

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE LARBI BEN M'HIDI D'OUM EL BOUAGHI  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCE DE LA  
NATURE ET DE LA VIE  
DÉPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Sciences des Matériaux

Par :

**DJEMMAL Karim**

THEME

ETUDE DE L'INFLUENCE DE VIEILLISSEMENT SUR  
LES PROPRIETES MECANIQUES ET LE COMPORTEMENT  
DE LA MICROSTRUCTURE DES ALLIAGES AlMgSi

Soutenu le 00/00/2018

*Devant le Jury :*

*Président* C. AZIZI Professeur, Université d'Oum El Bouaghi

*Rapporteur* R. GUEMINI Professeur, Université d'Oum El Bouaghi

*Examineurs* T. ZIAR Maître de conférences "A", Université de TEBESSA

N.HEBBIR Maître de Conférences "A", Université d'Oum El Bouaghi

S.BEN REMMACHE Maître de Conférences "A", Université de Biskra

Année : 2018

# Dédicaces

*A mes parents,*

*A ma petite famille,*

*A mes frères, mes sœurs,*

*A mes nièces et mes neveux,*

*A tous mes amis,*

*A tous ceux qui travaillent pour que cette Nation soit meilleure.*

# Remerciements

Tout d'abord remercions Allah tout puissant qui nous a éclairés vers le bon chemin pour réaliser ce modeste travail.

Mon premier remerciement s'adresse à mon directeur de thèse R. Guemini, professeur au département de Sciences de la Matière à l'Université d'OUM EL BOUAGHI, qui m'a dirigé pour réaliser ce travail, ces quelques lignes suffisent-elles à exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée, pour l'attention jamais relâchée qu'il a portée à mon travail. La rigueur du travail scientifique et nos discussions sur les sciences des matériaux ont fortement contribué à mon épanouissement scientifique.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame C. Azizi, professeur au département de Sciences de la Matière à l'Université d'OUM EL BOUAGHI, pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail en me faisant l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie vivement Messieurs S. Ben Remmache maître de conférences à l'Université de BISKRA, T. Ziar maître de conférences à l'Université de TEBESSA et N. Hebbir, maître de conférences au département de Sciences de la Matière à l'Université d'OUM EL BOUAGHI de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membres du jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le professeur M. Zaabat, directeur du laboratoire de recherche (Composantes Actifs et Matériaux) à l'université d'OUM EL BOUAGHI.

Finalement, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers ma grande et petite famille, amis et collègues de travail, qui m'ont inlassablement encouragé tout au long de ce travail.

# Tables des matières

<i>Dédicace</i> .....	<i>a</i>
<i>Remerciements</i> .....	<i>b</i>
<i>Liste des figures</i> .....	<i>I</i>
<i>Liste des tableaux</i> .....	<i>V</i>
<i>Introduction Générale</i> .....	<i>01</i>
<b>Chapitre 1 : Généralités sur l'aluminium et ses Alliages</b>	
<i>1.1 Introduction</i> .....	<i>05</i>
<i>1.2 Caractéristiques de l'aluminium</i> .....	<i>06</i>
<i>1.3 Alliages industriels d'aluminium</i> .....	<i>07</i>
<i>1.3.1 Désignation numérique des principales séries des alliages aluminium</i> .....	<i>07</i>
<i>1.3.2 Alliages AlMgSi (Cu)</i> .....	<i>08</i>
<i>1.4. Effets des éléments d'additions dans les alliages d'aluminium</i> .....	<i>10</i>
<i>1.5 Traitement thermique des alliages d'aluminium</i> .....	<i>11</i>
<i>1. 5. 1 But des traitements thermiques</i> .....	<i>11</i>
<i>1 .5.2 Principaux traitements thermiques</i> .....	<i>11</i>
<i>1.5.2.1 Traitement d'homogénéisation</i> .....	<i>11</i>
<i>1.5.2.2 Traitement d'adoucissement</i> .....	<i>12</i>
<i>1.5.2.3 Traitement de durcissement structural</i> .....	<i>12</i>
<i>1.5.2.3. a Mise en solution</i> .....	<i>12</i>
<i>1.5.2.3. b Trempe</i> .....	<i>13</i>
<i>1.5.2.3. c Vieillissement</i> .....	<i>13</i>
<b>Chapitre II : Phénomène de Précipitation dans les Alliages AlMgSi</b>	
<i>II.1.1 Introduction</i> .....	<i>16</i>
<i>II.1.1 Renforcement Chimique</i> .....	<i>16</i>
<i>II.2 Mécanisme de durcissement</i> .....	<i>17</i>
<i>II.2.2 Durcissement par solution solide</i> .....	<i>17</i>
<i>II.2.1 Durcissement par précipitation</i> .....	<i>17</i>
<i>II.2.1.1 Cisaillement</i> .....	<i>17</i>
<i>II.2.1.2 Mécanisme d'Orowan</i> .....	<i>19</i>
<i>II.3 Contrainte critique</i> .....	<i>20</i>
<i>II.4 Précipitation dans les Alliages AlMgSi</i> .....	<i>21</i>
<i>II.5 Cinétique de transformation de phases</i> .....	<i>24</i>
<i>II.5.1 Equation d'Arrhenius</i> .....	<i>25</i>
<i>II.6 Détermination de l'énergie d'activation</i> .....	<i>26</i>

<i>II.6.1 Méthode de Kissinger, Ozawa et Boswell</i> .....	27
<i>II.6.1.a Méthode de Kissinger</i> .....	27
<i>II.6.1.b Méthode d'Ozawa</i> .....	27
<i>II.6.1.c Méthode de Boswell</i> .....	27
<i>II.7 Modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov</i> .....	28
<i>II.8 Détermination de l'exposant (n) de la réaction correspondante</i> .....	29
<b>Chapitre III : Effet de Vieillessement sur les Propriétés Mécaniques des alliages AlMgSi</b>	31
<i>III.1 Introduction</i> .....	32
<i>III.2 Effet de vieillissement sur les propriétés mécaniques des alliages AlMgSi</i> .....	32
<i>III.2.1 Effet de vieillissement sur la microdureté dans les alliages AlMgSi</i> .....	33
<i>III.2.2 Effet de vieillissement sur la limite élastique dans les alliages AlMgSi</i> .....	37
<i>III.3 Effet de cuivre sur la réponse à la cuisson de la peinture dans les alliages AlMgSi</i> .....	38
<i>III.4 Effet de pré- vieillissement artificiel sur PBR</i> .....	39
<i>III.5 Effet de vieillissement sur la résistivité électrique dans les alliages d'aluminium</i> .....	41
<b>Chapitre IV : Matériaux étudié et Méthodes Expérimentales Utilisées</b>	
<i>VI.1 Alliages étudiés</i> .....	46
<i>IV.1.1 Choix des Alliages</i> .....	46
<i>IV. 1.2 Traitements thermiques appliqués</i> .....	46
<i>IV. 1.3 Préparation des échantillons</i> .....	47
<i>IV.2 Méthodes et technique expérimentales utilisée</i> .....	47
<i>IV.2.1 Microscopie optique (MO)</i> .....	47
<i>IV.2.2 Microscopie électronique à Balayage (MEB)</i> .....	48
<i>IV.2.3 Microscopie électronique à Transmission (MET)</i> .....	49
<i>IV.2.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i> .....	49
<i>IV.2.5 Microdureté</i> .....	50
<i>IV.2.6 Diffraction des rayons X</i> .....	52
<b>Chapitre V : Résultats et discussions</b>	
<i>V.1 Etude Métallographique par microscopie</i> .....	54
<i>V.1.1 Etat brut</i> .....	54
<i>V.1.2 Etat d'homogénéisation</i> .....	54
<i>V.1.3 Etat de vieillissement</i> .....	54
<i>V.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	60
<i>V.2.1 Microstructure et microanalyse X par microscopie électronique à balayage</i> .....	60
<i>V.3 Observation microstructurale par microscopie électronique à transmission (MET)</i> .....	66

<i>V.4 Etude calorimétrique(DSC)</i> .....	69
<i>V.5 Cinétique de transformation</i> .....	76
<i>V.6 Etude de durcissement par la microdureté</i> .....	83
<i>V.7 Etude par diffraction des rayons X.</i> ....	85
<i>Conclusions</i> .....	89
<i>Références</i> .....	91

# Liste des figures

I.1 Répartition des principaux domaines d'utilisation des alliages 6060 en Europe de l'ouest en 2001.....	09
II.1 Mécanisme de franchissement d'un précipité : a, b, c contournement et d, e, f cisaillement.....	17
II.2 Mécanisme de cisaillement se produisant dans un seul plan.....	18
II.3 Création de deux nouvelles interfaces lors du cisaillement d'un précipité.....	18
II.4 Création d'une paroi d'antiphase lors du passage d'une dislocation.....	18
II.5 Passage d'une dislocation autour de particules selon le mécanisme d'Orowan ou de Contournement.....	19
II.6 Mécanisme de contournement par glissement dévié, A) dislocation coin -B) dislocation vis.....	19
II.7 Ancrage d'une dislocation par des précipités Schématisation de la force d'interaction.....	20
II.8 Evolution schématique de la résistance avec la morphologie des précipités durcissantes en fonction du temps de revenu pour la série 6000.....	22
II.9 Cinétiques de JMAK : fraction volumique $\alpha$ en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposants.....	28
II.10 Pic exothermique lors d'une réaction de transformation .....	29
III.1 Variation de la dureté des alliages contenant différentes teneurs de Cu en fonction de temps de vieillissement artificiel à 177°C.....	34
III.2 Evolution de la microdureté des alliages à différente concentration de Cu en fonction de temps pendant le vieillissement à 175°C.....	35
III.3 Evolution des propriétés mécaniques des alliages AlSi <sub>7</sub> Mg en fonction de la concentration de Cu après maintien de 6 heures à 175°C.....	38
III.4 Evolution de la dureté des échantillons: avec (a) 0% pds Cu, (b) 0.4% pds Cu après différents traitements de vieillissement.....	39
III.5 Variation de la dureté de l'alliage AA6016 vieilli naturellement pendant une semaine avec différentes quantités de pré-déformation avant et après la PBC.....	41
III.6 Evolution de la résistivité électrique au cours du recuit isochrone de différents alliages AlMg.....	42
III.7 Evolution de la résistivité électrique d'Al-5% en poids d'alliage Mg en fonction des vieillissement isothermes à différentes températures.....	43
IV.1 Microscope optique de type Olympus BX51M.....	47

IV.2 Microscope électronique à balayage de type Philips (PSEM 500).....	48
IV.3 Sétaram DSC92.....	50
IV.4 Microduromètre de type ZWICK.....	51
IV.5 Diffractomètre de type Bruker D8 Advance.....	52
V.1 Microstructures typiques obtenues par le microscope optique des trois alliages à l'état de réception (état brut).....	56
V.2 Microstructures typiques obtenues par le microscope optique des trois alliages après un traitement d'homogenisation .....	57
V.3 Microstructures typiques obtenues par le microscope optique des trois alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C et trempés à l'eau puis vieillis à 175°C pendant 1heure, puis vieilli naturellement pendant 30 jours.....	58
V.4 Microstructures typiques obtenues par le microscope optique des trois alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C, trempés à l'eau puis vieillis à 175°C pendant 1 heure puis vieillis naturellement pendant 30 jours et vieillis à 70°C pendant 24 heures.....	59
V.5 Microstructure obtenue par MEB de l'alliage 01 étudié, homogénéisé à 530°C pendant 15min et trempé à l'eau froide puis vieilli à 175°C pendant 10 heures.....	61
V.6 Microstructure obtenue par MEB de l'alliage 02 étudié, homogénéisé à 530°C pendant 15min et trempé à l'eau froide puis vieilli à 175°C pendant 10 heures.....	61
V.7 Microstructure obtenue par MEB de l'alliage 03 étudié, homogénéisé à 530°C pendant 15min et trempé à l'eau froide puis vieilli à 175°C pendant 10 heures.....	62
V.8 Analyse chimique par l'EDX des particules a,b précipités dans l'alliage 01 homogénéisé à 530°C pendant 15 min, trempé à l'eau froide puis vieillis artificiellement pendant 10h à la température 175°C.....	63
V.9 Analyse chimique par l'EDX des particules a,b précipités dans l'alliage 02 homogénéisé à 530°C pendant 15 min, trempé à l'eau froide puis vieillis artificiellement pendant 10h à la température 175°C.....	64
V.10 Analyse chimique par l'EDX des particules a,b précipités dans l'alliage 03 homogénéisé à 530°C pendant 15 min, trempé à l'eau froide puis vieillis artificiellement pendant 10h à la température 175°C.....	65
V.11 Microstructure typique obtenue par la microscopie électronique à transmission, des trois alliages étudiés vieillis à 175 °C pendant 10h puis trempés à l'eau froide.....	67
V.12 Micrographie typique de la phase $\beta'$ de l'alliage 01: a)- sous forme de bâtonnet, b)- sous forme de ruban.....	68
V.13 Micrographie typique de la phase $\beta$ (Mg <sub>2</sub> Si) de l'alliage 01.....	69

V.14	<i>Courbe DSC obtenue à une vitesse de chauffage de 15° C/ min de l' alliage 01</i> .....	70
V.15	<i>Courbe DSC obtenue à une vitesse de chauffage de 15 °C/ min pour l'alliage 02</i> .....	71
V.16	<i>Courbe DSC obtenue à une vitesse de chauffage de 15 °C/ min pour l'alliage 03</i> .....	72
V.17	<i>Superposition des trois courbes DSC, pour les trois alliages étudiés</i> .....	72
V.18	<i>Courbes de DSC de l'alliage 01 homogénéisé à 530°C pendant 15 min suivi d'un vieillissement artificiel à 175°C pendant différents temps de maintien</i> .....	73
V.19	<i>Courbes de DSC de l'alliage 02 homogénéisé à 530°C pendant 15 min, suivi d'un vieillissement artificiel à 175°C pendant différents temps de maintien</i> .....	73
V.20	<i>Courbes de DSC de l'alliage 03 homogénéisé à 530°C pendant 15 min, suivi d'un vieillissement artificiel à 175°C pendant différents temps de maintien</i> .....	74
V.21	<i>Courbes DSC de l'alliage 01 chauffé de l'ambiante à 175°C, puis stoké à la temperature ambiante pendant 7 jours et 30 jours</i> .....	75
V.22	<i>Courbes DSC de l'alliage 02 chauffé de l'ambiante à 175°C, puis stoké à la temperature ambiante pendant 7 jours et 30 jours</i> .....	75
V.23	<i>Courbes DSC de l'alliage 03 chauffé de l'ambiante à 175°C, puis stoké à la temperature ambiante pendant 7 jours et 30 jours</i> .....	76
V.24	<i>Courbes DSC de l'alliage 01 traités à 175°C avec différentes vitesses de chauffage</i> .....	77
V.25	<i>Courbes DSC de l'alliage 02 traités à 175°C avec différentes vitesses de chauffages</i> .....	78
V.26	<i>Courbes DSC de l'alliage 03 traités à 175°C avec différentes vitesses de chauffages</i> .....	78
V.27	<i>Droites tracés par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose des deux pics exothermique et endothermique, dus à la formation et à la dissolution des zones GP et la phase <math>\beta''</math> de l'alliage 01</i> .....	79
V.28	<i>Droites tracés par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose des deux pics exothermique et endothermique, dus à la formation et à la dissolution des zones GP et la phase <math>\beta''</math> de l'alliage 02</i> .....	80
V.29	<i>Droites tracés par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose des deux pics exothermique et endothermique, dus à la formation et à la dissolution des zones GP et la phase <math>\beta''</math> de l'alliage 03</i> .....	81
V.30	<i>Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement artificiel des alliages AlMgSi avec et sans vieillissement naturel de l'alliage 01</i> .....	84
V.31	<i>Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement artificiel des alliages AlMgSi avec et sans vieillissement naturel de l'alliage 02</i> .....	84
V.32	<i>Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement artificiel des alliages AlMgSi avec et sans vieillissement naturel de l'alliage 03</i> .....	85

---

<i>V.33 Spectres de diffractions des Rayons X des 03 alliages étudiés à l'état de réception.....</i>	<i>87</i>
<i>V.34 Spectres de diffractions des Rayons X des 03 alliages étudiés à l'état d'homogénéisation.....</i>	<i>88</i>
<i>V.35 Spectres de diffractions des rayons X des 03 alliages étudiés suivi d'une trempe puis un vieillissement pendant 1 heure .....</i>	<i>89</i>
<i>V.36 Grossissement des spectres de diffraction des Rayons X des 03 alliages étudiés d'une seule réaction.....</i>	<i>90</i>

---

# Liste des tableaux

<i>I. Désignation numérique et phases principales des alliages d'aluminium.....</i>	<i>08</i>
<i>I.1 Compositions chimiques (% massique) de quelques alliages les plus utilisés.....</i>	<i>09</i>
<i>IV.1 Compositions chimiques des alliages étudiés (% massique).....</i>	<i>46</i>
<i>V.1 Taille moyenne des grains des trois alliages étudiés vieillis à 175° Pendant 1heure.....</i>	<i>55</i>
<i>V.2 Energie d'activation des différents processus de transformation des alliages 01,02 et 03 calculée par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose.....</i>	<i>82</i>

# **Introduction Générale**

---

## I. Introduction générale

À part quelques cas particuliers, les métaux sont rarement utilisés industriellement à l'état pur. Généralement, on les utilise sous forme de mélanges de plusieurs métaux purs en proportions données. Les alliages sont composés d'une phase (alliages monophasés) ou de plusieurs phases (alliages polyphasés). Une phase peut être définie comme une partie homogène du matériau ayant une composition chimique et une structure propre. À l'état solide, deux types de phases peuvent être en évidence : Les solutions solides et les composés définis.

Parmi les alliages d'aluminium, ceux appartenant à la famille AlMgSi sont parmi les plus utilisés dans l'industrie à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion. Ils sont assez faciles à mettre en forme par laminage, filage, à la presse ou forgeage. Due à leurs excellentes performances du point de vue propriétés mécaniques, ils sont utilisés essentiellement dans l'industrie aéronautique, automobile et navale. Actuellement, ces alliages sont fortement utilisés pour réduire le poids de véhicules et par conséquent faire des économies d'énergie.

Le durcissement structural se produisant durant les traitements thermiques après la trempe sont caractérisés par une décomposition de la solution sursaturée constituant l'alliage et les produits formés sont responsables de l'augmentation de propriétés mécaniques. Ces dernières sont liées principalement à la morphologie, au degré de dispersion des phases qui les constituent et aux traitements thermiques appropriés tels que la mise en solution, la trempe et le traitement de vieillissement.

Une autre particularité du durcissement est le fait que celui-ci est peut-être réversible à la suite de certains traitements thermiques. La réversion n'est rien d'autre que la dissolution d'un produit de précipitation, la température de réversion, la limite de stabilité ou de la solubilité de la phase durcissante [1].

La précipitation dans les alliages AlMgSi et le phénomène de durcissement structural sont des exemples types d'innovation industrielle.

La microstructure de la première phase précipitée, de manière extrêmement fine, a été observée plus tard par Guinier et Preston sur les diffractogrammes de rayon X. Ces dernières observations ont donné lieu à l'appellation de zones de Guinier et Preston (ZGP) qui représentent des amas iso-structuraux de dimensions par fois sub-nanométriques toujours sursaturés. L'ensemble de la matrice continue à disperser et se décomposer.

La continuité du processus de précipitation ne donne pas lieu à des propriétés constantes. En effet, la taille des grains, la cohérence, la densité des particules ainsi que leurs différentes interactions ont conduit les chercheurs à prendre en considération ces derniers paramètres afin de répondre aux exigences des besoins de l'industrie du point de vue propriétés mécaniques et électriques.

Parmi les paramètres ayant une influence sur les mécanismes de décomposition des solutions solides sursaturées, on s'est intéressé plus particulièrement aux traitements de vieillissement soit naturel ou artificiel ou une composition entre les deux. Le vieillissement artificiel consiste à traiter thermiquement un alliage à une température ambiante pendant un temps de maintien dépendant des objectifs désirés et de la nature du matériau traité. La précipitation s'accélère et la dureté augmente par comparaison au vieillissement naturel. Généralement pour les alliages AlMgSi, le vieillissement artificiel est effectué dans l'intervalle des températures allant de 100 °C jusqu'à 240 °C.

Le but de notre travail est de mener une étude approfondie pour clarifier l'effet de vieillissement sur les propriétés mécaniques dans une série d'alliages d'aluminium AlMgSi (série 6xxx).

Afin d'appréhender l'évolution de la microstructure dans ces alliages, au cours du vieillissement soit naturel et /ou artificiel, on a articulé cette thèse autour de cinq chapitres : Dans le chapitre I, quelques aspects généraux ayant trait à l'aluminium et ces alliages sont rappelés.

Le chapitre II porte sur le phénomène de précipitation dans les alliages d'aluminium AlMgSi. Les différents précipités intermédiaires métastables sont aussi traités.

Enfin, l'influence des éléments d'alliages, des paramètres des traitements thermiques et le rôle des lacunes trempées sur la précipitation de ces alliages sont suffisamment élucidés.

Dans le chapitre III nous décrivons les effets de vieillissement sur les propriétés mécaniques dans les alliages AlMgSi.

Dans le chapitre IV, les différentes techniques expérimentales telles que, la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microdureté Vickers (HV), et la diffraction des rayons X (DRX) sont introduites du point de vue théorique et expérimental.

Le chapitre V traite les résultats obtenus et discussions, Enfin, nous terminant par une conclusion présente les principaux résultats obtenus, ainsi qu'une liste de références bibliographiques.

# Chapitre 1

## Généralités sur l'aluminium et ses alliages

1.1	<i>Introduction</i> .....	05
1.2	<i>Caractéristiques de l'aluminium</i> .....	06
1.3	<i>Alliages industriels d'aluminium</i> .....	07
1.3.1	<i>Désignation numérique des principales séries</i> .....	07
1.3.2	<i>Alliages AlMgSi (Cu)</i> .....	08
1.4	<i>Effets des éléments d'additions dans les alliages d'aluminium</i> .....	10
1.5	<i>Traitement thermique des Alliages d'Aluminium</i> .....	11
1.5.1	<i>But des traitements Thermiques</i> .....	11
1.5.2	<i>Principaux traitements thermiques</i> .....	11
1.5.2.1	<i>Traitement d'homogénéisation</i> .....	11
1.5.2.2	<i>Traitement d'Adoucissement</i> .....	12
1.5.2.3	<i>Traitement de durcissement structural</i> .....	12
1.5.2.3. a	<i>Mise en solution</i> .....	12
1.5.2.3. b	<i>Trempe</i> .....	13
1.5.2.3. c	<i>Vieillissement</i> .....	13

## I. Introduction

Si l'histoire du bronze, du fer ou du cuivre s'ancre dans les temps très lointains, celle de l'aluminium prend naissance au XIXe siècle, au croisement des deux révolutions industrielles.

Cette découverte tardive s'explique par le fait que l'aluminium n'existe dans la nature que sous forme de composés qui masquent sa nature métallique. Le plus connu de ces composés, l'alun est utilisé depuis l'Antiquité. Mais ce n'est qu'au XVIIIe siècle qu'on isole et qu'on baptise la terre d'alun<<alumine>>, et que l'on soupçonne qu'elle contient du métal.

Au XIXe siècle, divers chimistes européens tentent d'isoler l'aluminium avant les expériences décisives de Wöhler en Allemagne et Sainte- Claire Deville en France.

Le premier procédé d'obtention de l'aluminium est coûteux, limitant dans un premier temps son utilisation à des objets de luxe. Considéré comme semi précieux, il est alors souvent associé à l'or ou à l'argent et incrusté de pierres précieuses dans les parures de bijoux.

### Chronologie des découvertes

En 1821 : découverte du minerai (France-Baux-de-Provence) : Le minéralogiste et ingénieur français Pierre Berthier (1782-1861) analyse un minerai des environs des Baux-de-Provence et identifie une forte teneur en alumine. Plus tard, ce minerai rouge auquel on donnera le nom de bauxite, s'imposera comme le principal minerai d'aluminium.

En 1854 : découverte du procédé chimique de fabrication de l'aluminium (France-Paris) : Le chimiste Henri sainte-Claire-Deville (1818-1881) obtient pour la première fois des globules d'aluminium pur par un procédé de réduction de chlorure double d'aluminium par le sodium. Soutenu financièrement par l'Empereur Napoléon III, il commence à produire de l'aluminium à Paris puis à Salindres (Var) dès 1860.

En 1886: découverte du procédé chimique de production industriel par les deux jumeaux de l'aluminium P. Héroult (France) et Ch. M. Hall (Etats-Unis).De manière simultanée, le Français Paul Héroult (1863-1914) et l'Américain Charles Martin Hall (1863-1914) mettent au point un nouveau procédé de production de l'aluminium en dissolvant de l'alumine dans un bain de cryolithe et en décomposant ce mélange par électrolyse pour obtenir le métal brut en fusion. Ils déposent des brevets la même année. Le procédé permet d'obtenir de l'aluminium de manière beaucoup plus économique. Il va s'imposer chez tous les producteurs et il est toujours utilisé jusqu'à présent.

En 1887 : création de la société Electrométallurgique Française qui ouvre à Froges (France-Isère) la première usine de cuves de fabrication industrielle d'aluminium électrolytique en France.

En 1888 : Le chimiste autrichien Karl Bayer fait breveter un procédé de transformation du minerai de bauxite en alumine, mise au point du procédé d'alumine en Russie.

En 1907 : démarrage de l'usine de Saint-Jean-de-Maurienne (France-Savoie), cette usine est dotée de cuves de 10 000 ampères et construite par la Société Alais et de la Camargue qui deviendra en 1950 la compagnie Pechiney [2].

## II.2 Caractéristiques de l'Aluminium

L'aluminium est l'élément chimique de numéro atomique 13, de symbole Al. Il appartient au groupe 13 du tableau périodique ainsi qu'à la famille des métaux pauvres. Le corps simple aluminium est un métal malléable, de couleur argent, remarquable pour son inaltérabilité et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. Il représente en moyenne 8% de la masse des matériaux de la surface solide de notre planète. L'aluminium est, en règle générale, trop réactif pour exister à l'état natif dans le milieu naturel.

À la température ambiante, l'aluminium cristallise dans le système cubique à faces centrées, avec un paramètre de réseau de 0,404 nm. Sa masse volumique est de 2,7 g/m<sup>3</sup> d'où son utilisation sollicitée dans les domaines dans la construction aéronautique et du transport [3].

La conductivité électrique de l'aluminium dépend largement du degré de pureté. La conductivité est à 20°C : 62% de celle de cuivre. L'aluminium a une température de fusion relativement basse, d'environ 660°C qui entraîne une facilité de fusion et un avantage certain pour les opérations de fonderie [4].

L'aluminium industriel contient généralement environ de 0,5 % d'impureté dont la majorité est couverte par le fer et le silicium. Ainsi, l'aluminium s'est imposé dans le domaine électrique et se substitue au cuivre dans la majorité des réseaux électriques. Ses propriétés magnétiques sont celles d'un métal faiblement paramagnétique, elles sont assez influencées par le teneur en fer. Grâce à la couche d'oxyde qui se forme en surface, les alliages d'aluminium résistent à la corrosion. Le potentiel de dissolution de l'aluminium a une grande importance, il reflète à la fois la grande activité chimique du métal et son aptitude à l'autoprotection. La différence de potentiel entre l'Al nu et Al recouvert d'un film d'oxyde peut atteindre environ 1 volt [4].

Les propriétés mécaniques de l'aluminium non allié sont faibles. On peut toutefois améliorer ces propriétés par écrouissage, par addition d'éléments d'alliage et par les traitements thermiques, selon les cas.

### I.3 Alliages industriel d'aluminium

Les alliages d'aluminium sont divisés en deux grandes catégories : les alliages de fonderies, qui sont élaborés en tenant compte de leurs propriétés à l'état liquide afin de produire des pièces de fonderie saines et les alliages de corroyage élaborés en tenant compte plus particulièrement de leur capacité à être mis en forme à l'état solide. Pour différencier un alliage d'un autre, il est important d'avoir un système normalisé [5].

#### I.3.1 Désignation numérique des principales séries

Conformément aux directives de l'Aluminium Association (Washington DC, USA), les alliages d'aluminium sont désignés à l'aide d'un système numérique de quatre chiffres [6].

Le premier chiffre indique l'élément d'alliage principal. Le second chiffre indique une variante de l'alliage initial. Souvent, il s'agit d'une fourchette plus petite dans un ou plusieurs éléments de l'alliage. Troisièmes et quatrièmes chiffres sont des numéros d'ordre qui servent à identifier l'alliage. La seule exception est la série 1000, dont ces deux chiffres indiquent le pourcentage d'aluminium, tableau 1. Ce groupe de quatre chiffres et parfois suivi d'une lettre indiquant une variante nationale.

Également, les alliages d'aluminium destinés à être corroyés peuvent être classés en deux familles en fonction de type de transformation ou de traitement qui permettra d'obtenir les caractéristiques mécaniques et de résistances à la corrosion [7].

Alliages trempant à durcissement structural : la résistance élevée de ces alliages est dû à la précipitation de secondes phases, en général hors d'équilibre, lors de traitement thermique approprié. Ces alliages appartiennent aux séries 2000, 6000, 7000 et 8000. Différentes microstructures peuvent obtenus en fonction des paramètres du traitement de vieillissement.

Alliages non trempant : Ces alliages ne durcissent pas par traitements thermiques, mais peuvent avoir une haute résistance par écrouissage, c'est-à-dire, par déformation plastique à froid. Ce sont les alliages des séries 1000, 3000, 4000 et 5000. Ils sont la plupart du temps utilisés dans la fabrication des produits plats comme feuilles minces et lames.

Il est à noter que la norme européenne indique que cet ensemble de 4 chiffres doit être précédé pour les alliages destinés à être corroyés par le préfixe EN (EN-573-1), suivi par les lettres A pour aluminium et W pour les produits corroyés, voici un exemple : EN AW-4007.

Série	Désignation	Elément d'alliage principal	Phase principale présente
Série 1000	1XXX	Aluminium (Al)	-
Série 2000	2XXX	Cuivre (Cu)	Al <sub>2</sub> Cu-Al <sub>2</sub> CuMg
Série 3000	3XXX	Manganèse (Mn)	Al <sub>6</sub> Mn
Série 4000	4XXX	Silicium (Si)	
Série 5000	5XXX	Magnésium (Mg)	Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>
Série 6000	6XXX	Magnésium(Mg) +Silicium(Si)	Mg <sub>2</sub> Si
Série 7000	7XXX	Zinc (Zn)	MgZn <sub>2</sub>
Série 8000	8XXX	Autres éléments	

**Tableau1.1** : Désignation numérique et phases principales des alliages d'aluminium

### I.3.2 Alliages AlMgSi(Cu)

Les alliages AlMgSi sont des alliages à solution solide type Al-Mg<sub>2</sub>Si, série 6000 qui font partie de la catégorie des alliages corroyés à durcissement structural. Ces alliages sont généralement livrés après homogénéisation, trempe et vieillissement naturel.

Les alliages AlMgSi(Cu) sont largement utilisés comme des alliages structuraux de moyenne résistance qui allient les avantages suivants : une bonne formabilité, une bonne soudabilité et une résistance remarquable à la corrosion [8]. Cette famille d'alliages a une grande importance industrielle. Elle est très utilisée pour les profilés. Ils ont une de très bonne aptitude à la déformation, tels que le filage et le matriçage. Ils se soudent très bien et présentent une bonne résistance à la corrosion notamment atmosphérique [9].

Leurs caractéristiques mécaniques sont moyennes et sont inférieures à celles des alliages 2000 et 7000, peuvent être améliorées par addition de silicium qui formera avec le Mg, le précipité durcissant Mg<sub>2</sub>Si. On peut les classer en deux groupes :

- Le premier groupe, ayant les compositions sont plus riches en magnésium et silicium tel que les alliages 6061 et 6082, sont utilisés pour des applications de structure (charpente, pylône...).
- Le deuxième groupe à des caractéristiques mécaniques plus faibles telles que le cas du 6060, due à la faible teneur en silicium, ceci entraîne une grande vitesse de filages [9].

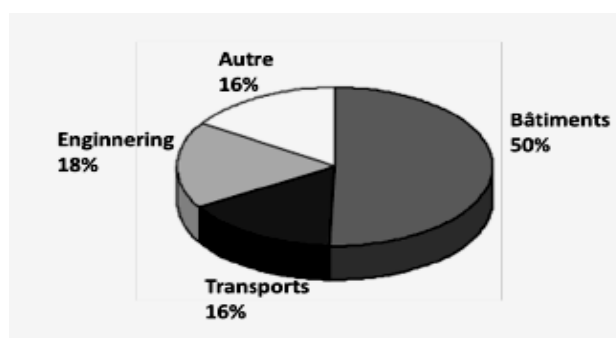
Dans le domaine des transports : en industrie automobile pour la réduction du poids des véhicules et donc de la consommation de carburant. C'est le cas, par exemple des nuances 6009, 6010, 6111 et 6016 ainsi que la nuance 6061. Ces alliages interviennent, par exemple,

dans la fabrication des châssis, roues, carrosseries, radiateurs etc. La résistance de ces alliages est améliorée après le cycle de cuisson de la peinture durant lequel il y a une précipitation partielle d'une phase durcissante. Ce traitement spécifique sera évoqué plus loin avec plus de détail.

Dans le bâtiment et l'architecture : On retrouve l'aluminium et ses alliages sous forme de produits laminés, extrudés etc. pour les applications suivantes : panneaux de façades et murs rideaux, couvertures, balcons et leur garde-corps.

