinent pour former le composé stoechiométrique  $Mg_2Si$ , durcissant dans l'état métastable.

Ces alliages sont utilisés à l'état trempé mûri ou trempé revenu, ce qui leur confère de bonnes propriétés mécaniques. Les principaux constituants d'alliage, notamment dans les 6000, se répartissent en deux types de phases :

- Une matrice en solution solide d'Al de structure CFC contenant essentiellement de l'aluminium.
- Des précipités durcissants dont la morphologie et la distribution spatiale dépendent du traitement thermique subi par l'alliage.

Dans ce travail, nous avons étudié l'alliage Al-Mg-Si(Cu) de composition : 0.22% Si, 0.20 %Mg et 0,10% Cu (en % poids)

Le but principal de notre travail est de mener une synthèse de récents travaux et investigations scientifiques sur la précipitation et le durcissement des alliages AlMgSi suivie d'une étude expérimentale basée sur l'analyse calorimétrique différentielle et l'analyse dilatométrique afin

de suivre les réactions de précipitation et de dissolution dans cet alliage, tout en attachant tant d'intérêt aux méthodes utilisées dans la détermination de cinétique de réactions que pour une description générale de la cinétique des réactions de transformation.

En effet, l'étude de la cinétique des réactions est relié au concept d'énergie d'activation  $E_a$  et d'ordre de réaction ( $n$ ) qui sont couramment utilisées dans l'étude de la cinétique de précipitation parce qu'elles sont plus ou moins en accord avec des mesures expérimentales. L'objectif consiste ici à exploiter les cinétiques globales obtenues précédemment afin de pouvoir relier leurs paramètres descriptifs ( $n$ ,  $E$ ) aux mécanismes des transformations impliqués.

Egalement, un grand intérêt a été accordé à l'étude de l'influence du vieillissement artificiel sur le durcissement de notre alliage. Une telle étude est justifiée par le rôle déterminant de ces paramètres quant à l'évolution des propriétés mécaniques de tel alliage.

Le présent mémoire est articulé autour de quatre chapitres :

Dans le chapitre I, quelques aspects généraux ayant trait à l'aluminium et à ses alliages sont rappelés. Dans un premier temps, les différentes séries d'alliages classés selon la nature des microstructures engendrées par les traitements thermiques et dans un second temps, les alliages Al-Mg-Si(Cu) ainsi leurs différentes phases en présence sont exposées et recensées, en fin quelques applications des tôles en alliages d'aluminium dans l'industrie d'automobile sont évoquées.

Le chapitre II porte sur la précipitation et le durcissement structural des alliages d'aluminium en effet, dans ce chapitre, en premier lieu, nous décrivons les séquences de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si(Cu). Les différents précipités et phases intermédiaires métastables sont ainsi présentés. Également, la cinétique de précipitation et la méthode utilisée pour la détermination de l'énergie d'activation est illustrée.

Egalement, Le durcissement structural par précipitation des alliages Al-Mg-Si et l'influence des traitements de vieillissement naturel et artificiel sur les la le comportement de ces alliages sont bien élucidés.

Dans le chapitre III, les différentes techniques expérimentales telles que l'analyse calorimétrique différentielle DSC et l'analyse dilatométrique sont introduites d'un point de vue théorique et expérimental.

Le chapitre IV, traite les résultats obtenus et discussions. Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives à étudier dans le futur.

# **Chapitre I**

## **L'Aluminium et ses Alliages**

L'aluminium est un matériau qui a connu beaucoup d'évolutions ces dernières années. En effet, l'essor et le développement de la recherche a fait apparaître de nouveaux alliages d'aluminium adaptés à de très nombreuses applications spéciales. C'est la raison pour laquelle ce métal léger trouve son application dans des domaines où il semblait encore inadapté, il y a quelques années.

L'aluminium et ses alliages sont présents sous les formes les plus variées, pratiquement sur tous les marchés ou domaines d'application.

## **I.1 L'Aluminium**

Sa production industrielle n'a commencé qu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Il est classé comme le métal le plus utilisé après le fer et les aciers [1].

L'aluminium est un élément du troisième groupe de classification de Mendeleïev, dont le nombre atomique est 13, la masse atomique 26.28 et la température de fusion 660°C. Il se cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc), avec un paramètre de maille 0.404 nm. Sa masse volumique est 2.7 kg/dm<sup>3</sup>, son coefficient de dilatation thermique linéaire est de l'ordre de  $23.10^{-6}$ , son module de Young est de 6600 bars (660MPa).

L'aluminium pur possède des propriétés mécaniques très réduites et insuffisantes pour son utilisation dans un bon nombre d'applications structurales, il est léger, ductile et résiste à la corrosion. Il présente aussi une très bonne conductivité thermique et électrique [2, 3].

La seule source de ce métal c'est les bauxites qui sont des roches riches en aluminium (45 à 60%), La bauxite est le minerai le plus utilisé pour obtenir de l'alumine, matière intermédiaire nécessaire à la fabrication de l'aluminium

L'aluminium industriel contient généralement 0.5% d'impuretés (principalement Fe et Si), mais il peut être obtenu presque pur par raffinage électrolytique (Al > 99.99%).

Ces impuretés ont différents effets sur les propriétés électriques et mécaniques.

Les propriétés d'aluminium peuvent être améliorées en ajoutant des éléments d'additions tels que le Mg, Si, Mn et Cu.

A la température ambiante, l'aluminium forme très vite une couche d'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$  (alumine), fine et adhérente, qui protège le métal. Par contre, ce film d'alumine n'a qu'une résistance chimique limitée.

Elle résiste cependant bien dans les solutions d'acide chlorhydrique, sulfurique et nitrique. Par contre, les bases attaquent violemment le métal.

Cette protection peut être améliorée par anodisation : il s'agit d'un traitement qui permet d'obtenir une couche épaisse d' $Al_2O_3$  mais poreuse, et qui est ensuite colmatée par un traitement à l'eau chaude. Cette anodisation a également un but décoratif, car une coloration est possible par des colorants spéciaux avant le colmatage [4].

Module d'élasticité E en (MPa)	Charge de rupture (MPa)	Limite d'élasticité 0.2% (MPa)	A <sub>R</sub> (%)
68000	80 à 100	30 à 40	25 à 30

**Tableau. I.1:** Propriétés mécaniques de l'aluminium pur à température ambiante.

## **I.2 Propriétés physiques et chimiques de l'aluminium**

Les alliages d'aluminium ont pris, au cours des 60 dernières années, une place importante dans beaucoup de domaines et occupent la deuxième place parmi les métaux utilisés, après les matériaux en acier et en Ti.

C'est dans le domaine de transport que se situe leur principale application, suivis de ceux du bâtiment et de la construction des machines.

Depuis de nombreuses années également, l'aluminium est un matériau attrayant pour l'industrie de l'emballage.

L'essor économique et technique de l'aluminium est dû à une combinaison intéressante de propriétés, dont :

- La faible densité.
- La conductibilité thermique et électrique élevées.
- La grande ductilité même à basses températures.
- La stabilité chimique.
- La conformité avec les prescriptions d'hygiène.

On distingue entre l'aluminium de grande pureté, l'aluminium pur et les alliages d'aluminium à base de manganèse, de silicium, de cuivre ou de zinc, dont la principale fonction est d'augmenter la résistance mécanique.

L'augmentation de la résistance mécanique ne s'obtient pas seulement par solidification de cristaux mixtes, mais également par écrouissage ou par durcissement structural .

On note la densité nettement plus faible, le point de fusion très bas, mais également la chaleur de fusion élevée et le point de fusion très élevée de l'oxyde d'aluminium. L'aluminium ne présente pas de couleur incandescente au point de fusion.

Ces caractéristiques conjuguées avec un coefficient de dilatation élevé et une bonne conductibilité thermique font que le soudage de matériaux en aluminium est plus compliqué que celui du fer (tableau I.2).

A température ambiante, les cristaux d'aluminium sont à mailles cubiques à faces centrées et ne sont pas sujet à transformation, si bien que l'aluminium ne peut pas développer de structure de trempe comme la martensite. Une fragilisation à froid ne se produit pas sur l'aluminium.

Propriétés	Unité	Aluminium	Fer
Masse atomique	g/mol	29.98	55.84
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	2.70	7.87
Module d'élasticité	N/mm <sup>3</sup>	71 10 <sup>3</sup>	210 10 <sup>3</sup>
Coefficient de dilatation	1/°K	24 10 <sup>-6</sup>	12 10 <sup>-6</sup>

Chaleur de fusion	KJ/Kg	296	270
Limite élastique	N/mm <sup>2</sup>	Env.10	Env.100
Résistance à la traction	N/mm <sup>2</sup>	Env.50	Env.200
Oxydes		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO ; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Point de fusion des oxydes	°C	2046	1400, 1455,1600
Point de fusion du métal	°C	658	1536

**Tableau I.2 :** comparaison entre les propriétés aluminium-Fer.

### **1.3 Principales utilisations de l'aluminium**

- **Transports**

L'aluminium est léger, il peut être obtenu avec des caractéristiques mécaniques élevées ce qui est déterminant pour les matériaux utilisés dans les transports. De ce fait, les avions actuels sont constitués à 80 % d'aluminium. L'aluminium est aussi utilisé dans les transports terrestres rapides comme les trains à grande vitesse (TGV), les bateaux à grandes vitesses (NGV) et, depuis les cinq dernières années, dans la carrosserie automobile (des véhicules plus légers consomment moins de carburant et polluent moins l'atmosphère). En fait, dans ce créneau, ce nouveau développement est une renaissance

- **Bâtiment**

Dans le secteur du bâtiment, on peut citer les cadres de portes et de fenêtres, les barodages de façades ou encore les toitures qui se font de plus en plus avec de l'aluminium. L'aluminium a une bonne formabilité, ce qui donne la possibilité de produire économiquement des profilés de formes complexes pour les cadres de portes et de fenêtres. De plus, sa légèreté et sa bonne

résistance à la corrosion (pour la garantie décennale) et son aspect décoratif (anodisé ou peint) le rendent attractif pour l'industrie du bâtiment.

- **Emballage**

Beaucoup d'emballages sont produits en aluminium, on peut en citer les boîtes de conserve, les boîtes de boisson ou encore les feuilles minces pour l'emballage alimentaire. L'aluminium n'est pas toxique. Il est facile à mettre en forme. Il a une bonne résistance à la corrosion et peut être recyclé économiquement. Pour ces raisons, l'aluminium est très utilisé pour les boîtes boissons (100 % aux États-Unis, 50 % en Europe) et beaucoup de produits sont enveloppés dans des feuilles minces d'aluminium avec ou sans papier (aluminium ménager, beurre, cigarettes, chocolat etc. Les petites boîtes de conserves et les boîtes de boissons sont en aluminium car ce matériau a été le premier à permettre la fabrication de couvercles à ouverture facile (sans outil). Cela résulte de deux avantages de l'aluminium par rapport aux autres matériaux :

- possibilité de faire une incision par un coup de presse qui diminue localement l'épaisseur du métal (permettant l'ouverture du couvercle par déchirement).
- possibilité de filer un rivet intégré dans le couvercle donnant la possibilité de fixer un anneau d'ouverture sur le couvercle sans le perforer donc sans risque de fuite et de contamination extérieure. Ces deux opérations ont pu être réalisées de façon fiable, rapide et économique dès le milieu des années 1960.

- **Équipements électriques**

L'aluminium est un bon conducteur de l'électricité. Il est léger et présente de bonnes caractéristiques mécaniques. Tous les câbles électriques de transport et de distribution extérieurs sont en aluminium, ainsi que la plupart des équipements utilisés dans les postes de transformation.

## I.4 Alliages d'aluminium

Les alliages industriels sont obtenus par introduction d'éléments d'addition rentrant en solution solide et formant des précipités qui entraînent des compositions d'alliages de plus en plus complexes [5]. Cependant on peut considérer que ces alliages comportent une addition principale déterminante pour les propriétés de résistance mécanique (résistance à la traction, etc.) et des additions secondaires en teneurs plus faibles qui ont une action spécifique. Les alliages industriels peuvent être mis en forme selon deux techniques, le corroyage et la fonderie, d'où deux grandes catégories doivent être distinguées : alliages corroyés (wrought en anglais) et alliages de fonderie .

### I.4. 1 Désignation numérique des principales séries des alliages d'aluminium

Elle est définie par norme NFA 02-104 (novembre 1970) .Elle s'applique à l'aluminium et aux alliages corroyés uniquement. Son emploi est obligatoire en France depuis Janvier 1976. Le principe de cette désignation repose sur l'emploi de quatre chiffres. Cette norme présente de grandes analogies avec la norme américaine. A.S.T.M. Le premier chiffre de 1 à 8 indique la famille d'alliages [6]. Il détermine l'élément principal de l'alliage sauf le cas de la série 1xxx (Tableau I.3). La signification de cette désignation est :

- Le premier chiffre indique l'élément d'alliage principal.
- Le deuxième chiffre indique une variante de l'alliage initial. Souvent il s'agit d'une fourchette plus petite dans un ou plusieurs éléments de l'alliage.
- Les troisième et quatrième sont des numéros d'ordre et serve à identifier l'alliage.
- La seule exception est la série 1000 ces deux chiffres indiquant le pourcentage d'aluminium.

