

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE PHYSIQUE

THESE DE MAGISTER

Option : Matériaux et composants.

Présentée par : M^{elle} ABBAS Saadia

SUJET :

**Contribution à l'étude de la précipitation dans l'alliage
Aluminium-Zinc.**

Soutenue publiquement le: 20 Mai 2001.

Devant le jury composé de :

**M^r M. BENDAOU, Professeur, USTHB.....Président.
M^{me} H. REBBAH, Professeur, USTHB.....Examineur.
M^r H. DJELLOUAH, Professeur, USTHB.....Examineur.
M^r N. MESRATI, Maître de conférences, ENP.....Examineur.
M^r M. KADI-HANIFI, Professeur, USTHB.....Directeur de these.**

Le travail qui a fait l'objet de cette thèse à été réalisé au laboratoire 'Solutions Solides' de la Faculté de Physique de l'USTHB, sous la direction de Monsieur le Professeur KADI-HANIFI, à qui j'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je remercie Monsieur le Professeur M. BENDAOUD, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur H. DJELLOUAH, Mme le Professeur H. REBBAH et Monsieur N. MESRATI de l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Je remercie particulièrement, Monsieur DJADOUN de l'IST de l'USTHB, ainsi que les collègues de CSC de Cheraga qui m'ont beaucoup aider à la réalisation des essais de microdureté et de diffraction des rayons X.

*Qu'il me soit permis de rendre hommage à tous les membres de mon laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont prodiguée et qui m'ont aider de façon efficace et amicale à l'aboutissement de ce travail, en particulier B. ALLILI et D. BRADAI.
Sans oublier tous les membres de ma familles et mes amies.*

Enfin, je remercie tout particulièrement mon époux Mohamed pour sa patience et pour l'encouragement et le soutien qu'il m'a apporté.

Introduction.	1
I. Généralités et considérations théoriques sur les transformations de phases.	
I. 1. Notion de phase.	3
I. 2. Notion de solution solide.	3
I. 3. Equilibre entre phases.	4
I. 4. Diffusion.	5
I. 4. 1. Diffusion dans les cristaux.	5
I. 4. 1. 1. Mécanisme de diffusion.	7
I. 4. 2. « Courts-circuits » de diffusion	7
I. 4. 2. 1. Dislocation.	7
I. 4. 2. 2. Joints de grains.	8
I. 4. 3. Diffusion superficielle.	8
I. 5. Diagrammes de Phases.	8
I. 6. Les transformations a l'état solide.	9
I. 6. 1. Transformation hétérogène.	9
I. 6. 1. 1. Précipitation d'une solution solide sursaturée.	10
I. 6. 1. 2. Transformation Eutectoïde.	12
I. 6. 2. Transformation homogène (Décomposition spinodale).	12
I. 6. 3. Cinétique de transformation de phase.	13
I. 7 Séquences de précipitations.	15
I. 8. Thermodynamique de la précipitation.	16
I. 9. Propriétés mécaniques influencées par la précipitation (dureté).	17
I. 9. 1. Durcissement par précipitation (Structural).	18
I. 9. 2. Mécanisme du durcissement structural.	19
I. 10. Effet des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques.	20
II. Cas du système AlZn.	
II. 1. Le Diagramme d'équilibre du système AlZn.	22
II. 2. Séquences de précipitation dans le Système AlZn.	24

III. Techniques expérimentales.

III. 1. Elaboration des solutions solides binaires.	28
III. 2. Elaboration des échantillons avec éléments d'addition.	28
III. 3. Traitements thermiques.....	29
III. 3. 1. Recuit d'homogénéisation.	29
III. 3. 2. Traitements de revenu (vieillissement).....	29
III. 4. Préparation des échantillons.....	30
III. 5. Le polissage.....	30
III. 6. La microdureté.....	31
III. 7. Diffraction des rayons X.	32

IV. Analyse des alliages par diffraction des rayons X.

IV. 1. Intensité des rayons X diffractés par un cristal.	35
IV. 2. Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X.	36
IV. 3. Dosage des solutions solides par détermination précise du paramètre de réseau.	41

V. Résultats et interprétations.

V- 1- Influence de la température de revenu.....	46
V- 1- 1- Courbes isochrones (séquence de précipitation).	46
V- 1- 2- Courbes isothermes (Processus de décomposition).	51
V- 2- Influence de la concentration.....	57
V- 3- Influence des éléments d'addition sur la décomposition Eutectoïde.	
V- 3- 1- Alliage binaire (sans éléments d'addition).....	61
V- 3- 2- Influence des éléments d'addition (Cu, Mg, Cd).....	63

Conclusion.	71
-------------------------	----

Références	73
-------------------------	----

Introduction :

A l'état structural ordinaire, les métaux purs ont une résistance faible et, dans de nombreux cas, n'assurent pas les propriétés physico-chimiques et technologiques requises. Afin d'améliorer ces propriétés, on introduit des éléments d'alliages pour former des solutions solides ou des phases intermédiaires.

Les alliages de Fer sont les plus employés dans l'industrie ; mais l'Aluminium qui se distingue par sa faible densité et par sa bonne tenue à la corrosion, par suite de la formation en surface d'une fine pellicule d'alumine (Al_2O_3) qui le protège, fait que l'utilisation des alliages d'aluminium est très importante. Le choix et la concentration de l'élément ajouté dépend des propriétés que l'on souhaite obtenir. Pour assurer le durcissement de ces alliages, on procède à des traitements thermiques qui permettent de contrôler les transformations de phases et les propriétés qui en découlent. Le but essentiel est de prédire le comportement de cet alliage en cours d'utilisation.

Le phénomène de précipitation occupe une place importante dans l'évolution de la structure. Généralement, il fait intervenir une succession d'états intermédiaire métastables pour aboutir à la phase d'équilibre (précipitation continue), mais parfois dans certains sites préférentiels, le précipité d'équilibre germe directement par précipitation discontinue sans qu'il y ait apparition de phases métastables.

Le système Aluminium-Zinc paraît très intéressant à cause de la variété des mécanismes qui interviennent au cours du vieillissement. On se propose d'étudier dans ce travail les séquences de précipitations ainsi que les différents processus qui interviennent au cours de la décomposition de ces alliages. On étudiera également l'influence de la concentration de soluté, les conditions de vieillissement et l'effet des impuretés sur les transformations.

Dans le premier chapitre, nous exposerons quelques considérations théoriques relatives aux transformations de phases à l'état solide. Puis, nous nous intéresserons au cas particulier de l'alliage Aluminium-Zinc.

Les principales techniques expérimentales utilisées font l'objet du troisième chapitre, le quatrième sera consacré à la caractérisation des échantillons utilisés ; quant au dernier chapitre, il résume l'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations.

I- 1- Notion de phase :

Il est possible d'imaginer un nombre infini d'arrangements pour un ensemble d'atomes, mais tous ne peuvent exister, seules les arrangements avec des interactions qui conduisent à une diminution d'énergie peuvent se produire. Chaque arrangement différent est appelé *Phase* ; celle-ci présente une structure identique en tout point et elle est séparée de toute autre phase par une surface appelée interface.

Les phases qui se forment dans les alliages métalliques dépendent de l'interaction physico-chimique des composants. Il peut se former des combinaisons chimiques (composé intermétallique défini), des solutions solides ou des structures hétérogènes (mélange des deux premières).

I- 2- Notion de solution solide :

Lorsqu'un composant d'un alliage garde son réseau cristallin (Solvant), alors que les autres (Solutés) se dissolvent à l'intérieur, une seule phase est formée. C'est une solution solide. Elle peut être de substitution lorsque les atomes du composant dissous se substitue à une partie des atomes du réseau cristallin, ou d'insertion, lorsque les atomes de soluté occupent les vides (interstices) du réseau.

Dans les conditions d'équilibre, la microstructure d'une solution solide se compose de grains cristallins homogènes (Fig.I-1) et ne se distingue que très peu de celle d'un métal pur.

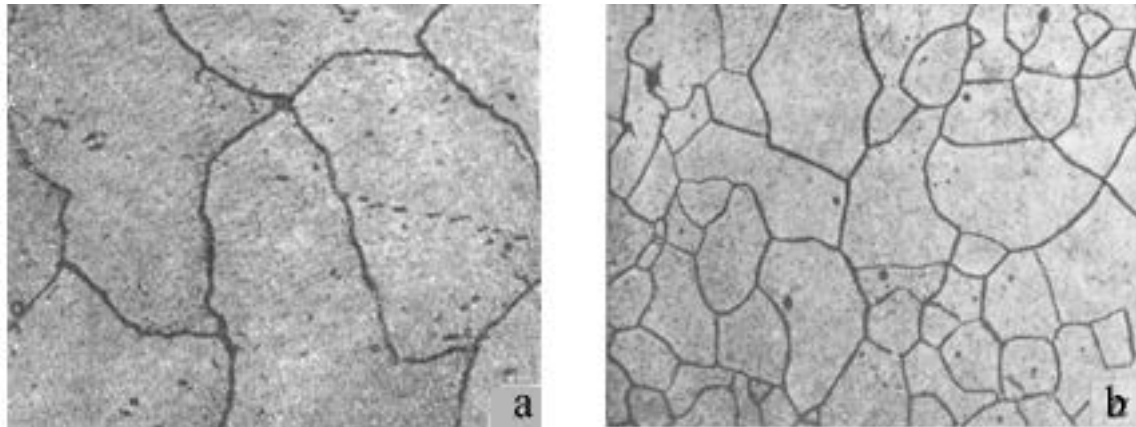


Fig I-1: Micrographie de : a- Solution solide (Ni-Cr) x 300 ; b- Fer pur x 500 [1]

A l'état solide, tous les métaux peuvent se dissoudre les uns dans les autres. L'Aluminium par exemple peut dissoudre jusqu'à 5,5% de Cu et 67% de Zn sans modifier son réseau cristallin.

Certaines solutions solides de substitution, au cours d'un refroidissement lent, sont le siège d'une redistribution des atomes de manière à aboutir à un état complètement ordonné, où il se forme un sous-réseau pour chacun des composants. On obtient alors une *Surstructure*, qui est une phase intermédiaire entre les solutions solides et les composés chimiques.

I- 3- Equilibre entre phases :

La stabilité relative d'une phase peut être étudiée en considérant les phénomènes qui se produisent à ses interfaces.

Un atome d'une phase traversera l'interface pour aller s'intégrer à l'autre phase si plusieurs conditions sont remplies simultanément. L'atome doit avoir une énergie suffisamment grande pour se libérer temporairement de ses voisins immédiats. Il doit se déplacer dans une direction qui lui permette d'atteindre

l'autre phase et il doit arriver en un point tel qu'il puisse occuper une position atomique de cette autre phase[2].

La vitesse du phénomène dépend des paramètres suivants :

- Nombre d'atomes par unité de surface de l'interface.
- Fréquence à laquelle l'énergie de chaque atome dépasse la valeur requise.
- Probabilité pour un atome de se déplacer dans la bonne direction.
- Probabilité pour un atome d'arriver en un point où il peut être « absorbé » par l'autre phase.

Toute transformation possible s'effectue vers l'état d'équilibre.

I- 4- Diffusion :

Le terme diffusion est utilisé pour décrire toutes les modifications de position relative des atomes ou des molécules dans un milieu stationnaire. Dans le cas des métaux solides, les voies de diffusion des atomes peuvent être les réseaux (Diffusion normale) ou des défauts linéaires ou bidimensionnels (Courts-circuits de diffusion).

I- 4- 1- Diffusion normale :

Tous les atomes dans le cristal vibrent continuellement autour de leur position d'équilibre. Pour qu'un atome puisse passer d'une position moyenne à une autre (saut), il faut qu'il ait une énergie suffisante (d'origine thermique), et qu'une position voisine soit libre.

Comme il est impossible de prévoir le moment où un atome particulier fera un saut, il est important de considérer le problème d'un point de vue statistique et de s'intéresser au temps moyen « τ » qui s'écoule entre deux sauts [3] :

$$1/\tau = P v e^{-Q/RT} \dots \text{(Eq.I-1)}$$

ou : Q est l'énergie d'activation nécessaire au saut

v, la fréquence des vibrations

P, la probabilité pour qu'un atome ayant une énergie suffisante atteigne une position libre.

Le coefficient de diffusion D représente le flux global par unité de temps et de surface dans un gradient de concentrations unitaire; il croît avec la température et il est donné par :

$$D = \delta \alpha^2 \tau^{-1} = D_0 e^{-Q/RT} \dots \text{(Eq.I-2)}$$

Où :

δ : facteur géométrique qui dépend du nombre de directions de sauts possibles

et α : est la longueur du saut.

Le Coefficient de diffusion D intervient dans la loi de Fick :

$$S = - A D \partial C / \partial x$$

Ou S représente la quantité de matière qui diffuse à travers une surface A pendant l'unité de temps.

$\partial C / \partial x$ est le gradient de concentration d'atomes étrangers dans le solide;

Cette loi suppose que la diffusion s'effectue sous l'influence d'un gradient de concentration et qu'elle cesse lorsque la composition est uniforme. Cette hypothèse est fautive dans le cas des systèmes métalliques, car un alliage n'a pas forcément une composition uniforme à l'équilibre. Cette loi ne tient pas compte également des défauts d'homogénéité et d'isotropie des métaux, de l'autodiffusion (redistribution des atomes sans transport de matière) et de la diffusion négative (le soluté migre en sens inverse du gradient de concentration).

I- 4- 1- 1- Mécanisme de diffusion :

Les atomes diffusent selon des mécanismes élémentaires [2] comme :

1. Echange direct de position d'une paire d'atomes adjacents.
2. Mouvement simultané de tous les atomes d'un anneau.
3. Mécanisme lacunaire, c'est le plus probable du point de vue énergétique.
4. Mouvement en position interstitiel qui se produit en général dans les solutions solides d'insertion.
5. Crowdion.

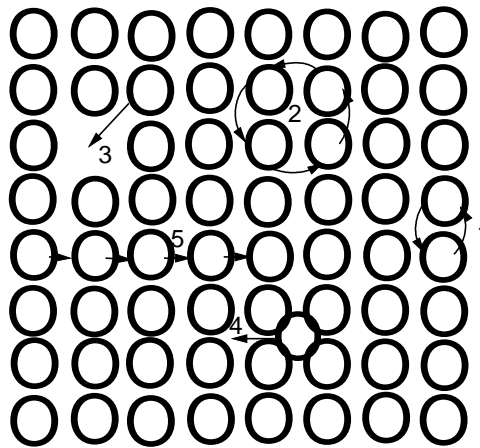


Fig. I-2 :Différents mécanismes de diffusion dans un cristal.

I -4 - 2- « Courts-circuits » de diffusion :

I -4 - 2-1- Dislocations :

L'expérience a montré que la diffusion le long des dislocations présente une énergie d'activation plus faible que celle nécessaire à une diffusion normale, ce mécanisme prend donc de l'importance à basse température à cause du ralentissement du mécanisme lacunaire.

I- 4- 2- 2- Joints de grains :

Le coefficient de diffusion dans les joints de grains (D_j) diffère de celui dans le cristal (D_c) étant donné que l'arrangement des atomes n'est pas le même. Le rapport D_j/D_c dépend de la taille des grains, de l'épaisseur du joint de grain et bien sûr de la température. A. D. Le Claire (1953) a estimé $D_j/D_c = 10^6$ pour des grains de taille 2 mm. Ce rapport diminue pour des grains plus fins.

I- 4- 3- Diffusion superficielle :

La diffusion d'atomes sur la surface d'un métal nécessite encore une plus faible énergie d'activation, que celle nécessaire à une diffusion le long des «courts-circuits».

I- 5- Diagrammes de Phases :

L'étude des transformations dans les métaux ou dans les alliages est basée sur la connaissance des diagrammes d'équilibres des phases. Ils permettent en effet de comprendre, de prédire la structure et la composition des phases en équilibre, à une température donnée, dans un alliage de concentration donnée.

Il est formé d'une carte constituée de deux types de courbes :

- Le *Liquidus* et le *Solidus* : qui sont les limites d'équilibre entre phases métalliques liquides et solides.
- Les *Solvus* : qui concernent les transformations dont le métal est le siège à l'état solide.

Dans le cas des solutions solides binaires, on distingue deux catégories de diagrammes d'équilibre : celle qui correspond à une miscibilité des constituants à l'état solide en toutes proportions et celle qui correspond à des domaines de miscibilité partielle. Cette dernière catégorie est la plus fréquente.

I- 6- Les transformations à l'état solide :

On distingue parmi les transformations dans l'état solide, celles où les déplacements des atomes sont inférieurs à une distance interatomique (transformation Martensitique) de celles qui s'effectuent avec diffusion d'atomes dans le cristal.

On distingue également les transformations homogènes, qui théoriquement se produisent dans un cristal parfait (par décomposition spinodale) des transformations hétérogènes qui se produisent essentiellement sur les lieux des imperfections (par germination et croissance).

I- 6- 1- Transformation hétérogène :

L'étape initiale de toute transformation est l'apparition de germes de la nouvelle phase qui vont croître, les précipités de grande taille croissant au détriment des plus petits qui vont être absorbés. On a alors coalescence des précipités. Ces précipités sont orientés de sorte qu'ils se raccordent à la phase mère suivant des plans cristallographiques déterminés, les plus semblables quant à la disposition relative des atomes et la distance qui les sépare. L'interface entre ces précipités et la matrice peut être cohérente, semi-cohérente ou incohérente (Fig I-4).

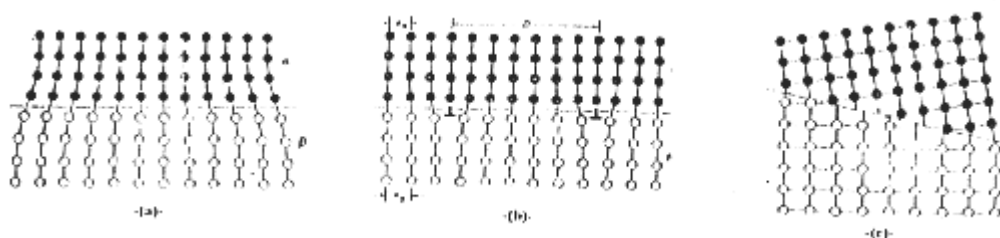


Fig. I-4 : Schématisation des trois types d'interfaces existant entre précipité et matrice environnante : (a) Cohérente ; (b) Semi-cohérente ; (c) Incohérente[4].