Alliage	Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Zn	Cr	Ti
6005	0.40-0.7	0.50-0.9	≤ 0.30	≤ 0.35	≤ 0.50	≤ 0.20	≤ 0.30	≤ 0.10
6009	0.4-0.8	0.6-1.0	0.15-0.60	≤ 0.5	0.2-0.8	≤ 0.25	≤ 0.10	≤ 0.10
6010	0.60-1.0	0.8-1.2	0.15-0.60	≤ 0.5	0.2-0.8	≤ 0.25	≤ 0.10	≤ 0.10
6016	0.3-0.6	1.0-1.5	≤ 0.20	≤ 0.5	≤ 0.20	-	0.10	-
6060	0.35-0.6	0.30-0.6	≤ 0.10	0.10-0.3	≤ 0.10	≤ 0.15	≤ 0.05	≤ 0.10
6061	0.8-1.8	0.40-0.8	0.15-0.40	≤ 0.7	≤ 0.15	≤ 0.25	0.04-0.35	≤ 0.15
6082	0.6-1.2	0.7-1.3	≤ 0.10	≤ 0.5	0.4-0.1	≤ 0.20	≤ 0.25	≤ 0.10
6111	0.5-1.0	0.6-1.1	0.5-0.9	≤ 0.4	≤ 0.4	-	≤ 0.10	≤ 0.10

**Tableau 1.2** Compositions chimique (% mass.) de quelques alliages les plus utilisés [10-12].



**Figure I.1** La répartition des principaux domaines d'utilisation des alliages 6060 en Europe de l'Ouest en 2001 [13].

Dans le domaine agricole : On retrouve l'aluminium et ses alliages sous forme de structures de serres, raccords, tuyaux d'irrigation, la même dans le domaine des travaux publics : on trouve l'aluminium et ses alliages en formes des panneaux de signalisation des autoroutes, candélabres, barrières d'autoroute.

Les alliages AlMgSi(Cu) de la série 6000, sont les plus utilisés en point de vue industriel, du fait de leur bon compromis densité - propriétés mécaniques [14]. Ces alliages ont des propriétés distinctives en partie, dû à l'addition du cuivre responsable de la formation des phases Q et Q' [15,16].

Il a été rapporté, que tous Les alliages de la série 6000 sont principalement durcis par la phase  $\beta''$  pendant le vieillissement artificiel à la température 180°C [17]. Également, dans l'utilisation pour tôles d'automobiles, le durcissement par vieillissement est exécuté pendant le cycle de cuisson de la peinture [18,19].

Actuellement, les alliages 6016 et 6111 développés et livrés par ALCAN en 1980 en état T4 sont respectivement employés dans la fabrication de la majorité des panneaux internes et externes des véhicules [20-22]. Ces alliages allient une excellente formabilité avec une bonne résistance en service due aux effets de la précipitation rapide des phases durcissantes.

#### **I.4 Effet des éléments d'addition dans les alliages d'aluminium**

Les éléments d'addition et en particulier, les éléments de transitions, jouent un rôle très important dans la métallurgie de l'aluminium. La teneur des éléments d'addition est limitée par le facteur de solubilité. Les éléments d'addition les plus répandus dans les alliages d'aluminium sont le cuivre, le magnésium, le manganèse, le zinc, le fer et le silicium. Ces derniers ont plus ou 24 moins une influence sur les caractéristiques de l'AlMgSi. Ils peuvent en même temps améliorer ou détériorer les propriétés physiques, chimiques et technologiques de l'aluminium. Un certain nombre d'éléments d'addition sont rajoutés dans certains alliages pour donner une propriété particulière [23]. Les alliages à base d'aluminium contiennent habituellement une certaine quantité de cuivre et de manganèse. Ces éléments peuvent être aussi ajoutés délibérément pour fournir les propriétés matérielles spéciales. La présence de magnésium améliore la trempabilité du matériel. Le manganèse est habituellement ajouté pour réduire les effets néfastes des impuretés comme le fer. Les éléments d'alliages peuvent entrer partiellement dans la solution solide  $\alpha$ -aluminium et former en partie les phases intermétalliques. La composition des composés intermétalliques dépend du procédé de solidification lors de l'élaboration de l'alliage. Parmi tous les éléments présents, le fer est probablement le plus important parce qu'il a une affinité avec plusieurs éléments d'addition tel que Mn, Cr et Si. Il peut former ainsi une large gamme de composés intermétalliques lors du procédé de fabrication tels que  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Mn, Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> et  $\beta$ -Al<sub>15</sub>FeSi. Ces composés intermétalliques sont nuisibles aux propriétés mécaniques des alliages lorsque leur taille

excède 3  $\mu\text{m}$  [24]. En revanche, ils présentent l'avantage de la résistance au fluage à hautes températures. Les éléments Mn et Cr substituent le fer dans les composés intermétalliques contenant du fer se caractérisent par une faible solubilité dans les alliages d'aluminium.

L'introduction de Mn et Cr modifie de façon générale la forme, éventuellement la taille des grains [25], améliore la ductilité et la ténacité. Mn et Cr sont souvent utilisés dans les alliages d'aluminium pour éviter la recristallisation au cours de la mise en solution. L'addition de Mn dans les alliages d'aluminium facilite la précipitation dans les joints de grains [26].

L'introduction de Mn réduit la proportion de Si en solution dans les alliages AlMgSi par la formation des précipités de type  $\alpha$ -(AlMnSi) et réduit ainsi la précipitation de Si et de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  dans les joints de grains [26].

## **I.5 Traitements thermiques des alliages d'aluminium**

### **I.5.1 But des traitements thermiques**

D'une façon générale, le traitement thermique fait référence à toutes les opérations de chauffage et de refroidissement dont le but de changer les caractéristiques mécaniques et la microstructure d'un métal ou les tensions résiduelles dans une pièce. Pour les alliages d'aluminium, les traitements thermiques sont surtout utilisés visant à augmenter les propriétés mécaniques des alliages.

### **I.5.2 Principaux traitements thermiques**

Généralement, les traitements thermiques appliqués aux alliages d'aluminium sont classés en trois principales catégories :

#### **I.5.2.1 Traitement d'homogénéisation**

Les traitements d'homogénéisation ont pris depuis ces dernières années une ampleur considérable, si bien qu'à l'heure actuelle ils sont extrêmement répandus et tendent à se généraliser dans le cas de tous les alliages d'aluminium, ces traitements consistent à maintenir pendant des temps de maintien à une température assez élevée les produits à l'état brut ou après déformation, pour en faciliter leurs transformations ultérieures (filage, laminage, usinage...etc.). Ils peuvent aussi minimiser les gradients de composition obtenus durant la solidification.

Les traitements d'homogénéisation sont fonction de la durée et la température des traitements thermiques qui dépendent généralement de la massivité de pièces, de la composition des alliages et de l'importance des ségrégations. Les domaines des températures

d'homogénéisation s'étendent le plus souvent de 450°C à 500°C pour l'aluminium et de 450°C à 590°C pour les alliages d'aluminium [27].

### **I.5.2.2 Traitement d'adoucissement**

Les traitements d'adoucissement ont pour but d'adoucir un métal ou un alliage durci par écrouissage ou par trempe structurale. Dans les cas de l'écrouissage, ce sont les traitements de restauration et les recuits de recristallisation.

Le traitement de restauration des alliages sont effectués aux températures 200-300°C pendant 1 à 8 heures. Bien que les caractéristiques mécaniques évoluent d'autant plus que la température est plus élevée et le temps de maintien est plus long, la structure reste inchangée.

Au niveau atomique il n'y a qu'une réorganisation des dislocations engendrées par l'écrouissage : Certains s'annihilent, d'autre se réarrangent aux joints et sous joints de grains d'où la malléabilité de l'alliage.

Le traitement de recristallisation est effectué à 300-400°C pendant 0.5 à 3 heures, les atomes se regroupent suivant des nouvelles directions pour former un petit cristal d'orientation quelconque. Avec le temps de nouveaux atomes viennent s'agglutiner autour du petit cristal jusqu'à ce que les nouveaux grains se rejoignent pour donner la structure macrographique de recristallisation primaire. Si l'on augmente la température ou la durée de maintien, on obtient une structure de recristallisation secondaire à très gros grains. Au contraire, Si l'on stoppe ce traitement de recuit par un temps trop court, on obtient des états partiellement recristallisés.

### **I.5.2.3 Traitement de durcissement structural**

Le durcissement structural a une importance primordiale dans la métallurgie des alliages d'aluminium car c'est le processus par excellence qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques. Ce type de traitement, spécifique aux alliages d'aluminium à durcissement structural comprend la mise en solution, la trempe et le durcissement ou maturation.

#### **I.5.2.3.a Mise en solution**

Le traitement de mise en solution consiste en un maintien à une température suffisamment élevée ne dépassant pas la température de fusion de l'aluminium et ses alliages. Il a pour but de solubiliser les éléments durcissant au cours des transformations antérieures ou au cours d'un refroidissement ayant suivi la solidification. La mise en solution s'effectue à la température la plus haute possible pour augmenter à la fois la solubilité et la vitesse de diffusion des éléments. En aucun cas, la température de mise en solution ne doit conduire à

une fusion locale de l'alliage, principalement aux joints de grains en cas de ségrégations importantes.

#### **I.5.2.3.b Trempe**

La trempe a pour but de conserver, dans l'état sursaturé à la température ambiante, la solution formée à haute température. Ce résultat est obtenu par un refroidissement à une vitesse supérieure à la vitesse critique de trempe afin d'éviter toute décomposition de la solution solide. La vitesse critique de trempe varie d'un alliage à l'autre et elle dépend de la vitesse de diffusion des éléments. Certains alliages sont autotremnants, c'est à dire que la solution solide sursaturée est conservée par un simple refroidissement à l'air. D'autres alliages ont des vitesses critiques de trempe élevées. Même lorsqu'ils sont sous forme de tôles minces, ils doivent être trempés à l'eau pour empêcher la décomposition de la solution solide sursaturée, dans le cas ou des produits de faible épaisseur, il y a lieu de tenir compte du temps de transition qui s'écoule entre la sortie du four de mise en solution et l'immersion dans le fluide de trempe. Pendant ce temps de transition, les produits refroidissent généralement à faible vitesse. Si le temps de transition est assez long pour que la température des produits pénètre dans l'intervalle critique, une partie au moins de cet intervalle est parcouru à faible vitesse. Les effets du temps de transition sont similaires à ceux déjà indiqués concernant la diminution de la vitesse de refroidissement. Certaines spécifications stipulent que le temps de transition doit être inférieur à une durée variant de 5 à 15 secondes dans le cas de tôles dont l'épaisseur varie de 0,4 à 2,3 mm [28].

#### **I.5.2.3.c Vieillissement**

Après le traitement de mise en solution et la trempe, le durcissement par précipitation est achevé par un vieillissement naturel (température ambiante) ou par un vieillissement artificiel (température donnée). Dans plusieurs alliages, une précipitation suffisante survient à température ambiante quelques jours après la trempe et les propriétés mécaniques de ces derniers sont convenables pour plusieurs applications [29]. Quelques fois, ces alliages sont vieillis artificiellement pour augmenter la résistance ainsi que la dureté tant chez les alliages corroyés que les alliages de fonderie. Les autres alliages qui ont une réaction de précipitation très lente à la température ambiante doit toujours être vieillie artificiellement pour qu'on puisse les utiliser.

Le vieillissement a pour principal but d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage après trempe. La solution solide saturée obtenue après la trempe, n'étant pas en équilibre, a

toujours tendance à retourner vers cet état très lentement à température ambiante et beaucoup plus rapidement à température élevée. Au cours du vieillissement, on remarque dans un premier temps, que les propriétés mécaniques augmentent, atteignent un maximum, puis ensuite diminuent. Cela est dû à l'évolution de la taille des précipités et à leur nature.

À la température de vieillissement, les précipités d'équilibre ne se forment pas, en premier lieu, il y a d'abord la formation de petits amas d'atomes (zones G.P.), puis évolution de ces premiers précipités vers la forme stable après passage par des formes intermédiaires métastables. C'est aux zones de G.P. et aux précipités intermédiaires que correspondent les propriétés mécaniques les plus élevées. L'augmentation de la taille des précipités entraîne une diminution de la dureté de l'alliage.

La durée de vieillissement requise pour que les propriétés mécaniques soient maximales est directement en fonction de la température de vieillissement. Ainsi, à des températures trop élevées, on obtient uniquement des propriétés médiocres, à cause de la formation, dès le début, de la phase d'équilibre. Par ailleurs, à la température ambiante la durée requise pour le vieillissement est très longue.

---

# Chapitre 2

## Phénomène de précipitation dans les alliages AlMgSi

---

II.1	Introduction.....	16
II.1.1	Renforcement Chimique .....	16
II.2	Mécanisme de durcissement .....	17
II.2.1	Durcissement par solution solide .....	17
II.2.2	Durcissement par précipitation .....	17
II.2.3	Cisaillement.....	17
II.2.4	Mécanisme d'Orowan .....	19
II.3	Contrainte Critique.....	20
II.4	Précipitation dans les Alliages AlMgSi.....	21
II.5	Cinétique de transformation de phases.....	24
II.5.1	Equation d'Arrhenius.....	25
II.6	Détermination de l'énergie d'activation.....	26
II.6.1	Méthode de Kissinger, Ozawa et Boswell.....	27
II.6.1.a	Méthode de Kissinger.....	27
II.6.1.b	Méthode d'Ozawa .....	27
II.6.1.c	Méthode de Boswell.....	27
II.7	Modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov.....	28
II.8	Détermination de l'exposant (n) de la réaction correspondante.....	29

## II.1 Introduction

Le durcissement structural des alliages d'aluminium, appelé aussi durcissement par précipitation, provient de la formation contrôlée dans l'alliage des phases intermétalliques. Les particules précipitées offrent une meilleure résistance au déplacement des dislocations. Leur taille et leur distribution dans la matrice jouent un rôle fondamental dans le durcissement. La précipitation résulte d'une séquence de traitement thermique composée d'une première phase de mise en solution suivie d'une trempe puis d'un revenu. Seuls les alliages d'aluminium des séries 2000 (AlCu), 6000 (AlMgSi) et 7000 (AlMgZn) ont la capacité de durcir par précipitation. En général, ces alliages sont constitués d'une solution solide en aluminium quasi pur (phase alpha) et secondes phases, sous forme de précipités grossiers préférentiellement localisés le long des joints de grains (phase beta).

Le phénomène de durcissement par précipitation a été découvert en 1911 par Wilm [30] qui a comparé le comportement de durcissement des alliages d'aluminium trempés contenant une petite quantité de magnésium et de cuivre avec celui de l'acier au carbone trempé. Il a observé que la dureté des alliages d'aluminium augmentait avec le temps à la température ambiante. Wilm n'a pas pu observer les changements microstructuraux pendant la période de renforcement, mais il a mis au point le premier alliage Al-Cu à durcissement structural.

Merica et al. [31] ont pu donner une explication à ce phénomène et ont postulé que le durcissement de vieillissement, décrit par Wilm, pouvait être observé dans les alliages dans lesquels la solubilité solide a diminué avec une température décroissante. Les précipités formés à une température plus faible par précipitation à partir d'une solution solide initialement sursaturée se sont révélés être la source du renforcement. La nature de la formation précipitée est devenue physiquement claire après le développement du microscope électronique dans les années 1950. La première tentative d'expliquer le durcissement de vieillissement par l'utilisation du concept de dislocations a été faite par Mott et Nabarro [32] qui ont suggéré que le renforcement est survenu par l'interaction entre les dislocations et les contraintes internes produites par l'inadéquation des précipités cohérents.

### II.1.1 Renforcement chimique

Le renforcement chimique résulte de l'interface de précipitation matricielle supplémentaire créée lorsqu'une dislocation passe à travers une particule ou une zone cohérente. Ce processus fournit une interaction à courte distance entre les dislocations et les précipités et implique la rupture des liaisons atomiques à la surface et à l'intérieur du grain [33]. Le renforcement

chimique est un mécanisme important pour les particules de très petites tailles, c'est-à-dire les zones G.P, et ne contribue pas de manière significative à la résistance des alliages vieillis[34].

## II.2 Mécanismes de durcissement

### II.2.1 Durcissement par solution solide

Le durcissement par solution solide provient de la différence de taille atomique entre le soluté et le solvant ainsi que de la différence de leur module élastique. Les atomes de soluté génèrent des distorsions élastiques et des forces de friction de réseau, s'opposant au mouvement des dislocations.

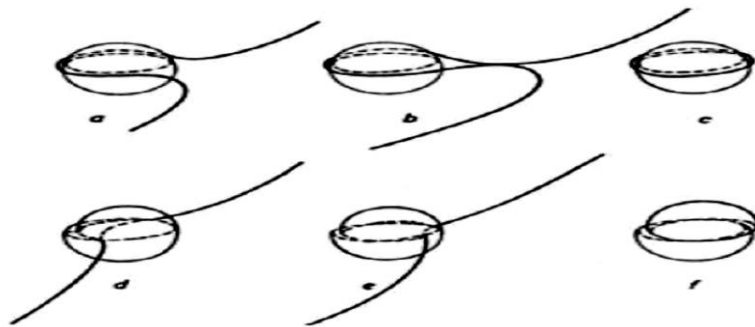
$$\sigma_{SS} = \sum_i K_i C_i^{2/3} \dots\dots\dots (II.1)$$

Avec  $k_i$  : une constante

$C_i$ : la concentration atomique en élément  $i$ .

### II.2.2 Durcissement par précipitation

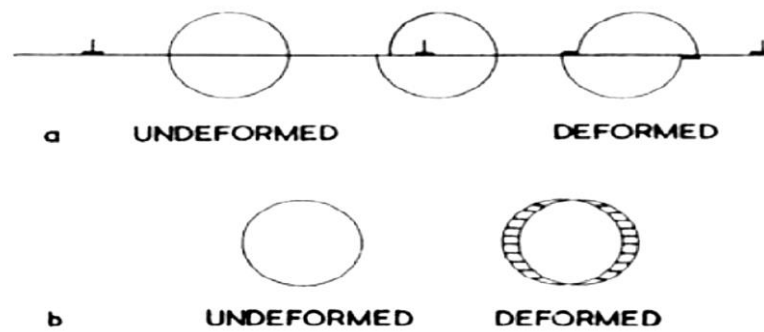
Le durcissement par précipitation est très important dans les alliages d'aluminium. Il est lié à l'interaction précipité-matrice qui dépend de la nature de la particule et de sa relation cristallographique avec la matrice. Les dislocations peuvent soit cisailer la particule soit la contourner (Figure II.1). La limite élastique ou la dureté sont particulièrement sensibles à l'état de précipitation.



**Figure II.1** Mécanisme de franchissement d'un précipité : a, b, c contournement et d, e, f c cisaillement [35].

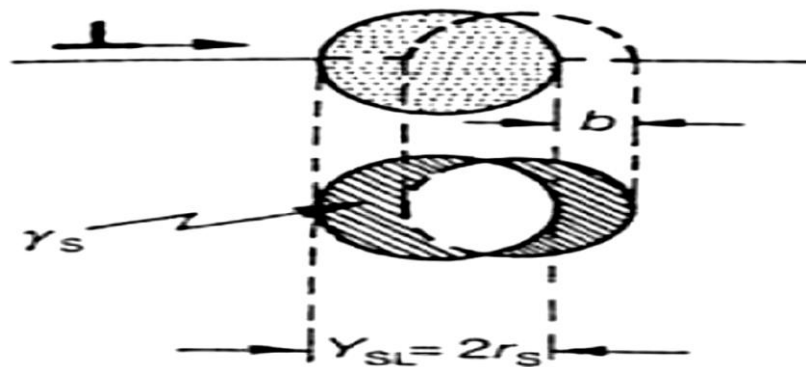
### II.2.3 Cisaillement

Dans le cas de faibles déformations plastiques, le cisaillement de précipités n'apparaît que lorsque ceux-ci sont cohérents ou semi-cohérents et que la dislocation peut glisser d'une façon continue entre la matrice et les précipités (figure II.2).

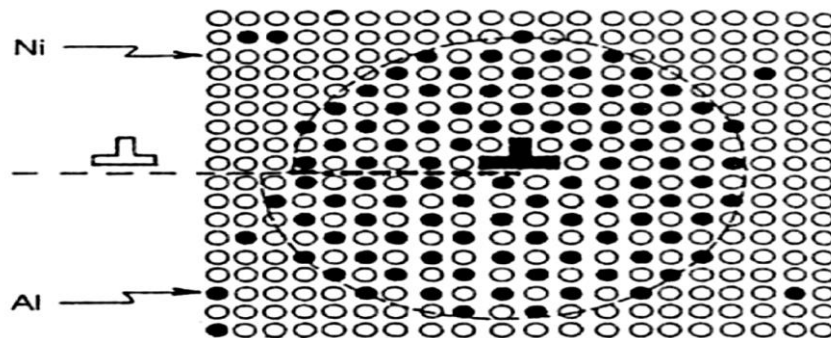


**Figure II.2** Mécanisme de cisaillement se produisant dans un seul plan [36].

Le cisaillement d'un précipité peut conduire à différents types de durcissement. Le durcissement d'origine chimique est lié à la formation de deux nouvelles interfaces précipités-matrice, figure II.3. Le cisaillement de précipités ayant une structure ordonnée peut conduire à un durcissement par effet d'ordre atomique en formant une paroi d'antiphase, figure II.4 [37,38]. Le durcissement par effet de module est lié à la différence importante qui peut exister entre le module de cisaillement des particules et celui de la matrice [32]. On rencontre un durcissement similaire dans le cas de la solution solide.



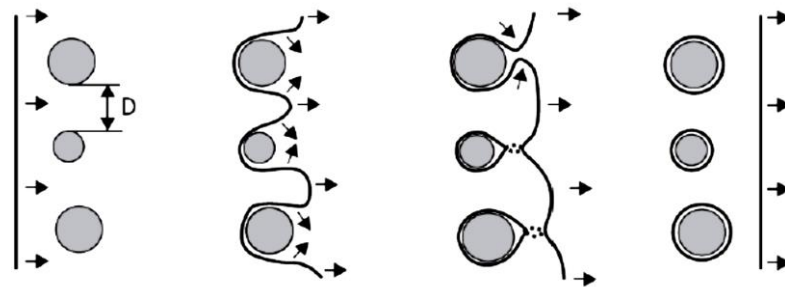
**Figure II.3** Création de deux nouvelles interfaces lors du cisaillement d'un précipité [38]



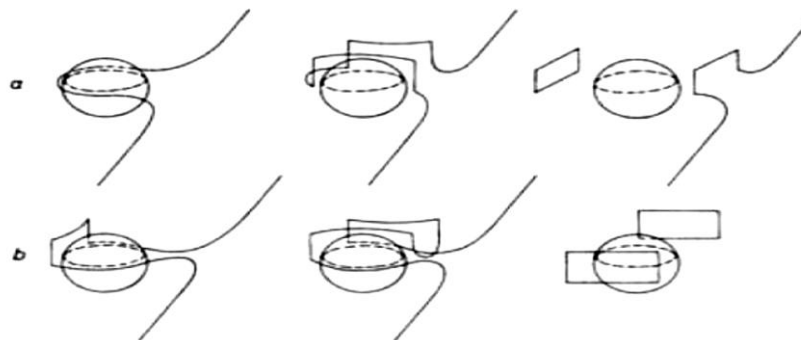
**Figure II.4** Création d'une paroi d'antiphase lors du passage d'une dislocation [38]

## II.2.4 Mécanisme d'Orowan

Dans les alliages sur-revenus, les dislocations franchissent les précipités par contournement. Le contournement d'Orowan ou le contournement primaire sans déviation est le mécanisme le plus simple, dans ce cas la dislocation reste dans son plan de glissement. Les deux brins de la ligne de dislocation s'incurvent de part et d'autre de l'obstacle, puis se recombinent, permettant l'échappement de la dislocation et laissant une boucle autour du précipité, figure II.5. Ce mécanisme concerne les précipités non cohérents avec la matrice comme le cas des dispersoïdes et des précipités structuraux grossiers. Il se produit aussi quand le champ de distorsion élastique empêche les dislocations d'approcher de la particule [33,39].



**Figure II.5** Passage d'une dislocation autour de particules selon le mécanisme d'Orowan ou de contournement [36]



**Figure II.6** Mécanisme de contournement par glissement dévié [35]

- a) dislocation coin -b) dislocation vis

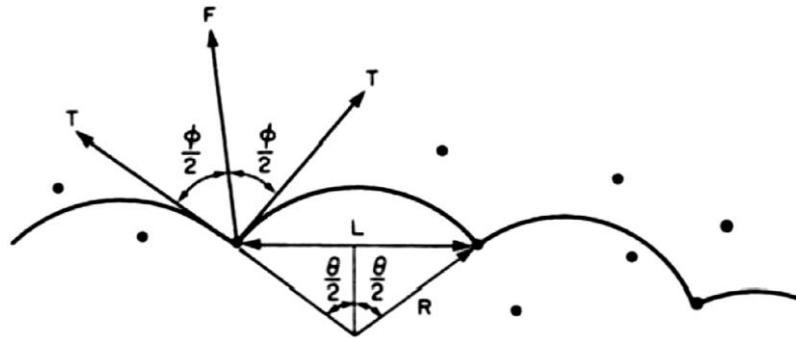
Dans le cas de l'aluminium le contournement primaire est moins abondant à cause de la forte énergie de défaut d'empilement qui rend facile le glissement dévié des dislocations par changement de plan de glissement. Le glissement dévié s'accompagne de la formation de boucles prismatiques et de crans sur la ligne de dislocation, figure II. 6. Ce mécanisme génère de nombreux débris qui jouent le rôle de nouveaux obstacles.

### II.3 Contrainte critique

Dans le cas où les particules sont disposées régulièrement sur une dislocation et ancrent cette dernière, la force d'interaction s'écrit :

$$F_m = 2T_L \cos \frac{\theta}{2} \dots \dots \dots (II.2)$$

avec  $T_L$  la tension de ligne et  $F_m$  la force maximale que peut supporter l'obstacle avant d'être cisaille [35,39] (Figure II.7).



**Figure II.7** Ancrage d'une dislocation par des précipités schématisation de la force d'interaction [39].

On en déduit que la contrainte nécessaire pour qu'une dislocation cisaille une particule s'écrit

$$\tau = \frac{F_m}{bL} \dots \dots \dots (II.3)$$

Où L est la distance inter particulaire.

Donc si  $\phi > 0$ ,  $F_m < 2T_L$  l'obstacle est dit faible et il est cisaille, si  $\phi = 0$ ;  $F_m = 2T_L$ , l'obstacle est dit fort et il est contourné par la dislocation qui laisse une boucle autour de l'obstacle.

Dans le cas où les obstacles sont repartis d'une façon aléatoire et sont considérés comme des obstacles ponctuels, la contrainte seuil s'écrit :

$$\sigma = 0.9 \times \left[ \frac{F_m^{\frac{3}{2}}}{2T_r} \right] \left[ \frac{2T_l}{bl} \right]$$

si les précipités sont cisailés .....(II.4)

$$\sigma = 0.8 \times \left[ \frac{2T_l}{bl} \right]$$

si les précipités sont contournés.....(II.5)

Avec  $F_m/2T_L = \cos(\phi/2)$ .

Le facteur 0,8 peut tendre vers 1 si les obstacles sont repartis régulièrement.

En faisant l'hypothèse que la force  $F_m$  est proportionnelle à la taille des particules,  $\tau$  est donc fonction du rayon  $R$  et de la fraction volumique  $f_v$  des particules et le durcissement s'écrit :

$$\sigma_{cis} = 0.7M\alpha^{3/2}\mu\frac{\sqrt{Rf_v}}{\sqrt{b}} \dots\dots\dots (II.6)$$

Dans le cadre du durcissement par cisaillement.

$$\sigma_{cont} = 0.6M\mu\frac{b}{R}\sqrt{f_v} \dots\dots\dots (II.7)$$

Dans le cadre du durcissement par contournement avec :

$M$  : facteur de Taylor

$\alpha$  : facteur décrivant la dureté des particules.

$\mu$  : module de cisaillement de la matrice.

$b$  : vecteur de Burger.

$R$  : rayon des précipités.

$f_v$  : fraction volumique des précipités.

Lorsqu'on suit le durcissement d'un alliage au cours d'un traitement thermique, une répartition de fines particules conduit à une augmentation parabolique de la contrainte critique de cisaillement jusqu'à une taille critique  $r_c$ . Au-delà de cette taille, les dislocations préfèrent le contournement des particules, car la contrainte nécessaire est moins importante.

## II. 4 Précipitation dans les alliages AlMgSi

Les alliages d'aluminium ternaire AlMgSi sont les alliages les plus utilisés dans l'industrie surtout dans l'industrie automobile. Ils présentent des avantages associés à une bonne soudabilité et une bonne résistance à la corrosion [40].

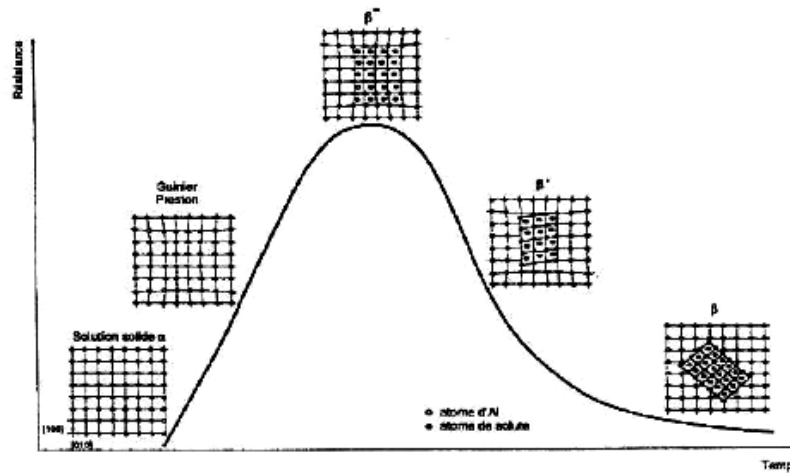
Les alliages AlMgSi sont des alliages à durcissement structural, ces alliages sont durcis par précipitation. Le durcissement structural de ces alliages est dû principalement à la formation des phases durcissantes  $Mg_2Si$ . L'excès de silicium (Si) améliore les propriétés mécaniques notamment la dureté. L'addition de cuivre (Cu) améliore également les propriétés mécaniques de ces alliages, mais on limite sa teneur à 0,5 % puisqu'il diminue leur résistance à la corrosion [40].

Le traitement de mise en solution solide sursaturée d'un alliage AlMgSi augmente la dureté à cause de la précipitation de plusieurs phases métastables. Les séquences de précipitation et l'analyse des précipités ont été l'objet des plusieurs recherches scientifiques.

Les principales réactions de précipitation qui se produisent dans les alliages AlMgSi peuvent être synthétisées comme suit :

Solution solide sursaturée  $\rightarrow \beta''$ , zones G.P (sous forme d'aiguilles)  $\rightarrow \beta'$  [précipité intermédiaire] (sous forme de bâtonnets)  $\rightarrow \beta$  ( $Mg_2Si$ ) [ $\beta$  sous forme de plaques], figure, II.8.

Séquences de la précipitation



**Figure II.8** Évolution schématique de la résistance avec la morphologie des précipités durcissants en fonction du temps de revenu pour la série 6000.

La première étape de la décomposition de la solution solide sursaturée a été étudiée par Geisler et Hill [41] et par Guinier et Lambot [42] en utilisant la diffraction des rayons X. Ils ont trouvé des zones sous forme d'aiguilles après le traitement de vieillissement à la température en dessous de 200°C. Lutts [43] a étudié les séquences de précipitation des alliages Al-0.7% mass.  $Mg_2Si$  et Al-1.4% mass.  $Ge_2Si$  pendant le vieillissement isotherme aux températures 135, 150, 200, 250°C en utilisant la dispersion des rayons X. Il a observé la formation d'agrégats à excès de silicium (Si) contenant un grand nombre de lacunes avant la formation des zones G.P.

Pendant le traitement de vieillissement subséquent une périodicité identique à celle de la matrice a été progressivement établie avec une diminution brusque de la concentration des lacunes. Les zones se transforment en précipités sous forme d'aiguilles sans perte apparente de la cohérence.

Les premières observations détaillées par microscopie électronique ont été rapportées par Thomas [44] sur la décomposition de la solution solide sursaturée d'un alliage Al 1.53% pds.  $Mg_2Si$  0.4% pds. Si. La première étape de la précipitation aux températures en dessous de 200°C consiste en la précipitation des zones G.P sous forme d'aiguilles le long de directions  $\langle 100 \rangle$  de la matrice d'aluminium avec une densité moyenne de  $2-5 \times 10^{15}/cm^3$ . Elles s'étendent entre 20 et 100 nm de longueur. Après une augmentation de la

température de vieillissement, les aiguilles prennent la forme de bâtonnets avec une augmentation de leur diamètre et de leur longueur et une diminution de leur densité jusqu'à environ  $10^{13}/\text{cm}^3$ .

Ainsi il a conclu que sous l'effet d'un vieillissement prolongé aux températures élevées, les zones G.P sous forme d'aiguilles peuvent agir comme des sites de germination pour les précipités  $\beta'$  sous forme de bâtonnets. Les relations d'orientations obtenues à partir de la diffraction des rayons X ont confirmé les résultats obtenus par Geisler et Hill [41].

La structure cristallographique de la phase d'équilibre  $\beta$  sous forme de plaques est analogue à celle de la phase  $\text{Mg}_2\text{Si}$  c'est-à-dire la structure C f C de  $\text{CaF}_2$  avec  $a = 0.639$  nm.

Des observations similaires ont été aussi rapportées par Pashley et al. [45] qui ont entrepris des études de MET sur les réactions de précipitation dans un alliage Al-1.2% mass.  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

La transformation des précipités sous forme de bâtonnets aux précipités sous forme de plaques après vieillissement à  $300^\circ\text{C}$  a été observée.

