



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER DE BISKRA.

FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : .....

Série : .....

## MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme

de Magister PHYSIQUE

Option

PHYSIQUE APPLIQUEE

Intitulé:

**L'EFFET D'UN TROISIEME ELEMENT SUR LA REACTION DE  
PRECIPITATION DISCONTINUE DANS L'ALLIAGE  
AL-30%,lo mass.ZN.**

PAR  
**BELHAMRA NADJETTE**

Soutenu le: ...../ ...../2006

Devant le Jury

Président:	D.BARKAT	M.C	Univ. BISKRA
Rapporteur:	Z. BOUMARZOUG	Prof	Univ. BISKRA
Examineurs:	A.CHALA	M.C	Univ. BISKRA
	M.BOUCHEAR	Prof	Univ. CONSTANTINE
	S. MESSAOUDI	Dr	Univ. BISKRA

# **REMERCIEMENTS**

Tout d'abord, je remercie mon Dieu qui m'a aidé à réaliser ce mémoire en bonne santé.

Mes premiers remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, Monsieur le professeur Z.Boumerzoug, chef de département de métallurgie à l'université de Biskra, pour les orientations qu'il a bien voulu m'apporter lors de mon travail, malgré ses énormes charges pédagogiques et administratives, m'y accueillir, m'encourager dans cette voie parfois difficile qu'est la recherche, me proposer ce thème et me diriger pour sa bonne réalisation. Je veux lui exprimer ma sincère gratitude pour sa disponibilité à mon égard, pour ses conseils, pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction du mémoire et l'interprétation des résultats.

Je tiens à remercier monsieur D. Barkat, maître de conférences et chef de département de chimie industrielle à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur M. Boucheur, professeur à l'université de Mentouri de Constantine, Monsieur A. Chala, Maître de conférences et directeur des études de la postgraduation à l'université de Biskra, Dr. S. Messaoudi, Maître assistant à l'université de Biskra, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie ainsi le docteur T.Soltani, chef département de physique à l'université de Biskra, et tous les enseignants pour leur précieuse aide moralement, notamment M<sup>elle</sup> G.BenChâabane et monsieur : S.Rahmane et R.Makhloufi qui m'ont beaucoup aidé à réaliser mes expériences au niveau de leur laboratoire.

Mes sincères remerciements aux personnels du laboratoire de Microscope Electronique à l'université de Jijel : N.Bounnar et A.Ben Abbas et aux personnels de département de métallurgie à l'université de Biskra plus particulièrement : M.Zidani, Radja, Samia, Nadjette, Meriem et Sana.

Je remercie infiniment : les responsables du laboratoire (physique, chimie et mécanique) qui ont permis d'utiliser les appareils que j'avais besoin, le directeur du centre des jeunes, monsieur A.Zrebat et ainsi le responsable de salle d'Internet, monsieur S.Bacha, à Branis qui m'ont aidé à écrire cet mémoire. Et l'étudiant de magister en mécanique Y.Hellal qui m'a aidé dans quelques analyses de DRX.

# *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et reconnaissance à :

Mes chers parents.

Mon frère Amer et mes sœurs.

Mon frère Toufik et sa femme Zina.

Samir, Saïd et leurs filles.

Toute la famille de près et de loin.

Mes deux jumelles :Zahia et Faïrouz.

Toutes mes amies : Kheïra, Wahiba, Wahida, Ibtessem et ma cousine Fatima.

Mes collègues de travail à l'école « Mohamed Boumerzoug »-Branis :  
directeur, enseignants et enseignantes.

# *Sommaire*

<i>Remerciements</i> .....	<i>I</i>
<i>Dédicace</i> .....	<i>II</i>
<i>Sommaire</i> .....	<i>III</i>
<i>Introduction générale</i> .....	<i>01</i>

## *Chapitre I : Changements de phases.*

<b>I.1. INTRODUCTION</b> .....	<b>03</b>
<b>I.2. CLASSIFICATION DES CHANGEMENTS DE PHASES</b> .....	<b>03</b>
<b>I.3. GERMINATION ET CROISSANCE</b> .....	<b>06</b>
<b>I.4. CINETIQUE DE CHANGEMENTS DE PHASES</b> .....	<b>08</b>
<b>I.5. DIFFUSION</b> .....	<b>11</b>

## *Chapitre II : Aspects généraux de la précipitation.*

<b>II.1. INTRODUCTION</b> .....	<b>14</b>
<b>II.2. LA PRECIPITATION DISCONTINUE</b> .....	<b>17</b>
<b>II.2.a. Conditions d'apparition de la précipitation discontinue</b> .....	<b>17</b>
<b>II.2.b. Sites d'initiation de la précipitation discontinue</b> .....	<b>18</b>
<b>II.2.c. Différents types de précipitation discontinue</b> .....	<b>20</b>
<b>II.2.d. Mécanismes de croissance et de coalescence de la précipitation discontinue</b> .....	<b>24</b>
<b>II.2.e. Evaluation de la force motrice</b> .....	<b>27</b>
<b>II.2.f. Effet de la précipitation discontinue sur les propriétés des alliages</b> .....	<b>29</b>

## *Chapitre III : La réaction de précipitation discontinue dans le système d'alliage Al-Zn.*

<b>III.1. INTRODUCTION</b> .....	<b>31</b>
<b>III.2. LE DIAGRAMME DE PHASE D'AL-ZN</b> .....	<b>34</b>
<b>III.3. MECANISMES DE LA PRECIPITATION DANS LE SYSTEME D'ALLIAGE AL-ZN</b> .....	<b>36</b>

***Chapitre IV : Effet d'addition d'éléments ternaires sur  
la précipitation discontinue.***

<b>IV.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>48</b>
<b>IV.2. TRAVAUX REALISES.....</b>	<b>48</b>

***Chapitre V : Matériaux et méthodes expérimentales***

<b>V.1. CHOIX DE L'ALLIAGE ET PREPARATION METALLOGRAPHIQUE.....</b>	<b>55</b>
<b>V.2. METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES.....</b>	<b>56</b>

***Chapitre VI : Résultats expérimentaux et interprétation.***

<b>VI.1. L'EFFET DE LA TEMPERATURE DE VIEILLISSEMENT DANS L'ALLIAGE AL-30% MASS. ZN.....</b>	<b>60</b>
<b>VI.1.a. Analyse par l'EDS.....</b>	<b>60</b>
<b>VI.1.b. Analyse par la microscopie optique .....</b>	<b>61</b>
<b>VI.1.c. Analyse par microdureté vickers .....</b>	<b>70</b>
<b>VI.2.L'EFFET DE TROISIEMES ELEMENT SUR LA REACTION DE PRECIPITATION DISCONTINUE            DANS            L'ALLIAGE            AL-30%            MASS. ZN.....</b>	<b>78</b>
<b>VI.2.a. L'effet de l'étain.....</b>	<b>78</b>
<b>VI.2.a.1. Analyse par l'EDS.....</b>	<b>78</b>
<b>VI.2.a.2. Analyse par la microscopie optique.....</b>	<b>79</b>
<b>VI.2.a.3. Analyse par microdureté vickers.....</b>	<b>89</b>
<b>VI.2.a.4. Analuse par les rayons X.....</b>	<b>92</b>
<b>VI.2.b. L'effet de cuivre.....</b>	<b>94</b>
<b>VI.2.b.1. Analyse par l'EDS.....</b>	<b>94</b>
<b>VI.2.b.2. Analyse par la microscopie optique.....</b>	<b>95</b>
<b>VI.2.b.3. Analyse par microdureté vickers.....</b>	<b>101</b>
<b>VI.2.b.4. Analyse par les rayons X.....</b>	<b>102</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>104</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>105</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les matériaux utilisés pour la fabrication artisanale ou industrielle d'objets, de produits et de systèmes ainsi que pour la réalisation de constructions et d'équipements ont de tout temps défini le niveau de notre civilisation technique. La réalisation des objectifs communs de notre monde en développement est en grande partie tributaire de la mise au point de matériaux et de procédés de transformation et d'assemblage nouveaux, présentant des performances inédites ou améliorées.

Les transformations de phase à l'état solide sont la base de compréhension de comportement des matériaux métalliques.

La réaction de précipitation discontinue est l'une des transformations de phases à l'état solide, où une solution solide sursaturée initiale se transforme en une structure biphasée sous forme de lamelles et ce-ci à partir d'un joint de grain de phase mère.

L'effet d'addition d'un troisième élément dans un alliage métallique binaire sur le mécanisme de la réaction de précipitation discontinue représente un sujet d'actualité, car cette réaction est largement étudiée sur 80 alliages binaires, c'est pourquoi les recherches dans ce domaine s'orientent de plus en plus vers l'addition d'un troisième élément afin de connaître son effet sur cette réaction. Car, pour le moment, on ne sait pas si ce troisième élément favorise ou non le déclenchement ou l'accélération de la précipitation discontinue.

Pour notre sujet, nous tenterons d'ajouter le Cu et le Sn comme un troisième élément à notre alliage binaire Al-30%mass. Zn. Le matériau obtenu subira des traitements de vieillissement afin de provoquer cette réaction de précipitation et de voir son évolution par des différentes méthodes expérimentales : la microscopie optique, la diffraction de rayons X, l'EDS et la microduré Vickers.

En plus d'une introduction et d'une conclusion ce travail est organisé en deux parties :  
Partie A : Revue bibliographique sur la réaction de précipitation discontinue et l'effet d'élément ternaires sur celle-ci et elle comporte quatre chapitres et qui sont :

- Le chapitre I : Changements de phases.
- Le chapitre II : Aspects généraux de la précipitation.
- Le chapitre III : La réaction de précipitation discontinue dans l'alliage Al-Zn.

## Introduction

---

-Le chapitre IV : Effet d'éléments d'addition sur la précipitation discontinue.

Partie B : L'étude expérimental de la précipitation discontinue et elle comporte deux chapitres et qui sont :

-Le chapitre V : Matériaux et méthodes expérimentales.

-Le chapitre VI : Résultats expérimentaux et interprétation.



# Chapitre I

## Changements de phase

### I.1. INTRODUCTION

A partir des années 1928-1930, une grande attention a été portée à la théorie des transformations de phase dans les alliages monophasés ou biphasés car le développement de leurs microstructures sont généralement liés à ces transformations (c'est-à-dire à une modification du nombre et de la nature des phases).

Pour qu'une transformation de phases puisse s'effectuer, il est nécessaire que l'enthalpie libre du système diminue lors de la transformation ( $\Delta G < 0$ ). Cette condition est cependant loin d'être suffisante. En effet, la transformation d'une phase à une autre exige généralement, lors de l'amorçage de la transformation, l'apparition de germes de la nouvelle phase, c'est-à-dire de petits éléments de volume qui ont la même structure que la phase en formation et qui sont séparés de la phase non transformée par une interface à énergie élevée. Ces germes, qui sont caractérisés par un rapport surface sur volume élevé possèdent une enthalpie libre de formation plus élevée que celle de la phase en transformation.

Tous changements de phase peut être considéré comme le passage d'un arrangement des atomes d'enthalpie libre  $G_i$  à un autre arrangement d'enthalpie libre  $G_f$  inférieure à  $G_i$ .

### I.2. CLASSIFICATION DES CHANGEMENTS DE PHASES

Les changements de phases peuvent être classés schématiquement comme l'indique le tableau 1, cette classification a été établie par certains auteurs, notamment Christian [1] pour différencier les deux types de processus :

#### I.2.a. TRANSFORMATIONS HETEROGENES

##### I.2.a.1. Transformations à croissance thermo-activées comprenant

a)- Les transformations avec diffusion à courte distance : transformations allotropiques

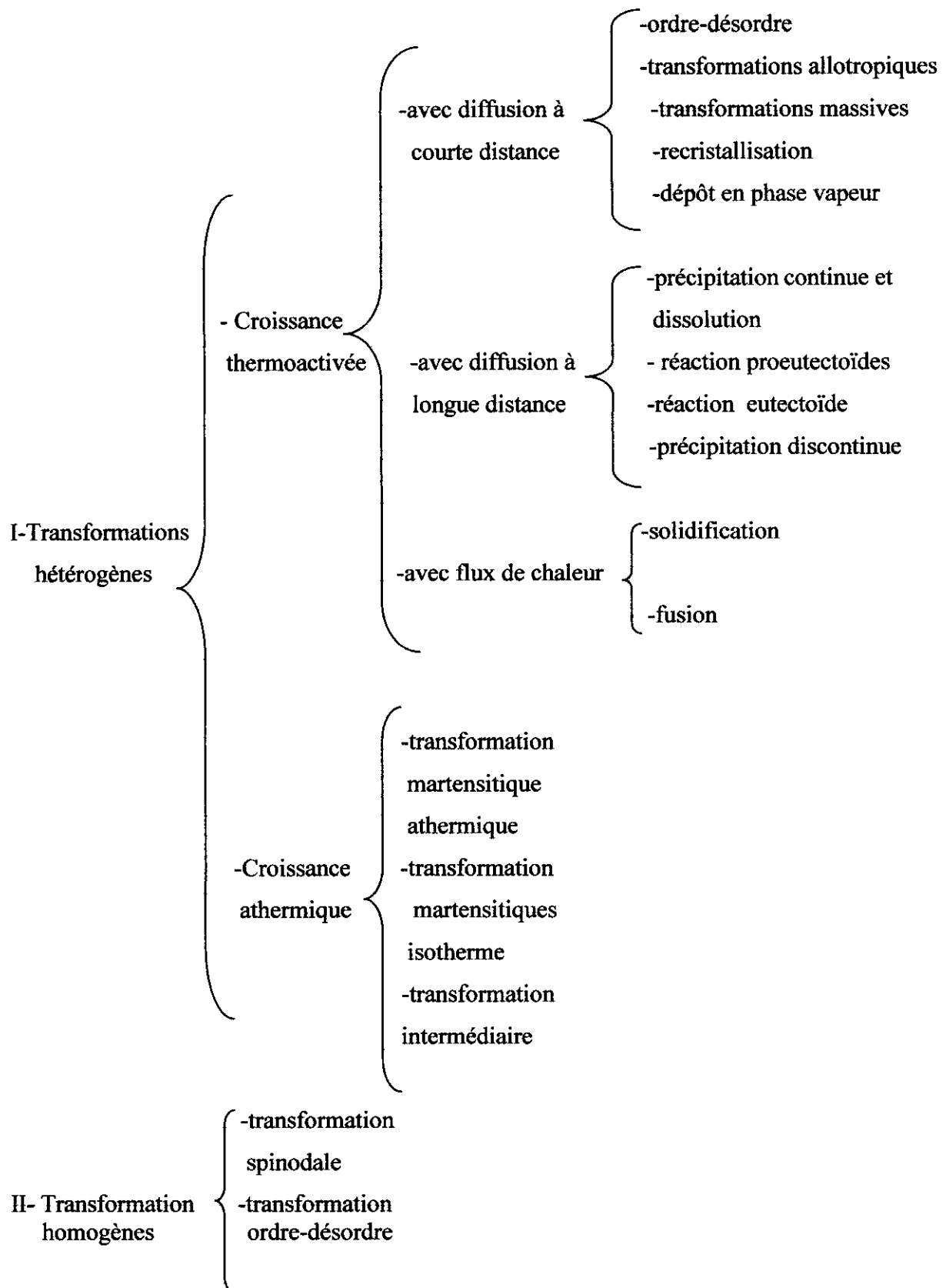


Tableau 1 : Différents types de transformation de phase [1].

des métaux purs, transformations polymorphiques des alliages, transformations ordre-désordre dans certains cas, recristallisation. Il a noté que les transformations polymorphiques des alliages se distinguent des transformations martensitiques par l'absence de relations d'orientation et d'épitaxie.

Mais ces deux types ont en commun deux caractéristiques : même composition des deux phases mère et produit, nécessité d'une vitesse de refroidissement (ou de chauffage) très rapide (pour éviter une transformation avec diffusion à longue distance).

**b)- Les transformations avec diffusion à longue distance :** (réactions eutectoides, péritectoides, précipitation continue et discontinue). Elles sont gouvernées, soit par diffusion en volume (précipitation continue, réactions proeutectoides), soit par la diffusion des atomes au niveau des interfaces (transformations eutectoides, précipitation discontinue). La redistribution des atomes des constituants entre les deux phases produits s'effectue par diffusion à longue distance, au voisinage de l'interface, soit par diffusion en volume dans la phase mère, soit par diffusion interfaciale.

**c)- Rôle du flux de chaleur :** la chaleur de réaction est libérée à l'interface et elle doit s'écouler. Si les propriétés thermiques des phases sont très différentes, le flux de chaleur n'est pas isotrope et son écoulement préférentiel dans l'une des phases introduit un paramètre supplémentaire de contrôle de la croissance. C'est le cas de la solidification et de la fusion. Pour un corps pur, la morphologie de l'interface dépend du rapport de la vitesse d'avance au gradient thermique. Pour un alliage, entrent en jeu les flux thermiques et chimiques.

### **I.2.a.2. Transformations à croissance athermique**

L'archétype est la formation de martensite dans les aciers, d'où la dénomination courante de transformation martensitique. Mais la transformation globale peut être thermoactivée ou non, suivant le mode de germination. On distingue donc :

- des transformations athermiques où la fraction transformée ne dépend que de la variation de température à partir d'un seuil  $T_s$  et non de la vitesse de refroidissement.
- Des transformations isothermes où la transformation se produit durant le refroidissement, mais aussi pendant un maintien isotherme.

Lorsque la transformation peut se produire dans les deux sens ( $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$ ), on observe une hystérésis importante. Un apport d'énergie mécanique peut réduire cette hystérésis (par exemple cas des austénites instables).

### **Transformations intermédiaires**

La séparation entre transformations avec croissance athermique et transformations par diffusion à courte distance est parfois difficile pour certains changements de phases, les deux mécanismes pouvant intervenir simultanément ou consécutivement. C'est le cas des transformations dites « bainitiques » et en particulier « bainitiques inférieures » où la structure des domaines transformés rappelle étroitement une croissance par cisaillement ; cependant, la nature des phases et les différences de concentration nécessitent une diffusion. Selon les alliages et le type de transformation, cette diffusion se fera, soit au niveau des interfaces, relâchant ainsi l'énergie de déformation accumulée et permettant la poursuite de la croissance par cisaillement, soit après la croissance au sein même des domaines produits.

### **I.2.b. TRANSFORMATIONS HOMOGENES**

Ce type de transformations n'est pas toujours bien établi. Toutefois, dans le cas de certains alliages, la variation de l'enthalpie libre à T fixée est telle que tout écart de concentration par rapport à la concentration moyenne entraîne une diminution d'enthalpie ; des fluctuations étendues peuvent s'établir avec des énergies d'interface très faibles. Ces fluctuations peuvent alors engendrer la transformation globale, c'est le cas des transformations dites « spinodales » et peut-être de certaines transformations ordre-désordre . Ce mécanisme de démixtion est peut être un processus assez général dans des transformations naturelles très diverses.

## **I.3. GERMINATION ET CROISSANCE**

Toute transformation hétérogène peut en conséquence être divisée en deux étapes :

- a) Une première étape appelée « germination » correspondant à la formation de petits domaines de quelques atomes capables de constituer des germes ;
- b) Une seconde étape appelée « croissance » correspondant au développement de ces domaines jusqu'à épuisement de la phase mère ou des atomes concernés dans celle-ci.

### **I.3.a.GERMINATION**

La germination est produite par les variations de concentration à très faible échelle dans la solution, fluctuations qui produisent de petits groupes d'atomes de composition semblable à la nouvelle phase. Ces germes sont de très petits cristaux parfaits, dont la dimension est de l'ordre

de quelques atomes seulement. Sous cette forme de cristaux de très faible volume, les germes ne sont pas stables, et ils possèdent une très faible énergie par rapport au cristal qui les entoure.

Le germe se forme donc par la suite des fluctuations de concentration dues à l'agitation thermique. D'où la mise en place d'un petit nombre d'atomes aux nœuds d'un réseau parfait. Si cette formation est stable, le germe se développe par absorption progressive des atomes voisins.

En résumé, la germination d'un précipité dépend de plusieurs facteurs :

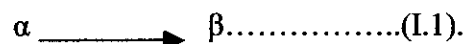
- 1- L'énergie interfaciale. Elle est fonction de la similitude plus ou moins marquée des systèmes cristallographiques du milieu et du précipité, ou des différences plus ou moins grandes de ces deux systèmes.
- 2- Si le précipité a une structure cristalline différente de la matrice, il peut y avoir des différences de volume, de forme, etc., d'où les tensions à la fois dans la matrice et le précipité. Il faut alors tenir compte de l'énergie associée à ces tensions pour écrire l'équation d'équilibre qui donne la dimension critique des particules précipitées.
- 3- Les zones de défauts de la matrice peuvent constituer des emplacements privilégiés pour la formation de germes car elles nécessitent, pour les précipités, un degré de sursaturation moindre qu'une zone parfaite.
- 4- Les joints de grains constituent des zones privilégiées de précipitation[2].

### I.3.b. CROISSANCE

Les différents types de changement de phase peuvent être classés de plusieurs manières suivant que le critère choisi est le nombre de phases mis en jeu, ou l'existence d'un changement de concentration à la transition.

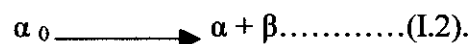
Il existe trois types de croissance :

- 1- Un premier type correspond aux réactions de la forme :



De telles transformations interviennent forcément dans les métaux purs (transformations allotropiques). Elles peuvent se produire également dans les alliages. La transformation s'effectuera dans ce second cas, soit par passage progressif de  $\alpha$  en  $\beta$  (solidification d'un alliage pro-eutectique par exemple), soit brutalement sans modification des concentrations locales (transformation martensitique et transformation paramorphique).

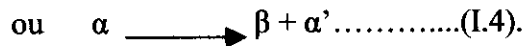
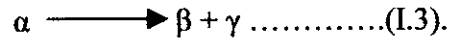
- 2- Un deuxième type correspond aux réactions de la forme :



l'exemple le plus caractéristique est celui de la précipitation des solutions solides sursaturées.

Cette précipitation est dite « continue » car la phase mère  $\alpha_0$  initialement sursaturée (ou sous-saturée), s'appauvrit (s'enrichit) progressivement en atomes du constituant qui est plus concentré (moins concentré) dans la phase produit  $\beta$  (Fig.1).

3- Le troisième type se rapporte aux réactions de la forme :



Le développement simultané des deux phases à partir d'une phase unique est alors appelée croissance (ou précipitation) « discontinue » si  $\alpha'$  a une même structure que  $\alpha$ . Par contre, la croissance est dite « cellulaire » si les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont des structures différentes (ex. solidification eutectique et réactions eutectoïdes). Ces transformations sont caractérisées morphologiquement par un front de réaction, la composition de la phase mère  $\alpha$  change brutalement à la traversée de cette interface ( $\alpha'$ ) (d'où le qualificatif « discontinu »). Le terme cellulaire souvent utilisé caractérise un autre aspect de cette morphologie (Fig.2).

#### I.4. CINETIQUE DE CHANGEMENT DE PHASE

Pour étudier la cinétique de transformation, la méthode généralement adoptée consiste à observer les modifications d'une propriété physique en fonction du temps. Parmi ces propriétés, les variations de la résistivité électrique, des propriétés magnétiques ou de la dureté sont les plus utilisées. On suppose en outre qu'il existe une relation linéaire entre la valeur de la propriété observée et la fraction transformée.

Sur la base de ces hypothèses, l'équation d'évolution d'une transformation a pour forme générale :

$$dx / dt = k f(x) \dots\dots\dots(I.5).$$

Où  $x$  = la fraction transformée

$k$  = la constante de vitesse

$f(x)$  = une fonction de  $x$

la plupart des transformations dans les alliages à l'état solide sont assez complexes et l'on a recours à des solutions empiriques.

Ainsi, on a trouvé de façon empirique que les cinétiques isothermes des transformations, notamment celles contrôlées par diffusion, sont décrites par une équation de la forme suivante :

$$dx / dt = n k^n t^{n-1} (1-x) \dots\dots\dots(I.6).$$

dans laquelle:

$t$  = temps de transformation

$(1-x)$  = le facteur d'interpénétration.

$n$  et  $k$  = constantes supposées indépendantes de  $x$  (et donc de  $t$ ) pour une température donnée.

L'intégration de l'équation (I.6) conduit à l'équation de Johnson-Mehl :

$$x = 1 - \exp [ - (k.t)^n ] \dots \dots \dots (I.7).$$

l'énergie d'activation ( $E_A$ ) peut être déterminée à partir de la variation de  $k$  avec la température selon l'équation d'Arrhénius :

$$k = k_0 \exp ( -E_A / RT ) \dots \dots \dots (I.8).$$

où:  $k_0$  = facteur de fréquence

$R = 8.31$  J/ mole

$T$  = température absolue en degré Kelvin

$E_A$  = l'énergie d'activation apparente.

### **Méthode utilisée**

Il est important de remarquer que la valeur de  $k$  déduite à partir de (I.6) ou (I.7) dépend de la fonction  $f(x)$  choisie empiriquement. On peut trouver deux équations empiriques qui concordent avec l'expérience et dans ce cas, il est possible de trouver deux valeurs de  $k$ . d'autre part,  $k$  n'est pas une vraie constante de vitesse.

Nous avons préféré déterminer  $E_A$  indépendamment des fonctions empiriques  $f(x)$  en utilisant la méthode de Burke [3]. En effet, puisque  $x$  et  $t$  sont liés par une relation, il est possible de choisir  $t$  au lieu de  $x$  comme variable dépendante. L'équation (I.5) devient :

$$dt = k^{-1} f^{-1}(x) dx \dots \dots \dots (I.8).$$

Le temps,  $t_x$ , nécessaire pour qu'une fraction déterminée  $x = X$  se transforme est :

$$t_x = k^{-1} \int f^{-1}(x) dx \dots \dots \dots (I.9).$$

le temps  $t$  relatif à la valeur choisie de  $x$  est mesuré pour chaque température. Tandis que la fonction  $f(x)$  ne change pas dans l'intervalle de température considéré, l'intégrale est constante et on a :

$$t_x \propto k^{-1}$$

$$t_x \propto k_0^{-1} \exp (+E_A / RT).$$

$$\ln (t_x) = \text{Cte} + E_A / RT \dots \dots \dots (I.10).$$

Cette procédure est menée sur plusieurs valeurs de  $x$  afin de déceler s'il existe une variation de  $E_A$  avec  $x$ .

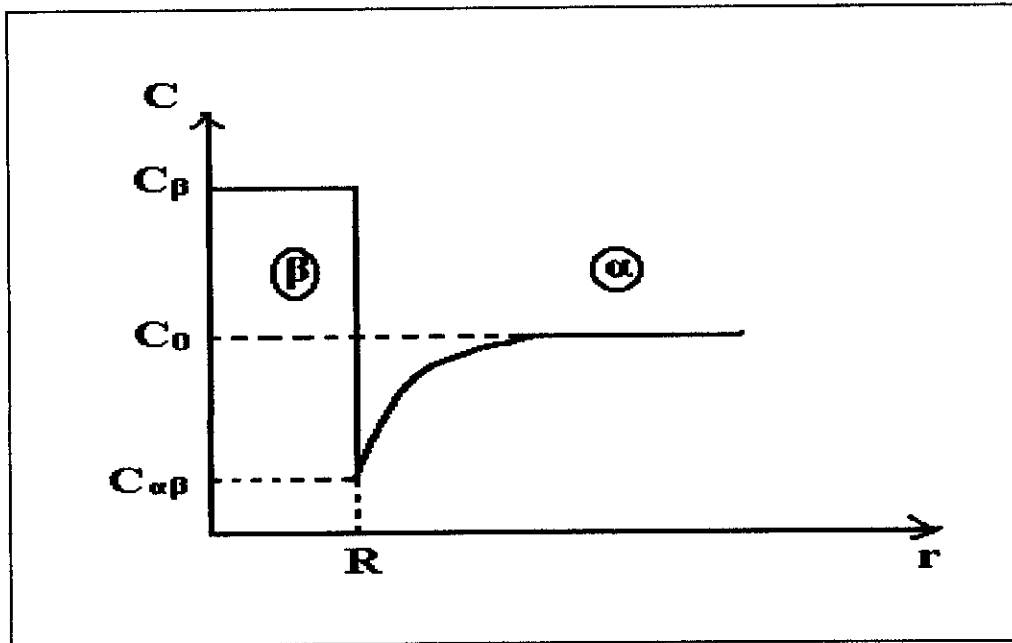


Figure 1 : Croissance d'un précipité  $\beta$  dans une matrice sursaturée  $\alpha$  de concentration initiale  $C_0$ .

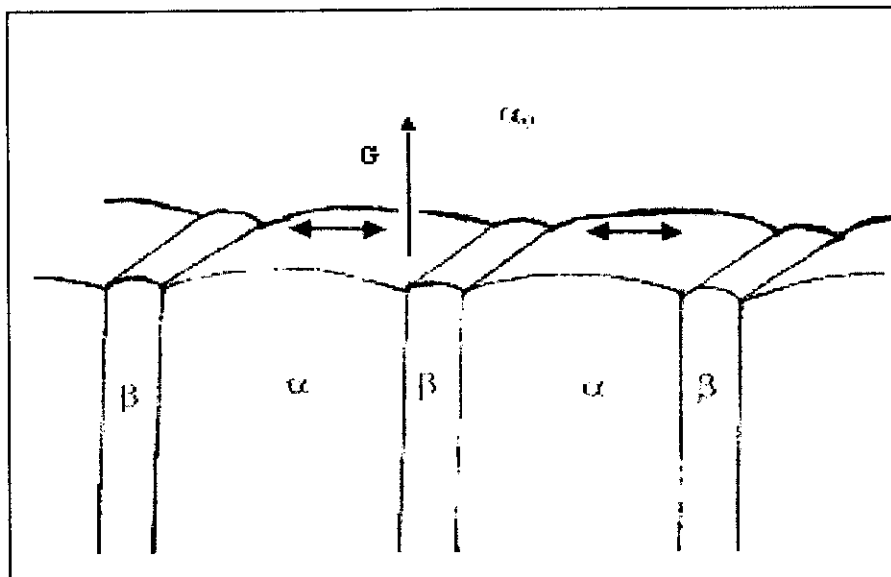


Figure 2 : croissance discontinue ( $G$  indique la direction de croissance).



## **I.5. LA DIFFUSION**

### **I.5.a. DEFINITION**

Un grand nombre de réactions et de processus importants dans le traitement des matériaux reposent sur un transfert de masse s'effectuant soit à l'intérieur d'un solide particulier (généralement au niveau microscopique), soit à partir d'un liquide, d'un gaz ou d'une autre phase solide. Ce transfert s'accomplit toujours par diffusion, terme qui désigne le déplacement d'un matériau sous forme de mouvements atomiques. La diffusion joue un rôle très important dans les transformations de phases, où ces transformations sont réparties en trois groupes :

-Le premier groupe comprend des transformations simples, qui sont fonction de la diffusion, à l'issue desquelles le nombre et la composition des phases présentes demeurent les mêmes. Parmi ces transformations, on trouve la solidification d'un métal pur, les transformations allotropiques ainsi que la recristallisation et la croissance des grains.

-Le deuxième groupe comprend aussi des transformations qui sont fonction de la diffusion, mais au cours desquelles survient une modification de la composition et, souvent, du nombre des phases présentes, la microstructure finale contient généralement deux phases.

-Le troisième groupe de transformations se caractérise par l'absence de diffusion et par la production d'une phase métastable.

### **II.5.b. MECANISME DE DIFFUSION**

A l'échelle atomique, la diffusion consiste simplement en une migration graduelle d'atomes passant d'un point du réseau à un autre. En réalité, les atomes d'un matériau solide sont constamment en mouvement et changent rapidement de position. Plusieurs modèles ont été proposées pour rendre compte de ce mouvement atomique, dont deux s'appliquent à la majorité des cas de diffusion dans un métal :

#### **II.5.b.1. Diffusion lacunaire**

Dans ce premier type de diffusion, un atome quitte sa position habituelle dans le réseau et occupe une position vacante adjacente, également appelée lacune, comme l'illustre la figure (3.a) [4]. Le déplacement des atomes ici porte le nom de diffusion lacunaire.

#### **II.5.b.2. Diffusion interstitielle**

Ce deuxième type de diffusion se caractérise par le fait que les atomes passent d'une

position interstitielle donnée à une position interstitielle adjacente qui est vide. C'est ce qui se produit dans le cas de l'interdiffusion d'impureté telles que l'hydrogène, le carbone, l'azote et l'oxygène, dont la petite taille des atomes leur permet d'occuper les positions interstitiels. Les atomes hôtes et les atomes d'impuretés de substitution forment rarement des vides interstitiels, ce qui explique qu'ils ne diffusent pas de cette façon. Ce type de diffusion porte le nom de diffusion interstitielle (figure 3.b) [4].

Dans la plupart des alliages métalliques, la diffusion interstitielle s'effectue beaucoup plus rapidement que la diffusion lacunaire, car les atomes interstitiels sont plus petit et, par conséquent, plus mobiles.

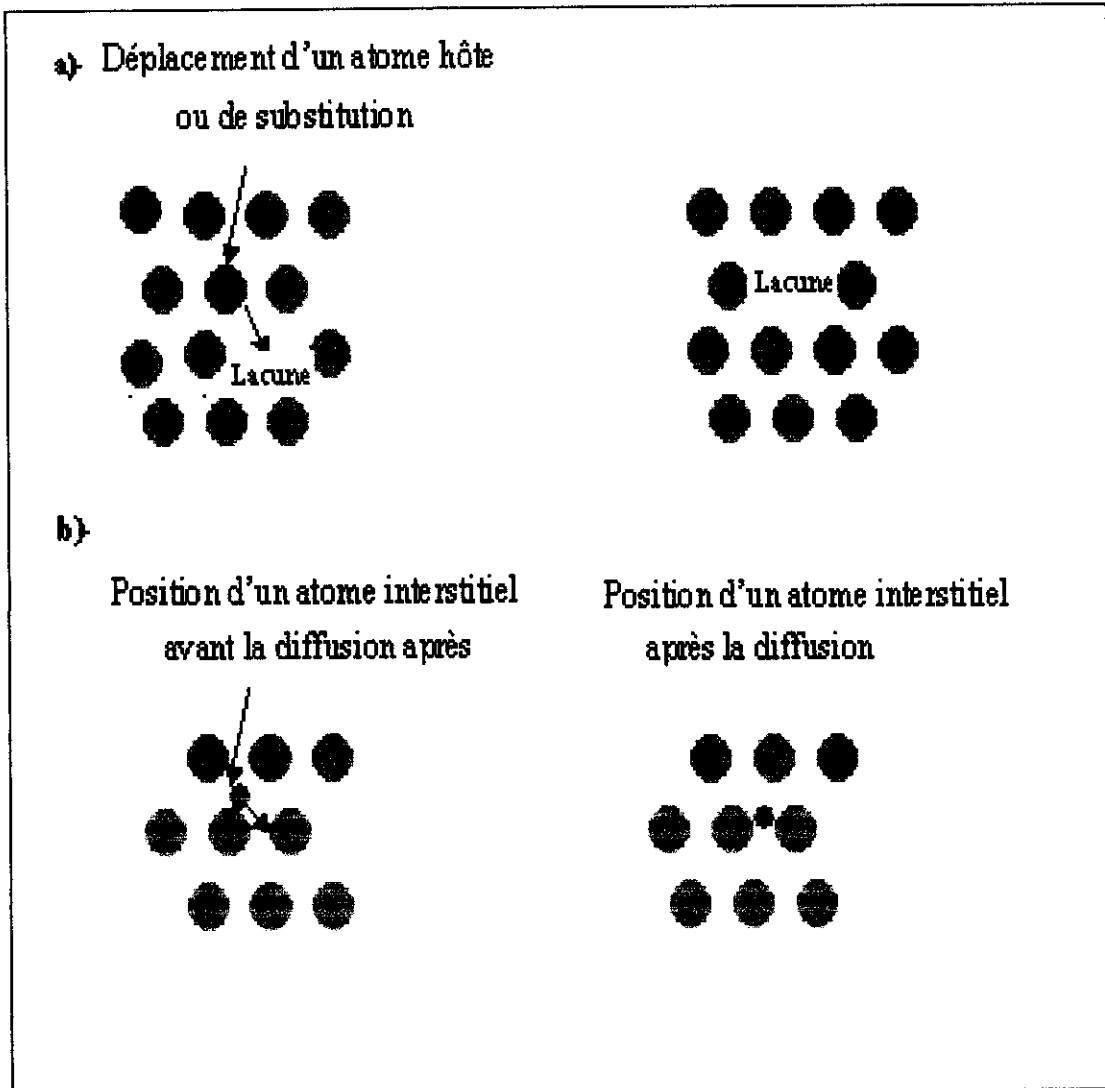


Figure 3 : Représentations schématiques  
a) d'une diffusion lacunaire et  
b) d'une diffusion interstitielle [4].