Série	Désignation	Elément d'alliage principal	Phase principale
Série 1000	1XXX	99% d'aluminium au mini.	
Série 2000	2XXX	<u>Cuivre</u> (Cu)	Al <sub>2</sub> Cu - Al <sub>2</sub> CuMg

Série 3000	3XXX	<u>Manganèse</u> (Mn)	$Al_6Mn$
Série 4000	4XXX	<u>Silicium</u> (Si)	-
Série 5000	5XXX	<u>Magnésium</u> (Mg)	$Al_3Mg_2$
Série 6000	6XXX	<u>Magnésium</u> (Mg) et <u>Silicium</u> (Si)	$Mg_2Si$
Série 7000	7XXX	<u>Zinc</u> (Zn)	$MgZn_2$
Série 8000	8XXX	Autres éléments	-
Série 9000	/	Non utilisé	-

**Tableau I.3:** Désignation des séries principales des alliages d'aluminium .

Egalement, Les alliages d'aluminium destinés à être corroyés peuvent être classés en deux familles en fonction du type de transformation ou de traitement qui permettra d'obtenir les caractéristiques mécaniques et de résistance à la corrosion [5] :

- Les alliages à durcissement structural qui seront traités thermiquement, (Séries : 2000, 4000, 6000 et 7000)
- Les alliages écrouis qui obtiendront leurs caractéristiques mécaniques par écrouissage, donc par déformation à froid. (Séries : 1000 ,3000 et 5000).

### **I.4.2 Influence des impuretés**

Les impuretés contenues dans ces alliages sont importantes car elles modifient, volontairement ou non, les diverses propriétés du matériau. On trouve principalement comme impuretés :

le fer : c'est une impureté naturelle du silicium et de l'aluminium. Il fragilise la pièce produite par formation de composés intermétalliques durs et fragiles qui peuvent faciliter l'amorçage d'une fissure par décohésion lors d'une sollicitation mécanique. De plus, il gêne l'alimentation en métal liquide des pièces dans le moule par formation de plaquettes d'éléments intermétalliques et diminue l'étanchéité de la culasse. Pour avoir de bonnes propriétés mécaniques, sa teneur est limitée à moins de 0.14% dans les alliages de première fusion dits à haute pureté. le chrome et le manganèse ont sensiblement les mêmes effets.

- le plomb : au delà de 0.05% il neutralise la modification au strontium et diminue les propriétés mécaniques de l'alliage.

-l'étain : abaisse les caractéristiques mécaniques, augmente la porosité améliore très peu la coulabilité.

-le phosphore : est un poison pour les alliages hypo-eutectiques car il constitue un site

de germination du silicium, par contre, ce sera un élément affinant pour les alliages hyper-eutectiques. En effet dans ces alliages, ce sont les plaquettes de Si qui germent en premier et il n'y a donc pas de dendrites d'aluminium.

-Les éléments que l'on ajoute volontairement pour leurs propriétés bénéfiques sont indiqués ci-dessous.

-le titane : c'est une impureté de l'aluminium, mais il permet d'affiner la dendrite de solution solide riche en aluminium : c'est un affinant. L'opération d'affinage consiste à ajouter dans l'alliage liquide des germes de cristallisation comme  $TiB_2$  en grand nombre afin d'augmenter le nombre de grains de l'alliage pour diminuer la taille de dendrite et augmenter les caractéristiques

mécaniques ainsi que la durée de vie en fatigue. Au delà de 0.4% il se forme  $TiAl_3$  qui diminue l'usinabilité mais améliore encore l'affinage. Ainsi, les auteurs [7] rapportent que l'alliage Al-Ti (le titane étant souvent titré à 5%) gagne en efficacité d'affinage si il est laminé et/ou traité thermiquement car le nombre de particules servant de site de germination se trouve décuplé.

-le silicium : confère à l'alliage d'excellentes propriétés de fonderie, telles qu'une augmentation de la coulabilité, une diminution de la criquabilité et de l'aptitude à la retassure (il se dilate à la solidification). On note aussi une augmentation de la résistance à l'usure (le silicium est très dur), de l'étanchéité des pièces, mais une diminution de l'allongement à rupture.

-le cuivre: augmente les propriétés mécaniques par durcissement structural, principalement la dureté (donc l'usinabilité) et la tenue à chaud sans perte au niveau de la coulabilité mais diminue la résistance à la corrosion et augmente l'aptitude à la crique.

-le magnésium: augmente la résistance à la corrosion, aux dommages, l'allongement à rupture et engendre un nouveau système durcissant après traitement thermique ( $Mg_2Si$ ) mais diminue les propriétés de fonderie et d'usinabilité (les copeaux ont tendance à coller aux outils, ce qui augmente leur usure).

-le zinc: très peu utilisé à cause de ses médiocres capacités en fonderie et ses faibles propriétés mécaniques, il se trouve sous forme de ternaire Al-Zn-Mg , ce qui donne un alliage à durcissement structural avec des précipités  $MgZn_2$ , atténue le gazage de l'alliage, améliore la coulabilité (faiblement), diminue l'allongement, augmente la tendance à la micro retassure et l'agressivité chimique de l'alliage fondu.

## **I.5 Alliages d'aluminium Al-Mg-Si (Cu), Série 6000**

Les alliages de la série 6000 ont comme principaux éléments d'addition le magnésium et le silicium, ils peuvent aussi contenir du cuivre, du manganèse et d'autres éléments en plus petite quantité. En effet, l'addition de manganèse (ou de chrome) dans la plupart des alliages de la série 6000 permet d'augmenter leur limite élastique et de contrôler la taille de grain. Le cuivre possède le même effet sur ces alliages mais lorsqu'il est présent à plus de 0.5% il peut réduire la résistance à la corrosion

La composition moyenne d'un alliage (en %) est donnée dans le tableau I.5.

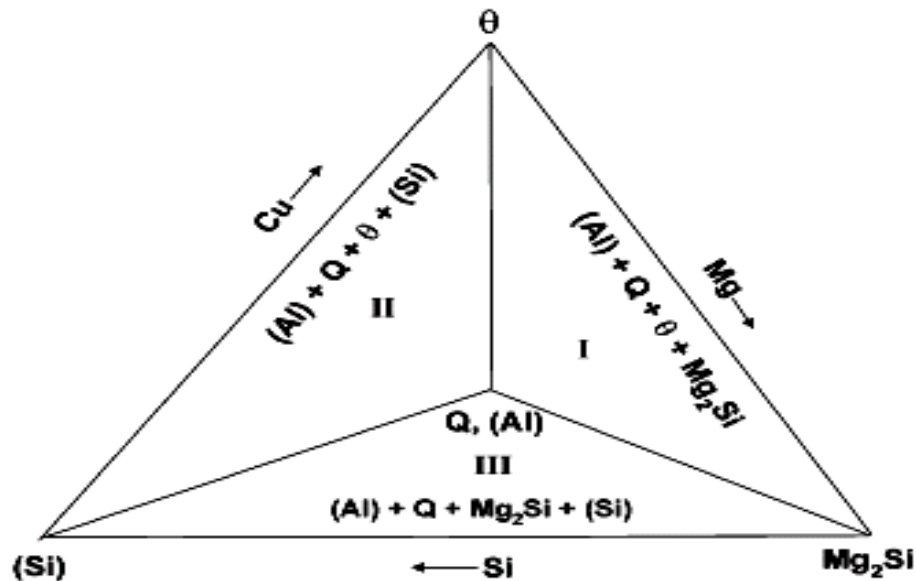
Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Ti	Cr
0.5-1.4	0.6-1.5	max. 0.10	max.0.30	max.0.10	max.0.10	max.0.10

**Tableau I.4:** composition moyenne de la série 6xxx.

La série 6000 fait partie des alliages d'aluminium à durcissement structural. Ces alliages subissent des traitements thermiques permettant une précipitation durcissante, fine et homogène qui augmente les propriétés mécaniques de l'alliage. Bien que celle-ci ait été considérablement étudiée, la séquence de précipitation dans la série 6xxx, très complexe, est toujours soumise à discussions. Elle dépend notamment du rapport des concentrations en magnésium et silicium ainsi que de la présence ou non de cuivre.

On peut les classer en deux groupes [11, 12].

- Un groupe dont les compositions sont plus riches en magnésium et silicium tel que les alliages 6061 et 6082, qui sont utilisés pour des applications de structure (charpente, pylône...).
- Une deuxième catégorie renferme une faible teneur en silicium qui par conséquent aura des caractéristiques mécaniques plus faibles tel que le cas du 6060 qui permettra de grandes vitesses de filage [10-11]. Il faut également noter l'existence du 6101 anciennement appelé Almélec. Cet alliage a été énormément utilisé pour ces aptitudes de conducteur électrique. Il a notamment été utilisé pour la fabrication de lignes moyenne et haute tension en France.



**Figure I.1 :** Alliages Al–Mg–Si–(Cu) groupés par occupation du domaine de phases sur une pseudo projection des tétraèdres des quatre domaines de phase, [9].

## I.6. Utilisation des alliages Al-Mg-Si (Cu) dans l'industrie d'automobiles

De nos jours, un regain d'intérêt pour les alliages Al-Mg-Si-(Cu) de la série 6000 a été motivé par leur utilisation dans l'industrie d'automobiles, du fait de leur bon compromis densité - propriétés mécaniques [5,9]. Actuellement, les alliages 6016 et 6111(développé par Alcan en 1980) livrés en état T4 [13,14,16] sont respectivement employés dans la fabrication de la majorité des panneaux internes et externes des véhicules en Europe et pour skin panel en Amérique du nord. Ces alliages allient une excellente formabilité avec une bonne résistance en service dû aux effets de la précipitation rapide de la phase durcissante pendant le traitement de la cuisson de peinture.

Ces alliages ont des propriétés distinctives en partie, dû à l'addition du cuivre responsable de la formation des phases Q et Q', [8,9,15]. Cette phase Q est stable seulement en composé quaternaire avec une stoechiométrie différemment rapportée.

Il a été rapporté, que tous Les alliages de la série 6000 sont principalement durcis par la phase β'' pendant le vieillissement artificiel à la température 180 °C [17]. Egalement, dans l'utilisation

pour tôles d'automobiles, le durcissement par vieillissement est exécuté pendant le cycle de cuisson de la peinture [18] (environ 30 min à 175 °C). Ainsi les alliages sont employés dans l'état sous vieilli. Un constat peut être fait pour les alliages contenant une quantité excédentaire de Si par rapport à la composition quasi binaire Al-Mg<sub>2</sub>Si. Ceux-ci ont atteint des niveaux satisfaisants de dureté pendant cette période limitée de vieillissement.

## **I.7. Principaux traitements thermiques des alliages d'aluminium**

Les traitements thermiques appliqués aux alliages d'aluminium peuvent être classés en quatre types principaux :

- les traitements dits d'homogénéisation généralement pratiqués sur les produits coulés avant leur transformation ou également sur les produits déjà corroyés.
- les traitements d'adoucissement par recuit ou restauration, généralement appliqués en cours ou en fin de transformation.
- les traitements de durcissement structural comprenant :

• une mise en solution • une trempe • une maturation ou /et un revenu produisant le durcissement

La possibilité ou non d'effectuer ce dernier type de traitement permet d'ailleurs de classer les alliages d'aluminium en deux grandes catégories, à savoir :

— les alliages susceptibles de durcissement structural qui, après trempe, voient leur dureté et leur résistance mécanique augmenter par maturation ou /et revenu :

ce sont essentiellement les alliages des familles 6000 [Al-Si-Mg], 2000 [Al-Cu] et 7000 [Al-Zn].

— les alliages non susceptibles de durcissement structural pour lesquels les modifications précédemment énoncées ne sont pas notables : ce sont l'aluminium non allié, les alliages des familles 3000 (Al-Mn) et 5000 (Al-Mg).

- Traitement de vieillissement

### **I.7.1 Traitement d'homogénéisation**

Le traitement d'homogénéisation consiste à chauffer le matériau à une température relativement élevée, généralement de 450°C à 500°C pour l'aluminium et 450°C à 590°C pour les alliages

d'aluminium [19], et à le maintenir pour une certaine période de temps (généralement quelques heures). Ce traitement a pour but de dissoudre les phases présentes au sein de l'alliage, de sorte à réaliser une homogénéisation de celui-ci sous une seule et même phase.

**I.7.2 Traitement d'adoucissement :**

Le traitement d'adoucissement a pour but d'adoucir un alliage durci par écrouissage ou par trempe structurale. On note parmi ces traitements thermiques le traitement de restauration et le traitement de recristallisation utilisés dans le cas de matériaux écrouis, et le traitement de recuit de précipitation dans le cas de matériaux trempés. Ce dernier traitement consiste en un chauffage assez prolongé à température élevée afin d'obtenir un adoucissement de l'alliage produit par l'évolution des précipités provenant des constituants de l'alliage.

**Chapitre II**

**Précipitation et Durcissement**

**Structural des Alliages**

**Al-Mg-Si(Cu)**

## **A – Précipitation dans les alliages Al-Mg-Si(Cu)**

La découverte du phénomène durcissement par vieillissement remonte à l'an 1906, lorsque Alfred Wilm remarqua qu'un alliage Al-Cu-Mg refroidi rapidement se durcit en se vieillissant à la température ambiante, d'où l'appellation durcissement par vieillissement [20].

Les premières études de la précipitation dans le système ternaire Al-Mg-Si datent du milieu du siècle dernier avec les caractérisations par diffraction de rayons X des alliages d'aluminium industriels. Durant les années suivantes, plusieurs auteurs [21,22] ont travaillé sur ces alliages à l'aide de la diffraction X et ont pu montrer l'évolution de ces zones Guinier-Preston (GP) en matière de taille (diamètre et longueur) et l'effet de différentes températures de revenu.

Lutts [22] suggère par ailleurs que les zones GP sont probablement constituées d'un nombre significatif de lacunes. Finalement, un changement de structure a été démontré entre les zones GP en forme d'aiguilles maintenant dénommées  $\beta''$  et la phase  $\beta'$ , qui en général correspond à un maximum de dureté [23].

