

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**  
**HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B.) ALGER**



**Faculté de Physique**

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

**EN : PHYSIQUE**

Spécialité : Matériaux & Composants

Par

**Melle ELFIAD Djazia**

Sujet :

**CONTRIBUTUON A L'ESTIMATION DES GRANDEURS  
CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE ASSOCIEES A LA  
PRECIPITATION DANS L'ALLIAGE Mg-Al-Zn**

Soutenu publiquement le : 22 Février 2006, devant le Jury composé de :

<b>Mr. AOUCHE Moussa, Prof</b>	USTHB	Président
<b>Mr. BRADAI Djamel, Prof</b>	USTHB	Directeur de Thèse
<b>Mr. BOUMERZOUG Zakaria, Prof</b>	Univ. de Biskra	Examineur
<b>Mr. DAHMANI Omar, M.C</b>	USTHB	Examineur
<b>Mr. FIORANI Jean-Marc, M.C</b>	Univ. de NancyI (France)	Examineur
<b>Mr. SOUAMI Nassim, C.R</b>	CRNA (Alger)	Examineur

## *Dédicaces*

*Je dédie cette thèse à :*

*A ceux que je porte dans mon cœur pour l'éternité :*

*A la personne la plus merveilleuse, ma Mère qui ma tout donnée et qui m'a soutenue et protégée de son amour et sa patience.*

*A mon Père qui a cru en moi et en ma réussite.*

*A mes frères : Abdennour, Abderrahim, Amine et Ahmed.*

*A mes sœurs : Fatiha, Souad, Yasmina et la petite Khadidja.*

*A mes nièces et neveux; l'adorable Meriem, il bello Soumia, les charmants Mohamed et Sami.*

*A toute ma famille proche et loin.*

*A tout mes ami(e)s qui m'ont entourée et aimée toutes ces années plus précisément Djamel,*

*Assia et Zoubida.*

*A tous ceux que j'aime et à tous ceux qui je n'ai pas pu citer.*

## Remerciements :

Je remercie particulièrement **Mr. D. BRADAI**, Professeur à la Faculté de physique, USTHB, qui m'a proposé le sujet de recherche de cette thèse. J'ai eu le grand plaisir de travailler sous sa direction et profité de ses enseignements et conseils judicieux et pertinents.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur le Professeur **M. AOUCHER Moussa**, Chef de Département Matériaux & Composantes qui a accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes profonds respects et considérations.

Mes remerciements vont aussi à messieurs : **Pr. Z. BOUMERZOUG**, Professeur à l'Université de Biskra, **Dr. O. DAHMANI**, Maître de conférences à la Faculté de Chimie (USTHB), **Dr. Hab. J. M. FIORANI**, laboratoire de Chimie du solide Minéral-UMR7555, Université Henri Poincaré- Nancy I (France), **Dr. N. SOUAMI (CRNA) Alger** qui ont bien voulu examiner le travail consigné dans cette thèse.

A toutes les personnes qui m'ont aidé tout au long du temps qu'a pris la réalisation de ce mémoire, je suis reconnaissante, ce sont :

**Mr. M. Safi**, de l'université de Laghouat, qui nous a fait et refait les analyses DRX. Je le remercie pour ces conseils et ses encouragements à chaque moment de faiblesse.

**Mr. A. DANON**, Dr. Grupo de Diagramas y transformaciones de fase, UAM-CAC-CNEA, Argentina, pour nous fait le calcul de  $G(\gamma)$  et  $G(\delta)$  de Thermocalc.

**Pr. D. HAMANA**, Directeur du Laboratoire Transformations de Phases et Doyen de la Faculté des Sciences, Université Mentouri, Constantine, qui nous a fait l'honneur de nous recevoir dans son laboratoire afin d'y mener différentes activités de recherches (traitements thermiques, polissage, micrographies optiques et DSC).

Que Pr. Boucheur Fahim et Melle Azizi Assia, membres de ce laboratoire acceptent mes remerciements les plus sincères pour leur disponibilité, amabilité et gentillesse et leur bon accueil à Constantine ainsi que tout les membres de ce laboratoire.

**Pr. N. BETTAHAR**, du laboratoire Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Oran (USTO) pour les analyses DRX .

Je tiens à souligner l'excellente entente qui a toujours régné au sein de l'Equipe de recherche « Transformations de phases, Microstructure et Texture » dirigée par Monsieur le professeur D. BRADAI ; à ce titre je remercie particulièrement **Melle ALLILI Baya** qui a été pour moi une véritable sœur sans oublier

F. Abouhilou, F. Hadj-Larbi, A. Boukhmis, S. Abdessameud et M. Oussadou.

Tous mes collègues de la Faculté pour leur aide matérielle et morale sans oublier **Mr. Djamel SEMMAM**, responsable du service Audio-Visuel auprès de la Faculté de Physique pour tous les services qu'il nous a prodigués autres les 'Image Processing'.

Mes sincères remerciements également à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à l'élaboration de ce mémoire.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
<b>PARTIE A : GENERALITES ET CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES PHENOMENES DE PRECIPITATIONS, LEURS ASPECTS THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE</b>	
<b>CHAPITRE I:</b>	
<b>LES PHENOMENES DE PRECIPITATIONS CONTINUE ET DISCONTINUE.....</b>	<b>4</b>
I.1. Notions de solution solide et de transformation de phases.....	5
I.1.1. Solution solide.....	5
Types de solution solide.....	5
I.1.2. Contraintes internes et énergie élastique de distorsion dues à la mise en solution solide	
Origine des règles de solubilités .....	6
Estimation du paramètre de distorsion.....	6
Estimation de l'énergie élastique stockée.....	7
I.1.3. Phase et transformation de phases	
La phase.....	8
Transformation de phases .....	8
Types de transformation de phases à l'état solide.....	9
I.1.4. Grain et Joint de grains.....	12
I.2. Phénomène de précipitation	
I.2.1 Mise en évidence du phénomène de précipitation.....	13
I.2.2. Séquences de la précipitation.....	15
I.2.3 Types de précipitation.....	16
La précipitation continue.....	16
La précipitation discontinue.....	16
I.2.4. Mécanismes de germination et de croissance de la précipitation discontinue:	
La germination.....	17
La croissance.....	18

I.3. Les effets de la précipitation discontinue sur les propriétés des alliages:	
Effet sur les propriétés mécaniques.....	19
Effet sur les propriétés physiques.....	19
Effet sur les propriétés chimiques.....	19

## **CHAPITRE II:**

### **THERMODYNAMIQUE DES PHENOMENES DE PRECIPITATION**

II.1. Thermodynamique de la germination .....	22
II.2. Phénomène de croissance.....	23
II.3. Grandeurs thermodynamiques principales impliqués lors des transformations de Phases	
II.3.1. Conditions d'équilibre thermodynamique .....	23
II.3.2. Grandeurs thermodynamiques mesurables.....	24
II-4: Grandeurs cinétiques et thermodynamiques calculables	
II-4.1: Grandeurs cinétiques calculables.....	25
a) Cinétique chimique de la transformation de phase .....	25
b) Méthode de KISSINGER.....	26
c) La méthode de Freeman-carroll.....	27
d) La méthode de Crane-Ellerstein-a.....	28
II-4.2 Grandeurs thermodynamiques calculables.....	28

## **CHAPITRE III :**

### **MODELISATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES ASSOCIEES A LA PRECIPITATION**

III.1. Grandeurs intégrales et grandeurs partielles	
III-1.1 Grandeurs intégrales et grandeurs intégrales molaires de chaque phase.....	30
III-1.2 Grandeurs partielles molaires.....	30
III.2. Grandeurs de mélange et grandeurs d'excès	
III-2.a grandeurs de mélange .....	31
III-2.b Grandeurs d'excès.....	32
III-3 Modèle de la solution idéale et la solution régulière.....	32
III-4 calcul de l'énergie de Gibbs associée à la précipitation.....	33

## **CHAPITRE IV : CAS DU SYSTEME Mg- Al et Mg- Al- Zn**

IV-1 Propriétés physiques du Magnésium .....	36
IV-2 Le système Mg Al.....	36
IV-3 Le système Mg Al Zn.....	37
IV-4 Les alliages AZ91.....	37

## **PARTIE B : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

B.1.Traitement thermique et préparation des échantillons	
B.1.1.Traitement de mise en solution solide.....	40
B.1.2.Traitement de revenu.....	40
B-1.3. Préparation des échantillons.....	40
B.2. Caractérisation des échantillons	
B-2.1. Analyse physico-chimique EDAX.....	42
B.2.2. Caractérisation de la solution solide par la diffraction des rayons X.....	42
B.3. Analyse par microscope optique.....	42
B.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	43

## **PARTIE C: RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

C-1 Présentation des échantillons .....	45
C-2 Traitement thermique	
C.2.1 Mise en solution solide.....	45
C.2.2 Traitement de revenu .....	46
C-3 Caractérisation des échantillons	
C-3-1 Caractérisation par analyse semi-quantitative EDAX des échantillons.....	46
C-3-2 Caractérisation des solutions solides par diffractométrie.....	48
C-3 Détermination du paramètre de maille.....	55
C-4 Détermination des contraintes internes et de l'énergie élastique de distorsion dues à l'effet de mise en solution solide.....	57
C-5 Analyse enthalpique différentielle.....	59
C-5-1 Analyse Métallographique associée à l'analyse enthalpique différentielle.....	63

C-5-2 Détermination de l'énergie d'activation de la précipitation de la solution solide sursaturée Mg-9Al-1Zn (AZ91).....	67
C-6 : Détermination de l'énergie motrice (Driving Force) de la précipitation discontinue de solutions solides binaires Mg-Al.....	69
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>73</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>76</b>
<b>ANNEXES :</b>	
ANNEXE1.....	80
ANNEXE2.....	90
ANNEXE3.....	103

## **Introduction:**

L'industrie des matériaux métalliques est aujourd'hui confrontée à des enjeux importants sur le plan de l'allègement des structures. Dans ce cadre un effort tout particulier doit être fait pour réduire le poids des matériaux utilisés dans les transports (automobile, ferroviaire, naval ou aérien), et les alliages de magnésium peuvent apporter des réponses nouvelles et performantes face aux alliages d'aluminium. Comme ces derniers ils peuvent être renforcés par durcissement structural, de plus leurs propriétés à chaud, qui peuvent être encore améliorées par le choix des éléments d'alliages, constituent un atout supplémentaire [1]. Dans ce but plusieurs études ont été faites pour les alliages à base de magnésium binaire ou ternaire, sur les propriétés mécaniques [2-4], thermiques [5] et thermomécaniques [6] ainsi que des études sur la texture [7].

Les propriétés des matériaux métalliques dépendent des états microstructuraux dans lesquels ils se trouvent. Ces états résultent de l'historique des traitements thermiques et mécaniques qui ont été appliqués pour leur obtention. Le traitement de base est la fusion pour laquelle est obtenue une structure dite « brut de coulée » qui consiste en des structures globalement dendritiques avec des effets de ségrégations des espèces chimiques présentes dans le matériau. Cependant, les matériaux technologiquement importants sont rarement utilisés à l'état brut de coulée. Ils sont plutôt utilisés après divers processus de traitements thermiques et mécaniques. Ces processus servent essentiellement à assurer une bonne mise en forme et une bonne stabilité structurale. La mise en forme par déformation plastique (forgeage, laminage, emboutissage etc.) requiert un état structural défini par une très faible taille des grains. La stabilité structurale est définie par l'existence dans le matériau des phases qui évoluent très lentement ou qui n'évoluent pas du tout. Ces phases sont des états de la matière obtenue à partir de l'état brut de coulée et qui se résument essentiellement en les solutions solides et les phases obtenues après des transformations généralement thermoactivées comme les précipitations.

AZ91 (voir page 37) est un alliage standard qui est utilisé approximativement dans 90% des produits manufacturés à base de magnésium [8]. Cet alliage est composé d'une base binaire Mg-Al. Ce dernier est le siège d'un durcissement structural mais en réalité l'augmentation relative de ces propriétés mécaniques (dureté) n'est pas aussi importante que celle de Al-Zn par exemple. Dans cet alliage existe les précipitations continue et discontinue.

La cause de la faible réponse en dureté est la réaction de précipitation discontinue du précipité d'équilibre alors que la première réaction durcit le matériau, la deuxième est responsable de son adoucissement. La précipitation discontinue produit une structure cellulaire duplexe formée de lamelles alternées de la phase  $Mg_{17}Al_{12}$  et de la solution solide appauvrie en atome de soluté. La précipitation continue qui a lieu en volume consiste en l'apparition du précipité d'équilibre  $Mg_{17}Al_{12}$  sous forme de plaquettes parallèle au plan de base de la matrice.

Durant les dernières décennies il y est eu beaucoup de travaux sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage AZ91 élaboré et traité selon différents processus [9]. Au contraire, très peu d'études ont été consacrées aux aspects cinétique et thermodynamique des deux réactions de précipitation. Récemment [10,5] ont présenté quelques résultats d'analyse thermique (ATD et DSC) sur l'alliage AZ91 sans toute fois donner aucun paramètre cinétique ni thermodynamique.

Dans ce travail nous présentons les résultats d'une étude thermochimique (DSC) de la réaction de précipitation dans l'alliage AZ91. Dans le but de corrélérer l'évolution structurale de l'alliage aux différentes étapes des thermogrammes de DSC, nous avons réalisé une caractérisation métallographique (Microscopie). A partir des différents thermogrammes établis, nous avons déterminé l'énergie d'activation apparente associée à la précipitation. Nous avons calculé la force motrice de la précipitation discontinue en utilisant les fonctions optimisées des enthalpies libres de Gibbs des phases (Mg) et ( $Mg_{17}Al_{12}$ ), qui ont été extraites de Thermocalc. Ces énergies motrices ont aussi été estimées à partir des activités thermodynamiques des constituants de l'alliage.