La structure du précipité  $\beta'$  déterminée par Jacobs [46] est hexagonale avec  $a = b = 0,705$  nm et  $c = 0,405$  nm. Comme, il n'a pas pu observer de changements structuraux discrets, pendant la transformation des précipités sous forme d'aiguilles aux précipités semi-cohérents sous forme des bâtonnets, il a déduit que la transformation des zones G.P à  $\beta'$  a été continue.

Une étude plus détaillée du processus d'agrégation dans un alliage Al-1.4% mass.  $\text{Mg}_2\text{Si}$  a été effectuée par Panseri et Federighi [47]. Ils ont prouvé que le regroupement constitue le mécanisme initial de la décomposition en dessous de  $160^\circ\text{C}$  et ont confirmé que les zones G.P étaient riches en lacunes, et qu'il y avait une très forte énergie de liaison entre les zones G.P et les lacunes. La structure interne des zones G.P est responsable de l'augmentation de la dureté et de leur densité. Ils ont conclu que l'amélioration de la structure interne des zones était due à la formation de l'ordre interne avec la présence de liaisons Mg-Si.

Le rôle d'excès de silicium, sur le comportement en vieillissement de l'alliage Al-0.8% pds.  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et dans l'augmentation de la densité des zones G.P qui se forment pendant le vieillissement artificiel ou naturel a été rapportée par Ceresara et al [48]. Une étude de la composition des précipités intermédiaires dans les alliages AlMgSi a été faite par Edwards et al [49]. Ils ont pu constater que le rapport atomique de Mg /Si dans les précipités  $\beta''$  et  $\beta'$  est proche de 1,1 et le rapport dans  $\beta$  est proche de 0,9. Cependant, ce même rapport de Mg/Si a été estimé par Lynch et al [50] proche de 0,44 et par Matsuda et al [51] à hauteur de 1,68.

L'utilisant de la technique de diffraction des rayons X, permet à Lynch et al.[50] pour étudier la formation des précipités pendant un traitement de vieillissement des alliages Al-1.16% mass.

Mg<sub>2</sub>Si et Al-1.16%mass. Mg<sub>2</sub>Ge à 250°C après traitement d'homogénéisation.

Ils ont observé la formation d'un nouveau précipité β'' avec une structure monoclinique (a = 0,33 nm, c = 0,40 nm, α = β = 90°, γ = 71°, [001]<sub>β''</sub>// [001]<sub>Al</sub>, [001]<sub>β''</sub> ⊥ [100]<sub>Al</sub> = 5°), suite à un temps de vieillissement de trois heures. Ils ont également confirmé la structure hexagonale des précipités β' sous forme de bâtonnets qui a été suggéré par Jacobs [46] pour le précipité intermédiaire β'', les paramètres du réseau obtenus sont :

$$a = b = 0,708 \pm 0,005 \text{ nm, et } c = 0,405 \pm 0,004 \text{ nm}$$

La phase métastable β'Mg<sub>2</sub>Si dans un alliage Al-1.0%pds. Mg<sub>2</sub>Si-0.4%pds.Si a été étudiée par Matsuda et al. [51]. Ils ont rapporté la formation de trois nouveaux types de précipités avec différentes structures cristallographiques à partir de la phase β'Mg<sub>2</sub>Si (réseau hexagonale compact [HCP], a = 0,407 nm, c = 0,405 nm) dans l'alliage Al-1.0%pds. Mg<sub>2</sub>Si vieilli à 250°C. Le premier précipité a un réseau hexagonal avec a = 0,405 nm, c = 0,47 nm, le deuxième a un réseau orthorhombique avec a = 0,684 nm, b = 0,703 nm et c = 0,405 nm, et le troisième avec un réseau hexagonale compact [HCP] avec a = 1,04 ± 0,02 nm. Les paramètres de réseau sont différents de ceux de la phase métastable formée dans un alliage pseudo-binaire d'AlMgSi [52].

Le système cristallin de β'(Mg<sub>2</sub>Si) a été rapporté être un CFC par Thomas [44] ou un hexagonal par Jacobs [46]. En plus de la séquence de précipitation bien connue des phases, un type de particule a été observé par Westengen et Ryum [53] dans les alliages Al-1.0%mass. Mg<sub>2</sub>Si trempés dans l'eau après traitement d'homogénéisation pendant 1 heure à 550°C et vieillis pendant 2 min à 350°C. L'excès de lacunes joue un rôle important dans la germination de ces précipités. La séquence de précipitation récemment proposée est :

Agrégats séparés d'atomes de Mg et de Si → agrégats binaires des atomes de Mg et de Si → petits précipités (zones G.P) → précipité β'' → précipité β' → β (Mg<sub>2</sub>Si).

Burger et al. [54] ont proposé une nouvelle structure pour le précipité β'' : monoclinique base centré, a = 1,534nm, b = 0,405nm, c = 0,689nm, γ = 106°. La structure proposée pour β'' est différente de celle précédemment rapportée par Lynch et autres [50].

## II.5 Cinétique de transformation de phases

La cinétique de transformation structurale est décrite par une relation entre la fraction volumique transformée en fonction de temps et de la température (cinétique isotherme) ou en fonction de cycle thermique. Chaque méthode permettant de déterminer ces relations expérimentales à un modèle empirique approprié est nécessaire pour évaluer les paramètres

cinétiques et thermodynamiques et établir les liens existants avec les mécanismes mis en jeu lors de transformation. Les premiers travaux dans ce domaine ont été entamés par Kolmogrov (1937) et John de Mehl (1939) puis suivi par Avrami (1939, 1940, 1941) sont connus sous le nom de modèle de "KJMA". Souvent, la cinétique de précipitation dans les solutions sursaturées au cours du chauffage est par l'analyse calorimétrique différentielle de transformation est basé sur la loi d'Avrami.

Dans cette méthode, l'échantillon est chauffé avec différentes vitesses de chauffage et l'évolution du flux de la chaleur en fonction de la température est ainsi enregistrée. Le degré de transformation  $f$  ( $0 \leq f \leq 1$ ) peut être calculé à partir de telles données. La fraction transformée  $\alpha$  qui détermine le degré de transformation dépend du temps ou de température d'une manière indirecte. Cette dernière peut être donnée par l'expression (II.8) [55-57] :

$$f = F(\alpha) \dots \dots \dots (II.8)$$

Alors que :

$$\alpha = \int f(\alpha) k(T) \dots \dots \dots (II.9)$$

### II.5.1 Equation d'Arrhenius

Le traitement général de la complexité des réactions activées thermiquement, repose sur la condition que le taux de transformation ( $\frac{d\alpha}{dt}$ ) d'une réaction est le produit de deux fonctions.

Une des deux fonctions dépend uniquement de la température (T), tandis que la deuxième fonction ne dépend que de la fraction transformée ( $\alpha$ ) :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = f(\alpha) k(T) \dots \dots \dots (II.10)$$

La fonction  $k(T)$  est exprimée par une équation de type d'Arrhenius :

$$K_T = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots \dots \dots (II.11)$$

avec, E : Energie d'activation de la réaction.

R : Constante des gaz.

$k_0$  : Facteur pré exponentiel.

Pour la description de l'évolution d'une réaction pour tout le domaine de température et tout le programme température – temps, on doit déterminer la fonction  $f(\alpha)$ , le constant  $k_0$  et l'énergie d'activation E. La fonction  $f(\alpha)$  reste inconnue avant les analyses. Le formalisme basé sur combinaison des deux équations (II.10) et (II.11) décrit les types spécifiques

de cinétique de réaction. Par exemple, le formalisme de cinétique de Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK) est :

$$f(\alpha) = n \ln [-\ln (1-\alpha)]^{n-1/n} (1-\alpha) \dots \dots \dots (12)$$

Dans ce concept, la description de l'évolution d'une réaction se réduit à l'obtention des valeurs appropriées pour E, ko et la fonction  $f(\alpha)$  supposées comme triplet cinétique. La détermination d'énergie d'activation et modèle de réaction par la technique d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et des données isothermes basées sur les équations (II.10) et (II.11) est pris en considération. Mais d'abord une approche qui permet la comparaison de l'évolution des réactions isothermes aux réactions anisothermes, par le concept de temps équivalent, est discutée, c'est à dire que les études des dix dernières années sont principalement considérées [58,59]. Dans la littérature, les théories des cinétiques pour des transformations anisothermes ont été habituellement dérivées commençant par des formulations pour les transformations isothermes [60].

## II.6 Détermination de l'énergie d'activation

Pour l'analyse d'une réaction thermiquement activée, utilisant l'approche décrite par les équations (II.10) et (II.11), doit être obtenu le triplet cinétique : E, ko, et la fonction  $f(\alpha)$ .

En effet, généralement  $f(\alpha)$  n'est pas connue au début de l'analyse, et le facteur pré exponentiel, ko, peut être ajusté d'une manière relativement facile, mais après que les deux autres éléments du triplet soient déterminés. En général, l'analyse commence après l'obtention de la valeur de l'énergie d'activation,  $E_a$ , de la réaction. La combinaison de la valeur de  $E_a$  est une courbe simple de transformation qui fournit essentiellement la solution de la détermination du triplet cinétique, et détermine ainsi la cinétique de la réaction dans le cadre simplifié fourni par les équations (II.10) et (II.11). De là, il sera clair que la détermination de l'énergie d'activation soit l'étape cruciale dans l'analyse. L'analyse d'énergie d'activation n'est pas seulement la première étape pour la détermination des paramètres cinétiques, mais elle mène aussi à un meilleur arrangement des mécanismes de la réaction thermiquement activée. Pour des expériences linéaires de chauffage, les énergies d'activation des réactions peuvent être dérivées d'un ensemble d'expériences exécutées à différentes vitesses de chauffage. Pour analyser l'énergie d'activation, on a proposé un nombre de méthodes relativement simples à l'application et qui donnent une bonne exactitude, d'où leurs importances d'être utilisées pour la détermination de l'énergie d'activation dans le cas des alliages à base d'aluminium [61].

### II.6.1 Méthode de Kissinger, Ozawa et Boswell

Les trois méthodes sont conformes à l'équation suivante :

$$\ln \frac{v}{T_f^s} = -A \frac{E_a}{RT_f} + C \dots\dots\dots 13$$

Où  $s$  et  $A$  sont des constantes.

#### II.6.1.a Méthode de Kissinger

Cette méthode basée sur l'équation (II.20) est la meilleure par rapport d'autres méthodes de calcul. Telle que celle proposé par Starink [60].

Il a été observé que si la valeur de  $A = -1.0008$  et  $s = 1.92$ , une approximation très exacte est donnée par l'équation :

$$\ln \frac{v}{T_f^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_a}{RT_f} + C_1 \dots\dots\dots 14$$

La représentation graphique de  $\ln \frac{v}{T_f^{1.92}}$  en fonction de  $(\frac{1}{T_f})$  donne une ligne droite dont la pente dépend de  $E_a$ . L'application de cette méthode permet l'estimation de l'énergie d'activation des phases existant dans alliages.

#### II.6.1.b Méthode d'Ozawa

Dans le cas de la méthode de "Ozawa"  $s = 2$  et  $A = 1$ . L'équation devient sous la forme suivante :

$$\ln \frac{v}{T_p^2} = -\frac{E_a}{RT_p} + C_2 \dots\dots\dots 15$$

#### II.6.1.c Méthode de Boswell

Dans le cas de la méthode de "Boswell"  $s = 1$  et  $A = 1$ . Cette Méthode est définie par la relation suivante :

$$\ln \frac{v}{T_p} = -\frac{E_a}{RT_p} + C_3 \dots\dots\dots 16$$

Cette méthode est aussi basée sur l'évolution de la température  $T_p$  du pic exothermique et ou endothermique en fonction de la vitesse  $V$  de chauffage. Ainsi la courbe du  $\ln (V/T_p)$  en fonction de  $1/T_p$  est une ligne droite approximative avec une pente de  $(-E_a/R)$ .

Dans les trois méthodes,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont des constantes qui dépendent de l'étape de la réaction suivant le modèle cinétique,  $V$  est la vitesse de chauffage,  $T_p$  est la température du maximum des pics et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R= 8.314 \text{ J.mole}^{-1}$ ).

## II.7 Modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

L'équation de Johnson Mehl Avrami Kolmogorov (JMAK) est du type :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kT)^n \dots\dots\dots 17$$

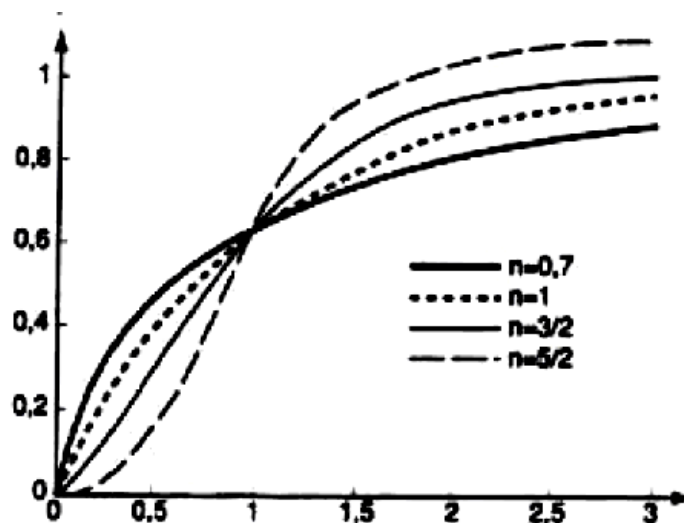
avec  $\alpha$  : fraction transformée,

t: temps de maintien isotherme (en secondes),

k: constante de vitesse dépendant essentiellement de la température.

n : coefficient de JMAK.

Dans le cas de transformations pour lesquelles un seul mécanisme gouverne la transformation, les paramètres n et k peuvent être significatifs pour des mécanismes de décroissance ou de germination et croissance. Sous cette forme,  $\alpha(t)$  varie bien entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale (Figure II. 9).



**Figure II.9** Cinétiques de JMAK : fraction volumique  $\alpha$  en fonction du temps pour diverses valeurs de l'exposant [61].

Le développement de l'équation de JMAK conduit à :

$$\alpha = 1 - \exp(-kt)^n$$

$$1 - \alpha = \exp(-kt)^n$$

$$\text{Soit } \ln(1 - \alpha) = (-kt)^n$$

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right)\right) = n \ln(kt)$$

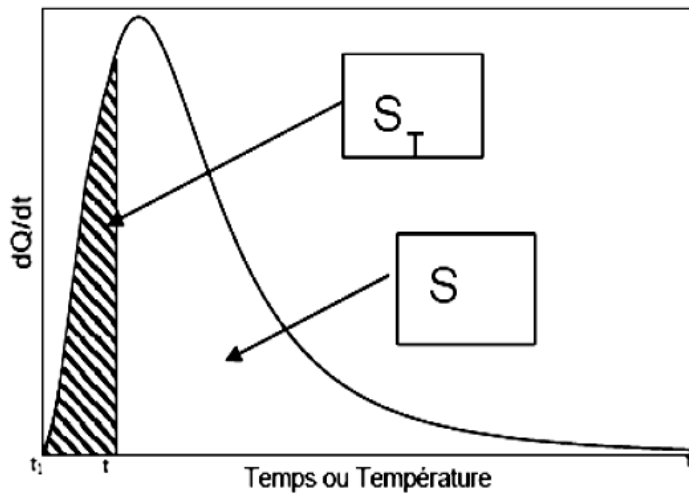
$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right)\right) = n \ln(k) + n \ln(t)$$

Les grandeurs  $[\alpha = \ln(\ln(1/1-y))]$  et  $[X = \ln(t)]$  sont alors utilisées pour déterminer les valeurs respectives des coefficients n et k.

L'équation de JMAK est vérifiée si la fonction,  $\alpha = f(X)$ , présente une ligne droite dont la pente est égale à n. La fraction transformée  $\alpha$ , à n'importe quelle température est donnée comme suit :

$$\alpha = \frac{S_t}{S} \dots \dots \dots 18$$

Où : S est la surface totale des pics caractéristiques de la transformation (exothermiques ou endothermique) entre la température  $T_i$  du début de pic (où la transformation commence) et la température  $T_f$  de la fin de pic (où la transformation s'arrête) ; le  $S_t$  est la surface partielle du pic (exothermique ou endothermique) situé entre la température  $T_i$  et T, figure II.10.



**Figure II.10** Pic exothermique lors d'une réaction de transformation [62].

**II.8 Détermination de l'exposant (n) de la réaction correspondante :**

Le coefficient n est caractéristique du mécanisme de transformation qui contrôle la réaction de précipitation. Afin de mieux comprendre l'interprétation que l'on peut donner à la valeur des coefficients caractéristiques à la réaction de transformation (et en particulier du coefficient n caractéristique du mécanisme lui-même), il est intéressant de rappeler brièvement les hypothèses et les principes de calculs aboutissant à l'approximation de JMAK

pour les différents mécanismes simples de transformation de phase. La précipitation peut être gouvernée soit par la germination soit par la croissance :

- 1) La réaction de précipitation est gouvernée par le mécanisme de germination sur les joints de grains, si celle-ci est assez rapide, les sites de nucléation sur la surface du joint sont saturés bien avant que le volume du grain ne soit rempli de précipités. L'exposant est alors caractéristique de la croissance. Il conduit généralement à un coefficient de JMAK autour de 1.
- 2) La croissance est le processus dominant dans la transformation, la croissance d'un précipité peut être gouvernée soit par une réaction d'interface ou par la diffusion. On observe généralement que pour des petits germes, la diffusion se fait plus vite lorsque la taille des précipités devient assez grande, l'inverse peut alors se produire. Si la réaction est contrôlée par une réaction d'interface, la fraction volumique transformée augmente proportionnellement à  $(t)^{1/3}$ . Compte tenu d'une interaction faible entre précipités, un coefficient de JMAK autour de  $n=3$  est généralement trouvé. Les réactions contrôlées par la diffusion présentent quant à elles des coefficients variant de 1 à 2 en fonction de la morphologie des précipités développés [61].

La fraction transformée  $\alpha$  à une température constante  $T$  est bien déterminée par la relation

$$\ln(1 - \alpha)^{-1} = \left(\frac{c}{V^n}\right) \left[\frac{-n \cdot E_a}{RT}\right] \dots \dots \dots 19$$

Cette expression est dérivée par Matsuda et *al.* [62-63] à partir de l'équation classique de Johnson Mell Avrami Kolmogorov (JMAK) pour une température fixe et telle que la valeur de  $\alpha$  est indépendante de la vitesse de chauffage  $V$ ,  $T=T_c$ , alors à cette température  $T_c$  l'équation (19) devient :

$$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = n \ln V + \text{cont} \dots \dots \dots 20$$

On remarque que l'évolution de  $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$  en fonction de  $(\ln V)$  est linéaire avec une pente égale à  $(-n)$  [61].

# Chapitre 3

## Effet de vieillissement sur les propriétés mécaniques des alliages AlMgSi

<i>III.1 Introduction.....</i>	<i>32</i>
<i>III.2 Effet de vieillissement sur les propriétés mécaniques des alliages AlMgSi.....</i>	<i>32</i>
<i>III.2.1 Effet de vieillissement sur la microdureté dans les alliages AlMgSi.....</i>	<i>33</i>
<i>III.2.2 Effet de vieillissement sur la limite élastique dans les alliages AlMgSi.....</i>	<i>37</i>
<i>III.3 Effet de cuivre sur la réponse à la cuisson de la peinture dans les alliages AlMgSi.....</i>	<i>38</i>
<i>III.4 Effet de pré-vieillissement artificiel sur PBR.....</i>	<i>39</i>
<i>III.5 Effet de vieillissement sur la résistivité électrique dans les alliages d'aluminium.....</i>	<i>41</i>

### III.1 Introduction

Le vieillissement peut avoir différents effets sur les propriétés mécaniques et électriques des alliages d'aluminium 6xxx. Cela dépend du type de vieillissement, à savoir le vieillissement naturel, vieillissement artificiel ou une combinaison entre les deux. Dans cette recherche, le vieillissement naturel est défini comme le vieillissement à des températures en dessous de 50°C telle que la température ambiante, tandis que le vieillissement artificiel est tout vieillissement qui se produit à des températures supérieures à 50°C.

L'effet de vieillissement naturel sur les alliages AlMgSi a été un sujet de controverses en raison de son très complexe effet sur leur microstructure.

### III.2 Influence de vieillissement sur les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium

Dutta et Allen [64] ont proposé un mécanisme qui déduit que seul type de groupe formé durant le vieillissement est le groupe des individuels de Si. Ce qui a été rejeté plus tard par Edwards et al. [49] à l'aide de leurs résultats obtenus par la sonde atomique sur une série d'alliages où ils ont montré qu'il existe trois types de groupes présents dans les premiers stades du vieillissement : groupe des atomes de Mg, amas d'atomes individuels de Si et co-clusters de deux atomes de Mg et Si. Ils ont également indiqué que les amas individuels sont formés au début du processus et ne se forment pas simultanément. Ceci sera suivi par la formation de co-clusters aux temps de vieillissement plus longs. L'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage permet aux mêmes auteurs dans la même étude à détecter à la fois des clusters de Mg, des clusters de Si et des co-clusters contenant du Mg et du Si après l'apparition d'un large pic à basse température dans des courbes de DSC. Leur analyse après différents temps de traitement isotherme à 70°C semble en revanche plus fiable puisqu'elle est basée sur des analyses statistiques globales. Ils ont observé pour de très courts traitements thermiques à 70°C des clusters indépendants de Mg et de Si. Ils ont aussi observé une corrélation entre Mg et Si pour des traitements plus poussés. Ils ont déduit que des clusters indépendants se forment pendant que le Mg est absorbé par les clusters de Si pour former des co-clusters. Comme, le large pic de DSC observé dans les alliages AlMgSi n'apparaît pas dans les alliages Al-Si, les auteurs ont déduit que les premiers clusters de Si se forment pendant la trempe et que la formation de cluster de Mg est responsable de l'apparition du pic de DSC.

Murayama et Hono [65,66], au contraire, affirment que leurs profils de concentration ne laissent apparaître que des clusters de Mg dans l'état brut de trempe. Ils suggèrent qu'une maturation à la température ambiante et/ou un pré-revenu à la température inférieure à 100°C

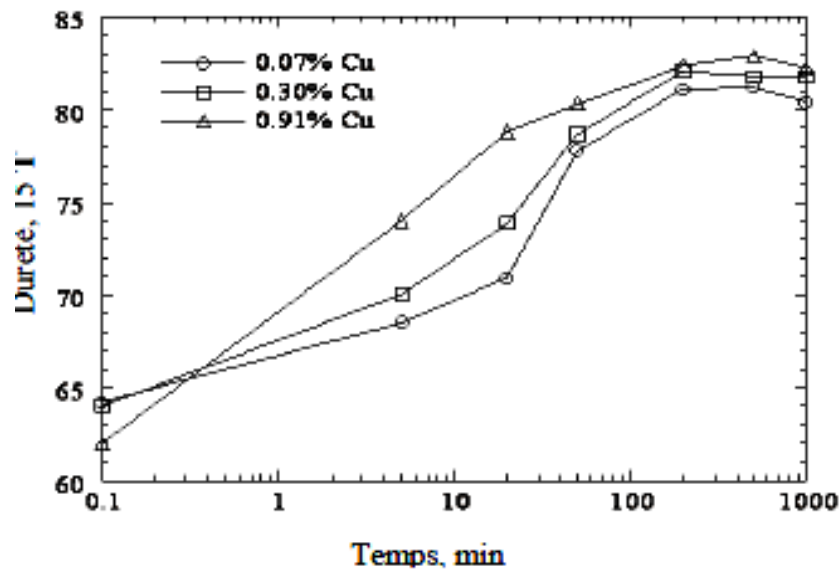
verraient la formation de cluster de Si, puis de co-clusters Mg-Si. Ils ont affirmé que les co-clusters formés pendant le pré-revenu servent très probablement de sites de germination préférentielle très finement répartis pour la phase  $\beta''$  qui leur fait suite dans la séquence de précipitation. Plus récemment encore.

Vaumousse et al.[67,68] sont parvenus à la même conclusion à l'aide d'un HRTEM. Ils affirment qu'un alliage brut contient déjà des clusters de solutés, mais ne précisent pas s'il s'agit de clusters ou de co-clusters. Bien que leur méthode incluse un choix d'un nombre d'atomes minimal pour la définition d'un cluster, l'efficacité de détection d'un cluster paraît cependant limitée.

Doan et al. [69] ont aussi suggéré la formation des groupes d'occupation avant les amas de solutés. En se basant sur les résultats obtenus par DSC qu'ils à partir d'un alliage Al-0,58Si-0,98 Mg-0,33Cu (% en poids) trempé, contenant également des impuretés de fer et de chrome, ils ont observé trois pics exothermiques Avant le pic de dissolution des amas endothermiques. Ces pics sont centrés à 373°C, 415°C et 465°C. L'énergie d'activation pour le premier pic calculée était de 79 kJ / mole. Ceci est significativement plus petit que l'énergie d'activation de diffusion de Mg et Si, mais il est proche de l'énergie d'activation de la migration des lacunes. Par conséquent, ils ont conclu que ce pic correspond à la formation d'un groupement de lacunes. Les deux autres pics exothermiques ont été attribués à la «formation des amas de silicium et / ou de magnésium ou une autre phase inconnue [69]. Cette dernière conclusion pourrait être vraie sur la base des conclusions d'Edwards et al [70].

### III.2.1 Effet de vieillissement sur la microdureté dans les alliages AlMgSi

Il existe plusieurs rapports concernant l'effet des additions d'éléments quaternaires sur le durcissement par vieillissement des alliages AlMgSi [71]. En général, durant le vieillissement artificiel, l'addition du Cu favorise la cinétique de précipitation, la teneur du cuivre a un grand effet sur la cinétique de durcissement et un faible effet, mais notable, sur la dureté maximale des échantillons d'alliage 6022 traités à 177°C. Ces effets sont clairs à partir de la figure III.1 [71]. La phase quaternaire (Q) avec ses versions métastables ont été rapportés dans les travaux de Cayron et al [72,73].



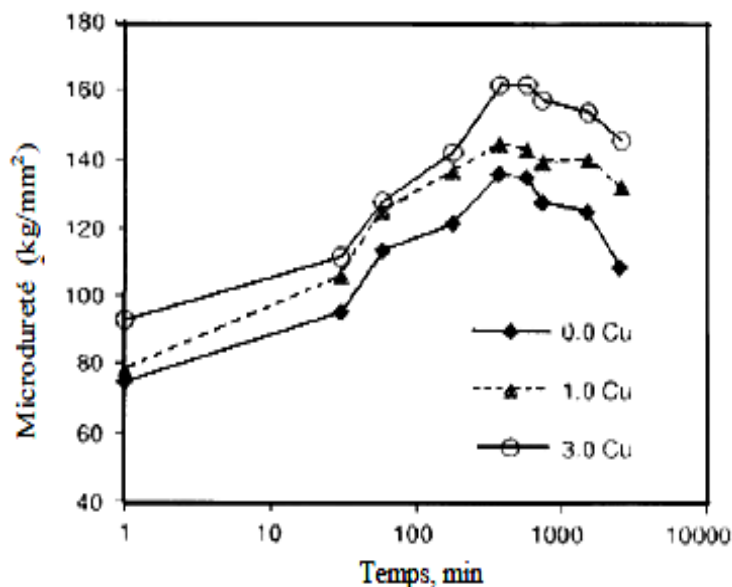
**Figure III.1** Variation de la dureté des alliages contenant différents teneurs de Cu, en fonction du temps de vieillissement artificiel à 177°C [71].

La réponse du durcissement par vieillissement se produit pendant le stockage des tôles des alliages AlMgSi. La présence du cuivre, donne également un effet bénéficiaire en réduisant la détérioration [74].

Récemment, le vieillissement naturel des alliages AlMgSi a attiré l'attention des chercheurs [75], afin de trouver une solution à la détérioration des propriétés mécaniques lors du vieillissement naturel après trempe (au cours de traitements). Si l'alliage est maintenu pendant une période prolongée à la température ambiante, il a tendance à développer des caractéristiques pauvres à l'issue de ce traitement, ce qui est évidemment considéré comme néfaste.

Les effets de l'addition de Cu sur la microstructure et la stabilité thermique de l'alliage AlMgSi (6082) ont été étudiés par [76]. Ils ont constaté que l'addition de 0,6% Cu à l'alliage AlMgSi (6082) augmente clairement la dureté maximale. Cette dernière croît avec le temps et de maintien du traitement thermique de vieillissement. La valeur de dureté de l'alliage avec 0,6% de Cu était toujours distinctement plus haute que celui de l'alliage sans Cu pendant le traitement isotherme à 250°C. L'étude par microscopie électronique à transmission a indiqué que les précipités Q' sont formés au cours de vieillissement à 170°C pour 4 h dans l'alliage 6082 avec l'addition de 0,6% Cu. Des atomes de Cu sont isolés aux interfaces Q'/ $\alpha$  plutôt qu'incorporé dans le précipité, qui retarde la coalescence des précipités Q' pendant tenir la température à 250°C.

Maruyama et al. [77] ont étudié l'influence du Cu sur les propriétés mécaniques et le comportement de précipitation dans les alliages AlSi<sub>7</sub>Mg<sub>0.5</sub> au cours d'un traitement de vieillissement. Dans leur étude, basée sur trois alliages de différentes concentrations du Cu. Ils ont montré l'évolution de la dureté de Vickers des alliages en fonction du temps pendant le vieillissement artificiel à 175 °C, figure III.2. La dureté des trois alliages augmente rapidement avec la croissance du temps de vieillissement jusqu'à des valeurs maximales situées dans l'intervalle 6-9 heures. Le pic vieilli de la dureté augmente avec l'augmentation du contenu de Cu dans les 03 alliages, ceci montre que l'addition du Cu à comme influence l'amélioration du pic vieilli de la dureté de l'alliage de fonderie AlSi<sub>7</sub>Mg<sub>0.5</sub> [77].



**Figure III. 2** Evolution de la microdureté des alliages à différente concentration de Cu en fonction de temps pendant le vieillissement à 175°C [77].

L'augmentation du pic vieilli de la dureté et de la résistance de fonderie d'alliage par l'addition du Cu peut être attribué à l'augmentation de la densité de la phase  $\beta''$ , la précipitation de la phase Q et ses précurseurs Q'. La phase  $\theta'$ -Al<sub>2</sub>Cu se précipite dans l'alliage de haute concentration de Cu. La précipitation des précurseurs de la phase Q et la phase  $\theta'$ -Al<sub>2</sub>Cu augmente la quantité des précipités durcissantes, contribuant à la dureté des alliages.

L'augmentation de la densité de la phase  $\beta''$  dans les alliages AlMgSi contenant du Cu est dû à l'influence du Cu qui augmente la cinétique de précipitation de la phase  $\beta''$ .

La rapidité de la cinétique de précipitation dans les alliages contenant du Cu est expliquée par le fait que le Cu réduit légèrement la solubilité de la phase Mg<sub>2</sub>Si pour une composition donnée de l'alliage.

Néanmoins, la figure III. 2 montre que l'alliage contenant 1,0 Cu (% en poids) à une réponse plus rapide du pic durcissant après un vieillissement de 30 minutes que l'alliage 0,0 Cu (% en poids). Cependant, les trois alliages atteignent le pic vieilli de la dureté au même temps de vieillissement, environ.

Gomes et al. [78] ont étudié l'évolution des propriétés mécaniques des alliages 6000 et les alliages 6063 et ont remarqué que :

- Quand la durée de revenu et la température augmentent, la résistance mécanique augmente également. L'augmentation supplémentaire de la température de revenu entre 200°C et 225°C pendant 10 à 12 heures réduit la résistance mécanique de cet alliage.
- La limite élastique augmente continuellement avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur maximale limite est observée quand l'alliage subi un revenu entre 10 à 12 heures à 200°C. Un prolongement de temps de maintien à cette température cause une légère baisse de cette caractéristique.
- L'augmentation continue et prononcée de la dureté est corrélée avec la durée et la température de revenu. L'alliage atteint sa dureté maximale à 200°C pendant 8 heures. Ensuite, une diminution intervient en même temps que la durée et la température décroissent.
- Le pourcentage d'allongement de cet alliage chute graduellement avec l'augmentation du temps et de la température de revenu. Les échantillons les plus durcis ont une ductilité jusqu'à 6% quand le durcissement a été prolongé à 225°C pendant 14 heures.
- La résistance à la fatigue augmente en vieillissant l'alliage au-dessus de la température ambiante. Ceci est dû au durcissement de précipitation à température élevée et à l'augmentation de la durée.
- L'augmentation initiale des propriétés mécaniques, est due à un mécanisme de diffusion de lacunes. Aux températures ambiantes et élevées, c'est-à-dire dans les conditions sous-vieilli, bien-vieilli, les lacunes sont très mobiles. Ces lacunes jouent un rôle significatif dans la formation des zones GP, lesquelles sont considérablement riches en atomes de soluté. La ségrégation locale d'atome de soluté produit une distorsion des plans du réseau. Ces tensions s'effectuent à l'intérieur des zones et s'étendent dans plusieurs couches atomiques de la matrice. Avec une augmentation dans le nombre ou la densité des zones, le degré de perturbation dans le réseau augmente.

Cependant les propriétés mécaniques aussi bien que le comportement à la rupture de l'alliage sont améliorées. L'effet de renforcement peut aussi être un résultat de l'interférence avec le mouvement des dislocations. Ceci est dû à la formation de précipités dans les conditions sous vieilles et bien vieilles.