### **II.1 Précipitation et dissolution à l'état solide**

Selon Chalmers [24], la précipitation est définie comme la formation d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée après traitements thermiques, inversement à la dissolution, étant la disparition d'une phase rendue instable par une variation de température en se développant sans germination.

La précipitation peut être décrite par la succession de trois étapes : germination, croissance et coalescence.

### **II.2 Mécanismes de précipitation**

#### **II.2.1 Germination et Croissance**

##### **a) Germination**

La germination c'est une étape préliminaire de la précipitation, en effet, selon la théorie de Gibbs [25] généralisée aux transformations de phases à l'état solide par Trumbull et Fischer [26], cette étape suppose la formation à partir de la matrice de germes stables de l'ordre du nanomètre,

riches en soluté de composition très différente de celle de la solution solide et dotés d'une interface définie avec la matrice.

Ces germes peuvent résulter de fluctuations statistiques de la composition chimique dans la solution solide avec une cinétique de formation très rapide en présence de lacunes en sursaturation (précipitation homogène), ou se former préférentiellement sur les défauts du réseau ou les interfaces préexistantes entre les différents grains ou les particules.

### **b) Croissance**

La croissance est une étape résultante de la germination, en effet, les germes de précipités, ainsi formés sont caractérisés par leur rayon critique qui est d'autant plus petit que la température de l'alliage s'écarte de la température d'équilibre. Lorsque la barrière de germination devient élevée, la germination s'arrête et les précipités existants vont croître [26]. La croissance initiale des précipités se fait par drainage selon un processus régit par le transfert du soluté à l'interface entre la matrice et le précipité, soit par la diffusion des atomes de soluté dans la matrice, soit par un mode mixte. La croissance des précipités est contrôlée par la diffusion en volume (le processus le plus lent), dans ce cas le rayon des précipités croît en temps  $t^{1/3}$  [27]. En définitive, on obtient, après croissance des précipités de transition (métastables) et/ou stables possédant une très large distribution de tailles (diamètre, longueur ou épaisseur).

## **II.2.2 Coalescence des précipités**

La coalescence des précipités se manifeste lorsqu'un système contenant une phase dispersée est maintenu à une température relativement élevée, le nombre de particules de la phase dispersée décroît tandis que la taille moyenne des particules augmente. Pendant cette coalescence, les grosses particules croissent aux dépens des plus petites [28]. La force motrice de ce changement est la tendance du système à réduire son énergie libre globale en diminuant la surface totale des interfaces. Le processus nécessite la diffusion des atomes de soluté des régions voisines des petites particules vers les régions entourant les grosses, ce qui implique que la concentration de ce soluté dans la solution en équilibre avec un précipité est plus grande pour une petite particule de précipité que pour une grosse particule. La coalescence est généralement accompagnée d'une diminution de la résistance mécanique de l'alliage [30].

### **II.3.1 Séquence de précipitation dans les alliages Al–Mg–Si**

Des études récentes portant sur la cinétique de précipitation des alliages Al-Mg-Si en modes isothermes [30] et anisothermes [31,32] décrivent les séquences de décomposition

prises en jeu lors du chauffage et l'influence de la vitesse de chauffage sur la cinétique de transformation.

La séquence de précipitation dans ces alliages est rendue plus complexe par la présence de phases métastables et d'au moins deux éléments d'additions distincts (Mg et Si).

La séquence de précipitation usuellement acceptée par plusieurs auteurs [33,34, 35, 36] pour les alliages Al-Mg-Si est la suivante :

Solution solide sursaturée  $\rightarrow$  Amas de solutés et/ou zones GP  $\rightarrow$   $\beta''$  en aiguilles  $\rightarrow$   $\beta'$  en bâtonnets  $\rightarrow$   $\beta$  ( $Mg_2Si$ ) en plaquettes

Ainsi, on peut distinguer d'autres séquences proposées, selon la composition d'alliage considéré :

Pour le cas des alliages à excès de Si, contenant 0,07% Cu (%masse), la séquence de précipitation proposée est la suivante [ 35, 36] :

Solution solide sursaturée  $\rightarrow$  Zones GP  $\rightarrow$   $\beta''$  aciculaire  $\rightarrow$   $\beta'$  bâtonnets  $\rightarrow$  Q' lamellaire  $\rightarrow$   $\beta$  + Si

Pour le cas des alliages à excès de Si, contenant 0,19% Cu (%masse) , la séquence de précipitation proposée est la suivante [35 ] :

Solution solide sursaturée  $\rightarrow$  clusters /Zones GP  $\rightarrow$   $\beta''$  aciculaire  $\rightarrow$   $\beta'$  bâtonnets  $\rightarrow$  Q' lamellaire  $\rightarrow$  Q + Si

### **II.3.1.1 Les amas de solutés et /ou zones G P**

Les amas de soluté autrement appelés clusters et les zones GP (Guinier–Preston) peuvent être présentés comme des groupement d'atomes Mg-Si. Les chercheurs [37,40-45].ont montré que les amas d'atomes ou groupement d'atomes sont toujours situés aux nœuds du réseau de la matrice  $\alpha$ -aluminium et sont constitués de petites portions de plans cristallographiques du réseau d'aluminium enrichis en atomes de soluté. Ces amas d'atomes sont plus ou moins sphériques contiennent en majorité des atomes d'aluminium en plus des atomes de Mg et/ou Si et orientées selon les directions  $[100]Al$ , sont d'abord désordonnées puis organisées en alternance de couches d'atomes de silicium entourés de deux couches d'atomes de magnésium. Cayron [49,50] rapporte que lorsque on parle d'amas homo-atomiques, il s'agira d'amas enrichis en un seul type de soluté en plus des atomes de solvants, et non pas d'objets contenant 100% du soluté en question . Edwards et al. [45] ont détecté à la fois des amas de Mg, des amas de Si et des hétéro

amas contenant du Mg et du Si après l'apparition d'un large pic dans des diagrammes de (DSC). Les auteurs [47,48], affirment que leurs profils de concentration ne laissent apparaître que des homo-amas de Mg dans l'état brut de trempe. Ils suggèrent qu'une maturation à température ambiante et/ou un pré revenu à température inférieure à 100°C verraient la formation d'amas de Si, puis de Co-amas Mg-Si. Les deux équipes sont cependant d'accord pour affirmer que les Co-amas formés pendant le pré revenu servent très probablement de sites de germination préférentielle très finement répartis pour la phase  $\beta''$ . Vau mousse et al.[46] affirment qu'un alliage brut trempé contient déjà des amas de solutés, mais ne précisent pas s'il s'agit d'homo- ou d'hétéro amas. .

### **II.3.1.2 Phase intermédiaire $\beta''$**

La phase intermédiaire  $\beta''$  est une phase métastable cohérente avec la matrice  $\alpha$ -aluminium Elle conserve une morphologie similaire à celle des amas de soluté (zones GP) [51], en se formant ainsi en aiguilles au dépens de précurseurs qui sont des amas contenant autant de Mg que de Si, s'étendant le long des directions  $\langle 100 \rangle_{Al}$ . Des travaux menés par les auteurs [54], ont montré que la phase cohérente  $\beta''$  est responsable de la microstructure correspondante au pic de dureté dans les alliages Al-Mg-Si-(Cu) à faible teneur en cuivre. Andersen et al. [47] ont suffisamment travaillé sur l'extraction du motif complet des précipités et ils ont publié une étude résolvant entièrement la structure de  $\beta''$ , une cellule élémentaire contenant deux fois le motif  $Mg_5Si_6$  pour une structure C2/m, à base C centrée, et de paramètres de maille  $a = 1,516\text{nm}$ — $b = 0,405\text{nm}$  —  $c=0,674\text{nm}$ —  $\beta=105,3^\circ$ . Selon Andersen et al. [47], le rapport Mg /Si des précipités est donc égale à 5/6. Cependant , Matsuda et al. [43] ont trouvé ce rapport égale à 0,17, ces derniers semblent et dépendre fortement de la composition nominale de l'alliage. Il est de l'ordre de 1,7 pour des alliages Al-Mg<sub>2</sub>Si autour de 1 dans des alliages en excès de Si.. En effet, la microstructure correspondante au pic de dureté montre des précipités dont leurs taille sont de l'ordre de 2 nm [51, 47] Les structures proposées pour la phase  $\beta''$  sont:

- Monoclinique (P2/m)  $a = 0,770\text{ nm}$ ,  $b = 0,670$ ,  $c = 0,203\text{ nm}$ ,  $\gamma=75^\circ$  [55].
- Monoclinique bc,  $a=1.534\text{ nm}$ ,  $b=0.405\text{nm}$ ,  $c=0.689\text{ n m}$ ,  $\beta= 106^\circ$  [56].
- Monoclinique  $a = 0.30\text{ nm}$ ,  $b = 0.40\text{ nm}$ ,  $c = 0.33\text{ nm}$ ,  $\beta=71^\circ$  [74].

### II.3.1.3 Phase $\beta'$

Cette phase intermédiaire, ayant un rapport Mg /Si plus faible que celui de la phase d'équilibre. Les rapports Si/Mg trouvés dans la littérature sont pratiquement identiques à ceux mesurés de la phase  $\beta'$  (varie entre 1 et 1,7 dépendant de la composition de l'alliage). Cette phase précipite sous forme de bâtonnets mesurant entre 5 et 15 nm de diamètre. La structure de cette dernière a été bien déterminée par diffraction électronique [56]. Il s'agit d'une maille hexagonale de paramètres :  $a = 0,705$  nm,  $c = 0,405$  nm, rapport Si/Mg: 1.73 [56].

Egalement des travaux récents [57, 50] utilisant le MET à haute résolution ont montré que cette phase pouvait coexister avec  $\beta''$  dans un même précipité.

### II.3.1.4 Phase d'équilibre $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si

La formation de cette phase se fait après dissolution de la phase intermédiaire  $\beta'$  et ne correspond pas à la transformation de cette dernière. Ceci peut être argumenté par le fait que ces deux phases ont des structures cristallographiques entièrement différentes [58]. Elle précipite sous forme de plaquettes d'épaisseurs proche d'une dizaine de nm et de quelques centaines de nm de côté. Sa structure est cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille  $a = 0,639$  nm [70]. Cette phase est incohérente avec la matrice  $\alpha$ -aluminium, mais conserve toutefois les relations d'orientations :  $(001) \beta \parallel (001) \text{ Al}$  et  $[110] \beta \parallel [100] \text{ Al}$ , [37].

### II.3.2 Phase Q'

L'addition de Cu améliore les propriétés mécaniques des alliages 6000 par raffinement de leur état de précipités. Plusieurs auteurs [60] ont montré que Cu induit la formation de précipités lamellaires Q et de son précurseur Q'. La phase métastable dans les alliages Al-Mg-SiCu est le précurseur de la phase stable Q-Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>. Actuellement, les précipités sous forme de bâtonnets rencontrés dans les alliages 6xxx contenant Cu sont similaire à ceux observés dans les alliages 2xxx contenant uniquement Si. La structure de Q' est la même que celle de la phase Q. Cette dernière a une structure Hexagonale de paramètres  $a=1.03$  nm et  $c=4.04$  nm.

### II.3.3 La phase d'équilibre Q-Al<sub>5</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>

La phase Q est la phase stable dans le cas des alliages Al-Mg-Si-(Cu). Elle est connue comme Q , W, λ ou h [51, 61]. Sa structure a été déterminée par rayons X. Elle est hexagonale (groupe p6 - ) avec les paramètres du réseau cristallin a=1.03932 nm et c=0.40173 nm

### II.4 Cinétique de précipitation

L'étude de la cinétique de précipitation continue dans des conditions non isothermes est basée sur l'équation de (JMA) Johnsen-Mehl-Avrami [52].

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

Avec :

y : fraction transformée,

t : temps de maintien isotherme (en secondes),

k : constante de vitesse dépendant essentiellement de la température,

n : coefficient de JMA.

Dans le cas des transformations pour lesquelles un seul mécanisme gouverne la transformation, les paramètres n et k peuvent être significatifs pour les mécanismes de croissance ou de germination et croissance. La cinétique de réaction (précipitation et dissolution des phases) est toujours reliée aux concepts des énergies d'activation et de l'ordre de réaction. En effet il existe un grand nombre de méthodes de calcul d'énergie d'activation, telles que la méthode de Kissinger [59], la méthode d'Ozawa et la méthode de Boswell servant à évaluer les énergies d'activation efficaces pour la précipitation et la dissolution dans des conditions anisothermes. En mesurant un paramètre physique approprié pendant une transformation de phase, il est possible de tracer l'évolution de cette transformation de phase en fonction du programme température temps auquel le matériau est soumis. Le degré de transformation f ( $0 \leq f \leq 1$ ) peut être calculé à partir de telles données. L'historique du matériau du point de vue thermique détermine le degré de transformation.

**II.4.1 Détermination de l'énergie d'activation**

En premier lieu, l'analyse d'une réaction thermiquement activée est couramment abordée pour la détermination de l'énergie d'activation  $E_a$ . Une fois  $E_a$  est déterminée, la combinaison de la valeur  $E$  et une courbe simple de transformation fournit essentiellement la solution pour la détermination du triplet cinétique ( $E_a, k_0, f(\alpha)$ ) et détermine ainsi la cinétique de la réaction. De là, il sera clair que la détermination de l'énergie d'activation est l'étape cruciale dans l'analyse. Egalement, la détermination de l'énergie d'activation mène à un meilleur arrangement des mécanismes de la réaction thermiquement activée. Pour des expériences avec des vitesses de chauffage linéaire, les énergies d'activation des réactions peuvent être dérivées d'un ensemble d'expériences exécutées à différentes vitesses de chauffage.