I- 6- 1- 1- Exemple ; Précipitation d'une solution solide sursaturée :

On considère un alliage de concentration C . Supposons qu'à partir du domaine (α) on refroidisse l'échantillon suffisamment vite pour figer la phase sursaturée (α^*) qui est dans un état instable. Sa précipitation engendre une nouvelle phase par l'apparition de germes et leur croissance ultérieure. Contrairement à la mise en solution qui consiste à rendre instable une phase par une variation de température afin de la dissoudre complètement.

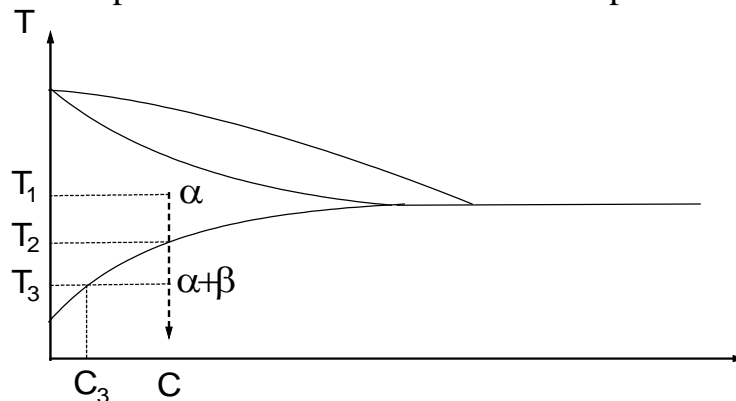


Fig I-5 : Précipitation de la solution solide sursaturée.

Deux mécanismes différents interviennent dans la précipitation.

1. La précipitation est dite « Continue » lorsqu'il y a continuité dans le changement de la morphologie. Elle consiste en l'apparition successive et la croissance des germes de précipité isolés en différents points du réseau de la matrice tout en l'appauvrissant de soluté. Ces germes ont des formes géométriques et des structures qui dépendent du système considéré et des traitements effectués.
2. La précipitation dite « Discontinue » est une transformation localisée[5]. Elle intervient lorsque la solution solide sursaturée (α^*) se décompose en deux phases distinctes : Une solution solide appauvrie (α) et une phase de structure différente (β). En général, un front de réaction mobile permet la progression de la réaction.

La morphologie des produits de la réaction discontinue peut être granulaire, floculaire...etc[6], mais le cas le plus classique de précipitation discontinue est la formation de lamelles alternées des deux phases au niveau du joint de grain. Les lamelles de solution solide appauvrie auront la même orientation que la matrice du grain à partir du quel elles ont été formées (fig.I-6).

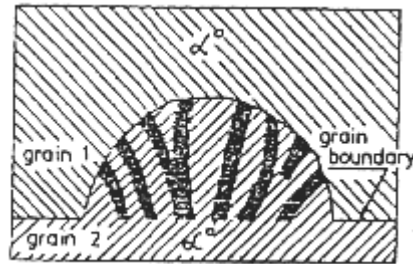


Fig I-6 : Schématisation d'une précipitation discontinue [5].

La distribution des atomes a l'intérieur des lamelles n'est pas homogène. La figure (I-7) illustre les profils de concentration en soluté dans une lamelle de solution solide appauvrie. Le soluté semble être plus stable au centre de la lamelle.

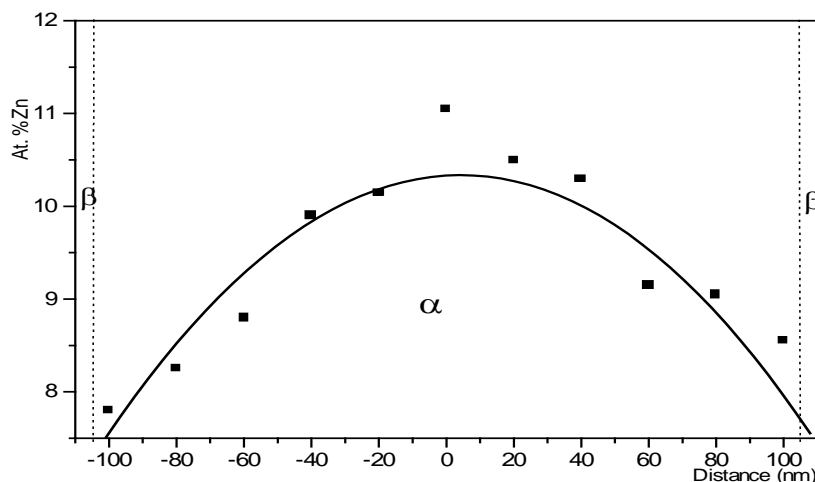


Fig. I-7 : Profil des concentrations dans une section de lamelle de α d'un alliage

Al 22at.%Zn vieilli à 150°C pendant 300s [5].

I- 6- 1- 2- Transformation Eutectoïde :

Une transformation Eutectoïde se produit lorsqu'un alliage binaire évolue d'une région solide à une seule phase (solide) vers une région biphasée du diagramme d'équilibre. Il se produit alors un effet semblable à la précipitation discontinue mais les deux nouvelles phases α et β obtenues présentent des compositions et des structures différentes de celle de la phase mère α' [7].

Une transformation eutectoïde peut se produire dans un intervalle très étendu de températures. Il en résulte des structures et des propriétés très variées[2].

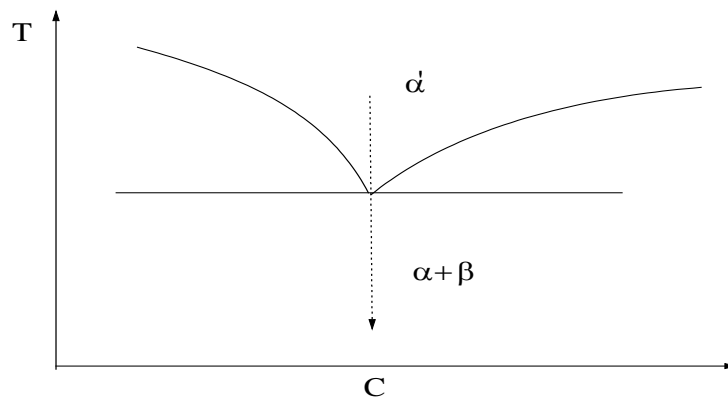


Fig. I-8 : Transformation eutectoïde.

I- 6- 2- Transformation homogène (Décomposition spinodale) :

Contrairement à la précipitation par germination et croissance qui nécessite, pour se produire, l'existence d'un noyau de taille critique, la décomposition spinodale est initiée grâce à des variations de concentrations qui abaissent l'énergie libre de la solution solide instable. Ainsi, l'existence d'un noyau à taille critique n'est pas nécessaire pour initier la précipitation [8].

Si on considère une solution solide homogène de concentration C_0 à la température T susceptible de donner lieu à une décomposition de cette solution en deux phases, la courbe d'enthalpie libre de la phase homogène correspond à la forme générale suivante :

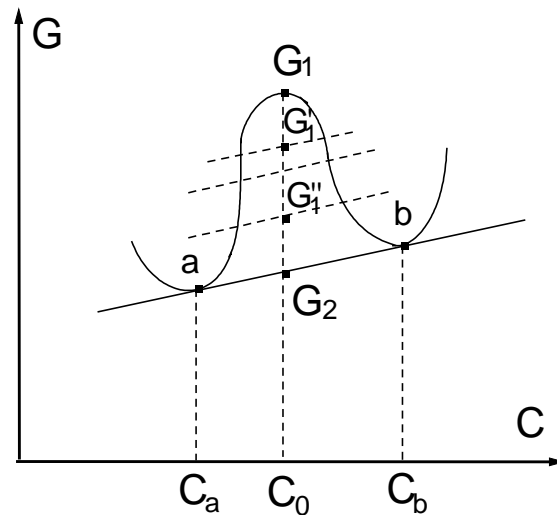


Fig I- 9 : Courbe d'enthalpie libre de la phase homogène.

Les variations de la composition C_0 de la solution solide homogène abaissent progressivement l'enthalpie libre de G_1 à G_2 en passant par des états successifs (G'_1, G''_1, \dots) correspondant à de faibles variations de concentration autour de C_0 ; lorsque l'enthalpie libre atteint la valeur G_2 , le système est dans un état stable avec des régions ayant une concentration C_a et d'autres régions, une concentration C_b .

I- 6- 3- Cinétique de transformation de phase :

Les vitesses des transformations de phase peuvent être plus ou moins importantes. Elles dépendent de la température, du gradient de concentration et du nombre de germes de précipités. La figure(I-10) rassemble les tracés des courbes isothermes des différentes étapes de la précipitation de l'alliage Al78% Zn.

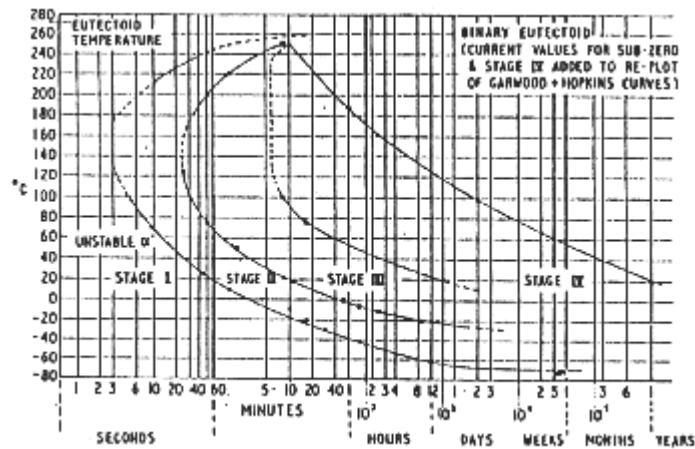


Fig I-10: Diagramme TTT de l'alliage AlZn [9].

Cette courbe caractérise plusieurs réactions, elle résulte des effets opposés de l'augmentation du coefficient de diffusion avec la température et de l'augmentation du gradient de composition avec l'écart à la température d'équilibre. En effet, au moment de la germination d'une particule, le gradient de concentration de la matrice environnante est très grand. Ce gradient diminue pendant la croissance et les atomes de soluté proviennent d'un volume de la matrice de plus en plus important. La vitesse de précipitation diminue donc. Elle diminue encore plus lorsque les différentes particules ont grossi et commencent à fixer concurremment les atomes de soluté. L'évolution de la germination dans le temps est également une cause de modification de la vitesse.

Ceci est en accord avec la loi proposée par Johnson et Mehl (1939), Avrami (1940), Manenc (1972) et Adda (1976) qui estiment le taux d'avancement de la réaction (fraction volumique transformée) par :

$$Y(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad \dots (\text{Eq.I-3})$$

Où k est une constante de vitesse qui ne dépend que de la température et n qui détermine le mode de croissance.

I- 7- Séquences de précipitation :

Toutes les transformations de phases d'une solution solide sursaturée tendent vers un état d'équilibre.

Si la composition et la structure du réseau cristallin du précipité d'équilibre diffèrent nettement de celles de la phase mère (état de sursaturation), on observe souvent la naissance d'une phase métastable, dont la composition et la structure sont intermédiaires entre celle de la phase mère et du précipité d'équilibre. Cette phase peut être une solution solide différente de la phase mère ou un composé intermétallique. Dans certains cas la phase stable s'obtient en passant par plusieurs phases métastables. C'est le cas de l'alliage Al 4% Cu où il se forme deux précipités métastables θ'' et θ' semi-cohérent avec la matrice [4].

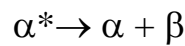
On a remarqué également (Guinier et Preston, 1938 ; Koster et Braumann, 1952) que le phénomène de précipitation est précédé de la formation de petit amas de soluté (zones GP) invisibles sur les micrographies optiques. Ces amas peuvent avoir des formes différentes selon le système étudié. On a observé des formes sphériques (Al-Ag, Cu-Co, ...), des formes de disques (Al-Cu, Cu-Be,...), des formes d'épingles (Al-Si-Mg...). Dans certains systèmes on observe la formation de zones GP de différentes formes. Dans le cas AlZn, il se forme des zones GP sphériques de structure CFC qui en croissant vont changer de forme et de structure pour donner des disques de structure rhomboédrique [10].

La formation de ces zones se produit avant l'apparition de la première phase métastable. On peut schématiser les séquences de précipitation générales de la manière suivante :

Solution solide sursaturée \rightarrow *zones G.P (pré-précipitation)* \rightarrow *précipités métastables* \rightarrow *précipité d'équilibre.*

I. 8. Thermodynamique de la précipitation [11]:

La figure (I-11) représente les variations d'enthalpies libres de deux phases α et β qui peuvent être des solutions solides terminales. Il a été établi que la précipitation d'une nouvelle phase à partir d'une solution solide sursaturée (α^*) obéissait à la séquence suivante ;



pour un abaissement de température de T_1 à T_3 (Fig I-9) où T_1 est la température à laquelle la solution solide est homogène (G_{sol} est son enthalpie libre) et T_3 , la température à laquelle la solution solide se décompose en deux phases α et β dont les enthalpies libres sont G_α et G_β , T_2 correspond à la solubilité limite de β .

L'évolution du système (α^*) au cours de la précipitation peut être représentée par le diagramme des enthalpies libres des deux phases (Fig I-11) en fonction de la concentration de soluté, aux températures T_2 et T_3 .

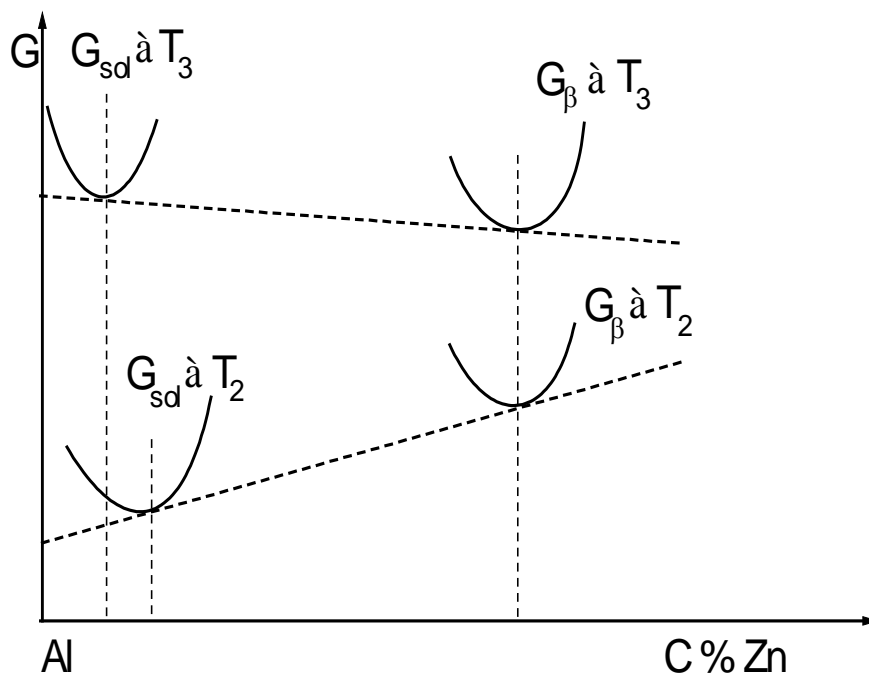


Fig I-11 : Diagramme des enthalpies libres des deux phases.

Quand la température s'abaisse de T_2 à T_3 les courbes d'enthalpie libre s'élèvent pour les deux phases, mais celle relative à β s'élève moins que celle de la solution solide.

La tangente commune aux deux courbes à T_2 et à T_3 matérialise la solubilité limite de β à T_2 et à T_3 .

- A la température T_2 , l'alliage de composition C_2 est moins stable (solution solide homogène).
- A la température T_3 , l'état stable correspondant à la composition C_2 est diphasé : il y a précipitation de β au sein de la solution solide qui s'appauvrit en soluté jusqu'à atteindre la composition C_3 .

I- 9- Propriétés mécaniques influencées par la précipitation :

Certaines propriétés mécaniques ne dépendent pas de la structure, telles que la densité ou les modules d'élasticité. Elles se rapportent uniquement à la matière en elle-même. D'autres propriétés, dites sensibles à la structure, dépendent des phases présentes, de leur structure, de leur forme, de leur taille, de leur distribution et des interactions aux interfaces. Elles sont donc caractéristiques d'un échantillon particulier ayant subi des traitements particuliers [2].

De nombreux essais ont été mis au point pour étudier ce genre de propriétés, dont la dureté, qui est définie comme une résistance à la déformation, et qui nous permet de suivre l'évolution successive des transformations de phases.

I- 9- 1- Durcissement par précipitation (Structural) :

Les précipités qui apparaissent entravent le mouvement des dislocations. Cette interaction est en partie responsable du renforcement de la résistance des alliages. En effet la modification de l'état structural influence sensiblement la dureté.

Dans certains alliages en solution solide sursaturée et ayant subis des traitements de revenu à basse température, on observe un durcissement lié à la formation des zones Guinier-Preston (GP). C'est le durcissement à froid.

En élevant la température de revenu, on observe un deuxième durcissement qui est lié à l'apparition de la phase métastable. C'est le durcissement à chaud.

Le durcissement varie donc au cours de la séquence de précipitation et décroît finalement lors de l'apparition du précipité d'équilibre.

Dans le système Al 5.2% Zn les différents phénomènes sont clairement observables (fig I-11), par contre pour des concentrations supérieures on ne peut pas distinguer entre le durcissement à chaud et à froid [12] à cause de la maturation trop rapide de cet alliage. Ce dernier cas fera l'objet de notre étude.

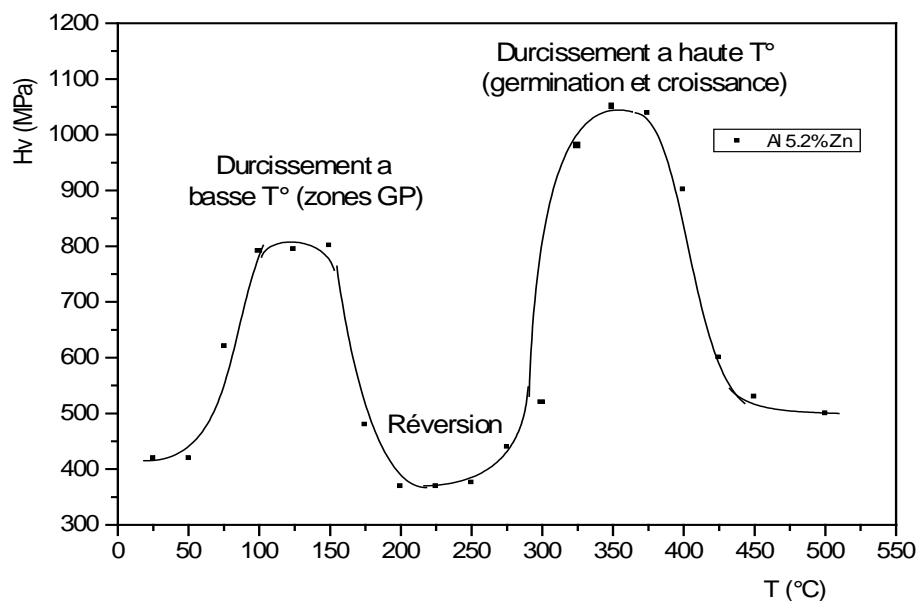


Fig. I-12 : Courbes isochrones de dureté de l'alliage Al 5.2 % Zn [13].