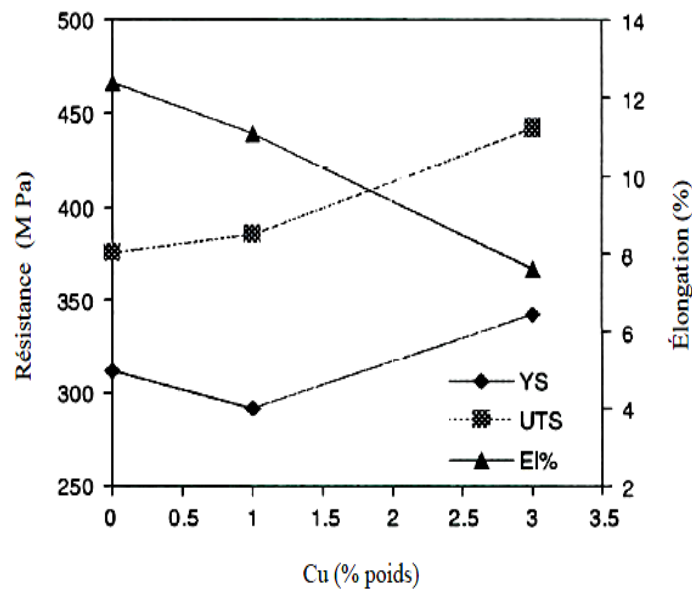
Une baisse dans les propriétés mécaniques de l'alliage dans les conditions de sur vieillissement est apparue. Une coalescence des précipités donne des particules plus grandes, avec un grain plus grand, et aussi due au « recuit » des défauts. Ceci peut causer moins d'obstacles au mouvement des dislocations et ainsi les propriétés mécaniques commencent à diminuer. Un comportement similaire est aussi observé en fatigue. L'alliage sous vieilli présente un faciès de rupture en fatigue en facettes. Les alliages bien vieillis montrent une mode mélangée de fracture, c'est-à-dire de la rupture en facettes avec une rupture inter granulaire striée.

### III.2.2 Effet de vieillissement sur la limite élastique dans les alliages AlMgSi

Les propriétés mécaniques des alliages après 6 heures de maintien à 175°C sont représentées dans la figure III.3 [79]. La résistance à la traction augmente avec la concentration de Cu dans les alliages AlSi<sub>7</sub>Mg.

L'amélioration significative de la résistance à la traction a été réalisée dans l'alliage contenant 3,0 % en poids de Cu. Cet alliage a également une limite élastique (YS) beaucoup plus élevée que celle de l'alliage sans Cu. Cependant, la limite élastique de l'alliage contenant 1,0% en poids de Cu est légèrement inférieure à celle de l'alliage sans Cu. C'est probablement dû à la basse température d'homogénéisation appliquée pour l'alliage contenant 1,0% Cu en poids, à cause de la faible concentration du magnésium dans la solution solide [79].

L'élongation diminue avec l'augmentation de l'addition de Cu. Quoique, une élongation moyenne de 7,6 % a été réalisée pour l'alliage du 3,0 % Cu. Il faut noter que l'élongation des alliages dans cette étude est beaucoup plus haute que celle de la fonderie des alliages commerciaux. En effet le matériau employé dans ce travail est le lingot de DC à une vitesse de solidification très élevée avec beaucoup moins de porosité pendant le vieillissement artificiel.

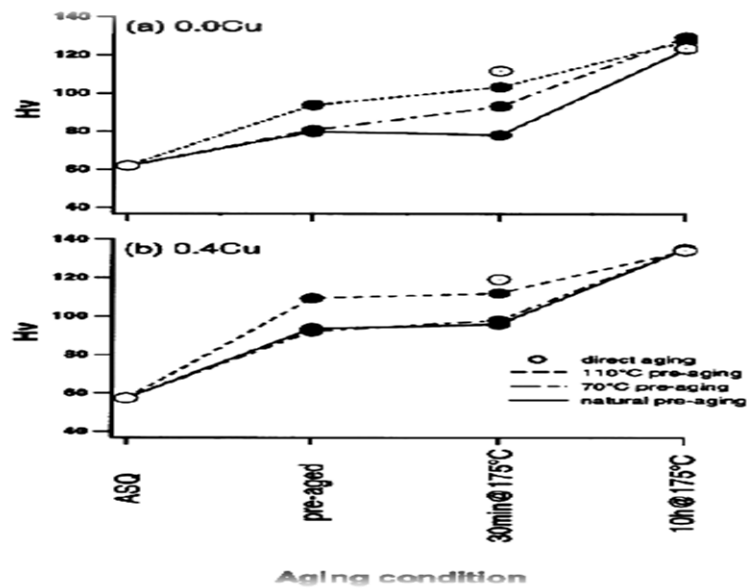


**Figure III.3** Evolution des propriétés mécaniques des alliages AlSi<sub>7</sub>Mg en fonction de la concentration de Cu après un maintien de 6 heures à 175°C [79]

### III.3 Effet de cuivre sur la réponse à la cuisson de la peinture dans les alliages AlMgSi

Il est généralement admis que l'ajout de Cu à l'alliage AlMgSi améliora leur réponse à la cuisson de la peinture. Ceci est illustré dans figure II.4, l'une des raisons possibles pour cela est que l'addition de cuivre conduit à la formation des précipités de Q et Q' à hautes températures (y compris PBC) et peut donc améliorer le PBR de l'alliage [80]. Cependant, ce mécanisme est rejeté par Murayama et al. [81]. Ils ont proposé que Q' ne peut pas se former pendant des longs temps de vieillissement de 20-30 minutes de PBC. Murayama et al. [81] ont suggéré que l'addition de Cu sur PBR à un effet positif, en effet, l'addition de Cu augmente la solubilité de Mg<sub>2</sub>Si. De même, Collins [82] a prouvé que la migration réduite le taux de Mg et de Si par l'introduction de Cu dans l'alliage et donc la suppression de la formation d'amas à la température ambiante [83].

Esmaili et Lloyd [84] ont suggéré que l'addition de cuivre à l'alliage AlMgSi, améliore seulement la nucléation des précipités (ou zones) et n'affecte pas le processus de croissance. Par conséquent, dans l'alliage contenant du Cu, où le nombre initial de précipités est plus élevé pendant le pré-vieillessement, la microstructure devient plus fine et plus dense après une période de vieillissement artificiel (par exemple PBC) par rapport à les alliages ne contiennent pas du cuivre [84].



**Figure III.4** Evolution de la dureté des échantillons avec (a) 0,0 % Cu et (b) 0,4 % Cu en poids après divers traitements de vieillissement. [81]

#### III.4 Effet de pré-vieillessement artificiel sur (PBR)

Les auteurs [66, 85,86] ont admis que le pré-vieillessement avant le cycle de cuisson de la peinture améliore la PBR. Leurs mécanismes proposés pour l'effet positif de pré-vieillessement. Divers chercheurs ont suggéré qu'il existe une plage de températures dans laquelle le vieillissement artificiel avant la PBC est efficace et éliminé l'effet négatif de vieillissement naturel sur PBR. En effet, la stabilité thermique des précipités cohérents dépend de leur taille due à l'effet capillaire et donc les zones GP formées à des températures plus élevées sont plus stables que les clusters qui se forment à des températures plus basses. [66, 85] ont estimé dans la plage de la température 50C° et 150C° la stabilité des clusters / zones GP formées pendant le pré-vieillessement.

Zhen et Kang [86] ont proposé que pré-vieillessement à haute température élimine la formation des clusters au cours de la période de vieillissement naturel après pré-vieillessement et avant PBC. Selon Dutta et Allen [64] cela pourrait être dû à la nature compétitive des clusters et la formation des zones GP.

Bryant a suggéré que les zones GP dans l'alliage AlMgSi sont formées qu'après le vieillissement artificiel, [87]. Ce résultat est confirmé par Murayama et Hono [66]. C'est explicable par les concepts de postes vacants et des atomes de soluté sursaturation.

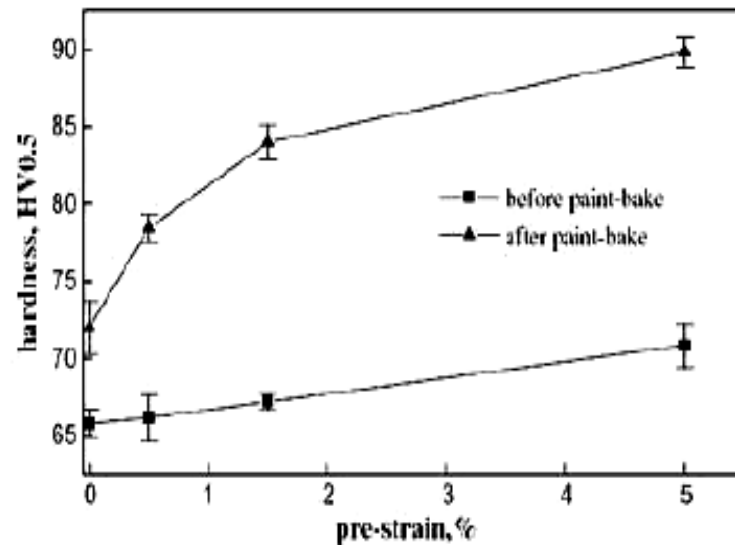
À haute températures de traitement de la solution, la concentration des lacunes est beaucoup plus élevée à basses températures. Par conséquent, lors de la trempe, il n'y a pas assez de temps

pour eux de retourner à des valeurs d'équilibre et ces postes supplémentaires seront retenus dans la matrice [88]. Ceci est dû à la consommation d'atomes de Mg et de Si lors de la formation des zones GP. Si le matériau est placé à une température appropriée, il est possible que la formation des petits amas soit due à l'énergie de liaison élevée entre les atomes de soluté et les postes vacants. Si la température est suffisamment élevée (supérieure à une valeur critique) ces groupes deviennent stables en taille. Le modèle proposé par Bryant [87] fait valoir que pré-vieillessement à la température au-dessus de cette température critique polarise la formation des zones appelées «clusters désordonnés».

Birol et Karlik [89] ont proposé que par la formation des zones GP stables au cours le vieillissement artificiel et si que l'échantillon est vieilli naturellement à basse température avant la PBC, la formation du groupe sera disparue. Ceci est dû à la consommation des atomes de Mg et de Si pendant la formation des zones GP et par conséquent une force d'entraînement plus faible disponible pour un regroupement supplémentaire à basse température.

Bryant [87] a suggéré que lors du vieillissement artificiel à des températures plus élevées, les zones GP subissent une dissolution partielle. Il en résulte une forte concentration d'atomes de soluté dans la matrice ainsi qu'un flux transitoire de lacunes qui ont été piégées à l'intérieur des groupes. Cependant, comme il a été mentionné plus tôt, ce n'est pas le même mécanisme accepté entre autres chercheurs. A titre d'exemple Murayama et Hono [66] ont suggéré que, à la température PBC, seuls les groupes d'amas ayant une taille inférieure à la taille critique  $r_c$  (ou simplement ceux qui sont formés à plus basse température) sont dissous dans la matrice et les groupes plus stables (c'est-à-dire les zones GP) peuvent soit se transformer en  $\beta''$  ou agir en tant que noyaux pour eux. Cette théorie semble plus acceptable car les résultats de DSC n'ont montré aucun signe d'un pic endothermique pour dissolution des zones GP [90]. Sur la base des résultats de DSC et MET, Bryant [87] a suggéré qu'après la dissolution partielle de zones GP, la formation de cette phase métastable intermédiaire ayant des caractéristiques différentes de celles des zones GP ou  $\beta''$ .

La formation de cette phase intermédiaire métastable a également été mentionnée par Miao et Laughlin [91] et Chakrabarti et al. [80], bien qu'ils n'aient observé aucune preuve montrant la dissolution des zones GP avant sa formation.



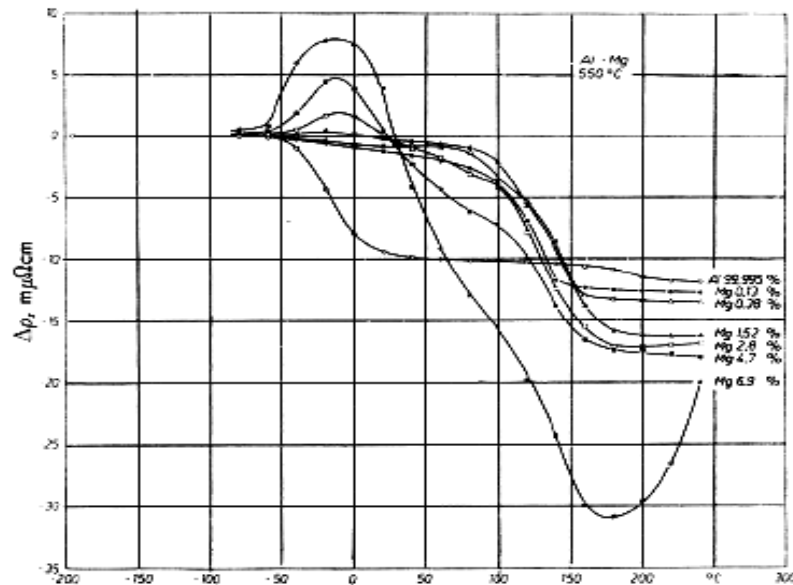
**Figure III.5** Variation de la dureté d'une semaine vieillie naturellement AA6016 avec différentes quantités de pré-déformation avant et après la PBC [89].

### III.5 Effet du vieillissement sur l'évolution de la résistivité dans alliages d'aluminium

Panseri et al. [92] ont étudié l'évolution de la résistivité électrique au cours du recuit isochrone de différents alliages Al-Mg. Ils ont constaté que dans le cas de l'aluminium pur, seule une diminution de la résistivité (en 2 étapes) est observée, la figure III.6. Ceci est attribué à l'élimination des postes vacants non équilibrés. Dans la première étape (qui est légèrement inférieure à la température ambiante), les lacunes sont condensées dans les boucles de dislocation planaires disponibles dans la matrice. Ceci a été aussi reporté par divers chercheurs après l'exploitation des résultats du MET [93,94]. La deuxième étape (qui se produit à une température supérieure à 150°C) a été aussi suggéré par Federighi [95] et Silcox et Whelan [88] dû à l'élimination des lacunes par le mécanisme des boucles de dislocations.

L'effet des petits ajouts de magnésium (moins de 1,5wt %) à la matrice peut être clairement observé dans figure III.6. La diminution initiale (due à la formation de boucles de vacance), observée dans le cas d'Al pur, a disparu. La seconde diminution de la résistivité observée à des températures supérieures à 130°C est différente de celle de l'aluminium pur. Ces observations suggèrent qu'une forte énergie de liaison existe entre les atomes de magnésium et les lacunes qui conduiront à la retenue des lacunes trempées dans la matrice à une température allant jusqu'à environ 100°C [92]. La nature de cette forte interaction entre les lacunes et les atomes de Mg peut être attribuée au fait que l'existence des postes vacants autour des atomes Mg (qui sont plus grands que les atomes d'Al) peuvent réduire la tension environnante de façon

significative. Ces paires Mg-vacance peuvent se déplacer à l'intérieur de la matrice à basse température [92].

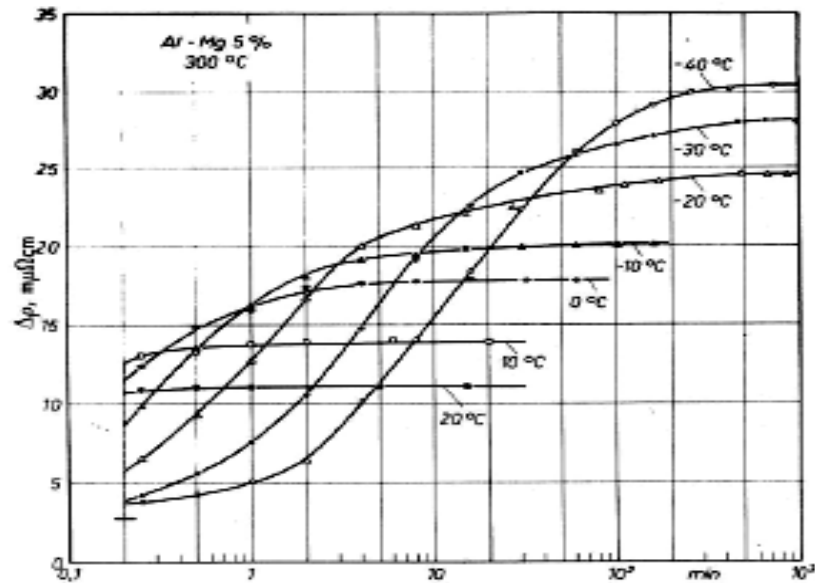


**Figure III.6** Evolution de la résistivité électrique au cours du recuit isochrone de différents alliages Al-Mg [92].

Dans le cas des alliages d'Al-Mg avec  $Mg > 1,5\%$  en poids, Panseri et al [92] ont observé une augmentation de la résistivité à des températures relativement basses où la diminution a été détectée dans le cas de l'aluminium pur. Ceci est attribué au groupement d'atomes de Mg qui se produit également très rapide. Cela pourrait être dû à la forte interaction entre les lacunes et les atomes de Mg qui entraîne le piégeage de toutes les lacunes (ou plus correctement Mg-lacunes paires) après quelques sauts. Ceci est confirmé par les résultats des mesures de résistivité isotherme illustrés dans la figure III.7 où les valeurs de résistivité atteignent le niveau de saturation après un temps relativement court. En outre, un regroupement supplémentaire n'est possible que par l'élimination des lacunes qui est un processus extrêmement lent. [92].

Enfin, avant de passer aux alliages Al-Si binaires, il convient de mentionner que le processus de réversion des clusters dans les alliages Al-Mg commence à se produire lorsque la température augmente, figure III.6, ce qui entraîne une diminution de la résistivité. Ceci continue jusqu'à des températures supérieures à  $100^{\circ}\text{C}$ , une diminution nette de la résistivité (similaire à celle de l'Al pur) se produit. A noter qu'à des températures intermédiaires (inférieures à  $100^{\circ}\text{C}$ ), bien que les lacunes s'évaporent des zones dans la matrice (en raison de la réversion des groupes), étant donné que la forte interaction entre Mg et les lacunes existe toujours, l'élimination finale des postes vacants supplémentaires peuvent se produire uniquement à des températures supérieures à  $100^{\circ}\text{C}$ . Ils convient de mentionner que la chute

très nette de la résistivité de Al-6.9wt.% Mg est attribuée à la précipitation de Mg et ne doit pas être confondue avec le comportement des amas [92].



**Figure III.7** Evolution de la résistivité électrique d'Al-5% en poids d'alliage Mg en fonction des vieillissements isothermes à différentes températures. [92]

L'autre conclusion importante possible de la figure III.6 est que le mouvement des atomes de Mg dans les alliages Al-Mg se produit par des lacunes car l'augmentation de la résistivité (due au regroupement) se produit à la même température que la diminution de la résistivité (due aux lacunes, migration et élimination) a été observée dans l'aluminium pur [92].

Fattah et al. [96] ont étudié l'effet du vieillissement naturel sur l'alliage AA6111 AlMgSi-(Cu) suivi d'un vieillissement artificiel, en utilisant les mesures de la résistivité électrique à basse température. Deux conditions expérimentales ont été examinées :

- Vieillissement naturel pendant 2 semaines suivi d'un vieillissement artificiel dans l'intervalle de température 120 à 200°C.
- Vieillissement naturel pendant des périodes variables a suivi du vieillissement à 180°C.

La variation de la résistivité électrique après 2 semaines de vieillissement naturel et suivi d'un vieillissement artificiel dans l'intervalle de température 120–200°C est composée de l'un ou l'autre d'une augmentation initiale suivi d'une diminution ou d'un monotone diminuez selon la température.

L'évolution de la résistivité pendant sous-vieillie peut être liée à l'évolution microstructural due à la précipitation de nouvelles phases et la dissolution possible des clusters formés pendant le vieillissement naturel.

Ils ont montré que l'évolution de résistivité pendant sous-vieilli à 180°C est sensiblement affectée par l'histoire de vieillissement naturel. Cependant, le vieillissement naturel au-delà de la première journée a peu d'effet sur le développement de résistivité. Ceci suggère que les clusters formés dissous pendant les 24 premières heures de vieillissement naturel suivi de vieillissement artificiel.

Contrairement au régime sous-vieilli, l'évolution de résistivité pendant sur-vieilli est semblable pour des échantillons avec ou sans vieillissement naturel. Le taux de diminution de résistivité pendant sur-vieilli est également beaucoup plus lent que le taux de diminution de résistivité pendant sous-vieilli.

# Chapitre 4

## Materiaux Etudiés et Techniques Experimentales

IV.1	<i>Alliages étudiés</i> .....	46
IV.1.1	<i>Choix des Alliages</i> .....	46
IV. 1.2	<i>Traitements thermiques appliqués</i> .....	46
IV. 1.3	<i>Préparation des échantillons</i> .....	47
IV.2	<i>Méthodes et techniques expérimentales utilisées</i> .....	47
IV.2.1	<i>Microscopie optique (MO)</i> .....	47
IV.2.2	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	48
IV.2.3	<i>Microscopie électronique à transmission (MET)</i> .....	49
IV.2.4	<i>Calorimétrie différentielle à balayage(DSC)</i> .....	49
IV.2.5	<i>Microdureté</i> .....	50
IV.2.6	<i>Diffraction des rayons X</i> .....	52

## IV.1 Alliages étudiés

### IV.1.1 Choix des alliages

Nous avons choisi ce type d'alliages AlMgSi (série 6xxx), Sous formes de tôles industrielles, qui sont employées couramment dans la construction aéronautique et l'industrie des automobiles, en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques qui dépendent non seulement de la composition chimique de l'alliage, mais aussi dans une large mesure de leur gamme de transformation.

Le tableau IV-1 illustre la composition chimique (en% massique) des alliages étudiés.

Allige	Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	B
01	0.20	0.20	0.001	0.17	0.03	0.001	0.003	0.01	0.013
02	0.51	0.79	0.10	0.17	0.03	0.001	0.003	0.01	0.010
03	0.20	0.61	0.002	0.17	0.03	0.001	0.003	0.01	0.017

**Tableau IV.1:** Compositions chimiques des alliages étudiés (%massique).

### IV.1.2 Traitement thermiques appliqués

Pour avoir un processus de la précipitation de la solution solide sursaturée et dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques des alliages étudiés, on doit choisir, les traitements thermiques convenables pour atteindre l'objectif souhaité:

- 1- Traitement d'homogénéisation pendant 15 min à 530°C suivi d'une trempe à l'eau puis vieillissement à 175°C pendant 1h.
- 2- Traitement d'homogénéisation pendant 15 min à 530°C suivi d'une trempe à l'eau puis vieillissement à 175°C pendant 1h puis vieillissement naturel pendant 30 jours.
- 3- Traitement d'homogénéisation pendant 15 min à 530°C suivi d'une trempe à l'eau puis vieillissement à 175°C pendant 1h puis vieillissement naturel pendant 30 jours et vieillissement à 70°C pendant 24 h.
- 4- Traitement d'homogénéisation à 530°C pendant 15 min, suivi d'un vieillissement artificiel à 175°C pendant différents temps de maintien.
- 5- Traitement de vieillissement à 175°C suivi d'une maturation à la température ambiante pendant 7 jours et 30 jours. Les traitements thermiques ont été effectués dans un four du type Nabertherm où le gradient de température ne dépasse pas  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

### IV.1.3 Préparation des échantillons

L'observation en microscope optique nécessite un polissage mécanique sur papiers abrasifs de numéros croissants de 100 au numéro 1000. Les échantillons ont subi une attaque chimique en utilisant le réactif de Keller dont sa composition chimique est la suivante:

Eau distillée (H <sub>2</sub> O).....	78mL
Acide fluorhydrique (HF).....	05mL
Acide nitrique (HNO <sub>3</sub> ).....	17mL
Acide chlorhydrique (HCl).....	09mL

## IV.2 Methodes et techniques experimentales

### IV.2.1 Microscopie optique (MO)

Nous avons utilisés un microscope optique à grands champs de type OLYMPUS BX51M, figure IV.1, muni des lentilles qui permettent le grossissement de l'image de la microstructure étudié, suite aux traitements thermiques choisis. Il permet l'observation par réflexion d'une surface métallique parfaitement plane, obtenue par polissage mécanique.



**Figure IV.1** Microscope optique de type Olympus BX51M

La métallographie optique, avec un grossissement allant jusqu'au x1200 des échantillons attaqués chimiquement, permet d'appréhender la morphologie de grains avec leurs tailles et formes et de révéler même des traces d'impuretés. Nous avons basés sur la méthode de

comptage articulée sur la technique planimétrique de Jefferies [97]. Cette technique est la plus usuelle lorsqu'on cherche une estimation quantitative de la taille de grains.

#### IV.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est imposée comme une technique d'observation incontournable, couplée à des spectromètres des rayons X (EDS). Le travail principal de cet appareil est basé principalement sur l'étude morphologique des surfaces, autrement dit, sur le principe des interactions électrons-matière. Le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires permettant d'atteindre une résolution de l'ordre de 20 nm et un grossissement qui peut aller jusqu'à 300 000 fois. Le principe du MEB est de balayer un échantillon par une sonde électronique fine à un diamètre de 3 à 10 nm. Cette dernière est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires qui ne proviennent que de la zone superficielle de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré.



**Figure IV.2** Microscopie électronique à balayage de type philips (PSEM 500)

Dans notre travail, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage Philips PSEM 500 avec une tension d'accélération de 20 KV, équipés d'un système EDAX, qui a permis de faire une étude quantitative et qualitative des différentes phases intermétalliques.

### IV.2.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique est une technique où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince, les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0.08nm, les images obtenues ne sont pas généralement explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de cet instrument est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. En microscopie électronique en transmission, les échantillons sont soumis à plusieurs contraintes:

- L'impact du faisceau électronique.
- L'observation dans une chambre à vide.
- Échantillon mince afin que le faisceau puisse être transmis.

L'échantillon doit être conducteur afin qu'il ne se produise pas de charge électrique locale, dû au faisceau électronique et pour palier ce problème.

Dans notre cas, des lames minces préparées à partir d'un échantillon sont une forme de disque de diamètre de 3mm. Le polissage chimique des échantillons est obtenu par la méthode du double jet, en utilisant un bain constitué de 18% d'acide perchlorique, 18% de glycérol et 64% d'éthanol. L'amincissement est réalisé à la température environ de -30°C (refroidissement à l'azote liquide) sous une tension de -10 volts.

Les observations microstructurales ont été faites par un microscope électronique à transmission Philips EM400 avec une tension d'accélération de 120 KV équipé d'un système EDX.

### IV.2.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les alliages métalliques subissant des transformations de phases absorbent ou dégagent de l'énergie. La technique de DSC représente un moyen qualitatif et quantitatif rapide pour la caractérisation des précipités dans les alliages d'aluminium, suite aux traitements thermiques.

L'analyse calorimétrique différentielle est utilisée pour mesurer la différence de flux thermique entre l'échantillon et la référence en fonction de la température ou du temps au cours d'un cycle thermique programmé. Elle permet la détection de très faible flux de chaleur de réaction et présente ainsi une très forte sensibilité. Cette technique permet de suivre l'évolution structurale des matériaux dans des conditions prédéfinies et sous atmosphère contrôlée.

Les thermogrammes de DSC présentent des pics exothermiques situés au-dessus de la ligne de base associé à des réactions de précipitation ou recristallisation qui dégage chaleur, et des pics endothermiques situés au-dessous de la ligne de base associés à des réactions de dissolution qui absorbe de la chaleur.

L'aire formée par le pic et la ligne de base du thermogramme soit:

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

Les essais calorimétriques ont été réalisés sur les échantillons traités par un analyseur SETARAM, désigné DSC92, équipé d'un programme de traitement, d'une cellule de mesure et d'un traceur.

Chaque essai de DSC est réalisé à partir de la température ambiante jusqu'à la température de 550°C avec une vitesse de chauffage 15°C/min puis un refroidissement jusqu'à l'ambiante.



**Figure IV.3** SETARAM DSC 92

#### IV.2.5 Microdureté

La dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la pénétration: un pénétrateur est appliqué sur la surface du matériau à tester avec une force pendant un temps donné.

Plus l'empreinte laissée est petite, plus le matériau est dur. Bien que la dureté ne soit pas une propriété simple à définir, les essais de dureté sont très utilisés en raison de leur simplicité.

Plusieurs types d'essais sont couramment utilisés, leur principe est le même ils ne diffèrent que par la forme de pénétrateur utilisé: essai Brinell, essai Rockwell, essai Shore et l'essai Vickers.

### Essais de microdureté

La mesure de la dureté des tôles minces et revêtement superficiels nécessite des essais sous très faible charge, dont la profondeur d'empreinte ne dépasse pas 1/10 de l'épaisseur du matériau testé.

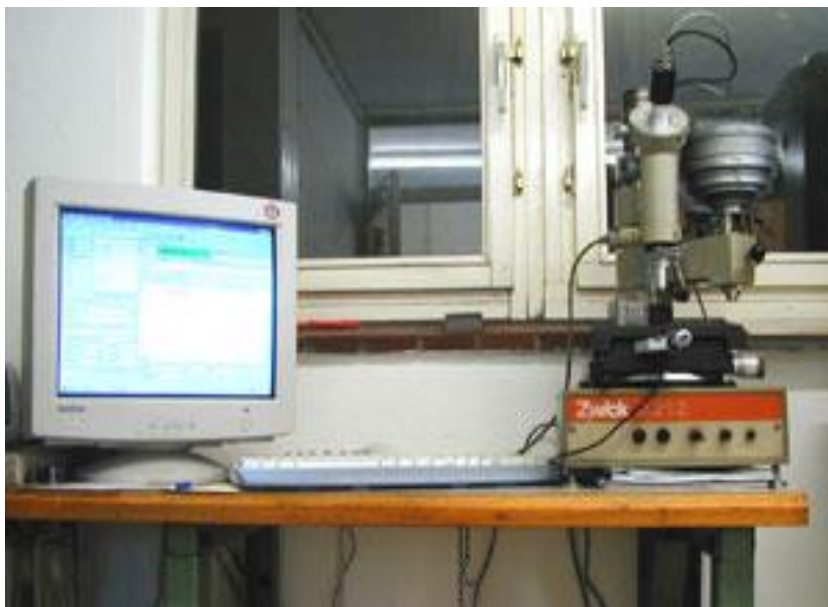
#### -MicroduretéVickers

Le microduromètre utilisé comporte une colonne de microscope optique en réflexion, qui permet de viser la zone souhaitée sur un échantillon poli, le pénétrateur Vickers est en suite placé dans l'axe optique pour effectuer l'essai, puis le microscope permet de mesurer.

Elle permet la mesure de la dureté des matériaux sans les endommager. La dureté d'un métal est définie comme la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui.

Pour des conditions expérimentales données la dureté du métal est d'autant plus grande que la pénétration du corps est plus faible.

L'appareil utilisé dans notre travail est un microduromètre semi-automatique du type ZWICK, figure IV.4 à pénétrationVickers sous une charge de mesure de 200g lié a un micro-ordinateur qui permet la mesure automatique de la microdureté grâce à un logiciel approprié. Il suffit de mesurer la longueur de la diagonale de la base carrée de l'empreinte pour accéder à la valeur de la dureté Vickers.



**Figure IV.4** Microduromètre de type ZWICK.

### IV.2.6 Diffraction des rayons X (DRX)

Elle permet d'avoir des informations relatives à la structure cristalline et d'étudier les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin, Figure IV.5. Et de suivre l'évolution des phases en différents états de traitement de vieillissement appliqués aux échantillons étudiés, et par conséquent à l'appréciation de l'état mécanique de ces échantillons.

En faisant interagir sous un angle  $\theta$ , avec un cristal qui peut être composé d'une famille des plans atomiques parallèles situés à la même distance réticulaire, un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ . Le rayonnement diffracté doit vérifier la condition de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots \text{(IV.2)}$$

Elle comporte trois paramètres  $d_{hkl}$ ,  $\theta$ , et  $\lambda$ .

Dans notre travail on utilisé un diffractomètre à poudre automatisé: Bruker D8 Advance monté en géométrie à haute résolution, l'intervalle angulaire permet de mesurer s'étend de  $10^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  en  $2\theta$ . Le balayage de cet intervalle ne se fait pas à pas, la longueur du pas étant  $0,02^\circ\text{C}$  toujours sur l'échelle  $2\theta$ .



**Figure IV.5** Diffractomètre utilisé de type Bruker D8 Advance.

# Chapitre V

## Résultats et discussions

V.1 Etude Métallographique .....	54
V.1.1 Etat brut.....	54
V.1.2 Etat d'homogénéisation .....	54
V.1.3 Etat de vieillissement.....	54
V.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
V.2.1 Microstructure et microanalyse X par microscopie électronique à balayage.....	60
V.3 Observation microstructurale par microscopie électronique à transmission (MET).....	66
V.4 Etude calorimétrique(DSC).....	69
V.5 Cinétique de transformation.....	76
V.6 Etude de durcissement par la microdureté.....	83
V.7 Etude par diffraction des rayons X. ....	85

Ce chapitre vise à mettre en évidence l'étude de l'évolution de la microstructure de chaque alliage à l'état brut et après le traitement d'homogenisation suivi de différents traitements de vieillissement. Différentes techniques expérimentales telles que la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la calorimétrie différentielle, la microscopie électronique à transmission ainsi que la microdureté sont utilisées.

## V.1 Etude métallographique

L'observation métallographique des trois alliages étudiés à partir de l'état brut et suite aux traitements d'homogénéisation et de vieillissement artificiel, naturel et double vieillissements a permis de suivre l'évolution de la microstructure optique en fonction de la composition chimiques des alliages.

### V.1.1 Etat brut

La microstructure optique des trois alliages AlMgSi étudiés à l'état de réception est présentée dans la figure V.1. On observe une répartition arbitraire des particules à l'intérieur des grains dans les trois alliages. La non homogénéité de la taille des particules est due aux différentes transformations de phases et leur croissance durant l'élaboration des alliages. Ces particules intermétalliques sont des précipités du type  $\alpha$ -AlFeSi,  $\alpha$ -Al(FeMn)Si et AlSiFeMgCu. La taille de grains des alliages étudiés est non uniforme.