**II.4.2 Methode de Kissinger**

La méthode de Kissinger[53].donne l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic exothermique  $T_p$ , en fonction de la vitesse de chauffage

(V en °/min ). 
$$Y = \ln \left( \frac{V}{T_p^2} \right) = - \frac{E_a}{RT_p} + C_1 \dots\dots\dots (2)$$

D'où l'indice (p) indique la position du pic considéré, R constante des gaz parfaits (8.314 J/mole. K),  $E_a$  est l'énergie d'activation et  $C_1$ , est une constante.

La représentation de Y en fonction  $\frac{1}{T_p}$ , en échelle semi-logarithmique, nécessite la connaissance de la température de pic en question ( $T_p$ ) correspondant à chaque vitesse de chauffage, pour laquelle la transformation (précipitation ou dissolution) est maximale, dont le coefficient  $\frac{E_a}{R}$  représente la pente de la droite ainsi obtenue

## **II-B Durcissement structural des alliages Al-Mg-Si(Cu)**

Le durcissement structural des alliages Al-Mg-Si-Cu permettant d'augmenter les propriétés mécaniques du matériau est obtenu par un traitement se divisant en trois étapes:

### **a) Mise en solution solide**

Le traitement de mise en solution solide peut être considéré comme un traitement d'homogénéisation et d'adoucissement. Ce traitement est effectué à température assez élevée, et permet de dissoudre les phases qui ont précipité dans l'alliage. Ceci contribue aussi à la diminution de la dureté du matériau [62].

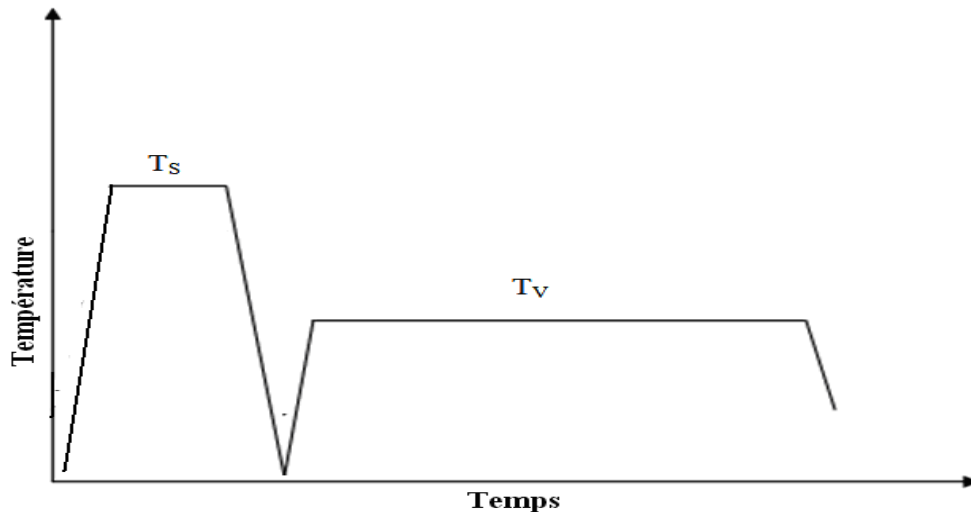
### **b) Refroidissement rapide**

Le refroidissement rapide, connu sous le nom de trempe a pour but de conserver la solution formée à haute température à la température ambiante. La vitesse de refroidissement varie d'un alliage à un autre. La vitesse critique de trempe dépend de la vitesse de diffusion des éléments constituant l'alliage.

### **c) Traitement thermique de revenu :**

Les traitements thermiques de revenu sont constitués d'un maintien à une température constante, ce qui engendre un durcissement important de l'alliage.

Le durcissement obtenu en fonction du temps et de la température de maintien, s'explique par un phénomène de précipitation qui résulte de la décomposition de la solution solide sursaturée.



**Figure II.1:** Diagramme typique de température de traitement en fonction du temps pour un traitement de durcissement structural.

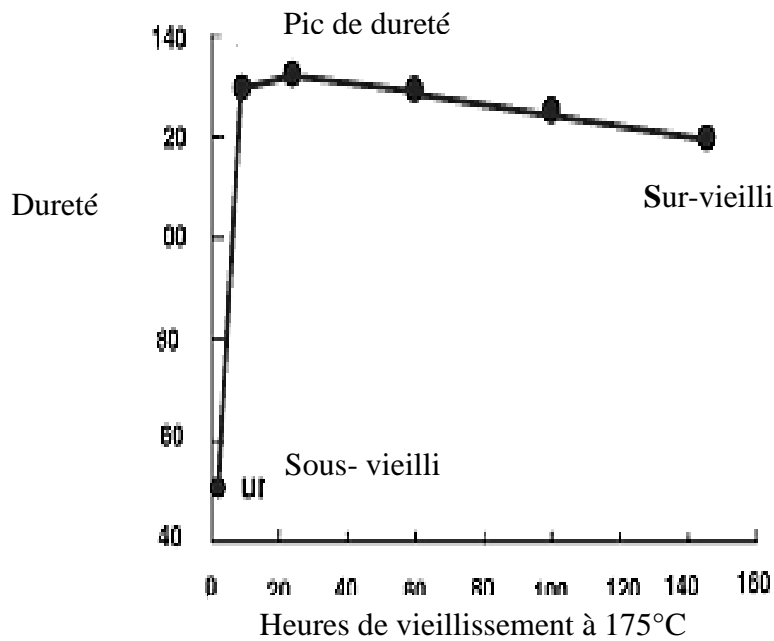
$T_S$ : la température minimale de mise en solution

$T_V$ : la température de durcissement structural

## II.5 Traitements de vieillissement

### II.5.1 Vieillissement artificiel

Il consiste en un chauffage à une température au-dessus de la température ambiante, pendant un temps de maintien qui dépend des objectifs voulus et la nature du matériau traité. Ce type de vieillissement accélère la précipitation et entraîne une dureté plus élevée par comparaison au vieillissement naturel. Il est effectué généralement à des températures variant dans l'intervalle [100-240°C] dans le cas des alliages d'aluminium Al-Mg-Si[63]. Le comportement au vieillissement est étudié pour un alliage 6061 [66] qui a été homogénéisé à 530 ° C, trempé à l'eau, puis immédiatement vieilli à 175 ° C. La courbe correspondante au durcissement par vieillissement est présentée sur la figure II.2. L'alliage 6061 est un alliage de type Al-Mg-Si , avec de petites additions de cuivre pour améliorer les propriétés mécaniques et de chrome pour améliorer le comportement à la corrosion. Sans aucun maintien à la température ambiante (à savoir vieillissement à 175 ° C après trempe à l'eau), la dureté maximale est atteinte après environ 24 heures. .



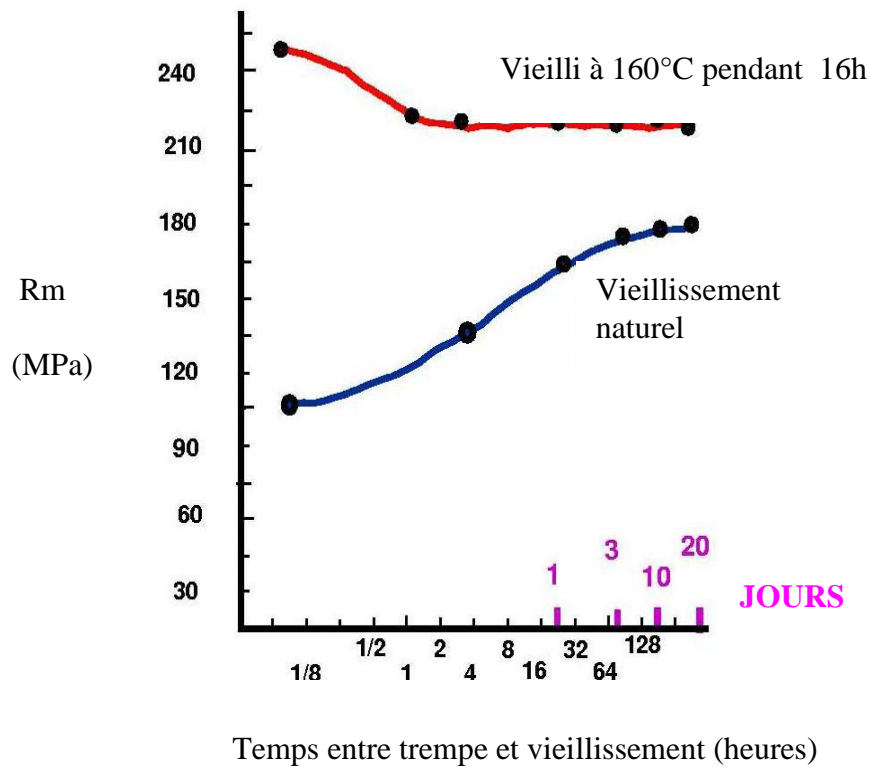
**Figure II.2 :** Courbe de durcissement par vieillissement de l'alliage 6061 Homogénéisé à 530 °C, trempé à l'eau et vieilli 8 heures à 175°C [66].

### II.5.2 Vieillissement naturel

Les alliages traités thermiquement voient leurs propriétés changées une fois revenus à la température ambiante après leurs traitements thermiques. Ceci est appelé vieillissement naturel. Le taux de vieillissement change selon le type d'alliage. Le vieillissement naturel est stable peut durer de quelques jours jusqu'à plusieurs d'années. Certains alliages de la série 6000 peuvent atteindre une dureté maximale après un mois à la température ambiante. Ainsi le vieillissement naturel a été vu pour augmenter la dureté [62].

L'alliage Al-1.2% Mg<sub>2</sub>Si vieilli sensiblement à la température ambiante [67]; la figure II.3 révèle une augmentation de résistance à la traction plus de 10% après vieillissement à la température ambiante durant quelques heures seulement. Les alliages basés sur les compositions d'équilibre, autour de l'alliage Al-1.2 % Mg<sub>2</sub>Si sont d'une importance industrielle comme les alliages obtenus par extrusion. Le vieillissement naturel à la température ambiante provoqué par une période de retard entre la trempe après extrusion et du vieillissement artificiel à une température de 160°C environ à un effet néfaste au niveau des propriétés de résistance. Afin de comprendre [64,67] les mécanismes impliqués, le vieillissement retardé doit être examiné en tant que processus de vieillissement s'effectuant en deux étapes. Le mécanisme du vieillissement en deux étapes est décrit par Jacobs [64] et Pashley et autres [65] et suppose l'étude de l'influence de regroupement (clustering) durant le retard pendant la première étape à la température ambiante

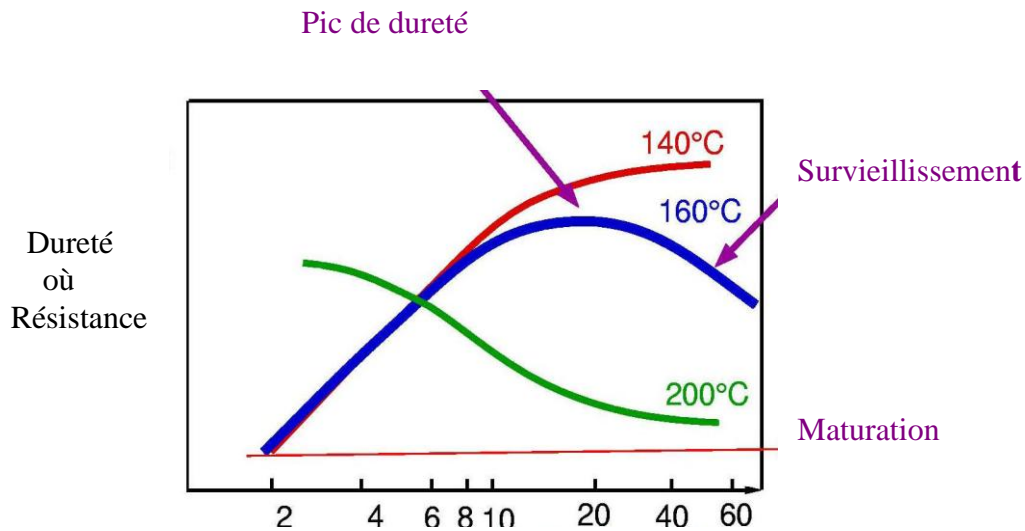
sur la stabilité des clusters quand la température est brusquement augmentée à la deuxième étape du vieillissement artificiel à une température élevée. Pour un retard très court de quelques minutes, tous les très petits clusters formés à la température ambiante se dissolvent quand la température de vieillissement est brusquement accrue, et la renucléation se produit à une densité caractéristique de la température du vieillissement artificiel.



**Figure II. 3 :** Vieillissement naturel et vieillissement Retardé, 16 heures à 160°C [67].

**II.6 Courbes de durcissement et séquence de précipitation**

Les courbes de durcissement par vieillissement typiques étudiées et présentées sur la figure II.4 [65] révèlent que le durcissement par vieillissement naturel à la température ambiante est très lent avec le temps. Plus rapide, un durcissement plus appréciable se produit aux températures élevées, voir la courbe de vieillissement à 140°C. Par vieillissement à 160°C, on remarque l’apparition du pic de dureté après environ 24 heures, qui est suivi d’un abaissement de dureté. A température élevée, par exemple à 200°C une dureté maximale est rapidement atteinte puis diminue juste après un court maintien. D’une manière générale, plus la trempe est rapide et plus la température entre par exemple 200°C et la température ambiante est basse, le taux de nucléation des clusters serait plus élevé. Aux plus basses températures, une diminution de mobilité d’atome de soluté fait diminuer le taux de nucléation



**Figures II.4 :** Courbes de vieillissement typiques [65].

## II.7 Mécanismes de durcissement

Il existe deux types d'interactions entre les précipités et les dislocations : le cisaillement et le contournement (contournement d'Orowan et glissement dévié). Les précipités contournés sont des obstacles forts, alors que les précipités cisailés sont faibles [68]. En général, Les précipités ont pour effet de freiner ou de bloquer les dislocations, en augmentant ainsi les propriétés mécaniques du matériau.