I- 9- 2- Mécanisme du durcissement structural :

Le mécanisme du durcissement diffère selon la nature du précipité. S'il y a relation cristallographique bien définie (cohérence) entre le précipité et la matrice (zones GP et précipité cohérent) la dislocation pourra glisser sous l'effet d'une contrainte à travers les particules en les cisillant (fig.I-13).

Si au contraire il n'y a pas cohérence à l'interface (précipité métastable et d'équilibre) la dislocation ne pourra pas traverser la particule, elle la contournera en formant une boucle autour d'elle. C'est le mécanisme préposé par Orowan (fig. I-14).

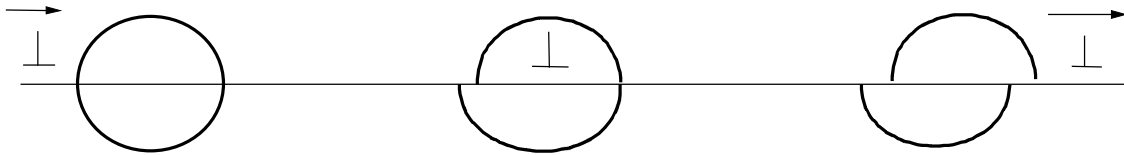


Fig. I-13 : Cisaillement d'une particule par une dislocation.

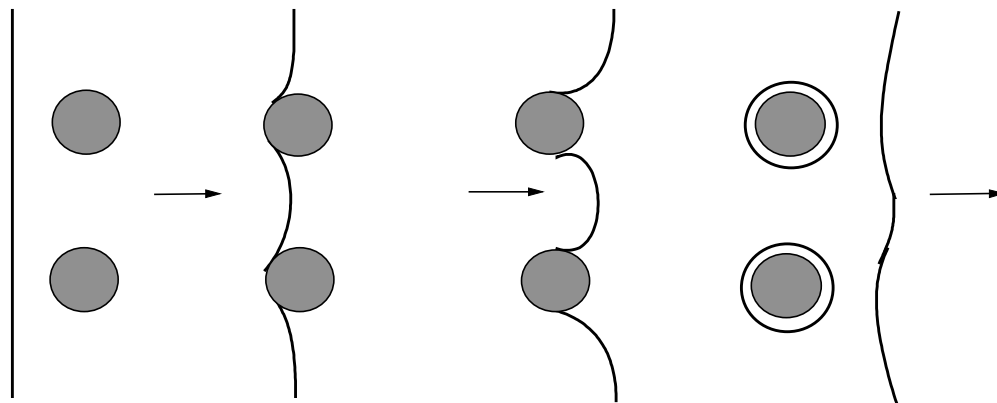


Fig. I-14 : Contournement d'une particule par une dislocation.

I- 10- Effet des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques :

On constate toujours qu'une solution solide offre une résistance élevée à la déformation plastique comparativement au solvant pur. Ceci est dû au fait que les atomes étrangers perturbent la périodicité du réseau cristallin et interagissent avec les dislocations en entravant leur déplacement.

L'adjonction d'un élément ternaire sous forme de traces (0-1 %) aux alliages binaires influe sur le durcissement structural, mais également sur la séquence et la cinétique de précipitation.

L'effet de l'élément d'addition dépend du système ou il est introduit.

Si l'énergie de liaison entre cet élément et les lacunes de trempe est supérieure à celle du soluté, l'effet se traduira par une réduction ou une suppression de la formation des zones GP, donc un adoucissement de l'alliage. C'est le cas du Cadmium qui retarde la formation des zones GP dans le système Al 7%Zn 3%Mg alors que l'étain les supprime complètement [14].

Dans certains cas, il peut se former un composé intermétallique entre le soluté et l'élément rajouté. C'est le cas du système Al-Zn-Fe ou les atomes de Fer auront tendance à se combiner avec les atomes d'Aluminium pour former un composé (FeAl_3) plus stable qui empêche la formation des zones GP en réduisant le nombre de lacunes de trempe.

II- 1- Le diagramme d'équilibre du système AlZn :

Avant l'année 1932, de nombreux diagrammes de phase du système AlZn avait été publiés, mais tous sont à présent erronés. Aujourd'hui, la forme générale du diagramme est bien connue, il est de la forme Eutectique ($T_e = 381 \pm 1^\circ\text{C}$ et $C_e = 88.7 \pm 0.2 \text{ at.\%Zn}$). Le domaine monophasé de la Solution Solide (Al) est très étendu mais interrompu par une lacune de miscibilité de température critique $T_c = 351^\circ\text{C}$ [15].

Le liquidus, le solidus et les solvus ont été déterminés avec précision par plusieurs auteurs en utilisant différentes méthodes comme la mesure de résistivité électrique ou l'analyse thermique différentielle. L'ensemble de ces résultats a été regroupé par J. L. Murray [16] qui a représenté en 1983 un diagramme de phase complet. E. A. Brandes et G. B. Brook ont proposé en 1992 un diagramme de phase qui ne diffère presque pas de celui par J. L. Murray. Le solidus présente un point d'inflexion au niveau de la composition equiatomique. C'est à ce niveau que l'on a délimité la phase α (riche en Al) de la phase α' (riche en Zn) qui sont en fait, thermodynamiquement une seule et même phase.

En 1961 et 1963 G. R. Goldak a observé des anomalies dans la mesure du paramètre de réseau à haute température, mais une légère anomalie ne semblait pas être suffisante pour confirmer l'existence d'un petit domaine biphasé ($\alpha+\alpha'$) vers 50 at.%Zn.

De nombreux chercheurs (1897- 1911) pensaient qu'il existait un composé intermétallique AlZn_2 , mais des travaux ultérieurs l'ont identifié comme étant la phase α' (CFC) ordonnée riche en Zinc.

La détermination précise de la température Eutectoïde a fait l'objet des travaux de plusieurs chercheurs. Les premières estimations furent basées sur les mesures de résistivité et les courbes de refroidissement. H. Nishimura (1924), E. Schmid (1934), M. L. Fuller (1935), T. Isihara (1924), E. A. Owen

(1935) et H. Auer (1936) ont estimé cette température entre 270 et 278°C. Par la suite des travaux basés sur l'analyse thermique différentielle et les observations au microscope électronique à transmission ont conduit à la valeur proposée par Simerska (1974) qui vaut $277 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Les concentrations en Zinc de α et α' à la température Eutectoïde sont respectivement 16.5 ± 0.5 et 59 ± 1 at.%Zn.

La solubilité en phase solide du Zinc dans l'Aluminium augmente de 2.2 at.%Zn à 110°C jusqu'à 16.5 at.%Zn à la température Eutectoïde. Au-dessus de 277°C le solvus passe du côté riche en Zinc, la solubilité augmente de 59 at.%Zn à 67 at.%Zn à la température Eutectique.

Le maximum de solubilité de l'Aluminium dans le Zinc est de 2.8 ± 0.2 at.% Al à la température Eutectique. La solubilité diminue à 1.6 at.%Al à 277°C et 0.07at.%Al à 20°C.

La figure (II-1) représente le diagramme d'équilibre du système AlZn publié par E. A. Brandes et G. B. Brook (1992).

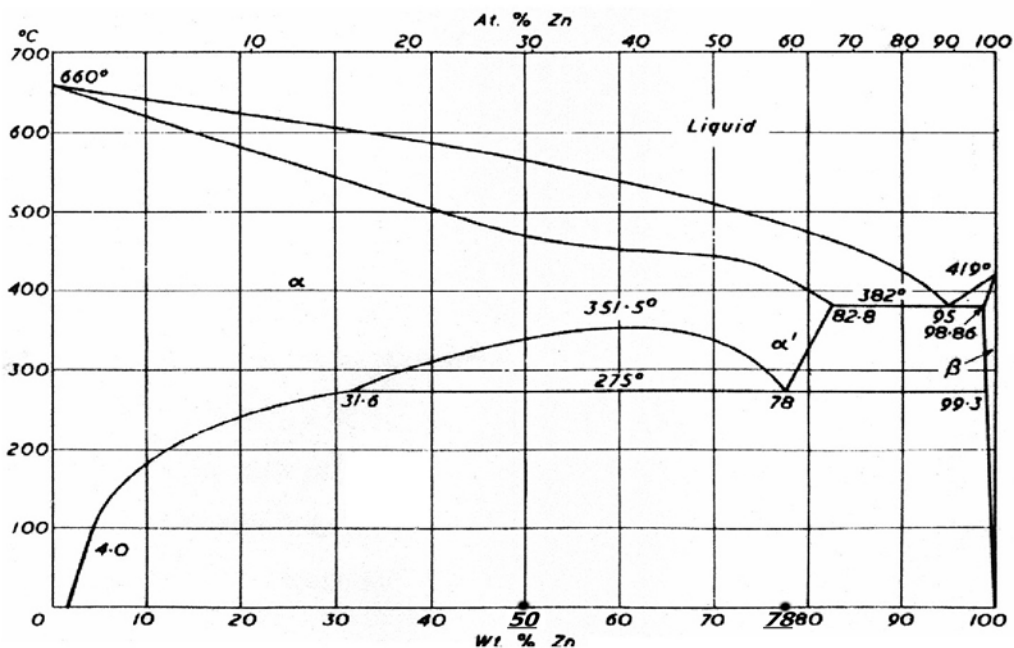
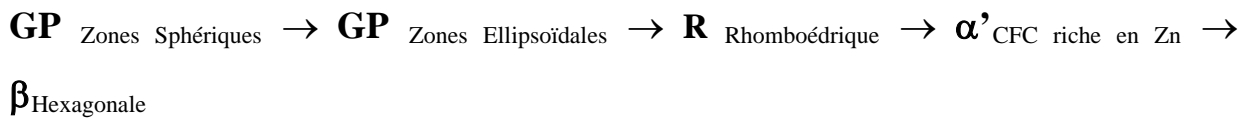


Fig II-1 : diagramme d'équilibre du système AlZn [17].

II- 2- Séquences de précipitation dans le Système AlZn :

La décomposition de la solution solide sursaturée lorsqu'elle est maintenue à des températures inférieures à celle du solvus donne une série de phases métastables ; des zones GP sphériques et ellipsoïdales, des plaques de précipité cohérent (CFC) qui engendrent une distorsion rhomboédrique du réseau et la phase incohérente α' . Une évolution progressive a été observée par A. Gaber [13] qui propose la séquence de décomposition suivante :



La séquence de phase observée pendant le vieillissement dépend de la température d'homogénéisation, de la température et de la méthode de trempe, de la concentration de Zinc, des impuretés ou éléments d'addition et enfin de la température de vieillissement.

Les zones GP ont une forme sphérique lorsqu'elles sont de petite taille. Elles ne sont pas déformées par la matrice et conservent donc la structure CFC de l'Aluminium. J. Deguercy et al. [18] ont remarqué qu'à partir d'une taille critique, la tension appliquée par la matrice va déformer le réseau en structure Rhomboédrique, la zone GP aura alors la forme d'un petit ellipsoïde de petit axe parallèle à la direction $\langle 111 \rangle$. En vieillissant ces zones vont s'épaissir et se regrouper pour former la phase « R » rhomboédrique métastable.

A. F. Bonfiglioli et A. Guinier (1966) ont mesuré le rayon moyen des premières zones qui apparaissent sur un alliage binaire vieilli à -45°C , ce rayon a augmenté de 2 à 3.4 nm. W. Merz (1966) et M. Fumeron (1977) estiment qu'à 20°C les zones GP atteignent leur taille critique (3 à 3.5 nm).

G. Laslaz (1977), S. C. Agarwal(1978), H. Loeffler (1978), H.G. Fabian(1979) et M. Hennion(1982) ont montré que la transition vers la forme ellipsoïdale dépendait de la température de vieillissement et qu'elle avait lieu bien plus tôt, lorsque la taille des zones se situe entre 1.5 et 2 nm. Des zones de rayons 200 nm (des disques) ont été observées par M. Simerska (1967), il s'agirait de la phase « R ».

M. Fumeron (1977-1980) a analysé par diffusion des rayons X la structure interne de ces disques, il a pu identifier la même structure rhomboédrique dans les zones GP de forme ellipsoïdale de plus petite taille que les disques. Il est donc évident qu'il s'agit d'une même phase et que la différence est seulement une question de taille des amas.

Certains auteurs comme T. R. Anantharaman et al. [19] supposent que la phase « R » est cohérente avec la matrice environnante, alors que d'autres la considère comme semi-cohérente, c'est le cas de Simerska et al.[20]. Pour G. Laslaz [21] elle serait incohérente, son domaine d'existence serait défini par une lacune de miscibilité dont la limite inférieure reste à préciser. Pour Anantharaman [22,23] elle ne se forme pas au-dessous de 160°C alors que pour Simerska [23] l'évolution zones GP→R a lieu à 85°C et peut également se manifester dès 20°C, bien qu'à cette température elle soit lente et progressive.

Graff et (1964) et Simerska (1967) pensent avoir confirmé l'existence d'une phase α' cubique déjà signalée en 1960. Cette phase figure dans la séquence de précipitation des alliages AlZn à la suite de la phase « R » et avant le précipité d'équilibre hexagonal ; elle est décrite comme une phase riche en Zinc, incohérente avec la matrice pour Simerska, mais semi-cohérente pour Graff et al. Thermodynamiquement il existe une seule phase métastable, il s'agit de la solution solide (α') riche en Zinc.

Le fait de s'intéresser à la précipitation continue ne suffit pas pour expliquer les mécanismes de précipitation observés dans le cas de l'alliage AlZn. Dès les premiers stades du vieillissement, le zinc précipite également de manière discontinue dans les joints de grains, sans suivre la séquence conventionnelle de précipitation.

Le but de ce travail est de suivre les différents mécanismes de précipitation qui interviennent dans plusieurs domaines du diagramme d'équilibre.

III- 1- Elaboration des solutions solides binaires :

Nous avons utilisé pour l'élaboration de nos alliages Al-10% Zn, Al-20% Zn, Al-28.5% Zn, Al-40% Zn, Al-50% Zn, Al-60% Zn, Al-66% Zn et Al-78% Zn (pourcentages en poids), des métaux très purs (99,99 %).

L'Al pur fond a 660.37 °C et le Zinc a 419.58°C. Les deux éléments sont décapés avant pesage en utilisant les réactifs suivants :

La Soude (NaOH) pour l'Aluminium.

L'acide nitrique (HNO₃) pour le Zinc.

Les différentes préparations sont placées dans des creusets en Graphite. Les alliages sont obtenus par fusion des deux éléments massifs dans un four a moufle de type Thermolyne préalablement chauffé à la température 750°C. Les alliages en fusion sont maintenus à cette température pendant 30 mn puis mélangés en agitant une petite spatule en graphite, et enfin refroidi lentement jusqu'à la température ambiante.

III- 2- Elaboration des échantillons avec éléments d'addition :

Nous avons élaboré les alliages suivants :

Al 78% Zn **1%Cu**

Al 78% Zn **0.2%Mg**

Al 78% Zn **0.2%Cd**

à partir de l'alliage binaire homogène Al 78% Zn, de la même manière que précédemment.

III- 3- Traitements thermiques :

Il sera nécessaire de faire subir aux échantillons élaborés des traitements thermiques afin d'abord de les homogénéiser, puis d'activer les transformations de phases recherchées (vieillessement).

III- 3- 1- Recuit d'homogénéisation :

Pour obtenir des échantillons homogènes, il est nécessaire de leur faire subir un recuit d'homogénéisation qui consiste à les maintenir assez longtemps à une température située dans le domaine monophasé (α). Ce qui permettra aux atomes de soluté de se distribuer de manière homogène dans la matrice.

Nous avons porté les échantillons à la température de 380°C pendant 10 Jours. Par la suite nous les avons trempés de la température d'homogénéisation dans de l'eau glacée (0°C) pour obtenir une solution solide sursaturée.

III- 3- 2- Traitements de revenu (vieillessement) :

L'état de sursaturation dans lequel se trouvent les échantillons est un état métastable. Pour favoriser un retour à l'équilibre en provoquant l'apparition de phases intermédiaires, nous avons eu recours à un traitement de revenu à des températures allant de 0°C à 380°C pendant des temps différents. Ces traitements de vieillissement sont suivis d'une trempe à l'eau glacée.

Les échantillons de petite dimension sont enrobés d'une résine polymérisante maintenue à 0°C afin de mieux permettre leur manipulation.

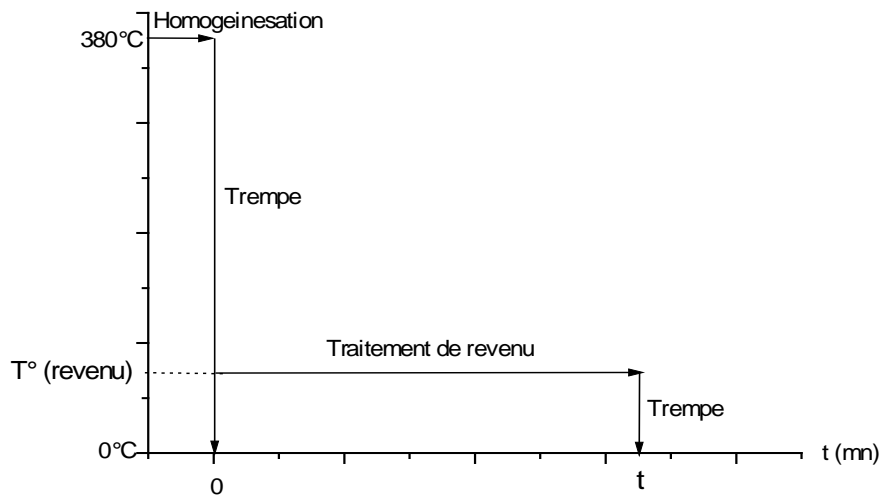


Fig. III- 1 : Schéma représentatif des traitements thermiques effectués.