# *CHAPITRE II*

## *ASPECTS GÉNÉRAUX DE LA PRÉCIPITATION*

### II. I. INTRODUCTION

Les phénomènes de précipitation se traduisent par l'apparition de nouvelles phases qui améliorent les propriétés des alliages par une germination et une croissance. La décomposition des solutions solides sursaturées peut se schématiser comme suit :



où  $\alpha'$  est la solution solide sursaturée,  $\alpha$  est la solution solide d'équilibre et  $\beta$  est le précipité de la deuxième phase.  $\alpha'$  et  $\alpha$  ont la même structure.

Ce retour à l'équilibre peut s'effectuer de différentes façons par l'intermédiaire d'états transitoires plus au moins nombreux. On distingue essentiellement :

- la précipitation continue.
- la précipitation discontinue.

**Précipitation continue :** La phase mère  $\alpha'$ , initialement sursaturée, s'appauvrit progressivement en atomes de soluté qui est plus concentré dans la phase produit  $\beta$ . Durant cette transformation, les précipités sont répartis plus au moins uniformément dans chaque grain de la matrice. Ils croissent par la diffusion à longue distance des atomes solutés (diffusion en volume). Il s'en suit que la précipitation continue sera, en principe, favorisée à haute température .

**Précipitation discontinue :** C'est le développement simultané de deux phases à partir d'une phase unique ( $\alpha$  ). Cette transformation se caractérise morphologiquement par un front de transformation issu d'un joint de grain et se déplaçant dans la matrice sursaturée. Durant la précipitation, le grain est divisé en deux régions, l'une transformée et l'autre encore sursaturée .

A la traversée de cette interface ( $\alpha$ ), la composition de la phase mère change brutalement, d'où le qualificatif discontinu.

La précipitation discontinue se produit en principe aux basses températures où la diffusion des atomes de soluté dans le front de transformation est plus élevée que dans le volume. Le grain résultant d'une précipitation discontinue n'a pas la même composition ni la même orientation que le grain initial. Dans la littérature, cette réaction a été aussi appelée :

- réaction discontinue [5].
- réaction cellulaire [6].
- réaction au joint de grain [7].
- réaction de recristallisation [8].
- ou réaction auto-catalytique [9]

Pour déclencher une réaction de précipitation il faut effectuer les trois étapes suivantes :

1. Homogénéisation (mise en solution) à température  $T_1$  qui permet d'obtenir un système monophasé.
2. Une trempe (refroidissement) à basse température pour obtenir une seule phase hors d'équilibre.
3. Revenu (ou traitement de vieillissement) à une température  $T_2$  (Fig. 4)

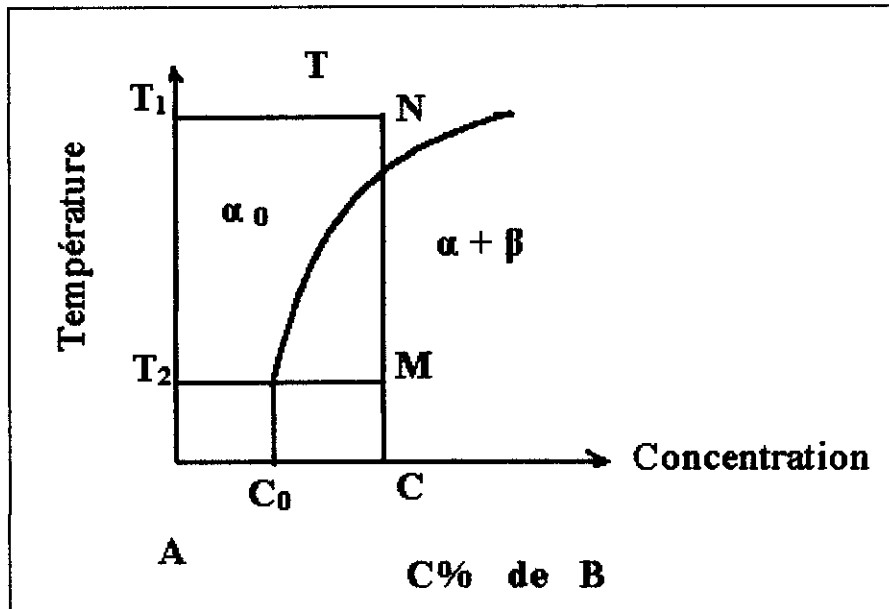


Figure 4 : Courbe de solubilité d'un métal B dans un métal A.

$\alpha_0$  – représente la matrice sursaturée de concentration  $C$  ;

$\alpha$ - représente la matrice en équilibre à la température  $T_2$   
( concentration  $C_0$  ) ;

$\beta$  -phase précipitée ;

$T_1$ -température d'homogénéisation (mise en solution) ;

$T_2$ -température de vieillissement (de précipitation) ;

## II.2. LA PRECIPITATION DISCONTINUE

### II. 2. a. CONDITIONS D'APPARITION DE LA PRECIPITATION DISCONTINUE

Depuis la découverte de la précipitation discontinue en 1932 par Smith et son collègue Lindlieff [10], plusieurs études ont confirmé ce mode dans de plus 80 alliages binaires et beaucoup des questions restent ambiguës.

Plusieurs tentatives non satisfaisantes ont été faites pour donner un critère valable pour que la réaction de précipitation discontinue ait lieu avec un maximum de vitesse possible :

-Zener [11], Hillert [12] et Puls et Kirkaldy [13] estiment que la production d'entropie doit être maximale.

-Cahn[14] pense qu'une vitesse de décroissance de l'énergie libre de Gibbs doit être maximale.

-Hornbogen [9] affirme que trois facteurs sont importants pour l'apparition de la précipitation discontinue :

1/- Une grande probabilité de la germination hétérogène aux joints de grains par rapport à la germination à l'intérieur des grains.

2/- Un grand coefficient de diffusion au joint qui influe sur sa mobilité, cette dernière est favorisée par la structure du front de réaction.

3/- Une grande force motrice pour la précipitation due à l'augmentation de la sursaturation ou au changement du paramètre du réseau de la matrice à cause de la précipitation.

Et Bohm [15], pour les alliages à base de cuivre, a mis en évidence le fait que si la différence des diamètres atomiques solvant/ soluté est  $\Delta r > 11\%$ , la précipitation discontinue peut se produire. Cependant, cette règle n'est pas générale, puisque des exceptions ont été trouvées (cas des alliages Cu-Co étudiés par Philips [16]).

Meyrick [17] proposa un critère pour que la réaction se déclenche, sous la forme suivante :

$$\delta\gamma/\delta C_B > 2x\gamma / (C_1 - C_2) r^2 \dots\dots\dots(II.2).$$

où :

$\delta\gamma/\delta C_B$  : est la vitesse de décroissance de l'énergie du joint de grains avec l'augmentation de la concentration  $C_B$  du soluté au niveau du joint de grain ;

$C_1$  et  $C_2$  : les concentrations initiales et finales respectives du volume balayé à l'extérieur par le joint de grain ;

$x$  : le déplacement du joint de grains ;

$r$  : le joint de grains est considéré comme un segment cylindrique épinglé en des points équidistants de  $2r$ .

Mais cette forme n'est pas applicable pour tous les alliages puisque Plitcha et al [18] ont montré qu'elle n'était pas valable dans les alliages Ti-X et Cu-X.

### II.2.b.SITES D'INITIATION DE LA PRECIPITATION DISCONTINUE

Deux modèles de germination concernant les premiers stades de réactions cellulaires se présentent :

- Le joint attaché aux extrémités du précipité est entraîné quand les particules croissent (modèle de Tu et Turnbull ).
- Le joint qui migre semble entraîner les particules (modèle de Fournelle et Clark).

#### II.2.b.1. Modèle de Tu et Turnbull

Dans leur étude sur les bicristaux d'un alliage Pb-Sn, Tu et Turnbull [19, 20] ont mis en évidence un mécanisme de germination de la phase  $\beta$  sur un joint de grain statique (Fig.5a). La figure 5b montre une particule  $\beta$  après une croissance considérable ; son orientation pouvant être déterminée par le plan de contact du grain 2, ils supposèrent que l'orientation choisit l'énergie interfaciale minimale. Les énergies spécifiques interfaciales de la phase  $\beta$  se sont différentes dans les deux grains ( $\sigma_2 < \sigma_1$ ), ce qui pourvoit une force motrice qui va causer le mouvement de joint autour de la plaque  $\beta$  pour réduire l'énergie d'interface et la plaque  $\beta$  se trouve dans le grain 2 (Fig.5c et 5d). Une seconde plaque  $\beta$  se forme parallèlement à la première puis une troisième plaque et ainsi de suite, vont apparaître successivement plusieurs plaques ou lamelles (Fig .5f ) constituant une précipitation cellulaire.

Ce mécanisme est observé par Bouzaher et Simon [21] et Solorzano [22] dans un même alliage (Al-22%Zn).

#### II.2.b.2. Modèle de Fournelle et Clark

Fournelle et Clark [23] ont considéré que la migration du joint est due à sa courbure et au déséquilibre à l'arête du grain, sont les premières étapes du développement de la précipitation cellulaire. Dans son mouvement le joint de grain appauvrit la surface derrière lui, en absorbant les atomes de soluté qui arrivent à former un germe de la phase d'équilibre sur le joint même (Fig. 6a et 6b). Ces germes, appelés allotriomorphes, agissent comme des centres de fixation forçant ainsi le joint de grain migrant à s'introduire entre eux (Fig. 6c). Les atomes diffusent de long de ce joint pour arriver aux germes. Ces derniers croissent parallèlement à la direction de déplacement du joint derrière lequel une structure lamellaire prend forme. La figure 6d montre l'allongement des allotriomorphes, suivant la courbure du front de réaction.



La distance interlamellaire reste pratiquement constante lors de la croissance des cellules et requiert la diffusion de l'atome soluté à travers la phase sursaturée vers les grains de la phase précipitée qui en est riche.

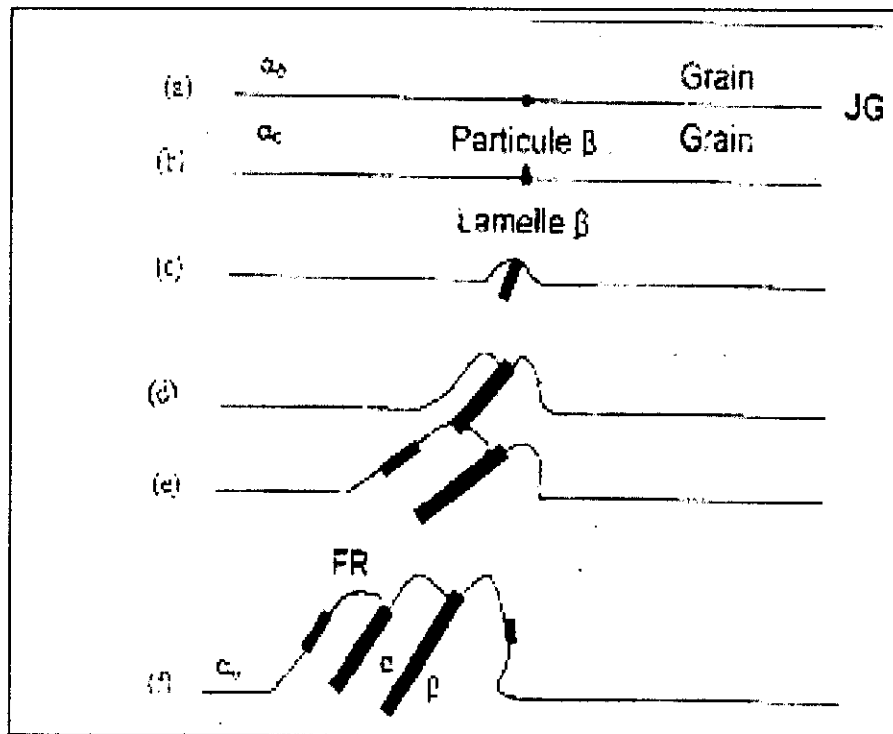


Figure 5 : Développement d'une précipitation cellulaire d'après le modèle de Tu et Turnbull [19, 20].

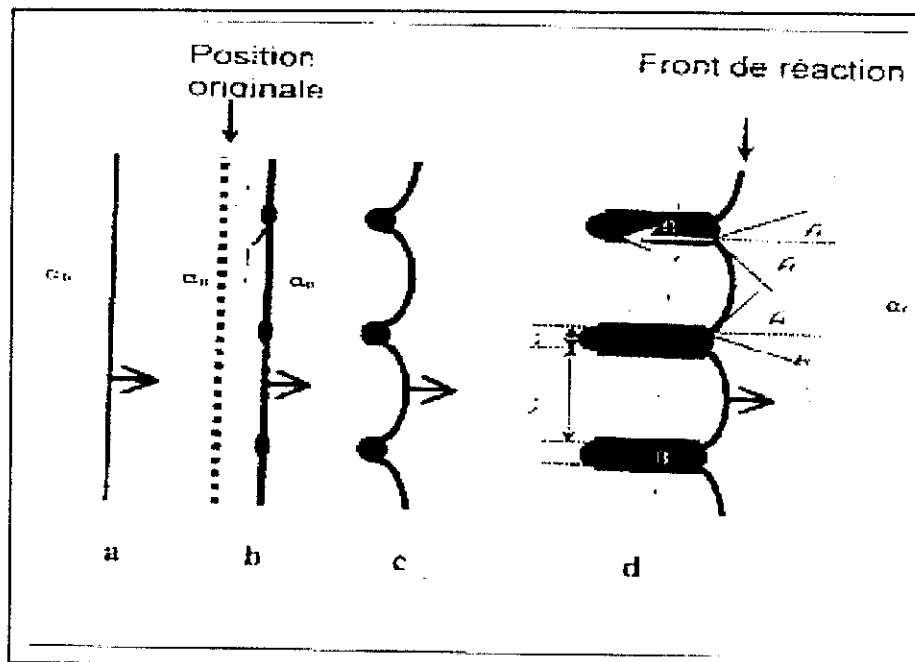


Figure 6: Développement d'une précipitation cellulaire d'après Fournelle et Clark [23].

### II.2.c. DIFFERENTS TYPES DE PRECIPITATION DISCONTINUE

D'après les travaux de Gust [24], on distingue deux types de précipitation discontinue et qui correspondent à deux sites de germination :

#### a) Précipitation interfaciale

Le produit de la précipitation présente une structure cellulaire sous forme de lamelles alternées derrière un front de réaction qui est identique à un joint de grain incohérent (Fig. 7) ; dans ce cas le transport de la matière est assuré par la diffusion interfaciale le long de front de réaction qui est un joint de grain de forte désorientation.

Il y a un mode de précipitation comparable à celui qui se produisant aux joints de grains, c'est la précipitation aux joints d'interphases. Des études sur la possibilité de provoquer une précipitation discontinue à partir des joints d'interphases dans les alliages à basses de cuivre ont été faites : Mana et al [25] l'alliage Cu-12% at. In, et Hamana et Boumerzoug [26] sur l'alliage Cu-15% at. In, ont montré la possibilité d'apparition de cellules de précipités à partir des joints d'interphases eutectoïde / matrice, comparable à celles observées aux joints de grains.

#### b) Précipitation sur les dislocations

La précipitation se fait alors à l'intérieur des grains sur les dislocations qui forment des régions préférentielles de germination intragranulaire (Fig. 8). Ce mode de précipitation se produit dans les systèmes où le volume spécifique de la matrice initiale et celui du produit de la réaction sont très différents.

La différence entre ces deux types :

Le dernier type diffère du type interfacial par :

- L'orientation de la matrice appauvrie qui est la même que celle de la solution solide sursaturée.
- Les particules précipitées qui ne sont pas lamellaires mais sous formes de petites plaquettes de structure cristallographique bien déterminée.
- La précipitation qui est contrôlée par la diffusion en volume de l'élément de soluté.

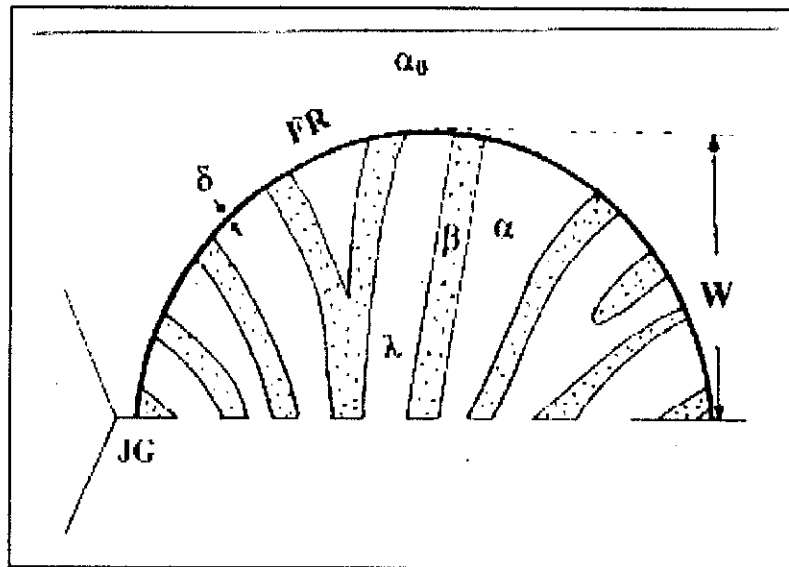


Figure 7 : Représentation schématique d'une réaction de type interfaciale  
 FR : Front de réaction, JG : Joint de grain,  $\alpha_0$  : solution solide sursaturée  
 $\beta$  : Précipité,  $\delta$  : épaisseur du joint de grain,  $\lambda$  : distance interlamellaire [24].

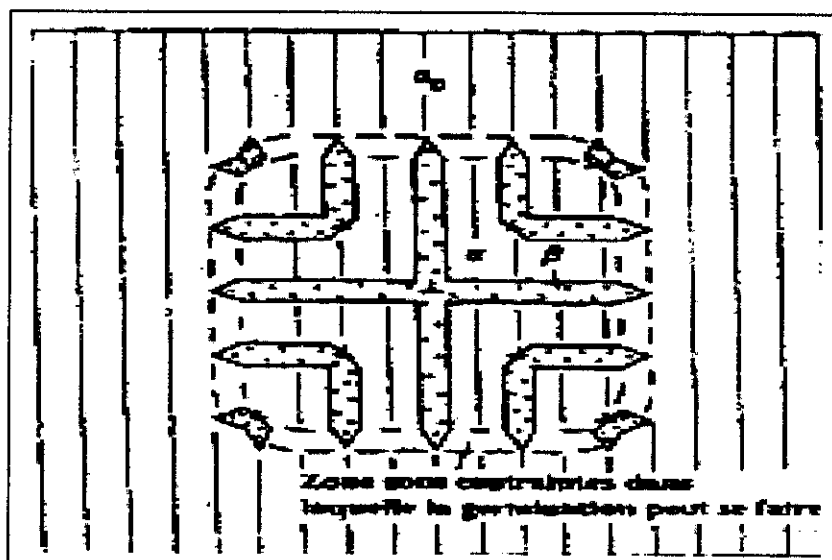


Figure 8: Représentation schématique d'une réaction se produisant sur les dislocations [24].

On note aussi que Thomson [27] classe la précipitation discontinue en trois types de réactions (Fig. 9) :

La première est de type 1 :  $\alpha' \longrightarrow \alpha + \beta \dots \dots \dots (\text{II. 3})$ .

dans laquelle la matrice sursaturée  $\alpha'$  se transforme derrière un mouvement du joint de grain en lamelles alternées de précipités  $\beta$  la phase la plus stable thermodynamiquement dans une matrice  $\alpha$  appauvrie en soluté. Il n'y a pas de changement de structure du cristal  $\alpha$  et cette caractéristique distingue cette réaction discontinue par rapport à des réactions eutectoides morphologiquement similaires. Les réactions de types 1 doivent être décrites essentiellement comme précipitation au joint de grain avec la migration simultanée du joint de grain.

Le second type de réaction est :  $\alpha' + \gamma \longrightarrow \alpha + \gamma \dots \dots \dots (\text{II. 4})$ .

dans laquelle le front de précipitation discontinue se déplace dans une matrice, dont la sursaturation a été partiellement réduite par la réaction de précipitation continue. En effet, les fins précipités  $\gamma$  préalablement cohérents avec la matrice, se transforment en lamelles  $\gamma$  très grosses. S'il y a seulement une réduction dans la cohérence de  $\gamma$ , cette réaction est simplement une réaction de grossissement de précipité  $\gamma$ . Ce second type de réaction est désigné par l'introduction du terme de réaction de grossissement discontinu [28, 20].

Le troisième type de réaction discontinue est :  $\alpha' + \gamma \longrightarrow \alpha + \delta \dots (\text{II. 5})$ , dans laquelle la phase cohérente métastable  $\gamma$  se transforme en une phase  $\delta$ , non cohérente, plus stable thermodynamiquement.

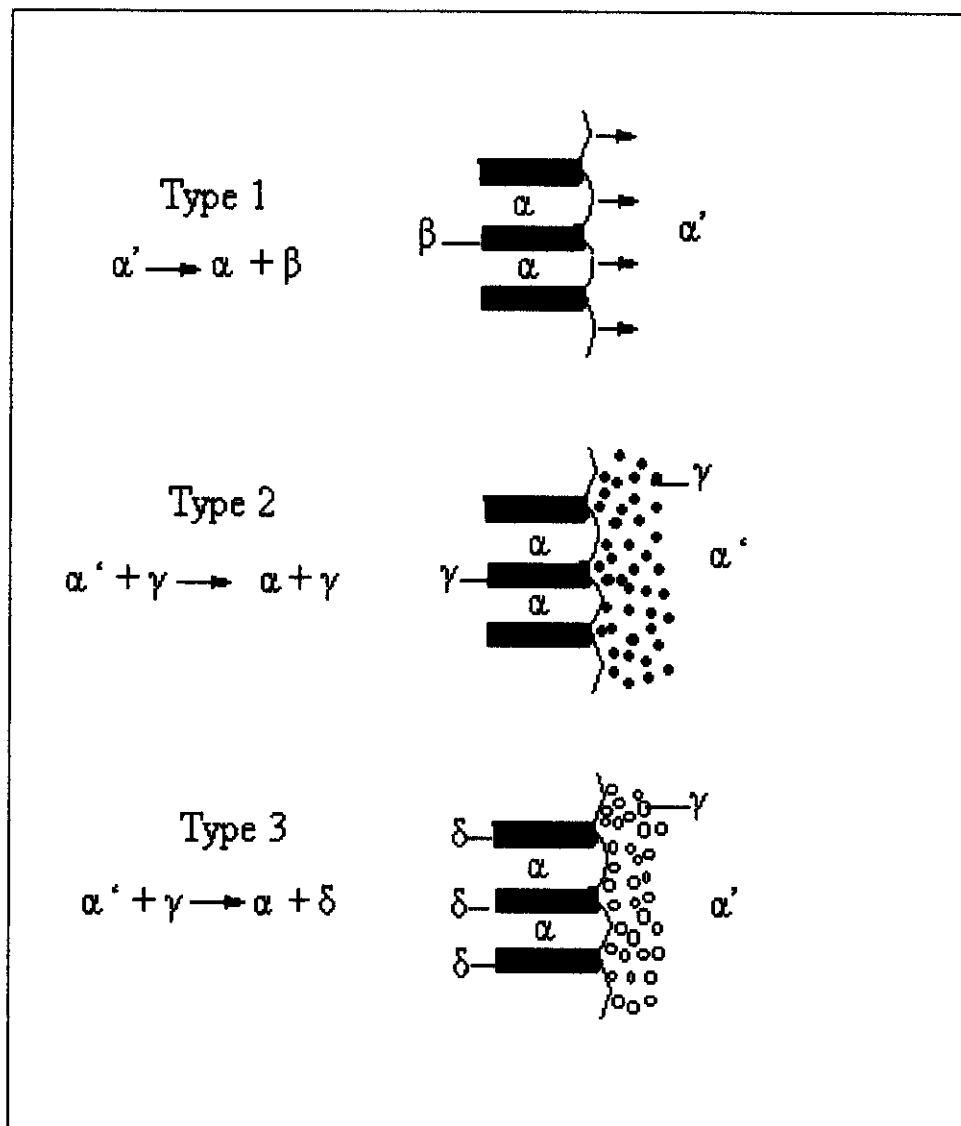


Figure 9 : Classification des transformations discontinues (d'après Thomson [27]).

Type 1 : précipitation au joint de grains avec la migration simultanée du joint de grains.

Type 2 : réaction de grossissement de précipité  $\gamma$ .

Type 3 : la phase cohérente  $\gamma$  se transforme en une phase  $\delta$  plus stable thermodynamiquement.

## II.2.d. MECANISMES DE CROISSANCE ET DE COALESCENCE DE LA PRECIPITATION DISCONTINUE

### II.2.d.1. Modèles cinétique de croissances

Lors d'apparition de la précipitation discontinue à basse température (généralement température isotherme) ; on obtient des cellules de précipités au joint de grain qui se déforme et bouge dans deux directions opposées. Cette morphologie à double couture est observée par Bouman et al [29] à basse température de vieillissement mais à haute température, la morphologie d'une seule couture est dominante. Et selon Fournelle[23], cette morphologie est dite : mécanisme *s* pour décrire le modèle de croissance dans les alliages Fe-Ni-Ti

(Fig. 10a). Et Fredel et Schenk [30] ont proposé l'utilisation du terme « double couture » pour décrire la croissance des précipités de la réaction discontinue dans deux directions dans les alliages Au-Fe (Fig. 10b).

Plusieurs modèles de croissance ont été proposés pour calculer la vitesse de croissance, parmi ces modèles :

- **Modèle de Zener[11]**

La vitesse de croissance est exprimée par :

$$V = (X_0 - X_c) / X_0 \cdot (2D_v - l) \dots \dots \dots (II. 6).$$

Où :

$X_0$  : la concentration initiale de la matrice sursaturée.

$X_c$  : la concentration d'équilibre de la matrice appauvrie.

$D_v$  : le coefficient de diffusion en volume.

$l$  : la distance interlamellaire

Ce modèle est proposé pour la formation de la perlite dans les alliages Fe-C.

- **Modèle d'Aronson et Liu [31]**

La vitesse de croissance s'écrit sous forme :

$$V = 4 \cdot \lambda \cdot (D_I / l^2) \dots \dots \dots (II. 7).$$

$D_I$  : Le coefficient de diffusion interfaciale,

$\lambda$  : l'épaisseur du front de réaction.

- **Modèle de Turnbull[19,20]**

La vitesse de croissance est donnée par :

$$V = (X_0 - X_m) / X_0 \cdot (\lambda \cdot D_I - l^2) \dots \dots \dots (II. 8).$$

$X_m$  : la concentration moyenne des lamelles appauvries  $\alpha$ .

- **Modèle de Peterman et Hornbogen[32]**

La vitesse de croissance exprimée par :

$$V = -8 \left( \frac{\Delta G}{RT} \right) (\lambda \cdot D_V / l^2) \dots \dots \dots (\text{II. 9}).$$

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_\sigma + \Delta G_\varepsilon \dots \dots \dots (\text{II. 10}).$$

Où :

$\Delta G_c$  : le terme chimique de la force motrice.

$\Delta G_\sigma$  : le terme chimique interfaciale.

$\Delta G_\varepsilon$  : le terme chimique de tension.

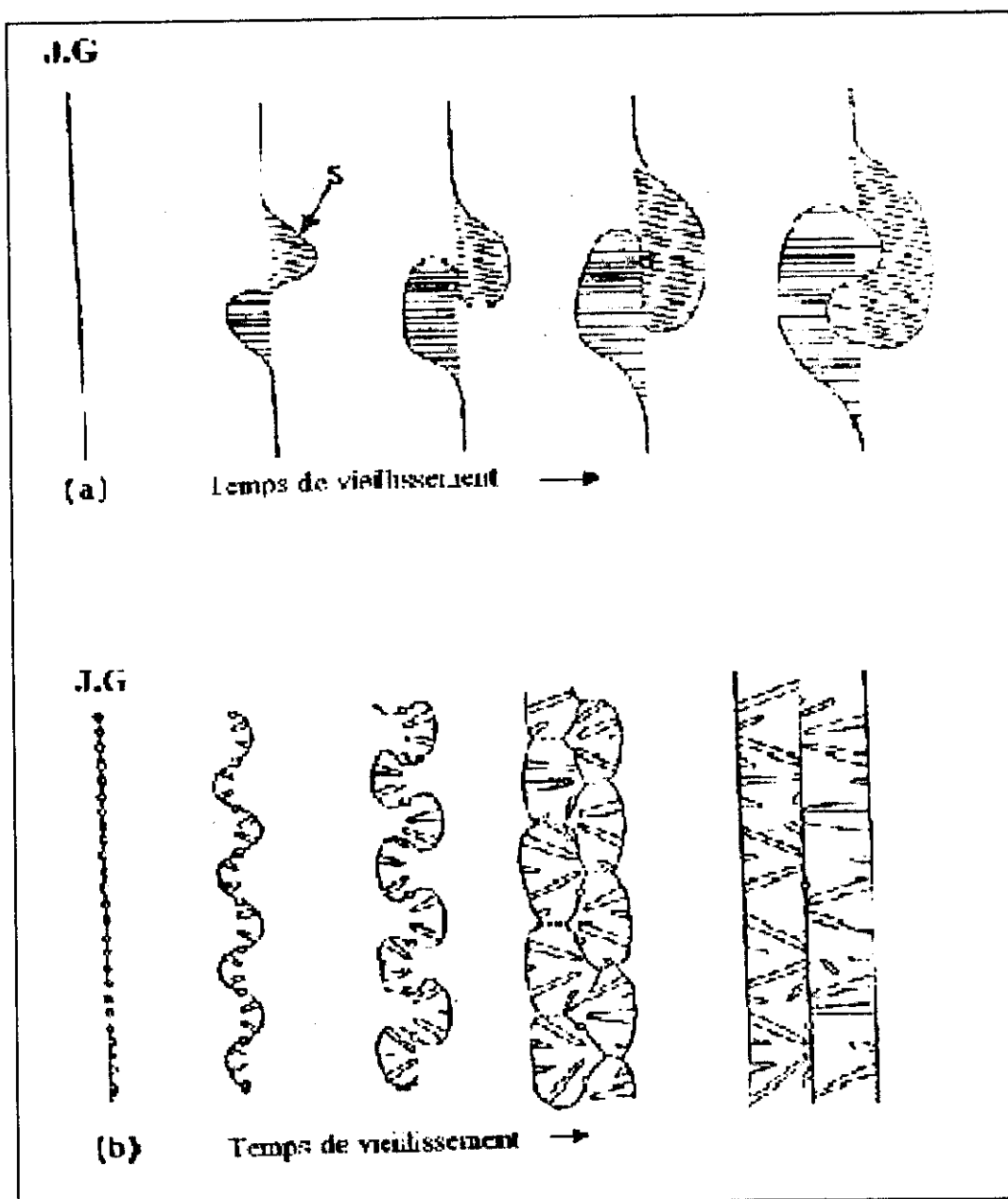


Figure 10 : Schéma de formation de double couture suivant le mécanisme S,  
 (a) : par Fournelle [23] et (b) : par Fredel et Schenk [30].



**II.2.d.2. Coalescence des précipitées cellulaires**

Généralement, les réactions de coalescence transforment une fine microstructure biphasée produite soit, par une réaction de précipitation de décomposition eutectoïde ou de solidification eutectique en une structure coalescée d'une même microstructures biphasée [33]. Ces réactions de coalescence peuvent être continue ou discontinue.

Morphologiquement (Fig.11b), la structure lamellaire fine des cellules primaires se décompose en une structure lamellaire grossière composée des deux phases par une réaction de grossissement discontinu et peut être exprimée par :



Dans un alliage Al-Zn, Tu et Fournelle [34] observèrent qu'une fine structure lamellaire de  $\alpha$ - $\beta$  apparaît par l'intermédiaire d'une précipitation discontinue au niveau du joint de grain. Cette fine structure subit postérieurement une coalescence lente, conduisant ainsi la structure à son état d'équilibre.

**II.2.e. EVALUATION DE LA FORCE MOTRICE**

Pour la réaction de précipitation discontinue (première réaction discontinue) tout le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G_1$ , est égal à la diminution de l'énergie libre chimique ( $\Delta G^c_1$ ) plus l'augmentation de l'énergie libre de surface ( $\Delta G^s_1$ ) .

$$\Delta G_1 = (\Delta G^c_1) + (\Delta G^s_1) \dots \dots \dots \text{(II. 12).}$$

$$\Delta G_1 = (\Delta G^c_1) + 2 \sigma V_m / \lambda_1 \dots \dots \dots \text{(II. 13).}$$

$\sigma$  est l'énergie libre par unité de surface de l'interface  $\alpha/\beta$ ,  $V_m$  est le volume molaire et  $\lambda_1$  l'espacement interlamellaire. Si l'équilibre est atteint à la fin de réaction le changement de l'énergie libre de Gibbs [24] :

$$\Delta G^c_e = - RT [x_0 \ln (x_0/x_e) + (1-x_0) \ln (1-x_0) / (1-x_e)] \dots \dots \dots \text{(II. 14).}$$

Où:

R: constante des gaz parfaits,  $x_0$ : la concentration initiale de la solution solide sursaturée  $\alpha_0$ ,  $x_e$ : la concentration d'équilibre du lamelle  $\alpha$ .

Selon de Cahn [14], l'expression de  $\Delta G^c_e$  à l'état hors d'équilibre peut être représentée pour les basses sursaturations par :

$$\Delta G^c_1 = \Delta G^c_e [1 - ((x_1 - x_e)/(x_0 - x_e))^2] \dots \dots \dots \text{(II.15).}$$

Ou :

$$\Delta G_1^c = -RT[x_0 \ln(x_0/x_e) + (1-x_0) \ln(1-x_0)/(1-x_e)] [1 - ((x_1-x_e)/(x_0-x_e))^2] \dots (II.16).$$

Avec  $x_1$ : la concentration du lamelle  $\alpha$  formée.

Enfin, la force motrice totale de la réaction de précipitation discontinue peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G = -RT[x_0 \ln(x_0/x_e) + (1-x_0) \ln(1-x_0)/(1-x_e)] [1 - ((x_1-x_e)/(x_0-x_e))^2] + 2\sigma V_m / \lambda_1 \dots (II.17).$$

Pour la réaction de coalescence discontinue, la force motrice se compose d'une contribution chimique et surfacique.

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^c + \Delta G_2^\sigma \dots (II.18).$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^c + 2\sigma V_m (1/\lambda_2 - 1/\lambda_1) \dots (II.19).$$

La force motrice chimique de la réaction est la différence entre la force motrice chimique d'équilibre,  $\Delta G_e^c$ , et la force motrice chimique de la première réaction discontinue,  $\Delta G_1^c$ , comme suit :

$$\Delta G_2^c = \Delta G_e^c - \Delta G_1^c [1 - ((x_1-x_e)/(x_0-x_e))^2] \dots (II.20).$$

$$\Delta G_2^c = \Delta G_e^c ((x_1-x_e)/(x_0-x_e))^2 \dots (II.21).$$

$$\Delta G_2^c = -RT[x_0 \ln(x_0/x_e) + (1-x_0) \ln(1-x_0)/(1-x_e)] [1 - ((x_1-x_e)/(x_0-x_e))^2] \dots (II.22).$$

## **II.2.f. EFFET DE LA PRÉCIPITATION DISCONTINUE SUR LES PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES**

Cette réaction a en général un effet négatif sur les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des alliages binaires :

### **II.2.f.1. Effet sur les propriétés mécaniques**

Plusieurs travaux ont montré que les propriétés obtenues à partir de cette réaction détériorent les caractéristiques mécaniques de plusieurs alliages. Dans les superalliages Ni-Al [35], la dureté diminue avec la quantité de lamelles précipitées. De même, la formation des cellules lamellaires  $Cr_{36}C_6$  dans les alliages de Nickel [36] provoque une diminution de la ductilité à haute température, puisque à cette température la précipitation discontinue des carbides facilite la fissuration au niveau des joints de grains, suivie d'une rupture totale du matériau ultérieurement. Aucun durcissement n'a été enregistré au cours de la précipitation discontinue dans les alliages Ni-Ti-Al [37] et Co-Ta [38]. Dans les alliages à base de cuivre, le durcissement obtenu par décomposition spinodale des précipités, est rompu dès l'apparition de la précipitation discontinue. Cette observation a été faite dans les alliages suivants : Cu-Be [39,40], Cu-Ni-Fe [41,42], Cu-Ni-Sn [43], Cu-Ti [44,45], Cu-Ni-Mn [46]. Il a été aussi constaté que la propriété la plus importante des alliages Fe-Ni-Sn est leur lente ou constante dilatation thermique, mais parallèlement à cela ils sont caractérisés par de faibles propriétés mécaniques. Ce défaut est surmonté par l'addition d'un élément durcissant, mais l'apparition de la précipitation discontinue élimine cet effet [47].