### a) Contournement des précipités

Lorsque les particules sont plus dures que la matrice, les dislocations ne peuvent pas pénétrer les précipités. Elles sont obligées de les contourner (mécanisme d'Orowan).

### b) Cisaillement des précipités

Les zones GP naissant au début de la précipitation sont encore très petites et leur cohérence avec le réseau de la matrice permet un glissement sans déviation, sur un seul plan cristallographique.

Elles cèdent au cisaillement mais, leur résistance augmente avec leur taille et la progression de la transformation en particules cohérentes ( $\beta''$ ) et semi-cohérentes ( $\beta'$ ).

# **Chapitre III**

## **Matériaux et Techniques**

### **Expérimentales**

### III.1 Matériau étudié

Le matériau choisi dans ce travail est un alliage Al-Mg-Si-, dont la composition initiale en éléments d'addition de cet alliage est donnée dans le tableau suivant III.3 (en % mass.) sous forme d'une tôle d'épaisseur de l'ordre de 2mm :

Eléments	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	B	Al
	0.22	0.20	0.17	0.10	0.030	0.001	0.003	0.011	0.0015	Bal.

**Tableau III.1:** composition chimique en (% massique).

### III.2 Traitements thermiques appliqués

Le système Al-Mg-Si constitue une classe importante d'alliages industriels à caractéristiques mécaniques moyennes, qui sont obtenues par application d'un traitement thermique approprié, dit traitement de durcissement structural. Ce dit traitement comporte trois grands stades :

-Mise en solution (homogénéisation), consiste en un chauffage à température élevée (400 à 550 °C) suivant les alliages considérés [3,5,7]. Dans le cas de notre alliage cette température est choisie à partir du diagramme d'équilibre du système Al-Mg-Si. Elle est de l'ordre de 530 °C .Un maintien pendant (1h) a permis pratiquement de dissoudre tout le Si, Mg et le Fe dans la solution solide, et d'obtenir une solution homogène (domaine monophasé).

- Trempe à l'eau froide afin d'obtenir à la température ambiante, une solution solide sursaturée.

### III.3 Techniques expérimentales utilisées

Afin de réaliser notre étude, nous avons utilisé des techniques expérimentales bien adaptées à ce genre d'investigation et auxquelles on a eu accès. Nous partons avec l'idée principale qu'il faut se consacrer à l'étude des réactions de précipitation pouvant se manifester dans notre alliage.

#### III.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Elle permet de mesurer les dégagements et les absorptions de flux de chaleur qui ont lieu dans un échantillon lors d'un cycle thermique programmé.

En effet, cette méthode d'analyse thermique consiste à mesurer la différence entre le flux de chaleur de l'échantillon et la substance inerte (référence) alors qu'ils sont soumis à un même programme thermique. La mesure obtenue est un flux de chaleur en fonction de la température T (programme en chauffage et/ou refroidissement continu) ou du temps t . Plus exactement on mesure une puissance, le dégagement de chaleur par unité de temps,  $\frac{dQ}{dt}$

Le calorimètre différentiel à balayage utilisé est du type SETARAM DSC 92 couplé à un contrôleur CS-92. Ce dernier est relié à un ordinateur sur lequel est installé un logiciel, donnant accès à toutes les fonctions de l'appareil et permettant l'affichage des résultats ainsi que leur analyse. Ce calorimètre différentiel à balayage peut analyser des échantillons solides ou liquides. Les échantillons solides peuvent être sous forme de film, poudre, cristal, ou de granulé.

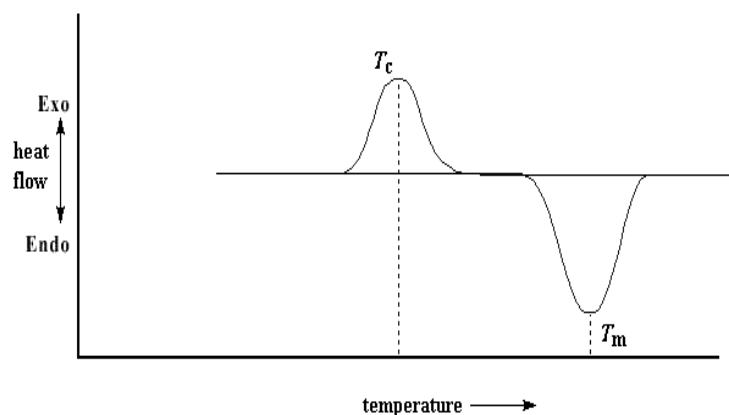
Le thermo gramme consiste en un fond lisse sur lequel se superposent des pics correspondant à un dégagement ou une absorption de chaleur 'anormal' de l'échantillon.

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

En général, les faibles vitesses de chauffage /refroidissement garantissent un état plus proche de l'équilibre. En revanche, les grandes vitesses ont l'avantage de requérir un temps réduit pour l'essai, cependant on s'éloigne de plus en plus de l'équilibre et on perd en sensibilité au fur mesure que la vitesse grandit. A vitesse modérée, la résolution de pics proches en température est plus aisée. De plus, l'effet thermique qui correspond à l'aire d'un pic augmente linéairement avec la vitesse de chauffage. Ceci implique que des anomalies deviennent plus facilement identifiables en augmentant la vitesse, et donc deviennent relativement plus malaisées à reconnaître à faible vitesse [5,7,14]. L'aire d'un pic est déterminée par la relation suivante :

$$\Delta C_p = f(T), \text{ soit } \Delta H = \int C_p \cdot dT \dots \dots \dots (IV.1)$$

Pour une réaction se faisant à plus haute température et pour une plus grande vitesse, elle est donc plus rapide, c'est-à-dire moins étalée sur l'échelle du temps. Comme l'aire, qui correspond à l'enthalpie, doit être constante (une fois divisée par la masse), cela veut dire que le pic gagnera en intensité pour compenser la perte en largeur (sur l'échelle du temps).



**Figure III.1:** Thermo gramme enregistré lors d'une analyse DSC.

Une préparation appropriée de l'échantillon qui maximise la surface de contact entre la capsule et l'échantillon réduira la résistance thermique entre l'échantillon et le capteur et aura pour conséquence une justesse et une résolution maximale.

Dans nos essais, nous avons utilisé des échantillons de formes cylindriques similaires à des disques minces ayant 5 mm d'épaisseur et 6 mm de diamètre. La masse moyenne de l'échantillon est d'environ de 240 mg et une référence en aluminium pur. Les cycles thermiques

appliqués à nos échantillons, comprennent respectivement un chauffage à des vitesses variables de : 10 , 15 et 20 °/min, de l'ambiante jusqu'à 550°C avec un temps de maintien de 5 min,

suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse. Par manque de moyens, nos essais ont été effectués sans atmosphère contrôlée.

### **III.3.2 Dilatomètre différentielle**

L'analyse dilatométrique consiste à enregistrer les variations de la longueur d'échantillon en fonction de la température ou du temps. La dilatométrie différentielle consiste à amplifier la différence de dilatation entre un échantillon que l'on étudie et un étalon dont on connaît les propriétés. Elle permet de détecter les changements de phase (transformation allotropique, phénomène de précipitation, les points de curie, les transformations ordre désordre des alliages). Egalement, elle permet d'étudier la variation du coefficient d'expansion thermique en fonction de la température.

L'interprétation des courbes obtenues consiste à déterminer les différentes étapes des transformations, tout en précisant s'il y a une contraction ou dilatation. L'intérêt de la courbe dérivée en dilatométrie est pour mettre en évidence des transformations qui s'effectuent avec de faibles variations de volume . Le dilatomètre utilisé est du type DIL 402C NETTZSCH4, dont la gamme de température allant de : 25°C à 1600°C. Les vitesses de chauffe et refroidissement sont : 0.01°C/min à 50°C/min La gamme de mesure de 500/5000 µm , avec une résolution  $\Delta l$  : 8 nm

Le dilatomètre DIL 402 C fonctionne avec le logiciel Proteus sous MS Windows. Ce logiciel inclut toutes les données nécessaires pour effectuer une mesure et en évaluer les résultats. En général, il permet aisément le traitement des courbes de dilatation  $\frac{\Delta L}{L_0}$  en fonction du temps ou de la température et le coefficient d'expansion thermique dans l'intervalle de température imposé pour chaque segment du cycle thermique programmé. Quant à nos essais dilatométriques, le cycle thermique imposé à nos échantillons consiste en un chauffage dans l'intervalle de température allant de 25 à 550°C, avec une vitesse de 10°/min , suivi d'un refroidissement à la même vitesse. Nous avons effectué des mesures du coefficient de dilatation  $\alpha$  (T) selon les deux directions dans l'intervalle de températures de 25 à 550 °C. Les dimensions des échantillons sont : 5 mm x 20 mm (largeur x longueur) , selon les deux directions : la direction parallèle au sens de laminage et la direction perpendiculaire dans le plan de laminage.

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussions**

## **IV.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)**

### **IV.1.1 Etablissement de la séquence de précipitation**

La technique expérimentale la plus essentielle de notre travail, a été celle de l'analyse différentielle calorimétrique des échantillons. Nous avons utilisé un calorimètre-SETARAM, type DSC-92, qui atteint une température à l'utilisation de 530°C. La vitesse de chauffage peut être réglée par incréments de 0.01°C/min à 30°C/min. Les creusets utilisés sont en aluminium et qui n'ont pas servi auparavant. Le calorimètre fonctionne avec un logiciel donnant accès à toutes les fonctions de l'appareil et permettant l'affichage des résultats.

La masse des échantillons a été choisie pour être la plus proche possible de celle de la référence (en aluminium pur). Les échantillons ont à chaque essai été déposés de façon à maximiser la surface de contact entre l'échantillon et le fond de creuset.

Pour chaque échantillon, état de réception et homogénéisé 01h à 530°C et trempé à l'eau, nous avons tout d'abord procédé à un essai fait à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Ayant terminé ces essais, nous avons ensuite procédé à une série de quatre essais sur des échantillons homogénéisés et trempés à l'eau, faites à des vitesses de chauffage différentes ( 10, 20 et 30 °C/min).

L'établissement de la séquence de précipitation a été suivi par l'analyse calorimétrique différentielle faite à la vitesse de chauffage de 10°C/min effectuée sur des échantillons ayant subis une mise en solution à la température de 530 °C pendant une heure (01) suivi d'une trempe à l'eau.

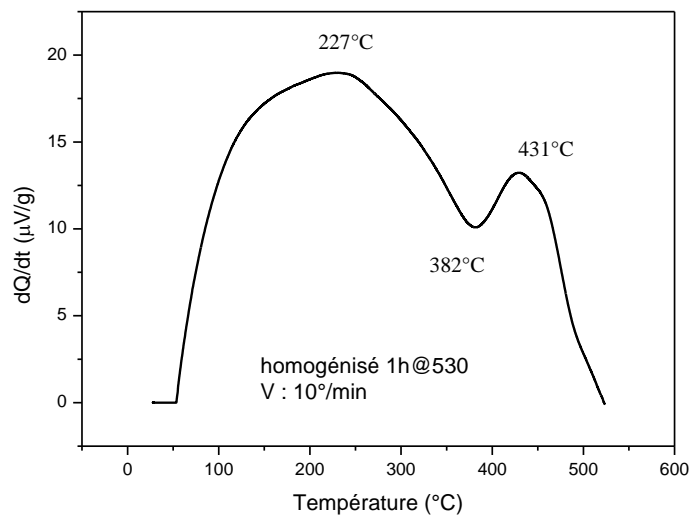
La figure IV.1 représente la courbe DSC, des échantillons homogénéisés puis trempés à l'eau, en utilisant une vitesse de chauffage de 10°C/min. La courbe correspondante à notre alliage révèle en alternance deux pics apparents exothermiques et un seul clair pic endothermique. Les pics exothermiques sont situés respectivement, dans l'intervalle de température :

(120 - 310°C) pour le premier pic et (406- 450 °C) pour le deuxième pic . Conformément à la séquence de précipitation acceptée communément par plusieurs chercheurs pour les alliages type Al-Mg<sub>2</sub>Si, le premier pic est attribué à la formation des deux phases intermédiaires β'' et β', ce

qui confirme les résultats obtenus par les auteurs [5,7, 40]. La phase  $\beta''$  s'est formée aux dépens des zones GP et/ou clusters de Mg et Si. Il est probable que ce large pic s'est produit suite au chevauchement des deux réactions. Donc on peut conclure que les deux réactions  $\beta''$  et  $\beta'$  se trouvent en interaction et chevauchement entre elles.

Le deuxième pic apparent est par conséquent, ne peut être attribué qu'à la formation de la phase stable  $\beta$ , résultante de la réaction de décomposition de la solution solide sursaturée et les particules de Si, du fait que notre alliage contient un excès de silicium.

Les pics endothermiques apparaissant dans l'intervalle de températures: ( 358 - 400 °C ) correspond à la dissolution des deux phases métastables  $\beta''$  et  $\beta'$ . Tandis que le pic non apparent peut être attribué à la dissolution de la phase d'équilibre  $\beta$  et probablement la phase Q contenant le cuivre.