III- 4- Préparation des échantillons :

Les lingots obtenus sont découpés à l'aide d'une scie de bijoutier en plusieurs morceaux, puis remis en solution (1h à 380°C) afin d'éliminer l'effet des frottements de la scie.

Une petite partie de chaque échantillon a été limée très finement (< 100 μm) puis comprimés dans un moule spécial sous forme de pastille plane. Elles seront réservées à la caractérisation par Rayons X. Le reste des échantillons subira des traitements de revenu.

III- 5- Le polissage :

Le pré-polissage est effectué par passages successifs sur différents papiers abrasifs dont les grains ont une finesse croissante. Une circulation d'eau permet d'éliminer les particules abrasées et de minimiser les risques d'échauffement de l'échantillon. Le passage d'un papier abrasif à l'autre se fait en croisant orthogonalement les papiers successifs afin d'éliminer toute trace de rayures dues au papier précédent.

Le polissage de finition est obtenu en frottant l'échantillon sur un feutre sur lequel est projetée de la pâte diamantée afin d'éliminer les fines rayures qui subsisteraient encore sur l'échantillon.

Les échantillons obtenus seront réservés aux mesures de microdureté.

III- 6- La microdureté :

La mesure de microdureté permet de repérer une transition de phase : L'apparition d'une nouvelle phase provoque une variation de microdureté.

L'essai de dureté consiste à imprimer à la surface de l'échantillon une empreinte à l'aide d'un pénétrateur, puis à mesurer, en se servant d'un microscope, la taille de l'empreinte, et de déduire la dureté en se référant à des tables reliant la taille de l'empreinte à la dureté. L'empreinte sera d'autant plus profonde que l'échantillon est mou. Dans la méthode Vickers utilisé, nous avons utilisé un pénétrateur formé d'une pyramide diamantée droite à base carrée, d'angle au sommet 136° . La dureté Vickers noté H_v (Hardness Vickers) est donnée par la relation : $H_v = 0.189 F/d^2$

Où F est la charge d'essai et d la moyenne des deux diagonales mesurées.

Un certain nombre de conditions doivent être vérifiées afin de procéder à un essai de microdureté :

- L'échantillon doit être poli et présenter une face perpendiculaire à l'axe de la pointe du pénétrateur.
- La charge doit être appliquée progressivement et sans chocs ni vibrations et maintenue à sa valeur finale pendant 15 secondes.
- L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à $1.5 d$.
- Deux essais sur le même échantillon doivent être séparés d'une distance supérieure à $10 d$.

Nous avons utilisé un microduromètre de type MICROMET 3 BUEHER LTD représenté dans la figure (III- 2) avec une charge de 200g. Pour augmenter la précision de la mesure, nous considérerons la valeur moyenne de 5 indentations prises sur des échantillons différents.

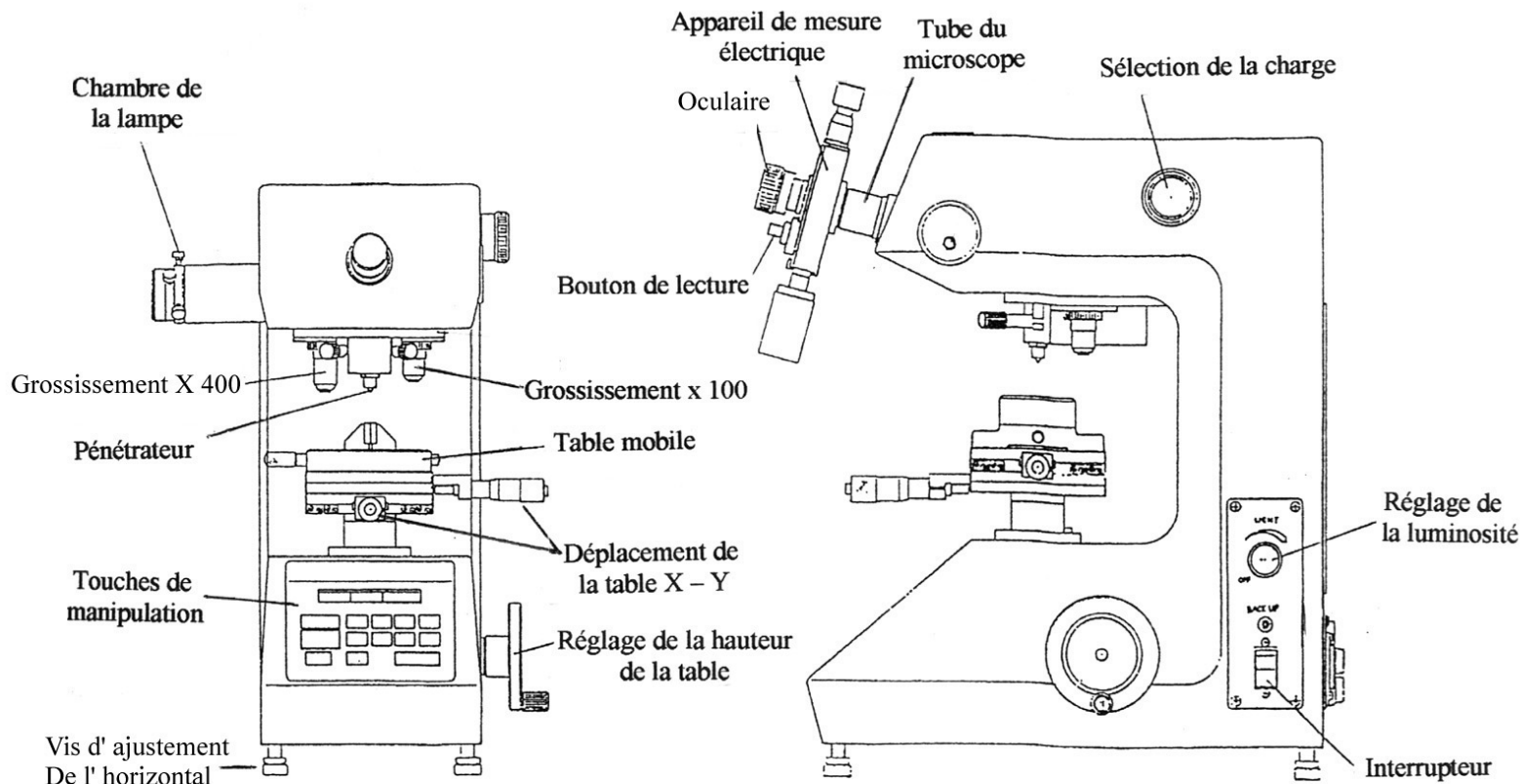


Fig III- 2 : Schéma du Microduromètre utilisé, (a) vue de face ; (b) vue de profil.

III- 7- Diffraction des rayons X :

Chaque substance cristalline fournit toujours un diffractogramme caractéristique unique. Dans un mélange de composants, chacune des substances produira son diffractogramme indépendamment des autres, offrant ainsi une méthode d'identification de ces mélanges.

Comme il existe une relation entre l'intensité des raies de diffraction de chaque substance et leur quantité dans le mélange, on peut effectuer une analyse quantitative et qualitative de ces mélanges à partir de ces diffractogrammes.

Pour obtenir le diffractogramme de chaque échantillon, nous avons utilisé un Diffractomètre de type Philips *PW 1710*. Il est constitué d'un axe central ou est disposé une face plane de l'échantillon. Autour de cet axe tourne le bras d'un goniomètre comportant un détecteur de rayons X (Fig. III- 3). En principe, l'échantillon tourne à une vitesse angulaire uniforme et le bras du goniomètre à une vitesse double de la vitesse angulaire afin de maintenir les conditions de focalisation.

Les rayons X produits par le tube ($K\alpha_1$ - Cu) sont diffractés par l'échantillon et détectés par un compteur qui nous permet de tracer le diffractogramme point par point.

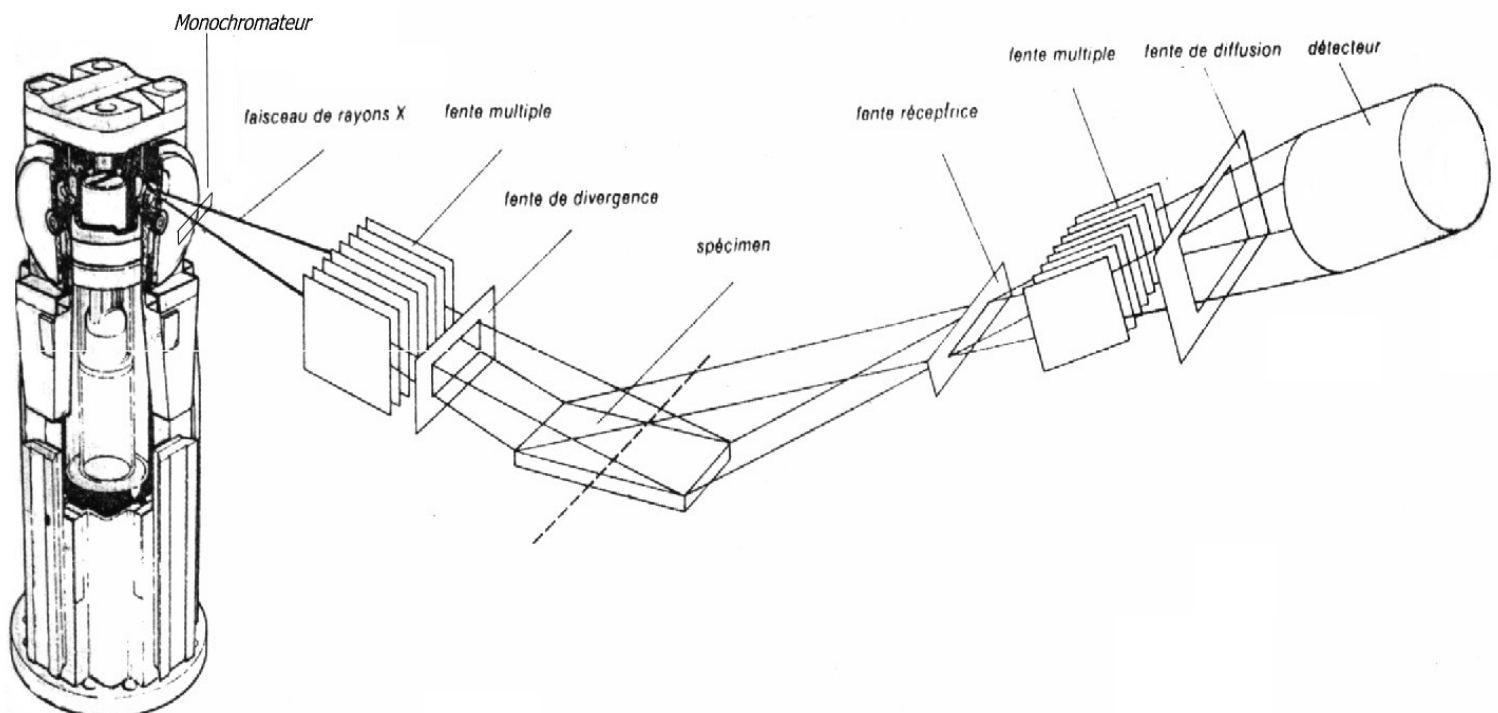


Fig. III- 3 : Schéma du diffractomètre de poudres.

IV. Analyse des alliages par diffraction des rayons X :

IV. 1. Intensité des rayons X diffractés par un cristal :

Un simple réarrangement des atomes dans une maille peut faire varier l'intensité diffractée. On peut donc à partir de la mesure de cette intensité remonter à la nature et aux positions des atomes et déterminer la structure.

Dans le cas d'une poudre cristalline, l'intensité diffractée dépend des cinq facteurs suivants dont le plus important est le facteur de structure F qui représente le rapport de l'amplitude diffusée par tous les atomes de la maille par rapport à l'amplitude diffusée par un électron.

- Le facteur multiplicité (p) représente le nombre de famille de plans qui ont la même distance réticulaire et qui vont diffracter le faisceau incident dans la même direction.

- Le facteur de Lorentz-Polarisation combine l'effet de polarisation ($1/2(1+\cos^2 2\theta)$) du faisceau lors de la réflexion et le facteur de Lorentz ($1/4\sin^2\theta\cos\theta$) dû à la géométrie du montage.

- Le facteur d'absorption vaut $1/2\mu$ (μ : Coefficient d'absorption linéaire) dans la méthode du diffractomètre. Ce facteur ne dépend pas de la position du pic car le volume irradié est pratiquement constant.

- Le facteur température provient du fait que les vibrations des atomes du réseau sont proportionnelles à la température. Le changement des distances réticulaires va causer le déplacement des raies et une diminution d'intensité. Ce facteur vaut e^{-2M} ou M est le facteur de Debye.

- Le facteur de structure :

Pour un cristal constitué d'atomes identiques et dont la maille est multiple, le facteur de structure d'un plan réticulaire s'écrit $F = \sum f_i e^{2\pi i (h u_i + k v_i + l w_i)}$

Dans le cas d'une solution solide de substitution dont les concentrations atomiques de A et B sont C_A et C_B :

$$\mathbf{F} = C_A \mathbf{F}_A(\mathbf{hkl}) + C_B \mathbf{F}_B(\mathbf{hkl})$$

Dans le cas d'un système cubique à faces centrées ce facteur devient :

$$\bar{F} = 4 (C_A f_A + C_B f_B)$$

où f_A et f_B sont les facteurs de diffusion atomique de A et B.

Finalement on obtient l'expression de l'intensité diffractée [25] :

$$I = \left[\left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \Pi r} \right) \cdot \left(\frac{\mu_0}{4 \Pi} \right)^2 \cdot \left(\frac{e^4}{m^2} P \right) \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \cdot \left[\frac{e^{-2M}}{v} \right] \cdot \left[\frac{|F|^2}{2\mu} \right] \dots \text{(Eq IV-1)}$$

Ou :

v : volume de la maille.

$\left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \Pi r} \right)$: dépend uniquement du montage de diffraction.

$\left(\frac{\mu_0}{4 \Pi} \right)^2 \cdot \left(\frac{e^4}{m^2} \right)$: est une constante.

IV. 2. Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X.

En faisant le rapport de l'intensité de chaque réflexion par rapport à la plus intense (I/I_{111}), on supprime tous les termes qui ne dépendent pas de la position angulaire. On peut ainsi faire un calcul prévisionnel (tableau IV-1) des intensités rapportées à la raie la plus intense pour tous les échantillons utilisés ainsi que le métal de base, l'Aluminium.

Nous pouvons constater que les valeurs expérimentales (tableau IV-2) obtenues à partir des enregistrements obtenus pour Al-10%Zn, Al-20%Zn, Al-28.5%Zn, Al-40%Zn et Al-50%Zn, s'accordent aux valeurs théoriques. Nous constatons également que le spectre obtenu pour chaque échantillon (Fig IV-1) présente cinq raies de diffraction à des positions similaires à celles de l'Aluminium pur ; et que les rapports d'intensité sont pratiquement les mêmes.

L'ensemble de ces observations nous permet d'affirmer [26] que les alliages précédents homogénéisés pendant 10 jours puis trempés à 0°C sont des

solutions solides de substitution (désordonnée) cristallisant dans le même réseau que celui de l'Aluminium (CFC).

Nous remarquons également que la concentration du soluté engendre une faible distorsion du réseau qui se manifeste par un léger déplacement des pics. C'est ce qui nous permettra de doser nos échantillons.

	Al pur		Al 10%Zn		Al 20%Zn		Al 30%Zn	
(hkl)	θ (deg)	$I/I_{(111)}$	θ (deg)	$I/I_{(111)}$	θ (deg)	$I/I_{(111)}$	θ (deg)	$I/I_{(111)}$
(111)	19.18	1	19.13	1	19.11	1	19.15	1
(200)	22.31	0.47	22.26	0.466	22.24	0.468	22.23	0.465
(220)	32.5	0.27	32.45	0.269	32.47	0.266	32.52	0.262

	Al 40%Zn		Al 50%Zn	
(hkl)	θ (deg)	$I/I_{(111)}$	θ (deg)	$I/I_{(111)}$
(111)	19.11	1	19.23	1
(200)	22.26	0.46	22.37	0.461
(220)	32.52	0.262	32.65	0.259

Tableau IV-1 : Valeurs expérimentales des rapports d'intensités

En ce qui concerne les alliages de concentration supérieure à Al-50%Zn, on remarque l'apparition de pics supplémentaire, caractéristiques du Zinc précipité. Pour K. N. Melton et al.[27] la précipitation est très rapide dans les alliages les plus concentrés, le temps nécessaire pour effectuer la trempe suffirait à faire apparaître les amas responsables de l'apparition des pics supplémentaires.

On observe également un élargissement des pics de diffraction de la solution solide lorsque la concentration de Zinc augmente, c'est le signe que la réaction est d'autant plus rapide que la proportion de Zinc est importante.

Al pur							
(hkl)	θ (deg)	p	Lp	e^{-2M}	f_{Al}	$ F ^2$	I/I ₍₁₁₁₎
(111)	19.18	8	15.82	0.934	8.759	1227.5	1
(200)	22.31	6	11.30	0.906	8.306	1103.8	0.467
(220)	32.5	12	4.84	0.821	7.209	831.51	0.273

Al 10% Zn								
(hkl)	θ (deg)	p	Lp	e^{-2M}	f_{Al}	f_{Zn}	$ F ^2$	I/I ₍₁₁₁₎
(111)	19.13	8	15.932	0.934	8.7673	21.8658	1396	1
(200)	22.26	6	11.358	0.906	8.3467	20.5348	1261.8	0.4687
(220)	32.45	12	4.853	0.821	7.213	17.1248	935.65	0.2691

Al 20% Zn								
(hkl)	θ (deg)	p	Lp	e^{-2M}	f_{Al}	f_{Zn}	$ F ^2$	I/I ₍₁₁₁₎
(111)	19.11	8	15.969	0.934	8.7701	21.8742	1598.5	1
(200)	22.24	6	11.381	0.906	8.35	20.5464	1441	0.4674
(220)	32.47	12	4.85	0.821	7.21	17.1248	1059.38	0.2653

Al 30% Zn								
(hkl)	θ (deg)	p	Lp	e^{-2M}	f_{Al}	f_{Zn}	$ F ^2$	I/I ₍₁₁₁₎
(111)	19.15	8	15.895	0.934	8.7646	21.8575	1842.5	1
(200)	22.23	6	11.392	0.906	8.3505	20.5472	1658.91	0.4694
(220)	32.52	12	4.834	0.821	7.2072	17.1108	1209.57	0.2632

Al 40% Zn								
(hkl)	θ (deg)	P	Lp	e^{-2M}	f_{Al}	f_{Zn}	$ F ^2$	I/I ₍₁₁₁₎
(111)	19.11	8	15.969	0.934	8.7701	21.8742	2151.71	1
(200)	22.26	6	11.358	0.906	8.3467	20.5348	1927.44	0.4635
(220)	32.52	12	4.834	0.821	7.2072	17.1108	1396.78	0.259

Al 50% Zn								
(hkl)	θ (deg)	P	Lp	e^{-2M}	f_{Al}	f_{Zn}	$ F ^2$	I/I ₍₁₁₁₎
(111)	19.23	8	15.749	0.934	8.7522	21.8202	2527.82	1
(200)	22.37	6	11.232	0.906	8.3339	20.4925	2260.21	0.4639
(220)	32.65	12	4.792	0.821	7.1922	17.0744	1625.31	0.2579

Tableau IV-2: Evaluation théorique des rapports d'intensités des raies de diffractions rapportés à la raie la plus intense.