### **II.2.f.2. Effet sur les propriétés physiques**

Dans le domaine électrique la supraconductivité des alliages Al-Ag diminue dès que la précipitation discontinue se produit. En effet, cette dernière augmente les régions à énergie de surface positive, qui empêchent la formation des fines zones supraconductrices et normales qui sont caractéristique d'une structure très désirée par la supraconductivité [48].

### **II.2.f.3. Effet sur les propriétés chimiques**

Les superalliages ont une bonne résistance à la corrosion, mais cette caractéristique chute juste au moment de la formation des lamelles discontinues  $Cr_{36}C_6$ , ce qui entraîne une attaque intergranulaire très rapide, suivie par une rupture catastrophique du matériau [49]. La même chose est observée dans l'alliage Ti-8Mo-3Fe-3Al où la formation des particules  $\alpha$  au niveau du joint de grain par le mécanisme de précipitation discontinue conduit à une corrosion sous tension [50].

Il est donc clair que la réaction de précipitation discontinue est indésirable. Par conséquent, le but de son étude est d'essayer de la supprimer ou de préférence la contrôler pour mieux l'orienter. C'est dans cette voie que plusieurs chercheurs [51,52] ont essayé de contrôler cette réaction en additionnant, par exemple un troisième élément aux alliages binaires. Bien que la réaction discontinue présente plusieurs inconvénients, elle peut quand même avoir des effets positifs dans certaines circonstances. Par exemple, Hornbogen [9] pense qu'une transformation discontinue dirigée peut engendrer une résistance à la traction élevée, comparable à celle des transformations eutectiques et eutectoides, puisque les lamelles précipitées sont caractérisées par une plus petite distance interlamellaire. De même cette transformation peut donner un affinement de grains spectaculaire, si l'alliage est soumis à des cycles thermiques répétés de précipitation et de dissolution [53]. Cependant, ni l'une ni l'autre de ces deux intéressantes caractéristiques de la précipitation discontinue n'est bien explorée.

# *Chapitre III*

## *La réaction de précipitation dans le système d'alliage Al-Zn*

### **III.1. INTRODUCTION**

#### **III.1.a. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE L'ALUMINIUM**

La production d'aluminium ne présente que 2% environ de celle des aciers. Cependant, ce métal et ses alliages arrivent en seconde position pour l'utilisation des matériaux métalliques.

L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable.

##### **III.1.a.1. Masse volumique**

La masse volumique de l'aluminium est de  $2700 \text{ kg/m}^3$ . L'utilisation de l'aluminium s'impose donc dans les domaines de la construction aéronautique et du transport.

##### **III.1.a.2. Résistance à la corrosion**

Grâce à la couche d'oxyde qui se forme en surface, les alliages d'aluminium résistent à la corrosion. On peut rendre cette couche protectrice d'oxyde plus épaisse par anodisation. L'aluminium et ses alliages peuvent alors être utilisés sans protection supplémentaire comme revêtements extérieurs de bâtiments. Par contre, dans les milieux corrosifs, les alliages d'aluminium peuvent subir les effets de la corrosion. Des piqûres, de la corrosion sous contrainte, de la fatigue corrosion, voire de la corrosion généralisée peuvent se développer. Pour des conditions données, la sévérité de l'attaque dépend de l'alliage utilisé et de son état.

##### **III.1.a.3. La conductibilité électrique**

La conductibilité électrique de l'aluminium commercialement pur atteint 62 % de celle du cuivre. Par ailleurs, la masse volumique du cuivre est plus élevée que celle de l'aluminium. Un conducteur en aluminium, dont la masse est inférieure à celle d'un conducteur en cuivre, s'échauffe moins.

#### **III.1.a.4. Propriétés mécaniques**

L'aluminium commercialement pur possède, à l'état recuit, des propriétés mécaniques faibles. On peut toutefois améliorer considérablement ces propriétés par écrouissage, addition d'éléments d'alliage ou traitements thermiques, selon les cas. L'aluminium et ses alliages ont une structure cristalline cubique à faces centrées. Ils font donc preuve, à l'état recuit, d'une excellente ductilité à toute température.

#### **III.1.a.5. Propriétés de mise en forme**

L'aluminium a une température de fusion relativement basse, d'environ 660°C . Il en résulte une facilité de fusion qui présente un avantage certain pour les opérations de fonderie. L'aluminium est très ductile, on peut aisément le mettre en forme à l'état solide, par déformation plastique.

Les alliages peuvent être mis en forme selon deux techniques :

1/-Mise en forme par corroyage. Elle concerne les demi-produits et les produits finis. On travaille par déformation à chaud des lingots, des billettes ou des brames de coulée continue.

2/-Mise en forme par fonderie.

#### **III.1.b. DESIGNATIONS DES ALLIAGES D'ALUMINIUM**

On distingue les deux grandes classes d'alliages d'aluminium :

##### **III.1.b.1. Les alliages corroyés**

Nous désignerons les alliages d'aluminium corroyés suivant les normes de l'Aluminium Association des Etats-Unis . Ces normes affectent à chaque type d'alliage un nombre de quatre chiffres qui permet de les classer en séries. Nous traiterons des alliages non trempant des séries 1000, 3000 et 5000 . Ensuite, les alliages à durcissement structural des séries 2000, 6000 et 7000 seront vus au tableau1. Les alliages de la série 4000 sont peu utilisés , nous les négligerons .

Groupe	Aluminium ou alliage
1	Aluminium pur ( teneur en aluminium supérieure à 99,00 %
2	Alliages Aluminium – Cuivre
3	Alliages Aluminium – Manganèse
4	Alliages Aluminium – Silicium
5	Alliages Aluminium – Magnésium
6	Alliages Aluminium – Magnésium – Silicium
7	Alliages Aluminium – Zinc
8	Autres alliages d'aluminium

Tableau 1 : Le classement en séries de l'Aluminium Association des Etats-Unis.

### III.1.b.2. Les alliages de fonderie

Cette normalisation selon les normes de l'Aluminium Association est donnée dans le tableau2. Dans ce système, les alliages d'aluminium de fonderie sont groupés par leurs éléments principaux d'addition. On utilise un nombre à quatre chiffres avec un point séparant les deux derniers.

CODE	ELEMENT (S) D'ADDITION
1xx.x	Moins de 1% (aluminium à 99,00% ou plus)
2xx.x	Cuivre
3xx.x	Silicium, avec un ajout de Cuivre et/ou de Magnésium
4xx.x	Silicium
5xx.x	Magnésium
7xx.x	Zinc
8xx.x	Etain
9xx.x	Autres éléments
6xx.x	Série non utilisée

Tableau 2 : Les séries d'alliage de fonderie selon l'Aluminium Association.

➤ **Cas d'alliage Al-Zn :**

On désigne que parmi les alliages corroyés, il y a les alliages de durcissement structurelle de série 7000 (alliages Al-Zn). Ces alliages sont choisis pour étudier le comportement général des réactions discontinues (précipitation, coalescence et dissolution) par certains chercheurs [54,55]. Cependant, beaucoup des questions restent sans réponse en raison de la complexité du comportement de transformations de phase dans l'alliage Al-Zn, ce-ci est due aux phases métastables formées et qui sont très sensibles à la vitesse de trempe, à la température d'homogénéisation et à la quantité de l'impureté.

### III.2. LE DIAGRAMME DE PHASE D'AL-ZN

La figure 11.a montre que le système Al-Zn [56] est un système eutectique ce qui implique une réaction monotecteoide et une lacune de miscibilité qui interrompe la solubilité de Zn dans l'aluminium de cfc aux basses températures entre 277 °C (550 K) et 351.5 °C (625 K). Cette lacune de miscibilité a un rôle prédominant pour former les zones de Guinier- Preston (G.P) [57,58]. La solubilité maximale est 67,0 at % à 381°C (654K), et la solution solide  $\beta$  riche en Zn a une solubilité maximale de 2,8 at% à la température eutectique ( $\beta$  a une structure cristalline hexagonale compacte).



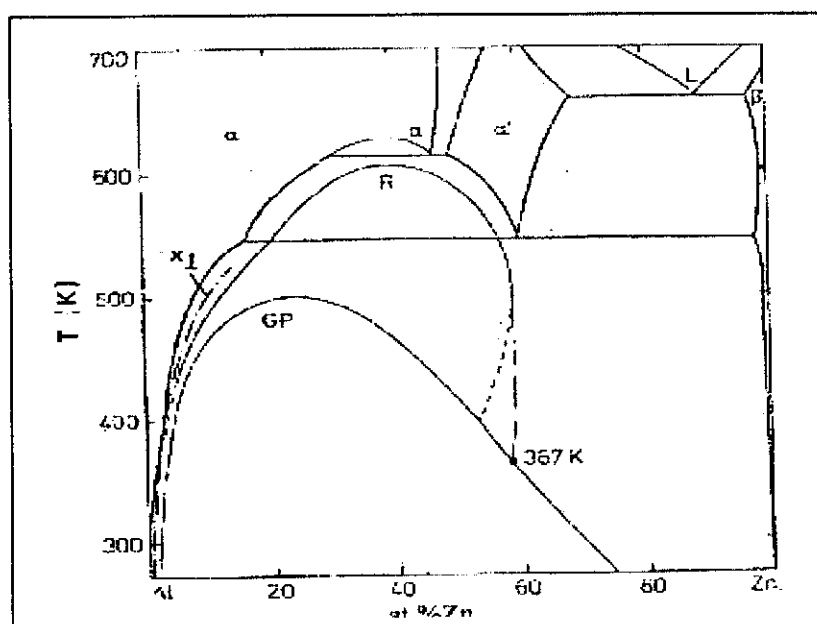
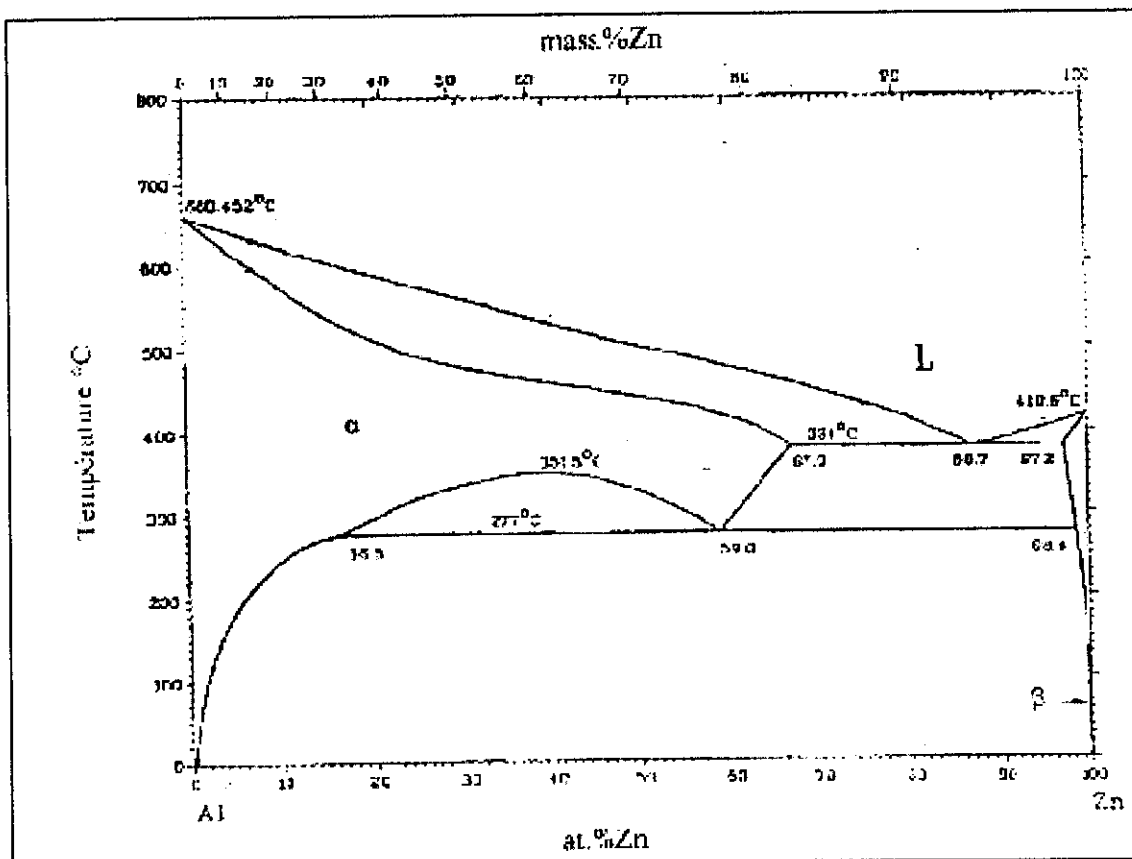
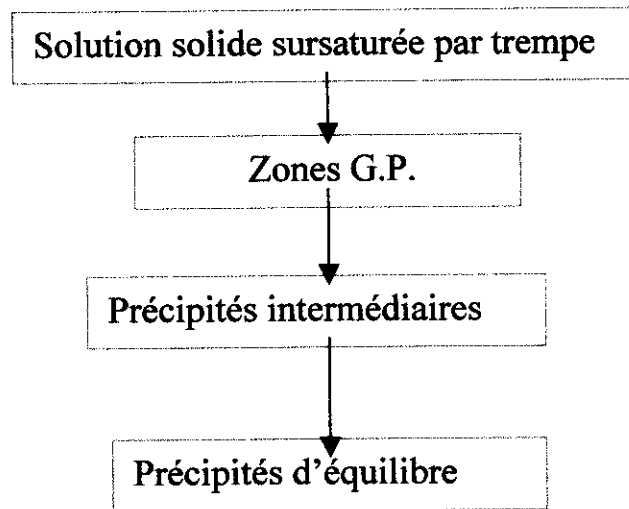


Figure 11: (a) diagramme de phase d'alliage Al-Zn [56].  
 (b) diagramme de phase d'Al-Zn avec présence des lignes de solubilité métastable [56].

### III.3. MECANISME DE LA PRECIPITATION DANS LE SYSTEME D'ALLIAGE AL-ZN

Généralement, la réaction de précipitation dans les alliages d'aluminium et comme suit :



Pour l'étude de la précipitation dans l'alliage Al-Zn, la partie importante du diagramme d'équilibre est montrée sur la figure 11.b.

La figure 11.b. représente les phases métastables, zones G.P et la phase R, qui se forment par le processus de précipitation continue (pré- précipitation). Avant la formation de la phase d'équilibre  $\beta$  (hexagonal compacte) par la précipitation discontinue dans la solution solide sursaturée  $\alpha_0$ , les phases métastables apparaissent sous la forme de zones de Guinier- Preston qui commence souvent par l'apparition de ségrégations ou amas qui conservent la structure de la solution solide  $\alpha$  et qui sont totalement cohérents.

**III.3.a. LES ZONES G. P**

Ce sont des petits domaines dont la composition en soluté est supérieure à celle de l'alliage initiale. Ils sont cohérents, du point de vue du réseau cristallin, avec la matrice appauvrie. De plus, ils ont des formes très variées suivant l'effet de la taille et de la structure électronique du solvant et du soluté, par exemple, sphères dans l'alliage Al-Ag, ellipsoïdes dans l'alliage Al-Zn et disques plans dans l'alliage Al-Cu. La concentration dans les zones G.P. est définie par une lacune de miscibilité métastable. C'est Gerold qui le premier par diffusion centrale des rayons X mis en évidence la lacune de miscibilité dans le système Al-Zn [59]. La transformation de zones sphériques en zones ellipsoïdes se fait selon les plans (111) et l'on pensait que cela se faisait à partir d'un rayon de 35Å, mais à l'heure actuelle, avec des méthodes d'investigations plus précises, on pense que cette transformation se fait beaucoup plus tôt [60].

La phase  $\alpha'$  est rhombédrique avec des paramètres  $a = 3,99 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 91,5^\circ$  alors que la phase  $\beta$  est hexagonale avec  $a = 2,66 \text{ \AA}$  et  $c = 4,95 \text{ \AA}$  et présente les relations d'épitaxie suivante avec la matrice :

$$(001)_{\text{Zn}} // (111)_{\text{Al}} \text{ et } [100]_{\text{Zn}} // [110]_{\text{Al}}.$$

L'expérience de Delafond, Junqua et Mimault, a fait la distinction entre le processus de germination et le phénomène de décomposition spinodale par mesures de susceptibilités magnétiques dans l'alliage Al-15 % at. Zn [61]. Des expériences de résistivité électrique avec des cinétiques isothermes sur le même alliage ont confirmé les deux mécanismes de formation des zones G.P [62].

### III.3.b. PRECIPITATION DISCONTINUE

A partir du diagramme d'équilibre la précipitation discontinue dans le système d'alliage Al-Zn débute en général dans le domaine de température (50-271°C) par la nucléation de la phase  $\beta$  le long du joint de grain pour réduire l'énergie de surface entre la matrice  $\alpha$  et la phase  $\beta$ . Bien sur, le joint de grain est un endroit favorable de nucléation car le processus de diffusion au joint est plus rapide par rapport au processus de diffusion en volume. Par la continuation de la nucléation, la migration du joint, et le branchement des lamelles de  $\beta$  on aura une structure lamellaire qui se développe dans la matrice avec une vitesse constante. Il est bien connu que les alliages d'Al-Zn ne restent pas homogènes après la trempe dans la lacune de miscibilité. Les fluctuations de concentrations de formes CFC matricielles que l'on connaît comme métastable précipitent du type de zones de Guinier-Preston, on l'appelle aussi stade de pré-précipitation. Ces processus de précipitation d'un type continu affectent la croissance de la précipitation discontinue [63.64].

Avec le prolongement du temps de vieillissement complémentaire la structure lamellaire de la réaction de précipitation discontinue transforme par une réaction de coalescence discontinue. La vitesse de deuxième réaction est considérablement plus lente que la première réaction.

Généralement la morphologie de la réaction discontinue de précipitation dans les alliages du système Al-Zn est comme suit :

- a) Les précipités se forment sur un joint à grand-angle aussi bien que dans les grains.
- b) Les cellules de précipitation aux joints de grains à grand-angle et sous-joints de grains ont une forme de lamelles parallèles. Dans les deux cas, il n'y a pas de différences entre elles.
- c) L'espacement interlamellaire est le même dans les deux types de cellules.
- d) Au moins dans certaines zones le front de réaction commence à partir d'un sous-joint de grains.
- e) Trois types de réaction lamellaire sont observés pour des basses températures de vieillissement.

Plusieurs travaux ont été faites sur cette réaction, par exemple, dans une étude faite par Abdou [65] sur des alliages d'Al-Zn de différentes concentrations atomiques : 8.4, 15 et 22 % trempé à 10 °C puis vieillis entre 50 °C et 271 °C, il démontra que la précipitation discontinue est remplacée par la précipitation continue à haute température au dessus de 150 °C et aussi pour Al-15 % at. Zn, la nucléation de cette réaction aux joints de grains à grand-angle, aux sous-joint de grains est également à l'intérieur des grains. La même chose pour W.Lacom et al [66] ont observé la précipitation discontinue à 30 °C pendant 20 heures.

On note aussi que Bouzahar et Simon [21] et Solorzano [22] trouvèrent que le mécanisme de développement de précipitation cellulaire comme le modèle de germination de Tu et Turnbull dans l'alliage Al-22 %at. Zn.

Sur la même alliage d'Al- 22% at Zn par une expérience in situ, Murray [67] a démontré l'effet de formation d'une zone précipitée- libre (PFZ) sur la précipitation discontinue, il a établi sur la figure 13 que l'apparition et la croissance de la zone précipité libre peuvent arrêter le mouvement du front de réaction. Ceci résulte du fait que dans certains endroits et d'une certaine période, la force motrice de la réaction de précipitation discontinue n'est pas assez grande pour conduire au front de réaction les atomes de corps dissous des précipités continus, existant dans la matrice. Cependant, le front de réaction diminuera son énergie libre globale. Parce que la concentration moyenne de corps dissous dans la lamelle  $\alpha$  est toujours beaucoup plus haut que la valeur d'équilibre, il commence à consommer n'importe quel excès des atomes de corps dissous par la migration en arrière avant que le continu de Zn dans la zone précipité libre ne soit égal à la valeur d'équilibre (Fig 12).

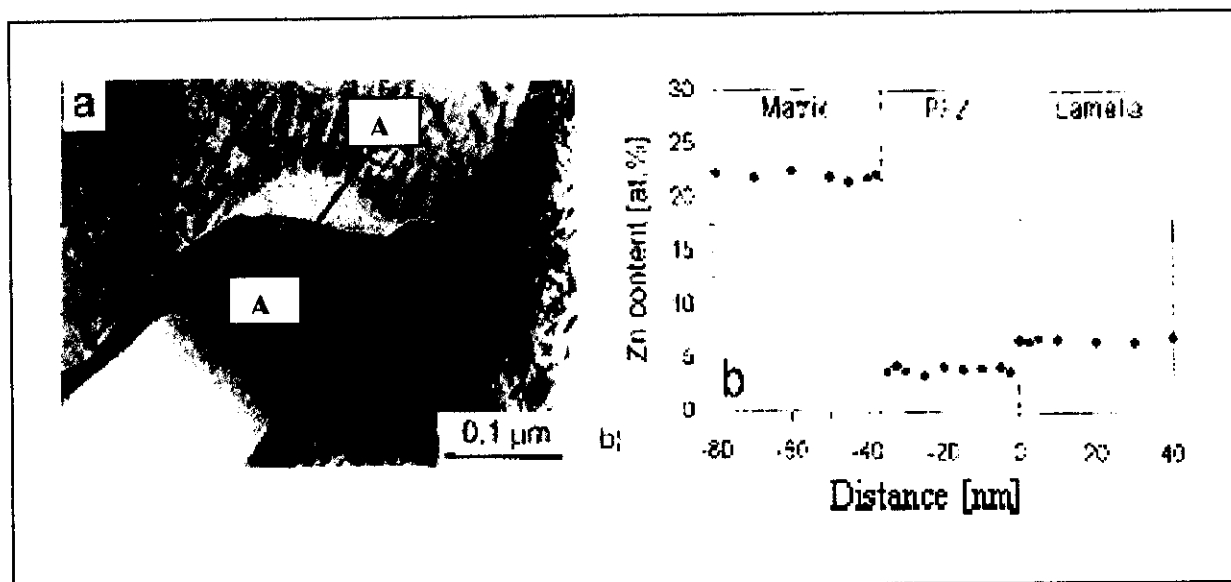


Figure 12 : (a) Micrographe MET de l'alliage Al-22at.% Zn, recuit à 177°C

pendant 15 min.

(b) Profil de concentration de Zn le long de la ligne A-A

PFZ : zone précipitée-libre [67].

Fournelle et al [34,68] ont tracé la variation de la vitesse de croissance et la distance interlamellaire en fonction de température (Fig 13 et 14) pour la précipitation discontinue et la coalescence discontinue dans l'alliage Al-29% at. Zn pendant un vieillissement isotherme entre 323 et 523K. Ils ont observé que la vitesse de croissance pour la coalescence discontinue est 10 à 100 fois plus lentement que cela pour la précipitation discontinue, tandis que la distance interlamellaire est 3 à 8 fois plus grand que cela pour le précipité.

Pour les alliages d'Al-Zn contenant 15.0, 22.0 et 28.4 at%. Zn, Shaban Mohamed Ibrahim Abdou [65] a étudié les trois réactions discontinues (précipitation, coalescence et dissolution), il a démontré que la précipitation discontinue apparaît clairement dans le domaine de température (323-544K) pour les trois alliages, mais elle peut transformée à coalescence discontinue d'une part, et d'autre part elle change le mode de précipitation (Figs. 15, 16 et 17).

Dans son étude sur un alliage de Al-30 % mass. Zn, Boumerzoug et Boudhib [69] ont trouvé les résultats suivants :

- La déformation plastique ne favorise pas l'apparition de la précipitation discontinue à basse température de vieillissement.
- La déformation plastique peut favoriser une augmentation très significative de la cinétique de précipitation discontinue à haute température de vieillissement, surtout pour les faibles taux de réduction.
- Le mode de précipitation est discontinu pour les deux températures de vieillissement.
- En ce qui concerne la dureté, les valeurs maximales sont obtenues au début de vieillissement et ce ci est indépendamment de l'état initial de l'échantillon (déformé ou non).

Le tableau 3 rassemble les travaux de recherche effectués sur le mode de précipitation dans le système d'alliage Al- Zn en fonction de la température :

Température de Vieillessement (°C)	Mode de précipitation (discontinu : PD ; continu : PC)	Référence
30	PD	[66]
50	PD	[34, 68]
62	PD	[65]
75	PD	[69]
81	PD	[65]
100	PD et PC	[65]
120	PD	[65]
150	PD	[65 et 69]
177	PD et PC	[66]
200	PD et PC	[65]
225	PD et PC	[65]
271	PC	[65]

Tableau 3 : Mode de précipitation en fonction de la température dans le système d'alliage Al-Zn.



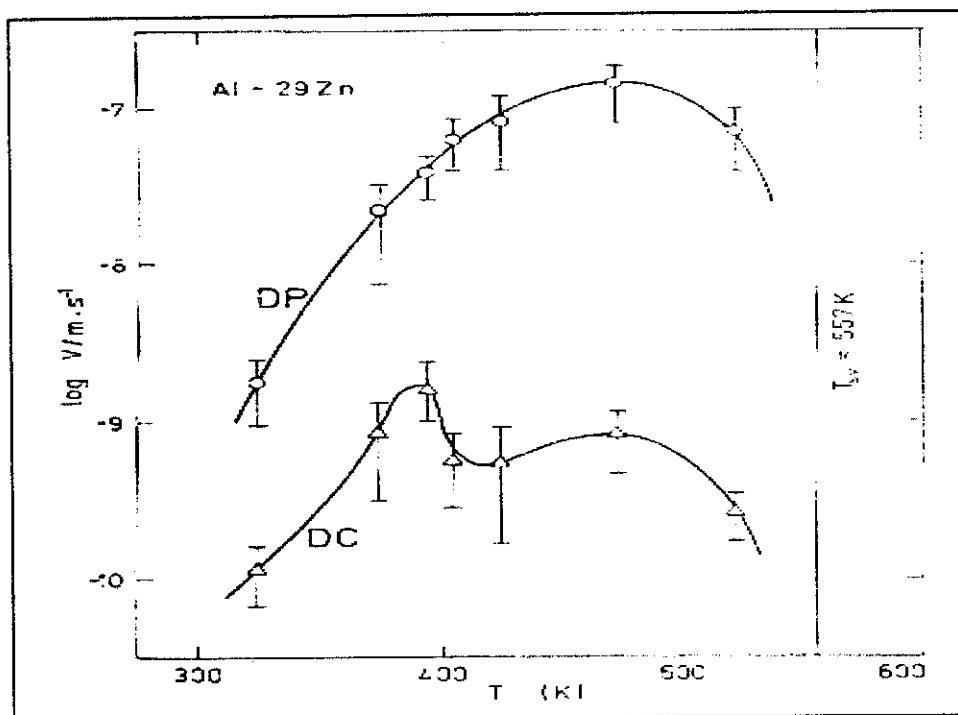


Figure 13: Les vitesses de croissance de la précipitation et de la coalescence discontinues dans Al-29 at % Zn [34.68].

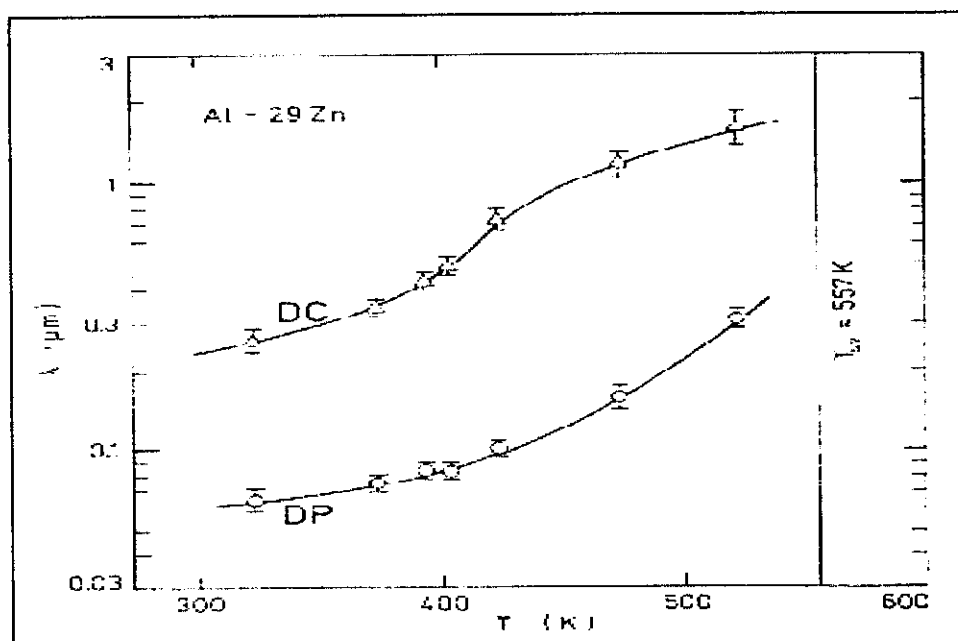


Figure 14: Les distances interlamellaires de la précipitation et de la coalescence discontinues dans Al-29 at % Zn [34.68].

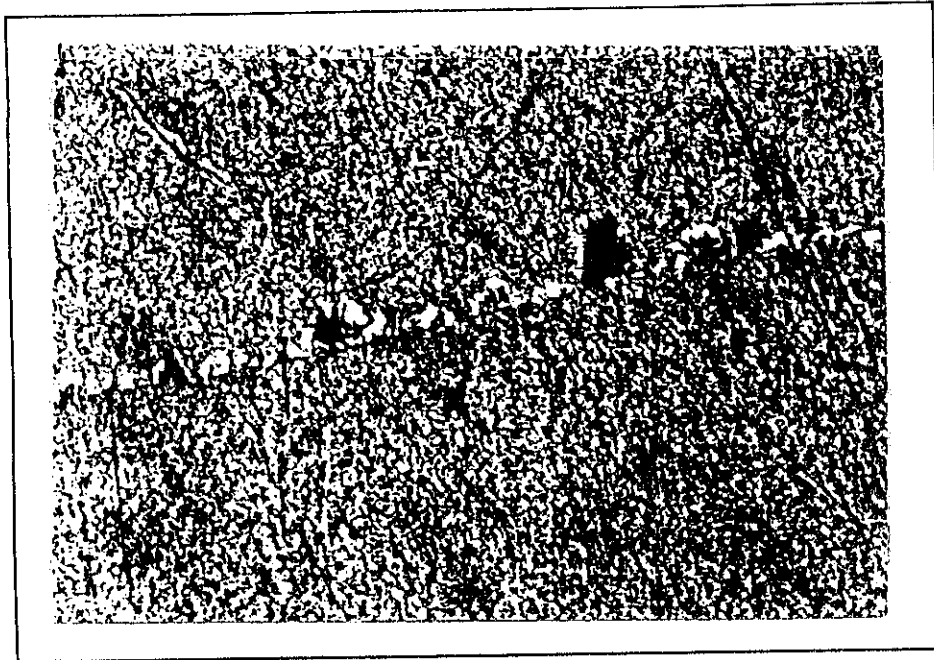


Figure 15 : Le début de formation de la coalescence discontinue sur le joint de grains dans l'alliage Al-15.0 at %. Zn homogénéisé 21 jours à 775K puis vieilli 324h à 373K. La réaction de précipitation est de type continu [65].

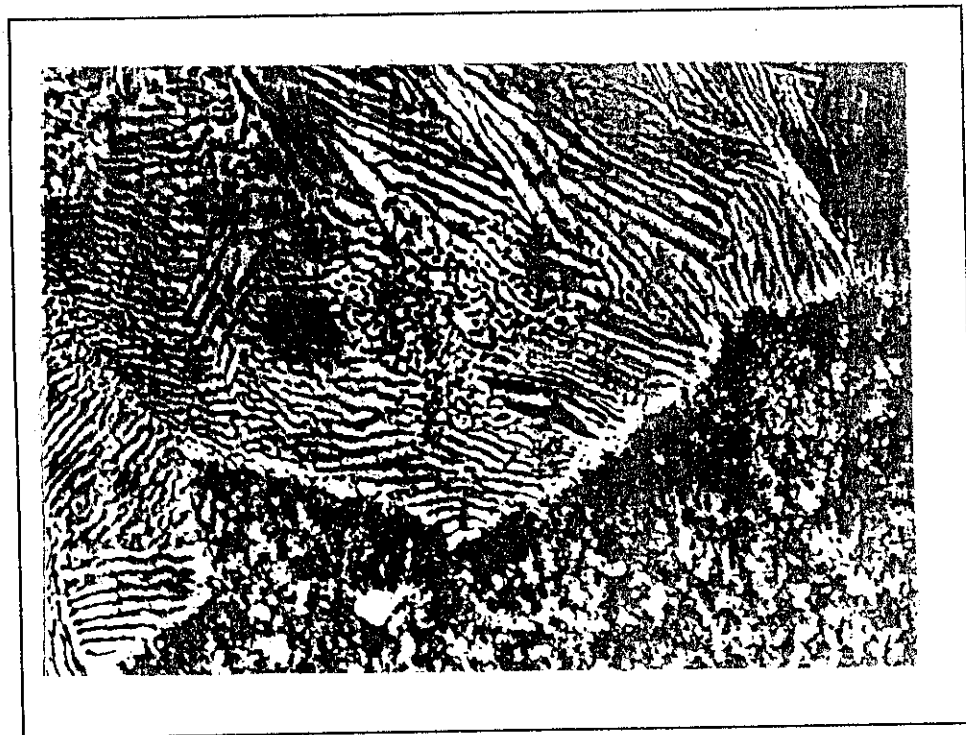


Figure 16 : La précipitation discontinue (DP), la coalescence discontinue (DC), la précipitation continue (CP) et la coalescence continue (CC) sont observées dans Al-22.0 at %. Zn homogénéisé 21 jour à 723K puis vieilli 20 min à 473K [65].

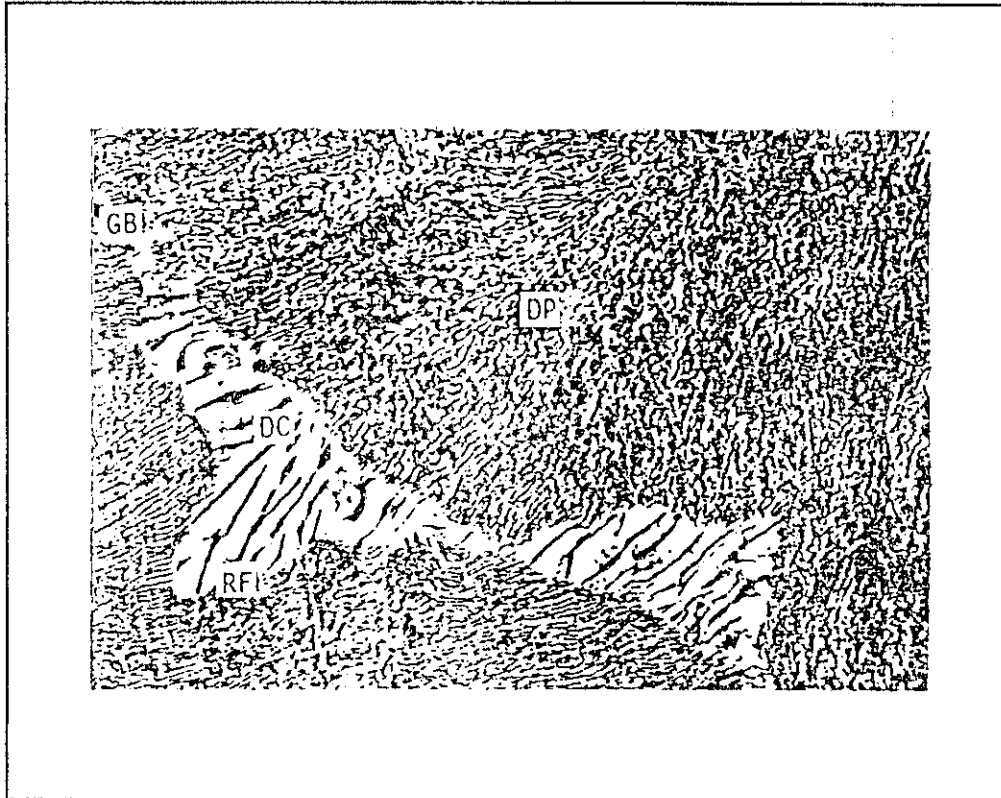


Figure 17 : L'initiation de coalescence discontinue en forme de mécanisme "S" dans l'alliage Al-28.4 at % Zn homogénéisé 21 jour à 723K puis vieilli 500 min à 423K [65].

➤ ***Cas d'alliage Al-Zn-Ni :***

Ces alliages sont difficiles à couler. Leur faible coulabilité et leur tendance au criquage et à la porosité en sont les causes. Par contre, ils sont autotremnants et vieillissent naturellement à la température ambiante. Leurs propriétés deviennent ainsi maximales après environ un ou deux mois. La vitesse de refroidissement affecte peu leurs propriétés mécaniques. Par conséquent, celles-ci ne varient pas en fonction de l'épaisseur des pièces coulées.