**Figure IV.1:** Courbe DSC obtenue par une vitesse de chauffage de 10°C/min, état homogénéisé et puis trempé à l'eau.

**IV.1.2 Cinétique des réactions de précipitation**

La cinétique de réaction (précipitation et dissolution des précipités) est toujours reliée aux concepts des énergies d'activation et de l'ordre de réaction. En effet il existe un grand nombre de méthodes de calcul d'énergie d'activation à savoir : la méthode de Kissinger, la méthode d'Ozawa [52] etc. pour évaluer les énergies d'activation efficaces pour la précipitation et le processus de dissolution dans des conditions anisothermes. En mesurant un paramètre physique approprié pendant une transformation de phase, il est possible de tracer l'évolution de cette transformation de phase en fonction du programme température-temps auquel le matériau est soumis.

**IV.1.2.1 Détermination de l'énergie d'activation**

La détermination de l'énergie d'activation est l'étape cruciale dans l'analyse. En effet, la détermination de l'énergie d'activation n'est pas seulement la première étape pour établir les paramètres cinétiques, mais il mène aussi à un meilleur arrangement des mécanismes de la réaction thermiquement activée. Pour des expériences avec des vitesses de chauffage linéaire, les énergies d'activation des réactions peuvent être dérivées d'un ensemble d'expériences exécutées à différentes vitesses de chauffage. Parmi les méthodes utilisées pour la détermination de l'énergie d'activation d'une réaction donnée, on propose celle qui est considérée relativement simple « méthode de Kissinger » [59].

**IV.1.2.2 Methode De Kissinger-Akahira- Sunose (KAS)**

Cette méthode [21] 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 :

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{V}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + c$$

$$c = \ln\left(\frac{E_a}{Rk_0}\right)$$

D'où l'indice (p) indique la position du pic considéré, R constante des gaz parfaits

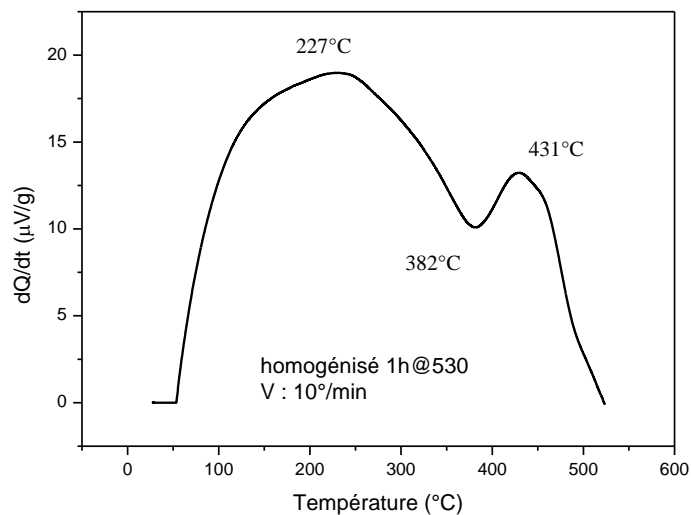
$E_a$  est l'énergie d'activation et C est une constante.

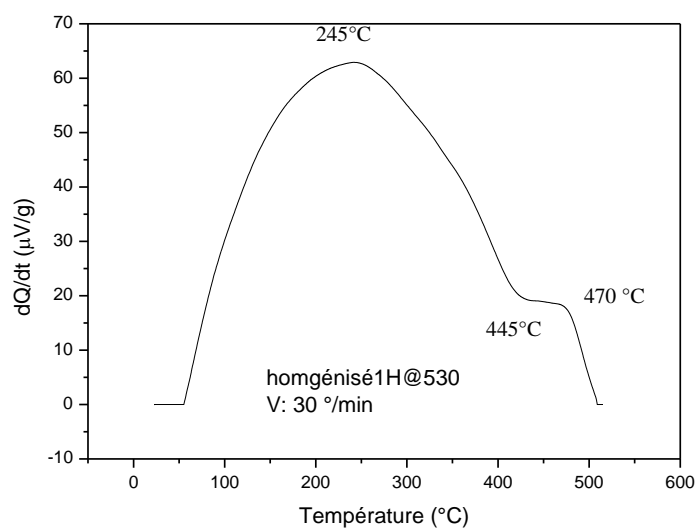
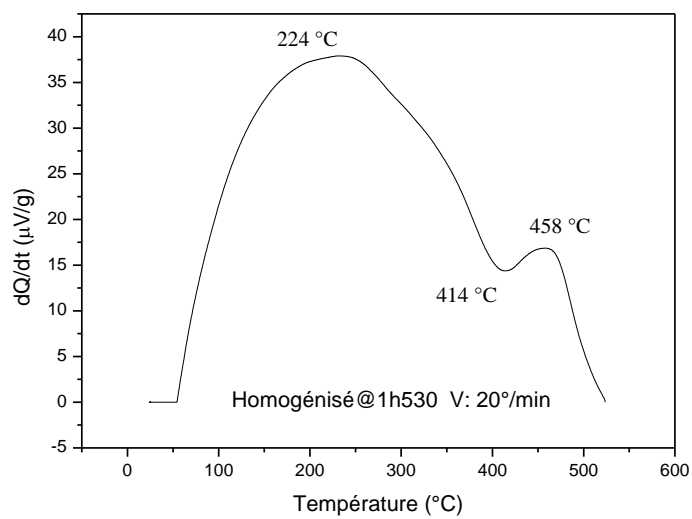
La représentation de  $\ln\left(\frac{T_P^2}{V}\right)$  en fonction  $\frac{1}{T_P}$ , en échelle semi-logarithmique, nécessite la connaissance de la température de pic en question ( $T_P$ ) correspondant à chaque vitesse de chauffage, pour laquelle la transformation (précipitation ou dissolution) est maximale et dont le coefficient  $\frac{E_a}{R}$  représente la pente de la droite ainsi obtenue.

Pour cela, nous avons entrepris la réalisation d'une étude cinétique, par le calcul des énergies d'activation par la méthode de Kissinger [5,7, 14, 53].

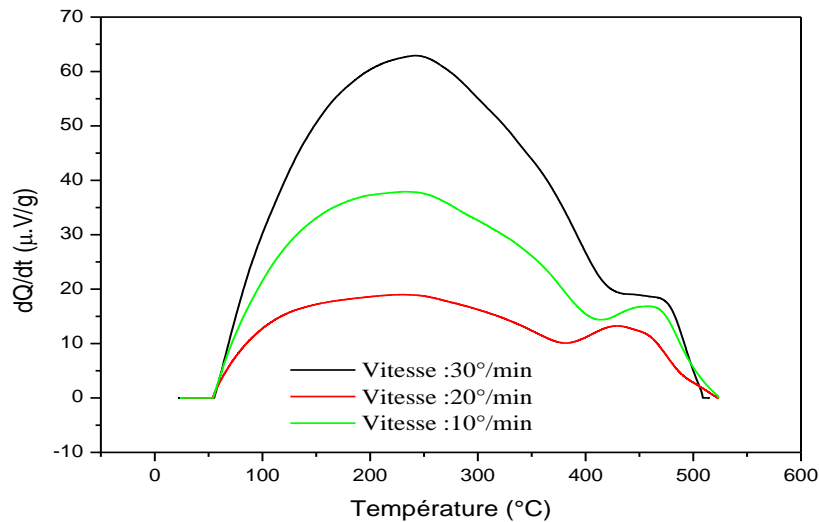
Nous avons procédé à une série de quatre mesures, effectuées à différentes vitesses de chauffage : 10, 20 et 30°C/min. Les courbes DSC, ainsi enregistrés sont illustrés sur la figure IV.2

La superposition des différents courbes DSC, figure IV.3 montre que les pics sont généralement intenses et se décalent vers les hautes températures et le bruit de fond diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.





**Figure IV.2:** Courbes DSC obtenues à différentes vitesses de chauffage  
(a) 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (b) 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et c) 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Figure IV.3:** Superposition des différents courbes DSC obtenues à différentes vitesses de chauffage, 10, 20 et 30 C°/min.

Pour illustrer la méthode de calcul de l'énergie d'activation décrite ci-dessus, nous présentons l'analyse du pic apparent correspondant à la formation des phases  $\beta''$  et  $\beta'$  et celui correspondant à la dissolution de ces deux phases.

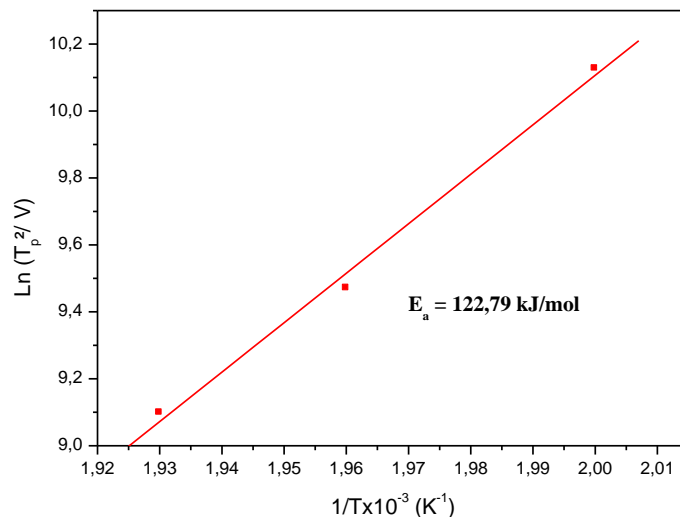
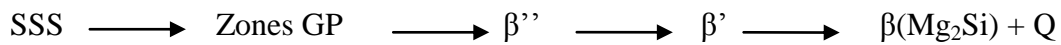
Les énergies d'activation sont déterminées, à partir de la droite obtenue lors de la représentation de la relation précédente sur papier semi logarithmique. Cette représentation graphique requiert la connaissance des températures pour chaque vitesse de chauffage pour laquelle la transformation (formation ou dissolution) est maximale ( $T_P$ ).

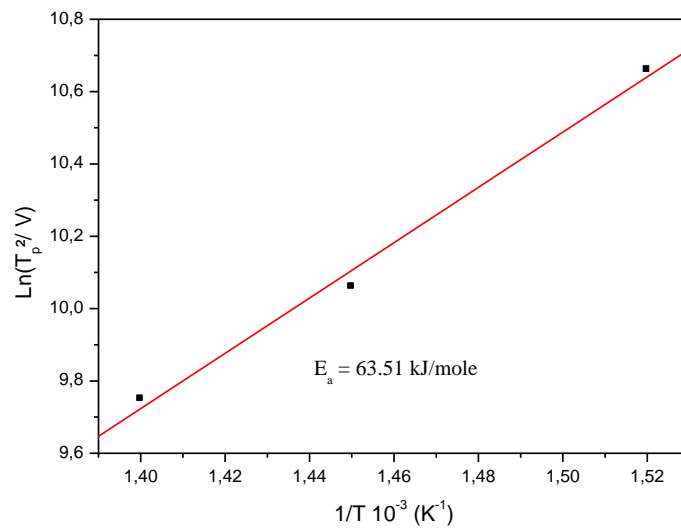
Les figures IV.4 a et b représentent respectivement l'évolution de  $\ln\left(\frac{T_P^2}{V}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T_P}$ , pour le cas de la précipitation des deux phases ( $\beta'$ ,  $\beta''$ ) et de leurs dissolution ainsi la formation de la phase d'équilibre  $\beta$ . Mg<sub>2</sub>Si, figure V.5

Les courbes ainsi, obtenues sont des droites, dont les deux donnent directement les énergies d'activation de formation et de dissolution recherchées. Ces énergies d'activation sont

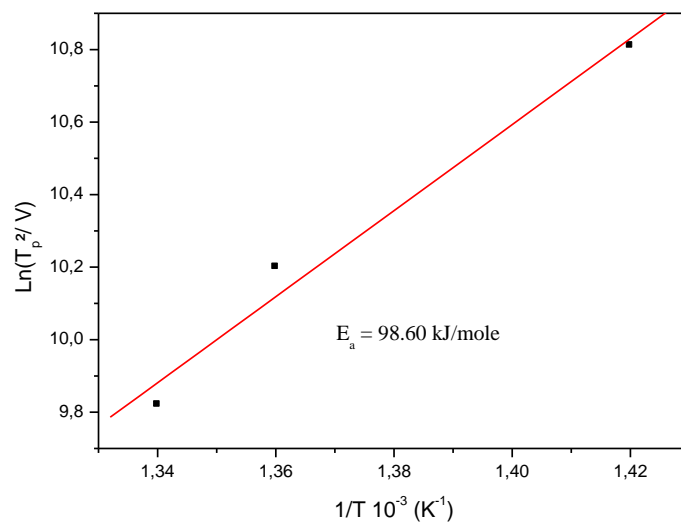
respectivement : 122.79 kJ /mole pour la réaction de précipitation et 63.51 kJ /mole pour la réaction de dissolution. On constate que les valeurs obtenues sont plus élevées en comparaison avec des travaux publiés sur des alliages similaires par d'autres chercheurs [7,14,58,]. En effet, cette valeur est également comparable aux énergies d'activation de diffusion de Si et Mg dans la matrice  $\alpha$  – aluminium qui sont respectivement (124,0 kJ / mole) et (125,2 kJ / mole)[65]. Ces résultats peuvent être expliqués par l'éventuelle interdépendance et interaction des deux réactions, c'est à dire celle de  $\beta''$  et celle de  $\beta'$  [5,7 et 14]. Cependant, l'énergie d'activation et de formation de la phase d'équilibre est de l'ordre de 98.60 kJ/mole cette valeur peut être aussi comparée aux énergies d'activation et de diffusion de Si et Mg dans l'aluminium. En conclusion, le mécanisme de précipitation des phases,  $\beta'$ ,  $\beta''$  et  $\beta$  peut être contrôlé par la diffusion de Si et Mg dans la matrice  $\alpha$  – aluminium.