### V.1.2 Etat d'homogénéisation

La figure V.2 illustre la microstructure typique obtenue par la microscopie optique des trois alliages étudiés homogénéisés à 530°C pendant 15 min suivi d'une trempe à l'eau froide. La vitesse de montée de la température est de 15°C/min. Suite à ce traitement thermique on constate une distribution plus ou moins uniforme des particules, principalement situées aux joints de grains. On observe aussi une apparition d'une forte densité des particules plus fines et répartie d'une façon homogène à l'intérieur des grains dans le cas des trois alliages. On remarque une diminution de la taille de quelques grandes particules observées principalement à l'état brut au niveau des joints de grains. En effet, le traitement d'homogenisation libère une partie des éléments d'addition responsable de la formation des précipités observés à l'intérieur de grains.

### V.1.3 Etat de vieillissement

La figure V.3 présente la microstructure optique des trois alliages étudiés homogénéisés à la température 530°C pendant 15 min, trempés à l'eau froide puis vieillis à 175°C pendant 1 heure

Suivi d'un vieillissement naturel 30 jours à la température ambiante.

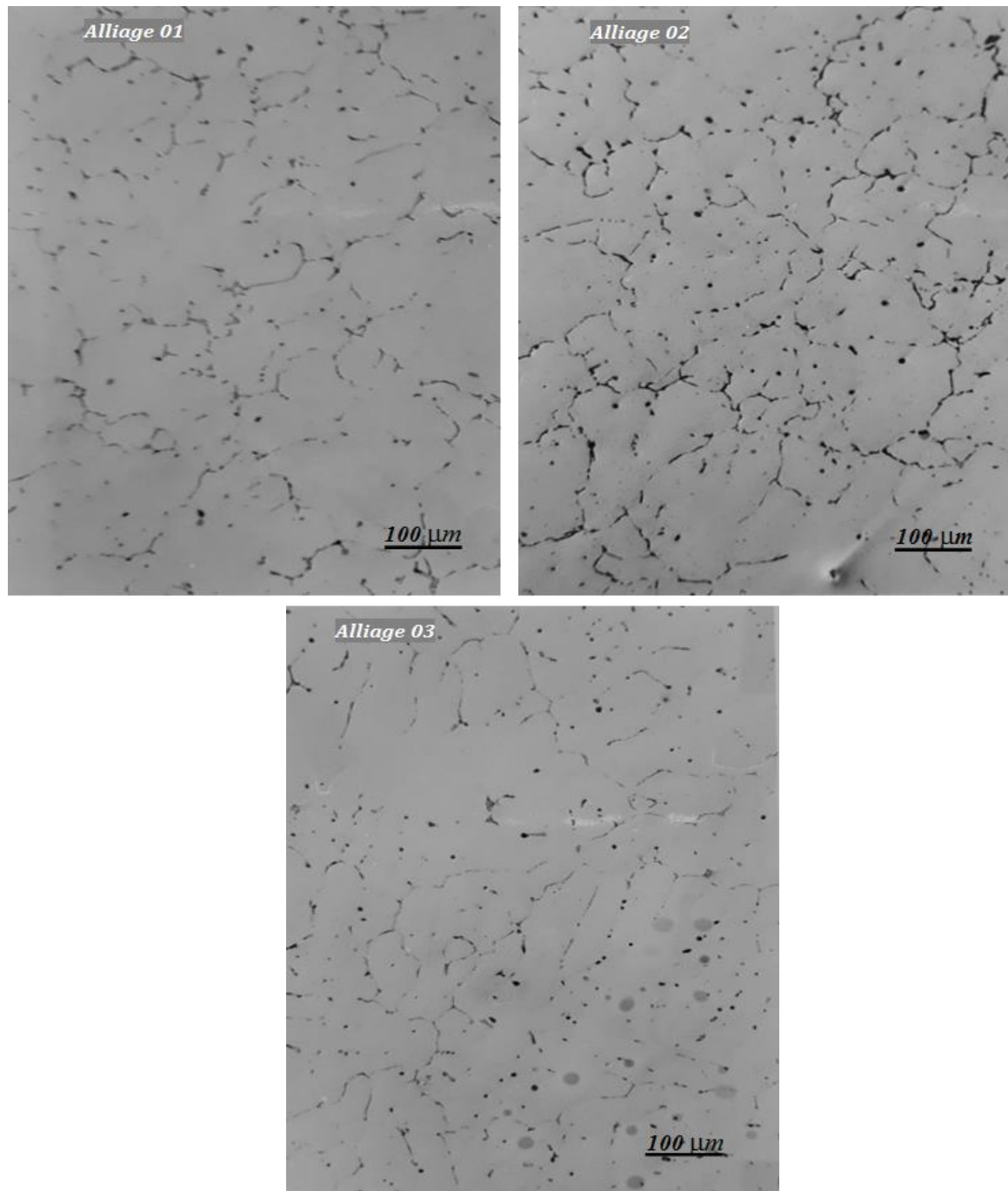
La microscopie optique ne révèle aucun changement de la microstructure lié au traitement de vieillissement, comparée à celle obtenue suite au traitement d'homogénéisation.

Dans ce cas nous avons utilisé la méthode des lignes interceptées pour déterminer la taille des grains. Cette méthode nous a permis de suivre la variation de la taille des grains des trois alliages. Le tableau (T.1) représente les tailles moyennes des grains des trois alliages obtenues.

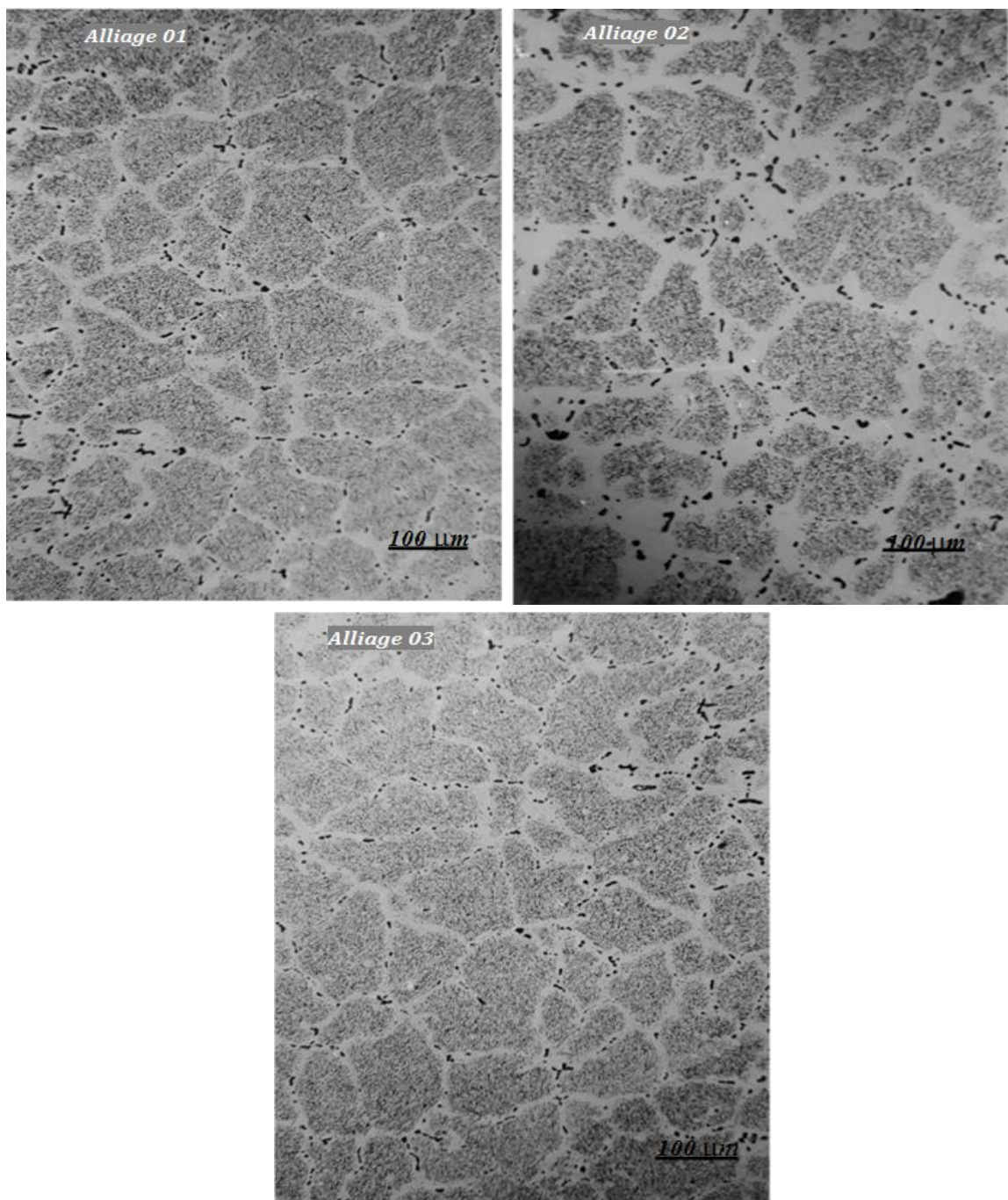
L'affinement des grains, observé dans le cas des alliages 02 et 03 est dû est la présence du (Cu +Excès de Si) et la présence de l'excès de Si. On constate aussi une légère de la taille de grains pourrait être liée au traitement de vieillissement.

Alliage	Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )
<i>Alliage01</i>	<i>90</i>
<i>Alliage02</i>	<i>65</i>
<i>Alliage03</i>	<i>60</i>

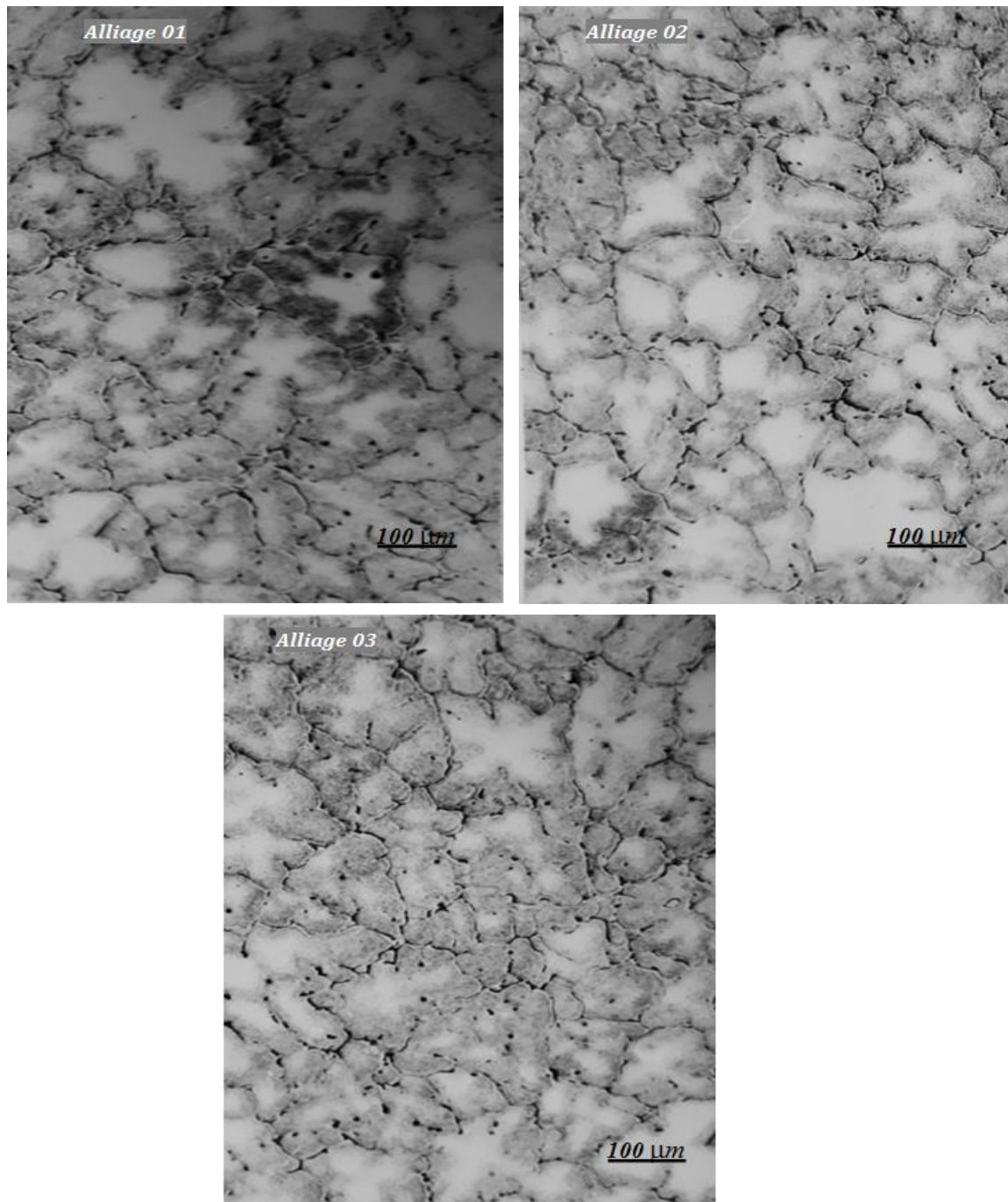
**Tableau V.1** Taille moyenne des grains des trois alliages étudiés vieillis à 175°C  
Pendant 1h.



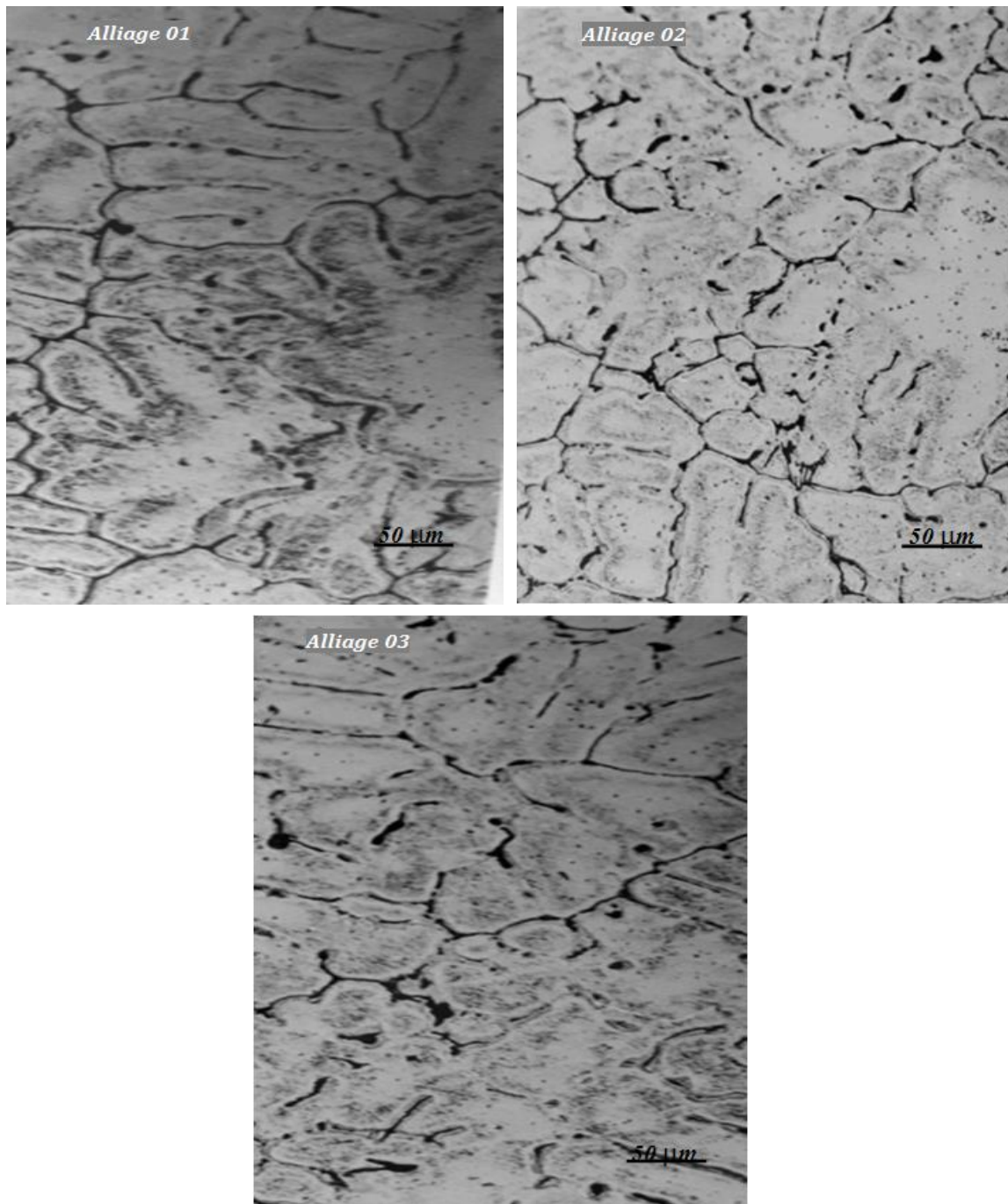
**Figure V.1** Microstructures typiques obtenues par le microscope optique des trois alliages étudiés à l'état de réception (état brut)



**Figure V.2** Microstructures optiques des trois alliages étudiés homogénéisés à 530°C Pendant 15 min.



**Figure V.3** Microstructures optiques typiques des trois alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C, trempés à l'eau puis vieillis à 175°C pendant 1 heure puis vieillis naturellement 30 J.



**Figure V.4** Micrographies optiques des trois alliages homogénéisés 15 min à 530°C, vieillis à 175°C pendant 1 heure, vieillis naturellement pendant 30 jours et suivi d'un vieillissement à 70°C pendant 24 heures.

Pour la figure V.3 on constate que la densité des fines particules situées à l'intérieur des grains est plus accentuée à proximité des joints de grains dans le cas des trois alliages. La faible densité des petites particules à l'intérieur des grains, plus accentuée dans le cas de l'alliage 2, est due à l'excès de silicium et à la présence du cuivre qui accélère la précipitation des phases durcissantes dans les alliages AlMgSi. Les trois alliages étudiés possèdent des grains de différentes tailles. Quelques grandes particules, principalement observées aux joint de grains dans les trois alliages, sont distribués d'une façon hétérogène. Ces phases intermétalliques sont principalement du type  $\alpha$ -AlFeSi et AlFeSiCu (phase Q).

La figure V.4 montre la microstructure optique typique des trois alliages étudiés homogénéisés 15 min à 530°C, trempés à l'eau froide, vieillis à 175°C pendant 1h puis vieillis naturellement pendant 30 jours et suivis d'un vieillissement à 70°C pendant 24h. Le double vieillissement ne révèle aucune différence du point de vue microstructure optique entre les différents échantillons étudiés. Suite au traitement de vieillissement pendant une longue durée, on remarque une légère diminution de la densité des précipités intra-granulaire avec une taille des particules presque invariante.

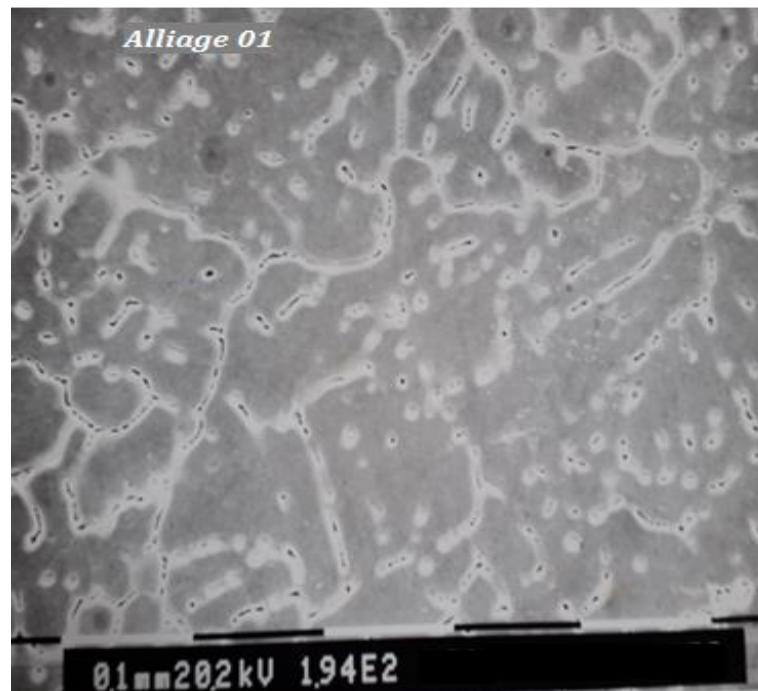
### V.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour une étude qualitative et quantitative des particules ainsi microstructure des échantillons La polis et attaqués par la solution Keller nous avons utiliser le microscope électronique à balayage équipé d'un système EDAX de type philps (PSEM 500).

#### V.2.1 Microstructure et microanalyse X par microscopie électronique à balayage

La microstructure et la microanalyse X des trois alliages étudiés sont obtenues par l'utilisation d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système EDAX. Les figures V.5 à V.7 illustrent les microstructures typiques, obtenues par la microscopie électronique à balayage des trois alliages ayant subi un traitement d'homogeneisation à 530°C pendant 15 min, trempés à l'eau froide puis vieillis artificiellement 10 h à la température 175°C. Ces figures montrent la présence des principaux types de précipités ayant différentes morphologies et tailles. Quelques uns apparaissent clairs et très fins et d'autres sombres et relativement gros. L'analyse qualitative des précipités montre qu'ils sont constitués essentiellement d'Al, Mg, Si, Fe et Cu avec des proportions différentes. La grande affinité de Fe et Mn pour Al, Mg et Si, favorisent l'apparition des phases  $\alpha$ -AlFeMgSi,  $\alpha$ -AlFeMnSi et  $\alpha$ -AlFeMnCuSi, répandues après

des traitements thermiques appropriés [98,99]. La présence de ces phases intermétalliques constituent des sites de germination préférentielle pour d'autres phases.



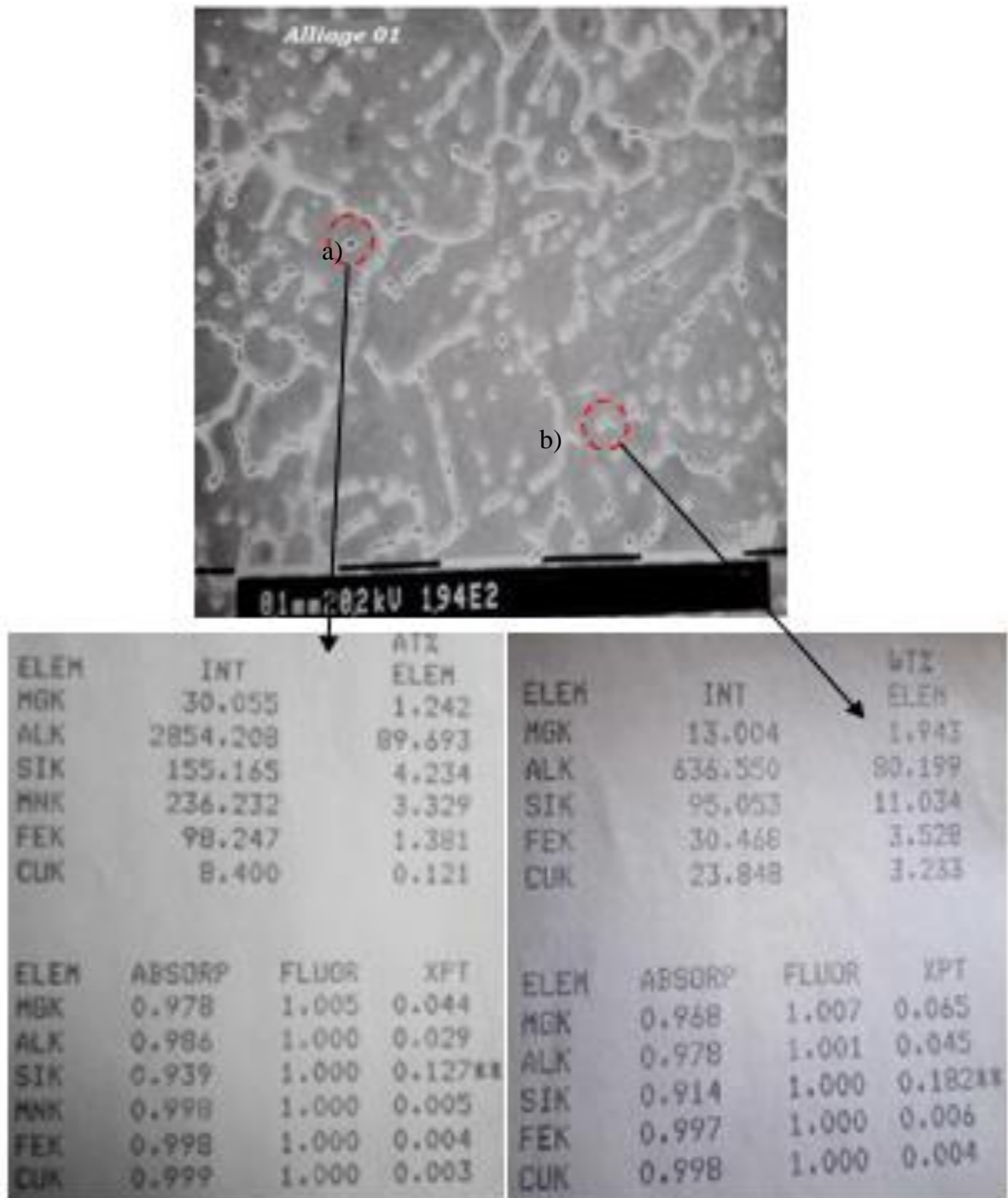
**Figure V.5** Mirostructure obtenue par le MEB de l'alliage 01 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieilli à 175°C pendant 10 heures.



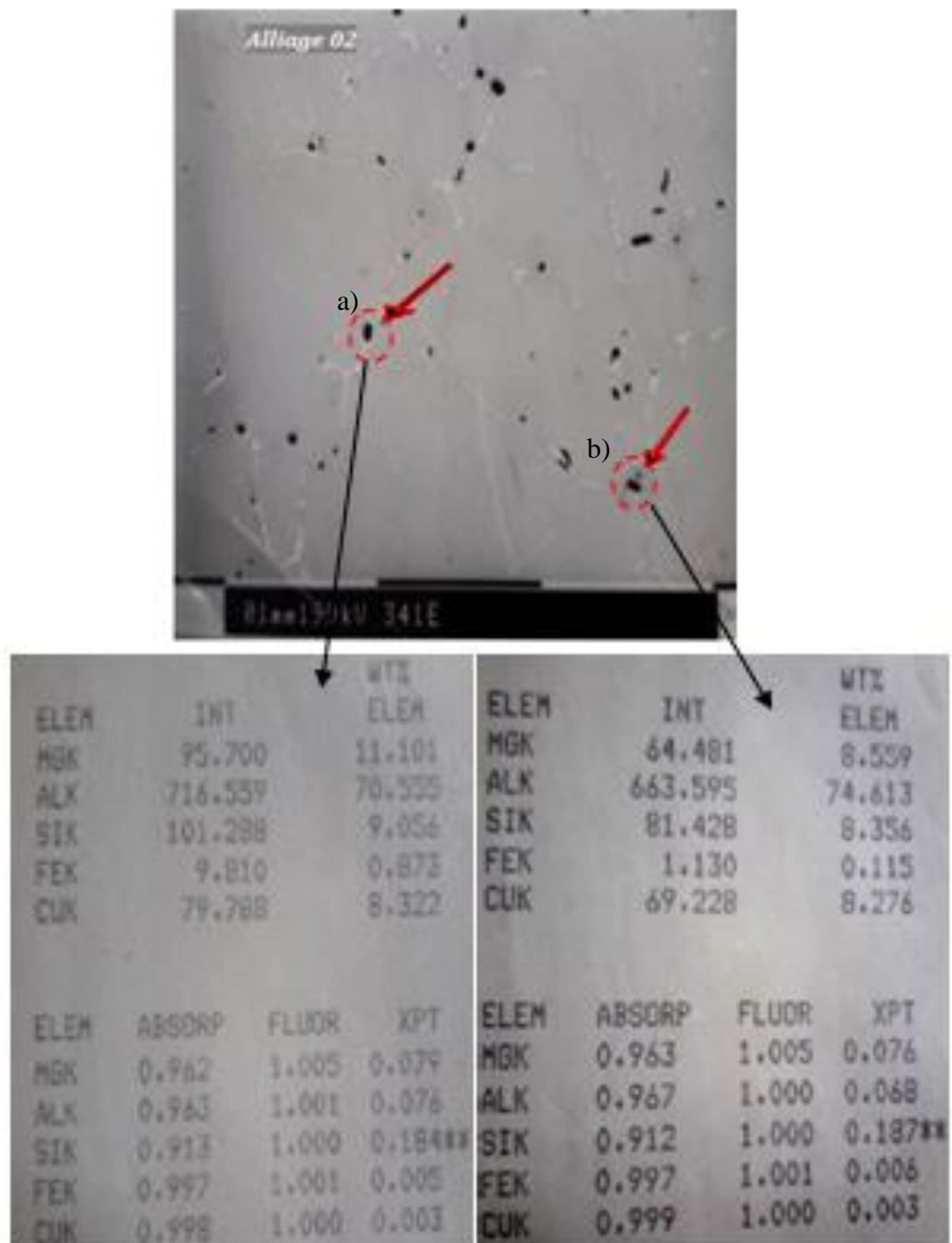
**Figure V.6** Mirostructure obtenue par le MEB de l'alliage 02 homogénéisé à 530°C Pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieilli à 175°C pendant 10 heures.



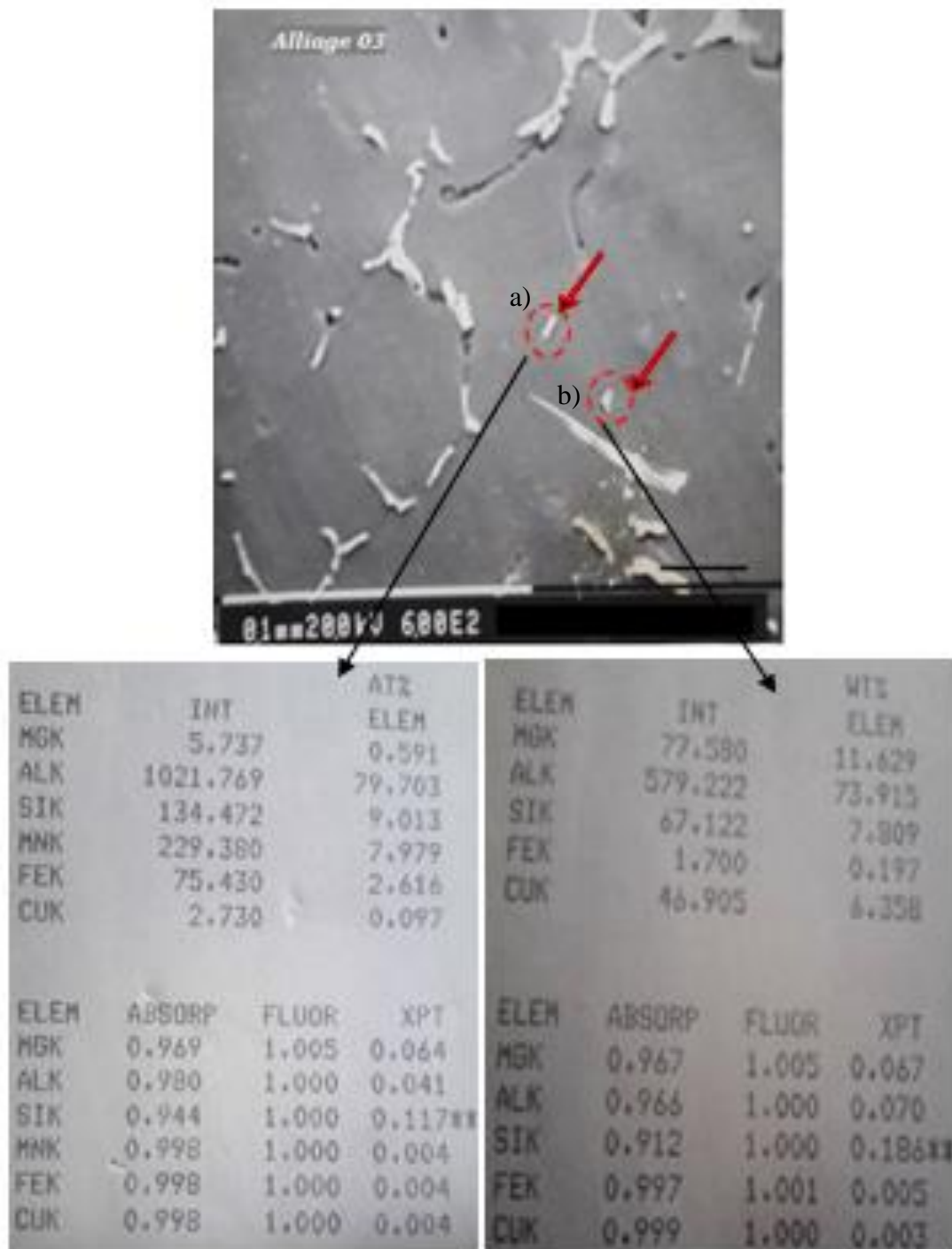
**Figure V.7** Mirostructure obtenue par le MEB de l'alliage 03 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieilli à 175°C pendant 10 heures.



**Figure V.8** Analyse chimique par l'EDAX des particules a,b précipité dans l'alliage 01 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieilli à 175°C pendant 10h.