➤ ***Cas d'alliage Al-Zn-Mg et Al-Zn-Mg-Cu :***

De tous les alliages d'aluminium, ceux de la série 7000 présentent, après traitements thermiques, les propriétés mécaniques les meilleures. Leur teneur en zinc varie de 4 à 8% et celle en magnésium de 1 à 3%. Leur durcissement structural est dû principalement à la précipitation de formes transitoires (zones GP) du composé  $MgZn_2$ .

L'addition de cuivre, jusqu'à des teneurs de 2%, durcit ces alliages par solution solide et par précipitation. Par ailleurs, la présence de cuivre dans les zones GP augmente leur stabilité à chaud. Le cuivre diminue toutefois la trempabilité, la soudabilité et la ténacité des alliages Al-Zn-Mg. Le chrome (<0.3%) améliore leur résistance à la corrosion sous tension.

Outre leurs propriétés mécaniques remarquables, les alliages de la série 7000 se prêtent facilement aux traitements thermiques. Cette qualité est due à leur grand intervalle de température de mise en solution, leur bonne trempabilité. Leurs températures de vieillissement sont relativement basses : de la température ambiante à 160°C. Grâce à cet ensemble de propriétés, les caractéristiques des joints soudés peuvent rester voisines de celles du métal de base. La soudabilité de ces alliages, favorisée par la présence de zirconium, reste moyenne.

Les alliages de cette série sont très largement utilisés dans la construction aéronautique, et notamment pour la construction des avions civils comme nous pouvons le voir dans la figure 18.

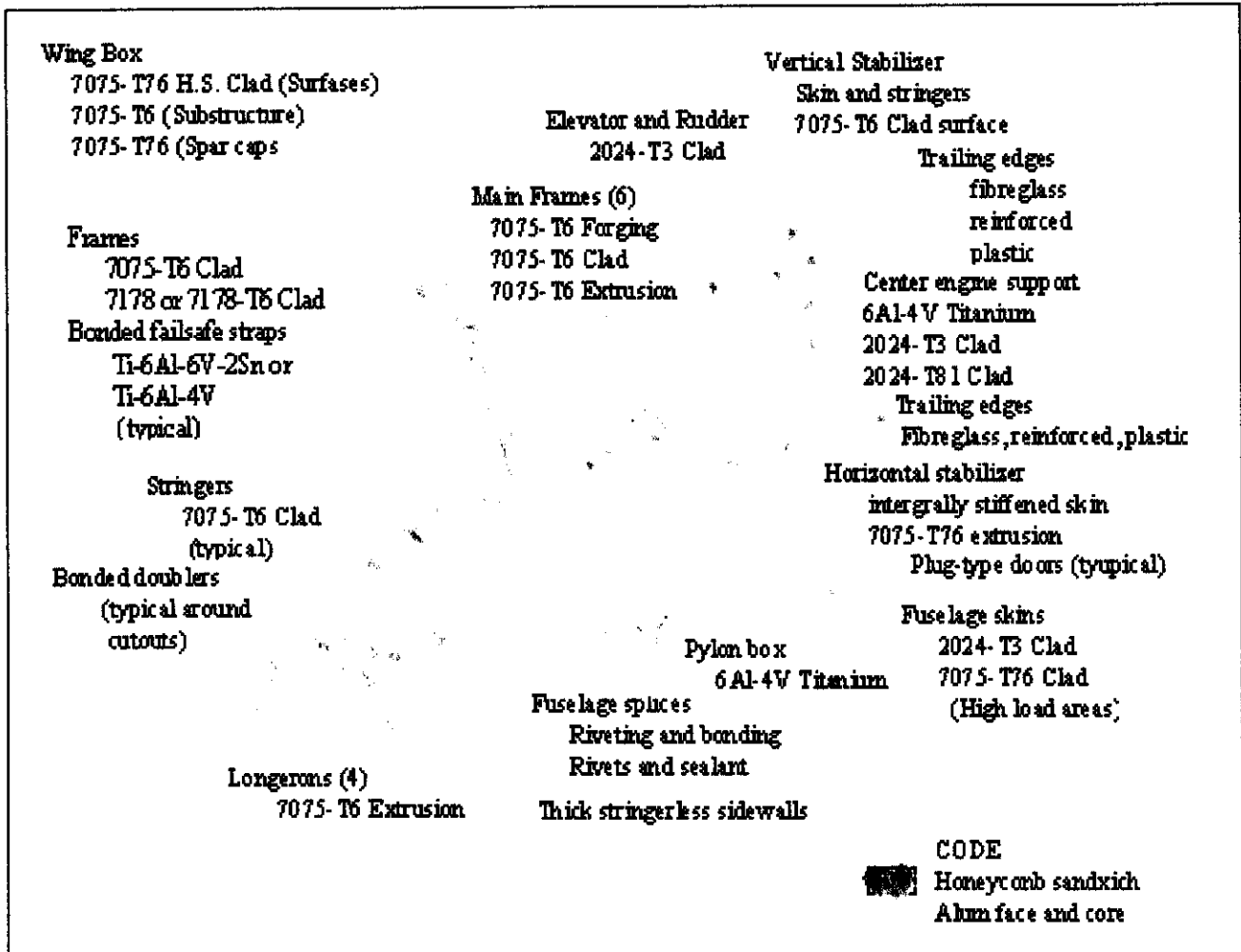


Figure 18 : Les types de matériaux utilisés dans la construction d'un avion civil et leur localisation (d'après Charles et Crane, 1984) [70].

# *Chapitre IV*

## *Effet des éléments d'addition sur la précipitation discontinue*

### **IV.1. INTRODUCTION**

L'étude de la précipitation discontinue suscite toujours l'intérêt de plusieurs chercheurs jusqu'à nos jours et les résultats publiés sont souvent différents car cette réaction dépend de nombreux facteurs, parmi ces facteurs, il existe :

- les additions des éléments et la puretés des composants d'alliage,
- la déformation plastique,
- la pression hydrostatique,
- le rayonnement à neutron et à l'électron et le traitement de plasma,
- la solidification rapide.

La plupart de ces facteurs activent ou retardent la réaction de précipitation discontinue. Par exemple, les alliages commerciaux sont rarement binaires, car parfois les conditions d'un tel travail spécial, par exemple dans la construction aéronautique, il est nécessaire d'ajouter des additions ternaires ou quaternaires.

### **IV.2. TRAVAUX REALISES**

L'influence d'additions ternaires sur la précipitation discontinue dans les systèmes binaires est bien connue, et de nombreuses observations ont été faites ((tableau 1) [71]). Les additions ternaires pourraient interférer avec les phénomènes associés à la germination en modifiant les caractéristiques des précipités et/ou affectant les propriétés des joints de grains [71]. De manière similaire, la cinétique de croissance peut être altérée par la ségrégation des éléments ternaires au front de réaction et entre les lamelles.

L'étude de l'effet de faibles additions de Ag sur la précipitation dans le système Pb-Na [9] a montré que la structure des joints de grains joue un rôle important parce qu'elle mène à

différentes conditions de ségrégation. Il existe trois différents types de ségrégations dépendant de la structure du joint de grain et de la vitesse de croissance (Fig19) :

- a. Pas de ségrégation.
- b. Ségrégation seulement sur les crans et d'autres imperfections.
- c. Ségrégation uniforme.

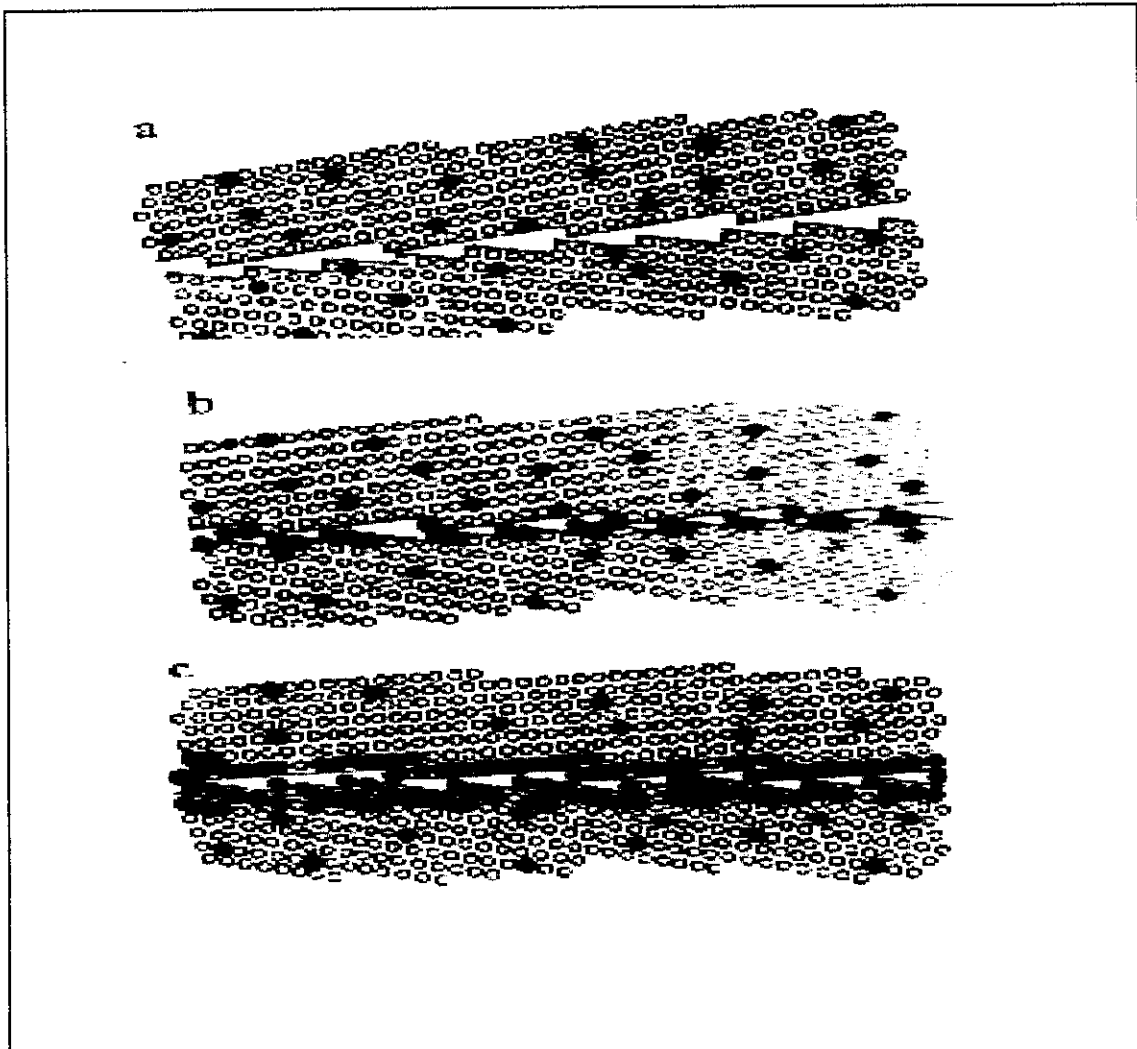


Figure 19: Les trois conditions possibles de ségrégation au front de réaction [9]

- a- Pas de ségrégation.
- b- Ségrégation au joint de grain.
- c- Ségrégation complète.

A cause des multiples interactions qui peuvent se produire, plusieurs théories ont été proposées. Par exemple, Böhm [72] a proposé la règle selon laquelle l'élément ternaire (x) favorise la précipitation discontinue c'est-à-dire accroît la vitesse de réaction des cellules quand son rayon atomique ( $r_x$ ) varie dans le même sens que le rayon atomique du second composé ( $r_B$ ) par rapport à celui de la matrice ( $r_A$ ). L'accélération de la réaction devrait être plus élevée quand  $r_A \approx r_B$ . Cependant, il a été prouvé que la règle de Böhm n'est pas toujours valide que pour les solutions à base de Cu comme a été démontré par exemple par Beck [7], contrairement à la règle de Böhm, que l'étendue de la précipitation dans l'alliage Cu- Be- 0.4 % Co sous d'autres conditions constantes, est plus petite par rapport à l'alliage non-dopé ( Cu :  $r = 1.28 \text{ \AA}$ , Be :  $r = 1.12 \text{ \AA}$  et Co :  $r = 1.25 \text{ \AA}$ ).

Alliage	Additions	Effet
Ag-Cu	Ga In, Ti, Pb	Augmentation de la vitesse de précipitation Diminution de la vitesse de précipitation
Al-Ag	Ga	Augmentation de la vitesse de précipitation
Al-Li	Mg, Cu	Réaction non observée
Al-Zn	Sn	Diminution de la vitesse de précipitation
Cu-Be	Co	Diminution de la vitesse de précipitation
Cu-Be	Co, Fe	Diminution de la vitesse de précipitation
Cu-Be	Ni, Cr, Ti	Diminution de la vitesse de précipitation
Cu-Be	Al	Augmentation de la vitesse de précipitation
Cu-Be	Zr	Diminution de la vitesse de précipitation
Cu-Ti	Zr Be Mg	Diminution de la vitesse de précipitation Diminution légère de la précipitation Pas d'effet
Fe-32 Ni	Nb, Zr Ti, Be	Diminution marquée Diminution marquée
Fe-10 Ni	Al, Be Nb, Ti, Mo	Augmentation marquée Diminution marquée
Fe-Cr-Ni	Nb, Zr	Réaction supprimée
Fe-Zn	Ge, Sn	Diminution de la vitesse de précipitation
Fe-Zr	Mn P	Diminution de la vitesse de précipitation Diminution de la vitesse de précipitation
Fe-Ni-Cr	Al	Réaction supprimée
Ni-Sn	Al, Ga, In  Au, Cu, Ge, Zn	Augmentation de l'énergie d'activation (diminution de la vitesse) Diminution de l'énergie d'activation (augmentation de la vitesse)
Pb-Na	Ag	Vitesse diminuée (joint dépendant)

Tableau 1 : Effet du troisième élément d'addition sur la cinétique de la précipitation discontinue (d'après Williams et Butler [71]).



Zieba et Pawlowski [73,74] ont étudié l'influence du carbone sur la réaction de précipitation discontinue en alliages de Co-W et Co-Mo. En utilisant la méthode de EDX ils établissent que des profils du corps dissous de W et Mo dans les lamelles de  $\alpha$  ont été décalés vers une concentration plus élevée de W et Mo en présence du carbone. Comme le cas de Co-15 Mo (mass %), on observe le plus grand effet de carbone à 0.1 mass % C. Il a été suggéré par Zieba et Pawlowski [73] qu'un tel résultat pourrait être attribué à deux facteurs opposés provoqués par l'addition du carbone : une extension de la limite de solubilité du Mo dans le Co, et le blocage de la mobilité de joint de grain.

Predel et Ruge [51] ont développé un modèle pour le comportement de la précipitation des solutions Ag-Cu dopées (Ag :  $r = 1.44 \text{ \AA}$ , Cu :  $r = 1.28 \text{ \AA}$ ) où les plus grands atomes ( $r_X > r_{Ag}$ ) diminuent la vitesse de croissance des précipités lamellaires, en entravant la diffusion interfaciale. Ils ont trouvé lors des essais une dépendance linéaire entre l'énergie d'activation de la précipitation et la différence des rayons atomiques entre l'agent et le troisième élément d'addition.

Pour vérifier si oui ou non une relation similaire existe pour les précipités lamellaires fins dans les solutions Cu-In et Cu-Sb, Predel et Gust [75] ont tracé la différence d'énergie d'activation  $\Delta Q_1$  en fonction des différences de rayon atomique  $\Delta r$  pour différentes concentrations d'électrons de valence  $\Delta Z$ . Ces dernières quantités sont définies comme suit :

$$\Delta r = r_X - r_{Cu} \dots\dots\dots (IV.1)$$

$$\Delta Q_1 = \{ [Q_1(A) + Q_1(K)] / 2 \} \text{ (ternaire)} - \{ [Q_1(A) + Q_1(K)] / 2 \} \text{ (binaire)} \dots\dots\dots (IV.2)$$

$$\Delta Z = Z_X - Z_{Cu} \dots\dots\dots (IV.3)$$

Dans ces équations  $Q_1(A)$  et  $Q_1(K)$  sont les énergies d'activation de diffusion à l'interface évaluées suivant les modèles d'Aronson [31] et Kirkaldy[76].

Le tableau 2 contient les valeurs de  $\Delta Q_1$  pour les systèmes Cu-In et Cu-Sb. Ce tableau contient aussi les valeurs des concentrations des électrons de valence.

Niveau de dopage en % at. X			0.3		0.6		1.0		2.0	
X	r	Z	In	Sb	In	Sb	In	Sb	In	Sb
Al	1.43	3	1.7	6.3	2.1	6.7	5.4	16.3	14.7	19.3
As	1.39	3; 5	-3.8	6.3	-0.4	6.7	-7.1	15.1	2.1	38.5
Au	1.44	1	-6.7	0	-14.7	-2.1	-13.8	-18.8	-23.4	-18.4
Ga	1.41	3	*	7.1	*	1.3	*	5.9	*	5.0
Ge	1.37	4	2.5	2.5	10.9	3.3	5.4	5.9	6.3	10.9
In	1.66	3	*	-0.4	*	-1.7	*	-2.5	*	-5.4
Pd	1.37	4	1.7	5.0	*	2.5	*	13.8	*	21.4
Pt	1.38	4	3.8	2.1	10.9	2.1	13.4	8.4	13.4	28.9
Sb	1.59	3	-13.0	*	-10.5	*	-20.5	*	-37.3	*
Si	1.32	4	5.0	6.7	10.9	5.4	18.0	10.5	7.1	12.1
Sn	1.38	2; 4	0.8	3.8	-2.5	9.6	-3.8	14.7	-18.0	19.3
Zn	1.38	2	-3.8	5.4	-0.8	1.7	-2.1	6.3	0	7.5

Tableau 2 : Différence de l'énergie d'activation  $\Delta Q_1$  ( en KJ/ mole ) pour les précipités lamellaires fins, le rayon atomique r ( en  $\text{Å}^\circ$ ) et les concentrations d'électrons de valence Z ( le nombre d'électrons produits au réseau par atome ) des troisièmes éléments [75].

In : les valeurs de  $\Delta Q_1$  pour les précipités de la première réaction discontinue des solutions solides dopées Cu-In.

Sb : les valeurs de  $\Delta Q_1$  pour les précipités de la première réaction discontinue des solutions solides dopées Cu-Sb.

Cu :  $r = 1.28 \text{ Å}^\circ$ ,  $Z = 1$ .

Selon Kunze [77] et Wincierz [78], l'effet des additions ternaires sur la précipitation discontinue est déterminé par la différence de la concentration des éléments de valence entre les atomes d'addition et les atomes de la matrice. Les atomes étrangers ayant une différence de valence positive ( $\Delta Z > 0$ ) forment le centre de ce qu'on appelle «  $R^+$ -zones » dont la durée de vie moyenne augmente là où il y a une concentration des lacunes. «  $R^-$ -zones » existent autour des atomes étrangers avec une différence de valence négative ( $\Delta Z < 0$ ). La présence de «  $R^-$ -zones » doit expliquer la diminution de la vitesse de croissance, ce qui a été trouvé expérimentalement dans les solutions Cu-Be légèrement dopées avec Co [7]. Les lacunes choisissent les chemins de diffusion avec une tendance à contourner les  $R^-$ -zones ; la densité du

flux de lacunes est donc réduite et le processus de la précipitation est ralenti. Suivant Kunze et Wincierz, le ralentissement de la vitesse de précipitation par les atomes étrangers dont  $\Delta Z < 0$  est lié à l'augmentation de l'énergie d'activation. D'un autre côté, les atomes étrangers dont  $\Delta Z > 0$  provoque une diminution de l'énergie d'activation.

Hornbogen [9] a développé la position de Kunze et Wincierz selon laquelle la présence de l'élément ternaire affecte la DP par l'intermédiaire de l'énergie d'activation de migration du joint. Ainsi les éléments différant peu par leurs rayons atomiques (contrairement à la règle de Böhm) accélèrent la DP dans le système AgCu se qui signifie que l'énergie d'activation a été amoindrie. Inversement, les éléments différant forment par leurs rayons atomique avec la matrice augmentent l'énergie d'activation donc réduisent la vitesse de réaction. Ce modèle a été contesté par les résultats de Predel et Frebel [79] dans le cas du système  $\alpha$ -FeZn.

Des théories similaire ont été élaborés et portent sur l'influence du troisième élément, Williams et Bulter [80] donnent un résumé de cet effet sur la ségrégation au joint de grain qui peut provoquer :

- 1-une diminution de l'énergie du joint de grain ;
- 2-une diminution de la mobilité du joint de grain ;
- 3-une augmentation de la température de recristallisation.

Bradai [81] a étudié l'effet de Cd comme élément ternaire d'addition aux alliages Mg 8-10 % mass. Al. La morphologie de croissance demeure inchangée mais les vitesses de croissance sont relativement amoindries aux hautes températures. Ce ralentissement de la réaction peut être expliqué par différentes modélisations comme celles mettant en jeu les différences de rayon atomique ou de valence électronique. Leurs résultats étaient en bon accord avec les théories de Bohm et de Kunze et Wincerz.

Dans une étude faite par Hamana et Boufenghour [82]. Ils ont utilisé plusieurs méthodes expérimentales (la microscopie optique, la dilatométrie, la microduremètre et la diffractomètre de rayon X) pour étudier l'effet de Bismuth sur la réaction de précipitation discontinue de l'alliage Cu-15% mass. In, ils ont abouti aux résultats suivants :

- l'équilibre des phases, conformément au diagramme d'équilibre, est atteint plus vite pour l'alliage Cu-15 % mass. In + 120 ppm Bi, à cause d'une légère accélération de la cinétique de la réaction discontinue,
- la microscopie optique n'a pas révélé de changement morphologique des précipités obtenus au cours des vieillissements isothermes et anisothermes,

-mais elle a montré une déformation plus accentuée et jamais observée auparavant des joints de grains subissant la précipitation discontinue au cours d'un refroidissement lent, ce qui ne peut être que le développement d'un nouveau mécanisme de germination et de croissance,

-une légère accélération de la précipitation discontinue par la présence de Bismuth,

-une augmentation de la dureté des alliages dans les premiers temps de vieillissement à 400°C résultant de cet affinement,

l'ensemble de ces résultats confirme l'influence de l'addition du Bismuth sur les évolutions structurales observées lors du développement de la précipitation discontinue. Pour mieux situer cette influence, il serait intéressant de suivre le mécanisme de germination à l'aide de la microscopie électronique à transmission à haute résolution.

# *Chapitre V*

## *Matériaux et méthodes expérimentales*

### **V.1.CHOIX DE L'ALLIAGE ET PREPARATION METALLOGRAPHIQUE**

On note que les alliages d'Al-Zn contenant des additions de Mg et Cu ont des applications étendues, particulièrement dans les industries aéronautiques. Pour notre étude, notre choix est porté sur l'alliage Al-30 % mass. Zn, avec des additions de l'étain et de cuivre purs. On a préparé un lingot par une fusion sous vide à 800°C pendant 30 minutes suivi d'un refroidissement lent. Ensuite, le lingot a subi un traitement d'homogénéisation à 420°C pendant une semaine suivie d'une trempe dans l'eau glacée, puis d'un vieillissement à diverses températures.

La température d'homogénéisation et de vieillissement sont choisies à partir du diagrammes d'équilibre.

Avant l'observation microscopiques, les échantillons sont polis sur une polisseuse de type Analyse avec du papier abrasif (du numéro 180 au n°1200) puis à la pâte diamantée de granulométrie 4, 1 et ½ µm.. Après chaque polissage, les échantillons sont nettoyés à l'eau distillée, séchés et attaqués par un réactif.

Pour notre alliage on a utilisé deux réactifs ; l'un est une solution de 10%NaOH avec l'eau distillée pendant 30 à 120s, et l'autre réactif est : 15%ml acide fluorhydrique (HF) + 15ml acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) + 30ml glycérine pendant 10 à 30 s.

## V.2. METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES

### ➤ *Microscopie optique (MO)*

Le microscopie optique nous a permis de suivre l'évolution de la microstructure des échantillons (taille des grains, formes des précipite...etc) durant les différents traitements thermiques. Pour notre étude, on a utilisé un microscopie optique de type Hund avec différents grossissements avec un appareil photo classique (Fig. 20) et aussi un microscope avec un appareil photo numérique.

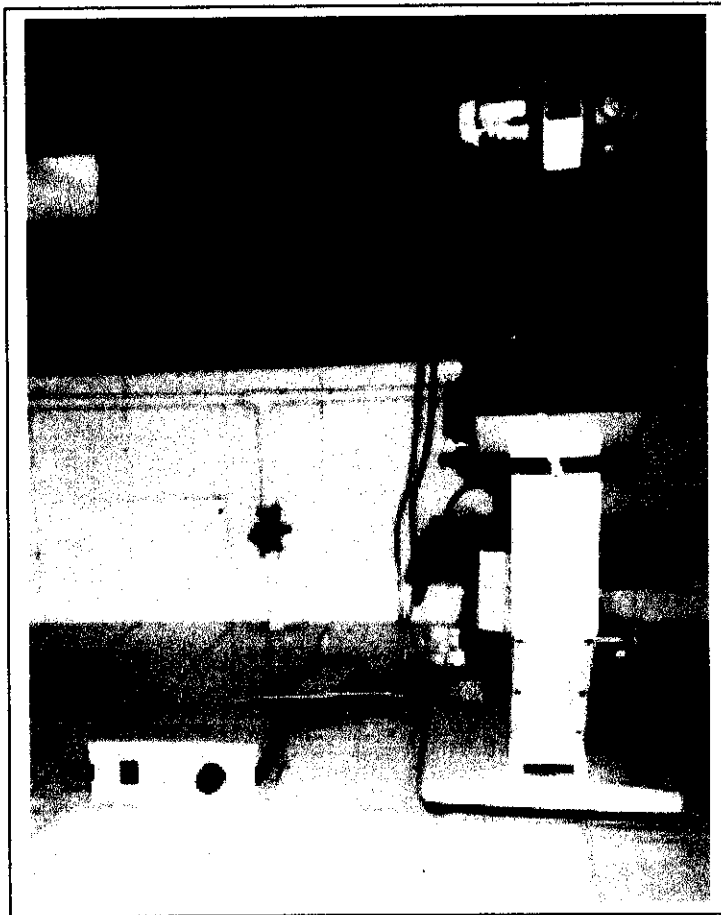


Figure 20 : Microscopie optique de type Hund.

➤ **Microduremètre**

On appelle dureté la propriété d'un corps de s'opposer à la déformation plastique provoquée par des contacts de la couche superficielle. La rapidité et la simplicité de l'essai de dureté, ainsi que la possibilité de juger des propriétés d'une pièce sans la détruire, contribuent à sa large extension pour le contrôle de la qualité du métal des pièces et des produits métalliques. Pour cela on a utilisé la dureté vickers avec un microduremètre de type AFFRI (Fig. 21). Cette méthode est largement appliquée pour mesurer des pièces de faible épaisseur ou couches superficielles minces à dureté élevée. La dureté est déterminée par l'empreinte laissée dans la surface mise à l'essai (rectifiée ou même polie) par une pyramide en diamant à base carrée sous une charge de 100g.

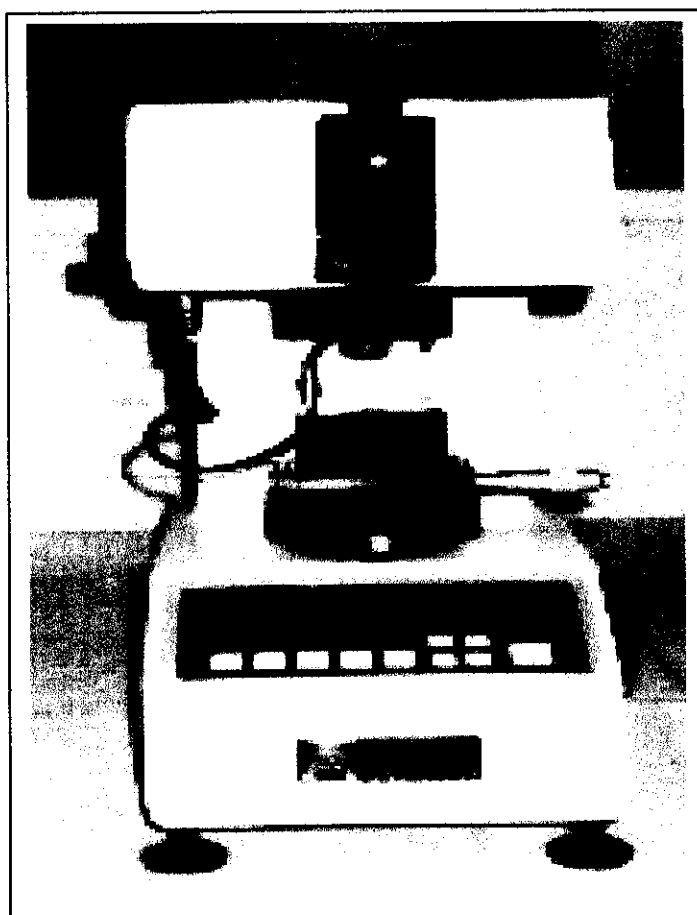


Figure 21 : Microduremètre de type AFFRI.

### ➤ *Diffraction des rayons X*

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg:

$$2d_{h,k,l}\sin\theta=n\lambda$$

où :  $\lambda$  est longueur d'onde du rayonnement diffracté,  $n$  l'ordre de diffraction et  $d$  la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant.

Pour notre étude, on a utilisé un diffractomètre automatisé de type Bruker AXS CCD 1000 (Fig 22) équipé par un goniomètre à poudre vertical, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes avec les conditions suivantes de travail :

- La haute tension du générateur de rayon X à 35KV.
- L'intensité du courant à 15mA.
- L'anticathode de cuivre avec un filtre de nickel.

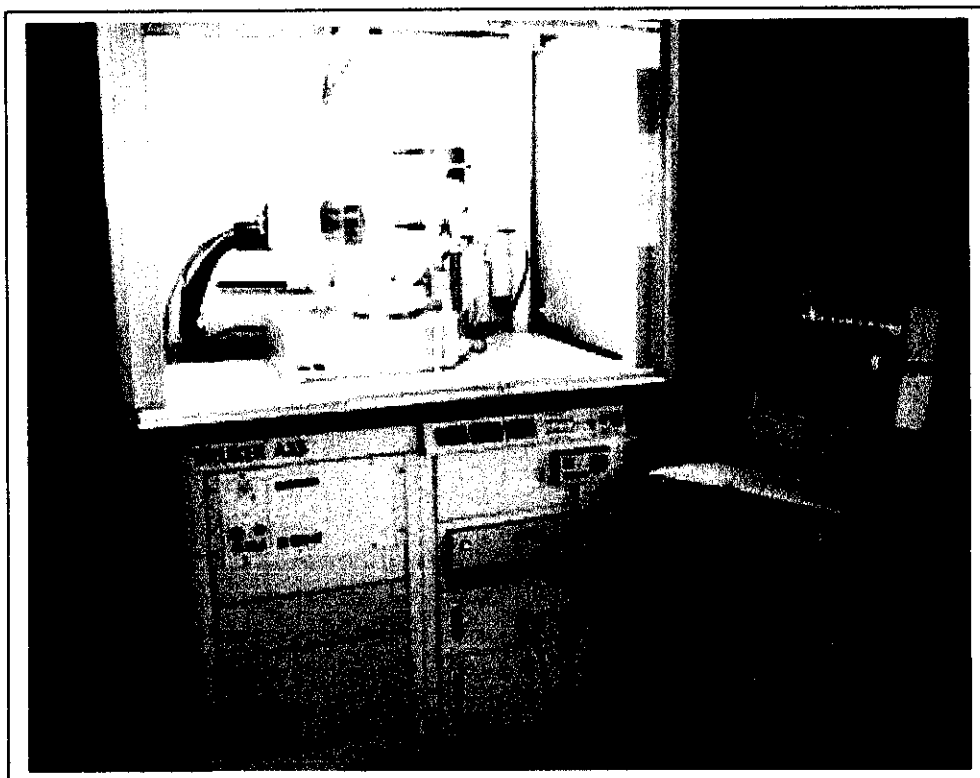


Figure 22: Diffractomètre de rayons X de type BURKER AXS.



➤ *Analyse par EDS*

Cette technique d'analyse est une technique complémentaire à l'analyse au MEB (Fig. 23) car celle permet d'avoir des informations qualitatives sur la composition chimique, elle donne aussi une approximation sur les pourcentages des éléments.



Figure 23: Microscope électronique à balayage de type Philips.

# *Chapitre VI*

## *Résultats expérimentaux*

### *interprétation*

Dans cette partie d'étude, on expose en premier lieu les résultats obtenus sur un alliage Al-30% mass. Zn sans le troisième élément et puis on présentera les résultats de l'effet de troisième élément sur le même alliage :

#### **VI. 1. L'EFFET DE LA TEMPERATURE DE VIEILLISSEMENT DANS L'ALLIAGE AL-30% MASS. ZN.**

##### **VI. 1. a. ANALYSE PAR L'EDS:**

Cette technique permet d'avoir des informations qualitative sur la composition chimique et elle donne aussi une approximation sur les pourcentages des éléments. Les profils d'EDS correspondent aux échantillons Al-30% mass. Zn sont illustrés dans la figure 24, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau1. Les analyses faites confirment le pourcentage de zinc dans l'aluminium. On note que cette technique donne des valeurs approximatives.

Elément	Al	Zn
La quantité (en %mass)	71.87	28.13

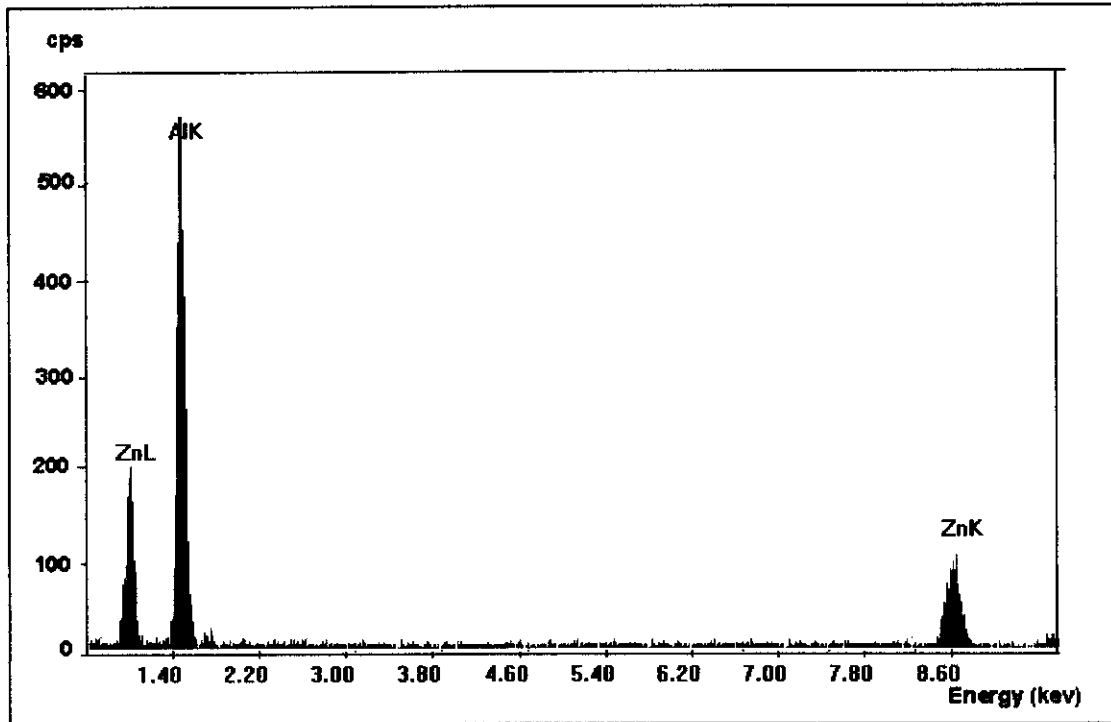


Figure 24: Analyse qualitative par EDS du lingot AL-30% mass. Zn.

### VI. 1. b. ANALYSE PAR LA MICROSCOPIE OPTIQUE

Les résultats d'étude de l'évolution de la microstructure lors d'un vieillissement de notre alliage au-delà de 100°C sont déjà connus, car dans sa thèse de magister, Boudhib a bien confirmé la présence de la précipitation discontinue à 150°C (Fig. 25). C'est pourquoi on a essayé d'étudier l'évolution structurale pour des vieillissements inférieurs à 100°C.

Dans cette étude, nous avons pris trois températures de vieillissement : 30, 60 et 90°C. Le vieillissement à ces températures sont considérées comme un traitement à basse température.