Notre travail renferme en premier la partie I dans laquelle seront présentés :

- Les phénomènes de précipitation continue et discontinue.
- La thermodynamique des phénomènes de précipitation.
- La modélisation des grandeurs thermodynamiques associées à la précipitation.
- les cas des systèmes Mg-Al et Mg-Al-Zn.

Dans la partie II nous présentons toutes les techniques expérimentales que nous avons utilisées. Enfin dans la partie III nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

## **PARTIE A:**

# **GENERALITES ET CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES PHENOMENES DE PRECIPITATION, LEURS ASPECTS THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE**

**CHAPITRE I:**  
**LES PHENOMENES DE PRECIPITATIONS**  
**CONTINUE ET DISCONTINUE**

# 1. Notions de solution solide et de transformation de phases:

## I-1.1 Solution solide:

Dans un métal pur  $A$  on peut ajouter des atomes étrangers  $B$  : l'élément  $B$  entre en solution dans  $A$ , il forme une *solution solide*  $AB$ . L'élément  $A$  est appelé *le solvant* et l'élément  $B$  *le soluté* [11]. Les alliages en général, combinaisons de deux ou plusieurs métaux, sont à l'état de solution solide.

Dans certains cas, par exemple  $Au$  et  $Ag$ , l'addition d'atomes  $B$  au métal  $A$  est possible sans *limitation*; les deux métaux  $A$  et  $B$  sont *miscibles en toute proportion (solution solide illimitée)* alors que dans la plupart des cas il existe une concentration limite  $C_B$  au-delà de laquelle la structure cristalline est modifiée (*solution solide limitée*).

Afin de déterminer la solubilité d'un composant métallique dans un autre, HUME-ROTHERY (1959) a établi certaines règles de façon empirique : règle des 15%, règle des électronégativité, règle des valences et règle de la concentration électronique.

### Types de solutions solides:

On distingue deux types de solutions solides d'après l'arrangement des atomes  $A$  et  $B$  dans la solution:

- *Solutions solides d'insertion (ou interstitielles)* (Figure I-1.a):

Les atomes des éléments du soluté  $B$  entrent en solution dans le solvant  $A$ , en se plaçant dans les interstices du réseau de  $A$ , sachant que les dimensions des atomes  $B$  sont nettement inférieures aux dimensions des atomes  $A$ .

- *Solutions solides de substitution* (Figure I-1.b):

Les atomes des éléments du soluté  $B$  entrent en solution dans le solvant  $A$  en se substituant aux atomes  $A$  aux nœuds du réseau de celui-ci.

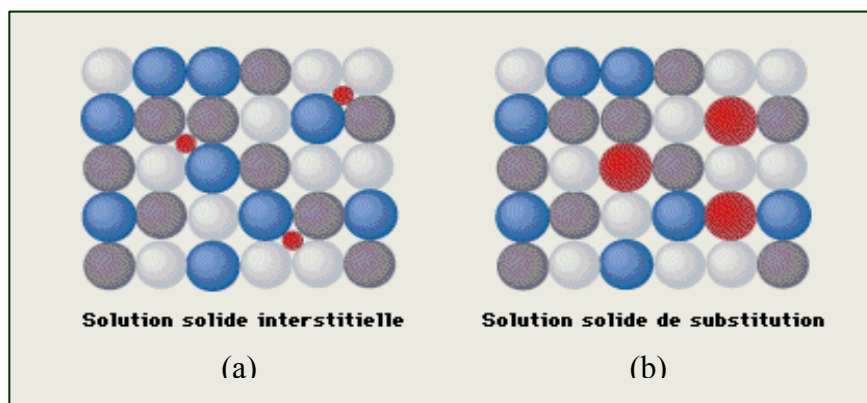


Figure I-1: Types de solutions solides

## **I-1.2. Contraintes internes et énergie élastique de distorsion dues à la mise en solution solide:**

Les contraintes résiduelles sont les contraintes qui subsistent en l'absence de toute force extérieure. On peut les définir à plusieurs échelles suivant le volume de matériau considéré (de quelques millimètres cubes à quelques Angstrom au cube)

Les contraintes dans les matériaux polycristallins peuvent exister dans une large gamme d'échelles. Selon la nomenclature de Dutta et al [12], les macrocontraintes ou contraintes de type I peuvent exister à l'échelle millimétrique ou centimétrique et sont créées par déformation plastique non uniforme durant un traitement thermique ou mécanique. Les contraintes de type II peuvent exister à l'échelle de la taille des grains et de l'espacement entre les particules et proviennent des contraintes intergranulaires et des contraintes associées au désaccord de paramètre de maille entre les différentes phases présentes. Les contraintes de type III se produisent à l'échelle atomique dans le matériau et sont des contraintes associées aux atomes de soluté ou aux champs de contraintes induites par les dislocations.

Ces trois types de contraintes répondent aux définitions de contraintes résiduelles ou internes. Elles se produisent essentiellement suite à une mise en solution solide d'un alliage binaire ou ternaire après un maintien à une température adéquate (effet de soluté) ou après déformation plastique par laminage ou autre technique (effet d'écrouissage). Dans le premier cas les contraintes sont purement élastiques alors que dans le second elles sont élastoplastiques et peuvent disparaître progressivement par un traitement de restauration ou de recristallisation. Les cellules de dislocations sont alors progressivement éliminées en donnant naissance à des zones libres restaurées ou recristallisées. L'énergie correspondante à l'état écroui et due à la présence de contraintes non uniformes à l'intérieur des grains peut être déterminée par diffraction des rayons X ou des neutrons [13]. Ces techniques ont la caractéristique d'être lourdes et demandent des appareils et des codes de calcul sophistiqués. La présence des contraintes produit un effet d'élargissement des raies à partir duquel l'énergie peut être estimée en utilisant des méthodes mathématiques de déconvolution.

### ***Origine des règles de solubilités :***

L'addition d'atomes B dans A produit de petits déplacements des centres des sphères atomiques par rapport aux nœuds du réseau de sorte que les distances entre premiers voisins couvrent tout un intervalle de valeurs [14]. La diffraction des rayons X détermine une valeur

du paramètre qui est une moyenne. La variation du paramètre  $a$  de A avec des additions de B permet de définir l'effet de taille de B dans A :

$$\eta = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dX_B} \dots \dots \dots (I-1)$$

où:

$\eta$  est appelé facteur de distorsion;

$a_0$  est le paramètre de maille du solvant A pur.

**Modèle élastique :**

Soit  $n$  atomes de A, substituons  $n_B$  atomes B à autant d'atomes A. La variation de volume du milieu A sera :

$$\Delta V = n_B (\Omega_B - \Omega_A) \dots \dots \dots (I-2)$$

Car le volume de l'alliage est passé de  $V = n\Omega_A$  à  $V + \Delta V = n_A\Omega_A + n_B\Omega_B$ .

Et avec  $\Omega$  représentant le volume de la maille.

Une substitution  $dn_B$  d'atomes A par B produit donc une variation de volume proportionnelle :

$$\frac{\Delta V}{V} = K \frac{dn_B}{V} \frac{\delta V}{V} = K \frac{\Omega_B - \Omega_A}{\Omega_A} dX_B \dots \dots \dots (I-3)$$

**Estimation du paramètre de distorsion :**

Par diffraction des rayons X, on mesure un paramètre moyen  $a + da$  qui correspond au volume moyen  $V + \Delta V$  :

$$\frac{da}{a} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = K \frac{R_B - R_A}{R_A} dX_B \dots \dots \dots (I-4)$$

D'où le facteur de distorsion :

$$\eta = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dX_B} \dots \dots \dots (I-5)$$

$$\eta = K \frac{R_B - R_A}{R_A} \dots \dots \dots (I-6)$$

Avec  $K = \frac{1+x}{\left(\frac{K_A}{K_B}\right)^{+x}}$  (modèle élastique de J. Friedel, [15])

Et x est calculé théoriquement tel que :  $x = \left(\frac{3}{4}\right) \left[ \frac{K_A}{\mu_A} \right] = \frac{(1+\nu)}{2(1-2\nu)}$ .

Sachant que K, μ et ν sont respectivement le module de compressibilité, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson.

Si K=1, on retrouve la loi de Vegard  $\frac{da}{a} = \frac{R_B - R_A}{R_A} dX_B$

Si  $K_A > K_B$  (milieu A moins compressible que B), on prévoit un écart négatif à la loi de Vegard et inversement.

***Estimation de l'énergie élastique stockée :***

La théorie permet en outre de calculer l'énergie élastique de distorsion du milieu solvant A par les inclusions de soluté B, qui dans le cadre de ce modèle, n'est autre que l'enthalpie de dissolution.

L'équation du solvus [14] sur le diagramme d'équilibre est donnée par :

$$X_B^S = \text{cste} \cdot e^{\left( -\frac{\Delta H_S}{RT} \right)} \dots\dots\dots (I-8)$$

**I-1.3. Phase et transformation de phases:**

***La phase:***

En 1875-1878 J. Gibbs a défini la phase comme suit:

"Considérons différents corps homogènes qui peuvent être formés d'un nombre quelconque de substances composantes, il sera utile de disposer d'un terme qui se référera uniquement à la composition et à l'état thermodynamique de chacun de ces corps, sans considération, ni de leur quantité, ni de leur forme. Nous appellerons de tels corps, qui se distinguent par leur composition et leur état, les différentes *phases* de la matière considérée, regardant tous les corps qui ne diffèrent que de leur quantité et leur forme comme des représentants de la même phase unique" [16].

***Transformation de phases :***

On appelle transformation de phases la formation au sein du système d'au moins une phase, accompagnée de la destruction d'au moins une autre phase.

La plupart des transformations qui se produisent dans les matériaux métalliques s'accompagnent d'une modification de la nature et éventuellement du nombre des phases en présence.

On note que l'étude des transformations est basée sur la connaissance des diagrammes d'équilibres, des diagrammes TTT (Température-Temps-Transformation) et autres diagrammes TRC (Transformation en Refroidissement Continu).

### ***Types de transformation de phases à l'état solide:***

On peut classer les transformations de phases à l'état solide de plusieurs manières suivant que le critère choisis est le type de déplacement des atomes (par diffusion ou par glissement), ou le nombre d'atomes déplacés (homogène ou hétérogène), ou encore le nombre de phase mis en jeu [17].

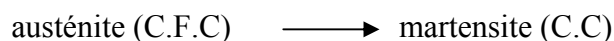
Selon Christian [18], on distingue deux types de transformations de phases (Tableau I-1):

#### ✓ **Transformations hétérogènes:**

Elles se produisent par des processus discontinus et localisés tel qu'à chaque instant de la transformation, un nombre limite d'atomes seulement passe de l'arrangement de départ à l'arrangement produit. Dans ce genre de transformations, on distingue:

##### *a. Les transformations à croissance athermique*

Comme exemple la transformation martensitique dans les aciers:



##### *b. Les transformations à croissance thermo activée*

Ces transformations sont gouvernées par la diffusion des espèces chimiques, on retrouve:

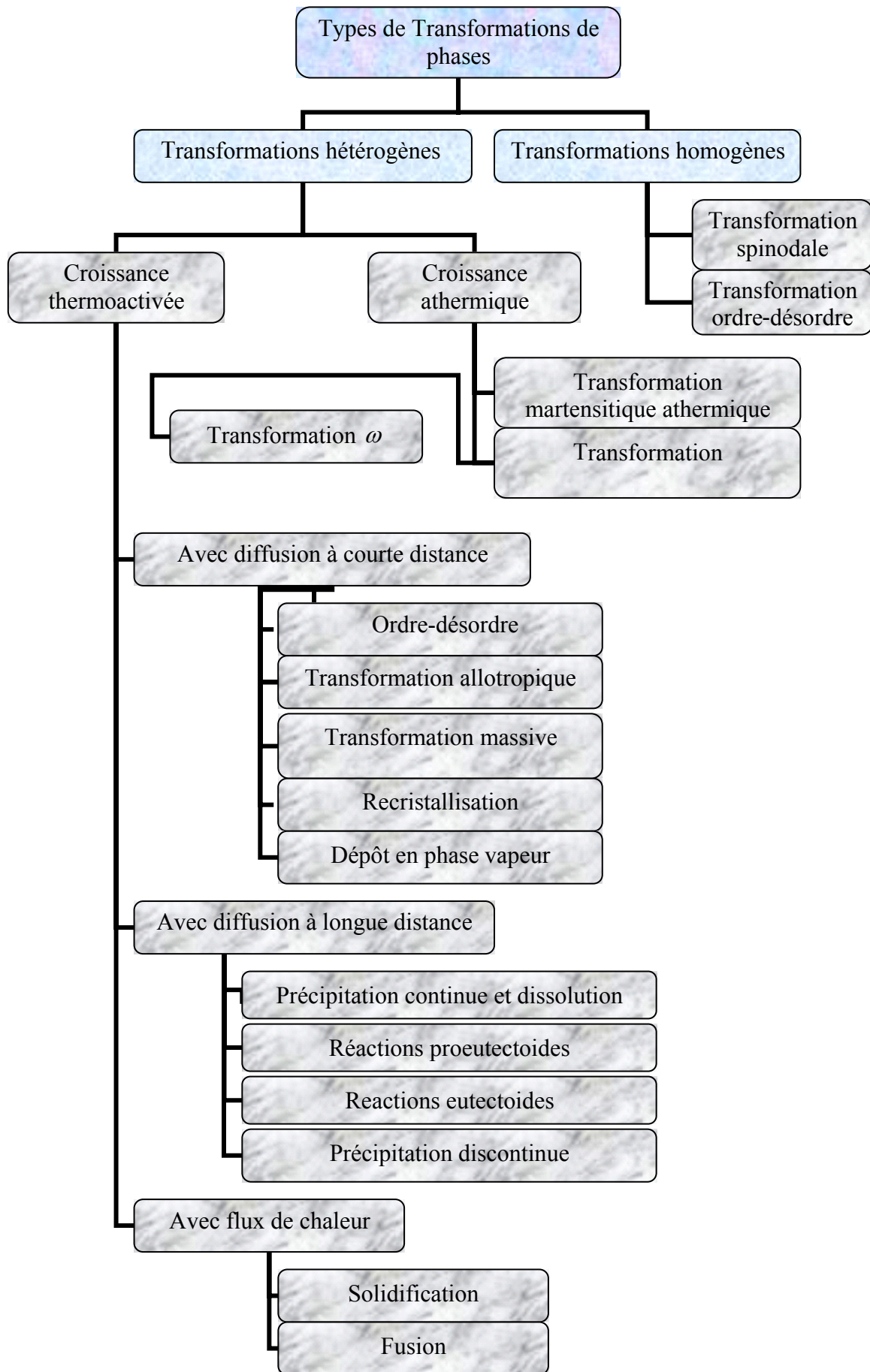
- Les transformations avec diffusion à courte distance comme les transformations allotropiques des métaux purs, transformations polymorphiques des alliages, transformation ordre-désordre dans certain cas. On peut citer comme exemple : la transformation du fer  $\alpha$  en fer  $\beta$  lors du chauffage du fer pur de la température ambiante vers une température supérieure à 910 °C.