**Figure V.9** Analyse chimique par l'EDAX des particules a,b précipité dans l'alliage 02 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieilli à 175°C pendant 10h.



**Figure V.10** Analyse chimique par l'EDAX des particules a,b précipité dans l'alliage 03 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et trempé à l'eau froide puis vieilli à 175°C pendant 10h.

Les figures V.8 à V.10 illustrent l'analyse quantitative et qualitative de quelques particules les plus répandues correspondant aux trois alliages étudiés. Ils montrent que les éléments Al, Mg, Si, Fe, Mn et Cu sont les principaux constituants des particules observées. L'amélioration des propriétés mécaniques, liée au contrôle de la taille des grains, sont dûs principalement à l'addition de éléments d'addition Cu et l'excès de Si. Une présence abondante des phases intermétalliques du type  $\alpha(\text{AlFeSi})$  sont néfastes du point de vue propriétés mécaniques des alliages AlMgSi [100].

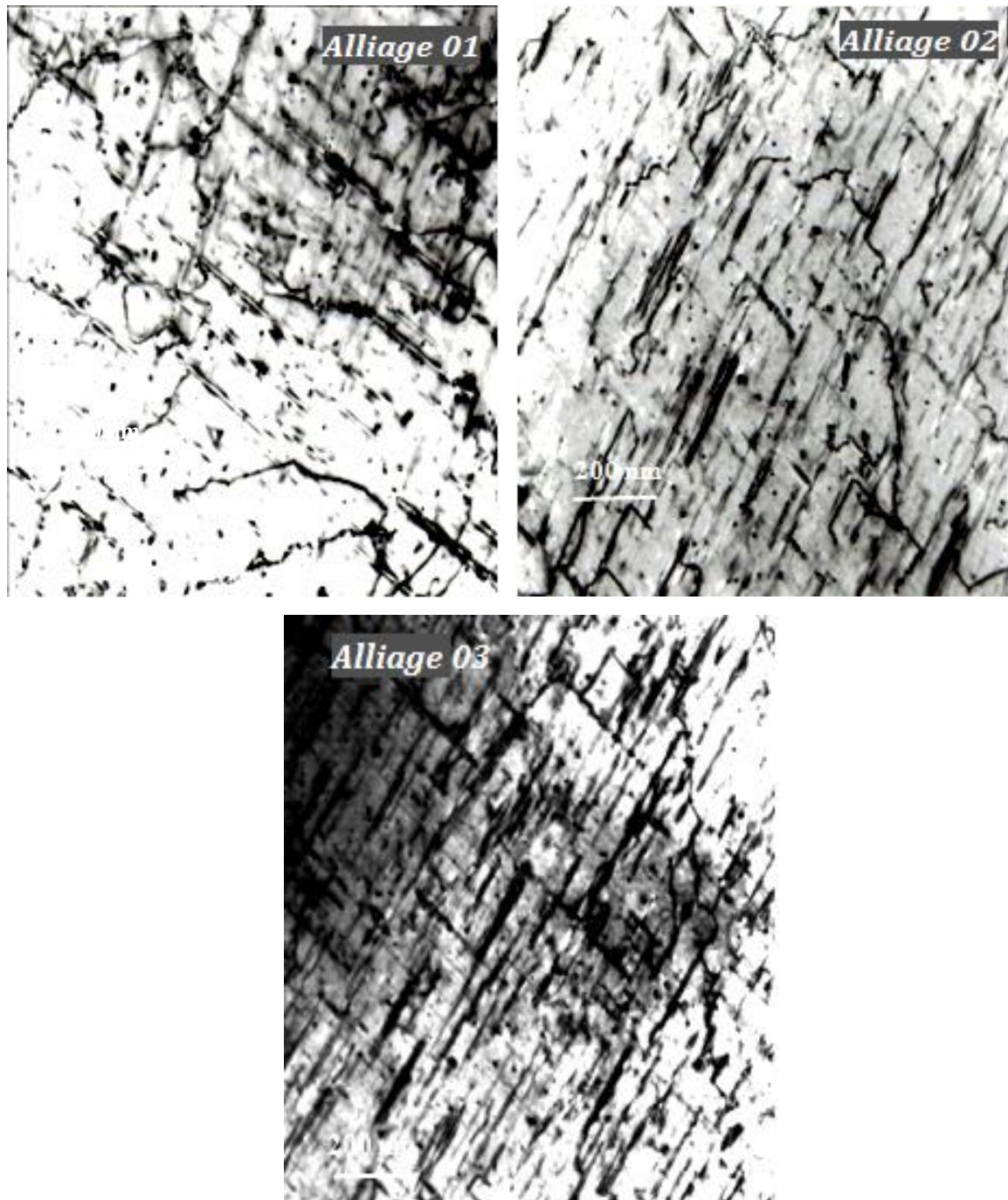
### V.3 Observation microstructurale par microscopie électronique à transmission (MET)

La morphologie, l'orientation, la distribution, la taille et la densité des précipités sont les principaux paramètres ayant une influence sur le processus du durcissement structural des d'aluminium AlMgSi [101,102].

La figure V.11 montre la microstructure typique obtenue par la microscopie électronique à transmission des trois alliages homogénéisés pendant 15 min à 530 °C et vieillis à 175 °C pendant 10 h. Le faisceau d'électrons incident est suivant la direction le [100] de la matrice. Après vieillissement à 175 °C pendant 10 h, les trois alliages présentent des précipités en forme d'aiguilles, alignés dans la direction de la matrice  $\langle 100 \rangle$ . L'alliage 02 présente la densité la plus élevée de précipités en forme d'aiguilles. Ceci est dû à la présence du cuivre et de l'excès de Si.

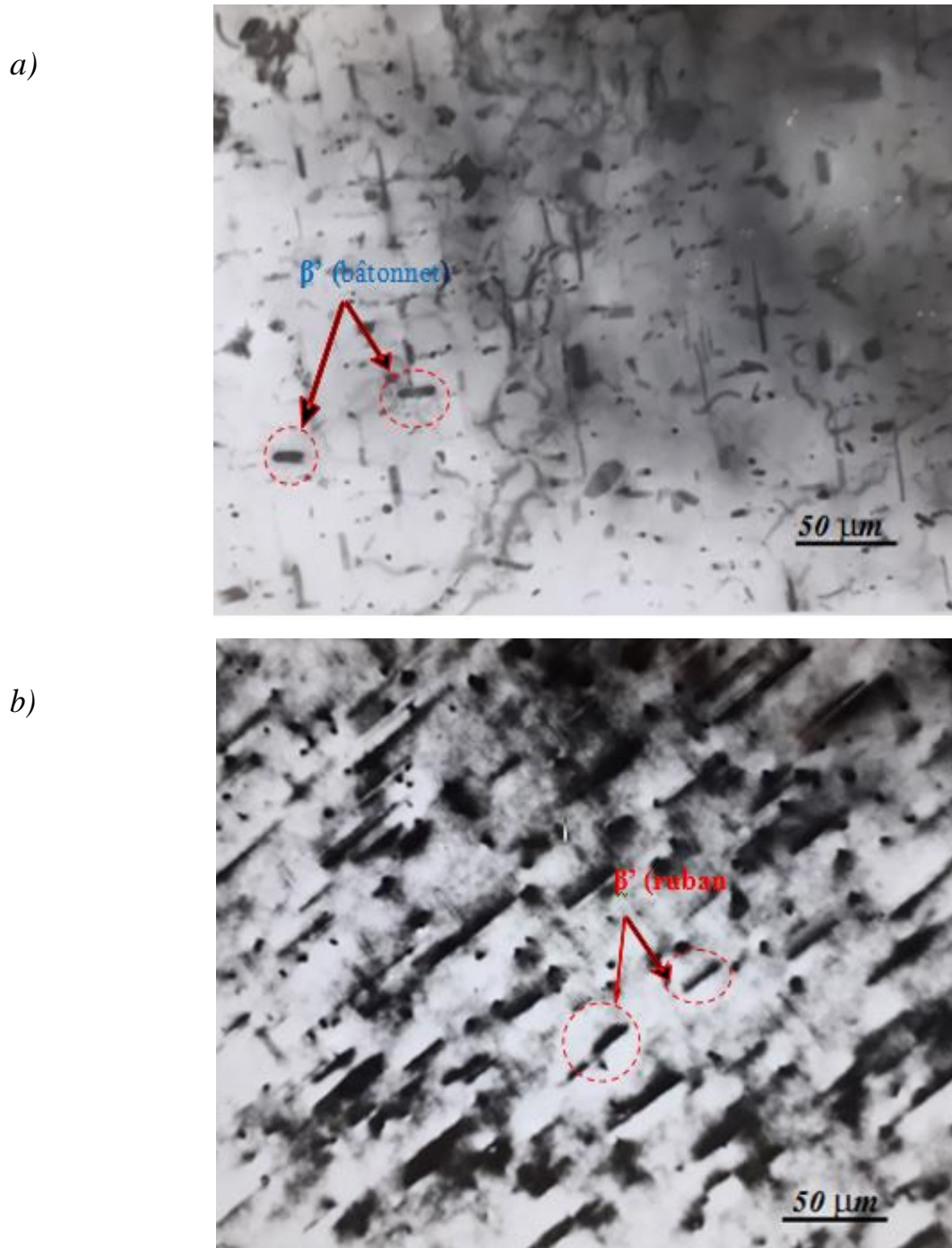
En effet ces deux derniers augmentent la fraction en volume des précipités en forme d'aiguilles et affine leur distribution. Ainsi, les alliages 01 et 03 montrent une densité de précipités de la phase  $\beta''$  plus faible par rapport à l'alliage 02.

Ceci confirme les résultats obtenus par Gupta et al [103]. Le prolongement de la durée du temps de maintien du traitement de vieillissement favorise la formation d'une grandes quantités des phases  $\beta''$ . En revanche, on remarque aussi que l'effet combiné de l'excès de silicium et du cuivre dans l'alliage 02 a une grande influence sur l'augmentation de la densité des précipités [101,102,104].



**Figure V.11** Microstructure typique, obtenue par la microscopie électronique à transmission, des trois alliages étudiés vieillis à 175°C pendant 10h puis trempés à l'eau froide.

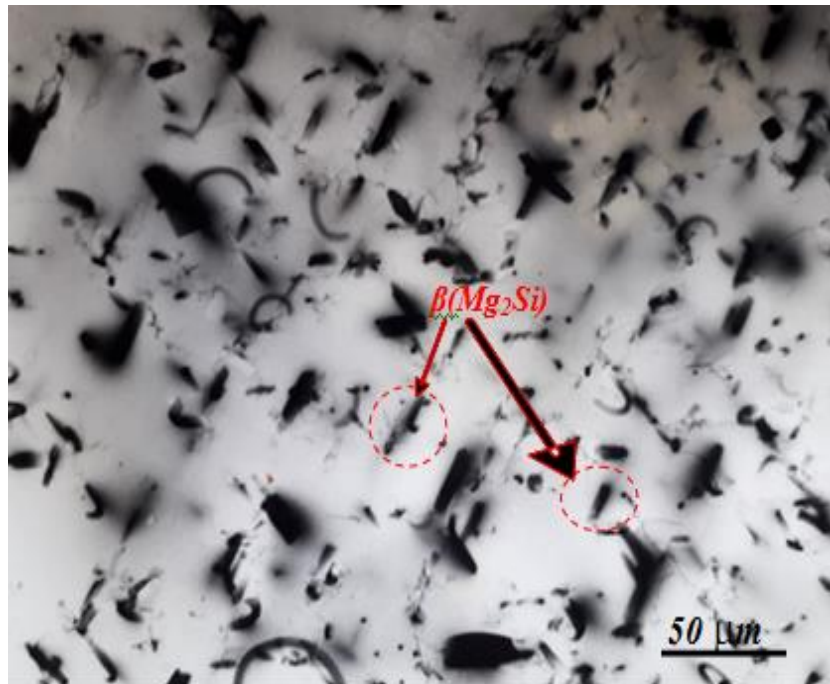
La figure V.12 montre une micrographie typique de l'alliage 01 montrant l'apparition de la phase  $\beta'$  sous forme des bâtonnets allongés selon les directions  $[100]_{\text{matrice Al}}$ , obtenue par un prolongement de la durée de maturation de 10 heures à 30 heures. Le même traitement thermique montre dans le cas de l'alliage 02 le début de l'apparition de la phase  $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ , figure V.13. Ceci est dû à la présence du cuivre et l'excès de Si dans l'alliage 2.



**Figure V.12** Micrographie typique de la phase  $\beta'$  de l'alliage 01 sous-direction  $[100]_{\text{matrice Al}}$ .

a)- sous forme de bâtonnet.

b)-sous forme de ruban.



**Figure V.13** Micrographie typique de la phase  $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$  de l'alliage 02.

#### V.4 Etude calorimétrique (DSC)

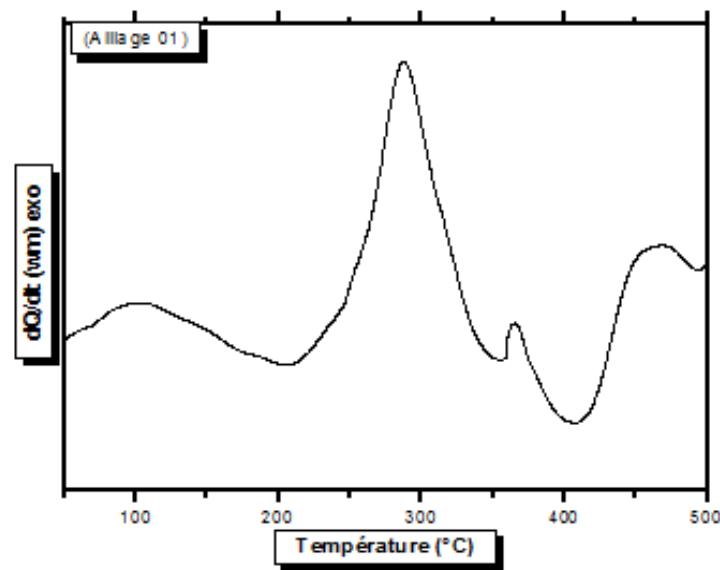
Le Calorimètre Différentielle à Balayage (DSC) est un bon instrument qui permet de suivre et détecter les séquences de la précipitation et la dissolution des différentes transformations de phases d'un alliage durant la montée de la température jusqu'à une température donnée inférieure à la température de fusion de l'alliage avec une vitesse de montée fixée. Dans thermogramme DSC, les pics exothermiques et endothermiques représentent la précipitation et la dissolution des phases, respectivement.

La figure V.14 représente la courbe DSC obtenue pour l'alliage 01 homogénéisé à 530°C pendant 15 min suivi d'une trempe à l'eau froide. Huit principaux processus peuvent être identifiés à partir du thermogramme DSC. Quatre pics exothermiques situés comme suis I, II, III et IV ont été centrés à partir du thermogrammes DSC aux températures à environ de 100 °C pour le pic I, 288 °C pour le pic II, 365 °C, pour le pic III et 468 °C pour le pic IV, respectivement. Quatre autre pics endothermiques situés comme suit V, VI, VII et VIII et sont apparus aux températures à environ de 210 °C, 355 °C, 407 °C, et 493°C, respectivement.

La réaction exothermique du pic (I) est lié à la nucléation des zones de Guinier-Preston (G.P).

Le résultat obtenu est en bon accord avec celui obtenu par Chacrabarti [16]. Le pic exothermique (II) est due à la précipitation de la phase  $\beta''$ . Les pics exothermiques (III) et (IV) correspondent à la précipitation de  $\beta'$  et  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si, respectivement.

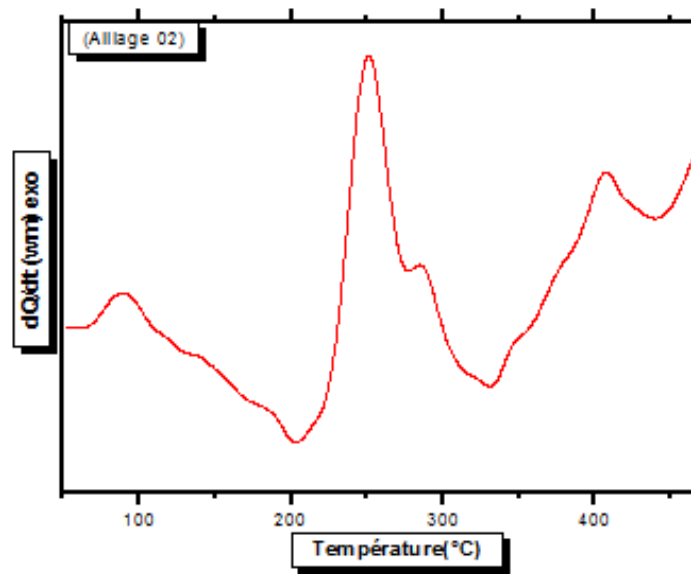
Par conséquent, les larges pics endothermiques IV, V et VII sont liées à la dissolution des zones GP, de  $\beta''$  et de  $\beta'$ , respectivement. Le dernier pic endothermique VIII correspond à la dissolution de la phase  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si, les résultats obtenus sont en bon accord avec celui obtenu par [42-49, 105-111].



**Figure V.14** Courbe de DSC obtenue pour l'alliage 01 homogénéisé à 530°C pendant 15min suivi d'une trempe à l'eau froide. Vitesse de chauffage: 15 °C/ min.

La figure V.15 montre la courbe de DSC obtenue pour l'alliage 02 homogénéisé à 530°C pendant 15 min et suivi d'une trempe à l'eau froide puis vieilli à 175°C, avec une vitesse de chauffage de 15°C/min. Nous avons observé les mêmes réactions obtenues dans le cas de l'alliage 01, mais avec une intensité plus forte des pics.

Dans cet alliage, les pics exothermiques dus à la formation des zones G.P, à la formation (précipitation) des phases  $\beta''$ ,  $\beta'$  et  $\beta$  sont situés aux températures 89°C, 251°C, 284°C et 407°C, respectivement. Ainsi les pics endothermiques dus à la dissolution des zones G.P, des phases  $\beta''$ ,  $\beta'$  et à la dissolution de la phase  $\beta$  sont situés aux températures 203°C, 277°C et 333°C, 439°C respectivement. Ces résultats confirment les travaux de Miao et al [90,91].



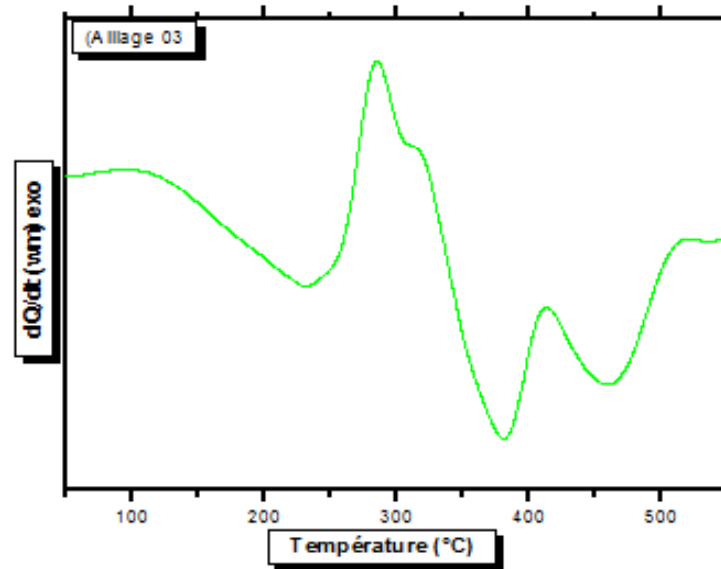
**Figure V.15** Courbe de DSC obtenue pour l'alliage 02 homogénéisé à 530°C pendant suivi d'une trempe à l'eau froide. Vitesse de chauffage: 15 °C/ min.

La figure V.16 montre la courbe DSC obtenue pour l'alliage 03 ,subi d'un traitement d'homogénéisation à 530°C pendant 15 min, trempé à l'eau froide puis vieilli à 175°C, avec une vitesse de chauffage de 15 °C/min. On observe les mêmes pics exothermiques obtenus dans les cas des alliages 01 et 02 étudiés précédemment, mais dans ce cas les pics sont situés aux températures : 99°C, 285°C, 315°C et 413°C, respectivement.

Le premier pic exothermique est dû à la formation des zones G.P et le deuxième pic est dû à la précipitation des phases  $\beta''$  et  $\beta'$ , Le troisième pic exothermique est dû à la précipitation de  $\beta$ .

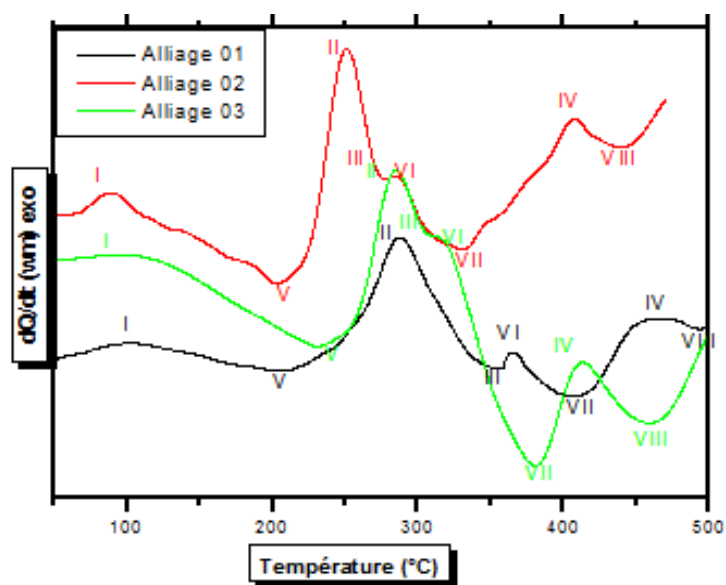
Ainsi, on observe aussi les mêmes pics endothermiques situées aux températures 230°C, 307°C, 380 et 459°C. Ces pics endothermiques sont dus à la dissolution des zones G.P, des phases  $\beta''$ ,  $\beta'$  et à la dissolution de la phase  $\beta$ .

Ces résultats sont en bon accord avec littérature notamment les travaux de [47, 51, 105-111].



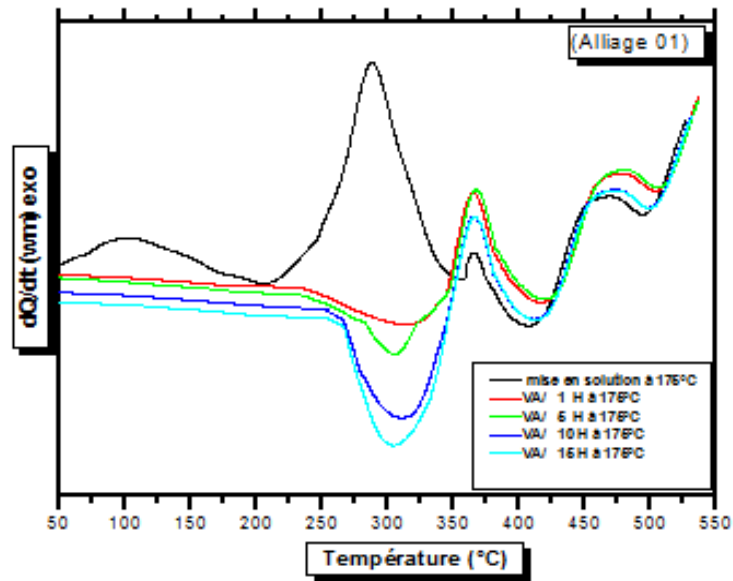
**Figure V.16** Courbe de DSC obtenue pour l'alliage 03 homogénéisé à 530°C pendant 15min suivi d'une trempe à l'eau froide. Vitesse de chauffage: 15 °C/min.

La figure V.17 montre le décalage observé des pics de l'alliage 02 à des basses températures, par rapport à celles des alliages 01 et 03, ceci est due à l'excès de silicium contenue dans l'alliage (02). En effet, le silicium accélère la précipitation.

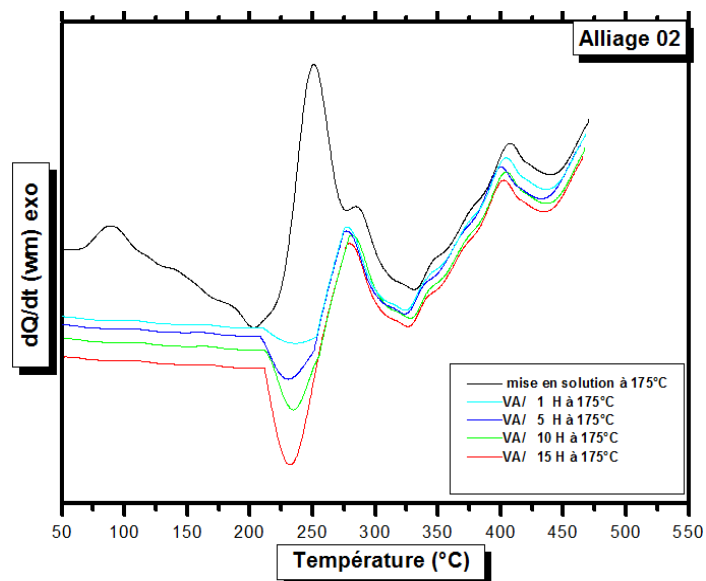


**Figure V.17** Superposition des trois courbes DSC, pour les trois alliages étudiés.

Les figures V.18 à V.20 montrent les courbes DSC des alliages étudiés vieillis à 175 °C, suivi d'un traitement thermique à différents temps. On constate dans les trois alliages l'absence des deux pics correspondant à la formation et la dissolution des zones G.P. et on observe aussi la dissolution de la phase  $\beta''$  augmente à chaque fois que le temps de maintien de traitement thermique augmente. Ceci est en relation avec la vitesse de chauffage et le temps de maintien du traitement thermique.

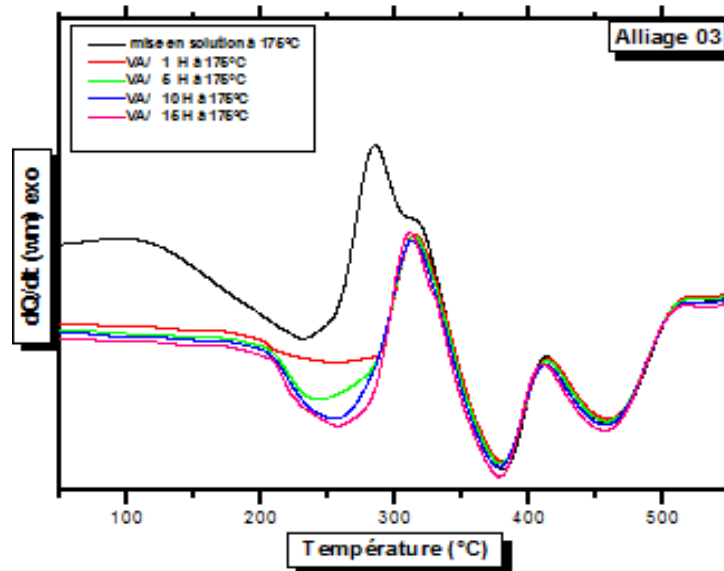


**Figure V.18** Courbes de DSC de l'alliage 01 homogénisée à 530°C pendant 15 min, suivi d'un vieillissement artificiel à 175°C, pendant différents temps.



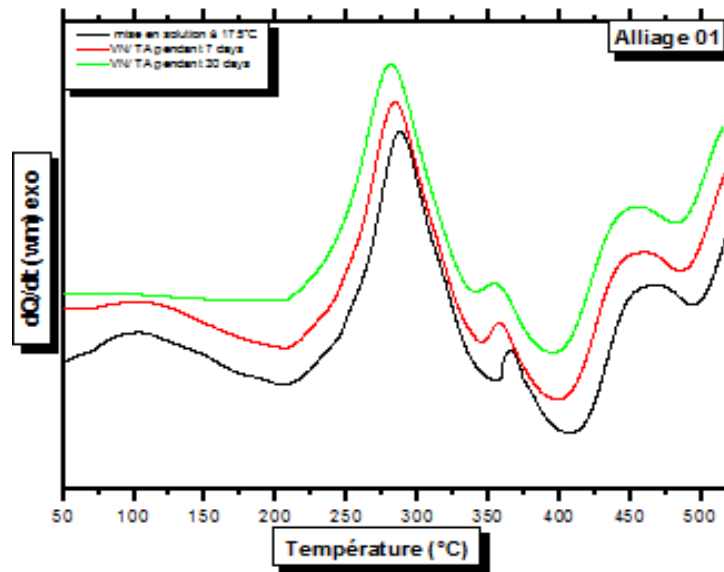
**Figure V.19** Courbes de DSC de l'alliage 02 homogénisée à 530°C pendant 15 min, suivi d'un vieillissement artificiel à 175°C, pendant différents temps.

On observe aussi un décalage des pics vers des basses températures pour les alliages 02 par rapport aux autres alliages. Ceci est dû à l'excès du silicium qui accélèrent la dissolution de la phase  $\beta''$ .

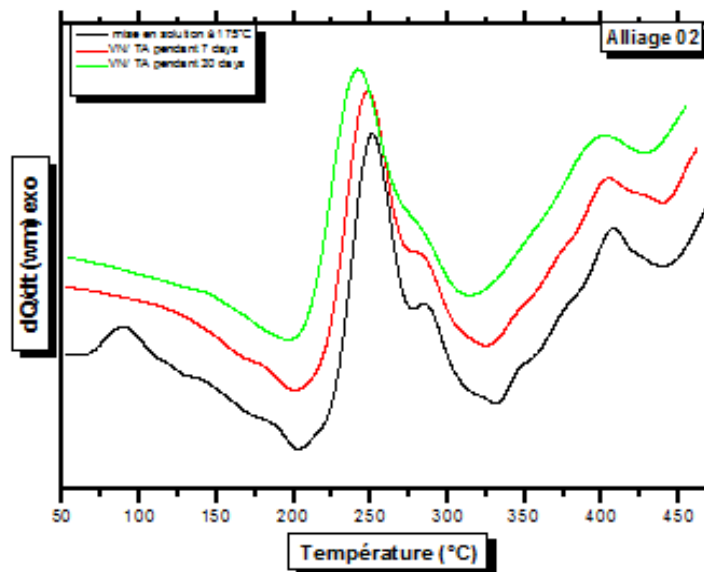


**Figure V.20** Courbes de DSC de l'alliage 03 homogénéisé à 530°C pendant 15 min, suivi d'un vieillissement artificiel à 175°C, pendant différents temps .

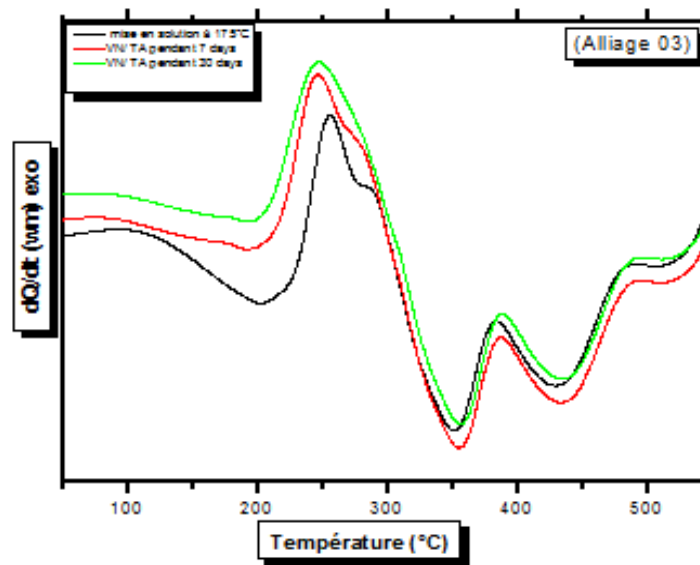
Les figures V.21 à V.23 illustrent les courbes DSC des alliages étudiés, chauffées de la température ambiante jusqu'à la température à 175 ° C, puis trempé à l'eau froide et maturés à la température ambiante sept et trente jours. On observe la diminution du pic I, à environ 100° C, 89° C et 99°C pour les alliages 01, 02 et 03 respectivement, est cela illustré la continuité la dissolution des Zones G.P formés durant le traitement de vieillissement artificiel. En outre, une augmentation graduelle des pics III et IV, est aussi observé, ceci peut être liés à la formation et à la croissance de la phase  $\beta''$  et  $\beta'$ , surtout dans l'alliage 02 contient le Si, on résulte que le vieillissement artificiel et naturel provoque le processus de la précipitation.



**Figure V.21** Courbes DSC de l'alliage 01 vieilli à 175°C, trempé à l'eau froide, puis stoké à la température ambiante 7 et 30 jours. Vitesse de chauffage: 15 °C/ min.



**Figure V.22** Courbes DSC de l'alliage 02 vieilli à 175°C, trempé à l'eau froide, puis stoké à la température ambiante pendant 7 et 30 jours. Vitesse de chauffage: 15 °C/ min.



**Figure V. 23** Courbes DSC de l'alliage 03 vieilli à 175°C, trempé à l'eau froide, puis stoké à la température ambiante 7 et 30 jours. Vitesse de chauffage: 15 ° C/ min.

### V.5 Cinitique de transformation

Le mécanisme de la Cinétique de transformation est lié aux changements de la quantité d'énergie d'activation qui doit être apportée à un système pour initier un réaction précipitation et dissolution des précipités en fonction de l'ordre de réaction et de la température correspondante. Généralement la Cinétique de transformation est basée sur l'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). Au cours du parcours effectué par DSC Les mesures enregistrés indiquent les différentes températures concordant la précipitation et la dissolution des phases construisent en fonction de chaque vitesse.