D'autre part, on a essayé de prendre pour chaque température deux échantillons trempés après le traitement d'homogénéisation : le premier n'a pas subi une déformation plastique après trempe, par contre le second est déformé par laminage à froid, c'est à dire déformé.

#### ➤ *Cas de vieillissement à 30°C*

La figure 26 et 27 illustrent le développement de la précipitation discontinue aux joints de grains dans les deux échantillons. Nous remarquons que la réaction est très lente pour les deux

échantillons, surtout dans l'échantillon déformé (Fig. 27), ce qui veut dire que la déformation ne favorise pas l'accélération de cette réaction.

➤ *Cas de vieillissement à 60°C*

Nous avons constaté que pour cette température de vieillissement, la réaction de précipitation discontinue se développe d'une manière considérable dans l'alliage non déformé (Fig 28). Dans la figure 28c et e nous pouvons voir clairement les cellules lamellaires qui se sont formées aux joints de grains et qui migrent vers l'intérieur du grain. Par contre, pour l'échantillon déformé puis vieilli à cette même température ne présente pas une réaction de précipitation discontinue dans tous les joints de grains (Fig. 29), mais certains précipités se sont restés au niveau juste des joints de grains avec une faible quantité qui n'avance pas à l'intérieur des grains (Fig. 29b).

Ce résultat correspond à l'observation faite par Boudhib [69] mais pour la température de vieillissement à 150°C.

➤ *Cas de vieillissement à 90°C*

Nous avons constaté que la réaction de précipitation discontinue apparaît aux joints de grains dans l'alliage non déformé (Fig. 30), mais avec une vitesse un peu moins faible par rapport au vieillissement à 60°C. D'autre part, la précipitation discontinue dans l'alliage déformé puis vieilli à 90°C est limitée à quelques joints de grains avec des précipités très fins (Fig. 31a) et qui sont localisés sur les bandes de déformation (Fig. 31c et d).

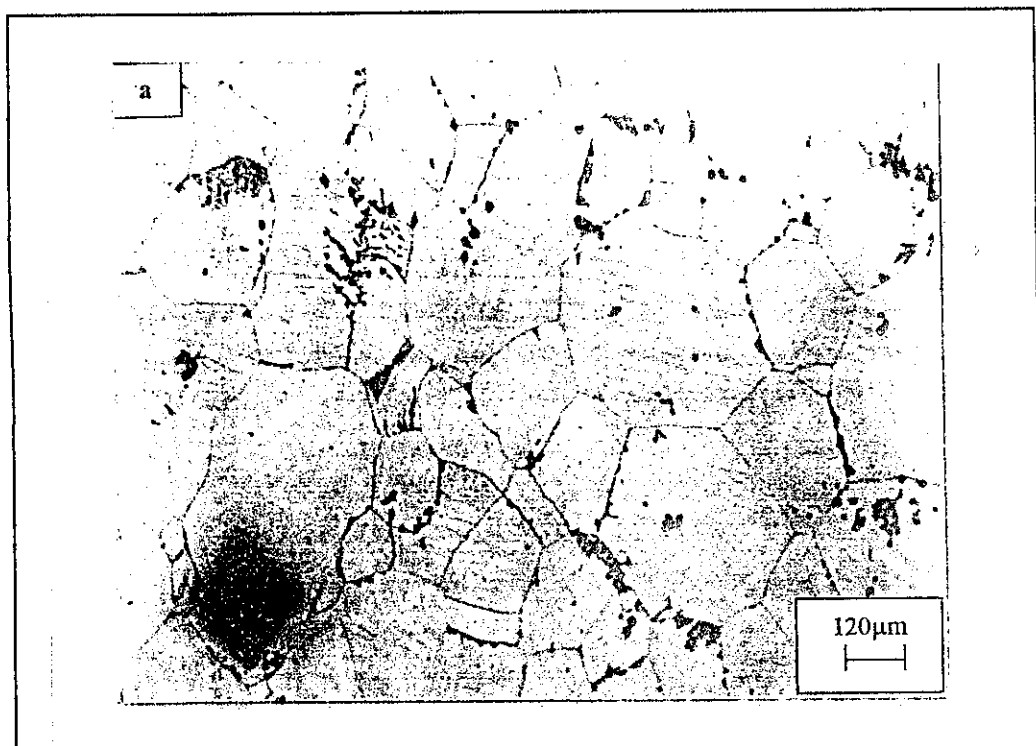


Figure 25 : Microstructure de l'alliage Al-30% mass. Zn vieilli à 150°C [70].

**Donc nous concluons que le traitement de vieillissement à 30, 60 et 90°C donnera une réaction de précipitation discontinue.**

**La déformation plastique ne favorise pas le développement de cette réaction.**

➤ ***Cas de vieillissement à 200°C***

Abdou [65] et Shaban Mohamed Ibrahim Abdou [65], dans leurs études faite sur des alliages d'Al-Zn de différents concentrations atomiques, trempé puis vieilli entre 50 et 271°C, ils ont observé que la précipitation discontinue est remplacée par une précipitation continue à haute température. Pour cette raison, notre choix s'est porté sur la température 200°C qui est considérée comme un traitement à haute température.

L'évolution microstructurale d'un échantillon vieilli à cette température de vieillissement après un traitement d'homogénéisation à 420°C et trempé à l'eau glacée est illustré dans la figure 32, où nous remarquons aussi que la précipitation discontinue est remplacée par une précipitation continue, d'une part et d'autre part, nous observons la formation d'une zone précipitée-libre (Precipitate Free Zone) (PFZ) au voisinage des joints de grains.

**On doit mentionner que l'effet de la formation d'une zone précipitée-libre (PFZ) et d'une précipitation continue est retarde l'apparition de la précipitation discontinue.**

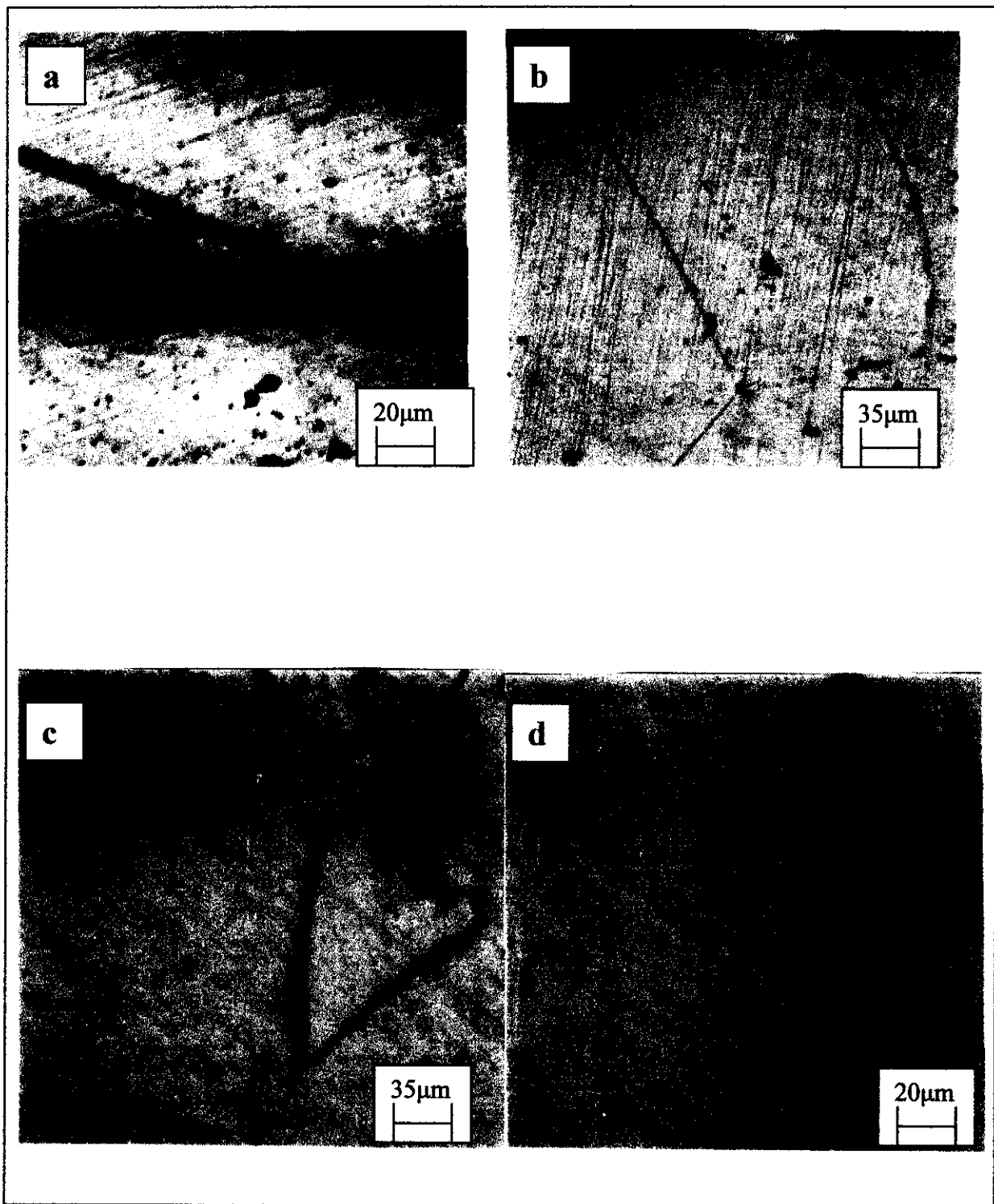


Figure 26: Microstructures de l'alliage Al-30 % mass Zn homogénéisé à 420°C pendant 130h, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 30°C pendant 21h (a) et (b) et 82 h (c et d).

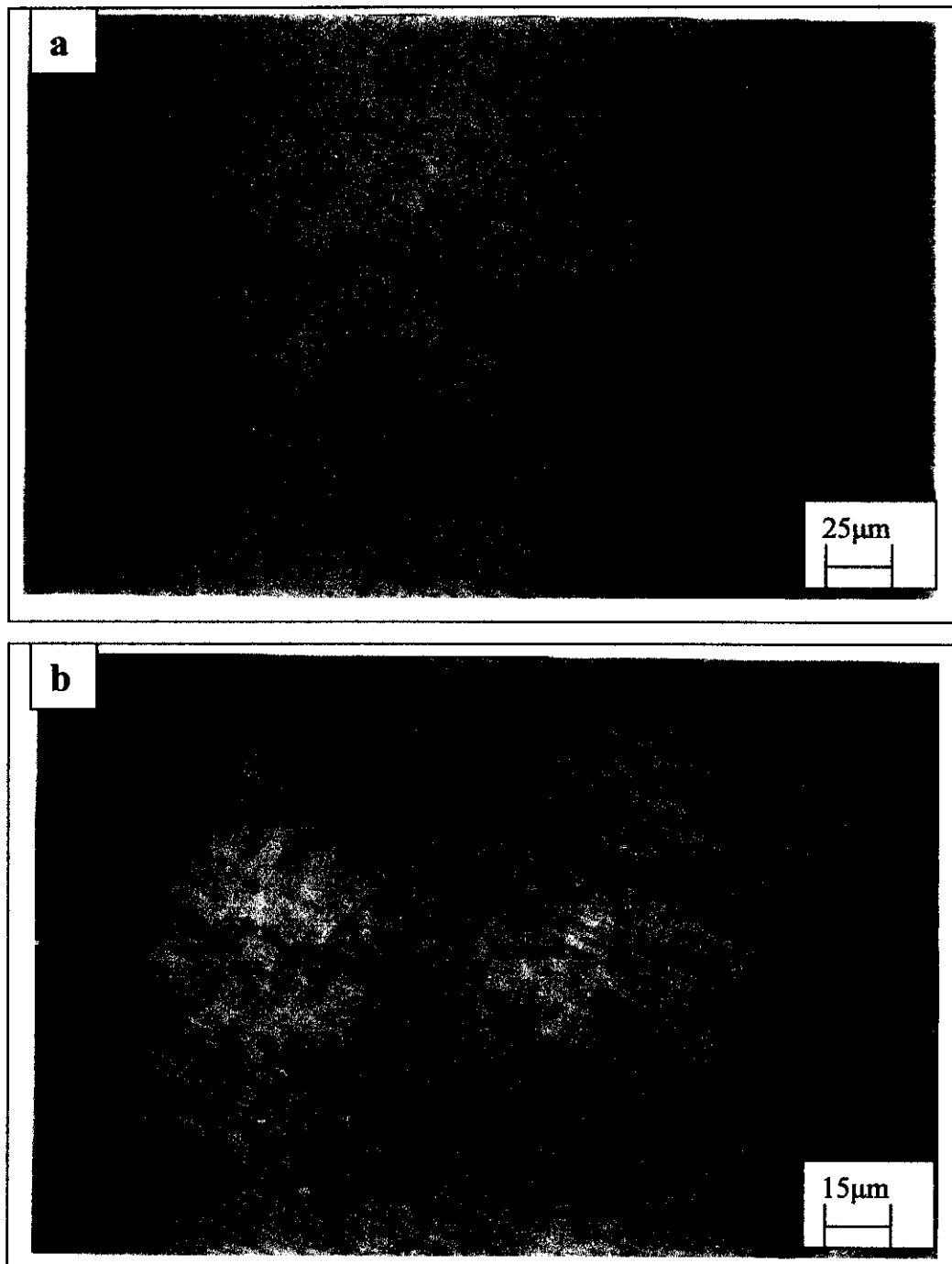


Figure 27: Microstructures de l'alliage Al-30 %mass Zn. homogénéisé à 420°C pendant 130heures, trempé à l'eau glacée, puis déformé à  $\epsilon=10\%$  et vieilli à 30°C pendant 82h(a et b).

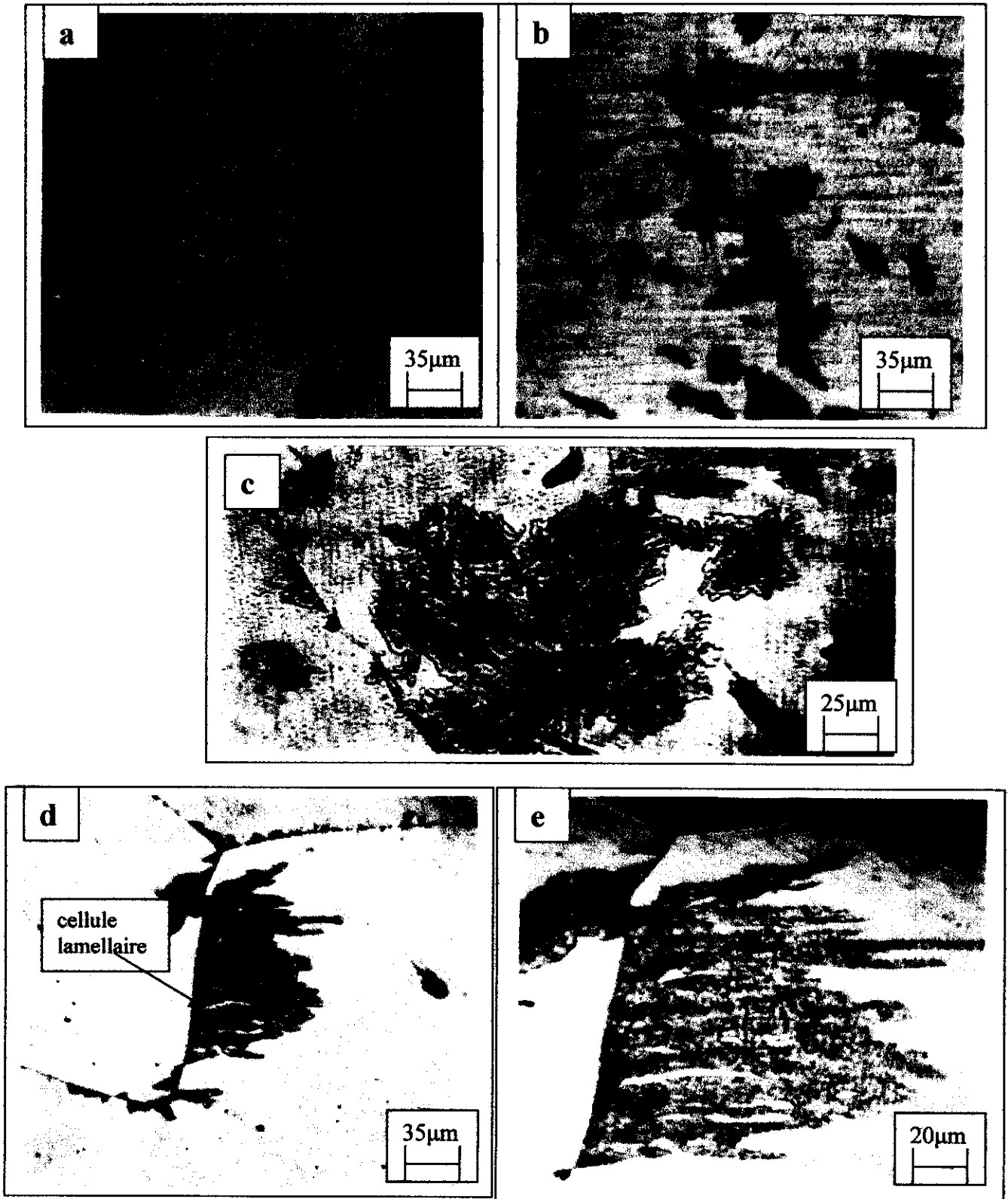


Figure 28 : Microstructure de l'alliage Al-30%mass Zn. homogénéisé à 420°C pendant 130heures, trempé à l'eau glacée, puis vieilli à 60°C pendant 82h(a et b), 322h(c) et 391h(d et e).



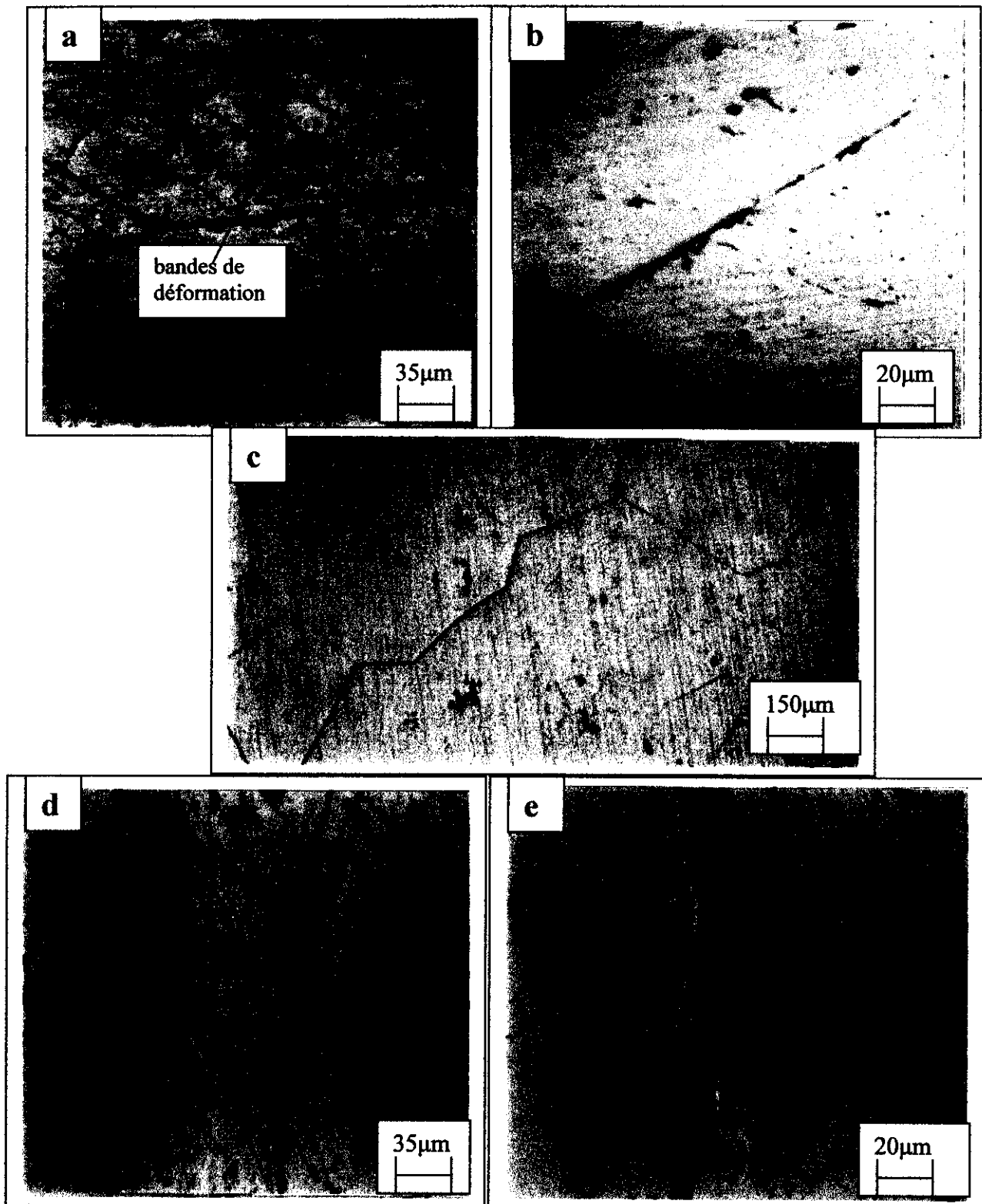


Figure 29: Microstructures de l'alliage Al-30 % mass Zn. homogénéisé à 420°C pendant 130 heures, trempé à l'eau glacée, puis déformé à  $\epsilon = 10\%$  et vieilli à 60°C pendant 5 h (a), 21 h (b et c) et 82 h (d et e).

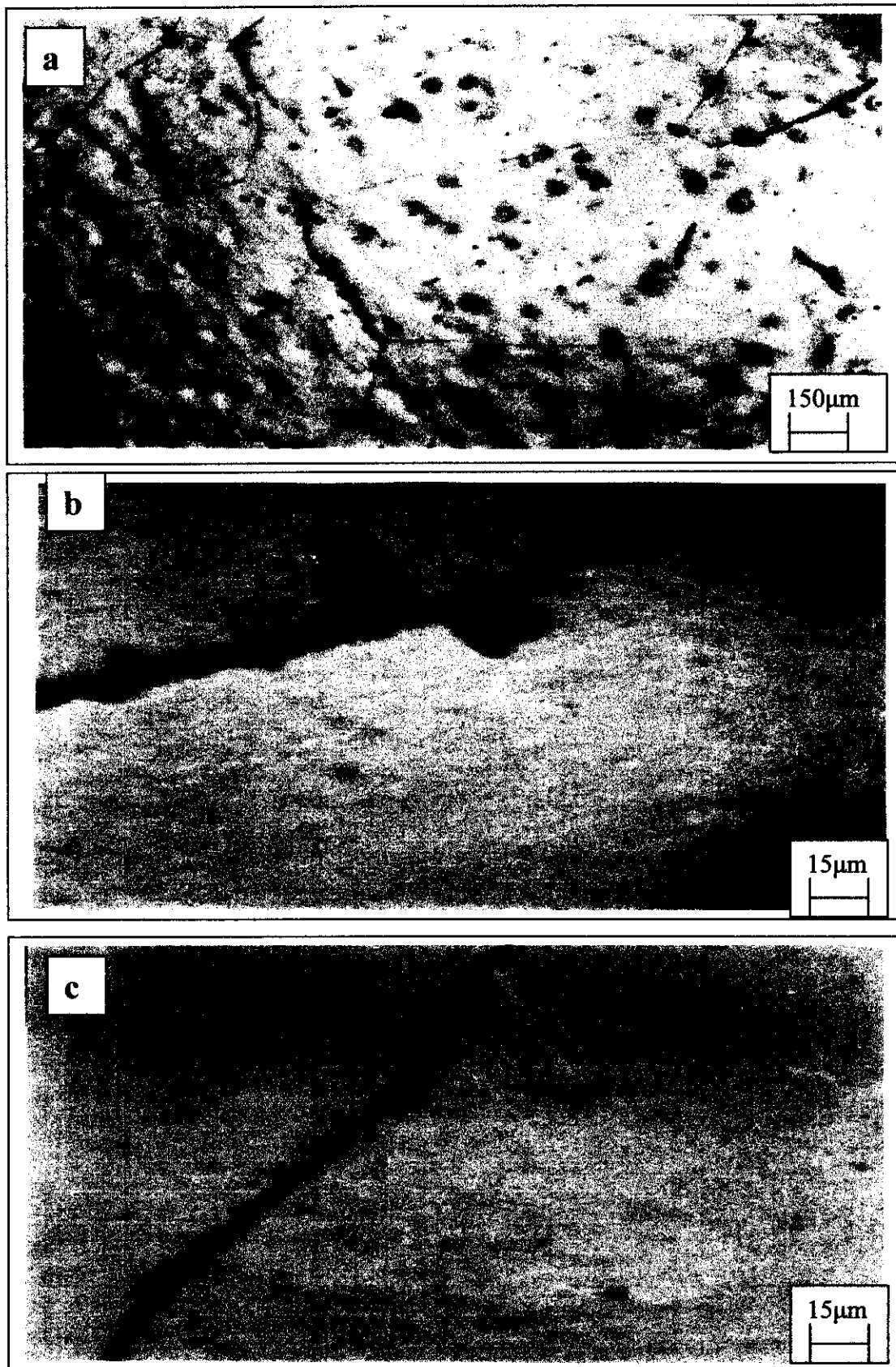


Figure 30: Microstructures de l'alliage Al-30%mass Zn. homogénéisé à 420°C pendant 130h, trempé à l'eau glacée, puis vieilli à 90°C pendant 82h(a,b et c).

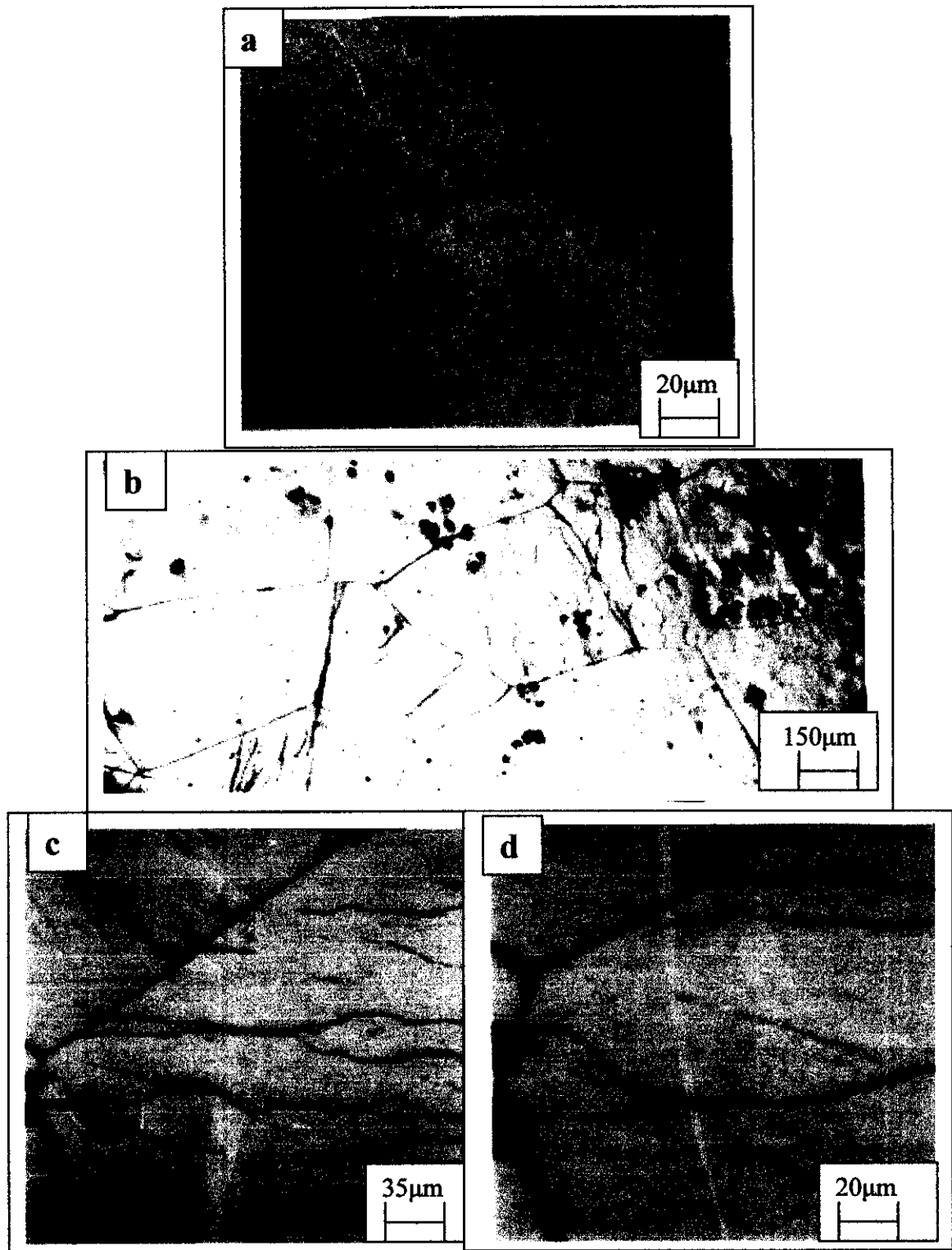


Figure 31: Microstructures de l'alliage Al-30%mass Zn. homogénéisé à 420°C pendant 130h, trempé à l'eau glacée, puis déformé à  $\epsilon=10\%$  et vieilli à 90°C pendant 82h(a, b et c).

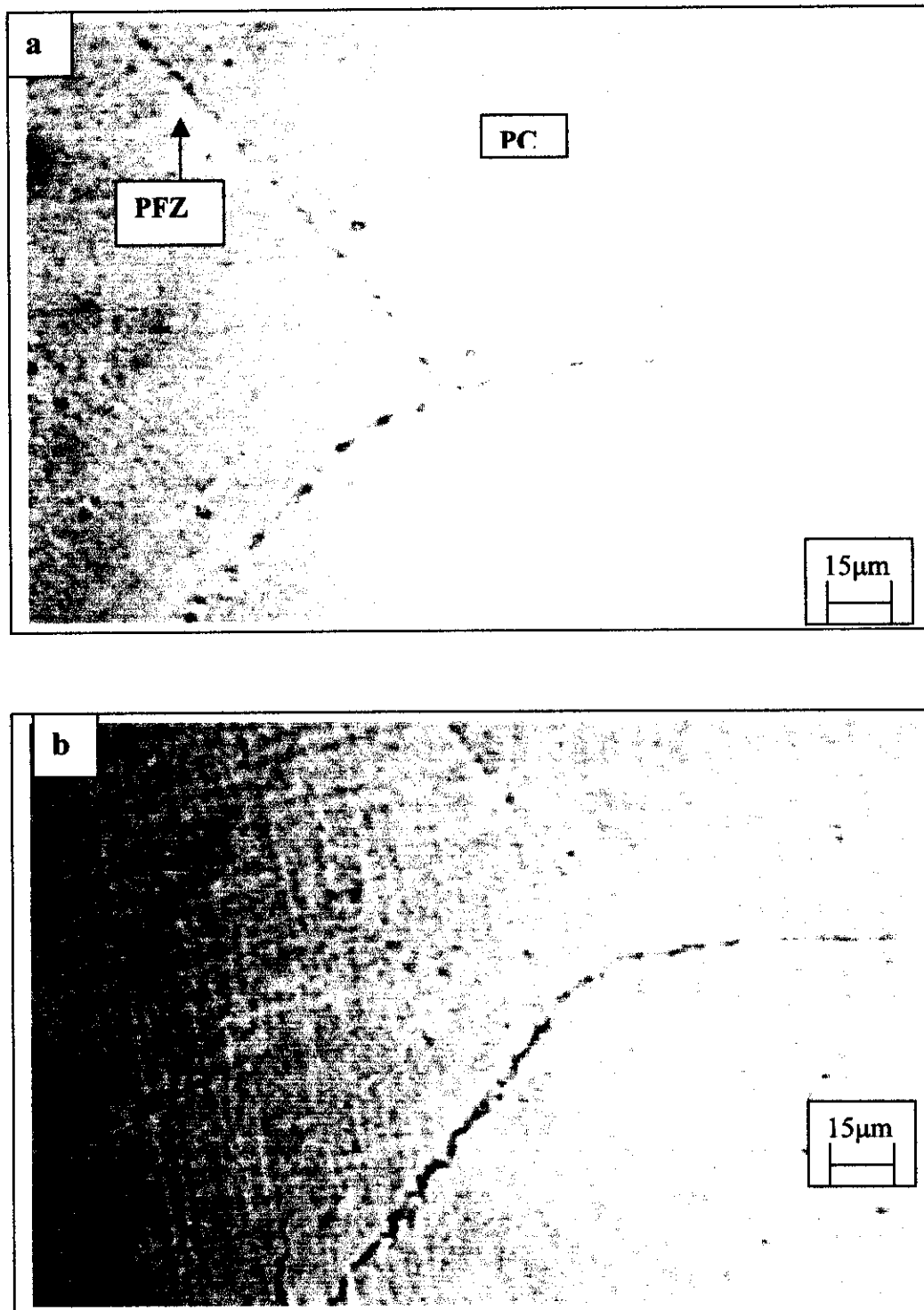


Figure 32: Microstructures de l'alliage Al-30%mass Zn. homogénéisé à 420°C pendant 130h, trempé à l'eau glacée et vieilli à 200°C pendant 14h(a et b).

**VI. 1. c. ANALYSE PAR LA MICRODURETE VICKERS****➤ Cas de vieillissement à 30°C**

Les courbes de variation de dureté des deux échantillons lors du traitement de vieillissement à 30°C sont représentées dans la figure 33. Nous constatons qu'elles ont la même allure, caractérisées par une augmentation jusqu'à un maximum au début de maintien puis une diminution progressive de la dureté. On note qu'au début de vieillissement la dureté de l'alliage déformé diminue considérablement par rapport à celle de l'alliage non déformé, ce-ci est dû à l'effet de phénomène d'adoucissement obtenu lors de vieillissement de l'alliage déformé qui a dégagé une énergie de déformation emmagasinée juste après les premiers temps de vieillissement.

**➤ Cas de vieillissement à 60°C**

De même, les mesures de dureté obtenus au cours de ce vieillissement à 60°C, ont donné aussi deux courbes qui ont la même allure (Fig. 34). Parce que, nous remarquons que la dureté augmente pour les deux échantillons pour aboutir à une même valeur après le prolongement de temps de vieillissement.

**➤ Cas de vieillissement à 90°C**

La variation de la dureté pour nos deux échantillons (déformés et non déformés) à cette température de vieillissement est représentée dans la figure 35. Nous constatons que la variation dans les deux échantillons prend la même allure et la dureté finale après un long traitement de vieillissement est presque égale mais diminue progressivement.