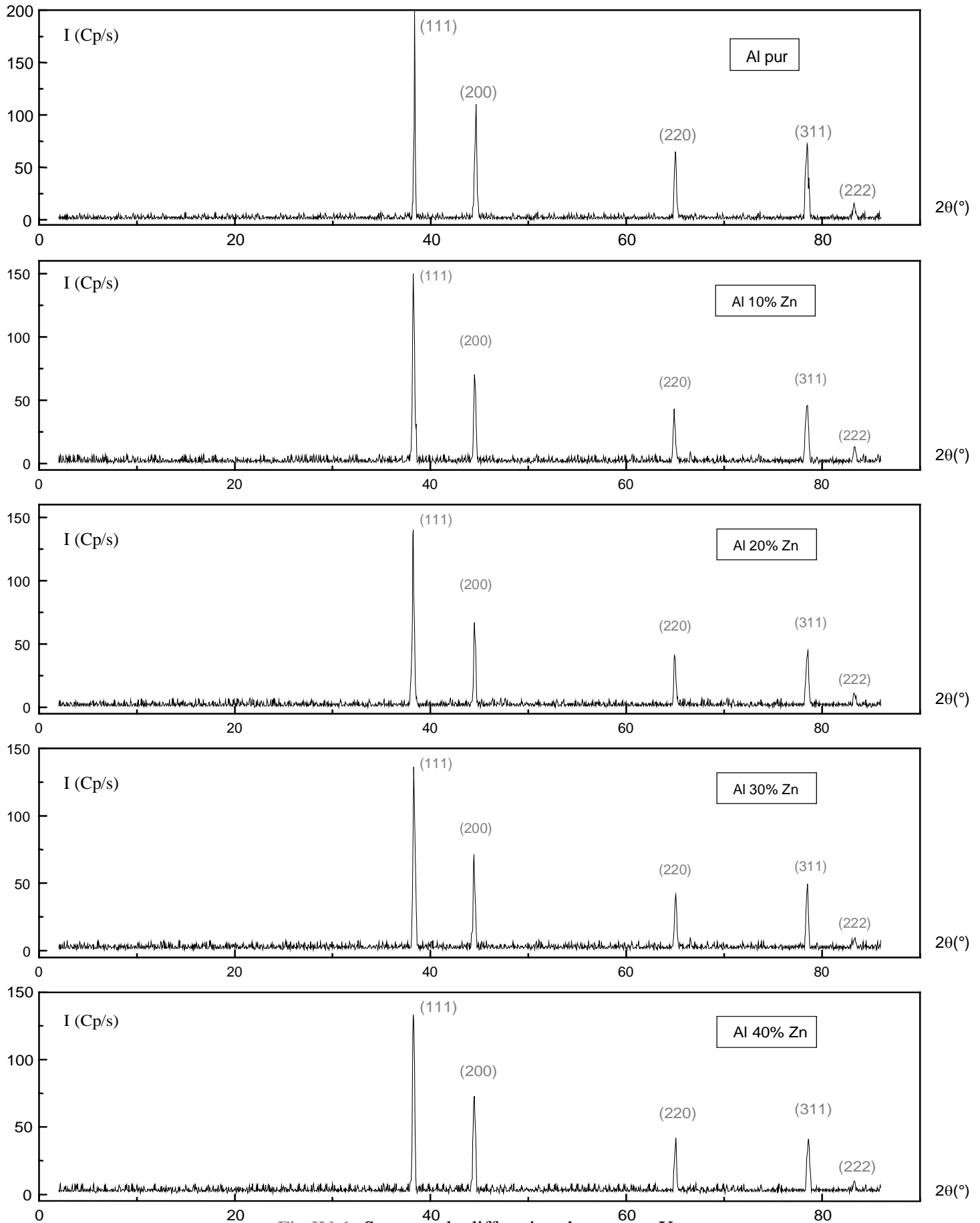


Fig IV-1: Spectres de diffraction des rayons X.

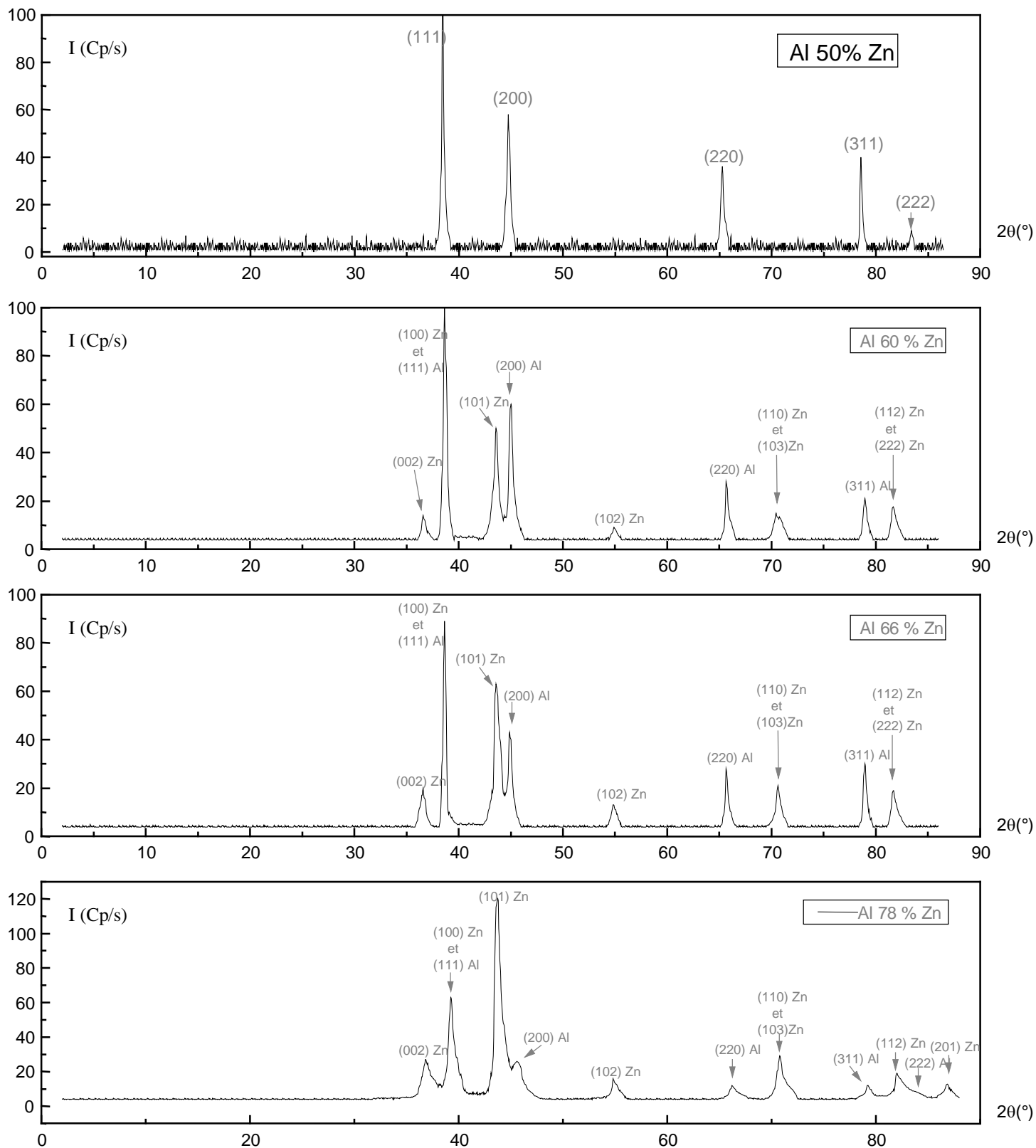


Fig IV-1(suite): Spectres de diffraction des rayons X.

IV. 3. Dosage des solutions solides par détermination précise du paramètre de réseau :

Il est possible de déterminer par diffraction de rayons X le paramètre de réseau d'une solution solide à partir des distances réticulaires correspondant aux angles de Bragg et de déduire, au moyen d'abaques (paramètre de réseau - concentration), la proportion de chacun des éléments la constituant.

Chacune des raies de diffraction des solutions solides (Al-10%Zn → Al-50%Zn) permet de calculer une valeur approchée du paramètre de maille utilisant l'équation (IV-2), avec cependant, une erreur relative (IV-3) qui devient minime aux alentours de $\theta=90^\circ$.

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \dots(\text{IV-2}).$$

$$\frac{\Delta a}{a} = -\text{Cotg}\theta \cdot \Delta\theta \quad \dots(\text{IV-3}).$$

Où ; a : paramètre de maille.

d : distance réticulaire.

θ : Angle de Bragg.

(hkl) : Indices de Miller.

Le fait de ne pouvoir observer de réflexion à cette position ($\theta=90^\circ$), nous incite à extrapoler les valeurs calculées des paramètres en fonction affine de $\text{Cos}^2(\theta) / \text{Sin}(\theta)$ [28].

Les résultats expérimentaux suivants sont représentés (Fig IV-2).

Al				
(hkl)	d (Å)	a (Å)	θ (deg)	$\text{Cos}^2(\theta) / \text{Sin}(\theta)$.
(111)	2.3437	4.0595	19.18	2.71
(200)	2.0291	4.0582	22.31	2.25
(220)	1.4333	4.054	32.5	1.32

Al 10% Zn				
(hkl)	d (Å)	a (Å)	θ (deg)	$\text{Cos}^2(\theta) / \text{Sin}(\theta)$.
(111)	2.3505	4.0713	19.13	2.72
(200)	2.0333	4.0666	22.26	2.26
(220)	1.4349	4.0586	32.46	1.32

Al 20% Zn				
(hkl)	d (Å)	a (Å)	θ (deg)	$\text{Cos}^2(\theta) / \text{Sin}(\theta)$.
(111)	2.3522	4.0742	19.11	2.72
(200)	2.0345	4.069	22.24	2.26
(220)	1.4347	4.058	32.47	1.32

Al 30% Zn				
(hkl)	d (Å)	a (Å)	θ (deg)	$\text{Cos}^2(\theta) / \text{Sin}(\theta)$.
(111)	2.3476	4.0662	19.15	2.72
(200)	2.0352	4.0704	22.23	2.26
(220)	1.4328	4.0526	32.52	1.32

Al 40% Zn				
(hkl)	d (Å)	a (Å)	θ (deg)	$\text{Cos}^2(\theta) / \text{Sin}(\theta)$.
(111)	2.3518	4.0735	19.119	2.72
(200)	2.0332	4.0664	22.26	2.26
(220)	1.4326	4.0521	32.52	1.32

Al 50% Zn				
(hkl)	d (Å)	a (Å)	θ (deg)	$\text{Cos}^2(\theta) / \text{Sin}(\theta)$.
(111)	2.3387	4.0508	19.23	2,73
(200)	2.0237	4.0474	22.37	2.27
(220)	1.4274	4.0374	32.65	1.32

Tableau IV-3 : Pics de diffraction et calcul du paramètre de réseau.

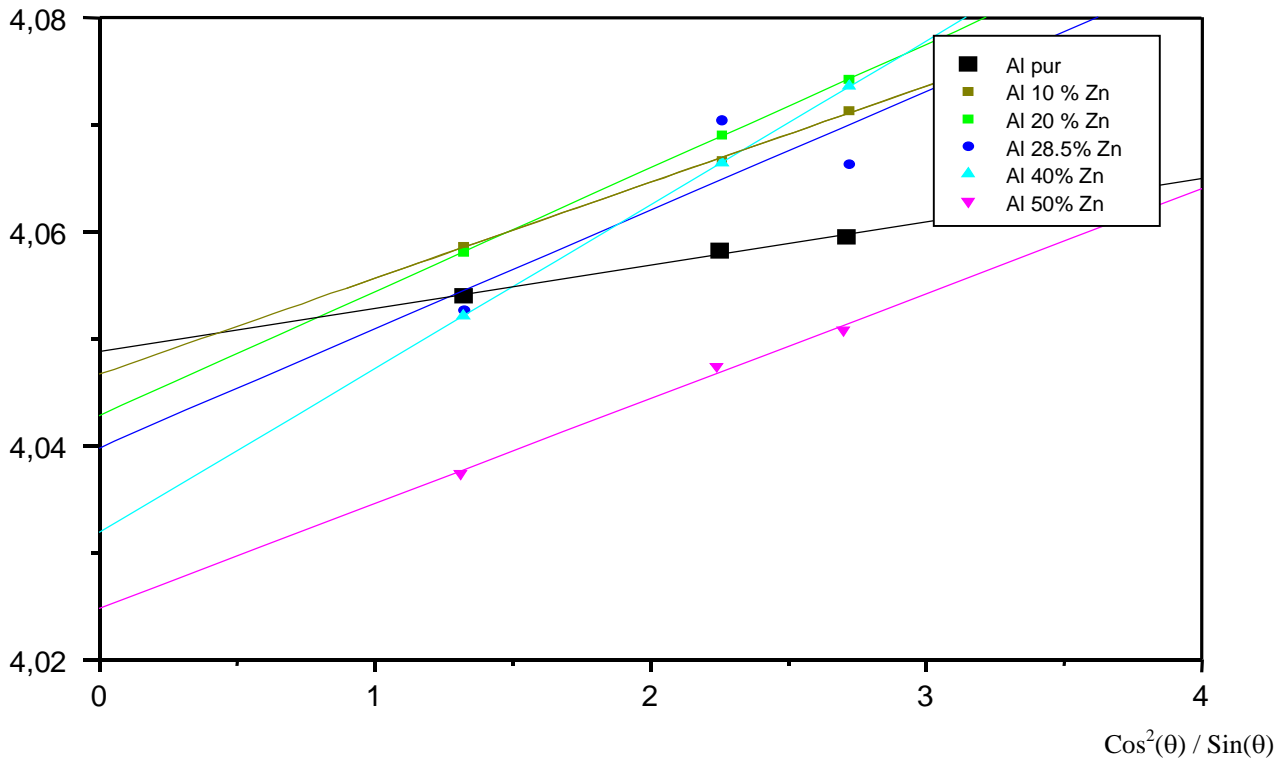


Fig IV-2 : Paramètre de réseau des différentes Solutions Solides à partir des trois premières raies de diffraction, avec extrapolation pour $\text{Cos}^2(\theta) / \text{Sin}(\theta)=0$.

Les valeurs des paramètres de maille obtenues graphiquement par extrapolation sont données en fonction de la concentration atomique et massique de soluté dans le tableau (IV-4). Nous avons représenté ces résultats dans la Figure (IV-3). Nous avons également représenté, à titre de comparaison les valeurs obtenues dans d'autres travaux tels que la mesure de la densité ou l'étude des propriétés Plastiques, etc [16].

Concentration atomique C(%)	0	4.38	9.35	15.02	21.57	29.21
Concentration massique w(%)	0	10	20	30	40	50
Paramètre de maille a(Å)	4.04878	4.04666	4.0282	4.03981	4.03189	4.02478

Tableau IV- 4 : Résultats expérimentaux obtenus par extrapolation pour $\text{Cos}^2(\theta) / \text{Sin}(\theta)=0$.

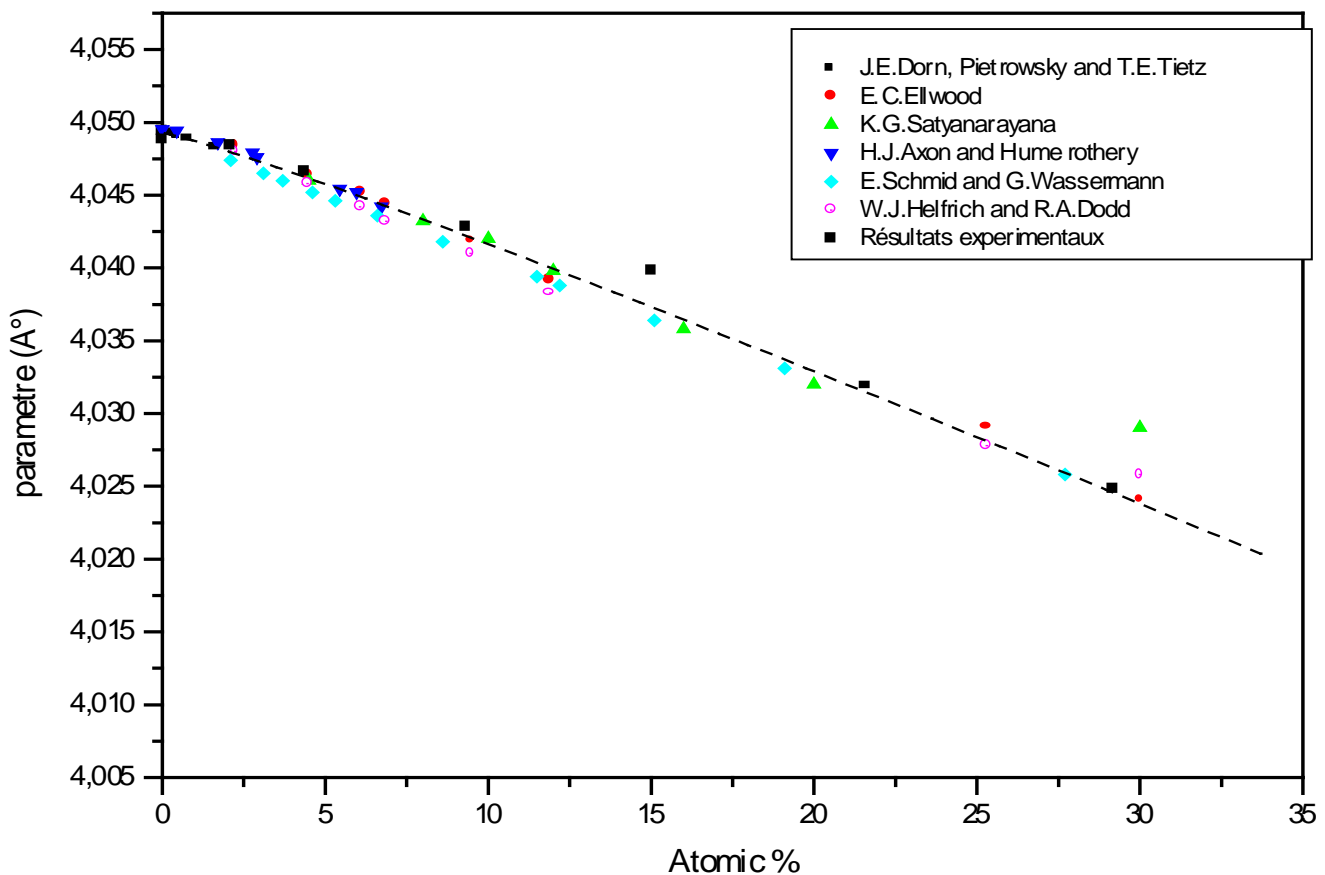


Fig IV-3 : paramètre de maille en fonction de la concentration atomique.