Parmi les différentes méthodes qu'ont été appliquées pour avoir les énergies d'activation nécessaire pour la précipitation et la dissolution [91], on a choisi la méthode de calcul de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), cela dépend de déterminer à l'aide de trois mesures différents correspondant aux trois vitesses de chauffages: 15,C /min,20°C /min et 25°C/min pour les trois alliages étudiés, les températures adéquats à des pics exothermiques et les pics endothermiques des alliages 02 et 03 ,qui contiennent le cuivre et l'excès de silicium et de l'alliage 01, qui ne contient pas le cuivre et l'excès de silicium.ces données doivent être vérifier la relation suivante:

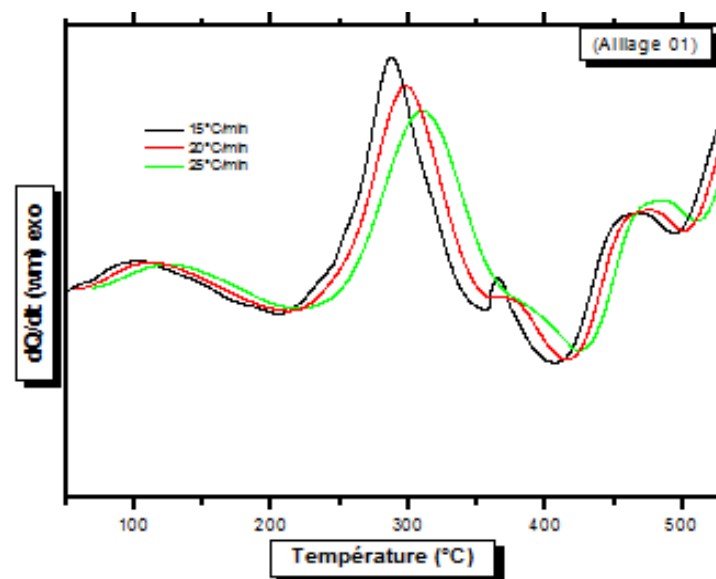
$$\ln(T_p^2/V) = \frac{E_a}{RTP} + C$$

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

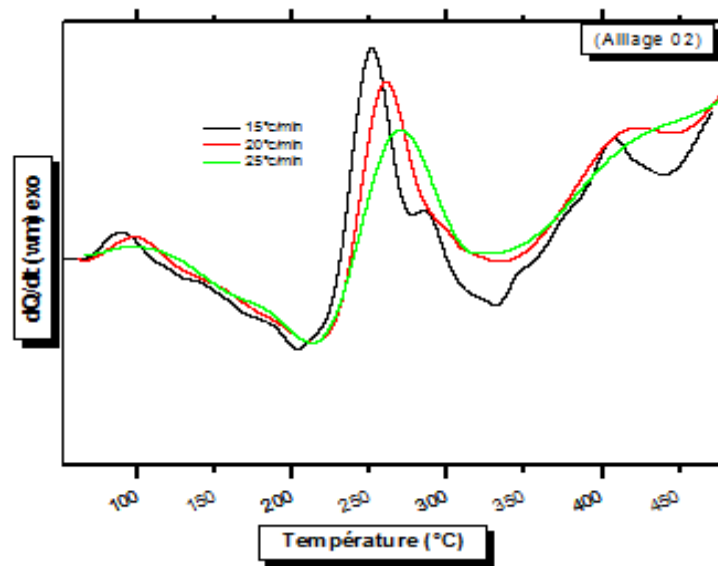
La représentation de  $\ln(T_P^2/V)$  en fonction  $(1/T_P)$ , en échelle semi-logarithmique, nécessite la connaissance de température de pic en question ( $T_P$ ) correspondante à chaque vitesse de chauffage, pour laquelle la transformation (précipitation ou dissolution) est maximale, dont le coefficient  $E_a/R$  représente la pente de la droite ainsi obtenue, suivant cette pente on peut dessiner la valeur de  $E_a$  (figures V 27, V 28 et V 29).

Les figures V.24. à V.26 rassemblent les courbes de DSC obtenues avec trois vitesses de chauffage différentes des trois alliages étudiés. Les alliages ont subi d'un traitement d'homogénéisation à 530°C pendant 15 min, trempé à l'eau froide puis vieilli à 175°C. On observe dans les trois thermogrammes de DSC un décalage des pics exothermiques et endothermiques vers les hautes températures avec la grossissement de la vitesse de chauffage.

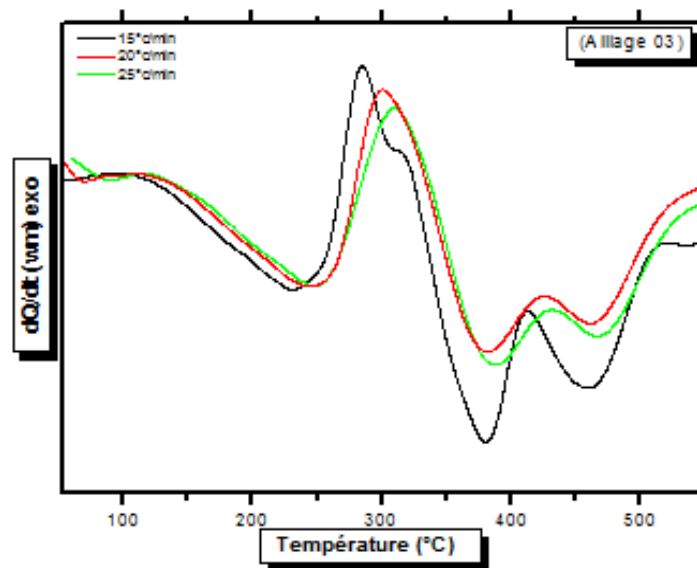
Nous concluons que a chaque fois la vitesse est lente a chaque fois q'on a suffisamment de temps pour la formation et la dissolution de la majorité des précipités, on constate aussi que le bruit de fond diminue avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.



**Figure V.24** Courbes DSC de l'alliage 01 traité à 175°C durant 03 vitesses de chauffage.

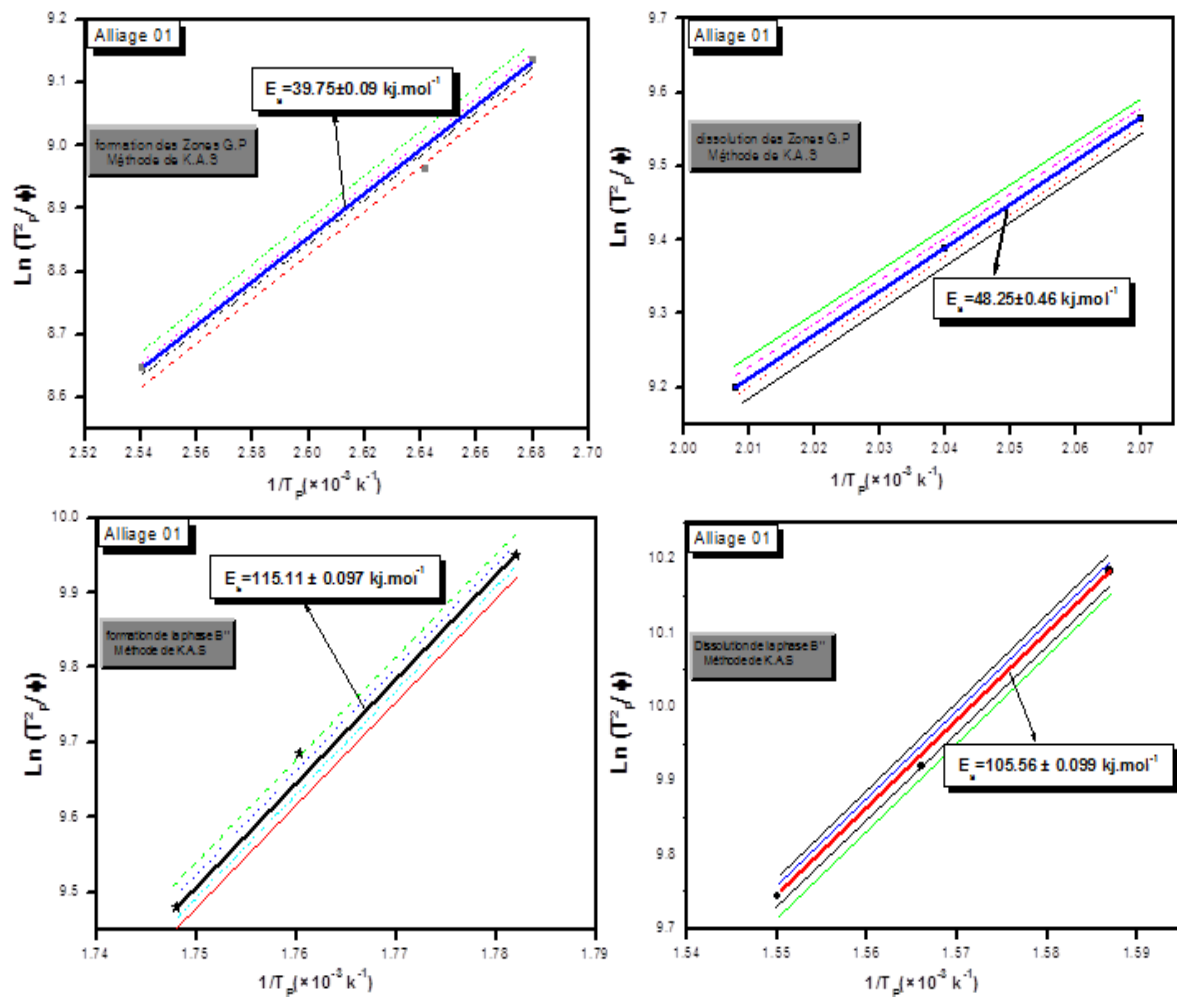


**Figure V.25** Courbes DSC de l'alliage 02 traités à 175°C durant 03 vitesses de chauffage.

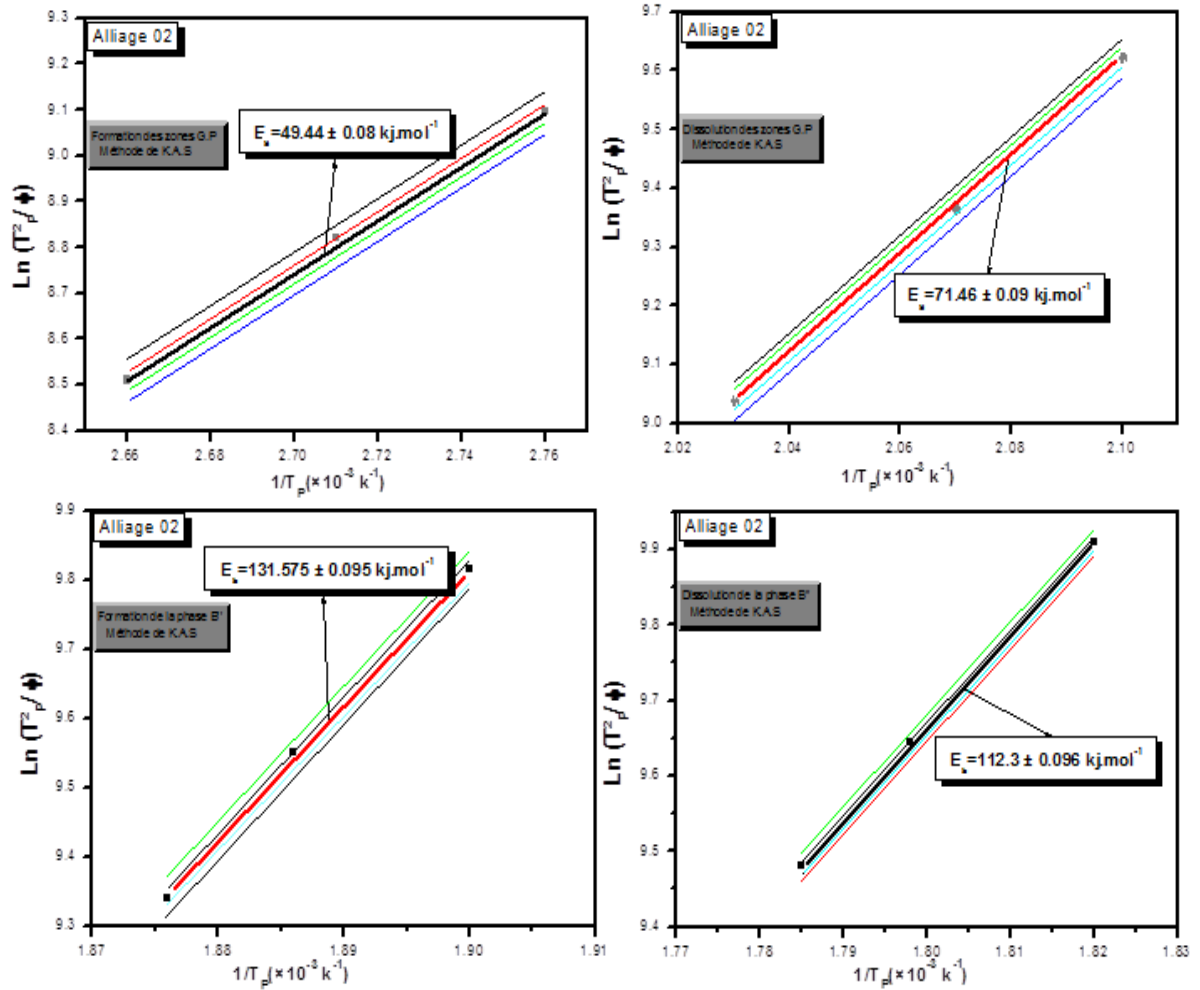


**Figure V.26** Courbes DSC de l'alliage 03 traités à 175°C durant 03 vitesses de chauffage.

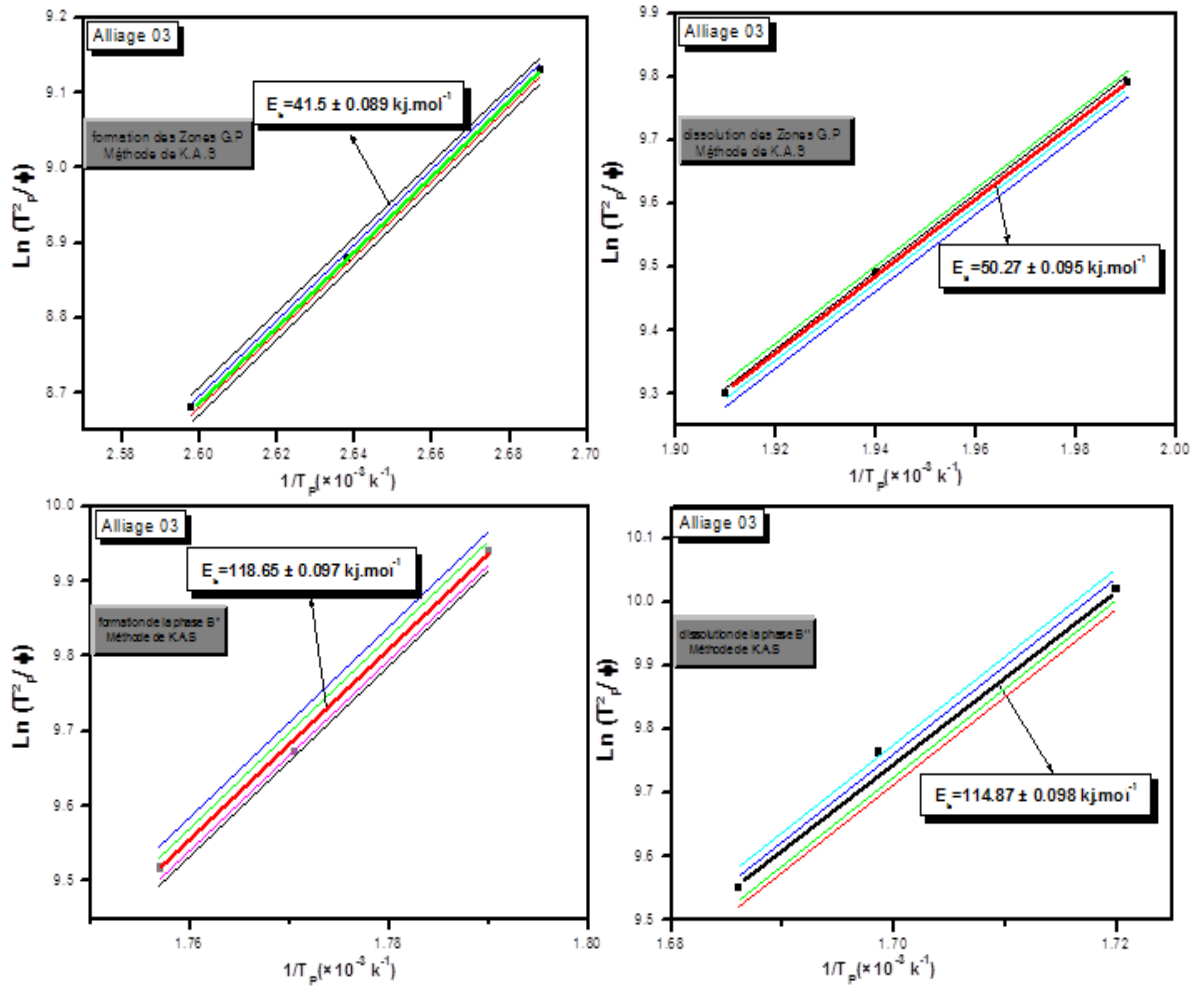
Les figures V.27. V.28. V.29 montrent l'énergie d'activation nécessaire à la formation des zones GP et la phase  $\beta''$  des trois alliages étudiés suivant la méthode de KAS.



**Figure V.27** Droites tracés par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose des deux pics exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution des zones GP et la phase  $\beta''$  de l'alliage 01.



**Figure V.28** Droites tracés par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose des eux pics exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution des zones GP et la phase  $\beta''$  de l'alliage 02.



**Figure V.29** Droites tracés par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose des deux pics exothermique et endothermique, dus à la formation et dissolution des zones GP et la phase  $\beta''$  de l'alliage 03.

L'énergie d'activation  $E_0$  des différentes réactions de transformation calculées par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose sont rassemblées dans le tableau V.2.

Processus	Alliages	Energies d'activation $E_0$ (KJ/mol)
Formation des Zones G.P	01	$39.75 \pm 0.09$
	02	$49.44 \pm 0.08$
	03	$41.5 \pm 0.089$
Dissolution des zones G.P	01	$48.25 \pm 0.46$
	02	$71.46 \pm 0.09$
	03	$50.27 \pm 0.095$
Formation de la phase $\beta''$	01	$115.11 \pm 0.097$
	02	$131.57 \pm 0.095$
	03	$118.65 \pm 0.097$
Dissolution de la phase $\beta''$	01	$105.56 \pm 0.099$
	02	$112.3 \pm 0.096$
	03	$114.87 \pm 0.098$

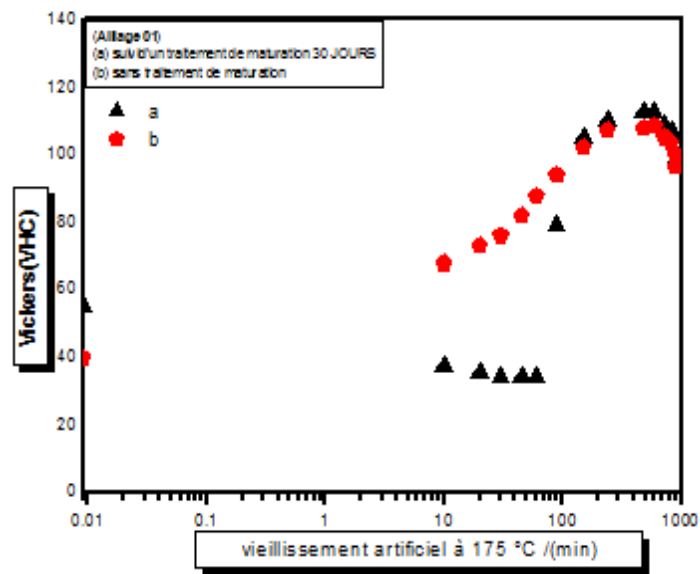
**Tableau V.2** Energie d'activation des différents processus de transformation des alliages 01,02 et 03 calculée par la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose.

## V.6 Etude de durcissement par la microdureté

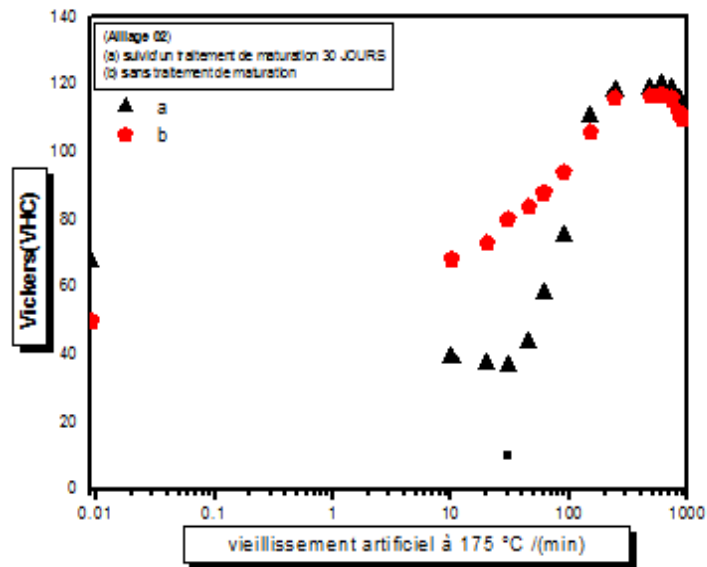
Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié la microdureté Vickers (Hv) par l'utilisation d'un microduromètre de type ZWICK piloté par un micro ordinateur. Les essais sont réalisés sous une charge très faible (200g). Les alliages sont homogénéisés à 530°C pendant 15 min puis vieillis artificiellement à la température 175°C. Le premier échantillon est subi d'un traitement de maturation de 30 jours et on garde le deuxième sans subir à un traitement de maturation.

Les figures V.30, V.31 et V.32 montrent la microdureté obtenue en fonction du temps de vieillissement artificiel pour les échantillons avec et sans vieillissement naturel. Dans le cas des échantillons vieillis naturellement, on remarque une augmentation initiale de la microdureté, puis commence à diminuer avec le temps de vieillissement à environ de 60 min. Cela est dû à la dissolution des zones G.P qui ont été formés au cours du vieillissement naturel. Après cela, la microdureté augmente légèrement jusqu'à la valeur maximale, est ceci liée à la formation de phase  $\beta''$ . Dans le cas de deuxième échantillon, on remarque au début de traitement que la microdureté est plus élevée que la microdureté des échantillons subis à un vieillissement naturel en raison de la formation des zones G.P produites pendant le chauffage jusqu'à 175°C.

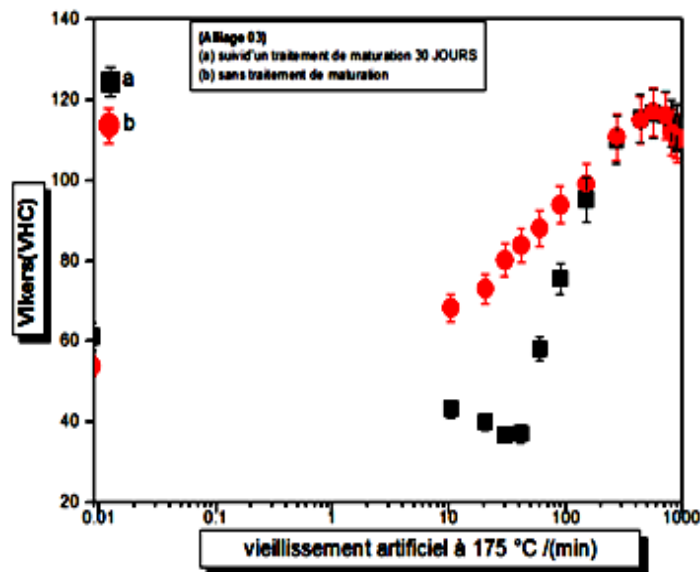
La même forme des courbes sont observées pour les alliages 02 et 03 mais dans ce cas la microdureté est plus élevée comparée avec l'alliage 01 et ceci est liée à l'excès de silicium contenant dans l'alliage 03, combinée à l'addition du cuivre dans l'alliage 02. En effet, l'excès de silicium et la présence de cuivre accélèrent la précipitation et affinent la taille des grains.



**Figure V.30** Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement artificiel pour les échantillons avec et sans vieillissement naturel de l'alliage 01.



**Figure V.31** Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement artificiel pour les échantillons avec et sans vieillissement naturel de l'alliage 02.



**Figure V.32** Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement artificiel pour les échantillons avec et sans vieillissement naturel de l'alliage 03.

### V.7 Etude par diffraction des rayons X.

L'analyse des spectres de diffraction obtenus par un diffractomètre de type BRUKER D8 ADVANCE avec une anticathode en cuivre ( $I = 20 \text{ mA}$  et  $V = 30 \text{ kV}$ ), permet d'avoir la position des pics des raies en fonction de chaque traitement thermique, et ceci accompagne en parallèle à l'apparition des différentes structures des cristaux.

La figure V.33 présente les spectres de diffraction des rayons X des trois alliages étudiés à l'état de réception (brut). Selon les fiches ASTM, les pics de diffraction enregistrés correspondent à la structure de la matrice  $\alpha$  (CFC) de l'aluminium. La réflexion la plus intense est celle due aux plans (111), prescrite par les fiches ASTM. Ceci est lié à l'existence d'une orientation privilégiée (texture). En effet, les alliages étudiés sont des tôles obtenues par laminage. On observe aussi la présence des raies de faibles intensités situées aux petits angles  $2\theta$ . La présence de ces raies montre la précipitation des phases dans les alliages étudiés. Selon l'étude de Minoda et al [112], les raies situées environ  $2\theta = 17^\circ$ ,  $26^\circ$  et  $65^\circ$  peuvent être des raies des phases  $\alpha\text{-AlFeSi}$  et  $\alpha\text{-AlFeMnSi}$  respectivement. Les spectres de diffraction des rayons X, des trois alliages après l'homogénéisation à  $530^\circ\text{C}$  pendant 15 min et la trempe à l'eau froide et à l'état de vieillissement 1h à  $175^\circ\text{C}$  après le traitement d'homogénéisation et la trempe sont présentés par les figures V.34 et V.35, respectivement. Ces spectres ont la même allure que ceux obtenus par les alliages à l'état de réception. On remarque que les spectres de

diffraction des trois alliages sont pratiquement identiques, du point de vue nombre et position des pics (raies). Les pics observés correspondent à la matrice  $\alpha$ -aluminium, et en plus des précipités formés durant le traitement de vieillissement. Ces précipités sont présents particulièrement dans l'alliage 02. Les diffractogrammes des alliages (01 et 03) ne révèlent que des raies correspondantes à celles de la matrice  $\alpha$ -aluminium. Ceci est probablement dû à la faible densité des précipités présentés.

La recristallisation des alliages et l'anisotropie dans les alliages étudiés peuvent être des principaux facteurs qui induisent à la disparition de la texture observée et à la croissance de quelques pics dans les alliages à l'état de réception après le traitement d'homogénéisation et le vieillissement à 175°C pendant 1heure.

L'analyse par diffraction des rayons X montrent aussi que les raies de diffraction dans les cas des trois alliages étudiés, sont déplacés (décalés) vers les plus grands angles  $2\theta$  dans tous les cas de traitements notamment à l'état de vieillissement. La figure V-36 présente clairement le décalage de ses raies de diffraction dans une seule réaction vers les grands angles  $2\theta$  par rapport à l'état de réception. En effet, le traitement de vieillissement 1heure à 175°C montre l'existence d'une densité remarquable des précipités dans les trois alliages.

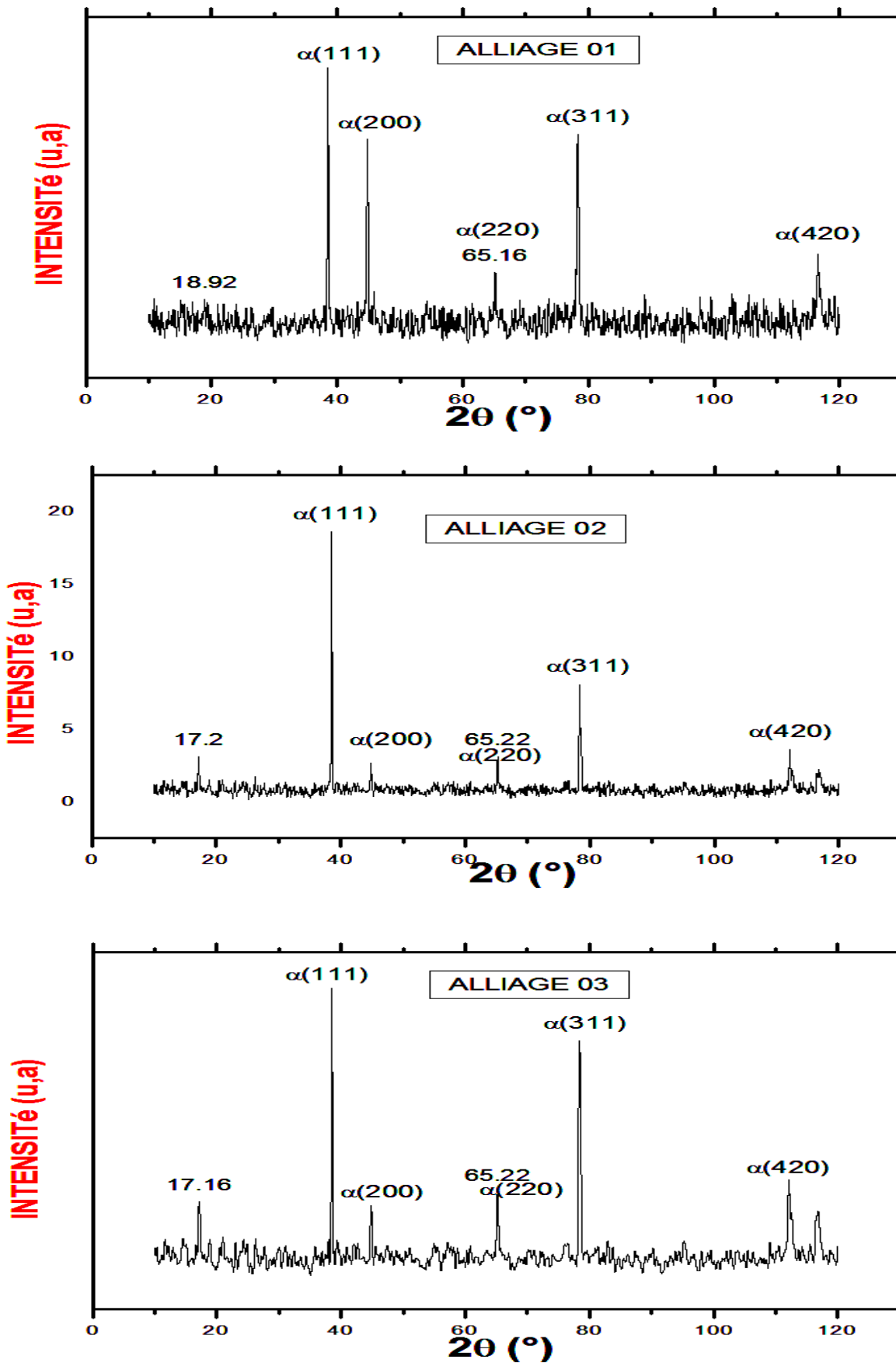


Figure V.33 Spectres de diffractions des rayons X des trois alliages à l'état de réception.

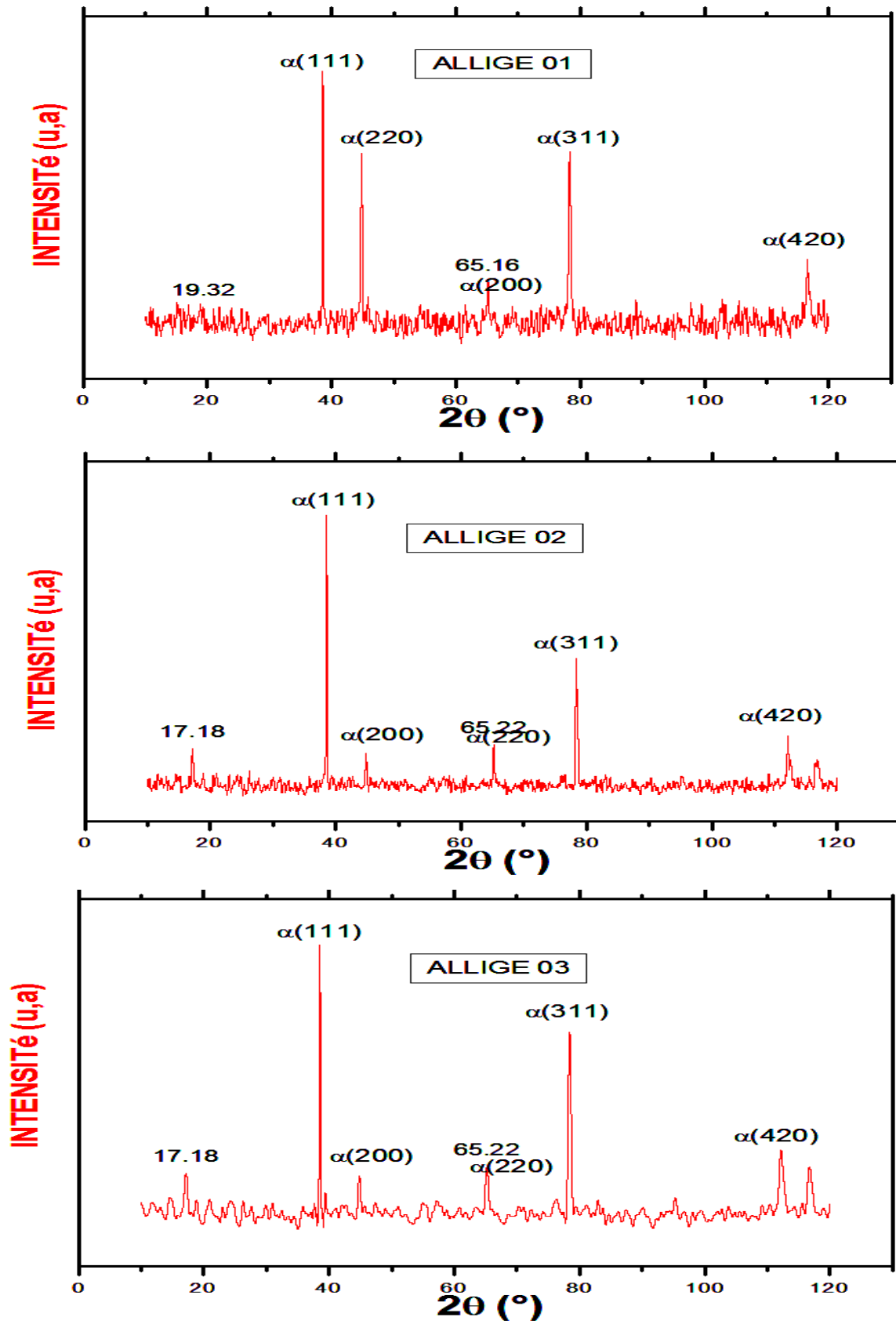


Figure V.34 Spectres de diffractions des rayons X des trois alliages à l'état homogénéisés.