- Les transformations avec diffusion à longue distance. Elles sont gouvernées soit par la diffusion en volume (précipitation continue, réactions proeutectoïdes), soit par la diffusion des atomes au niveau des interfaces (transformations eutectoïdes, précipitation discontinue).

- Avec flux de chaleur : c'est le cas de la solidification et de la fusion.

✓ **Transformations homogènes:**

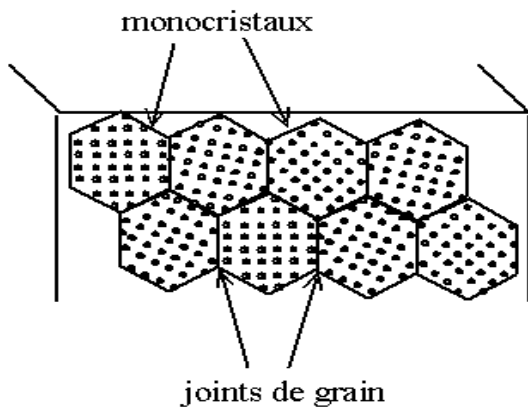
Elles se produisent par des processus continus mettant en jeu simultanément et tout au cours de la transformation, l'ensemble des atomes concernés. On cite comme exemple de cette transformation : la transformation ordre-désordre qu'on trouve dans les alliages Fe-Al.



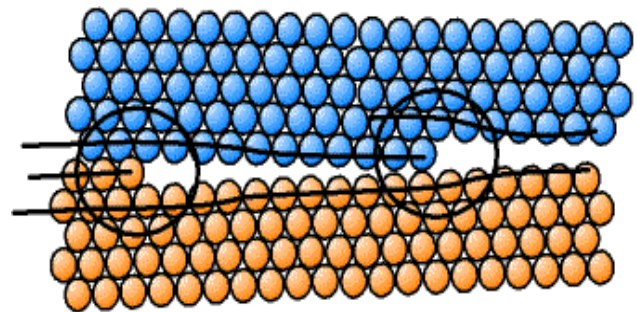
**Tableau I-1 :** Types de transformations de phases [18]

### I-1.4. Grain et Joint de grains

La nature nous montre des exemples de cristaux isolés, de « monocristaux », tels les cristaux de quartz ou de calcite. Mais en pratique, les matériaux cristallisés sont généralement constitués par la juxtaposition de nombreux cristaux : ce sont des « polycristaux ». Nous pouvons en voir à l'œil nu, par exemple sur une tôle d'acier galvanisé, on distingue des « grains » de forme irrégulière et de dimension moyenne de l'ordre de 2 à 3 cm. La limite entre deux grains ou cristaux s'appelle *joint de grains* (Figure I-2).



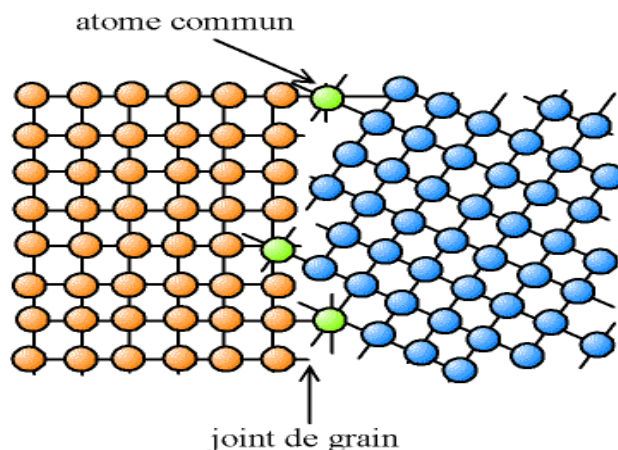
**Figure I-2:** Matière polycristalline et joint de grains



**Figure I-3:** Joint de faible désorientation - paroi de dislocations

Lorsque la différence d'orientation entre deux cristaux voisins est faible, le joint de grain peut se décrire comme une succession de dislocations coin ; on parle alors de « paroi de dislocations » ou encore de « joint de faible désorientation » (fig.I-3).

Si la désorientation est importante, alors seuls restent à l'interface les atomes dont la position est commune aux réseaux des deux cristaux (Figure I-4).



**Figure I-4 :** Joint de grande désorientation - atomes communs aux deux réseaux

On constate que :

- il y a des espaces vides dans le joint de grains par rapport au sein du cristal ;
- les atomes du joint de grains ont moins de voisins qu'au sein du cristal.

Il en résulte que

- la diffusion est plus rapide dans les joints de grains, puisqu'il y a plus de place pour diffuser ;
- de même que pour les surfaces libres, l'énergie des atomes des joints de grains est plus importante que celle des atomes au sein du cristal, et donc des impuretés vont pouvoir se lier aux joints de grains (phénomène de «ségrégation»).

## **I-2. Phénomène de précipitation:**

### **I-2.1 Mise en évidence du phénomène de précipitation:**

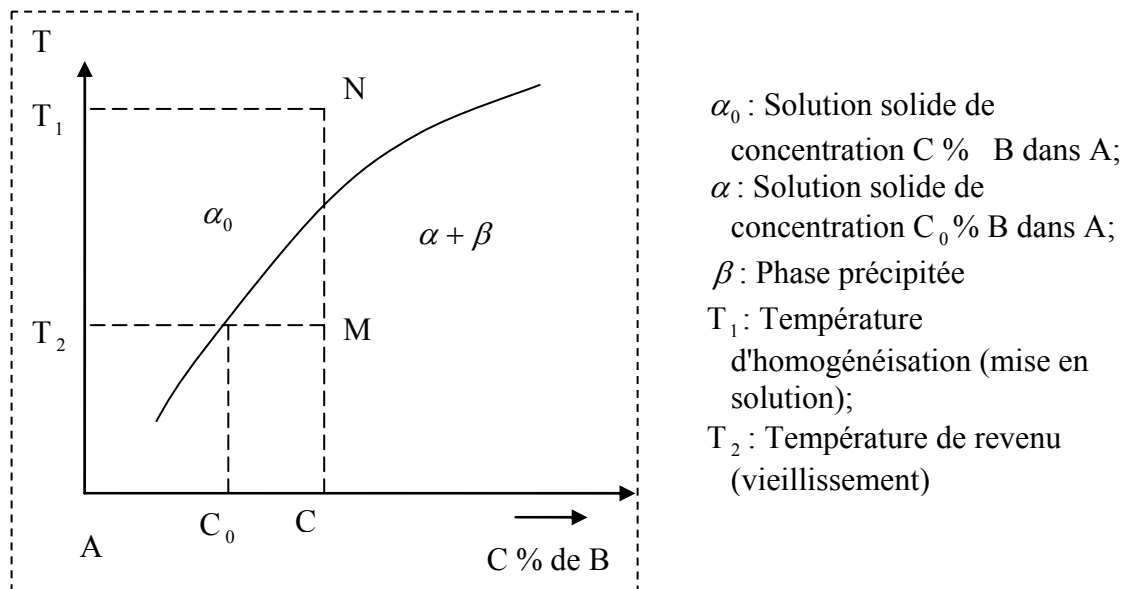
Une caractéristique très intéressante dans la plupart des diagrammes d'équilibre est que la solubilité limite diminue avec la température. Il en découle qu'un alliage, qui serait monophasé à une température déterminée, peut devenir biphasé à des températures plus basses. Ce processus qui correspond à une transformation à l'état solide avec augmentation du nombre de phases est habituellement désigné par le terme de *précipitation*. Il en résulte une *solution solide appauvrie* en élément de soluté et un composé appelé *précipité*.

Le chemin habituel, pour un métallurgiste, pour obtenir ce phénomène de précipitation est composé de trois étapes suivantes:

✓ **Etape 1** : le traitement d'homogénéisation de l'alliage se fait à une température au-dessus de celle de la limite de solubilité (ligne de solvus) dans laquelle on maintient l'alliage jusqu'à ce qu'une solution solide homogène soit obtenue dans le domaine monophasé. Cette étape permet de dissoudre les précipités présents et élimine toute ségrégation dans l'alliage d'origine. La température d'homogénéisation doit être de préférence située entre celle de la limite de solubilité et celle du palier eutectique (figure I-5).

✓ **Etape2** : La trempe rapide après l'homogénéisation (une grande vitesse de refroidissement) ne laisse pas assez de temps pour le développement d'une transformation qui donnerait les phases d'équilibre ; ainsi, après trempe on se trouve toujours en présence d'une seule phase qui est maintenant hors d'équilibre. Elle est dite *solution solide sursaturée*, puisqu'elle contient plus de soluté que n'en compte la solution solide d'équilibre à cette température. On définira ainsi le taux de sursaturation comme étant la différence de concentration de l'alliage à la température d'homogénéisation et celle de l'alliage refroidit lentement jusqu'à la température de trempe.

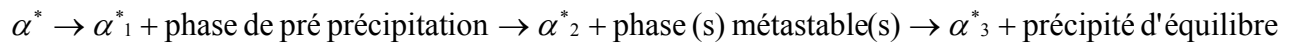
✓ **Etape3** : Le revenu de la solution solide sursaturée à une température choisie dans le domaine biphasé fait apparaître une ou plusieurs phases par germination et croissance. Plus cette température sera élevée, plus vite se fera la diffusion des atomes. Ce vieillissement peut être artificiel pour la plupart des alliages comme il peut être naturel à la température ambiante pour certains alliages à bas point de fusion comme l'alliage Pb-Sb [19].



**Figure I-5:** Courbe de solubilité d'un métal B dans un métal A

## I-2.2 Séquences de la précipitation :

Une solution solide sursaturée, au cours de sa transition vers l'équilibre, passe par différents états, suivant la séquence de précipitation générale :



Où :

$\alpha^*$  est la solution solide sursaturée

$\alpha^*_1$  est la solution solide de composition différente de  $\alpha^*$ .

$\alpha^*_2$  est la solution solide de composition différente de  $\alpha^*_1$

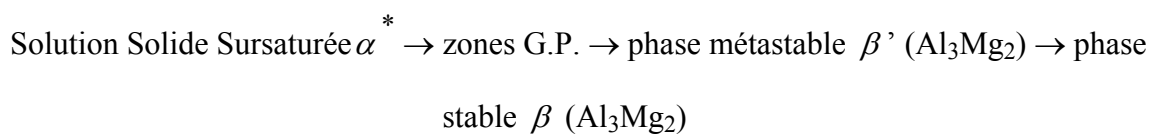
$\alpha^*_3$  est la solution solide de composition différente de  $\alpha^*_2$ .

Cette séquence de précipitation varie suivant les systèmes initiaux ( $\alpha^*$ ).

Ainsi on distingue généralement :

- ✓ Les systèmes obéissant à la séquence générale (comme Al-Cu, Al-Ag).
- ✓ Les systèmes dont la séquence de précipitation ne présente pas de phases de Pré-précipitation (comme Mg - Zn).
- ✓ Les systèmes dont la séquence de précipitation ne présente ni phase de pré précipitation et ni phase métastable (comme Fe-C, Ni-Ti et Mg-Al).

La précipitation dans le système Al-Mg [20] par exemple est caractérisée par le passage graduel par une série d'états intermédiaires métastables entre l'état initial et l'état final tel que:



Dès 1932 Merica [21] a remarqué qu'il y a avait changement appréciable de la dureté de certains alliages lors d'une trempe suivie d'un vieillissement. Il a expliqué cela par la formation d'amas d'atomes de soluté au sein de la solution solide: cette idée a été confirmée après par Guinier et Preston en 1938 [22-23]. Ces amas sont appelés : zones de Guinier et Preston (G.P.): ce sont de petits domaines cohérents avec la matrice dont la concentration bien définie en atomes de soluté est plus grande que celle de la matrice et qui provoquent des distorsions plus ou moins importantes du réseau cristallin.

### I-2.3 Types de précipitation:

La réaction de précipitation est une réaction thermoactivée qui se fait par la diffusion à longue distance des atomes dans des sites bien précis. De ce fait on peut distinguer deux types de précipitation la première est dite continue et la seconde est appelée discontinue (Figure I-6).