A l'issue de cette étude calorimétrique, la séquence de précipitation dans l'alliage, proposée sur la base des courbes DSC et les méthodes de calcul des cinétiques des réactions est la suivante :





**Figure IV.4:** Energies d'activation des phases intermédiaires (( $\beta'$ ,  $\beta''$ ))  
 ( a ) Energie de formation ( b ) Energie de dissolution.



**Figure IV.5:** Energie d'activation de formation de la phase d'équilibre ( $\beta$ -  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ).

**IV. 2 Etude dilatometrique**

L'examen des courbes dilatométriques dérivées  $d\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)=f(T)$  de notre alliage à l'état homogénéisé, montre différentes anomalies enregistrées lors du chauffage des échantillons. Elles sont dues à des phénomènes de transformations de phase (précipitation ou dissolution). Les figures IV.6, IV.7 et IV.8 révèlent l'existence plus de trois anomalies claires et bien distinctes dans l'intervalle de température 25 - 550°C. Ces anomalies peuvent se résumer comme suit :

Un premier pic correspondant à une expansion se situant dans les intervalles de températures portées au tableau 1 pour l'état homogénéisé selon les deux directions : parallèle à la direction de laminage et perpendiculaire à la direction de laminage, dans le plan de laminage et suivie d'une contraction selon la direction parallèle. En effet, ce premier pic peut être attribué à la formation des zones GP et à leur dissolution [14].

Etat	Direction $\parallel$	Direction $\perp$
Expansion	60 -110 °C	170- 230 °C
Contraction	130-175 °C	-

**Tableau IV1:** Domaines de température du premier pic.

De même, un deuxième pic correspondant à une expansion suivie d'une contraction se situant dans les intervalles de températures portées au tableau II, pour l'état homogénéisé selon les deux directions : parallèle à la direction de laminage et perpendiculaire à la direction de laminage, dans le plan de laminage. Egalement, il a lieu de constater que ces températures représentent les points de transformations de formation et de dissolution des phases intermédiaires et qui sont en concordance avec celles révélés par les courbes DSC

Etat	Direction	Direction $\perp$
Expansion	285 -350 °C	325.- 388 °C
Contraction	368-435 °C	385-435 °C

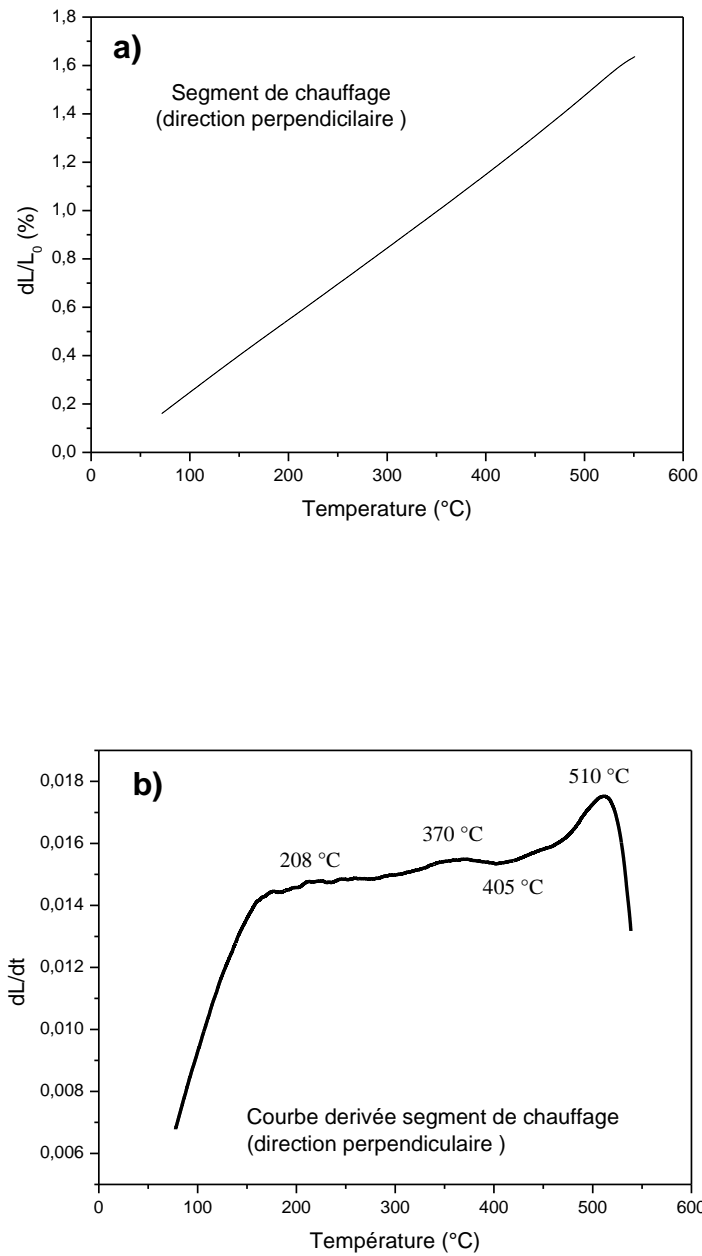
**Tableau IV 2:** Domaines de température du second pic.

En fin , une troisième anomalie correspondant toujours à une augmentation de la longueur du matériau étudié se situe dans les intervalles de température suivants comme indiqués au tableau 3. Ce pic clair, qui est peu décalé vers les hautes températures révèle clairement la précipitation de la phase d'équilibre Mg<sub>2</sub>Si.

Etat	Direction	Direction $\perp$
Expansion	440 -470 °C	485.-525 °C
Contraction	440-470 °C	485-525 °C

**Tableau IV3:** Domaines de température du troisième pic.

On constate que cette anomalie est plus étalée dans le temps, comparativement aux deux précédentes. On peut conclure que les points de transformations de phases révélés par les mesures dilatométriques coïncident tout autour de celles des courbes de la DSC effectuées sous mêmes conditions (vitesses de chauffage de l'ordre de 10°C/min, etc.) et dans le même intervalle de température.

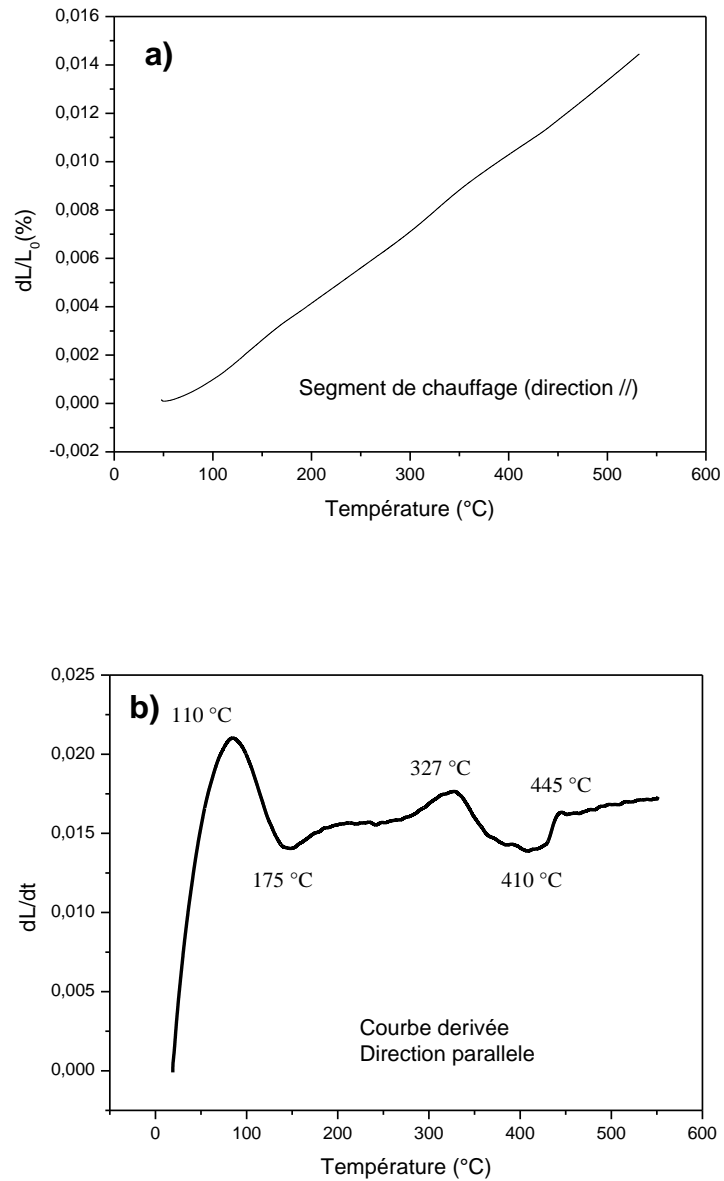


**Figure I V. 6:** Etat traité 1h à 530°C et trempé à l'eau

(a) Variation de  $\frac{\Delta L}{L_0}$  en fonction de la température

direction  $\perp$  à la direction de laminage, dans le plan de laminage

(b) Courbe dérivée du segment de chauffage

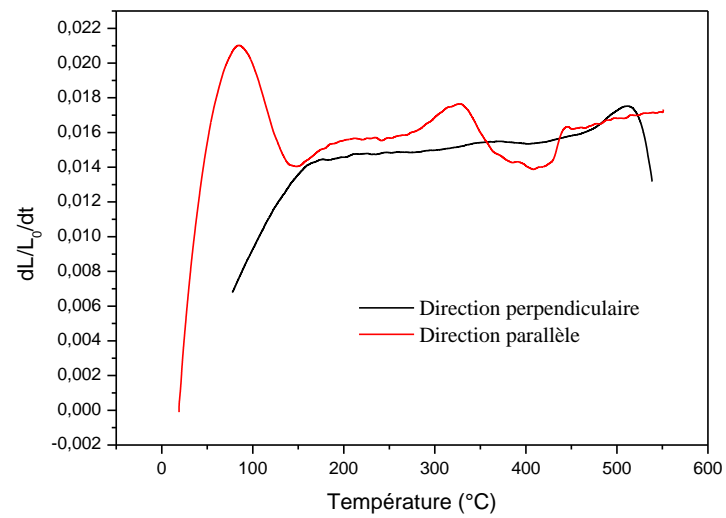


**Figure IV. 7:** Echantillon traité 1h à 530°C et trempé à l'eau

(a) Variation de  $\frac{\Delta L}{L_0}$  en fonction de la température

direction // à la direction de laminage

(b) Courbe dérivée du segment de chauffage



**Figure IV.8:** Etat homogénéisé - courbes dérivées dans les deux directions

direction // à la direction de laminage et direction  $\perp$  au sens du laminage, dans le plan de laminage.

# **Conclusion et Perspectives**

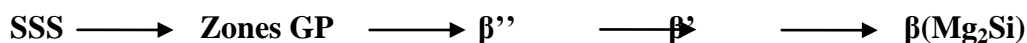
## Conclusion

Le présent travail porte sur la précipitation et le durcissement des alliages d'aluminium de la série 6000 - Al-Mg-Si (Cu). L'objectif principal était de réaliser une synthèse des récents travaux de recherches accomplis sur ces alliages d'aluminium qui ont fait l'objet de nombreuses investigations scientifiques à cause de leur faible densité (poids) et leurs propriétés mécaniques améliorées qui ont fait de ces alliages des matériaux incontournables pour de multiples applications aussi bien dans le domaine de l'aéronautique que dans celui de l'industrie automobile. Egalement, cette synthèse a été consolidée par une étude expérimentale portant sur la précipitation et la cinétique des réactions de précipitation d'un alliages Al-Mg-Si(Cu) de composition : 0.22% Si, 0.20 %Mg et 0.10 % Cu (en % masse). En particulier on a essayé d'étudier les réactions de précipitation et de dissolution dans cet alliage .

Pour cela, nous avons utilisé principalement des techniques expérimentales, bien adaptées à ce genre de travaux d'investigations scientifiques à savoir, la calorimétrie différentielle (DSC) , et l'analyse dilatométrique différentielle.

Les principaux résultats de ce travail peuvent se résumer de la manière suivante :

- La vraisemblable séquence de précipitation dans l'alliage, proposée sur la base des thermogrammes DSC et les méthodes de calcul des cinétiques des réactions est la suivante :



- Les énergies d'activation calculées respectivement : 122.79 kJ /mole pour la réaction précipitation et 63.51 kJ /mole pour la réaction de dissolution des phases intermédiaires révèlent des valeurs plus élevées et comparables aux énergies d'activation de diffusion de Si et Mg dans la matrice  $\alpha$  – aluminium .Ces résultats peuvent être expliqués par l'éventuelle interdépendance et interaction des deux réactions, c'est à dire celle de  $\beta''$  et celle de  $\beta'$

Cependant, l'énergie d'activation de formation de la phase d'équilibre est estimée de l'ordre de 98.60 kJ/mole. Egalement, cette énergie peut être comparée aux énergies d'activation de diffusion de Si et Mg dans l'aluminium. En concluant, le mécanisme de précipitation des phases,  $\beta'$ ,  $\beta''$  et  $\beta$  peut être contrôlée par la diffusion de Si et Mg dans la matrice  $\alpha$  – aluminium.

-Les résultats de l'analyse dilatométrique de l'alliage étudié montrent que les différentes transformations de phase enregistrées lors du chauffage de matériau sont dues à des phénomènes de précipitation /dissolution des phases et l'ensemble de ces transformations se produisent simultanément et plus clairement selon la directions parallèle dans le plan de laminage.

## **Perspectives**

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

Cette suggestion nous amène à proposer dans des études antérieures sur ces alliages à durcissement structural à utiliser de manières complémentaires plusieurs techniques notamment la microscopie électronique à transmission qui semble très prometteuse pour l'étude des clusters et des phases à dispersion fine produites durant la précipitation dans ces alliages.