Les résultats obtenus coïncident avec les valeurs tirées de la littérature. On peut donc affirmer que les concentrations souhaitées au départ sont bonnes, et que l'élaboration s'est révélée satisfaisante.

Cette méthode de dosage est souvent utilisée du fait de sa simplicité. La difficulté survient lorsque le soluté et le solvant ont des paramètres de réseau très voisins. La concentration de soluté n'introduit donc pas trop de distorsion dans le réseau et il devient difficile d'observer une variation appréciable du paramètre de maille. C'est le cas du système AlZn où les paramètres valent :

$$r_{\text{Al}} = 2.86 \text{ \AA} \quad , \quad r_{\text{Zn}} = 2.66 \text{ \AA}$$

V- 1- Influence de la température de revenu :

V- 1- 1- Isochrones de dureté :

Des mesures de dureté ont été effectuées sur des échantillons Al-50%Zn homogénéisés ayant subis des traitements de revenu à des températures différentes ($0^{\circ}\text{C} \rightarrow 380^{\circ}\text{C}$) pour un même temps de maintien (30 mn).

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau (V-1) et représentées dans la figure (V-1). On observe l'existence de trois domaines distincts :

- Une augmentation de dureté pour $0^{\circ}\text{C} < T < 70^{\circ}\text{C}$.
- Une décroissance de la dureté pour $70^{\circ}\text{C} < T < 260^{\circ}\text{C}$.
- Une augmentation, à nouveau, pour $260^{\circ}\text{C} < T < 380^{\circ}\text{C}$.

a) Domaine $0^{\circ}\text{C} < T < 70^{\circ}\text{C}$:

Aussitôt après trempe, une évolution rapide se manifeste par une augmentation de dureté. A. Guinier (1946) et d'autres chercheurs ont montré que le durcissement rapide dans de tels alliages était lié à la formation et à la croissance de zones GP.

En effet, le grand nombre de lacunes de trempe favorisent la diffusion des atomes dissous qui vont se regrouper pour former une configuration plus stable tout en conservant la structure de la matrice environnante. Un apport thermique va favoriser davantage la diffusion, ce qui va permettre aux noyaux (zones PG sphériques) de croître en s'alimentant de la zone périphérique.

Ces noyaux riches en Zinc et entourés d'auréoles de matrice appauvrie sont initialement de forme régulière (sphérique) et prennent l'aspect

de plaquettes (parallèles au plan (111) de la solution solide) quand leur taille est suffisamment grande. D'après J. L. Murray [16], la cohérence avec la matrice, lors du passage à la forme ellipsoïdale est maintenue dans la direction $\langle 111 \rangle$ et la distorsion résulte en une compression des plans dans cette même direction qui se manifeste par une perte progressive de cohérence dans les autres directions. Le durcissement devient de plus en plus lent et on observe un maximum de dureté qui correspond au stade d'hétérogénéité où les tensions internes sont les plus fortes[29].

L'accroissement de dureté dans le premier stade est donc dû à la présence des zones GP ; celles-ci étant cohérentes avec le réseau, leur cisaillement par les dislocations en mouvement nécessite une force supplémentaire qui se traduit par un accroissement de dureté [12]. La perte progressive de cohérence se manifeste par un affaiblissement du durcissement.

Lorimer et Nicholson [30] suggèrent que les zones GP peuvent servir de germes pour les phases semi-cohérentes ou incohérentes qui sont plus stables thermodynamiquement que les zones GP, et Marth [31] affirme que la probabilité de germination d'une phase stable dans une phase moins stable est très importante.

Domaine $70^\circ\text{C} < T < 260^\circ\text{C}$:

Pour $T > 70^\circ\text{C}$, tant que la température est inférieure à la température limite de formation de zones GP, il se produit une certaine réorganisation des zones, mais on reste dans le domaine de la pré-précipitation. Ce domaine s'arrête seulement lorsque toutes les lacunes trempées en excès ont été éliminées.

Quand le revenu est poursuivi à des températures plus élevées encore, on observe un adoucissement de l'alliage qui se produit avec l'apparition de la phase rhomboédrique « R » *incohérente* avec la matrice.

Pour G. Laslaz [21] la différenciation zones GP-phase R se situe uniquement à l'apparition d'une incohérence au niveau de la périphérie des disques, puisque thermodynamiquement ce sont une seule et même phase. Mais il faut noter également l'importance de la taille des zones sur la dureté. En effet, certaines zones GP vont s'étendre aux dépens d'autres qui disparaissent, il se forme un nouveau réseau de noyaux de plus en plus volumineux et de plus en plus espacés. Le processus se poursuit jusqu'à ce que les domaines deviennent des grains de précipité visible au microscope (phase R) ; les zones GP sont dissoutes au profit de ces précipités de structure rhomboédrique qui sont incohérents avec la matrice environnante.

L'adoucissement de l'alliage proviens alors d'une part de la perte de cohérence, et d'autre part du grossissement des zones.

La transition « $R \rightarrow \alpha'$ » vers la phase métastable α' qui est décrite comme une solution solide riche en Zinc de structure CFC serait aussi responsable de l'adoucissement de l'alliage. Cette phase serait incohérente selon Simerska et al., mais semi-cohérente pour Graf et al.

L'adoucissement provient du fait que les gros domaines créés ne peuvent pas être traversés par les dislocations en mouvement, ils sont contournés permettant ainsi une continuité du mouvement des dislocations.

En poursuivant le revenu à des températures supérieures à 150°C on observe un adoucissement encore plus prononcé qui serait lié l'apparition rapide du précipité d'équilibre qui correspond à du Zinc presque pur, avec une très faible quantité d'Aluminium dissous et non pas un composé intermédiaire [29].

260°C < T < 380°C :

L'augmentation de dureté serait liée à la dissolution du précipité d'équilibre au profit de la solution solide. L'alliage tend à devenir homogène.

Al 50% Zn t= 30 mn	
T (°C)	Hv (N/mm²)
0	138,5
20	136,7
40	148,1
50	166,625
60	175,075
70	178,9
80	177,93
90	171,05
100	166,8
120	157,1
140	140,8
160	114,8
180	102,48
200	89,2
220	83,8
240	81,633
260	74,54
280	86,85
300	86,4
320	93,06
340	107
360	111,82
380	138,5

Tableau V-1 : Valeurs expérimentales de dureté en fonction de la température de revenu.

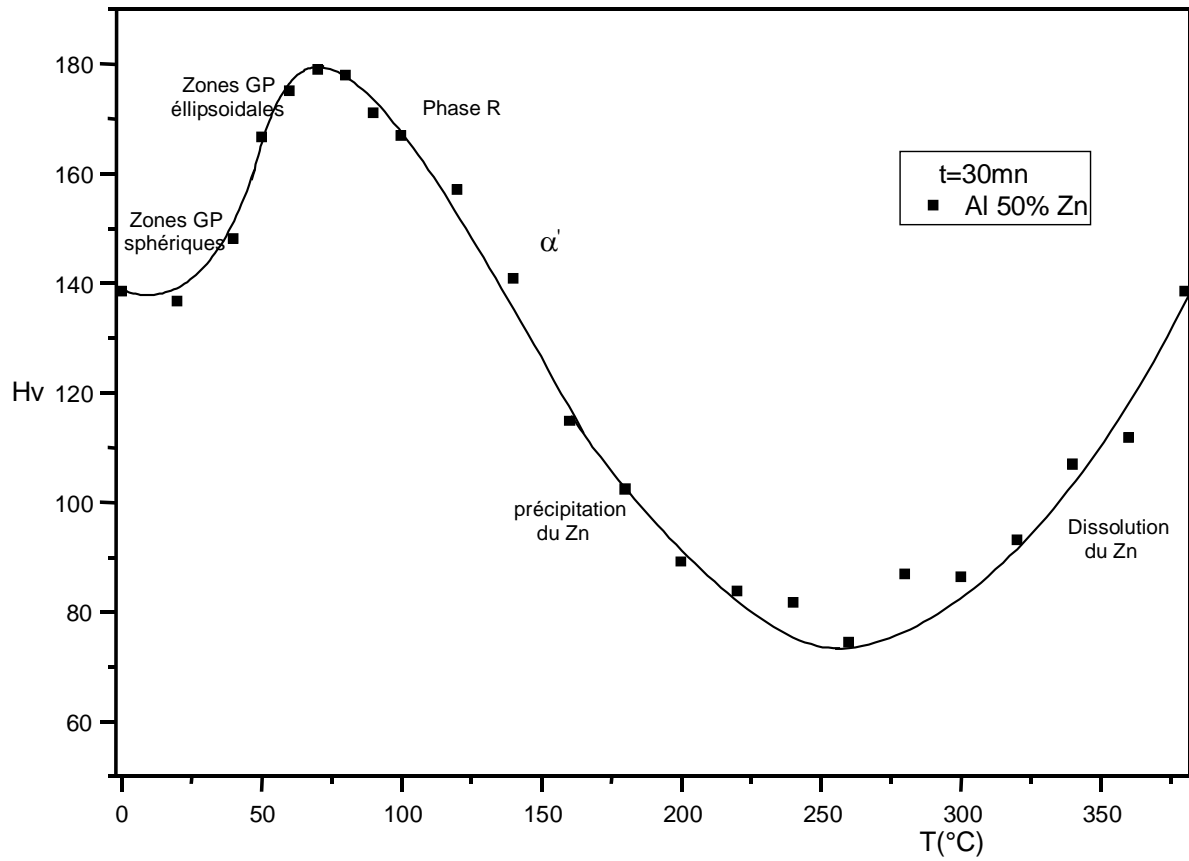


Fig V-1 : Courbe isochrone de dureté de l'alliage Al50%Zn.

V- 1- 2- Isothermes de dureté :

Le processus de vieillissement de l'alliage Aluminium-Zinc est assez complexe. Différents modes de décomposition peuvent se produire séparément ou simultanément selon la température de revenu.

Il a été prouvé [32] que la décomposition spinodale et la précipitation discontinue jouent un rôle important dans le processus de décomposition des alliages qui se situent dans la lacune de miscibilité ($31,6\% < C_{\text{massique}} < 78\%$).

Nous avons représenté l'évolution de la dureté de l'alliage Al 50%Zn en fonction du temps de vieillissement aux températures 30, 100, 150 et 250°C sur la figure (V-2).

On remarque que l'augmentation de température n'affecte pas essentiellement l'allure de la courbe isotherme, mais augmente seulement la vitesse de réaction. En effet plus la température est basse et plus le maximum de dureté tarde à apparaître. A $T=30^{\circ}\text{C}$ le maximum apparaît après $t=100\text{mn}$ de traitement alors qu'à $T=250^{\circ}\text{C}$ il apparaît après $t=8\text{mn}$ de traitement. Ceci était prévisible car les phénomènes de diffusion sont plus importants aux hautes températures[32].

Le maximum de dureté diminue légèrement quand la température augmente.

Pour des températures comprises entre 100°C et 150°C , la dureté se stabilise à la fin de la décomposition vers une valeur de 60 N/mm^2 après 10 jours, alors qu'aux basses températures ($T=30^{\circ}\text{C}$) la réaction de grossissement qui est responsable de l'adoucissement se produit beaucoup plus tard, plusieurs mois de traitement sont nécessaires pour aboutir à la même valeur de dureté. Kleshchev et Vijayalakshmi ont observé des précipités globulaires après un mois de vieillissement [33,34].

Pour les températures supérieures ($T=250^{\circ}\text{C}$), la valeur finale de la dureté ($H_v=85 \text{ N/mm}^2$) est supérieure à celle obtenue par décomposition aux plus basses températures (30, 100 et 150°C). On peut alors supposer qu'il existe une différence dans le mécanisme de décomposition, aux hautes et aux basses températures, qui produirait des précipités de tailles et de structures différentes. C'est également ce qu'a observé J. Tutkiewicz [35], qui a obtenu une dureté finale supérieure à 250°C qu'à 50°C et qu'il a assimilée à une différence dans la forme et la composition des produits de la précipitation.

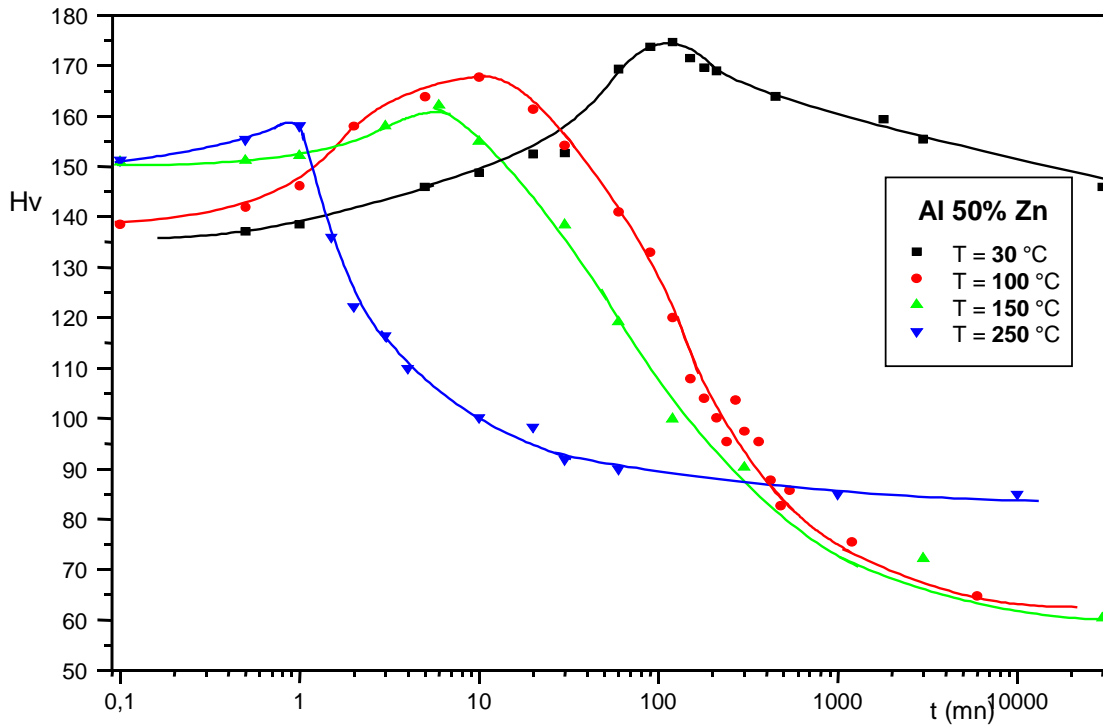


Fig V-2 : Courbe isothermes de dureté de l'alliage Al50%Zn.

T = 30°C	
T (mn)	Hv (N/mm²)
0,5	137,1
1	138,5
5	145,9
10	148,725
20	152,433
30	152,6
60	169,3
90	173,7
120	174,65
150	171,5
180	169,6
210	168,9
450	163,85
1800	159,275
3000	155,38
30000	145,88

T = 150°C	
T (mn)	Hv (N/mm²)
0,1	151,2
0,5	155,3
1	158
1,5	135,9
2	122,1
3	116,4
4	109,9
10	100,1
20	98,2
30	91,8
60	89,9
1000	85
10000	84,9

T = 100°C	
t (mn)	Hv (N/mm²)
0,1	138,5
0,5	141,9
1	146,133
2	158
5	163,8
10	167,7
20	161,3
30	154,2
60	141
90	132,9
120	120
150	107,866
180	104
210	100,1
240	95,433
270	103,66
300	97,48
360	95,38
420	87,72
480	82,65
540	85,7
1200	75,466
6000	64,72

T = 150°C	
t (mn)	Hv (N/mm²)
0,1	150,8
0,5	151,1
1	152,05
3	157,9
6	162
10	154,8
30	138,3
60	119,1
120	99,8
300	90,2
3000	72,15
30000	60,25

Tableau V- 3 : Valeurs expérimentales de dureté de l'alliage Al50%Zn en fonction temps de revenu.

Interprétation :

Pour toutes les températures étudiées, l'étape initiale du vieillissement consiste en la formation de précipités cohérents et semi-cohérents (zones GP et phases métastables) à l'intérieur du grain. Selon W. J. Kim [36] et J. Dutkiewicz [35,37], en même temps, il se formerait dans le joint de grain, par précipitation discontinue, des zones (généralement des lamelles) alternées de phases métastables ($\alpha + \alpha'$) qui vont s'étendre à l'intérieur du grain plus ou moins rapidement, selon la température de vieillissement. Cette première étape est accompagnée d'un durcissement de l'alliage dû fait de l'apparition des phases métastables cohérentes et semi-cohérentes. Le maximum de dureté est atteint lorsque ces lamelles couvrent la totalité de l'échantillon.

Une autre réaction beaucoup plus lente de grossissement discontinu est responsable de l'adoucissement de l'alliage et de la stabilisation finale de la dureté. La structure lamellaire ($\alpha + \alpha'$) se décompose en une structure lamellaire beaucoup plus grossière de phases stables ($\alpha + \beta$). En grossissant, les lamelles ont une composition qui se rapproche de celle de l'équilibre, la solution solide est appauvrie davantage et le précipité (β) est plus pur en Zinc [35].

L'adoucissement provient du fait que les phases α et β ont des compositions plus éloignées que celles de α et α' , il en résulte une incohérence encore plus prononcée au niveau de l'interface. Par ailleurs, le grossissement de la taille des précipités diminue les tensions internes responsables du durcissement.