#### ❖ *La précipitation continue :*

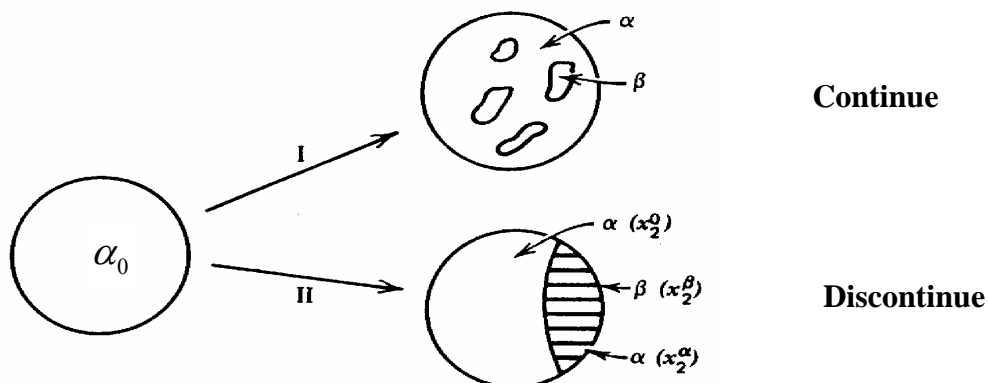
La précipitation dite continue dans laquelle la matrice  $\alpha_0$  s'appauvrit peu à peu en atome de soluté pour devenir  $\alpha$  tout en laissant croître des précipités  $\beta$  en son sein. Elle est conditionnée par la diffusion des atomes de solutés dans la matrice et par les relations cristallographiques entre précipités et matrice.

En général, la précipitation continue se produit aux hautes températures sauf pour certains cas comme les alliages à base de plomb destinés à la production des grilles de batteries de démarrage automobile [12].

Les précipités peuvent se présenter en différentes formes comme les aiguilles, bâtonnets, sphéroïdes, ellipsoïdes, cuboïdes et structure de Widmanstätten (figure I-7.a).

#### ❖ *La précipitation discontinue :*

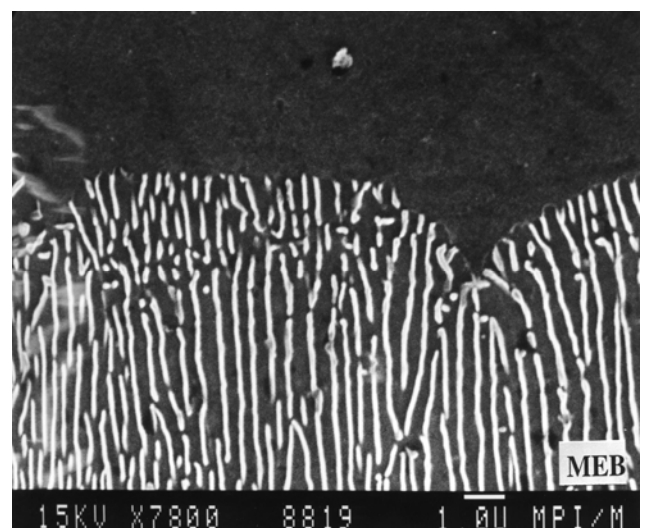
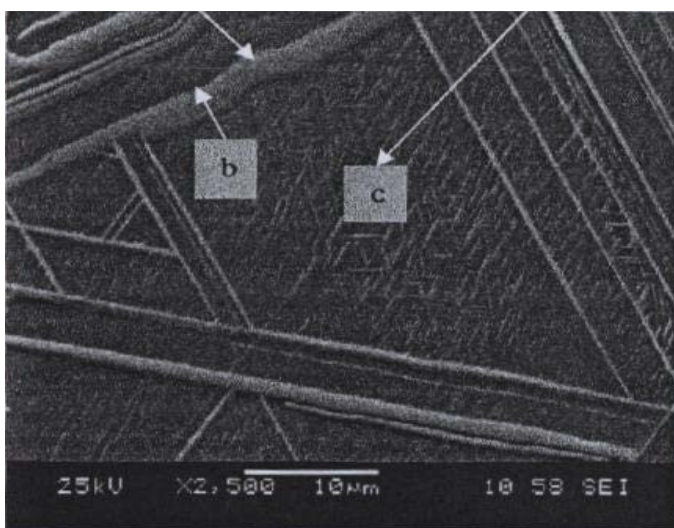
Cette précipitation appelée aussi cellulaire ou autocatalytique, a lieu à partir du joint de grains de la phase mère  $\alpha_0$ . Les régions ou cellules décomposées par précipitation croissent à partir des joints de grains et envahissent progressivement le cristal. L'intérieur de ces cellules, est formé d'une structure duplexe constituée de lamelles de précipités ( $\beta$ ) dotés d'un espacement régulier  $\lambda$  et séparées par des lamelles de la phase mère appauvrie en atomes de soluté ( $\alpha$ ). Généralement, la fraction volumique décomposée croît avec le temps. Notons que la phase mère reste inchangée et homogène durant la transformation (figure I-7.b).



**Figure I-6:** Illustration schématique des deux types de réactions de précipitation [24].

Il arrive parfois que les deux types de précipitations continue et discontinue surviennent simultanément dans le même alliage (cas du système Cu-In et Cu-Sn [25]). Dans ce cas la précipitation continue réduit la vitesse d'avancement du front de réaction de la précipitation discontinue. Dans le système Mg-Al [26], la précipitation continue est favorisée à haute et à basse température, tandis que la précipitation discontinue domine aux températures intermédiaires. Aux hautes températures, la précipitation discontinue disparaît parce que d'une part la diffusion en volume empêche sa croissance et d'autre part sa germination devient difficile.

Lattes blanches                      Structure Widmanstateten



**Figure I-7.a :** Micrographie électronique en BSE de l'alliage Ni 17.2%Ta (en at.) [27].

**Figure I-7.b :** Micrographie électronique de l'alliage Mg 10%Al (en pds.) [28].

## I-2.4. Mécanismes de germination et de croissance de la précipitation discontinue:

### *La germination :*

L'initiation de la réaction de précipitation est encore imparfaitement comprise, car le mouvement du joint de grains est en relation étroite avec la naissance des premiers précipités sur le joint même. D'où l'existence de deux théories divergentes :

La première (Figure I-8.a) a été proposée par Tu et Turnbull [29] qui pensent que la formation des précipités fait migrer le joint de grains.

La seconde (Figure I-8.b) a été proposée par Fournelle et Clark [30] qui estiment que le mouvement du joint de grains sous l'influence des forces internes provoque la précipitation.

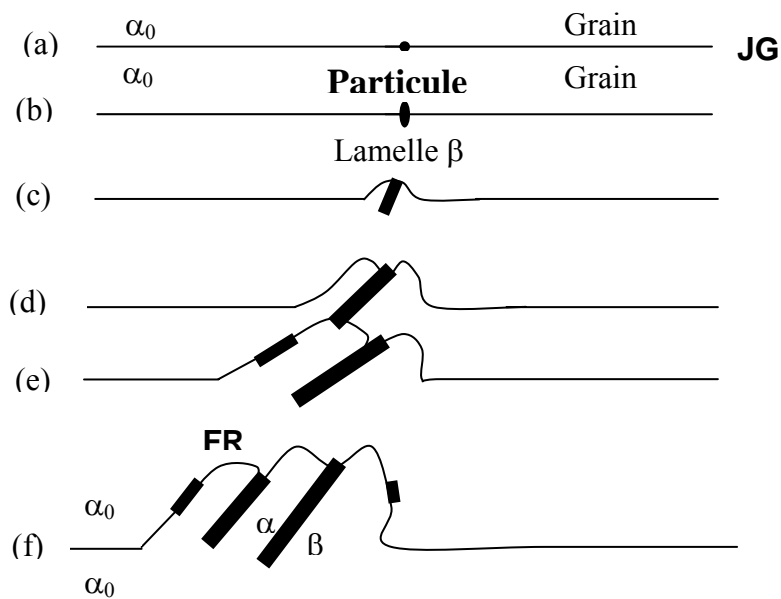
Cependant, des résultats expérimentaux [31] indiquent que ces deux types de mécanismes peuvent se produire dans un seul alliage suite à une simple variation de la température de revenu :

- ✓ A haute température, la force motrice de la recristallisation stimule la croissance du grain en absence de la précipitation ; par conséquent, la migration du joint de grains est favorisée, ce qui entraîne la germination des précipités.
- ✓ A basse température, les germes de précipités qui naissent au joint de grains interagissent avec ce dernier et provoquent sa migration.

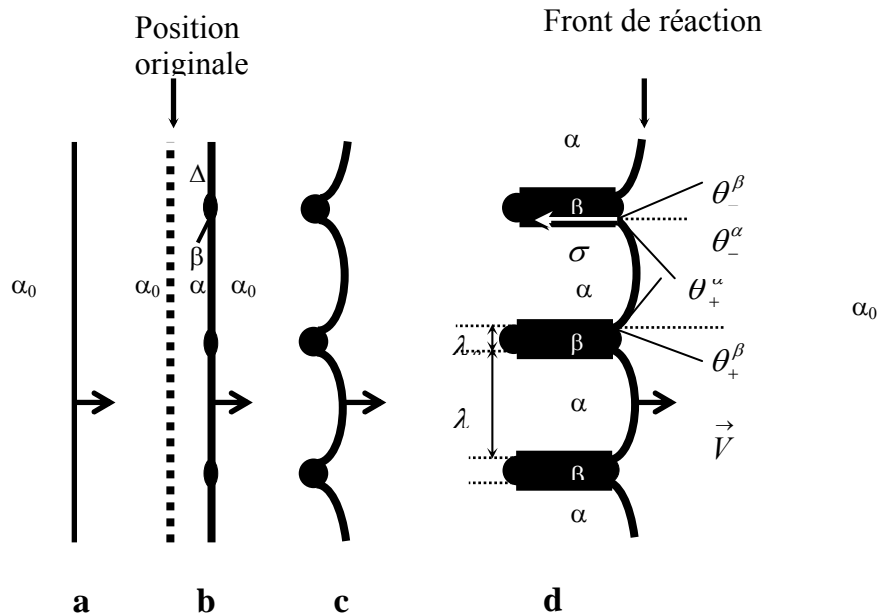
### ***La croissance***

L'influence réciproque entre la migration du joint de grains où la précipitation commence et la croissance des lamelles n'est pas claire. Pour cela il y a deux possibilités :

- ✓ Le joint de grain attaché aux extrémités du précipité est entraîné quand les particules croissent.
- ✓ Le joint de grains qui migrent semble entraîner les particules.



**Figure I-8.a :** Développement d'une précipitation cellulaire d'après Tu et Turnbull [29].



**Figure I-8.b :** Développement d'une précipitation cellulaire d'après Fournelle et Clark [30].

### I.3. Les effets de la précipitation discontinue sur les propriétés des alliages:

La raison majeure de l'étude de la précipitation discontinue réside dans la compréhension du mécanisme de sa production. Cette réaction est souvent indésirable, elle a un effet négatif sur les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des alliages. Il serait donc utile de suivre cette réaction pour être en mesure de la contrôler et même éventuellement de l'éliminer.

#### ❖ *Effet sur les propriétés mécaniques:*

Il est connu que le durcissement dépend de la dimension et de la distribution des précipités. Ainsi la cohérence entre la phase mère et les précipités est responsable du durcissement d'un nombre important d'alliage [31]. Dans le cas de la précipitation discontinue, plusieurs travaux ont montré que les précipités obtenus à partir de cette réaction, détériorent les caractéristiques mécaniques de plusieurs alliages. Dans les super-alliages Ni-Al [32], la dureté diminue avec la quantité de lamelles précipités. Aucun durcissement n'a été noté au cours de la précipitation discontinue dans les alliages Ni-Ti-Al [33] et Co-Ta [34]. Dans les alliages à base de cuivre, le durcissement obtenu par décomposition spinodale, par germination homogène et cohérente des précipités est rompu dès l'apparition de la précipitation discontinue. Cette observation a été faite dans les alliages suivants: Cu-Be[35], Cu-Ni-Fe[36], Cu-Ni-Sn [37], Cu-Ti [38].

❖ *Effet sur les propriétés physiques:*

Dans le domaine électrique, la supraconductivité des alliages Al-Ag diminue dès que la précipitation discontinue se produit. En effet, cette dernière augmente les régions à énergie de surface positive, qui empêchent la formation des fines zones supraconductrices et normales qui sont caractéristiques d'une structure très désirée par la supraconductivité [39].

❖ *Effet sur les propriétés électrochimiques:*

Les super-alliages ont une bonne résistance à la corrosion, mais cette caractéristique chute juste au moment de la formation des lamelles discontinues, ce qui entraîne une attaque intergranulaire très rapide, suivie par une rupture catastrophique du matériau [40]. La même chose est observée dans l'alliage Ti-8Mo-3Fe-3Al où la formation des précipités  $\alpha$  au niveau du joint de grain par le mécanisme de précipitation discontinue conduit à une corrosion sous tension [41].

Il est donc clair que la réaction de précipitation discontinue est indésirable et son étude a pour but de la contrôler voire de la supprimer. C'est dans cette voie que plusieurs chercheurs [42] ont essayé de contrôler cette réaction en additionnant, par exemple, un troisième élément pour les alliages binaires. Malgré que la réaction discontinue présente plusieurs inconvénients elle peut quand même avoir des effets positifs dans certaines circonstances. Par exemple, Hornbogen [43] pense qu'une transformation discontinue dirigée peut engendrer une résistance à la traction élevée, comparable à celle des transformations eutectiques et eutectoïdes, puisque les lamelles précipitées sont caractérisées par une plus petite distance interlamellaire.

**CHAPITRE II:**  
**THERMODYNAMIQUE DES PHENOMENES DE**  
**PRECIPITATION**

## II-1. Thermodynamique de la germination

Les idées de base de la théorie classique de la germination [11] ont été données par Gibbs en 1878, elles se basent sur le fait que la germination nécessite un apport d'énergie pour créer une interface entre la nouvelle phase et la phase mère. Cette théorie repose sur l'évaluation de la stabilité et des possibilités de croissance d'un germe de la nouvelle phase en fonction des dimensions de ce germe.