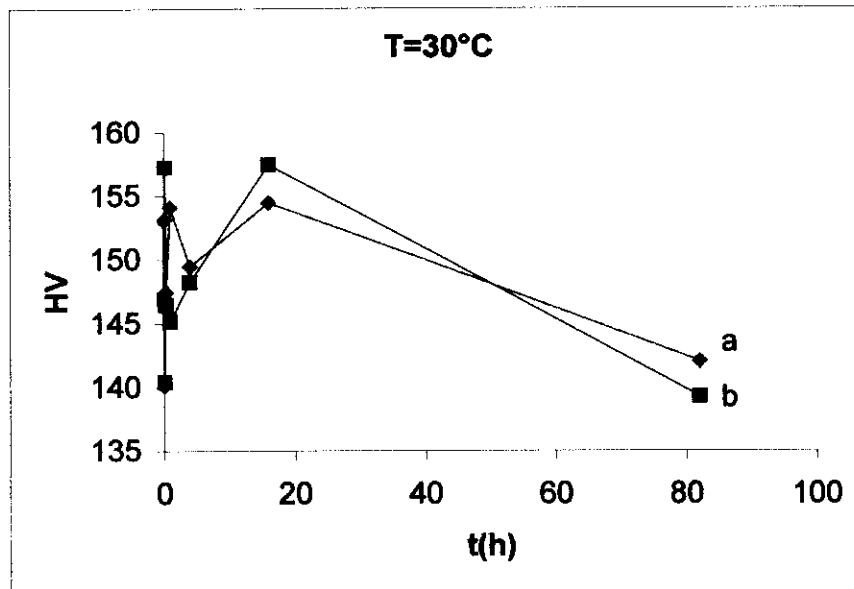


Figure 33: Courbes de variation de dureté Vickers de l'alliage Al-30%mass. Zn. Homogénéisé à 420°C pendant 130 heures, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 30°C. Courbe : a-non déformé. Courbe : b- déformé

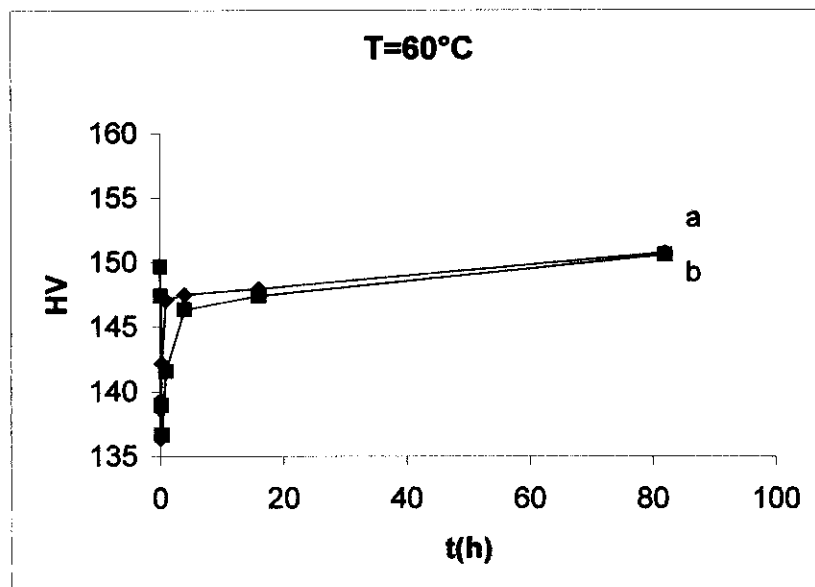


Figure 34: Courbes de variation de dureté Vickers de l'alliage Al-30%mass. Zn. Homogénéisé à 420°C pendant 130 heures, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 60°C. Courbe : a-non déformé. Courbe : b- déformé

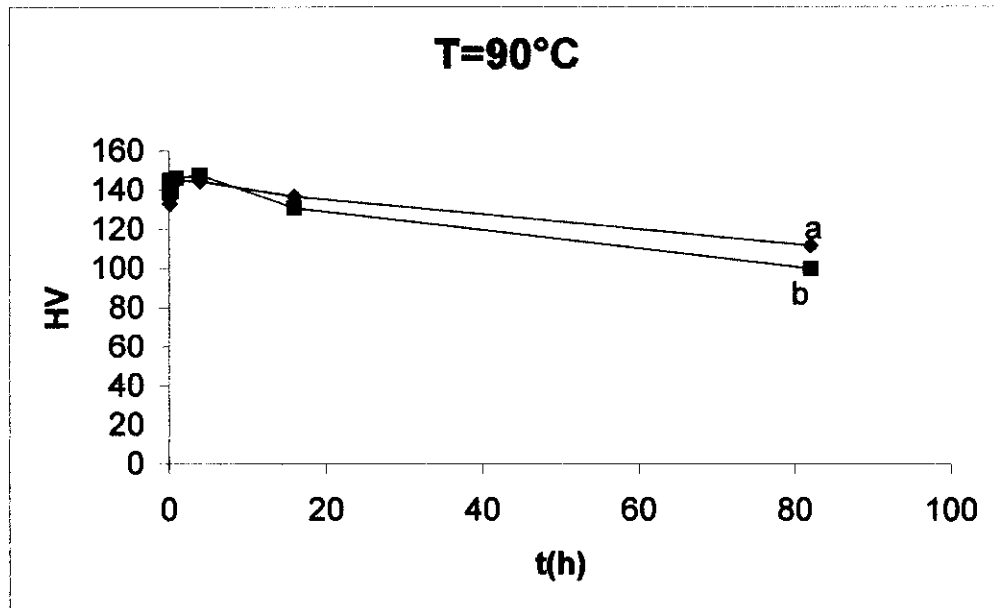


Figure35: Courbes de variation de dureté Vickers de l'alliage Al-30%mass.Zn homogénéisé à 420°C pendant 130 heures, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 90°C.

Courbe : a- non déformé.

Courbe : b- déformé

D'autre part, on a essayé de rassembler les courbes de variations de la dureté sur le même repère pour les trois températures de vieillissement ( Fig. 36 et 37 ). Nous constatons que la dureté des alliages vieillis à 30°C donnent la plus faible valeurs de dureté.

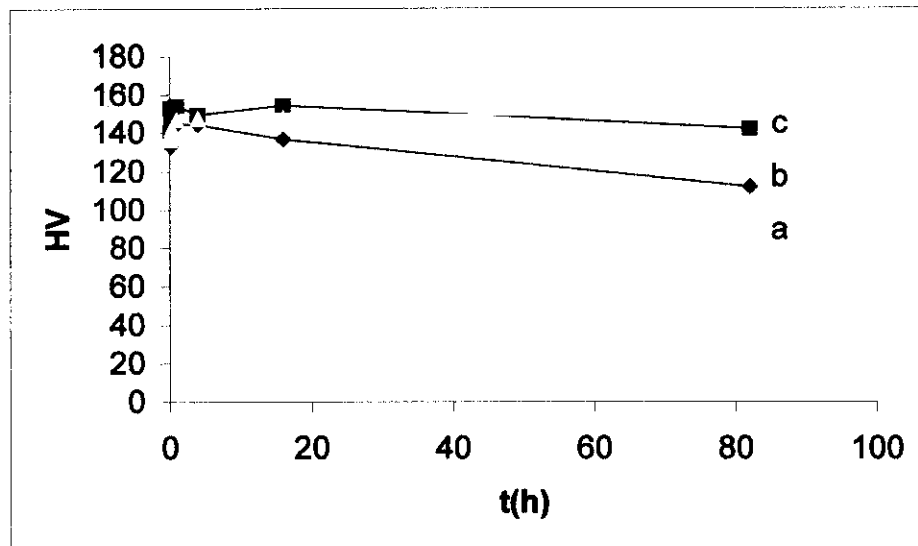


Figure 36: Courbes de variation de dureté Vickers de l'alliage Al-30%mass.Zn homogénéisé à 420°C pendant 130 heures, trempé à l'eau glacée  
 Courbe : a-vieilli à 30°C après la trempe.  
 Courbe : b-vieilli à 60°C après la trempe.  
 Courbe : c-vieilli à 30°C après la trempe.

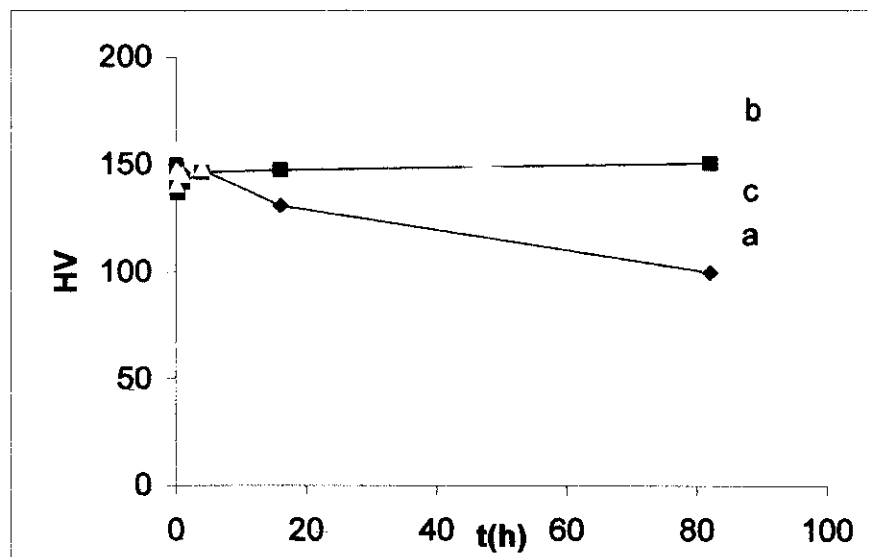


Figure 37: Courbes de variation de dureté Vickers de l'alliage Al-30%mass.Zn homogénéisé à 420°C pendant 130 heures, trempé à l'eau glacée  
 Courbe : a- déformé de  $\epsilon=10\%$  après la trempe puis vieilli à 30°C.  
 Courbe : b- déformé de  $\epsilon=10\%$  après la trempe puis vieilli à 60°C .  
 Courbe : c- déformé de  $\epsilon=10\%$  après la trempe puis vieilli à 90°C.



On a aussi tracé les courbes de dureté en fonction de températures de vieillissement pour les échantillons déformés et non déformés ( Fig 38 et Fig 39) :

Pour les échantillons non déformés, les courbes de variations de dureté vickers en fonction de la température, on remarque une augmentation de la dureté aux basses températures et une diminution aux hautes températures au cours de temps sauf à 10 minutes, il y a une diminution de dureté au cours du temps.

Pour les échantillons déformés, on a observé l'inverse, une diminution de dureté aux basses températures et une augmentation aux hautes températures sauf à 82 heure et à 5 minutes on observe l'inverse.

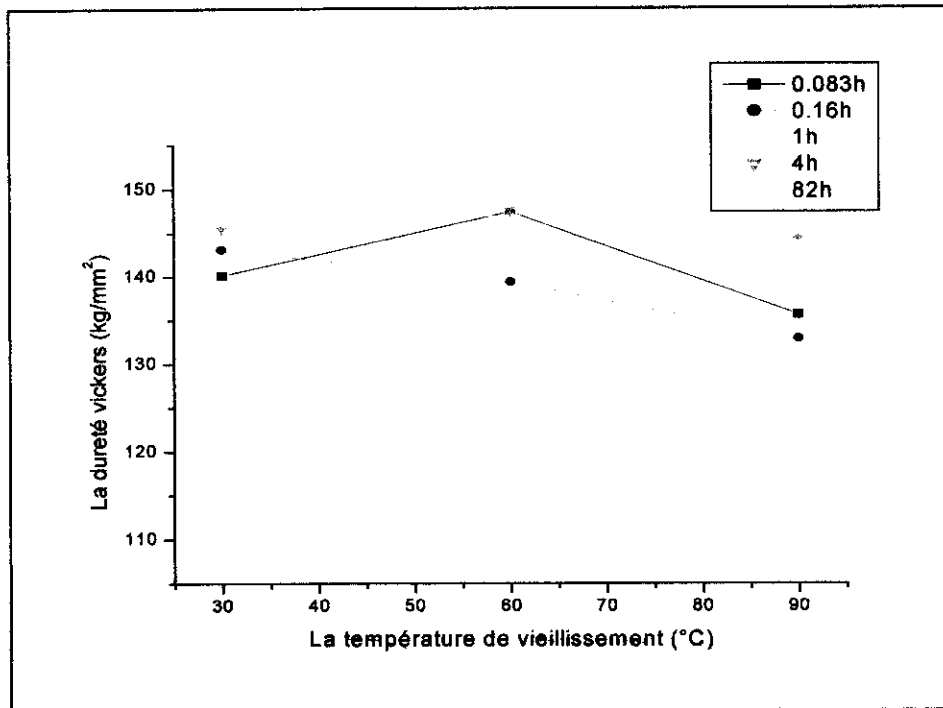


Figure 38: Courbes de variation de dureté Vickers de l'alliage Al-30%mass.Zn. en fonction de la température pour l'alliage non déformé.

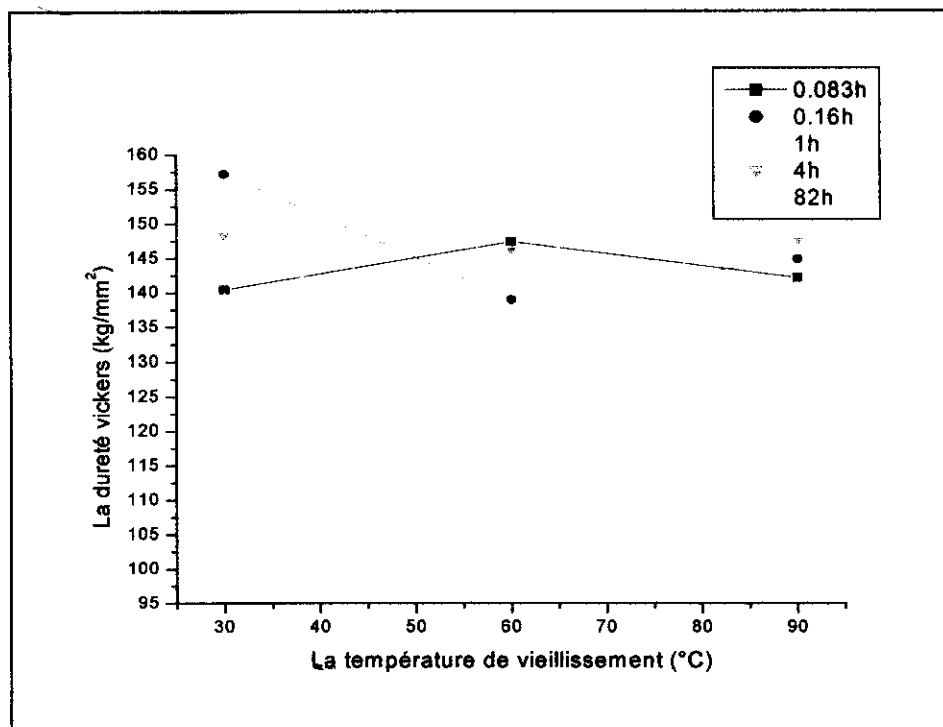


Figure 39: Courbes de variation de dureté Vickers de l'alliage Al-30%mass.Zn. en fonction de température pour l'alliage déformé.

### VI. 1. c. 1. Estimation de l'énergie d'activation de la précipitation à partir des courbes de dureté

Nous avons préféré utiliser la méthode de Burke [3] pour estimer l'énergie d'activation  $E_A$  de la réaction de précipitation discontinue dans l'alliage Al-30% mass. Zn. Pour ces raisons, en nous plaçant dans la zone centrale de la courbe de dureté, là où elle varie vite avec le temps. On mesure ensuite les temps,  $t_{\Delta HV}$ , nécessaires aux températures 60 et 160°C pour atteindre un  $\Delta HV$  donné ( la fraction transformée) (Fig. 40). Puis, en portant  $\log(t_{\Delta HV})$  en fonction de  $1/T$  (Fig. 41) et ceci pour divers valeurs de  $\Delta HV$ . On obtient un segment de droite dont la pente permet d'évaluer l'énergie d'activation de la précipitation discontinue dans l'alliage Al-30% mass. Zn. Nous obtenons la valeurs suivante : 54.91 KJ/mole.

On note que Zieba et Gust [83] ont calculé l'énergie d'activation dans Al-22%at. Zn par deux modèles différents (modèle de Petermann- Hornbogen et modèle de Cahn). Ils ont trouvé par le premier modèle la valeur suivante : 60.3 kJ/mole mais une autre valeur par le deuxième modèle : 39.1kJ/mole.

Pour notre cas : notre valeur est proche à celle calculée par le modèle de Petermann-Hornbogen.

La fraction transformée (le degré d'avancement de réaction de précipitation discontinue) s'écrit :

$$\Delta HV = x(t) = HV(t) - HV(i) / HV(f) - HV(i) \dots \dots \dots (VI.1).$$

où:

$x(t)$ : la fraction transformée de la précipitation discontinue.

$HV(i)$  : la valeur de dureté initiale.

$HV(f)$  : la valeur de dureté finale.

$HV(t)$  : la valeur de dureté au temps t.

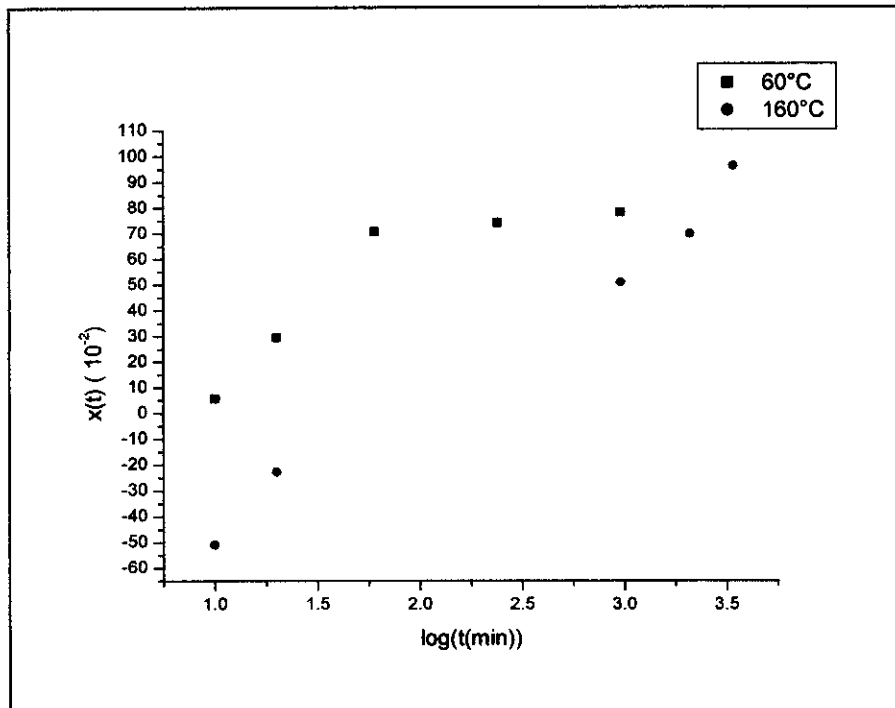


Figure 40: Courbes de variation de fraction transformée de la précipitation discontinue dans l'alliage Al-30%mass.Zn. lors traitement à 60 et 160°C.

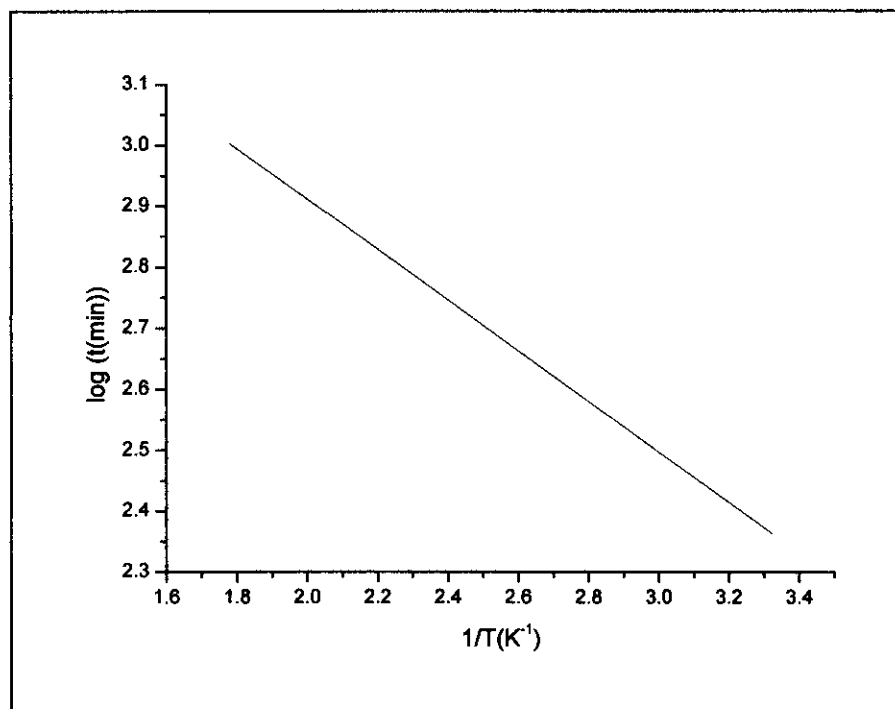


Figure 41: Evolution de  $\log(t)$  en fonction de  $1/T$ .

## VI.2. L'EFFET D'ADDITION D'UN TROISIEME ELEMENT SUR LA REACTION DE PRECIPITATION DISCONTINUE DANS L'ALLIAGE AL-30% MASS. ZN.

### VI. 2. a. L'EFFET DE L'ETAIN

#### VI. 2. a. 1. Analyse par l'EDS

L'analyse qualitative par EDS nous a donné le spectre des éléments contenant dans notre alliages (Fig 42), où nous constatons l'existence de trois éléments (tableau2).

Elément	Al	Zn	Sn
Quantité(en% mass)	69.47	30.43	0.1

Tableau2 : Analyse qualitative par EDS d'alliage Al-30% mass. Zn-0.1% mass. Sn.

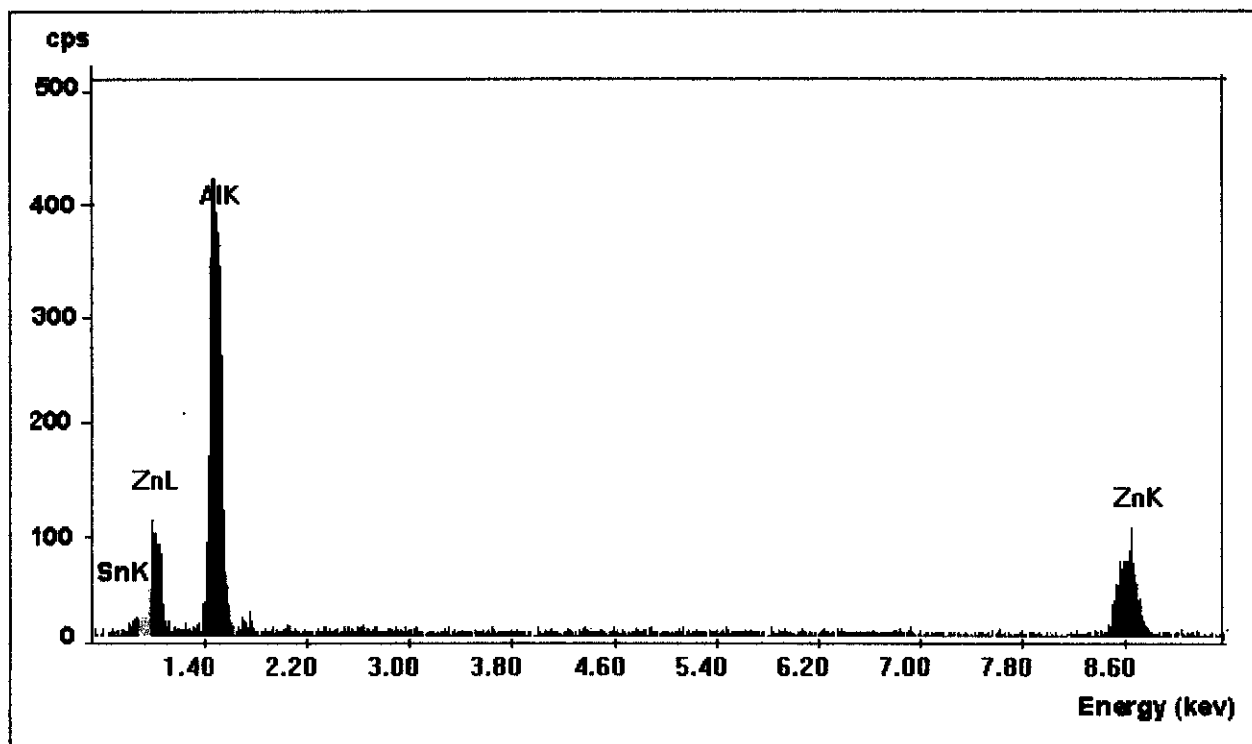


Figure 42: Analyse qualitative par EDS d'alliage Al-30% mass. Zn-0.1% mass. Sn.

## VI. 2. a. 2. Analyse par la microscopie optique

Pour le cas de l'alliage dopé par l'étain, on a opté pour deux traitements de vieillissement (60 et 150°C).

### ➤ *Cas de vieillissement à 60°C*

L'évolution microstructurale de notre alliage lors de maintien à 60°C est illustrée dans les figures 43, 44 et 45.

La figure 43, nous montre le développement de la précipitation dans une même zone de l'alliage. Nous constatons que les précipités se forment dans plusieurs sites tels que : les joints de grains, les pores et à l'intérieur du grain.

L'agrandissement de certaines plages de l'alliage nous a permis de bien observer la forme de ces précipités.

Par exemple, dans la figure 44, nous montre la formation des précipités à partir du joint de grain sous forme non semblables aux formes habituelles.

D'autre part, des cellules contenant des précipités sphériques sont aussi observées (Fig. 45). De même une cellule lamellaire s'est formée à partir d'un joint eutectique (Fig. 46). Certains joints de grains sont le siège de formation des précipités sphériques tout au long de joint de grains (Fig. 47a,b et c) et qui gardent la même morphologie malgré de prolongement du temps de maintien. On note que la plupart des joints de grains ont subi le même phénomène, c'est à dire, les précipités sont restés figés sur le joint de grains, ce qui veut dire que l'étain diffuse jusqu'aux joints de grains et par conséquent bloquent son mouvement. Cette interprétation est valable si on effectuera une observation au microscope électronique à transmission.

Pour cette température de vieillissement, on a pas vraiment une précipitation cellulaire comme celle qui a été observée dans Al-30% mass. Zn, ce qui veut dire que l'addition de Sn change la morphologie des précipités.

Nous avons constaté aussi la formation des précipités sur une colonie eutectique qui se trouve à l'intérieur du grain (Fig. 48a). Nous avons aussi trouvé que le pore qui se trouve à l'intérieur du grain représente un site favorable de formation de précipité (Fig. 48b).

On note aussi que certaines sous-structures sont mises en évidence par le microscope métallographique (Fig. 49), où ces mêmes zones sont le siège de formation de précipités sous forme de bâtonnets.

On doit mentionner la lenteur de cette réaction au cours de ce traitement de vieillissement à 60°C.

➤ ***Cas de vieillissement à 150°C***

Le traitement de vieillissement effectué à l'alliage dopé par le Sn après la trempe a provoqué une précipitation continue sous forme de précipités très fins à l'intérieur du grain et aussi sur les joints de grains (Fig. 50). Cette réaction est très rapide, car après 4 heures de maintien, la matrice est déjà occupée par des fins précipités (Fig. 50b).

Le développement de la précipitation continue à cette température de vieillissement qui est considéré comme une température un peu haute est justifié par la dominance de la diffusion en volume, c'est pourquoi les précipités se sont formés à l'intérieur des grains.

Donc si on compare le résultat obtenu dans cette échantillon dopé en Sn par rapport à un échantillon de Al-Zn non dopé, nous pouvons dire que le Sn a changé le mode de précipitation, c'est à dire au lieu d'avoir une précipitation discontinue c'est le contraire qui a été produit où une précipitation continue qui a eu lieu à 150°C.

**Conclusion partielle :**

**Nous concluons que l'addition du Sn dans l'alliage Al-Zn change le mode de la précipitation à 150°C, c'est à dire au lieu d'avoir une précipitation discontinue, on a une précipitation continue. D'autre part il retarde la précipitation discontinue à basse température.**



Figure 43: Microstructures de l'alliage Al-30% mass. Zn-0.1% mass. Sn homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée, puis vieilli à 60°C pendant 105h (a), 172h (b), 196 h (c) et 427 h (d).



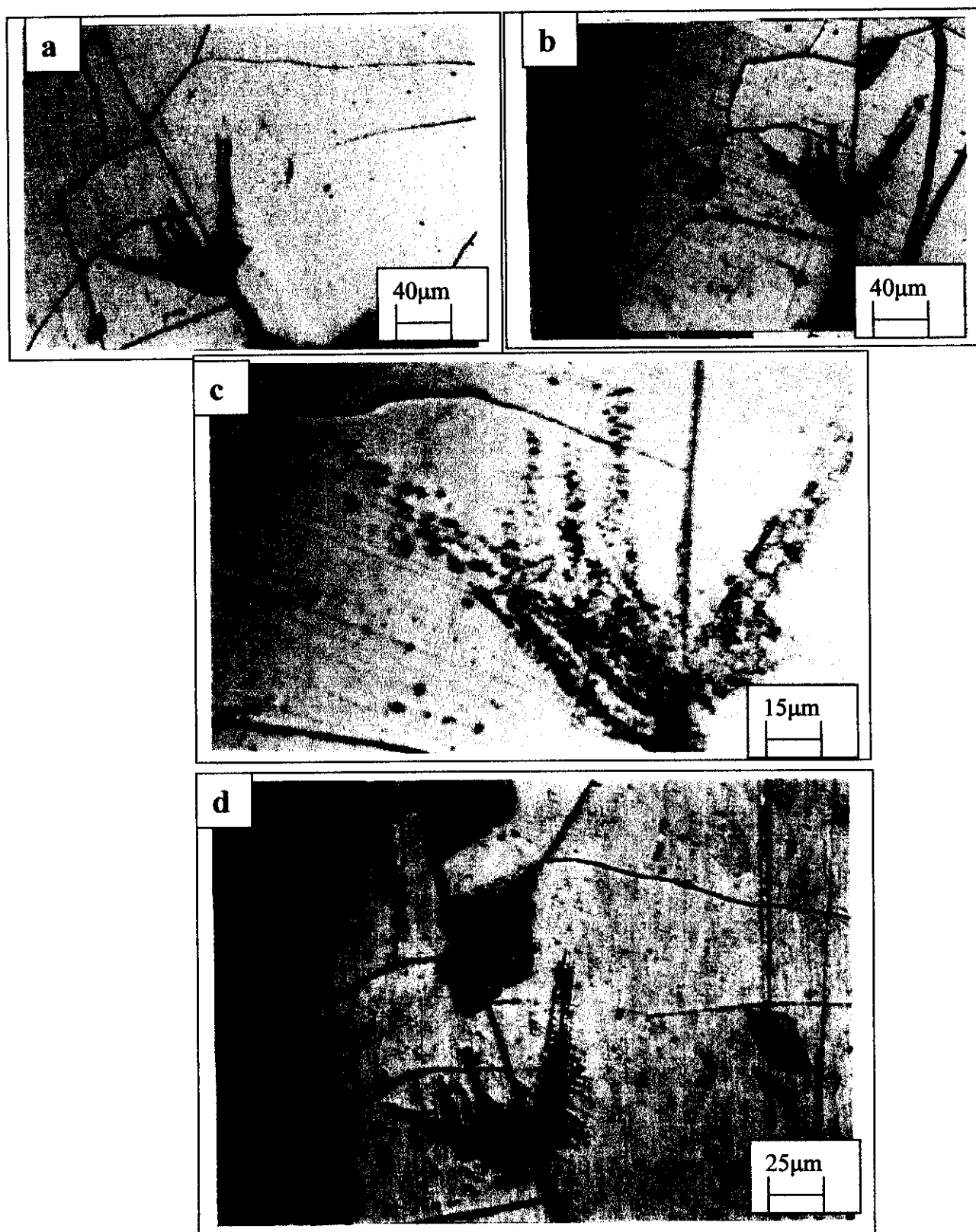


Figure 44: Microstructures de l'alliage Al-30% mass.Zn-0.1% mass. Sn homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée, puis vieilli à 60°C pendant 105h(a), 172h ( b et c) et 196h(d).

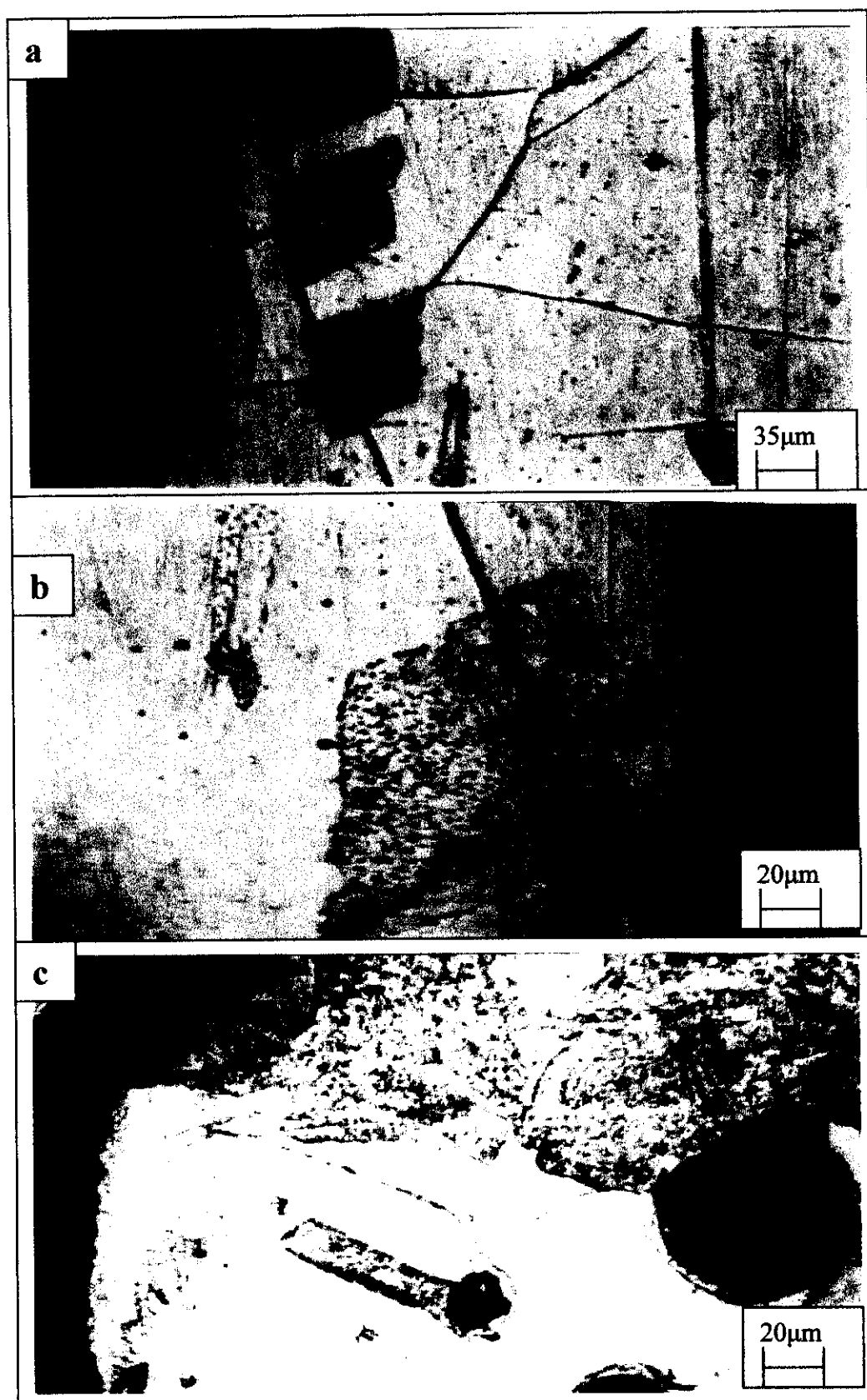


Figure 45: Microstructures de l'alliage Al-30% mass. Zn-0.1% mass. Sn homogénéisé à 420°C une semaine, trempé à l'eau glacée, puis vieilli à 60°C pendant 196 h (a et b), 427 h (c).



Figure 46: Microstructure de l'alliage Al-30% mass. Zn-0.1% mass. Sn homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée, puis vieilli à 60°C pendant 105h

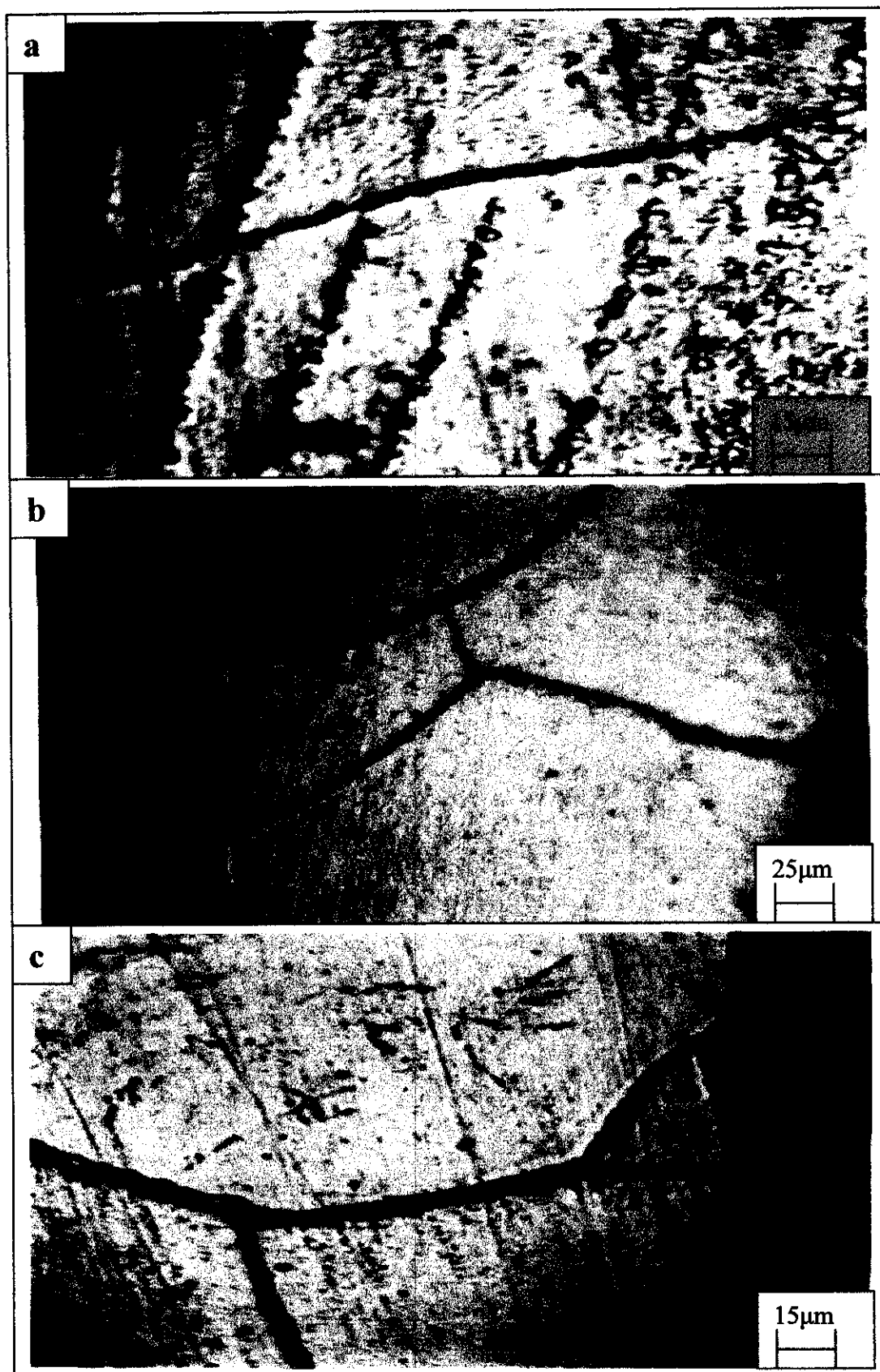


Figure 47: Microstructure de l'alliage Al-30% mass. Zn-0.1% mass. Sn homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée, puis vieilli à 60°C pendant 105h(a), 172°C(b) et 265h(c).