Pour des températures inférieures à 150°C, l'apport thermique n'est pas suffisant pour permettre le grossissement continu des précipités produits par décomposition spinodale dans le grain, la réaction ne conduira pas à la formation du précipité d'équilibre et seules les phases métastables pourront

apparaître. Les lamelles formées initialement dans le joint se propagent alors dans tout le grain et la phase d'équilibre (β) germe seulement au sein de la phase métastable (α') produite par précipitation discontinue.

Par contre pour des températures supérieures à 150°C, la diffusion dans le cristal pourra aussi être activée ce qui peut empêcher la progression des lamelles formées dans le joint et on observera alors une compétition entre le grossissement des précipités produits par décomposition spinodale et la croissance des lamelles formées par précipitation discontinue.

Le précipité d'équilibre se formera alors également à l'intérieur du grain en succédant aux phases métastables (zones GP, R (rhomboédrique), α' (cfc)).

C. P. JU et al. [38] affirment avoir observé un grossissement continu des précipités d'équilibre à la suite des précipités cohérents et semi-cohérents pour des températures de 200°C et 250°C. A des températures plus basses, ils observent seulement le grossissement discontinu qui envahit la totalité de l'échantillon.

MELTON [39] suppose que cette différence dans le comportement aux deux températures provient d'un changement dans la mobilité des joints. En effet, aux hautes températures, il se produit une réaction de précipitation discontinue conventionnelle, où la migration du grain provoque une progression des lamelles. Alors qu'aux basses températures, la réaction est de nature autocatalytique, le joint de grain reste généralement stationnaire, alors que de part et d'autre se produit une morphologie granulaire des deux phases. La progression des produits de la réaction discontinue se fait par consommation de la phase métastable « R » produite dans le grain.

V- 2- Influence de la concentration :

Nous nous sommes intéressés au domaine de pré-précipitation et nous avons représenté sur la figure (V-3) des courbes isochrones pour différents échantillons à des pourcentages de Zinc (en poids) différents (10% → 78%). Pour les concentrations inférieures ou égales à Al-50%Zn, l'augmentation de la concentration en soluté confère à l'alliage une dureté plus importante.

Le durcissement qui accompagne la décomposition des alliages à faible concentration (10%) est assez faible et très rapide. Les alliages plus concentrés (20 % → 50 %) subissent un durcissement un peu plus prononcé qui serait dû au nombre et à la taille des zones GP formées et à la concentration de Zinc à l'intérieur [40]. Il faut noter également que la précipitation discontinue qui intervient également dans le durcissement, a été observé seulement dans les alliages contenant plus de 20 % de Zinc[41].

La température limite de formation des zones GP qui correspond au maximum de dureté, évolue très peu avec la concentration, à l'exception des alliages les plus concentrés (60% → 78%Zn) où la réaction discontinue intervient très rapidement, le maximum de dureté représente alors la transition vers la réaction de grossissement discontinu.

Pour les concentrations $\geq 60\%$, la dureté est faible et diminue lorsque la concentration de soluté augmente. Ceci pourrait s'expliquer par la progression importante de la réaction discontinue. En effet l'accroissement de la diffusivité intergranulaire dans les alliages les plus concentrés augmente de façon marquée les vitesses de migration pour la précipitation et le grossissement discontinus. Le temps nécessaire pour effectuer la trempe suffirait à faire apparaître les amas responsables de l'adoucissement. Rappelons que les diffractogrammes de ces échantillons réalisés juste après la trempe (fig.IV-1) montrent bien l'existence d'une solution solide et du Zinc précipité.

Une autre catégorie de précipitation discontinue se produit dans les alliages de concentration supérieure à 70 % ; c'est la décomposition Eutectoïde qui se manifeste par l'apparition rapide de fines lamelles alternées de phase (α) riche en Aluminium et de Zinc presque pur (β) [32]. Ces lamelles orientées au hasard vont servir de catalyseur à une autre réaction bien plus lente ; le grossissement discontinu des lamelles. Cette réaction débute à l'intersection des fronts de réaction de la précipitation discontinue[42].

La valeur très faible de la dureté de cet alliage peut être expliquée par l'apparition très rapide du précipité d'équilibre.

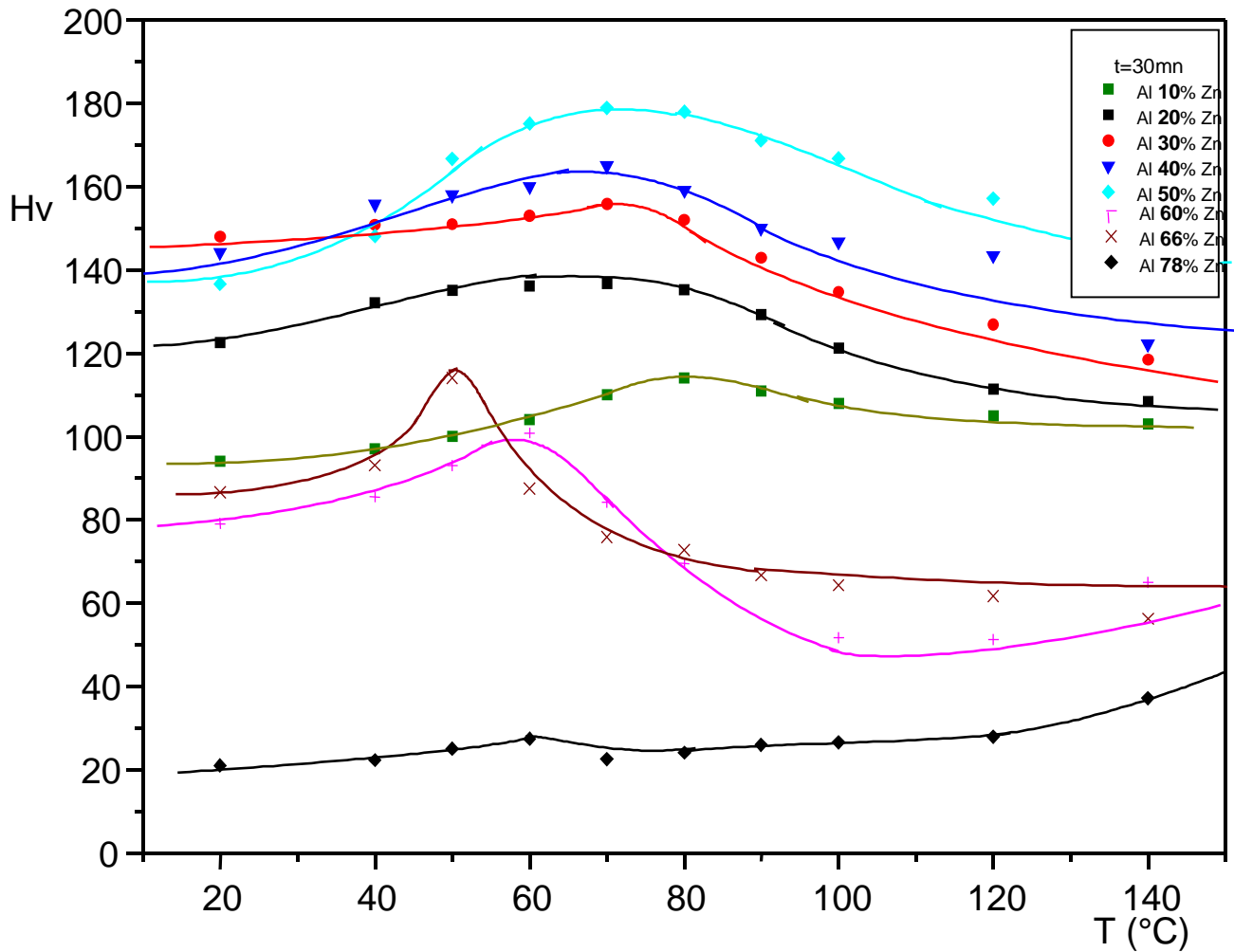


Fig V-3 : Courbes de dureté isochrones pour différentes concentrations de Zinc.

Al 10 %		Al 21 % Zn		Al 30 % Zn		Al 40 % Zn	
T (°C)	Hv (N/mm ²)	T (°C)	Hv (N/mm ²)	T (°C)	Hv (N/mm ²)	T (°C)	Hv (N/mm ²)
20	94	20	122,6	20	148	20	144,2
40	97	40	132,2	40	150,8	40	155,7
50	100	50	135,1	50	151	50	158
60	104	60	136,1	60	153	60	160
70	110	70	136,8	70	155,8	70	165
80	114	80	135,2	80	152	80	159
90	111	90	129,3	90	143	90	150
100	108	100	121,2	100	134,8	100	146,7
120	105	120	111,4	120	126,9	120	143,5
140	103	140	108,45	140	118,5	140	122,16

Al 50 % Zn		Al 60 % Zn		Al 66 % Zn		Al 78 % Zn	
T (°C)	Hv (N/mm ²)	T (°C)	Hv (N/mm ²)	T (°C)	Hv (N/mm ²)	T (°C)	Hv (N/mm ²)
20	136,7	20	79,1	20	86,55	20	
40	148,1	40	85,5	40	93,1	40	22,23
50	166,625	50	92,975	50	114	50	25,033
60	175,075	60	100,85	60	87,55	60	27,35
70	178,9	70	84,22	70	75,8	70	22,475
80	177,93	80	69,5	80	72,7	80	--
90	171,05	90	0	90	66,7	90	--
100	166,8	100	51,7	100	64,3	100	26,56
120	157,1	120	51,2	120	61,7	120	27,9
140	140,8	140	65	140	56,15	140	37,16

Tableau V-3 : Valeurs expérimentales de dureté en fonction de la température de revenu et pour chaque concentration de Zinc.

V- 3- Influence des éléments d'addition sur la décomposition Eutectoïde :

V- 3- 1- Alliage binaire (sans éléments d'addition) :

Le début de la décomposition de l'alliage de composition eutectoïde (Al 78%Zn) est un processus complexe. Au moins trois réactions peuvent se déclencher [43] :

- Une réaction discontinue fait apparaître des produits lamellaires très fins.
- Une réaction continue à l'intérieur du grain (germination et croissance).
- Une réaction discontinue donnant des produits équi-axes.

V. A. Toldin [44] et R. D. Garwood [45] affirment qu'au cours du vieillissement naturel de l'alliage Al 78%Zn quatre étapes se manifestent :

1. Une période d'incubation (quelques secondes) au cours de laquelle on n'observe aucun changement dans les propriétés physiques.
2. Une formation du précipité d'équilibre β de taille sub-microscopique dans les joints de grains et de la phase métastable α' appauvrie en Zinc (évolution rapide). Il se forme également dans le grain des zones GP riches en Zinc. Cette étape est accompagnée par un net durcissement de l'alliage.
3. Une décomposition finale de α' en une phase similaire appauvrie davantage et la phase β (évolution lente) qui se manifeste par un adoucissement brutal de l'alliage. En parallèle la précipitation de Zinc dans le réseau ralentit l'adoucissement.
4. Un léger grossissement des particules qui se manifeste par une diminution très lente de la dureté.

A des températures plus élevées ($T > 80^\circ\text{C}$), le mécanisme est le même, mais la 2^{ème} et la 3^{ème} étape se chevauchent de plus en plus avec l'augmentation de température. On distingue alors les deux maximums de dureté qui correspondent à la précipitation dans le joint et dans le cristal [45].

Nous avons représenté pour cet échantillon, les courbes de dureté en fonction du temps de vieillissement pour des températures de revenu de 30°C et



100°C (fig.V-4) afin d'observer l'évolution de la dureté au cours de la décomposition.

Fig. V- 4 : Evolution de la dureté de Al 78%Zn au cours de sa décomposition.

Pour les deux températures étudiées la dureté de l'alliage est très basse, et les variations sont très faibles par rapport aux fluctuations ; ceci est probablement dû au fait que la différence de dureté entre les deux produits de la transformation est faible. On observe à 30°C un léger maximum de dureté après quelques minutes de vieillissement seulement. Un deuxième maximum apparaît après 4.5 heures de traitement. A 100°C le premier maximum apparaît au bout de quelques secondes. Notons que le temps nécessaire pour effectuer la mesure de dureté ne nous permet pas d'étudier les premiers instants du vieillissement, on ne peut alors observer ce maximum. Le deuxième maximum apparaît au bout de 10 minutes mais les fluctuations de dureté sont toujours aussi importantes, car la vitesse exceptionnelle de la diffusion rend les valeurs variables au cours de la mesure.

On ne peut pas obtenir une allure correcte de la courbe au milieu des fluctuations. Même à la température ambiante, on ne peut étudier la décomposition qu'en retardant la réaction par ajout d'éléments d'addition.

V- 3- 2- Influence des éléments d'addition (Cu, Mg, Cd) :

La vitesse exceptionnelle des réactions qui se produisent ne nous permet pas d'étudier les tout premiers stades de vieillissement. Cette vitesse peut être réduite de manière remarquable par addition de faibles quantités d'éléments ternaires sous forme de traces tel que Mg, Cu, Ag, Si, Fe, Ni, Li et Cd ...[9]. En effet les atomes étrangers auront tendance à piéger les lacunes ou à se loger au niveau des interfaces, ce qui réduit la mobilité des atomes de soluté [46]. Et ainsi ils retardent la précipitation. Ces éléments d'addition peuvent également causer la précipitation d'autres phases.

Le but recherché dans ce travail est d'une part de quantifier l'effet de retard de quelques-uns de ces éléments sur les transformations, mais aussi d'en étudier l'influence sur les propriétés mécaniques (dureté).

Al 78%Zn.

Nous nous sommes intéressés aux alliages : Al 78%Zn 1%Cu.

Al 78%Zn 0.2%Mg.

Al 78%Zn 0.2%Cd.

Nous avons représenté pour chaque échantillon, les courbes de dureté en fonction du temps de vieillissement pour des températures de revenu de 30°C (fig.V-5) et 100°C (fig. V-6).

- T = 30°C :

Une faible addition de Cu, Mg ou Cd cause une remarquable augmentation de la dureté de la solution solide sursaturée (α^*). De plus la vitesse de décomposition diminue nettement. On observe alors seulement un maximum de dureté qui apparaît au bout de quelques heures.

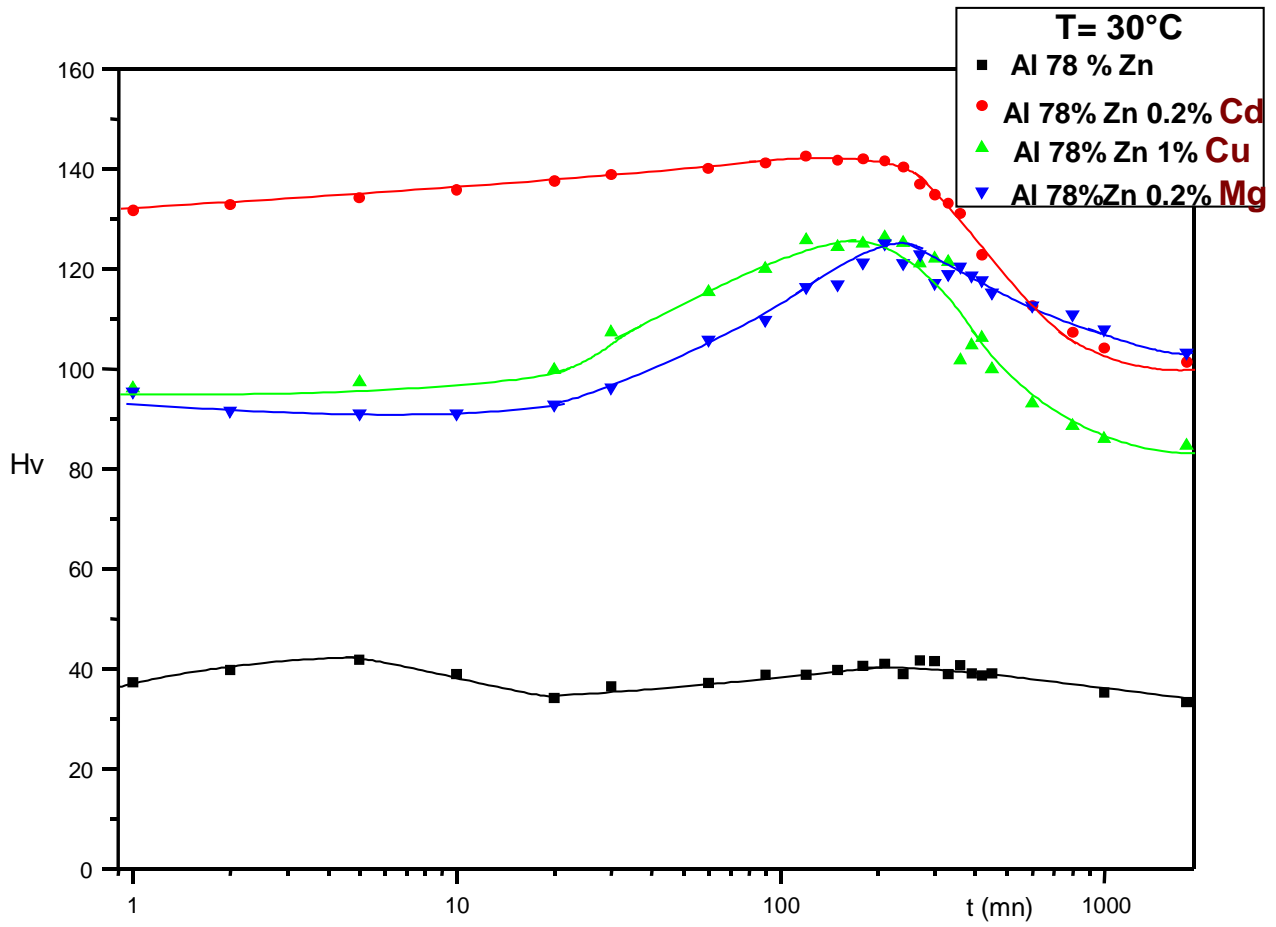


Fig V-5 : Isothermes (T=30°C) de dureté avec et sans éléments d'addition.

Quel que soit l'élément rajouté, l'allure de la courbe est la même, mais chaque élément accentue plus ou moins un effet par rapport à un autre.

- Le Magnésium semble être l'élément qui retarde le plus la réaction, le maximum de dureté vaut 125 Hv et il est atteint au bout de 3.5 heures.