La variation négative de l'enthalpie libre de formation du germe initial doit être minimale pour que ce germe se crée, son expression est la suivante:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$$

Où :

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 (G_\beta - G_\alpha)$$

représente la variation de l'enthalpie libre volumique (négative) associée à la formation de la nouvelle phase ( $\beta$ ) à partir de la phase initiale ( $\alpha$ ) et  $G_\beta$  et  $G_\alpha$  représentent les enthalpies libres spécifiques volumiques de  $\beta$  et de  $\alpha$ .

$$\Delta G_s = 4 \pi r^2 \sigma$$

représente l'enthalpie libre superficielle (positive) associée à la création de l'interface entre les deux phases et  $\sigma$  l'enthalpie libre superficielle spécifique de l'interface( $\alpha/\beta$ ).

Et comme il existe une barrière d'énergie  $\Delta G_0$  correspondant à un rayon critique  $r_0$  pour laquelle un germe  $\beta$  soit stable dans la matrice  $\alpha$  figée à la température  $T$  alors:

- ✓ Pour  $r < r_0$ , le développement du germe se fait par une augmentation de  $\Delta G$  : le germe est instable et disparaît.
- ✓ Pour  $r > r_0$ , le développement du germe se fait par une diminution de  $\Delta G$  : le germe est stable et peut continuer sa croissance.

La valeur de  $r_0$  est obtenue pour le maximum de  $\Delta G$  tel que :

$$r_0 = \frac{-2\sigma}{G_\beta - G_\alpha} = \frac{-2\sigma}{\Delta G(\alpha \rightarrow \beta)}$$

Il faut tenir compte de l'existence dans tout système de fluctuations de configuration associées à de fluctuations d'énergie, qui font apparaître des embryons fugitifs de phase  $\beta$  au sein de la phase  $\alpha$ . A chaque température il existe, à l'état d'équilibre dynamique, une distribution de

tels embryons qui, lorsqu'ils dépassent le rayon critique, deviennent des germes stables appelés à se développer.

## II-2 Phénomène de croissance:

La croissance d'un germe stable ( $r > r_0$ ) est déterminée par deux facteurs:

1. le déplacement des atomes vers l'interface: ce déplacement par diffusion dans la phase mère.
2. la traversée de l'interface : la diffusion a lieu à partir des sites d'un réseau vers ceux de l'autre réseau de la phase mère. Ce facteur correspond à l'enthalpie d'activation de l'interface.

Pour les deux facteurs, le processus, dépendant de la diffusion est activé thermiquement. La croissance sera contrôlée par le mécanisme le plus lent.

## II-3 Grandeurs thermodynamiques principales associées lors des transformations de phases :

### II-3.1 Conditions d'équilibre thermodynamique :

Une phase est définie en thermodynamique par un volume de matière homogène caractérisé par des valeurs définies des potentiels thermodynamiques qui sont des fonctions de la température, de la pression et de la composition chimique: par exemple l'enthalpie libre  $G(T, P, C_i)$ , où  $C_i$  désignent les concentrations des constituants présentes.

L'état d'équilibre thermodynamique des phases [14] est défini en fonction des variables intensives  $T$ ,  $P$  et  $\mu$  et des variables extensives  $S$  et  $V$  telle que l'équation de Gibbs s'écrira :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Où :  $S$  représente l'entropie.

$\mu_i$  représente le potentiel chimique.

$n_i$  représente le nombre de moles d'un constituant.

La relation de Gibbs permet de prévoir les conditions d'équilibre entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

L'égalité des enthalpies libre entraîne :  $dG_\alpha = dG_\beta$ .

Pour satisfaire cette condition, chaque un de ces couples de termes de la relation de Gibbs doit donc être nul.

D'où la condition d'équilibre thermique :  $T^\alpha = T^\beta$  et  $\Delta S = S^\alpha - S^\beta \neq 0$

équilibre mécanique  $P^\alpha = P^\beta$  et  $\Delta V = V^\alpha - V^\beta \neq 0$

équilibre chimique  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$  et  $n_i^\alpha \neq n_i^\beta$

Au cours d'une transformation de phase, la variation d'enthalpie libre doit diminuer (G étant une fonction d'état) et qui s'écrit :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

H étant l'enthalpie de réaction qui est reliée avec la liaison entre un atome et ses voisins.

S étant l'entropie qui peut être considéré dans l'hypothèse, d'une solution solide, comme la somme de deux termes dont l'un dépend de l'état de vibration des atomes et l'autre de leur mode de distribution, ou plus exactement du nombre de modes différents de distribution qui peuvent être réalisés.

### II-3.2 Grandeurs thermodynamiques mesurables :

Les différentes méthodes de mesure thermodynamique et thermochimique permettent d'évaluer qualitativement et quantitativement les variations des grandeurs fondamentales  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta G$  dans un système d'alliages binaires ou ternaires en fonction de la concentration [11]. Elles permettent aussi de prédire et établir les diagrammes d'équilibre.

Sur le volet expérimental, parmi les grandeurs thermodynamiques qu'on peut mesurer, on peut citer la variation de la capacité molaire donc de la variation de l'entropie, la variation d'enthalpie ainsi que la variation d'enthalpie libre.

#### ❖ La variation de la capacité molaire (variation d'entropie) :

Elle peut être déterminée par la mesure de la chaleur spécifique en appliquant la relation

$$\text{fondamentale : } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

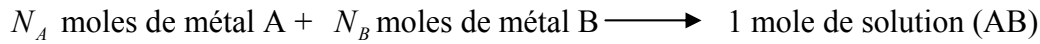
Où  $C_p$  représente la chaleur spécifique molaire.

#### ❖ La variation d'enthalpie :

La variation d'enthalpie accompagnant par exemple la formation des solutions solides peut être déterminée par des mesures calorimétriques comparées portant sur la chaleur de dissolution d'alliages de diverses compositions dans un solvant approprié.

### ❖ La variation d'enthalpie libre :

Il s'agit d'évaluer la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  qui accompagne la formation d'une mole d'un alliage (AB) suivant la réaction :



Où  $N_A$  et  $N_B$  sont les fractions molaires du métal A et du métal B dans l'alliage.

## II-4 Grandeurs cinétiques et thermodynamiques calculables :

### II-4.1 Grandeurs cinétiques calculables:

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.

Le coefficient de diffusion  $D$  s'écrit :

$$D = D_0 e^{-(E_A / R T)}$$

L'un des facteurs cinétiques essentiels est l'énergie d'activation de la diffusion des espèces chimiques qui caractérise la barrière de potentiel qu'ils doivent franchir.

### a) Cinétique chimique de la transformation de phase :

La réaction chimique prise d'abord en considération est la suivante :



Où : X et Y représentent des espèces chimiques à l'état solide, Z est un gaz.

Dans ce cas, la réaction est utilement suivie en thermogravimétrie différentielle qui offre l'avantage de fournir à chaque instant la vitesse de la transformation. Comme la température varie au cours de l'expérience, elle doit être introduite dans les calculs [44].

L'équation généralement adoptée est celle d'Arrhenius qui peut être inscrite en fraction transformée :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_A}{RT}} (1 - \alpha)^n \dots\dots\dots \text{(II-1)}$$

Où :

$\alpha$  représente le degré de transformation

t est le temps,

T est la température absolue,

R est la constante des gaz,

E est l'énergie d'activation.

A est appelé facteur de fréquence ou facteur de pré exponentiel ;

n est l'ordre de la réaction.

Dans cette équation,  $(1 - \alpha)$  représente la fraction non transformée du corps solide X, qui peut être exprimée pondéralement :

$$1 - \alpha = \frac{m}{m_0},$$

Avec  $m_0$  masse initiale de X, et m celle à l'instant t.

En ATD (Analyse Thermique Différentielle), le régime de chauffage est linéaire ; la vitesse d'échauffement  $\beta = \frac{dT}{dt}$  est constante.

Les paramètres cinétiques qui figurent dans les relations précédentes : A, E, n, caractérisent essentiellement un processus hétérogène complexe et non la réaction chimique proprement dite. Ils sont de ce fait sous la dépendance des conditions opératoires : géométrie de l'échantillon, vitesse d'échauffement.

Dans notre contribution nous nous intéressons à évaluer cette énergie d'activation par des méthodes expérimentales pour la réaction de précipitation. Pour cela nous utilisons la méthode de Kissinger [45] pour calculer ce facteur cinétique qui est l'énergie d'activation. Nous citons encore d'autres méthodes de calcul de cette énergie d'activation [46].

## **b) Méthode de KISSINGER :**

Elle repose [45] sur la similitude des courbes d'ATD et TGD (Thermogravimétrie Différentielle). Les idées initiales se trouvent dans les travaux de Murray et White et celui de Swell.

Ces auteurs ont admis que le maximum de la vitesse de réaction  $(d\alpha / dt)$ , indiqué sur les courbes de thermogravimétrie différentielle (TGD) correspondait au maximum  $(\Delta T)_m$  du pic d'ATD.

Au maximum de la vitesse de réaction on a :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = 0$$

La différentiation de l'équation (II-1) conduit à

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \frac{d\alpha}{dt} \left[ \frac{E_A \beta}{RT^2} - An(1-\alpha)^{n-1} e^{-\frac{E_A}{RT}} \right] \dots\dots (II-2)$$

A la température  $T_m$ , qui correspond au maximum de la vitesse de réaction, le premier terme est nul; ce qui implique:

$$\frac{E_A \beta}{RT_m^2} = An(1-\alpha)_m^{n-1} e^{-\frac{E_A}{RT_m}} \dots\dots (II-3)$$

En intégrant et en développant en série l'équation (II-1) et en combinant ce résultat avec l'équation (II-3), on obtient :

$$n(1-\alpha)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \dots\dots (II-4)$$

Dans la mesure où le terme  $\frac{2RT_m}{E}$  est petit devant l'unité, l'équation (II-4) peut se réduire à

$$n(1-\alpha)_m^{n-1} \approx 1 \dots\dots (II-5)$$

En introduisant (II-5) dans (II-3) et en différentiant, on déduit que :

$$-\frac{E_A}{R} = \frac{d \left( \ln \frac{\beta}{T_m^2} \right)}{d \left( \frac{1}{T_m} \right)} \dots\dots (II-6)$$

KISSINGER déduit que cette équation est indépendante de l'ordre de la réaction, et que l'énergie d'activation  $E_A$  est obtenue en portant  $\left( \ln \frac{\beta}{T_m^2} \right)$  en fonction de  $\left( \frac{1}{T_m} \right)$ .

Ce graphique exprime la manière selon laquelle se déplace la température  $T_m$  du maximum du pic avec la vitesse d'échauffement  $\beta = \frac{dT}{dt}$ . Dans un certain nombre de cas, il conduit approximativement à des droites (Nuthans et Wendlandt).

La connaissance de  $E_A$  apporte une détermination du facteur de fréquence  $A$ .

### c) La méthode de Freeman-Carroll:

La relation du degré de transformation développée par Freeman-carroll [47]

$$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt}}{\Delta \ln (1-\alpha)} = -\frac{E_A}{R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln (1-\alpha)} + n$$

a été employé pour l'analyse des données de DSC. Cette relation présente l'énergie d'activation comme gradient.

### d) La méthode de Crane-Elterstein-a:

D'après (1) on peut écrire  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} K(T) (1-\alpha)^n$  ; tel que  $\beta = dT/dt$ .

En incluant le terme d'enthalpie de réaction on retrouve [48].

$$\frac{dH}{dT} = A \left( \frac{\Delta H}{\beta} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n$$

La différentielle par rapport à T donne:

$$\left[ \frac{d^2H}{dT^2} / \frac{dH}{dT} \right] T^2 = \left[ \frac{E}{R} - \frac{n \cdot T^2}{(1-\alpha)\Delta H} \cdot \left( \frac{\Delta H}{dT} \right) \right]$$

Le gradient  $dH/dt$  a pu être converti en constante de vitesse par:  $h = \frac{dH}{dT} = \frac{dH}{\Phi \cdot dt}$ , donc l'aire

sous la courbe de DSC est:  $r = (\Delta H - H) = (1-\alpha) \cdot \Delta H$

## III-4.2 Grandeurs thermodynamiques calculables:

Lors d'une transformation de phases, l'équilibre thermodynamique est atteint quand la variation négative d'enthalpie libre soit minimale. Pour calculer cette dernière, plusieurs modélisations ont été proposées. Le chapitre suivant présente une approche non exhaustive de quelques modélisations pour le calcul et l'estimation des grandeurs thermodynamiques associées aux mélanges (solutions) solides ainsi qu'aux phénomènes de précipitation de ces solutions solides.

**CHAPITRE III :**  
**MODELISATIONS DES GRANDEURS**  
**THERMODYNAMIQUES ASSOCIEES A LA**  
**PRECIPITATION**

## Introduction :

La thermodynamique des systèmes métallurgiques est d'une importance capitale compte tenu des résultats qu'elle peut fournir. En effet la cinétique des réactions de précipitation qui se produisent dans le matériau est gérée par les lois de la thermodynamique. Pour cela l'étude de la précipitation d'un point de vue thermodynamique est d'une grande utilité et la définition de certaines grandeurs permet d'éclaircir les relations et les lois de la thermodynamique.

### III.1. Grandeurs intégrales et grandeurs partielles :

Soit un système physico-chimique contenant  $c$  constituants en état d'équilibre. Dans son état actuel, il est formé par  $\varphi$  phases, toutes à la température  $T$  et sous la pression  $P$  [16]. L'une quelconque de ces phases contient actuellement un certain nombre de moles des divers constituants :  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_c$ .