# Références

## Références

- [1] WILM (A.). – Recherches sur la métallurgie physique des alliages aluminium-magnésium, *Métallurgie* 8, p. 225-7 (1911)
- [2] L.F. Mondolfo, *Aluminum Alloys, structures and properties*, Butterworth, 1st edition, London, 1976.
- [3] H. Leiris, *Métaux et alliages autres que les aciers et les fontes*, Tome II, Masson et cie éditeurs. pp.71-92, 1971.
- [4] J. Barralis, G. Maeder, *Précis de métallurgie*, Communications 5<sup>ème</sup> édition Paris, 1975,
- [5] T. Abid, Thèse de Doctorat ès science, Université de Constantine (2014).
- [6] The Aluminum Association, 1525 Wilson Boulevard, Arlington, VA 2220  
[www.aluminum.org](http://www.aluminum.org) . Revised: April 2006
- [7] Y. Aouabdia, Mémoire de Magister. Université Mentouri Constantine, 2005
- [8] K. Venkateswarlu, M. Chakraborty et B.S. Murty, *Sci. Eng. A.*, vol. 351, pp. 237–243 (2003).
- [9] D. J. Chakrabarti et D. E. Laughlin, *Prog. in Mater. Sci.*, Vol. 49, 389– 410, 2004
- [10] R. A. Siddiqui H. A. Abdullah K. Al-belushi, *Jour. Mater. Process.* V(102), 234 -240, 2000
- [11] A. Asserin-lebert, Thèse de doctorat, ENSMP, PARIS, 2005
- [12] D. François, A. Pineau, A. Zaoui. *Comportement mécanique des matériaux*
- [13] W.S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. Wittebrood, P. Smet *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 280, 37– 49, 2000
- [14] T. Abid, Mémoire de Magister. Université Mentouri Constantine, 2007
- [15] W. F. Miao et D. E. Laughlin, *Scripta Mater.*, Vol. 40(7), 873–878, 1999.
- [16] Y. Birol, *Scripta Mater.* Vol. 54 , 2003–2008, 2006
- [17] A. Perovic, D. Perovic, G. Weatherly et D. J. Lloyd. *Scripta Mater.*, Vol. 41 (7), 703–708, 1999
- [18] G. Kow Quainoo, Ph. D. Thesis, The University of Saskatchewan Saskatoon, 2004
- [19] I. Lakhtine. *Métallographie et traitements thermiques des métaux*, 2<sup>ème</sup> édition Mir. , 1986
- [20] I. J. Polmear, *A century of age hardening materials forum* Vol.28 (2004) 1- 14.
- [21] D. W. Pashley, M. H. Jacobs et J. T. Vietz , *Phil. Mag.*, Vol. 16 (1967) 51-59.
- [22] A. Lutts : *Acta Métal.*, Vol. 9 (1961) 577.
- [23] M. H. Jacobs : *Phil. Mag.*, Vol. 26 (1972) 1. (2005).
- [24] B. Chalmers, *Métallurgie physique*, Edition DUNOD, Paris, p. 355 , 1963

- [25] J. W. Gibbs, *Collected Works*. Vol.1 (1948) Yale University Press.
- [26] D. Turnbull et J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 71.
- [27] F. Geuser, Thèse de doctorat, Université de Rouen (2005).
- [28] E. Hornbogen; *Nucleation*; M. Becker. Inc New - York, (1969) 309-378.
- [29] J. Mercier ; *Introduction à la science des matériaux*, 3eme édition, Lausanne, (2002)
- [30] W. F. Miao et D. E. Laughlin, *Scripta Mater.*, Vol. 40(7), 873–878, 1999.
- [31] S. Esmaili, D. J. Lloyd et W. J. Poole, *Acta. Mater.*, Vol. 51, 3467–3481, 2003
- [32] N. Maruyama, R. Uemori, N. Hashimoto, M. Saga et M. Kikuchi, *Scripta Mater.*, Vol. 36(1), 89–93, 1997
- [33] G. Kow Quainoo, Ph. D. Thesis, The University of Saskatchewan Saskatoon, 2004
- [34] F. Geuser, Thèse de doctorat, Université de ROUEN, 2005
- [35] W. F. Miao et D. E. Laughlin, *Met. Mater. Trans.*, Vol., 31(A), 361-371, 2000
- [36] G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop et M. J. Couper, *Acta Mater.*, Vol. 46, 3893–3904, 1998
- [37] D. E. Laughlin, W. F. Miao, L. M. Karabin, D. J. Chakrabarti, *Automotive Alloys II*, Proc.TMS Annual Meeting in San Antonio, TX, Feb. 1998, ed. Subodh K. Das, TMS, Wrendale, pp. (1998) 63-80.
- [38] R. M. Gomes, T. Sato, H. Tezuka, A. Kamio, *Mater. Trans JIM*, 39(3) (1998) 353-364.
- [39] X. Wang, W. J. Poole, S. Esmaili, D. J. Lloyd, J. D. Embury, *Met. Mater. Trans*, 34(A) (2003) 2913-2918.
- [40] Y. Murakami, (1996). *Aluminium- Based Alloys*. In *Materials Science and Technology*, Vol.8 Fds .R.w.Cahn, P.Haasen, E.J.Karem. Weinheim:VCH, 1996.
- [41] A. K. Jena, A. K. Gupta, M. C. Chaturvedi, *Acta. Metall*, 37(3) (1989) 885- 895.
- [42] S. Young, P. Sang B. L. Nack J. Kim, *Mater. trans*, 44 (12) (2003) 2617-2624
- [43] K. Matsuda, S. Taniguchi, K. Kido, S. Ikeno, *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 941-946.
- [44] N. Nagahama, I. Miki, *Trans. JIM*, 15 (1974) 185-92.
- [45] G. A. Edwards, K. Stillep, G. L. Dunlop, M. J. Couper, *Acta. Mater*, 46(11) (1998)3893-3940.
- [46] D. Vaumousse, A. Cerezo, P. J. Warren, S. A. Court, *Mater. Sci. Forum*, 396- 402 (2002)693-998.
- [47] S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Froseth, R. Vissers, H.W. Matre. *Sci. Engi.A*, 390 (2005) 127-138.
- [48] W. F. Miao, D. E. Laughlin, *J. Mater. Sci. Lett.*, 19 (2000) 201-203.
- [49] C. Cayron, Thèse doctorat, Ecole Polytech. Fed. Lausanne, (2000).

- [50] C. Cayron, P. A. Buffat, *Acta. Mater*, 48 (2000) 2639-2653.
- [51] F. Dimier, Thèse doctorat, L'école nationale supérieure des Mines. Paris, (2003).
- [52] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, Vol.7 (1939) 1103-1112.
- [53] H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, Vol.40 (1957) 1702
- [54] P. M. Derlet, S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Froseth, *J. Phys. Condensed Matter*, 14 (2002) 4011-4024.
- [55] A. Fattah, N. Afify, A. Gadalla, A. Mossad, *High Temp - High Press*, 31 (1999) 613- 625.
- [56] J. P. Lynch, L. M. Brown, M. H. Jacobs, *Acta Metall.*, 30 (1982) 1389-1395.
- [57] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Tlbot, *Métallurgie générale*, Masson et Cie (Paris, 1969), pp. 325-332.
- [58] A. K. Gupta, A. K. Jean, M. C. Chaturvedi, *Scripta Metall.*, 221(988) 369-371.
- [59] M. A. Van Huis, J. H. Chen A, B, H. W. Zandbergen A, M. H. F. Sluiter, *Acta Mater.*, Vol. 54, 2945–2955, 2006
- [60] C. Cayron, L. Sagalowicz, O. Beffort, P. A. Buffat, *Phil. Mag.*, 79 (11) (1999) 2833- 2851.
- [61] S. Esmaeili, X. Wang, D.J. Lloyd, W.J. Poole, *Met. Mater. Trans.*, 34(A), 2003, pp. 751-762.
- [62] A.I.Morley, M.W.Zandbergen, A.Cerezo, G.D.W.Smith, *Mater. Science Forum*. 519-521, 2006, pp. 543-548.
- [63] P. Achon., PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1994
- [64] M H Jacobs, PhD thesis, The Nucleation and Growth of Precipitates in Aluminium Alloys University of Warwick (1969).
- [65] M H Jacobs, TALAT Lecture 1204, Interdisciplinary Research Centre in Materials, The University of Birmingham, UK (1999) 16-18.
- [66] Z. W. Huang, M H Loretto, R E Smallman and J. White, *Mat Sci and Eng*, Vol.10 (1994) 869 - 878.
- [67] D. W. Pashley, J. Rhodes, A. Sendorek, *J. Inst Metals*, Vol. 94 (1966) 41- 49.
- [68] K. Matsuda, S. Taniguchi, K. Kido, Y. Uetani, S. Ikeno, *Mater.Trans.* Vol.43 (11) (2002) 2789-2795.
- [69] N. Afify, A. Gaber, M. S Mostafa, Gh. Abady, *J. Alloys and Compd.*, 462 (2008) 70-80.

# Précipitation et Durcissement Structural des Alliages Al-Mg-Si

## RESUME

Le présent travail porte sur la précipitation et le durcissement des alliages Al-Mg-Si(Cu) de la série 6xxx. Le but principal est de réaliser une synthèse des travaux récents et de s'intéresser à la cinétique de précipitation, Pour ce faire, nous avons utilisé la calorimétrie différentielle (DSC) et l'analyse dilatométrique pour étudier la séquence et la cinétique des réactions de précipitation dans l'alliage .

L'étude a permis de mettre en évidence la séquence de précipitation dans l'alliage et la cinétique des réactions de formation et de dissolution des phases ( $\beta'$ ,  $\beta''$  et  $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ ).

-Les énergies d'activation calculées pour les phases intermédiaires  $\beta'$ ,  $\beta''$  et la phase d'équilibre  $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$  sont comparables à celles de diffusion du silicium et du magnésium dans la matrice d'aluminium.

-Le mécanisme de précipitation dans l'alliage est contrôlé par la diffusion de Si et Mg dans la matrice  $\alpha$  – aluminium.

-L'analyse dilatométrique de l'alliage montre que les différentes transformations de phase enregistrées lors du chauffage du matériau sont dues à des phénomènes de précipitation et de dissolution des phases ( $\beta'$ ,  $\beta''$  et  $\beta$ ) qui se produisent plus clairement selon la direction parallèle dans le plan de laminage.

**Mots clés :** Alliages Al Mg Si (Cu), précipitation, DSC, Dilatometrie, Cinétique de réaction, Energie d'activation,

# Precipitation and Structural Hardening of Al-Mg-Si Alloys

## ABSTRACT

The present work focuses on the precipitation and hardening of Al-Mg-Si (Cu) alloys of the 6xxx series. The main aim is to make a synthesis of recent works and to study the precipitation kinetics in an Al-Mg-Si (Cu) alloy, using the differential scanning calorimetry (DSC), dilatometric analysis.

The study allowed revealing the sequence of precipitation in the alloy and the kinetics of formation and dissolution reactions ( $\beta'$ ,  $\beta''$  and  $\beta$  ( $Mg_2Si$ )) phases.

-The calculated energies for intermediate phases  $\beta''$ ,  $\beta'$  and equilibrium phase  $\beta$  ( $Mg_2Si$ ) are comparable to the diffusion energies of silicon (Si) and magnesium (Mg) in the aluminum matrix.

.The precipitation mechanism in the alloy is controlled by the diffusion of Si and Mg in the aluminum matrix.

-The dilatometric analysis shows that the various phase transformations generated during the alloy heating are due to the formation and dissolution of the ( $\beta'$ ,  $\beta''$  and  $\beta$ ) phases which occur clearly according to the parallel direction in the rolling plane.

**Keywords:** Al-Mg-Si alloys, precipitation, DSC, Dilatometry, Reaction kinetic, Activation energy,

## الترسيب والتصلب البنيوي لسبائك Al-Mg-Si

### ملخص

في إطار هذا العمل المنجز اعتمدنا دراسة سبيكة ألومنيوم – مغنيزيوم – سيليسيوم (Al-Mg-Si (Cu والتي تنتمي لى (فصيلة 6000)، اعتنينا بدراسة حركية الترسيب في هذه السبيكة. لانجاز هذا العمل استعملنا التحليل الحراري التفاضلي و إتمدن الحراري.

هذه الدراسة سمحت بتوضيح ما يلي :

- تسلسل الترسيب في السبيكة وحركية تفاعلات التكوين والذوبان لأطوار ( $\beta$ ,  $\beta'$  and  $\beta$  (Mg<sub>2</sub>Si))
- طاقات التثبيط المحسوبة للأطوار الوسيطة وطور التوازن قابلة للمقارنة مع طاقات انتشار السيليسيوم والمغنيسيوم في مصفوفة الألومنيوم
- تم التحكم في آلية الترسيب في السبيكة عن طريق انتشار ذرات السيليسيوم و المغنيزيوم في مصفوفة الألومنيوم
- التصلب الذي يحدث أثناء التقادم الطبيعي يرجع إلى تفاعل بين العيوب المختلفة (الاضطرابات ، الفراغات وغيرها
- يوضح التمدد الحراري التفاضلي السبيكة أن تحولات الطور المختلفة المسجلة أثناء تسخين المادة ترجع إلى ظواهر الترسيب وانحلال المراحل ( $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ) والتي تحدث بشكل واضح في الاتجاه الموازي في المستوي لعملية الدرفلة والتي تحدث بشكل أكثر وضوحاً وفقاً للاتجاه الموازي في مستوى الدرفلة

### الكلمات الافتتاحية :

سبائك الألومنيوم (Al-Mg-Si)، التحليل الحراري، التمدد الحراري، طاقة النشاط، ترسيب، حركية التفاعل