- L'ajout de Cuivre permet d'atteindre un maximum légèrement plus élevé, mais l'effet de retard sur la vitesse de réaction est inférieur à celui du Magnésium. l'alliage AlZnCu atteint la même dureté (125 Hv) après 2 heures seulement de traitement.

- Le Cadmium semble être celui qui confère à l'alliage la dureté la plus importante, mais le durcissement au cours du vieillissement est moins important. En effet, la dureté augmente seulement de 10.78 unités alors que dans le cas du Mg elle augmente de 34 unités avant de diminuer.

- **T= 100°C :**

A cette température l'augmentation de dureté est rapide. L'ajout de Cu et de Mg permet néanmoins d'observer le durcissement alors que le Cadmium ne le permet pas. Le deuxième durcissement est observable dans tous les cas mais son intensité diffère.

Le Magnésium aura tendance à retarder davantage la précipitation du Zinc dans les joints qu'à l'intérieur du grain. En effet le durcissement lié à l'apparition des zones GP est plus important que celui qui provient de la précipitation discontinue. Le Cuivre aura tendance à produire l'effet contraire. On voit clairement que le premier maximum de dureté est beaucoup plus intense que le deuxième. Le Cadmium ne semble pas influencer la précipitation discontinue, il retarde légèrement la diffusion du Zinc dans le cristal.

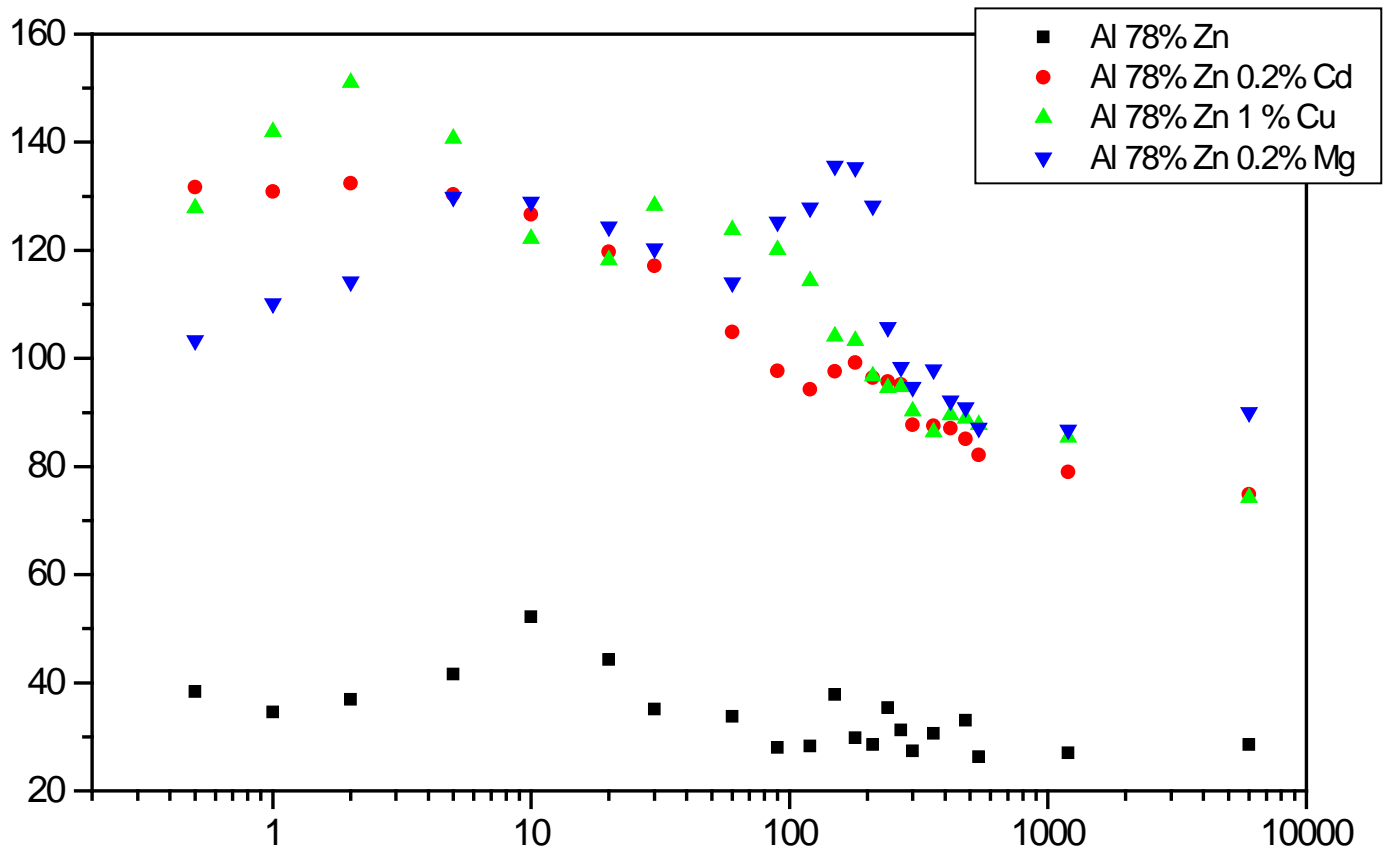


Fig V-5 : Isothermes (T=100°C) de dureté avec et sans éléments d'addition.

E. W. SMITH et G. HARE [9] ont étudié l'effet de retard énorme d'une combinaison des deux éléments (Mg, Cu). A la température ambiante, il faudrait des années pour que l'alliage **Al 78%Zn 0.15% Mg 0.5% Cu** puisse arriver à une décomposition finale.

Les tableaux (V-4,5) résument l'ensemble des valeurs de dureté obtenues.

	Al 78% Zn	Al78%Zn 0.2%Cd	Al 78% Zn1%Cu	Al 78% Zn 0.2%Mg
Temps (mn)	Hv (N/mm²)	Hv (N/mm²)	Hv (N/mm²)	Hv (N/mm²)
1	37,32	131,7	--	95,3
2	39,7	132,8	--	91,55
5	41,7	134,2	--	90,95
10	38,85	135,8	--	90,9
20	34,133	137,55	99,75	92,8
30	36,45	138,75	107,2	96,2
60	37,075	140	115,266	105,72
90	38,7	141,2	120	109,75
120	38,8	142,48	125,6	116,2
150	39,75	141,7	124,3	116,8
180	40,5	142	125	121,2
210	41,04	141,5	126,2	124,966
240	38,9	140,3	125,1	121
270	41,65	136,92	121	122,8
300	41,45	134,8	122	116,983
330	38,9	133,075	121,25	118,9
360	40,7	131,066	101,56	120,4
390	39	--	104,7	118,54
420	38,6	122,8	106,08	117,6
450	39,1	--	99,76	115,2
600	--	112,58	93	112,6
800	--	107,3	88,4	110,84
1000	35,25	104,12	85,86	107,8
1800	33,3	101,3	84,55	103,1

Tableau V-4 : Valeurs expérimentales des mesures de dureté (T=30°C).

	Al 78% Zn	Al78%Zn 0.2%Cd	Al 78% Zn1%Cu	Al 78% Zn 0.2%Mg
Temps (mn)	Hv (N/mm ²)	Hv (N/mm ²)	Hv (N/mm ²)	Hv (N/mm ²)
0,5	38,32	131,7	127,766	103,3
1	34,53	130,9	141,95	110,1
2	36,933	132,433	150,98	114,1
5	41,6	130,3	140,64	129,76
10	52,23	126,6	122,125	128,8
20	44,233	119,675	118,175	124,32
30	35,15	117,075	128,275	120,3
60	33,75	104,85	123,75	113,98
90	28	97,7	120,075	125,21
120	28,3	94,275	114,36	127,825
150	37,8	97,575	104,075	135,54
180	29,76	99,175	103,3	135,26
210	28,55	96,4	96,72	128,2
240	35,4	95,7	94,58	105,7
270	31,25	95,2	94,75	98,325
300	27,4	87,7	90,25	94,6
360	30,62	87,5	86,35	97,9
420	--	87,1	89,533	92,1
480	33,06	85,1	88,833	90,85
540	26,26	82,15	87,675	87,1
1200	27,05	78,95	85,4	86,75
6000	28,53	74,87	74,26	90

Tableau V-5 : Valeurs expérimentales des mesures de dureté (T=100°C)

- Interprétation :

Une faible addition de magnésium ne modifie pas la séquence de précipitation des alliages binaires, mais son influence a pour effet d'augmenter sensiblement la concentration de Zinc dans les zones GP en réduisant leur taille, ce qui est en partie responsable du renforcement de la dureté [47]. Mais son influence essentielle se traduit par un ralentissement de la vitesse de la préprécipitation, pour les raisons suivantes :

- L'atome de magnésium a une taille relativement importante et il tend à s'entourer de Zinc réduisant ainsi la concentration d'atomes de Zinc libres, d'où le ralentissement de la formation des zones GP.
- L'énergie de liaison Mg-lacune ($E_{\text{Mg-lac}}=0.19$ eV) est supérieure à l'énergie de liaison Zn-lacune ($E_{\text{Zn-lac}}=0.10$ eV), c'est pourquoi la plupart des lacunes sont retenues par les atomes de Mg. La diffusion du Zinc est alors diminuée.
- Il se forme durant la trempe des zones (GP) composées de Al, Zn et Mg jusqu'à l'épuisement du Magnésium. Ces zones vont interagir avec les lacunes aux basses températures, réduisant ainsi la mobilité des atomes de soluté.

La majeure partie des atomes de Mg va contribuer à la formation de la phase stable η (MgZn_2) dans les joints de grains réduisant ainsi, essentiellement, la progression de la précipitation discontinue. A l'intérieur du cristal, seules les zones GP contenant suffisamment de Mg vont servir de germes à la phase de transition η' qui donnera ensuite la phase stable η (MgZn_2). Il en résulte un faible retard dans la précipitation continue. C'est pourquoi le magnésium aura tendance à retarder davantage la précipitation du Zinc dans les joints plutôt qu'à l'intérieur du grain [48,49].

Lorsqu'on rajoute du cuivre à l'alliage binaire AlZn, il se forme une phase ternaire « T » par le processus de transformation des quatre phases : $\alpha' + \varepsilon \leftrightarrow T + \beta$. La phase ε , après s'être formée, va se transformer avec la contribution de la solution solide en un mélange monotectoïde de phase ternaire et du zinc précipité[50].

Cette réaction se produit à des températures inférieures à celles de la décomposition $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ eutectoïde. Elle va donc retarder la décomposition de la solution solide sursaturée et en même temps le durcissement de l'alliage.

L'effet du Cadmium se manifeste par un léger retard dans la cinétique de précipitation ; il serait dû à l'affinité du Cd à piéger les lacunes plus facilement que le Zinc [51,52].

Conclusion :

La diffraction des rayons X nous a permis de caractériser les solutions solides élaborées. Elle s'est également avérée adéquate pour doser la quantité de soluté dissous à partir des positions des pics de diffraction. Cela nous a permis de confirmer la fiabilité des techniques expérimentales utilisées.

Les mesures de microdureté ont permis de suivre l'évolution des propriétés mécaniques au cours de la décomposition des alliages AlZn.

Nous nous sommes intéressés aux alliages à composition intermédiaire (Al 50%Zn) et eutectoïde (Al 78%Zn) et nous avons étudié l'effet des différents paramètres qui influent sur la séquence, le mécanisme et la cinétique de précipitation.

On a déduit deux modes fondamentaux de précipitation qui aboutissent à la formation du précipité d'équilibre (β); Une précipitation discontinue (granulaire ou cellulaire) qui prend naissance dans les joints de grain et progresse à l'intérieur par migration du joint ou par un processus autocatalytique, et une précipitation continue qui consiste en l'apparition successives de phases métastables pour aboutir à l'état d'équilibre.

Nous avons également montré que la décomposition des alliages AlZn était affectée par une faible addition d'éléments ternaires. En particulier dans le cas du Magnésium et du Cuivre où leur présence modifie particulièrement la séquence et la cinétique de précipitation. On a pu également observer un net durcissement des alliages, surtout dans le cas du Cadmium, qui semble l'élément qui interagit le plus avec les dislocations en entravant leur déplacement.

Il serait intéressant par la suite, d'étudier la décomposition des alliages de composition supérieure à la composition eutectoïde, et de trouver d'autres moyens que les éléments d'addition pour observer les phénomènes qui se produisent dans les premiers stades de vieillissement, par exemple : réduire la température de trempe pour diminuer le nombre de lacunes en excès, ou procéder à une trempe directe de la température de trempe à la température de vieillissement.

Références :

- [1] I. LAKHTINE, Métallographie et traitements thermiques des métaux, 2^{ème} édit., Edition MIR, MOSCOU (1978).
- [2] J. WILEY et fils, Physical métallurgy, New-York (19).
- [3] K. TIRSATINE, These de Magister, Institut de Physique, USTHB (1999).
- [4] M. KERSANI, These de Magister, Institut de Physique, USTHB (1998).
- [5] A. PAWLOWSKI et P. ZIEBA, Phase transformation controlled by diffusion at moving boundaries, Archives of Metallurgy, (1991).
- [6] M. VIGAYALAKSHMI, V. SEETHARAMAN et V. S. RAGHUNATHAN, Acta Met.,30 (1982) 1147.
- [7] I. KAUR et W. GUST, Fundamental of grain and interface boundary diffusion, Ziegler Press, Stuttgart (1989) 263.
- [8] I. NOVIKOV, Theory of heat treatment of metals, Ed. MIR, MOSCOU (1978).
- [9] A. E. W. SMITH et G. HARE, Jour. Of Inst. Of Met., 2759 (1973) 320.
- [10] A. GABER, Journ. of Mat. Sc., 1 (1990) 137.
- [11] J. BENARD, A. MICHEL et J. PHILIBERT, Métallurgie générale, Masson, paris, 2^{ème} ed. (1994).
- [12] F. DEBAB, These de Magister, Institut de Physique, USTHB (1987).
- [13] A. GABER et N. AFIFY, Journ. of Mat. Sc., 27 (1992) 1347.
- [14] K. TIRSATINE, Thèse de Magister, Instiut de Physique, USTHB (1999).
- [15] P. M. HANSEN, Constitution of binary alloys (1958).
- [16] J. L. MURRAY, Bull. of Alloy Phase Diagrams Vol 4, 1 (1983) 55.
- [17] E. A. BRANDES et G. B. BROOK, Smithels Metals Référence Book, 7^{ème} édition (1992) p11-57.
- [18] J. DEGUERCY, M. F. DENANOT, M. FUMERON, ..., Acta Met., 30 (1982) 1921.
- [19] T. R. Anantharaman et K. G. Satyanayana, Scripta. metall. 7, 189(1973).
- [20] M. Simerska et P. Bartuska, Czech. J. Phys. B 24(1974)
- [21] G. LASLAZ et P. GUYOT, Acta Met., 25 (1977) 277.
- [22] T. R. Anantharaman et K. G. Satyanayana, Scripta. Metall. 3, 899(1969)
- [23] T. R. Anantharaman et K. G. Satyanayana, Scripta. metall. 7, 189(1973)
- [24] M. Simerska et P. Bartuska, Czech. J. Phys. B 27(1977)
- [25] B. D. CULLITY, Elements of X-ray diffraction, (1978).
- [26] A. GUINIER, Théorie et techn. De la radiocrist., Dunod, Paris (1964).
- [27] K. N. METON et J. W. EDINGTON, Journ. of Mat. Sc., 9 (1975) 543.
- [28] J. B. NELSON et D. P. RILEY, Proc. Phys. Soc. , London, 57(1945)160.
- [29] A. GUINIER, Bul. Du lab. D'essais, Cons. Nat. Des Arts et Metiers, E61, 382.
- [30] G. W. LORIMER et R. B. NICHOLSON, The Inst. Met., (1969)36.
- [31] P. E. MARTH, H. I. AARONSEN, ..., Met. Trans., 7A(1976) 1519.
- [32] W. TRUSZKOWSKI et J. DUTKIEWICZ, Bul. De l'Acad. Pol. De Sc., 10

- (1973) 829.
- [33] G. V. KLESHCHEV, YU. G. RASPOPOV, V. A. TOLDIN, ..., Fiz. Met. Metalloved, Vol 33, 3 (1972) 198.
- [34] M. PILAYALAKSHNI, V. SEETHARAMAN et V.S. RAGHUNATHAN, Trans. of the Indian Inst. of Met., Vol 36, 4 (1983) 275.
- [35] J. DUTKIEWICZ, Bul. De l'Acad. Pol. De Sc., 12 (1972) 957.
- [36] W. J. KIM et J. K. PARK, Acta Met., Vol 41, 2 (1992) 441.
- [37] J. DUTKIEWICZ, Bul. De l'Acad. Pol. De Sc., 9 (1970) 729.
- [38] C. P. JU et R. A. FOURNELL, Acta Met., Vol 33, 1(1985) 71.
- [39] K. N. MELTON et J. W. EDINGTON, Acta Met., 22 (1974) 1457.
- [40] D. HAMON et M. L. V. GAYLER, Journ. Instit. Of Met., 27 (1922) 267.
- [41] W. LACOM, C. Y. ZAHRA et A. M. ZAHRA, Sripta. Met., 23 (1989) 2001.
- [42] C. F. YANG, G. SARKAR et R. AFOURNELLE, Acta Met., Vol 36, 6(1988) 1511.
- [43] E. MONCUNILL et F. L. BASTIAN, Mémoire scientifique Rev. Met., 70 (1973) 231.
- [44] V. A. TOLDIN, A.A. BURYKIN et G. V. KLESHCHEV, Phys. Met. Metall., 1(1981)116
- [45] R. D. GARWOOD, A. D. HOPKINS, Jour. of The Inst. of Met., 1455 (1952) 407.
- [46] A. M. ZAHRA, S. Y. ZAHRA, J. DUTKIEWICZ et R. CIACH, Jour. of Mat. Sc. 25 (1990) 391.
- [47] A. M. FLANK et A. NAUDEN, J. Appl. Cryst. 10 (1977) 151.
- [48] HANSLQFFLER, ..., Archiwum Hunicwa, 30 (1985) 531.
- [49] B. MAJOR, R. CIACH, G. WENDROCK et H. LOFFLER, Cryst. Res.de Techn., 18 (1983) 1021.
- [50] R. CIACH, J. KRQL et K. WEGRZYN-TASIOR, Bul. De l'Acad. Pol. De Sc., 4 (1969) 371.
- [51] K. K. KAPUR, T. V. RAGAN et M. N. SAXENA, Trans. of the Indian Inst. of Met., Vol 26, 6 (1973) 75.
- [52] T. HIRATA et S. MATSUA, TRANS. JIM, 11 (1970) 200.