#### III-1.1 Grandeurs intégrales et grandeurs molaires de chaque phase :

Toute grandeur extensive relative à cette phase  $\varphi$  est actuellement parfaitement déterminée, mais varierait si nous modifions  $P$ ,  $T$  ou les  $n_i$ . on peut donc considérer toute grandeur extensive de la phase comme une fonction continue des variables actuelles :  $P$ ,  $T$ ,  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_c$  [16].

Par exemple:

$E, F, H, G, S, V$  sont fonction de  $(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_c)$ .

Ainsi définies les grandeurs  $E, F, H, G, S$  et  $V$  s'appellent les *grandeurs intégrales* de la phase  $\varphi$ . On définit également les *grandeurs intégrales molaires* de cette phase :

$$E_m = \frac{E}{\sum n_c}, F_m = \frac{F}{\sum n_c}, H_m = \frac{H}{\sum n_c}, G_m = \frac{G}{\sum n_c}, S_m = \frac{S}{\sum n_c}, V_m = \frac{V}{\sum n_c}.$$

#### III-1.2 Grandeurs partielles molaires :

Soit une grandeur intégrale quelconque dans une phase  $\varphi$  :

$$Y = Y(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_c)$$

Sa différentielle totale exacte est :

$$dY = \left( \frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \sum_i \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

La dérivée partielle  $\bar{Y}_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$  s'appelle la grandeur partielle [16].

### III.2. Grandeurs de mélange et grandeurs d'excès :

#### III-2.a Grandeurs de mélange :

La grandeur de mélange est définie par rapport à un état de référence.

On appelle *états de référence des corps purs* l'état structural déclaré des divers constituants purs du système. Ces états peuvent être les états réels stables des corps purs ou des états conventionnels fictifs même si les structures correspondantes n'existent pas pour ces corps purs [16].

A chaque état de référence d'un corps pur correspondent ses grandeurs thermodynamiques intégrales molaires :

$$E^*_{i,m}(T,P), H^*_{i,m}(T,P), F^*_{i,m}(T,P), \mu^*_{i,m}(T,P), S^*_{i,m}(T,P), V^*_{i,m}(T,P).$$

Prenant exemple de la capacité thermique molaire des corps purs cristallisés tel que :

$$H^*_m(T) - H^*_m(T_0) = \int_{T_0}^T C_p dT$$

Et

$$S^*_m(T) - S^*_m(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

Comme il n'existe pas d'échelle absolue d'enthalpie donc on prend

$$G^*_m(T) - H^*_m \text{ SER}(T_0) = \mu^*_m(T) - H^*_m(T_0)$$

Où  $H^*_m \text{ SER}(T_0)$  désigne l'enthalpie, à  $T_0 = 298.15 \text{ K}$ , de la phase stable à cette température, appelée état de référence standard (SER) car pour un corps pur, l'enthalpie libre molaire s'identifie au potentiel chimique.

On appelle *grandeur intégrale de mélange* la différence :

$$Y^M = Y(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_c) - \sum_i n_i Y^*_{i,m}(P, T)$$

La définition des grandeurs partielles molaires s'applique aussi à  $Y^M$  tel que :

$$\bar{Y}_i^M = \left( \frac{\partial Y^M}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \bar{Y}_i - Y^*_{i,m}$$

### III-2.b Grandeurs d'excès :

Certaines grandeurs thermodynamiques contiennent un terme qui tend vers l'infini. Pour tenter d'effacer cette branche infinie, on convient de soustraire à ces grandeurs des infiniment grands équivalents. Cette opération permettra dans certains cas de travailler sur des grandeurs qui resteront finies et qui sont appelées grandeurs d'excès [16].

Les grandeurs partielles molaires d'excès sont :

$$\bar{E}_i^E = \bar{E}_i^M, \bar{H}_i^E = \bar{H}_i^M, \bar{V}_i^E = \bar{V}_i^M, \bar{S}_i^E = \bar{S}_i^M + R \ln x_i, \bar{F}_i^E = \bar{F}_i^M - RT \ln x_i, \bar{\mu}_i^E = \bar{\mu}_i^M - RT \ln x_i$$

Les grandeurs intégrales molaires d'excès sont :

$$H^E = \sum n_i H_i^E = H^M, V^E = \sum n_i V_i^E = V^M, S^E = \sum n_i S_i^E = \sum n_i S_i^M + R \sum n_i \ln x_i.$$

$$G^E = \sum n_i \mu_i^E = \sum n_i \mu_i^M - RT \sum n_i \ln x_i$$

On définit également les grandeurs molaires intégrales d'excès, par exemple :

$$G_m^E = \sum x_i \mu_i^E = \sum x_i \mu_i^M - RT \sum x_i \ln x_i$$

La grandeur  $G_m^E$  est la fonction modélisable utilisée pour calculer les diagrammes de phases, c'est la fonction thermodynamique la plus importante au plan pratique. Pour chaque phase, c'est cette fonction qu'il s'agit de modéliser, pour reconstituer un diagramme d'équilibre entre phases.

### III-3 Modèle de la solution idéale et la solution régulière:

Au sens physique, l'idéalité représente l'interaction énergétique nulle entre les constituants de la solution et le désordre extrémal entre les espèces permutable.

Les solutions idéales ne permettent pas de prendre en compte des interactions énergétiques, (répulsives ou attractives), entre les constituants. Dans une première approche de la prise en compte d'interactions faibles, on peut considérer qu'elles n'entraîneront pas une organisation très importante de la configuration des constituants dans la solution, si la température élevée est suffisamment élevée pour assurer le désordre idéal. C'est le sens physique qu'il faut attribuer à la solution régulière. On disjoint la fonction enthalpie (énergie d'interaction) de la fonction entropie (ordre de la solution).

### III-4 Calcul de l'énergie de Gibbs associée à la précipitation :

Chaque processus de précipitations consiste en deux stades: la germination et la croissance.

La force motrice [49] du point de vue thermodynamique, la variation de l'énergie libre de Gibbs, peut se diviser en deux contributions:

$\Delta G_c$  chimique telle que  $\Delta G_c < 0$

$\Delta G_v$  interfaciale telle que  $\Delta G_v > 0$

Donc le totale :  $\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_v = \Delta G_c^e * P + \Delta G_v$

Où :

$\Delta G_c^e$  est la variation de l'énergie libre de Gibbs à la fin de la réaction si l'équilibre est atteint.

P est un facteur donné par :  $P = 1 - \left( \frac{x_1 - x_e}{x_0 - x_e} \right)^2$  ;  $0 < P < 1$  qui exprime que l'équilibre n'est pas atteint.

$\Delta G_v = 2 * \nu * V_m / \lambda$  , avec  $\nu$  : l'énergie libre par unité de surface de l'interface ( $\alpha / \beta$ ),  $V_m$  volume molaire et  $\lambda$  l'espacement interlamellaire.

#### Calcul à partir des activités thermodynamiques des constituants

Sachant que l'énergie libre molaire de Gibbs pour une solution solide binaire AB est :

$$G = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + x_A \overline{\Delta G_A} + x_B \overline{\Delta G_B}$$

$G_A^0, G_B^0$  : énergie libre de Gibbs pour les composants purs A, B.

$\overline{\Delta G_A}, \overline{\Delta G_B}$  : énergie libre de Gibbs molaire de mélange.

$x_A, x_B$  : fraction molaire de A, B dans A-B.

Sachant que les énergies libres de Gibbs molaires de mixage sont:

$$\overline{\Delta G_A} = RT \ln a_A, \quad \overline{\Delta G_B} = RT \ln a_B$$

$a_A, a_B$  : activité thermodynamique des composants dans la solution solide, donc:

$$G = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$

Par l'application de cette équation à deux états, d'origine (solution solide homogénéisée  $\alpha_0$ ) et final (les lamelles constituées de la solution solide appauvrie  $\alpha$  et du précipité  $\beta$ ) et conformément à la règle des bras de levier, la différence s'écrit:

$$\Delta G_c^e = -RT \left( x_B^0 \ln \frac{a_B^0}{a_B^e} + x_A^0 \ln \frac{a_A^0}{a_A^e} \right) \quad (\text{III-1})$$

$x_A^0, x_B^0$  les fractions molaires du composant dans la solution solide  $\alpha_0$ .

Et l'activité thermodynamique peut s'écrire en fonction de la concentration molaire telle que:

$a = \gamma x$  ;  $\gamma$  est un coefficient compris entre 0 et 1.

Pour une solution idéale ( $\gamma = 1$ ) on retrouve l'équation suivante [49]:

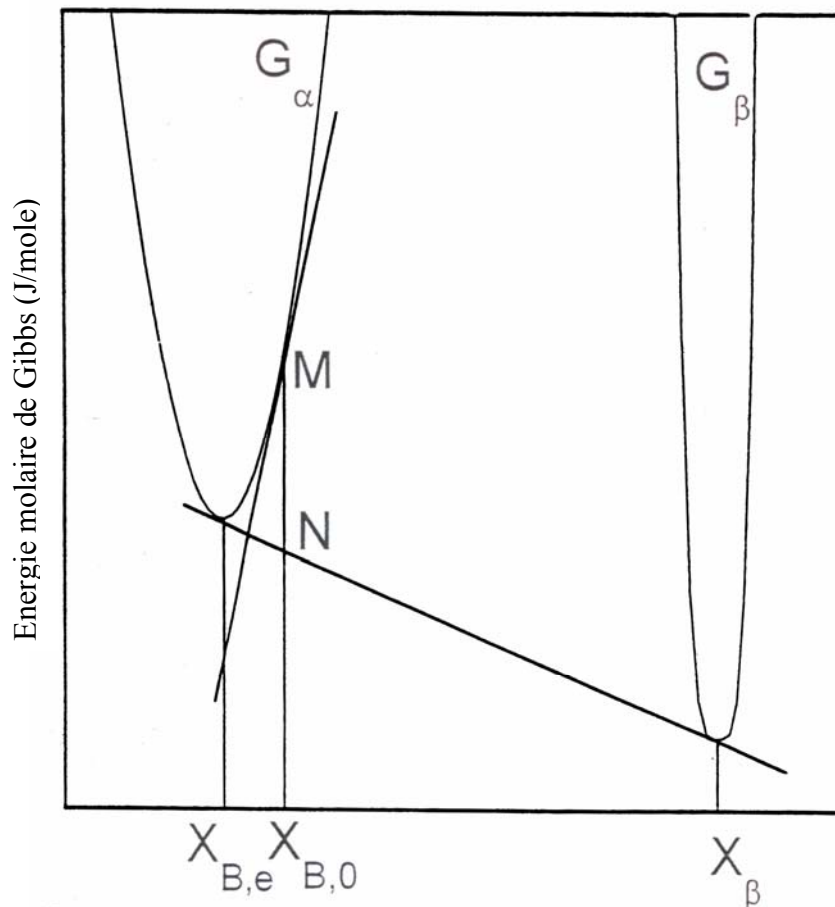
$$\Delta G_c^e = -RT \left( x_B^0 \ln \frac{x_B^0}{x_B^e} + x_A^0 \ln \frac{x_A^0}{x_A^e} \right) \quad (\text{III-2})$$

### Calcul à partir des fonctions optimisées Thermocalc :

Cette énergie libre de Gibbs associée à la précipitation peut être évalué graphiquement en se basant sur les courbes représentatives de l'énergie libre de chaque phase [17].

Les fonctions optimisées sont stockées dans un module spécial dans le logiciel Thermocalc et on peut les avoir sous forme de tableaux et de courbes.

$\Delta G_c$  est donné par la différence (N-M) (figure III-1).



**Figure III-1** : Diagramme des énergies libres des phases  $\alpha$  et  $\beta$

**CHAPITRE IV :**  
**CAS DU SYSTEME Mg- Al et Mg- Al- Zn**

## IV-1 Propriétés physiques du Magnésium :

Les bonnes propriétés du magnésium, telle que la faible densité ( $1.74 \text{ g cm}^{-3}$ ) et la haute résistance spécifique, font à ses alliages les candidats potentiels pour remplacer l'acier et d'autres matériaux plus lourds [50].

Le magnésium est un métal blanc et brillant dont la masse volumique est les deux tiers ( $2/3$ ) celle de l'aluminium,  $1/4\text{Fe}$ ,  $1/5\text{Cu}$ .

C'est le moins dense de tous les métaux industriels. Il appartient au groupe II A de la classification périodique de Mendeleïev (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra).

Bivalent, il cristallise dans le système hexagonal compact, ce qui influe notablement sur ses propriétés mécaniques et plastiques.

## IV-2 Le système Mg Al :

Ces alliages comportent un palier eutectique à la température de  $437^\circ\text{C}$ . Le point eutectique correspond à une teneur en Aluminium de  $32.3 \%$  en atome. La solubilité maximale de l'aluminium dans le magnésium est obtenue à la température  $437^\circ\text{C}$  et correspond à une teneur en masse de  $12,7 \%$  en atome d'Aluminium.(Fig.IV.1).

La solution solide obtenue présente la même structure cristalline que le métal de base : hexagonale compacte.

A la température ambiante, la solubilité est inférieure à  $1\%$  en atome. A cette température et pour des teneurs massiques en Al comprises entre  $1$  et  $43\%$  en atome, l'alliage présente deux phases  $\delta$  et  $\gamma$  à l'état d'équilibre ; cette dernière phase  $\gamma$  se formant autour du composé défini  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  cristallisant suivant le système cubique centré (isomorphe  $\alpha\text{Mn}$ , A12) [51].

La structure de ces alliages à l'état brut de coulée est constituée de dendrites de solution solide  $\gamma$  riche en magnésium ; ces dendrites étant accompagnées de cristaux  $\gamma$  (solution solide formée à partir de  $\text{Mg}_{17} \text{Al}_{12}$ ) [51].