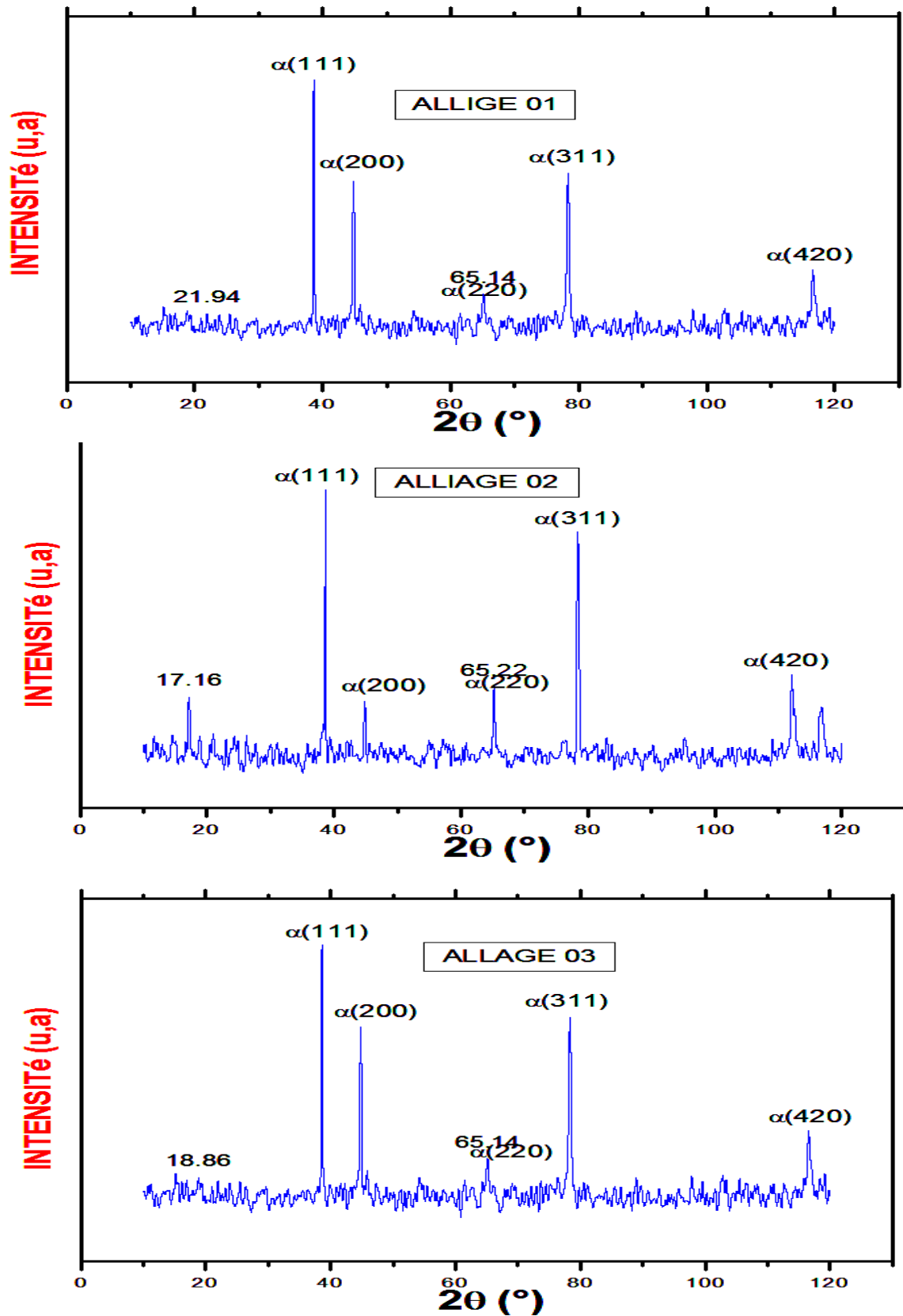
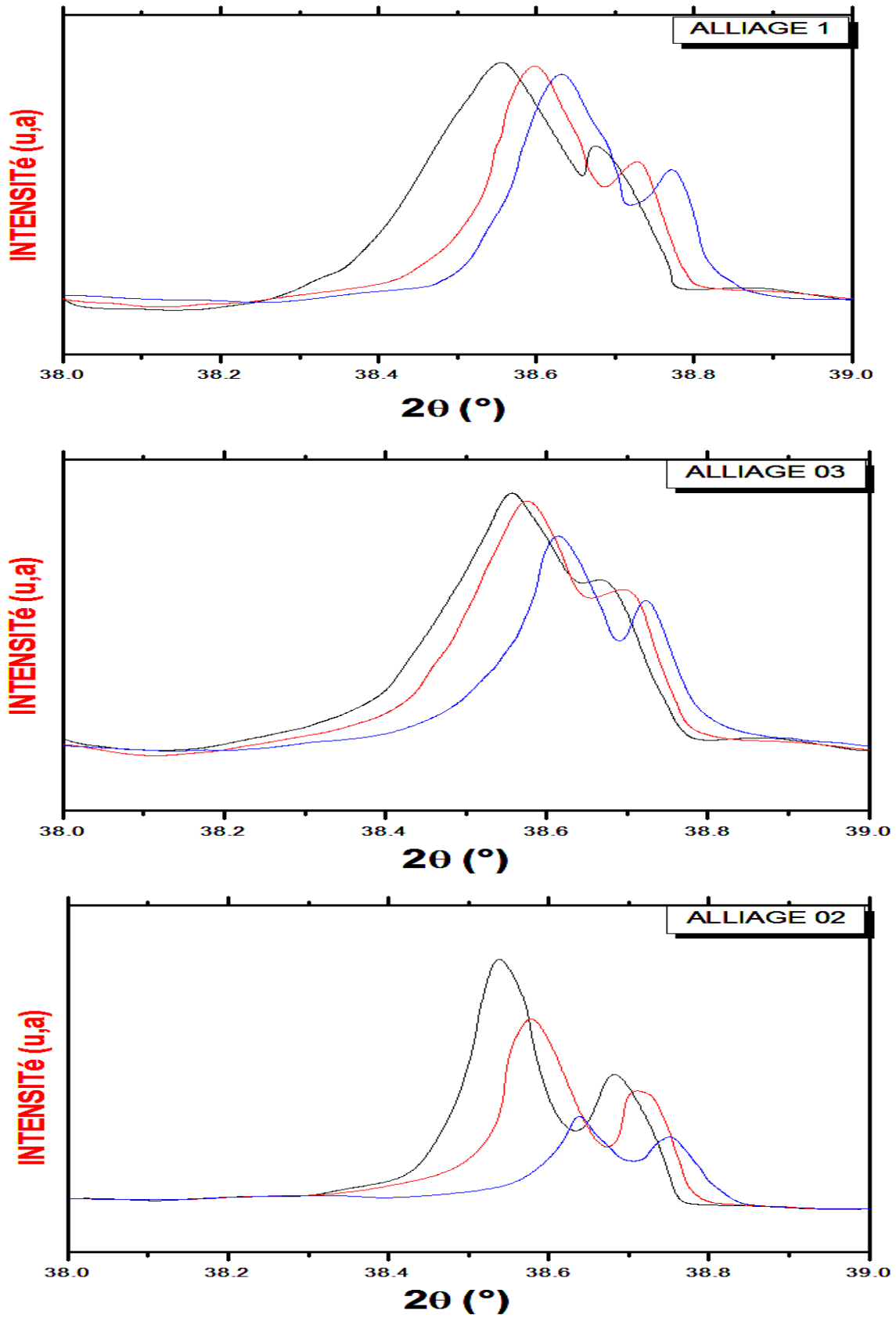


Figure V.35 Spectres de diffractions des rayons X des alliages à l'état homogénéisée et trempés, puis vieillis 1h à 175°C.



**Figure V.36** Spectre de diffraction des rayons X des 03 alliages d'une seule réaction des 03 cas précédents.

# *Conclusion Générale*

---

## Conclusion Générale

Cette thèse a pour but de mieux comprendre l'évolution de la microstructure d'une série d'alliages AlMgSi en fonction des éléments d'addition des traitements thermiques de maturation sur le durcissement structural et la cinétique de la précipitation. Nous sommes intéressés plus particulièrement aux traitements de vieillissement artificiel et naturel. Le traitement de pré-revenu pendant 24 heures à 70°C intercalé entre la trempe et le vieillissement naturel de 30 jours suivi d'un vieillissement artificiel à 175°C.

Différentes techniques expérimentales telles que la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à transmission, l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), diffraction des rayons X et la microdureté sont utilisées à cet effet.

Parmi les principaux résultats obtenus, on peut citer :

- L'addition du cuivre dans les alliages d'aluminium AlMgSi est bénéfique dans l'amélioration des propriétés mécaniques. Ceci est dû à l'accélération de la précipitation et à l'affinement de la taille moyenne des grains.
- La mise en évidence de l'existence des phases précipitées ainsi que leur analyse qualitative et quantitative par la microscopie optique, par la microscopie électronique à balayage (MEB) et par la microscopie électronique à transmission (MET) révèlent la présence  $\alpha$ -AlFeMnSi et  $\alpha$ -AlFeSi.
- Mise en évidence de la présence des phases intermétalliques du type (AlCuMgSi) et (AlFeSi) à l'état de réception et après les différents traitements thermiques de vieillissement.
- Le double vieillissement augmente la densité des particules par rapport aux autres traitements thermiques de vieillissement.
- La densité des précipités en forme d'aiguilles dans les alliages 02 et 03 contenant un excès de silicium est très élevée par rapport à l'alliage 01, ce qui implique que le silicium, augmente la fraction en volume de ces précipités au cours de vieillissement à 175°C pendant 10 heures.
- La densité des précipités de la phase  $\beta''$  augmente avec le temps de maintien du traitement du vieillissement artificiel.
- Les séquences de précipitations obtenues dans les alliages AlMgSi étudiés sont :

SSS-----  $\beta''$ -----  $\beta'$ -----  $\beta$ (Mg<sub>2</sub>Si) dans les cas des alliages sans excès de Si.

SSS-----  $\beta''$ -----  $\beta'$ -----  $\beta$ +Si dans les cas des alliages avec excès de Si.

- Les alliages vieillis à 175°C pendant les différents temps de maintien montrent l'absence des pics correspondant à la formation et la dissolution des zones GP et la phase  $\beta''$  formés lors de vieillissement naturel dans les trois alliages. En effet, le vieillissement artificiel provoque la séquence de précipitation.
- Le vieillissement naturel à un effet néfaste sur le durcissement des alliages par contre le double vieillissement peut éliminer ce phénomène.
- La vitesse de montée de la température a un effet très significatif sur la formation et la dissolution des différentes phases observées.
- La diminution initiale de la microdureté au cours du vieillissement artificiel à 175°C des échantillons subi auparavant un vieillissement naturel pendant un mois est attribué à La formation des zones GP pendant la période de maturation (stockage).
- L'observation de la phase  $\beta''$  est obtenue après le traitement de vieillissement artificiel à 175°C pendant 10 heures.
- Les résultats de la diffraction des rayons X montrent la présence des pics correspondent à la structure cristalline cubique à face centrée de la matrice  $\alpha$ -aluminium ainsi qu'une présence des raies de faibles intensités situées aux petit angles  $2\theta=17, 26^\circ, 65^\circ$  correspondant aux phases  $\alpha(\text{AlFeSi})$  et  $\alpha(\text{AlFeMnSi})$ . Un traitement de vieillissement entraine un décalage des raies vers les plus grands angles  $2\theta$ .
- L'existence d'une anisotropie dans la direction de laminage des alliages étudiés a été déterminée par les Rx.

## *Références*

---

**Références**

- [1] Beton.R.H, Rollason.E.C. inst .Met. 58 (1957 ) 77.
- [2] P.Voisin en «Métallurgie extractive de l'aluminium», Techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M2 340.
- [3] L.F.Mondolfo ,Aluminium Alloys, Structure and Properties, Butterworth, 1st edition, london.(1976)
- [4] J.Herenguel,Métallurgie spéciale, Tome 1. L'Aluminium et ses alliages, Le Magnésium et ses alliages Paris VI e, p. 33.1962.
- [5] J.P.Bailonet J.M.Dorlot, Des Matériaux, par presses internationales, Polytechniques, 227-242 et 512-520, réimpression, automne 2004, Canada.
- [6] The Aluminum Association, 1525 Wilson Boulevard, Arlington,VA 2220  
www.aluminum.org.Revised: April 2006
- [7] A. Boubertakh, Thèse d'état, Université Mentouri Constantine, 2002.
- [8] C.Cayron, Thèse de doctorat, École polytechnique Lausanne, 2000.
- [9] R. Develay, Traitements thermiques des alliages d'aluminium, Doc. M 1290.
- [10] G.B.Burger, A.K.Gupta, P.W.JeiIrey, D.J.Lloyd.Microstructural control of aluminum sheet used in automotive applications,Materials Characterization,35(1995)23-39.
- [11] G. S.Cole, A.M.Sherman.Lightweight materials for automotive applications, Materials Characterization,35(1995)3-9.
- [12] O.Engler,J.Hirsch.Texture control by thermomechanical processing of AA6000 AlMgSi sheet alloys for automotive applications-a review, Materials science and engineering, A336(2002)249-262.
- [13] O.Reiso. Extrusion of AlMgSi Alloys, Materiels Forum, 28(2004) 32-45.<http://www.eaa.ne2004-01-28>, (The European Aluminium Association). 390. les Techniques de l'ingénieur 1991.
- [14] A. Boushaba, Mémoire de MAGISTER. Université de Constantine, 2005.
- [15] W. F. Miao et D. E.Laughlin, Scripta Mater., Vol. 40(7), 873–878, 1999.
- [16] D. J. Chakrabarti et D. E. Laughlin, Prog. in Mater. Sc,Vol. 49, 389– 410, 2004 D.J.
- [17] A.Perovic, D. Perovic, G. Cet Weatherly.Scripta Mater., Vol.41 (7),703/708, 1999.
- [18] G. Kow Quainoo, Ph.D.Thesis, The University of Saskatchewan Saskatoon, 2004.
- [19] S. Esmaili, X. Wang, D. J. Lloyd et W. J. Poole, Métal. Mater. Trans., Vol. 34A 751-762, 2003.
- [20] W. S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. J. Wittebrood, P. Smet Mater. Sci. Eng. A, Vol. 280, 37– 49, 2000.
- [21] F. Geuser, Thèse de doctorat, Université de ROUEN, 2005.
- [22] Y. Birol, Scripta Mater. Vol. 54, 2003–2008, 2006.
- [23] M. Adel. Thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi. (2008).
- [24] F. Serradj, Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2005).

- [25] D. M. Laughlin and W. F. Miao, *Journal of Materials Science Letters*, 21, 320-329, 2001.
- [26] I. R. Harris, P. C. Varley, *Factors Influencing Driftlessness in AlMgSi Alloys*, *J. I. Metals*, 82, 379-393, (1953-1954).
- [27] ASM handbook; *Nonferrous alloys and special purpose materials*, 2 (1992).
- [28] K. Boulemzaoud. *Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie*, (2012).
- [29] D. Albert, M. Bonin, G. Gardès, D. Robert, C. Vargel; *Matériaux Métalliques*; Michel Colombié et coll. 2eme edition Dunod, Paris, 2001, (2008) 347-349.
- [30] A. Wilm, *Metallurgy*, 8, edited by W. Borchers and F. Wirst, Extract in (1911) 255. Ref. from J.W. Martn, in «*Precipitation hardening*», Pergamon Press, Oxford, (1968).
- [31] P. D. Merica, R. G. Waltenberg and H. Scott, *Trans. A.I.M.E.*, 64 (1920) 41.
- [32] N. F. Mott and F. R. N. Nabarro, *Proc. Phys. Soc.*, 52 (1940) 86.
- [33] R. E. Smallman, "*Modern Physical Metallurgy*", Butterworths, Fourth En, U.K
- [34] A. J. Ardell, *Metal Trans. A.*, 16 (1985) 2131.(1985).
- [35] I. J. Polymear, *Light alloys, Metallurgy of the Light Metals*, Arnold, London (1981).
- [36] D. A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Norstrand Reinhold, U.K., (1981).
- [37] J. W. Cahn *Trans. Metal. Soc. of AIME*, 242 (1968) 166
- [38] G. A. Chadwick, in "*Metallography of Phase Transformations*", Butterworths, London, (1972).
- [39] A. Kelly and R. B. Nicholson, in "*Precipitation Hardening*", Pergamon Press, Oxford, (1968) 208.
- [40] ASM Metals Handbook –corrosion of Aluminium.
- [41] A. H. Geisler and J. K. Hill, *Acta Cryst.*, 1 (1948) 238.
- [42] A. Guinier, M. Lambot. – *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 227, p. 238 (1948).
- [43] A. Lutts : *Acta Métal.*, Vol. 9, 577, 1961.
- [44] G. Thomas, *J. Inst. Metals*, 90 (1961-62) 57.
- [45] D.W. Pashley, M. H. Jacobs, and J. T. Viertz, *Phil. Mag.* 16 (1967) 51.
- [46] M. H. Jacobs : *Phil. Mag.*, Vol. 26, 1, 1972
- [47] C. Panseri et Federighi T. (1966): *Journal of the Institute of Metals*, Vol.94, pp.99/107.
- [48] S. Ceresara, E.O. Russo, P. Fiorini and A. Giarda, *Mater. Sci. Eng.*, 5 (1969-70) 220.
- [49] G. A. Edwards, G. L. Dunlop and A. Couper. M. I, *The. 4th Inter. Conf. on Aluminium Alloys*, Atlanta, Georgia, USA September 11-16, (1994) 620.
- [50] J. P. Lynch, L. M. Brown and M. H. Jacobs, *Acta Met*, 30 (1982) 1389.
- [51] K. Matsuda, S. Ikino, T. Sato and A. Kamio, *Materials Science Forum*, Vols. 217-222 (1996) 707.
- [52] K. Matsuda, S. Tada and S. Ikino, *J. electr. Micro.*, 42 (1993) 1.
- [53] H. Westengen, N. Ryum . *Precipitation Reaction in an Aluminum 1 wt % Mg*.

- [54] G. Burger, A.K. Gupta, L. Sutak and D.J. Lloyd, *Materials Science Forum*, Vols. 217-222 (1996) 461.
- [55] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103-1112.
- [56] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 212-224.
- [57] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 177-184.
- [58] S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Froseth, R. Vissers, H.W. Zandbergen, *Maitre.Sci. Engi.A*, 390 (2005) 127-138.
- [59] L. C. Doan, Y. Ohmori, K. Nakai, *Mater. Trans. JIM*, 41(2) (2002) 300-305.
- [60] M. J. Starink, A. M. Zahra, *Thermochim. Acta*, 292 (1997) 159-168.
- [61] H. E. Kissinger, *Anal Chimie* 29-11,(1957), p 1702
- [62] K.Matsuda, S. Taniguchi, K.kido, S. Ikeno, *Mater.Sci. Forum*, 396-420 (2002) 941-946
- [63] K. Matsuda, S.Saka; *J. Non- Crystalline Solide* 38-39 (1980) 741-746.
- [64] Dutta I. and Allen S.M.(1991): *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 10, p323,326.
- [65] Murayama M., Hono K., Saga M. and Kikuchi M. (1998): *Materials Science and Engineering A*, Vol. 250, pp. 127–132.
- [66] Murayama M. and Hono K. (1999): *Acta Materialia*, Vol. 47, pp. 1537–1548.
- [67] D. Vaumousse, A. Cerezo, P.J. Warren, S.A. Court; *Mater. Sci. Forum*, 396-402 (2002) 693-698.
- [68] D. Vaumousse, A. Cerezo, P.J. Warren; *Ultramicroscopy*, 95 (2003) 215-221.8]
- [69] L. C. Doan, Y. Ohmori and K. Nakai . (2000): *Materials Transactions, JIM*, Vol. 41, pp. 300–305.
- [70] Edwards G. A., Stiller K., Dunlop G. L. and Couper M. J. (1996): *Materials Science Forum*, Vol. 217-222, pp. 713–718.
- [71] W. F. Miao, D. E. Laughlin, *Met. Mater. Trans*, 31(A) (2000) 361-371.
- [72] C. Cayron, L. Sagalowicz, O. Beffort, P. A. Buffat, *Phil. Mag.*, 79 (11) (1999) 2833-2851.
- [73] C. Cayron, P. A. Buffat, *Acta. Mater*, 48 (2000) 2639-2653.
- [74] A. K. Gupta, A. K. Jean, M. C. Chaturvedi, *Scripta Metall.*, 221(1988) 369-371.
- [75] Q. Lou, D. G. Lloyd, A. Gupta, W.V. Youdelis, *Acta. Metall. Mater*, 41(3) (1993) 769-797.
- [76] D. E. Laughlin, W. F. Miao, L. M. Karabin, D. J. Chakrabarti, *Automotive Alloys II*, Proc.TMS Annual Meeting in San Antonio, TX, Feb. 1998, ed. Subodh K. Das, TMS, Wrendale, pp. (1998) 63-80.
- [77] N.Maruyama, R. Uemor, N. Hashimoto, M. Saga, M. Kikuchi, *Scripta Mater.*, 36(1) (1997) 89-93
- [78] R. M. Gomes, T. Sato, H. Tezuka, A. Kamio, *Mater. Trans JIM*, 39(3) (1998) 353-364.
- [79] Y.J.Li, S.Brusetaug, A.Olsen, *Scripta Mater.*, 54, 2006, 99-103.

- [80] D. J. Chakrabarti , B. k. Cheong and D. E. Laughlin, (1998): In Proceedings of the 1998 TMS Annual Meeting, San Antonio, TX, USA, pp. 27–44. The Minerals, Metals Materials Soc (TMS), Warrendale, PA, USA.
- [81] M. Murayama, K.Hono, W. F. Miao and D. E. Laughlin (2001): Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 32A, pp. 239–246.
- [82] D.L.W.Collins (1958): Journal of the Institute of Metals, Vol. 86, pp. 325–336.
- [83] D.K.Chatterjee and K. M. Entwistle (1973): Journal of the Institute of Metals, Vol. 101, pp. 53–59.
- [84] S. Esmaili and D. J. Lloyd (2004): Scripta Materialia, Vol. 50, pp. 155–158.
- [85] K.Yamada , T. Sato and A.Kamio (2000): Materials Science Forum, Vol. 331-337, pp. 669–674.
- [86] L.Zhen and S. B. Kang (1997): Scripta Materialia, Vol. 36, pp. 1089–1094.
- [87] J. D. Bryant (1999): Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30, pp. 1999–2006.
- [88] J. Silcox and M. J. Whelan (1960): Philosophical Magazine, Vol. 5, pp. 1–23.
- [89] Y.Birol and M. Karlik (2005): Materials Science and Technology, vol. 21, pp. 153–158.
- [90] W. F. Miao and D. E. Laughlin (2000a): Journal of Materials Science Letters, Vol. 19, pp. 201–203.
- [91] W.F. Miao and D. E. Laughlin (2000b): Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 31A, pp. 361–371.
- [92] C.Panseri, T.Federighi and S.Ceresara (1963): Transaction of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 227, pp.1122–1126.
- [93] P.B. Hirsch, J. Silcox, R.E. Smallman and K.H.Westmacott (1958): Philosophical Magazine, Vol. 3, pp. 897–908.
- [94] Kuhlmann- D.Wilsdorf and H.G. F. Wilsdorf (1960): Journal of Applied Physics, Vol. 31, pp. 516–525.
- [95] T.Federighi (1959): Philosophical Magazine, Vol.4, pp. 502–510.
- [96] A. Fattah, N. Afify, A. Gadalla, A. Mossad, High Temp-High Press, 31, 1999, pp.613-625.
- [97]Y. Aouabdia Thèse doctorat en sciences, Université Constantine 2001.
- [98] N.A. Jaarfar, G.W Lorimer, N.C.Parson, Mater. Sci. Forum 519 (2006) 227-232.
- [99] H. farh, D.E. guitouni, K.Djemmal, R.gemini, F. Serradj, globe journal(USA), 2012, V12, 0975-5896.
- [100] R. Guemini,A. Boubertakh et G.W.Lorimer, J. Alloys. Coup. 486, 3(2009) 451-459].
- [101] G. W. Lorimer; Precipitation in aluminum alloys in Precipitation processes in Solids, TMS-AIME Warrendale, P. A, (1978) 87-119.
- [102] O. Beffort, C. Solenthaler, P. J. Uggowitzer; Mat. Sci. Eng., 191 (1995) 121-134.

- [103] A.K.Gupta, D.J.Lyod, S. A. court; Mater. Sci, Eng. A, 301(2001) 140-146.
- [104] K.T. Kashyap, T. Chadrashkar; Bull. Mater. Sci., 24 – 4 (2001) 345-353.
- [105] K. Djemmal, H. Farh, R. Guemini, M. Zidani, F. Serradj, Effect of Natural and Artificial Aging on the Mechanical Properties of Two Al-Mg-Si Alloys, International Journal of Engineering Research in Africa. 28 (2017) 1-7.
- [106] F. Serradj : Etude de la cinétique de précipitation dans les alliages Al-Mg-Si contenant différents teneurs des éléments d'additions. Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, (2014).
- [107] H. Farh, F. Serradj, R. Guemini, K. Djemmal., Precipitation hardening and aging behavior in two AlMgSi alloys, Fundamental Journal of Thermal Science and Engineering, 1 (2011) 15-23.
- [108] F. Serradj, R. Guemini, H. Farh, K. Djemmal., Study of mechanical and electrical properties of AlMgSi alloys, Ann. Chim.Sci. Mat., 35/1 (2010) 59-69.
- [109] H. Farh, R. Guemini, F. Serradj, K. Djemmal., Effects of deformation ratio on the Mechanical Properties and Microstructures changes in an Al-Mg-Si Alloy, Turkish Journal of Physics., 34 (2010) 117-123
- [110] H. Farh, K. Djemmal R. Guemini, F. Serradj., Nucleation of Dispersoids study in some AlMgSi Alloys, Ann. Chim.Sci. Mat., 35/5 (2011) 283-289.
- [111] H. Farh, G. Djamal Eddine , R. Guemini, K. Djemmal, F. Serradj., Effect of Heat Treatment on the Formation and Distribution of Dispersoid Particles in AlMgSi., Global Journal of Science Frontier Research Physics & Space Science, 12/ 1(2012) 45-48.
- [112] T. Minoda, M.Asano Y.Yochida Mate Sci Forum 519-521 (2006)859-864.

## Résumé

Au cours de ces dernières années, les alliages d'aluminium ont suscité un grand intérêt de recherche, principalement en raison de la demande croissante pour l'utilisation de matériaux plus légers dans l'industrie d'automobile. Les alliages AlMgSi (Cu) peuvent être traités thermiquement sont les matériaux de choix pour le corps automobile. Une meilleure compréhension de l'évolution de la microstructure et de la cinétique de précipitation des alliages d'aluminium AlMgSi est requise.

Notre étude, est basée sur les alliages AlMgSi, est principalement conçue pour une meilleure compréhension de l'effet des éléments d'addition tels que Fe, Cu et excès de Si en plus des traitements thermiques sur la cinétique de précipitation. L'effet du vieillissement naturel et artificiel sur le comportement de précipitation et sa relation avec le durcissement ont été étudiés.

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées dans cette étude pour suivre l'évolution de la microstructure et les propriétés thermomécaniques. Nous avons principalement utilisé la microscopie optique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et à transmission, la microdureté et la calorimétrie différentielle à balayage.

Le taux de durcissement élevé pendant le vieillissement artificiel des alliages traités est dû à la densité des phases durcissantes  $\beta''$ . Cependant, les alliages vieillis naturellement ont un taux de durcissement lent, ont la cause est attribuée à une nucléation et à une croissance plus faible de  $\beta''$ . L'ajout de cuivre permet d'affiner la taille des grains et d'accélérer la précipitation. Par conséquent, la densité des précipités augmente les propriétés mécaniques des alliages étudiés. Le vieillissement naturel a été obtenu pour avoir un effet négatif sur le durcissement des alliages du fait de la dissolution des zones GP. Le vieillissement artificiel avant le vieillissement naturel a un bon effet sur l'augmentation de la densité des précipités durcissantes.

Mots clés : Alliages AlMgSi, précipitation, excès de Si, vieillissement naturel et artificiel, propriétés mécaniques, énergie d'activation, DSC, traitement thermique.

## ملخص

لقد شهدت السنوات الأخيرة تزايد كبير في البحث واستغلال سبائك الألمنيوم AIMgSi، ويرجع ذلك أساساً إلى الطلب المتزايد على استخدام مثل هذه المواد لا سيما الأخف منها في صناعة السيارات. إن سبائك AIMgSi (Cu) القابلة للمعالجة الحرارية هي المواد المفضلة لهيكل السيارة في الوقت الحالي، فهي تعد الأفضل من حيث تحسين الخصائص الميكانيكية وحركة الترسيبات.

وفي خضم دراستنا تطرقنا أيضاً إلى تأثير العناصر المضافة كالحديد، النحاس والسليسيوم بوفرة بالإضافة إلى المعالجات الحرارية على حركة الترسيبات، وكذا تأثير التقادم الطبيعي والاصطناعي على سلوك الترسيبات وعلاقته بالصلادة والخصائص الميكانيكية والبنية على سبائك الألمنيوم AIMgSi .

استعملت لهذه الدراسة عدة تقنيات تحليل مختلفة لرصد التطور المجهرى ومتابعة تطور حركية الترسيبات المرافقة للمعالجات الحرارية المختلفة، كالمجهر الضوئي (MO)، انعكاس الأشعة السينية (DRX)، الماسح الحراري التفاضلي (DSC)، جهاز قاس الصلادة (VICKERS)، المجهرين الإلكترونيين (MET/MEB).

وقد لاحظنا أن سبب تزايد معدل الصلادة العالي أثناء التقادم الاصطناعي للسبائك المعالجة ناتج عن المعدل المرتفع لترسيبات "β"، بالمقابل فإن استعمال التقادم الاصطناعي مباشرة بعد خضوع الشرائح لتقادم طبيعي يؤثر سلباً على الخصائص الميكانيكية لهذه السبائك جراء تحلل الطورين ZGP و"β" الذين سبقا وان تكونا خلال التقادم الطبيعي، لذا من الأجدر ان تخضع الشرائح إلى معالجة حرارية مضاعفة قبل بداية استعمالها مباشرة للقضاء على التأثير السلبي للتقادم الطبيعي عليها، كما عاينا أيضاً أن التقادم الطبيعي والاصطناعي والعناصر المضافة لها تأثير واضح على حركة الترسيبات لهذه السبائك.

**الكلمات المفتاحية:** سبائك الألمنيوم المغنيزيوم السليسيوم، الترسيبات، الإفراط في السليسيوم، التقادم الطبيعي والاصطناعي، الخصائص الميكانيكية، طاقة النشاط، الماسح الحراري التفاضلي، المعالجات الحرارية.

## ***Abstract***

There has been a great research interest in aluminum alloys in recent years, mainly due to the increasing demand for the utilization of lighter materials in the automobile industry. The heat-treatable AlMgSi(Cu) alloys are the materials of choice for the auto body. A better understanding of the microstructural evolution and kinetics of precipitation of the aluminum alloys AlMgSi is required.

Our study, made on the AlMgSi alloys, is primarily designed to a better understanding of the effect of the additional elements such as Fe, Cu, and excess silicon in addition to the thermal heat treatments on the precipitation kinetics. The effect of natural and artificial aging on precipitation behavior and its relationship to hardening has been investigated.

Different analysis techniques were used in this study to monitor the microstructural evolution and thermomechanical properties. We mainly used optical microscopy, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, microhardness, and differential scanning electron microscopy.

It was found that the high hardening rate during the artificial aging of solution-treated alloys is due to the high rate of the precipitation of  $\beta''$ . However, natural aged alloys had a slow hardening rate, which is attributed to lower nucleation and growth of  $\beta''$ . The addition of copper is found to refine the grain size and accelerate the precipitation. Hence, the hardness of the alloys is increased. The natural aging was obtained to have a negative effect on the hardening of the alloys due to the dissolution of the GP zones. Artificial aging prior to natural aging has a good effect in increasing the density of the hardening precipitates.

**Keywords:** Al-Mg-Si alloys, excess Si, precipitation, activation energy, mechanical properties, DSC, Heat treatments.