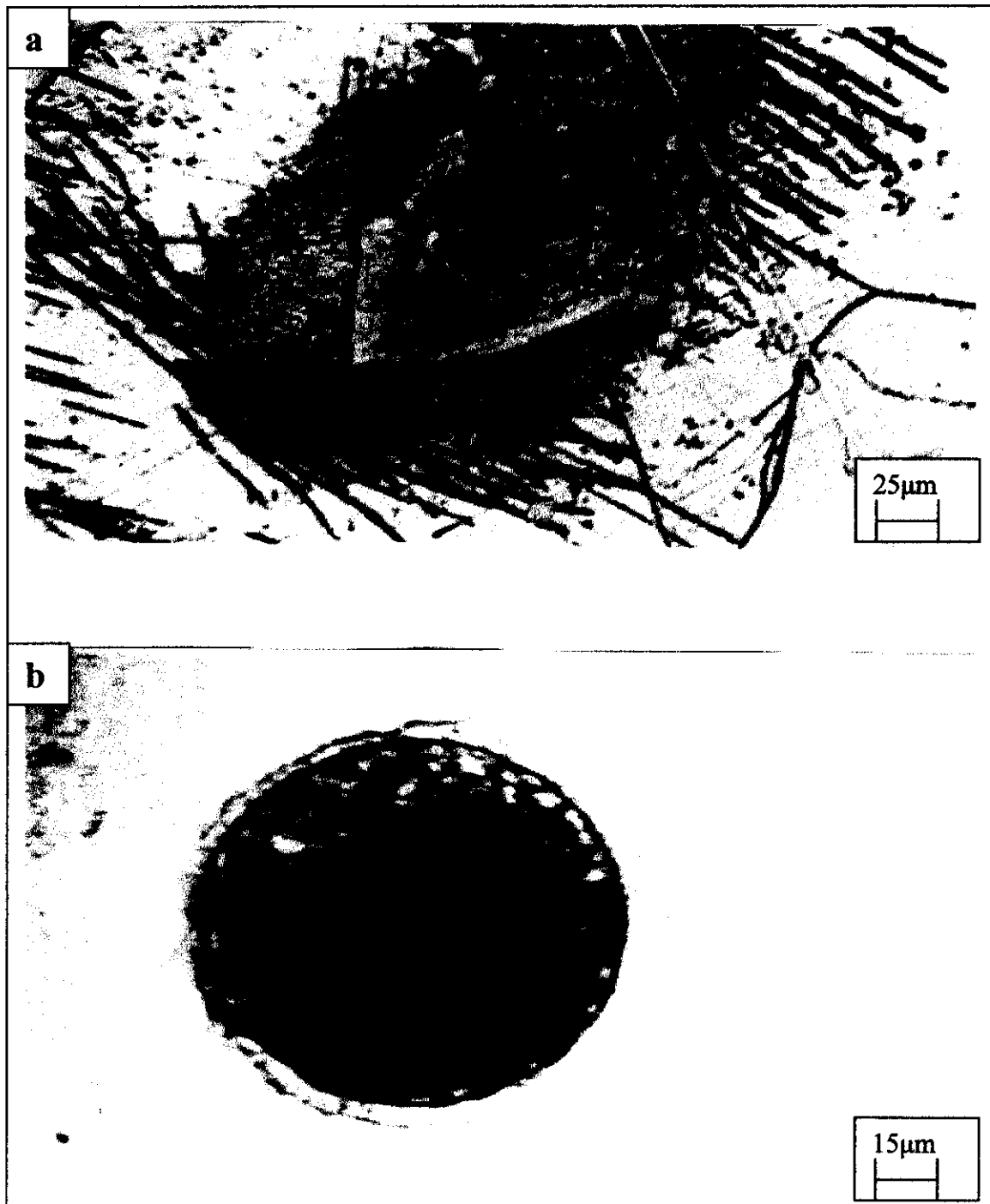


Figure 48: Microstructures de l'alliage Al-30% mass. Zn-0.1% mass. Sn homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée, puis vieilli à 60°C pendant 172h( a ), 265h( b ).

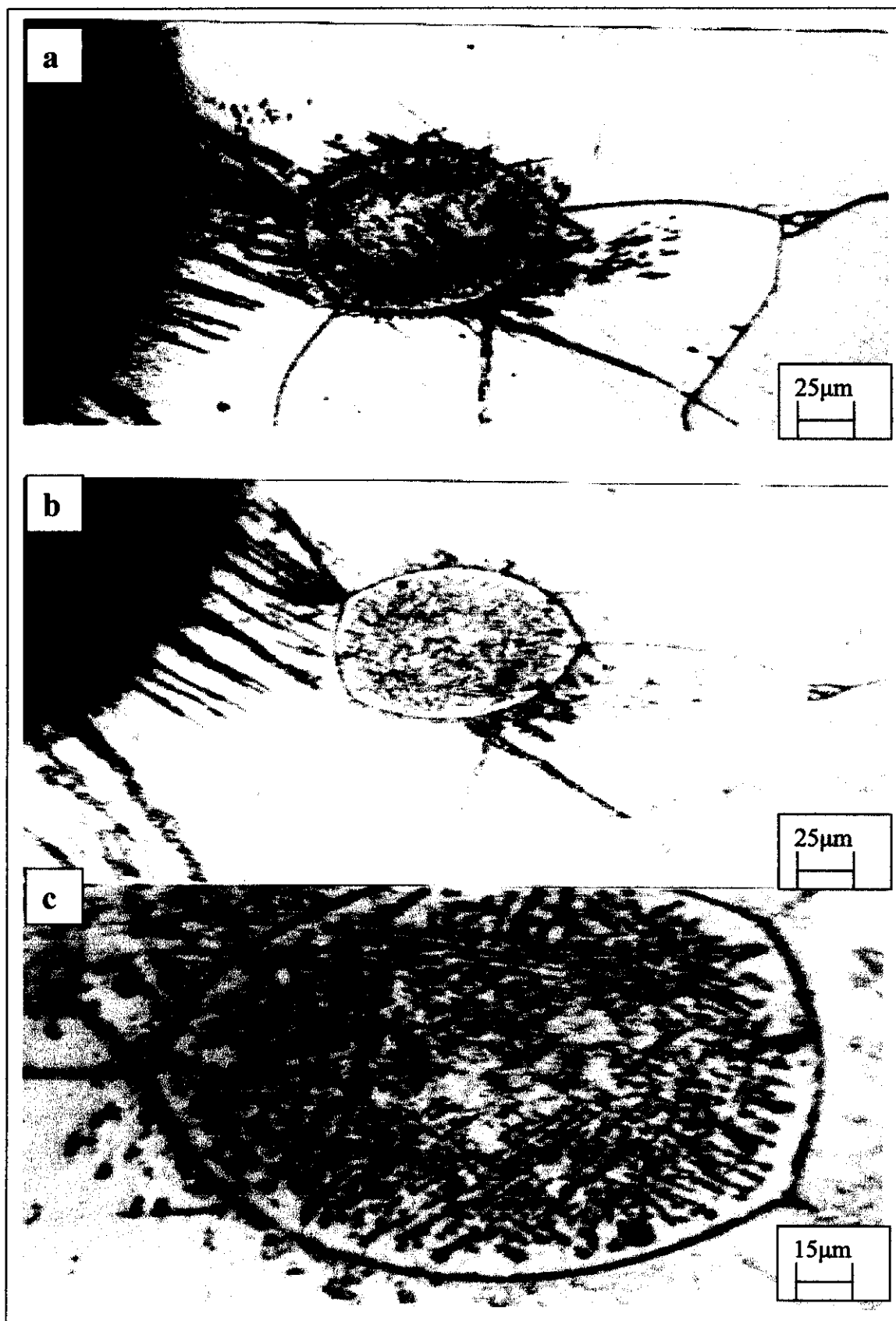


Figure 49: Microstructures de l'alliage Al-30% mass. Zn-0.1% mass. Sn homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée, puis vieilli à 60°C pendant 105h(a), 172h( b et c)

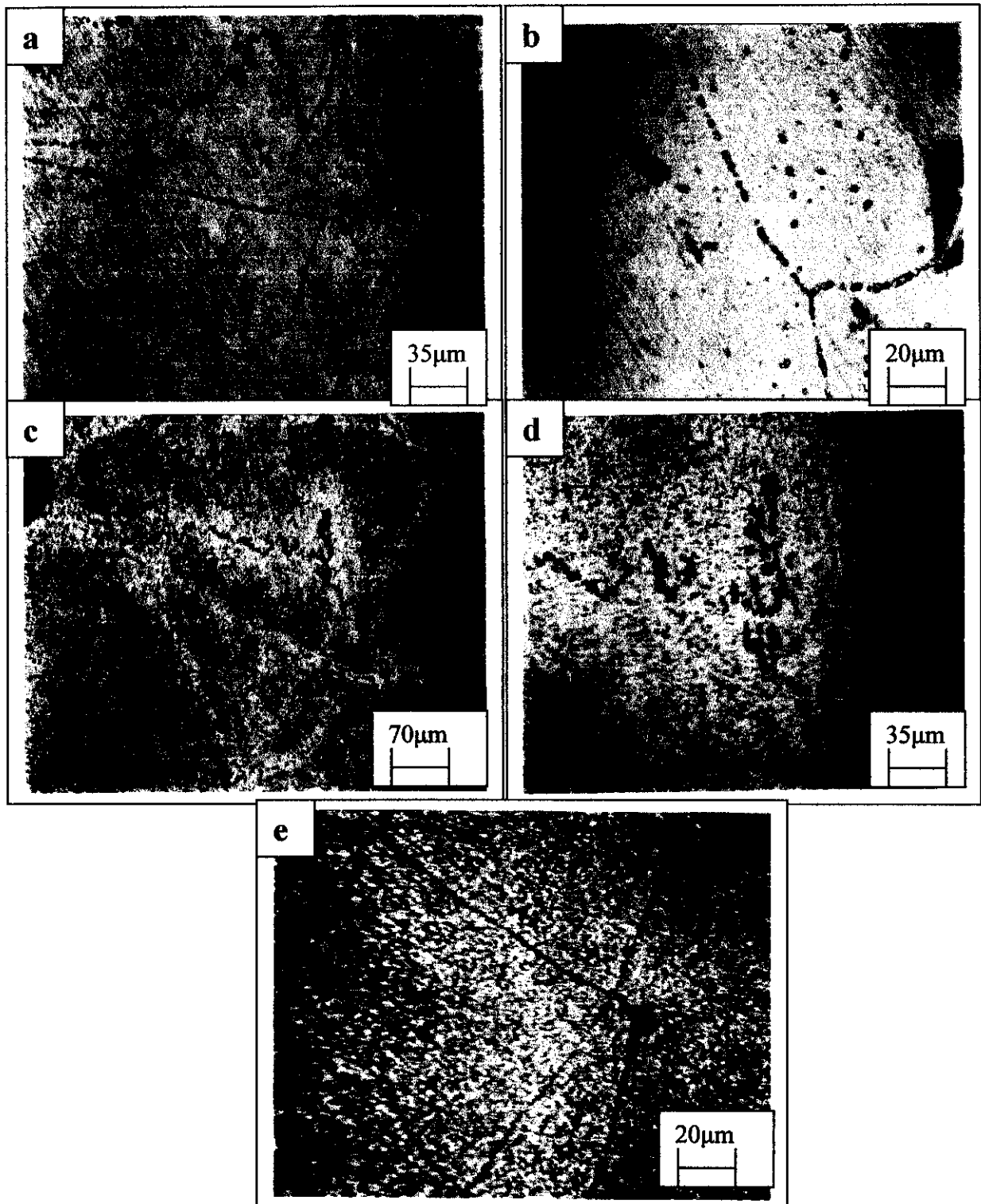


Figure 50 : Microstructure de l'alliage Al-30% mass. Zn-0.1% mass. Sn homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée, puis vieilli à 150°C pendant 0.5h (a et b), 4h(c et d) et 64h(e).

**VI. 2. a. 3. Analyse par la microdureté vickers**

Le comportement mécanique de l'alliage Al-30% mass. Zn lors des traitements de vieillissements à 60 et 150°C est illustré dans les courbes de dureté vickers (Fig 51 et 52). Globalement la dureté augmente puis diminue.

➤ **Estimation de l'énergie d'activation de la précipitation discontinue à partir des courbes de dureté :**

Nous avons essayé la même méthode de Burke [3] pour estimer l'énergie d'activation (Fig 53 et 54). Nous obtenons la valeur suivante : -9.16 KJ/mole. Nous remarquons que l'énergie d'activation est plus faible quand on ajoute le troisième élément dans l'alliage Al-30% mass. Zn .



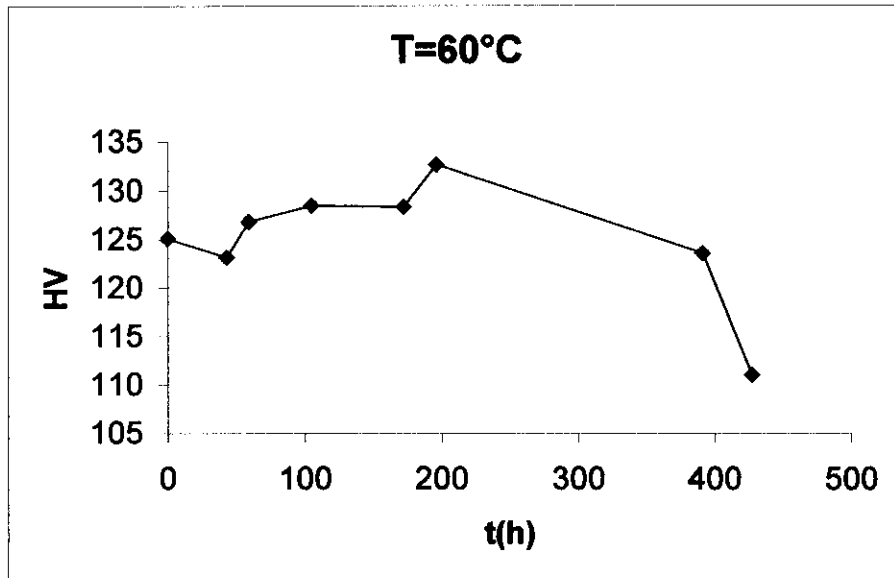


Figure 51: Courbe de variation de dureté Vickers de l'alliage Al-30%mass.Zn-0.1% mass. Sn. homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 60°C.

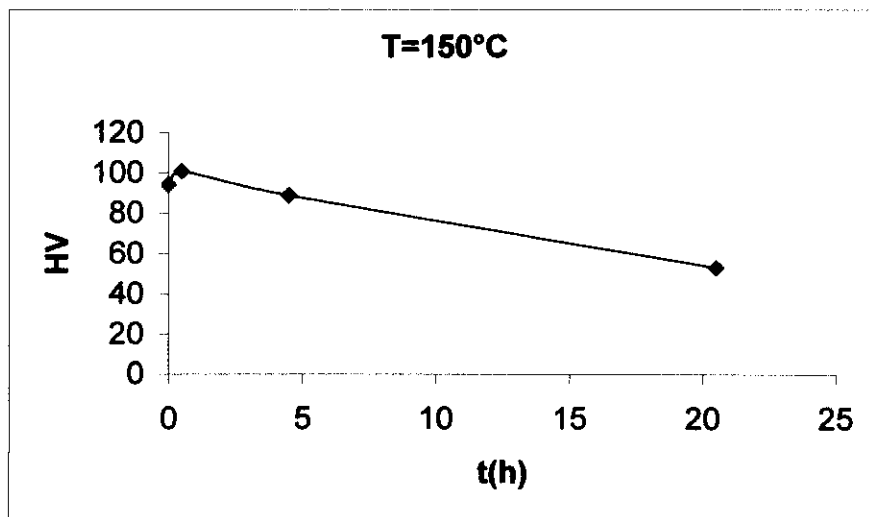


Figure 52: Courbe de variation de dureté Vickers de l'alliage Al-30%mass.Zn-0.1% mass. Sn. homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 150°C.

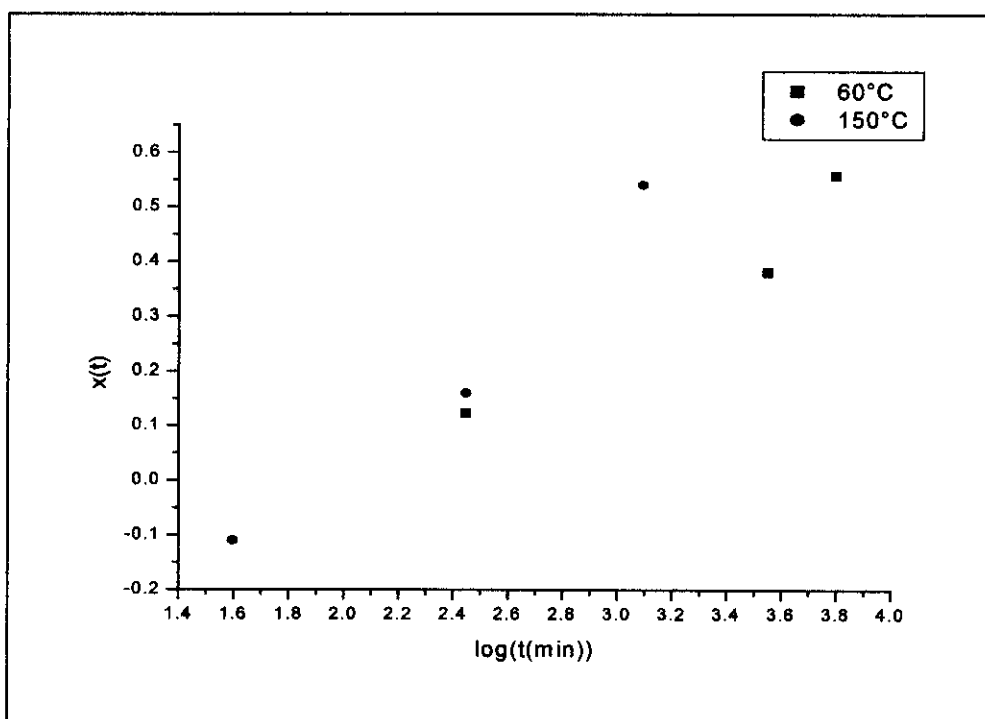


Figure 53: Courbes de variation de fraction transformée lors de la réaction de précipitation dans l'alliage Al-30%mass.Zn-0.1% mass. Sn lors traitement à 60 et 150°C.

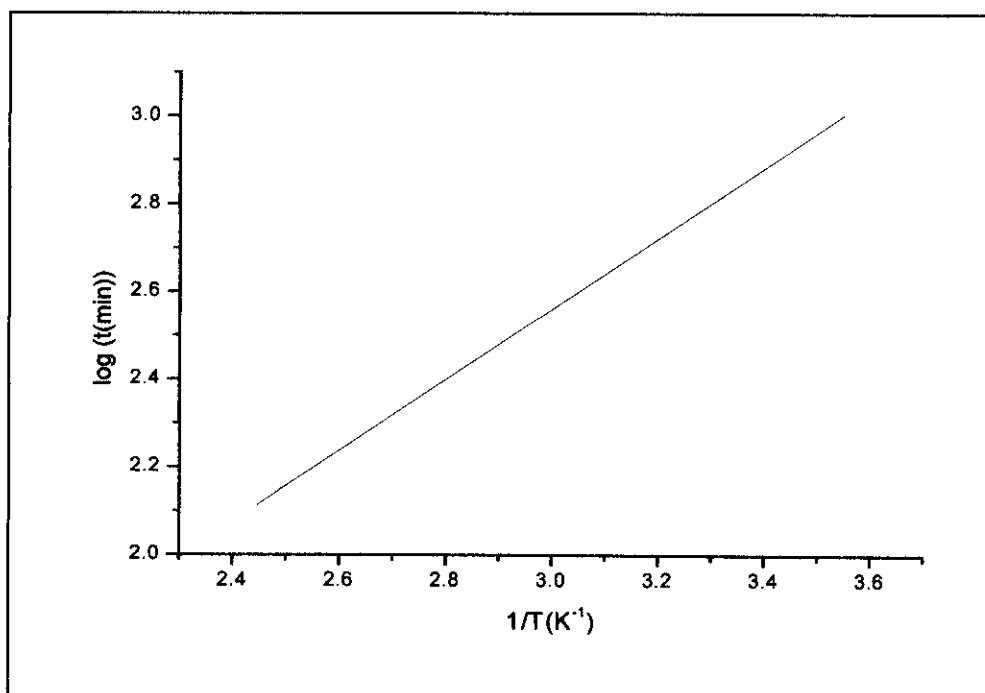


Figure 54: Evolution de  $\log(t)$  en fonction de l'inverse de température.

### VI. 2. a. 4. Analyse par la diffraction de rayons X

Dans le but de voir l'effet d'élément ternaire sur le phénomène de la précipitation discontinue, nous avons utilisé la diffraction de rayons X pour l'échantillon Al-30% mass. Zn-0.1% mass. Sn après des traitements thermiques citées dans l'étude par la microscopie optique.

Les pics obtenus résultent des plans du réseau qui vérifient la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = \lambda \text{ avec } \lambda = \lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}.$$

L'analyse de diffraction des rayons X de cet alliage, homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 150°C pendant 4 heures, donne le spectre de la figure 55, où apparaît les raies de la matrice appauvrie  $\alpha$  et les raies du précipité  $\beta$ . Le paramètre du réseau cristallin de la phase  $\alpha$  est :  $a = 4.089 \text{ \AA}$ .

L'analyse par comparaison à la fiche ASTM montre que la nouvelle phase formée, le précipité  $\beta$  ( $\text{Al}_{0.71} \text{Zn}_{0.29}$ ) a une structure hexagonale compacte de paramètres:  $a_{\beta} = 2.665 \text{ \AA}$  et  $c_{\beta} = 4.947 \text{ \AA}$ .

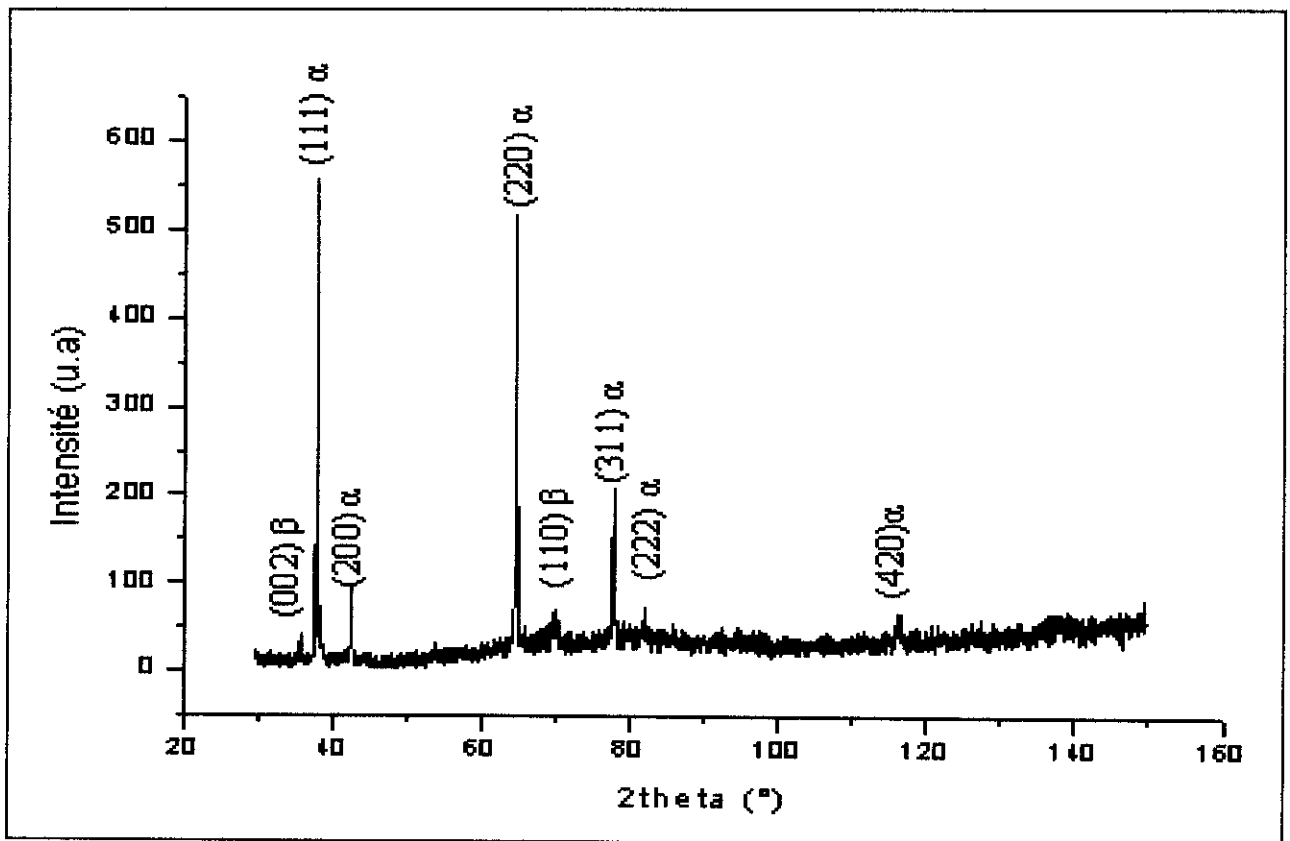


Figure 55: Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Al-30% mass. Zn-0.1% mass. Sn.

homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée, puis vieilli 150°C pendant 4 heures

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3 :

a)

(hkl) $\alpha$	(111) $\alpha$	(200) $\alpha$	(220) $\alpha$	(311) $\alpha$	(222) $\alpha$	(420) $\alpha$
$2\theta(^{\circ})$	38.11	42.91	64.76	78.00	82.140	116.57
$d(\text{Å})$	2.361	2.108	1.440	1.1.225	1.173	0906

b)

(hkl) $\beta$	(002) $\beta$	(110) $\beta$
$2\theta(^{\circ})$	35.96	70.22
$d(\text{Å})$	2.498	1.34

Tableau 3: Les raies de diffraction des rayons X de l'alliage Al-30% mass. Zn-0.1%mass. Sn homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 150°C :

a- les raies de la matrice  $\alpha$  ;

b- les raies des précipités  $\beta$ .

### VI. 2. b. L'effet du cuivre

#### VI. 2. b. 1. Analyse par l'EDS

L'analyse qualitative par EDS nous a donné le spectre des éléments contenant dans notre alliages (Fig 56), où nous constatons l'existence de trois éléments (tableau4).

Elément	Al	Zn	Cu
Quantité(en% mass)	68.97	23.52	7.51

Tableau4 : Analyse qualitative par EDS d'alliage Al-30% mass. Zn-7.51% mass. Cu.

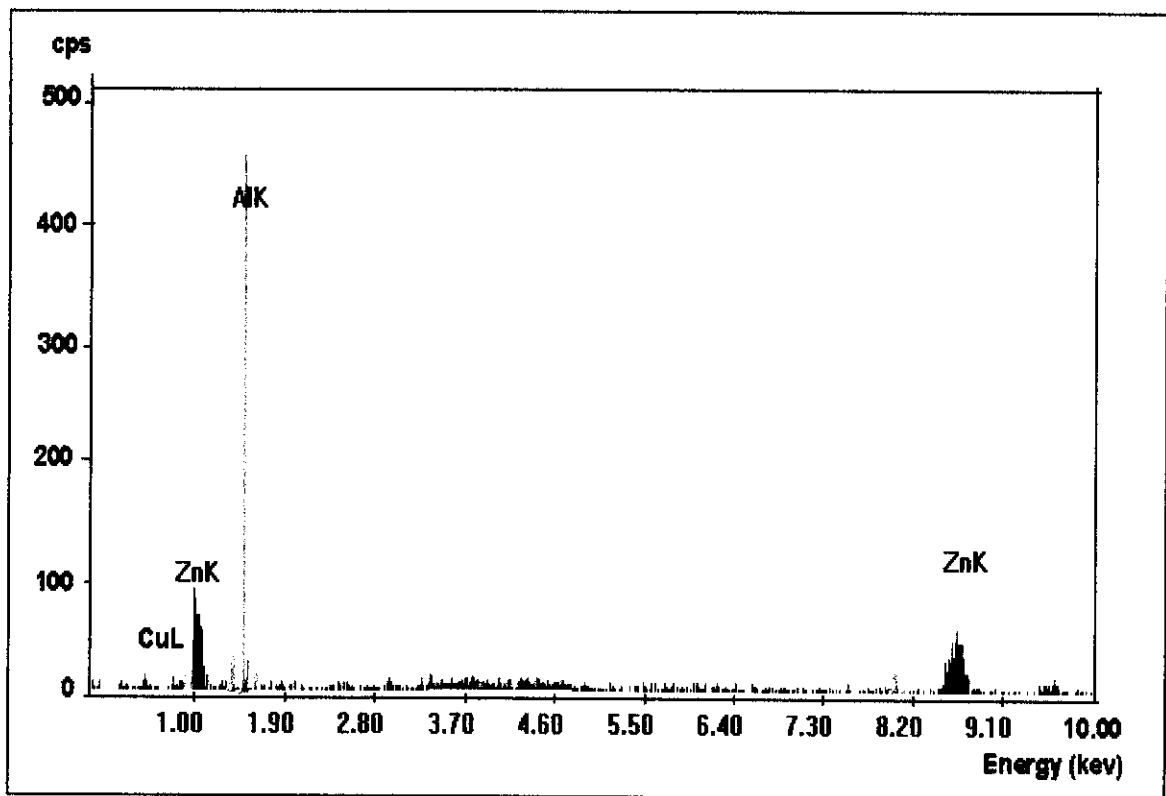


Figure 56: Analyse qualitative par EDS du lingot Al-30% mass. Zn-7.51% mass. Cu.

### **VI. 2. b. 2. Analyse par microscopie optique**

Pour le cas de l'alliage dopé par le cuivre, on a opté pour trois traitements de vieillissement (60,150 et 200°C).

#### **➤ Cas de vieillissement à 60°C**

Dans le but de provoquer une réaction de précipitation dans l'alliage Al-30 % mass. Zn + 7.51%mass. Cu à basse température, nous avons effectué un recuit d'homogénéisation à 420°C pendant une semaine puis trempé à l'eau glacée et suivi par un vieillissement à 60°C.

L'évolution de la microstructure dans ce cas est illustrée dans la figure 57, où nous observons une réaction de précipitation indéfinie, car cette réaction apparaît sur les joints de grains et aussi à l'intérieur des grains.

#### **➤ Cas de vieillissement à 150°C**

Le vieillissement à 150°C de cet alliage trempé après un traitement d'homogénéisation à 420°C a provoqué une précipitation discontinue qui est illustrée dans les figures 58 et 59.

Dans la figure 58, nous observons que la réaction de précipitation est de type discontinu avec des cellules lamellaires qui se forment à partir des joints de grains de la solution solide sursaturée. Ces cellules de précipités sont de type lamellaire comme celles qui sont présentées dans la figure 59.d. Elle est semblable à celle de la précipitation interfaciale qui a été défini par Gust [24].

Ces précipités migrent à l'intérieur des grains au cours de temps (Fig. 59).

L'agrandissement de certaines plages de cet alliage nous a permis de bien observer que la précipitation s'effectue aussi à l'intérieur des grains (Fig. 60).

Nous concluons que l'addition de cuivre ne change pas le mode de précipitation à 150°C, car elle reste toujours de type discontinue.

#### **➤ Le vieillissement à 200°C**

Dans ce cas, on a remarqué, quand on augmente la température de vieillissement jusqu'à 200°C, la précipitation est de type continu (Fig. 61) sous forme de fins précipités à l'intérieur du grains et aussi sur les joints de grain. Cette réaction est très rapide, car après 3heures de maintien, la matrice est déjà occupée par des fins précipités (Fig. 61d et e) en raison de la diffusion en volume.

**Conclusion partielle :**

**Nous concluons que l'addition du Cu dans l'alliage Al-Zn ne change pas le mode de la précipitation mais il accélère la vitesse de réaction soit à basse ou à haute température.**

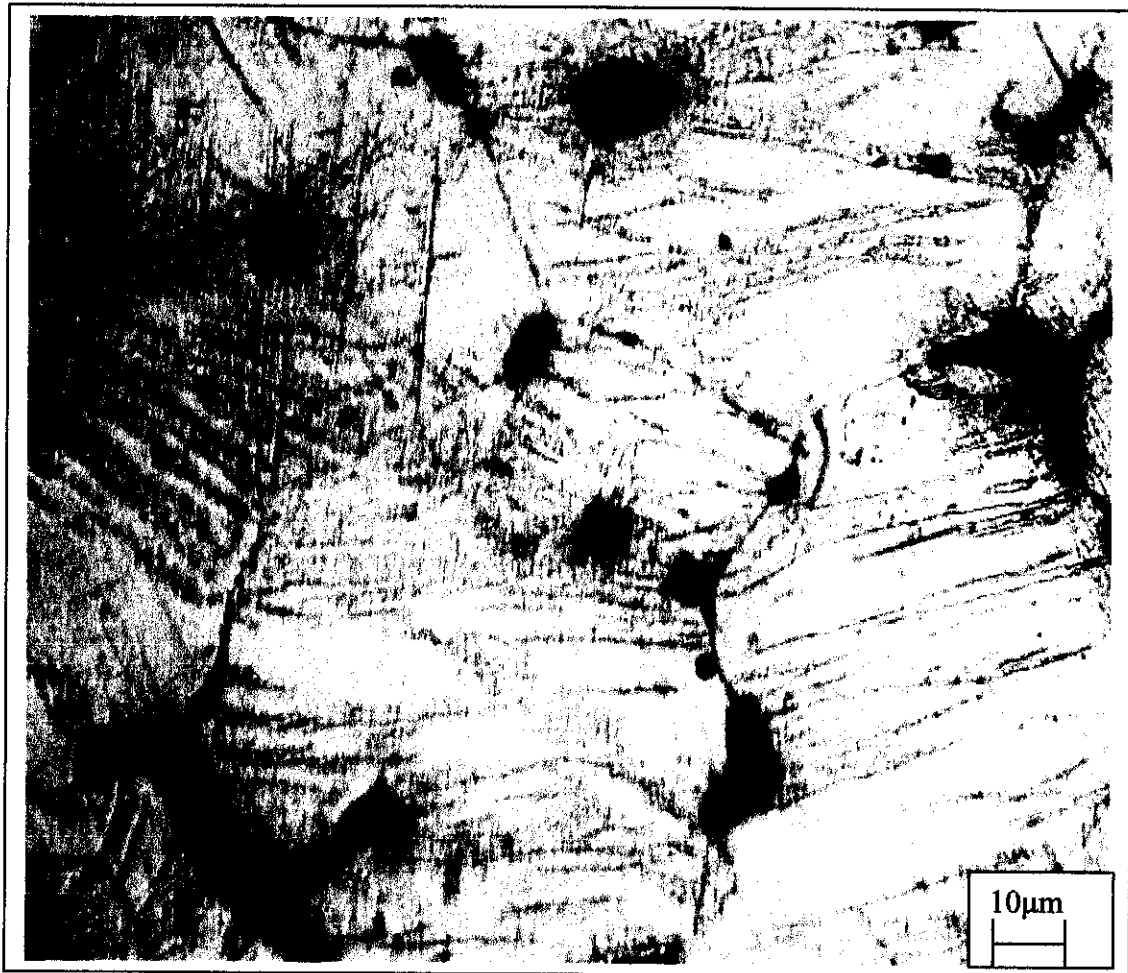


Figure 57: Microstructure de l'alliage Al-30% mass. Zn -Cu homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 60°C pendant 15h.