La cinétique macroscopique de précipitation dans l'alliage Mg-8,5% pds Al à  $220^\circ\text{C}$  suit une loi de Johnson-Mehl-Avrami. Dans cet alliage un front de réaction est arrêté par un joint de grain immobile. Ceci est dû à la ségrégation de l'aluminium dans le joint de grains, qui prive le front de réaction de sa force motrice lorsqu'il arrive au voisinage de joint [52].

Néanmoins, cet alliage n'est jamais fabriqué à l'état binaire mais on rajoute des éléments d'addition comme le zinc.

### IV-3 Le système Mg-Al-Zn :

L'addition de zinc au système Mg-Al permet d'obtenir des alliages possédant de meilleures caractéristiques mécaniques. Les plus élevées sont fournies par des alliages pouvant subir des traitements thermiques, alliages qui possèdent une teneur en zinc plus faible que les alliages pouvant être utilisés sans traitement thermique.

Ces alliages à traitement thermique subissent un traitement de mise en solution suivi d'une trempe, généralement à l'air, suivie ou non d'un traitement de revenu qui permet d'améliorer nettement la résistance à la rupture ainsi que la limite d'élasticité.

L'addition de zinc augmente la tendance à la microporosité de l'alliage, ce qui limite sa teneur maximale à 3%, par contre, elle améliore légèrement la résistance à la corrosion lors de l'essai au brouillard salin [51].

Une phase ternaire apparaît quand le rapport (Zn/Al) est supérieur à 1/3 ; cette phase possède un large domaine de solubilités et semble correspondre au composé  $Mg_{32}(AlZn)_{49}$  [51].

Les alliages Mg Al Zn destinés à subir un traitement thermique présentent en général un rapport Zn / Al inférieur à 1/5 ou mieux encore 1/7 [51].

### IV-4 les alliages AZ91:

Actuellement, l'alliage à base Mg le plus utilisé est un alliage de fonderie par moulage appelé AZ91 (Mg- 8,5Al- 1Zn- 0,2Mn (% pds)). Ses propriétés mécaniques proviennent essentiellement du renforcement dû à une petite taille de grains (le coefficient de Hall-Petch dans Mg est environ trois fois supérieur à celui dans Al, probablement à cause de la structure hexagonale) [52].

Au cours d'un traitement de recuit à 200°C de l'alliage AZ91, la phase  $\beta$  se forme suivant les deux modes de précipitation précédents. Or la précipitation discontinue (aussi appelée précipitation cellulaire) donne naissance à des lamelles grossières, dont l'espacement est environ 5 fois plus important que l'espacement des précipités continus. Pour améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage, il faut donc trouver un moyen d'éliminer la précipitation discontinue, qui consolide peu le matériau, et de la remplacer par la précipitation continue dont les effets sur le durcissement sont plus bénéfiques [52].

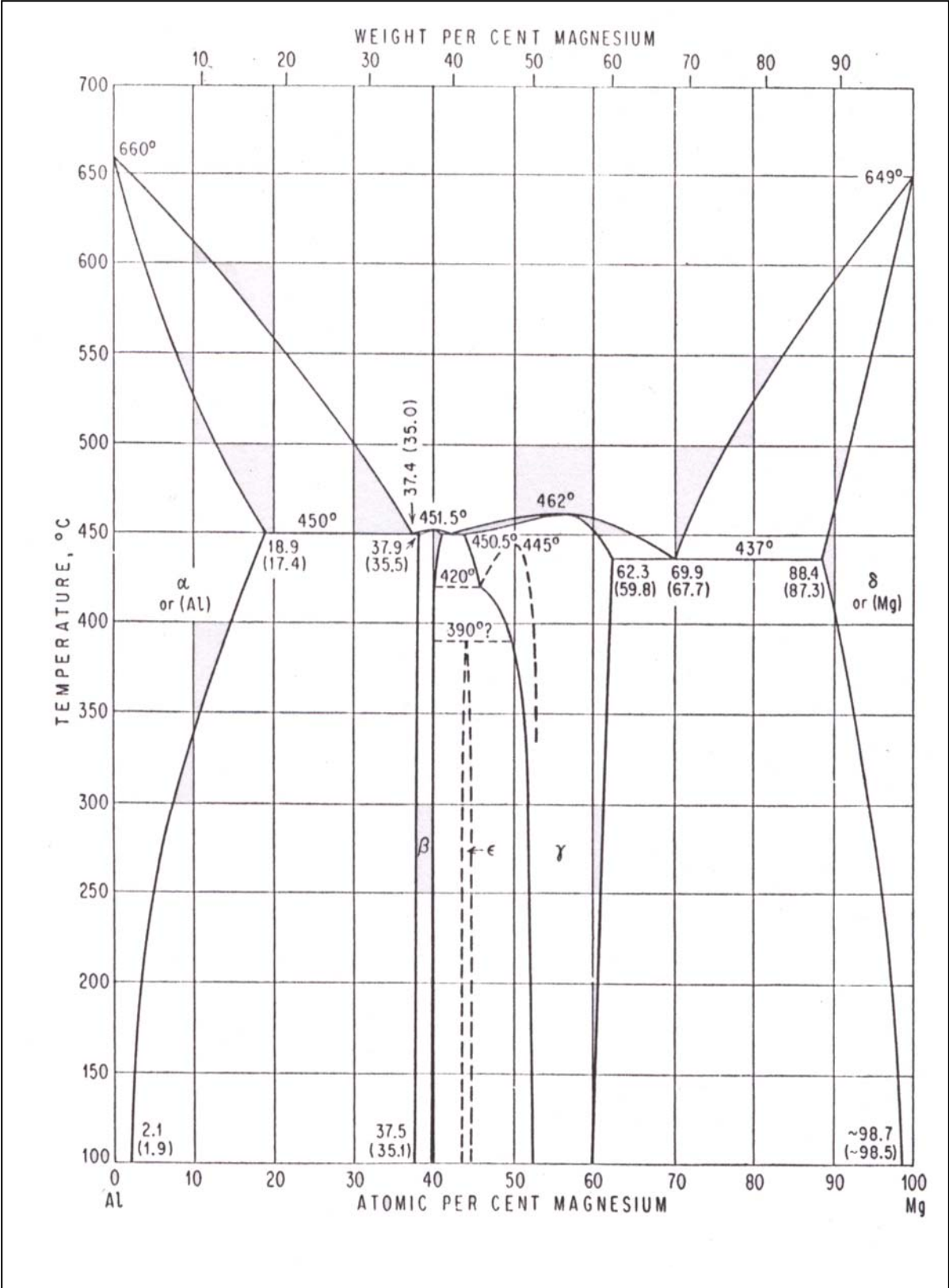


Figure IV-1 : Diagramme d'équilibre de l'alliage Mg- Al [53]

# Partie B :

## **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## **B-1 Traitement thermique et préparation des échantillons :**

La plupart des transformations de phases sont thermiquement activées, parmi elles la précipitation qui est le sujet de notre étude. Pour cela nous avons procédé à des traitements thermiques adéquats pour l'étude de l'évolution de cette transformation.

### **B-1.1 Traitement de mise en solution solide :**

Pour obtenir des échantillons homogènes, il est nécessaire de leur faire subir un recuit. Ce traitement permet d'assurer une vitesse et un temps de diffusion suffisants aux atomes de soluté et ainsi d'uniformiser leur concentration. La température de maintien est déterminée à partir du diagramme de phases. Pour une concentration donnée correspond une température de mise en solution située juste au dessous de la ligne de solvus.

### **B-1.2 Traitement de revenu :**

L'état de notre échantillon est un état de solution solide sursaturée qui peut évoluer par précipitation au cours du temps. Cette évolution peut être activée par un apport énergétique d'origine thermique et ceci en portant l'échantillon aux températures dictées par le diagramme de phases. Ce traitement thermique s'appelle traitement de revenu ou (vieillessement artificiel). Après chaque traitement de revenu l'échantillon subit une trempe rapide à l'eau pour figer la structure.

La température de ce traitement de revenu a été déterminée à partir des courbes de l'évolution du degré de transformation (précipitation) en fonction de la température et du temps de maintien trouvé dans la littérature [54].

### **B-1-3. Préparation des échantillons :**

Cette caractérisation nécessite à l'instar de micrographie optique et électronique une bonne préparation de surface (polissage fin) des échantillons.

Le pré-polissage est effectué par passages successifs sur différents papiers abrasifs (de granulométrie décroissante n° 320, 400, 600, 800, 1000, 1200). Une circulation d'eau permet d'éliminer les particules abrasées et de minimiser les risques d'échauffement de l'échantillon. Le polissage 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.

Dans la deuxième étape (étape de finition), l'échantillon subit un polissage fin sur un feutre en utilisant une pâte diamantée spéciale et un agent mouillant approprié. En fin de

polissage, les échantillons sont rincés à l'eau distillée, séchés à l'air comprimé puis nettoyés avec de l'acétone afin d'éliminer toute trace de grains des papiers abrasifs ou de trace de main qui ont un effet biologique indésirable sous température élevée.

## **B-2. Caractérisation des échantillons :**

Nous avons procédé à différentes analyses physico-chimiques, DRX et EDAX, pour caractériser nos alliages.

### **B-2.1 Analyse physico-chimique EDAX :**

Cette technique sert à déterminer les éléments d'alliages (éléments d'additions) ainsi que leur concentration. Un périphérique installé dans un microscope électronique à balayage permet d'identifier les éléments et leur concentration par dispersion des énergies des rayons X émis par les atomes des différentes espèces présentes. Nous avons préparé les échantillons massifs de l'alliage (mis en solution solide et trempés) selon une préparation métallographique fine pour lesquels nous avons réalisé une analyse (EDAX) au sein de CRNA- ALGER.

### **B-2.2 Caractérisation de la solution solide par la diffraction des rayons X :**

Au cours de la décomposition des solutions solides sursaturées par le mode discontinu, l'intensité des raies de la phase mère diminue et celle des raies correspondant à la phase d'équilibre augmente, donc la diffraction des rayons est un moyen efficace pour la mise en évidence de cette réaction.

La caractérisation par diffraction des rayons X que nous avons utilisée a été largement présentée et décrite par Raho et al [55]. Cependant, le diffractomètre que nous avons utilisé est de dernière génération (X PERT - Pro – Phillips (Figure B-1), au sein du Laboratoire des Sciences Fondamentales à l'Université



**Figure B-1:** Diffractomètre X PERT - Pro – Phillips

de LAGHOUAT). Nous avons utilisé La raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda = 1.54056\text{\AA}$ ) dans l'intervalle des angles  $2\theta$  [0 - 90°]. Les échantillons obtenus après mise en solution solide et ceux après traitement de revenu ont été analysés sous forme massive.

### **B-3 Analyse par microscope optique:**

L'évolution de la microstructure des alliages avec les traitements thermiques a été suivie à l'aide d'un microscope métallographique OLYMPUS BX51M contenant 5 objectifs (x5, x10, x20, x50, x100) lié a un système d'imagerie OLYMPUS DP-Soft. Nous avons réalisé cette analyse au sein du laboratoire de transformation de phases à la faculté des sciences à l'université Mentouri-Constantine.

### **B-4 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)**

Tout matériau soumis à un programme thermique subit des transformations qui absorbent ou libèrent de l'énergie. Autrement dit, à toute transformation est liée une variation d'enthalpie que l'on mesure par calorimétrie. Initialement, seule une différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon et la référence inerte était mesurée ; l'évolution technologique a permis actuellement que l'on transforme ce  $\Delta T$  en une différence de flux thermique entre l'échantillon et la référence. Dans ce cas, on mesure un déséquilibre « électrique » : différence de puissance électrique fournie pour maintenir la même température entre la référence et l'échantillon.

Lors d'une réaction exothermique (formation d'une phase), la DSC enregistre un pic situé au-dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), elle enregistre un pic au-dessous de la ligne de base. Le logiciel associé à l'appareillage nous fournit la température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme :

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

Dans notre étude nous avons utilisé un appareil DSC SETARAM 131 (Figure B-2) équipé d'un processeur, d'une cellule de mesure et d'un écran pour afficher le thermogramme. Les échantillons sont préparés sous forme cylindrique (2 mm de hauteur et 5 mm de diamètre avec une masse d'environ 78mg).

Nous avons réalisé cette analyse au sein du laboratoire de transformation de phases à la faculté des sciences à l'université Mentouri-Constantine.



**Figure B-2:** Appareil DSC SETARAM 131

# Partie C

## **RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

## C-1 Présentation des échantillons :

Nous avons travaillé sur trois séries d'échantillons d'alliages qui sont AZ31, AZ61 et AZ91 qui ont subi trois analyses. La première est réservée à l'analyse EDAX, la deuxième à la caractérisation par les Rayons X, la troisième à l'analyse enthalpique différentielle.

Les alliages nous ont été fournis sous forme de tôles (Figure C-1-1) à l'état brut de coulé (As cast). Nous avons réalisés les différentes manipulations sur des :

I – échantillons brut de coulée

II – échantillons mis en solution solide

III – échantillons mis en solution solide et vieillis artificiellement à des températures adéquates.