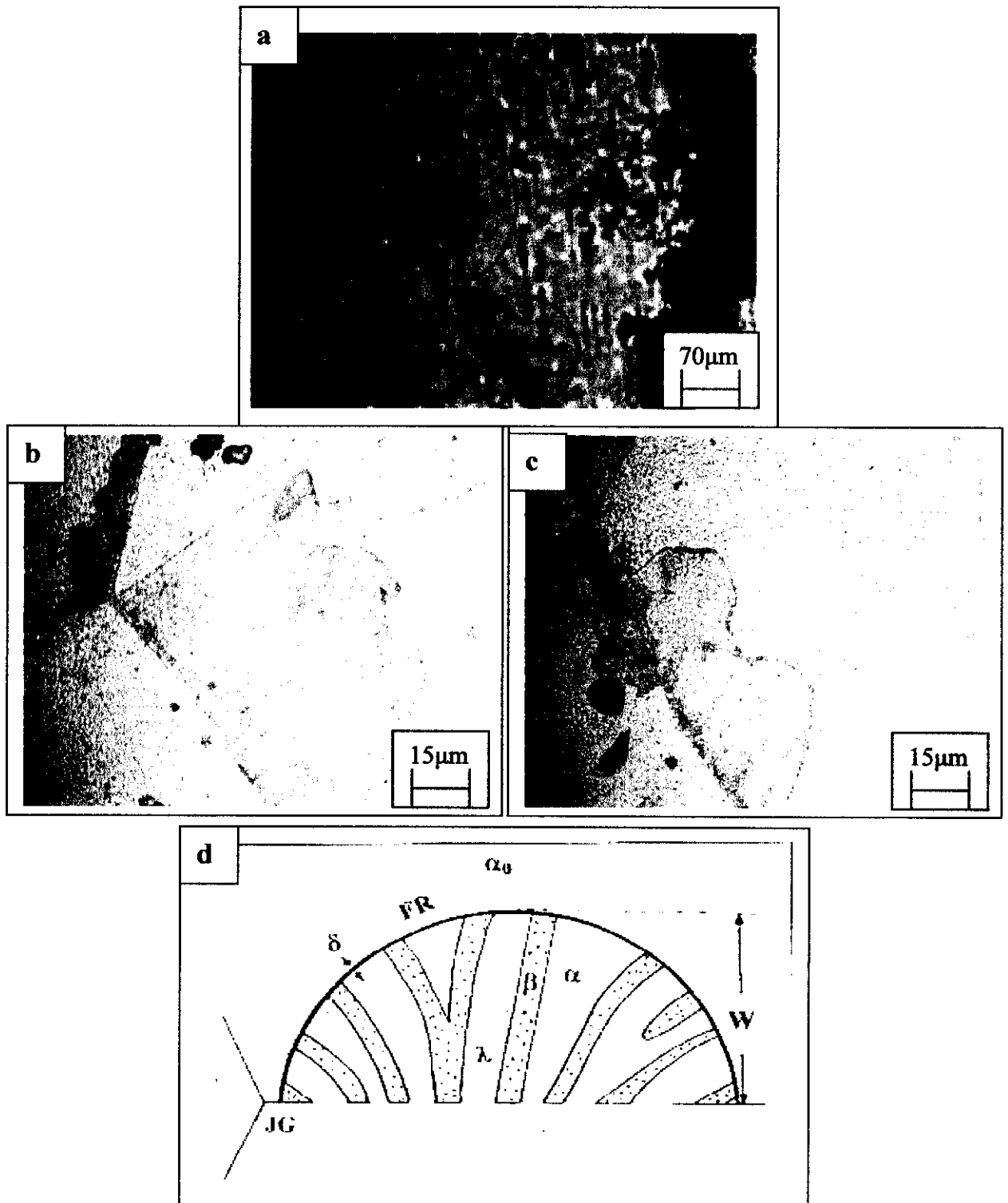


Figure 58: Microstructure de l'alliage Al-30% mass. Zn -Cu homogénéisé à 450°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 150°C pendant 2h (a), (b) et (c). Et (d) représentation schématique d'une réaction de type interfaciale [24].



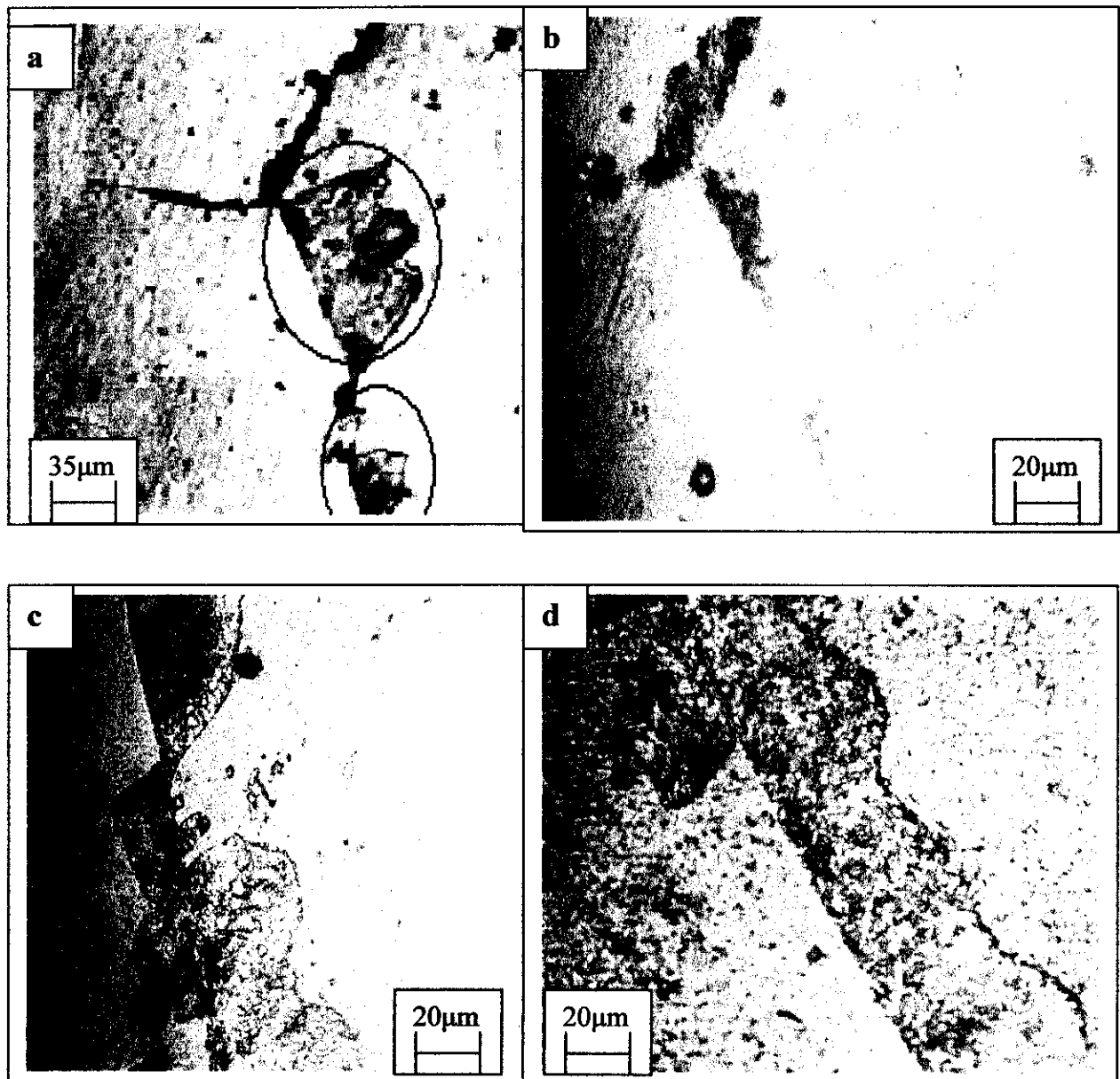


Figure 59: Microstructure de l'alliage Al-30% mass. Zn -7.51% mass. Cu homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 150°C pendant 2h (a ), (b) et (c) et pendant 72h (d).

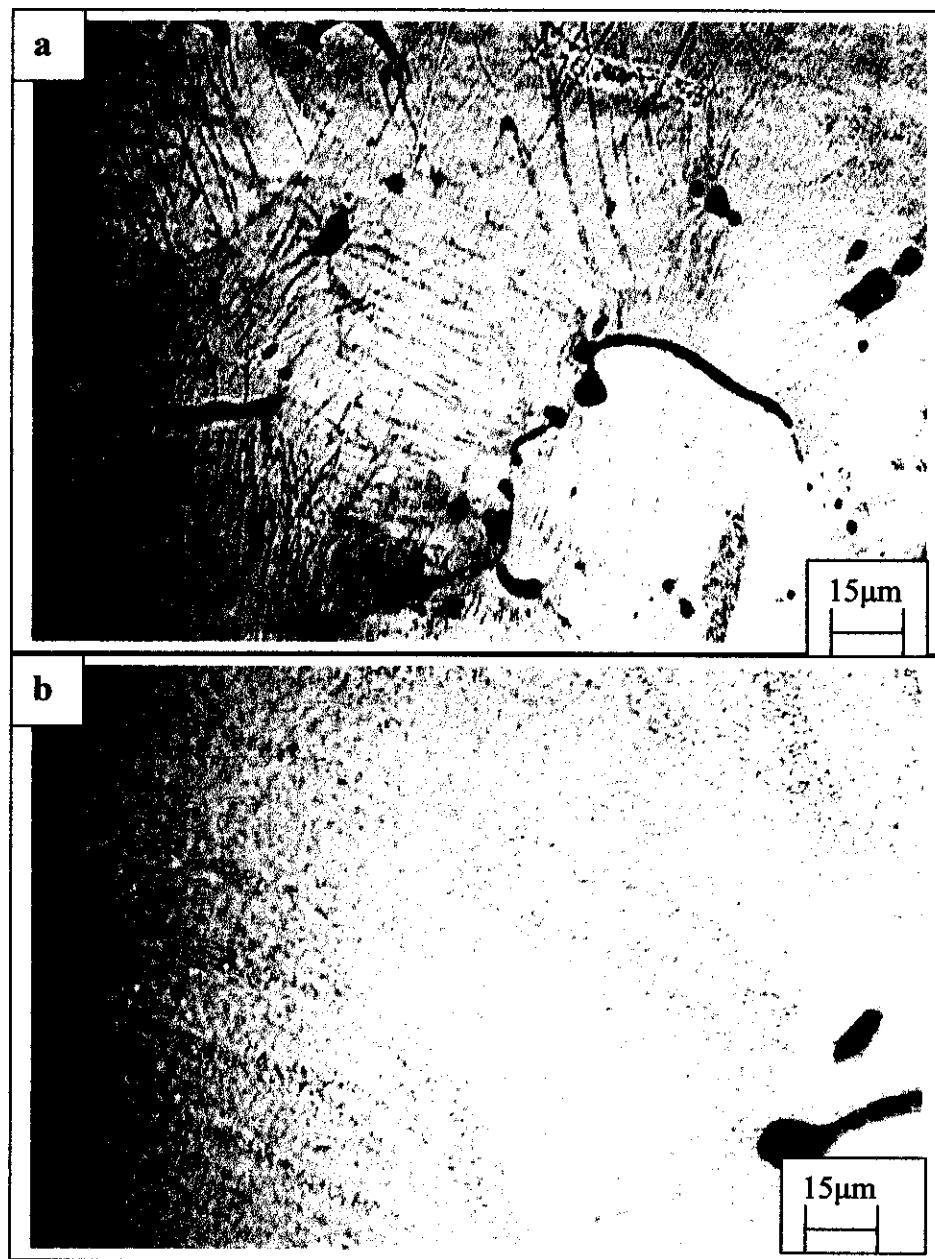


Figure 60: Microstructure de l'alliage Al-30% mass. Zn -7.51% mass. Cu homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 150°C pendant 200 min (a ) et (b).

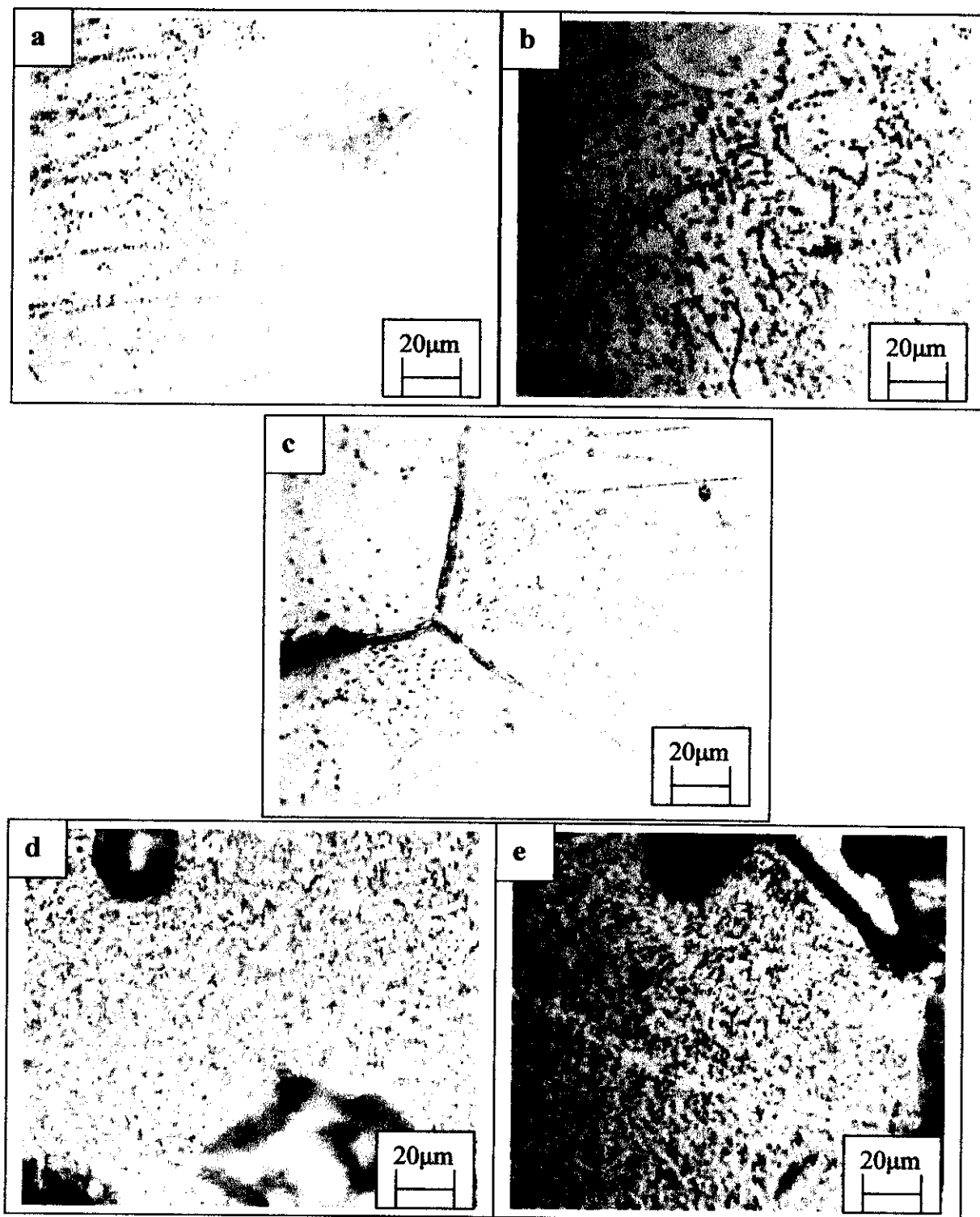


Figure 61: Microstructure de l'alliage Al-30% mass. Zn - 7.51% mass. Cu homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 200°C pendant 200min (a) et (b) et 3h (d et e).

### VI. 2. b. 2. Analyse par la microdureté vickers

La plupart des travaux de recherche qui ont été effectués ces dernières années sur les alliages ternaires à base d'aluminium comme principalement Al-Zn-Mg ont basés leurs recherches sur le mécanisme de durcissement par précipitation lors de vieillissement de la solution solide sursaturée.

Pour notre alliage Al-Zn dopé par le cuivre, on a étudié le comportement mécanique lors des traitements de vieillissement à 150°C. La figure 62 illustre la courbe de variation de dureté vickers en fonction du temps à la température de vieillissement 150°C, où nous constatons la diminution progressive de la dureté avec le prolongement du temps de maintien.

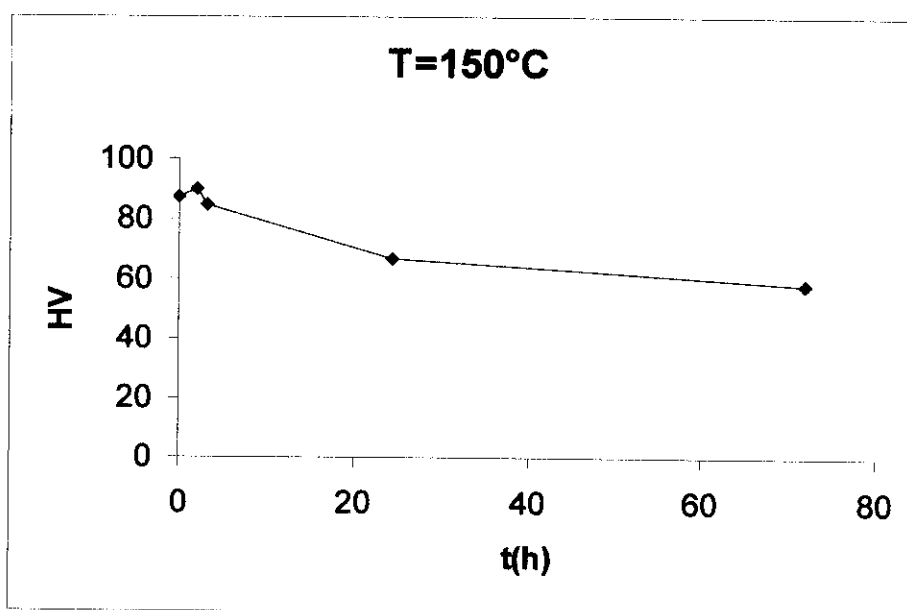


Figure 62: Courbe de variation de dureté Vickers de l'alliage Al-30%mass.Zn-7.51% mass. Cu. homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 150°C.

### VI. 2. b. 4. Analyse par la diffraction de rayons X

L'étude de la mise en évidence des précipités dans l'alliage Al-30% mass. Zn-7.51% mass. Cu homogénéisé à 420°C puis trempé à l'eau glacée et vieilli à 150°C pendant 72h par la diffraction de rayons X est donné dans la figure 63, où apparaît les raies de la matrice  $\alpha$  et les raies du précipité  $\beta$  qui est obtenu par l'appauvrissement de la phase mère  $\alpha_0$  avec le prolongement du temps de vieillissement. Le paramètre du réseau cristallin de la phase  $\alpha$  est  $a = 3.977 \text{ \AA}$ .

D'autre part, les pics obtenus résultent des plans du réseau qui vérifient la loi de Bragg :  $2d\sin\theta = \lambda$  avec  $\lambda = \lambda_{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$  et le tableau 5 rassemble les résultats obtenus.

Un examen détaillé des spectres de diffraction des rayons X à l'aide des fiches ASTM montre que la phase précipitée  $\beta$  ( $Al_{0.71} Zn_{0.29}$ ) a une structure hexagonale compacte de paramètres:  $a_{\beta} = 2.665 \text{ \AA}$  et  $c_{\beta} = 4.947 \text{ \AA}$ .

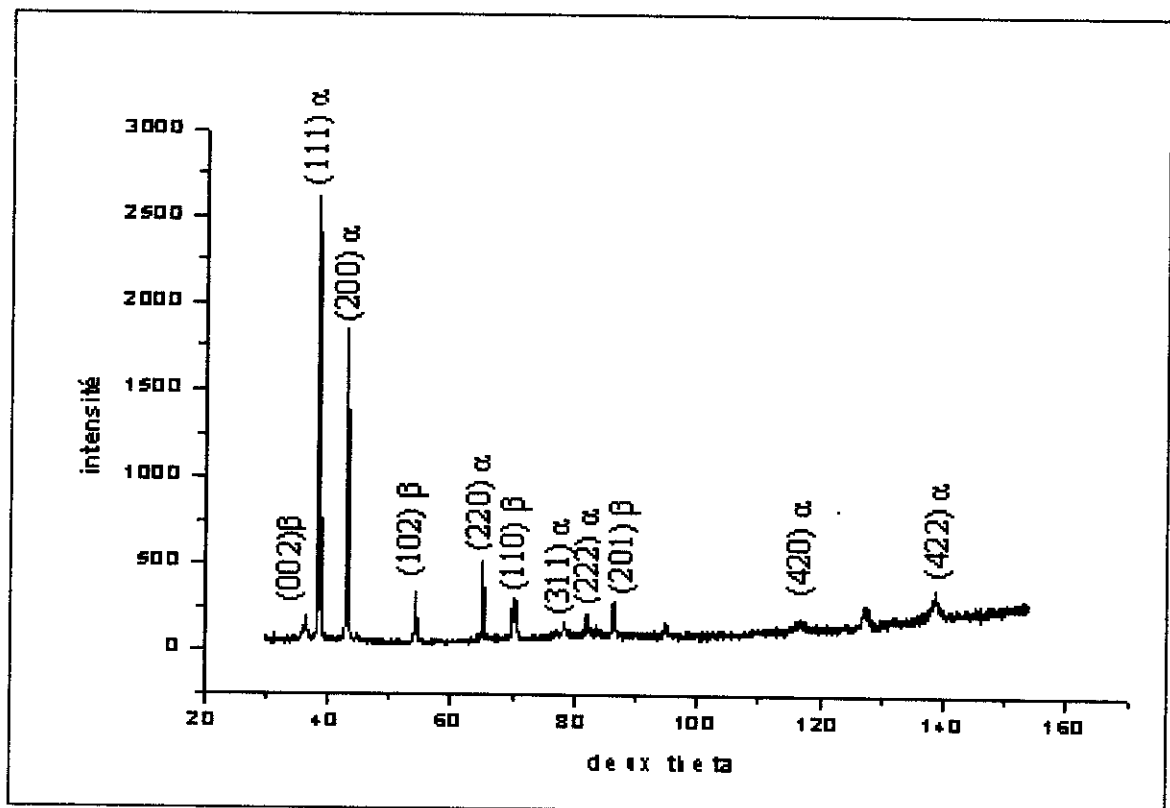


Figure 63 . Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Al-30% mass. Zn-7.51% mass. Cu. homogénéisé à 420°C pendant une semaine, trempé à l'eau glacée puis vieilli à 150°C pendant 72 heures.

a)

(hkl) $\alpha$	(111) $\alpha$	(200) $\alpha$	(220) $\alpha$	(311) $\alpha$	(222) $\alpha$	(420) $\alpha$	(422) $\alpha$
2 $\theta$ (°)	38.46	43.07	65.38	78.46	82.30	116.92	138.46
d(Å)	2.340	2.100	1.427	1.219	1.172	0.904	0.824

b)

(hkl) $\beta$	(002) $\beta$	(102) $\beta$	(110) $\beta$	(201) $\beta$
2 $\theta$ (°)	36.15	54.61	70.01	86.75
d(Å)	2.485	1.680	1.730	1.344

Tableau 5 : Les raies de diffraction des rayons X de l'alliage Al-30% mass. Zn-7.51%mass. Cu. homogénéisé à 420°C pendant une semaine et trempé à l'eau glacée et vieilli à 150°C pendant 72 heures.

Tableau a)- Les raies de la matrice  $\alpha$ .

Tableau b)- Les raies des précipités  $\beta$ .

### **Conclusion partielle :**

**Le mode de la réaction de précipitation lors des différentes température de vieillissement dans chaque alliage est rassemblé dans ce tableau :**

Température de vieillissement (°C)	Mode de la précipitation dans Al-Zn	Mode de la précipitation dans Al-Zn-Sn	Mode de la précipitation dans Al-Zn-Cu
60	R. P. D.	R. P. D. Lente.	R. P. indéfini
150	R. P. D.	R. P. C. accélérée.	R. P. D. accélérée.
200	R. P. C.	—————	R. P. C. accélérée.

**R. P. D:** Réaction de précipitation discontinue.

**R. P. C:** Réaction de précipitation continue.

# *Conclusion*

L'étude de la précipitation discontinue reste toujours un sujet d'actualité et elle suscite plusieurs chercheurs dans le domaine de métallurgie, car cette réaction dépend de nombreux facteurs. L'effet d'addition d'un troisième élément dans un alliage métallique binaire sur le mécanisme de la réaction de précipitation discontinue est l'un des facteurs qui ont un effet sur cette réaction.

Dans notre sujet, nous avons ajouté le Sn et le Cu comme un troisième élément à notre alliage Al-30% mass. Zn. Ensuite, nous avons subi les lingots obtenus à divers traitement thermiques. En plus, d'un nombre importants d'observations microscopiques. On a complété cette étude par des analyses par divers méthodes comme l'EDS, la diffraction de rayons X et la microdureté vickers pour étudier le comportement mécanique de cet alliage.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- 1- La précipitation discontinue peut apparaître à plus basses températures mais elle est lente. Par contre à hautes températures, elle est remplacée par une précipitation continue.
- 2- La déformation plastique ne favorise pas la précipitation discontinue à basses températures de vieillissements.
- 3- L'addition du Sn dans l'alliage Al-Zn change le mode de la précipitation à 150°C, c'est à dire au lieu d'avoir une précipitation discontinue, on a une précipitation continue. D'autre part il retarde la précipitation discontinue à basse température.
- 4- L'addition du Cu dans l'alliage Al-Zn ne change pas le mode de la précipitation mais il accélère la vitesse de réaction soit à basse ou à haute température.

# Références

1. J. W. Christian, *The Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, Londres (1965).
2. A. Roos et B. Milet, *Précis de métallurgie appliquée, techniques et documentation-Lavoisier*, (1982).
3. J. Burke, *The Kinetics of Phase Transformation in Metals*, Pergamon Press Ltd (1965).
4. Callister, William D., 1940- *Science et génie des matériaux* (2001).
5. C. S. Smith, *Trans. ASM*, 45 pp, 533-575 (1953).
6. D. Turnbull, *Acta. Metal.*, 3 pp, 55-62 (1955).
7. P. A. Beck, *J. Appl. Phys.*, 20 pp, 666-668 (1949).
8. A. H. Geisler, *Phase Transformation in solide*, New York, Wiley., 432 (1951).
9. E. Hornbogen, *Metall. Trans.*, 3 pp, 2717-2727 (1972).
10. C.S.Smith and W.E. Lindlieff, *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs*, 99 pp, 101-104 (1932).
11. C. Zener, *Trans. AIME*, 167, 550 (1946).
12. M. Hillert, *Jernkont. Ann.*, 141, 757 (1957).
13. M. P. Puls, J. S. Kirkaldy, *Met. Tras.*, 3, 2777 (1972).
14. J. W. C, *Acta. Metall.*, 7,18 (1959).
15. H. Bohm, *Z. Metallk.*, 52, 564 (1961).
16. V. A. Philips, *Trans. AIME*, 230, 967 (1964).
17. G. Meyrick, *Scripta Met.*, 10, 664 (1976).
18. M.R.Plitcha, H.I. Aronson, J. C. Williams, G. W. Franti, *Scripta. Met.*, 13, 407 (1979).
19. K. N. Tu, D. Turnbull, *Acta. Met.*, 15, 369 (1967).
20. K. N. Tu, D. Turnbull, *Acta. Met.*, 15, 1317 (1967).
21. A. Bouzaher., J. P. Simon, *Scripta. Metall.*, 16, 687 (1982).
22. L. G. Solorzano, G. R. Purdy, G. C. Weathery. *Acta. Met.* 32, 10, 1709 (1984).
23. R. A. Fournelle, J. B. Clark, *Met. Trans.*, 3, 2757 (1972).
24. W. Gust, in « *Phase Transformations* », vol. 1, serjes 3, no. 11, The Chameleon Press, London (1979).
25. I. Manna, S. K. Pabi and W. Gust, *Acta Metall. Mater.*, 39, 1489 (1991).
26. D. Hamana, Z. Boumerzoug, *A. Metallkd.*, 85, 476 (1994).



27. M. N. Thomson, PhD thesis, University of Combridge, (1971).
28. A. R. Fournelle, *Acta Metall.*, 27 pp, 1135-1145 (1979).
29. S. F. Bauman, J. Michael and D. B. Wilians, *Acta Met.*, 29 (1981).
30. M. Frebel and J. Schenk: *Z. Metallk.*, 70, 230 (1979).
31. H. I. Aronson and Y. C. Liu, *Scr. Met.*, 2,1 (1968).
32. J. Peterman, E. Hornbogen, *Z. Metalkd*, 59, 814 (1968).
33. W. Gust and R. A. Fournelle, *Anais do 7°CBEICIMAT*, UFSC, Florianopolis, Sc, Pgs, 273-279, Dezembro (1986).
34. R. A. Fournelle, C. P. Ju, *Proc. Int. Conf. Solid Phase Transformations*, H. I. Aronson et al. (eds), *The Metall. Soc. AIME*, New York, pp. 957-961 (1982).
35. R. O. Williams., *Trans. AIME*, 215, 1026 (1959).
36. P. S. kotval, H. Hatwell, *Trans. Aime*, 245, 1821 (1969).
37. J. R. Minalissin, R. F. Decker, *Trans. Aime*, 218, 507 (1960).
38. M. Korchynsky, R. W. Fountain, *Trans. Aime*, 215, 1033 (1959).
39. W. Bonfield, B. C. Edwards, *J. Mater. Sci.* , 9, 409 (1974).
40. A. R. Entwiste, J. K. Wunn, *J. Inst. Met.*, 89,24 (1960).
41. R. Gronsky, G. Thomas, *Acta Metall.*, 23, 1163 (1975).
42. R. J. Livak, W. W. Gerberich, "Electron microscopy and structure of materials", Berkely, University of California, 647 (1972).
43. J. T. Plewes, "The microstructure and design of alloys", vol. 1, London, The metals society, 109 (1974).
44. J. A. Cornie, A. Datta, W. A. Soffa, *Metal. Trans.*, 4.727 (1972).
45. H. T. Michels, I. B. Cadoff, E. Levine, *Metal, Trans.*, 3,667 (1972).
46. S. Shapiro, D. E. Tyler, R. Lanam, *Metal, Trans.*, 5.2457 (1975).
47. S. I. Nissan, Y. Komen, et B. Z. Weiss, *Acta Metall.*, 23, 1313 (1975).
48. A. Nemoz, *Phil. Mag.*, 28, 867 (1973).
49. E. L. Raymond, *Corrosion*, 24, 180 (1968).
50. R. Chait, P. Lum, *Corrosion*, 32, 450 (1976).
51. B. Predel and H. Ruge, *Z. Metallk.*, 59, p. 777 (1968).
52. S. Ikeno, S. Saji, S. Hori, *J. Jpn Inst. Met*, 40, 1105 (1976).
53. S. P. Gupta, *Mater. Sci. Engng.*, 21, 211 (1975).
54. U. Malhotra and K. Rundman, *Metall. Trans.* 3, 1521 (1972).
55. R.Lucic, W.Gust, M.B.Hintz and B.Predel, in "Proc. Int. Conf. Phase Transformations in solids", T. Tsakalakos (ed.), North Holland, New York, 513 (1984).

56. T. B. Massalski et al. (eds.), « Binary Alloys Phase Diagrams », Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 102 (1986).
57. A. Guinier, *Nature*, 142, 569 (1938).
58. G. D. Preston, *Proc. Roy. Soc., A*, 167, 526 (1938).
59. V. Gerold, *Phys. Status Solidi*, 1, 37 (1961).
60. Y. Adala, J. M. Didouy, J. Philibert, Y. Quere, *Alliages (défauts cristallins)* p.3 (1977).
61. A. Junqua, J. Mimault, J. Delafond, J. Grilhe, *Scripta Met.*, 8, p. 317 (1974).
62. J. Delafond, A. Junqua, J. Mimault, J. P. Riviere, *Acta Met.*, 29, p. 405 (1975).
63. E. P. Buter, V. Ramaswamy and P. R. Swann, *Acta Met.* 21, 517 (1973).
64. A. Pawlowski, P. Zieba and J. Morgiel, *Archiwum Hutnictwa* 31, 1 (1986).
65. S. M. I. Abdou, *Thesis of Doctorate, Egypt* (1987).
66. W. Lacom, C. V. Zahra, A. Zahra, *scripta*.
67. L. N. Murray, *Bull. Alloy. Phase. Diagr.*, 4, 55 (1983).
68. A. R. Fournelle. And C. P. Ju., *Acta Metall.*
69. L. Boudhib, *thèse de magister à l'Université de Biskra* (2004).
70. J. A. Charles and F. A. A. Crane, *Selection and use of engineering materials*, Batterworths, London (1984).
71. D. B. Williams, E. P. Butler, *International Metals Reviews*, 3, 2757 (1981).
72. H. Bohm, *Z. Metallk.*, 50, 87 (1959).
73. A. Pawlowski and P. Zieba : *Z. Metallkd.*, 89, 37-41 (1998).
74. P. Zieba and A. Pawlowski : *Z. Metallkd.*, 86, 256-260 (1995).
75. B. Predel and W. Gust, *Metall. Trans.*, 7A, 1958 (1976).
76. J. M. Shapiro et J. S. Kirkaldy, *Acta Metall.*, 16, 1239 (1968).
77. G. Kunze and P. Wincierz, *Acta Met.*, 12, 684 (1964).
78. G. Kunze and P. Wincierz, *Z. Metallk.*, 56, 42 (1965).
79. B. Predel and M. Frebel, *Arch. Eisenhuettenw.*, 44, 395 (1973).
80. D. B. Williams and E. P. Butler : *Int. Met. Rev.*, 26, 153-183 (1981).
81. D. Baradai, *thèse de doctorat à l'Université D'Alger* (1999).
82. M. Boufenghour, *thèse de magister à l'Université de Constantine* (2001).
83. P. Zieba, W. Gust, " Local Characterization of the Diffusion Process during Discontinuous Precipitation: A Review", *Z. Metallkd.* 92 (2001).

## RESUME

Le but de ce travail est l'étude de l'effet d'addition d'un troisième élément sur la réaction de précipitation discontinue dans l'alliage Al-30% mass. Zn. Pour cela, le choix s'est posé sur deux éléments, l'étain et le cuivre.

Pour suivre les évolutions structurales des échantillons traités thermiquement, plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées. La microscopie optique est la méthode principale, complétée par des mesures de microdureté, de diffraction des rayons X et l'analyse par l'EDS.

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de montrer que :

- 1- La précipitation discontinue peut apparaître à plus basses températures mais elle est lente. Par contre à hautes températures, elle est remplacée par une précipitation continue.
- 2- La déformation plastique ne favorise pas la précipitation discontinue à basses températures de vieillissements.
- 3- L'addition du Sn dans l'alliage Al-Zn change le mode de la précipitation à 150°C, c'est à dire au lieu d'avoir une précipitation discontinue, on a une précipitation continue. D'autre part, il retarde la précipitation discontinue à basse température.
- 4- L'addition du Cu dans l'alliage Al-Zn ne change pas le mode de la précipitation mais il accélère la vitesse de réaction soit à basse ou à haute température.

## ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة تأثير إضافة العنصر الثالث في الترسيب غير المستمر في سبيكة Al-30% mass. Zn.

من أجل هذا وقع اختيارنا على عنصرين، القصدير و النحاس. لتتبع التطورات البنيوية للعينات المعالجة حرارياً، استعملنا عدة طرق تجريبية، الطريقة الرئيسية كانت بواسطة المجهر الضوئي، و أتبعنا بالتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية و كذلك بقياسات الصلادة التي تؤخذ عند كل معالجة حرارية.

النتائج المتحصل عليها سمحت لنا بتبيان ما يلي:

- 1- الترسيب غير المستمر يمكنه أن يظهر عند الدرجات الحرارية الأدنى و لكن ببطء بالمقابل فإنه عند الدرجات القصوى يستبدل بترسيب مستمر.
- 2- التشوه المرن لا يساعد على ظهور الترسيب غير المستمر عند درجات حرارية منخفضة.
- 3- إضافة القصدير في سبيكة Al-Zn يغير طبيعة الترسيب عند 150°C الذي من المفروض أن نجده ترسيب غير مستمر هذا من جهة و من جهة أخرى فإنه يقلل من سرعة الترسيب عند الدرجات الأدنى مثل 60°C
- 4- إضافة النحاس في سبيكة Al-Zn لا يغير طبيعة الترسيب لكن يزيد في سرعته سواء عند الدرجات الأدنى أو القصوى.