**Figure C-1-1:** Photographie d'une tôle d'alliage

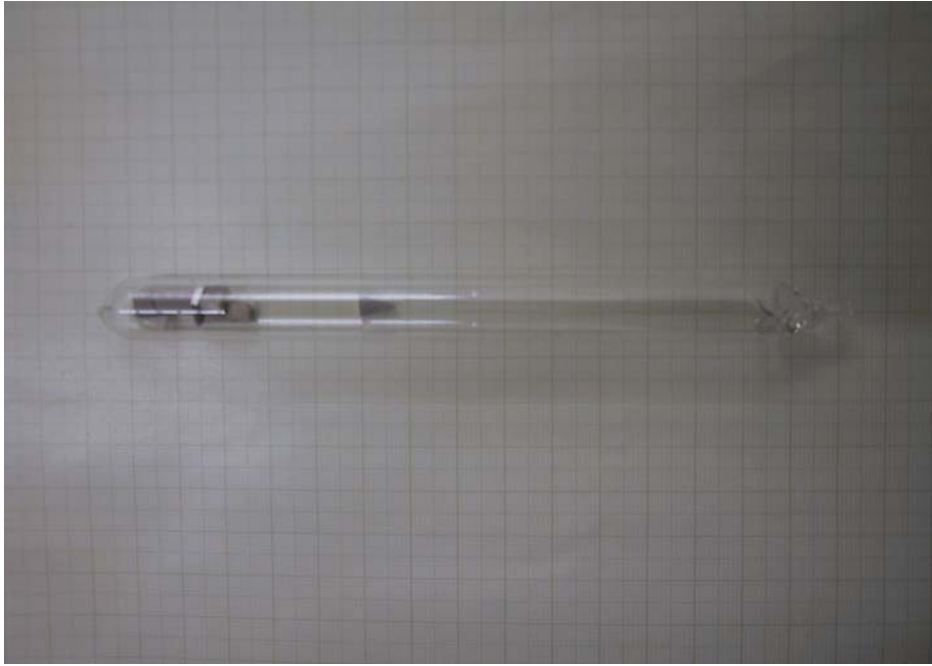
## C-2 Traitement thermique:

La réaction de précipitation étant une transformation thermoactivée, les échantillons sont d'abord mis en solution solide, puis traité thermiquement de façon adéquat pour provoquer cette réaction.

### C-2.1 Mise en solution solide :

Vu l'aptitude à l'oxydation et à la sublimation de l'alliage étudié (ce qui est dû essentiellement à l'élément de base Magnésium), nous avons procédé à utiliser des scellés sous vide (figure C-1-2) pour protéger les échantillons à haute température.

La mise en solution solide a été réalisée dans des fours « CONTROLAB ». Ce traitement a été fait à une température voisine de 425°C pendant un temps de maintien égal à 4 heures. Ce traitement a été suivi d'une trempe à l'eau.



**Figure C-1-2 :** Le scellé sous vide des différentes concentrations de l'alliage Mg-Al-Zn

### **C-2.2 Traitement de revenu :**

Pour notre étude nous avons réalisé deux types de traitements thermiques de revenu : Le premier traitement est isotherme à la température 250°C pour plusieurs temps de maintien (3heures- 20heures) pour suivre l'évolution de la réaction de précipitation et ceci pour les trois concentrations AZ91, AZ61 et AZ31.

Le deuxième traitement anisotherme est fait dans un four programmable. Ce traitement est destiné pour suivre le cycle de DSC. Nous avons réalisé ce traitement au sein du Laboratoire de Transformation de Phases à la Faculté des Sciences à l'Université Mentouri-Constantine.

### **C-3 Caractérisation des échantillons:**

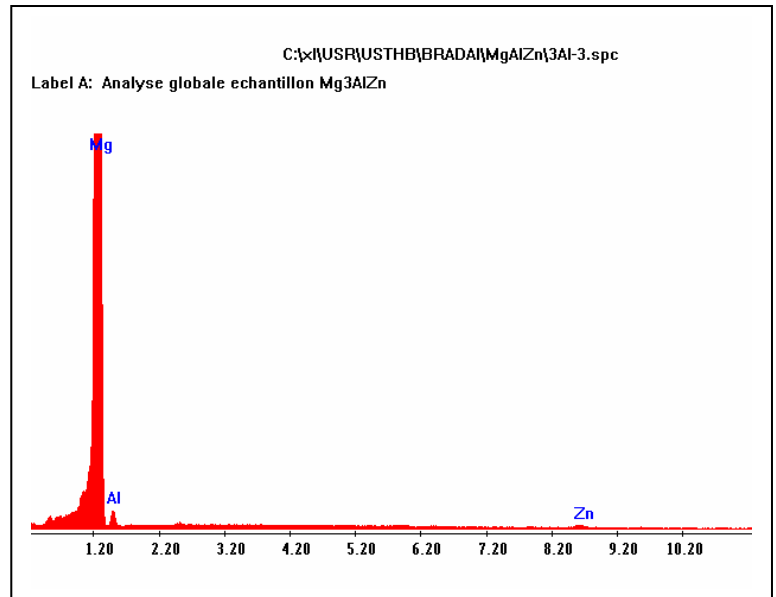
#### **C-3.1 Caractérisation par analyse semi-quantitative EDAX des échantillons :**

Nous avons procédé à l'analyse chimique par spectroscopie des rayons X dispersés en énergie en microscope électronique à balayage (EDAX) des trois échantillons de différentes concentrations AZ91, AZ61 et AZ31 déjà traité (mis en solution solide). Les figures C-2a-c montrent les diagrammes de dispersion des énergies des espèces présentes et les tableaux insérés présentent les quantités d'Aluminium et de Zn présentes dans l'alliage.

Label : Analyse globale d'échantillon  
Mg-3Al-1Zn

Elem	Wt %	At %
MgK	96.45	97.17
AlK	2.81	2.55
ZnK	0.75	0.28
Total	100.00	100.00

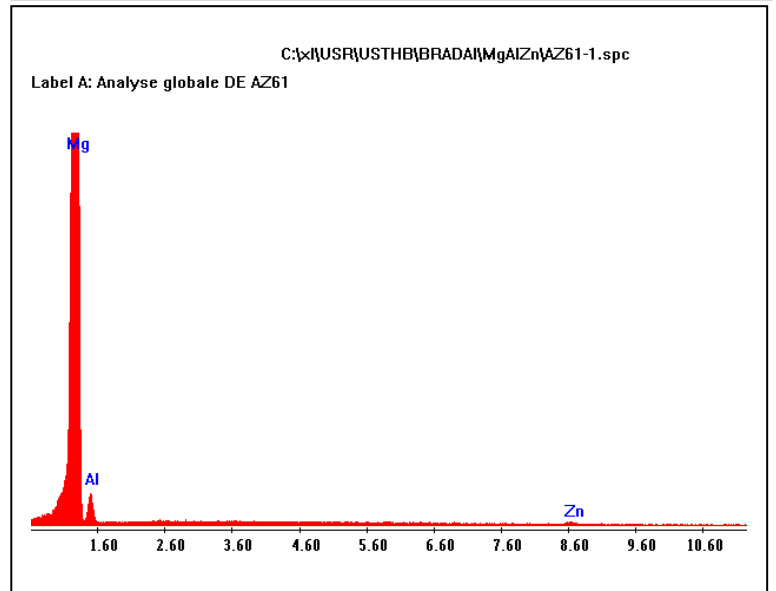
kV: 25.00 Tilt: 0.30 Take-off: 35.21  
Tc: 100.0  
Det Type:UTW, Sapphire Res: 131.84  
Lsec: 385



Label :Analyse globale d'échantillon  
Mg-6Al-1Zn

Elem	Wt %	At %
MgK	93.88	94.84
AlK	5.35	4.87
ZnK	0.77	0.29
Total	100.00	100.00

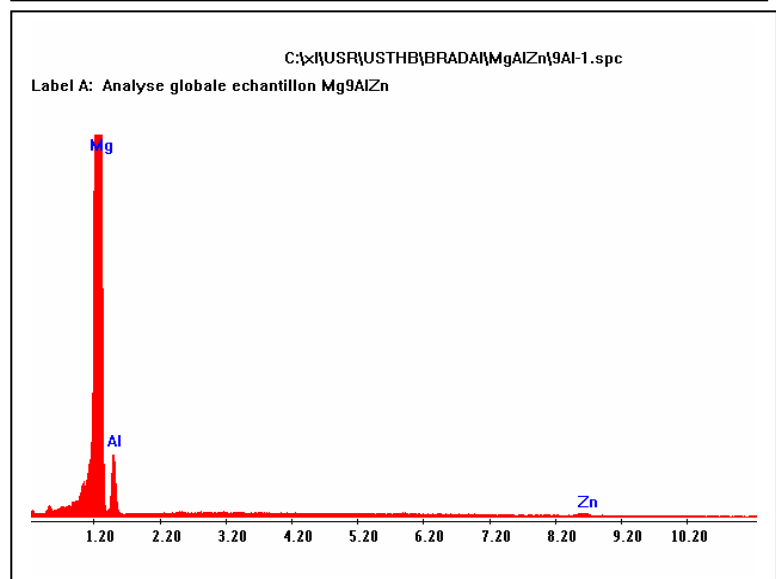
kV: 25.00 Tilt: 0.00 Take-off: 35.00  
Tc: 100.0  
Det Type:UTW, Sapphire Res: 131.84  
Lsec: 275



Label : Analyse globale d'échantillon  
Mg-9Al-1Zn

Elem	Wt %	At %
MgK	90.25	91.49
AlK	9.00	8.22
ZnK	0.75	0.28
Total	100.00	100.00

kV: 25.00 Tilt: 0.30 Take-off: 34.69  
Tc: 100.0  
Det Type:UTW, Sapphire Res: 131.84  
Lsec: 641



**Figures C-2a-c:** Spectres (EDAX) et les tableaux insérés présentent les concentrations des différents constituants des alliages AZ31, AZ61 et AZ91 (mis en solution solide)

### C-3.2 Caractérisation des solutions solides par diffractométrie :

Les analyses par diffraction des rayons X auxquelles nous avons procédé ont consisté essentiellement en :

- caractérisation des alliages à l'état brut de coulée
- caractérisation des solutions solides juste après homogénéisation.
- caractérisation du précipité ou des précipités.

Les figures C-3a-c montrent les diffractogrammes réalisés pour des alliages à l'état brut de coulée. L'utilisation d'une telle technique dans sa version la plus mise à jour (XPERT Pro-Philips) rend les indexations et identifications très aisées. L'opérateur n'a plus besoin de recourir au calcul des positions angulaires des pics de diffraction ni des intensités diffractées. Elles sont directement données par les dispositifs d'analyse des résultats de l'appareil.

Nous avons noté sur les diffractogrammes présentés en figures C-3a-c qu'il y a présence strictement des premières raies caractéristiques d'une structure HCP (hexagonal compact) et aussi d'autres raies.

Les 8 raies caractéristiques de la structure HCP sont (100), (002), (101), (102) et (2-10), (103), (2-12) et (004) sont présentes. Sont présentes aussi les raies suivantes (310), (222), (400), (332), (422), (431) qui correspondent à une structure isomorphe à  $\alpha$ Mn et qui est celle du précipité d'équilibre  $Mg_{17}Al_{12}$  ce qui confirme que la phase d'équilibre a bien précipité lors de la coulée.

Sur les tableaux C-1.1, C-1.2 et CI-1.3 sont reportées respectivement les dépouillements des résultats de diffraction des rayons X pour les alliages AZ31, AZ61 et AZ91 à l'état brut de coulée. Elles consistent en les indices (hkl), les positions angulaires  $2\theta$  et les distances interréticulaires.

h k l	100	002	101	102	2-10	103	2-12	004
$2\theta$	32.289	34.477	36.722	47.932	57.633	63.277	68.889	72.738
$d (A^{\circ})$	2.770	2.599	2.445	1.896	1.598	1.468	1.361	1.298

Tableau C-1.1. Données cristallographiques du dépouillement du diffractogramme de l'alliage Mg-3 Al-1 Zn (% en atome) brut de coulée.

a)

hkl	100	002	101	102	103	004
2 $\theta$	32.405	34.620	36.915	48.128	63.496	72.994
d (Å <sup>0</sup> )	2.7605	2.588	2.432	1.889	1.463	1.295

b)

hkl	310
2 $\theta$	26.716
d (Å <sup>0</sup> )	3.334

Tableau C-1.2. Données cristallographiques du dépouillement du Diffractogramme de l'alliage Mg-6 Al-1 Zn (% en atome) brut de coulée, a) raies de la matrice, b) raies du précipités

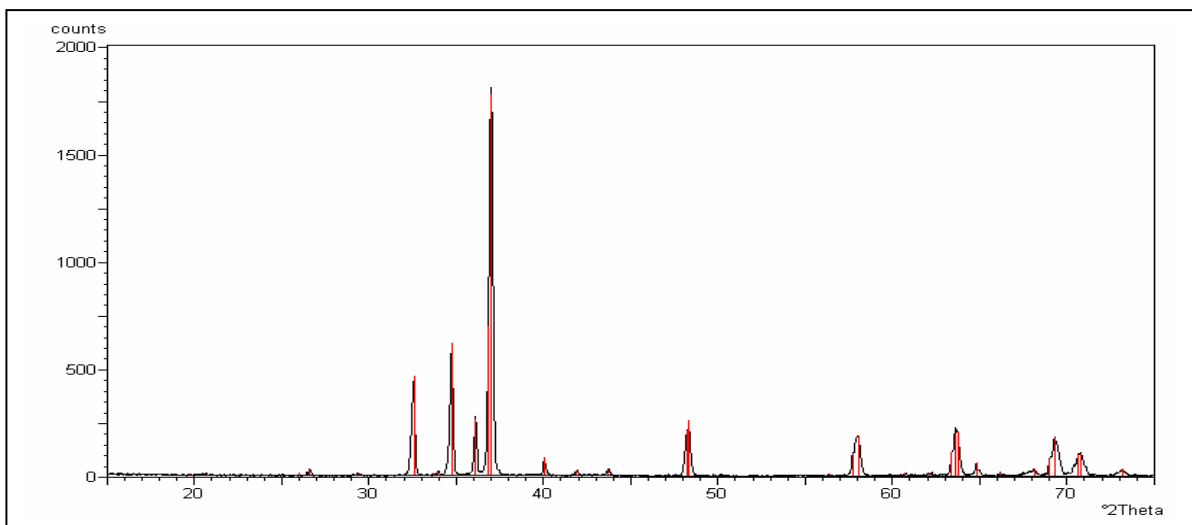
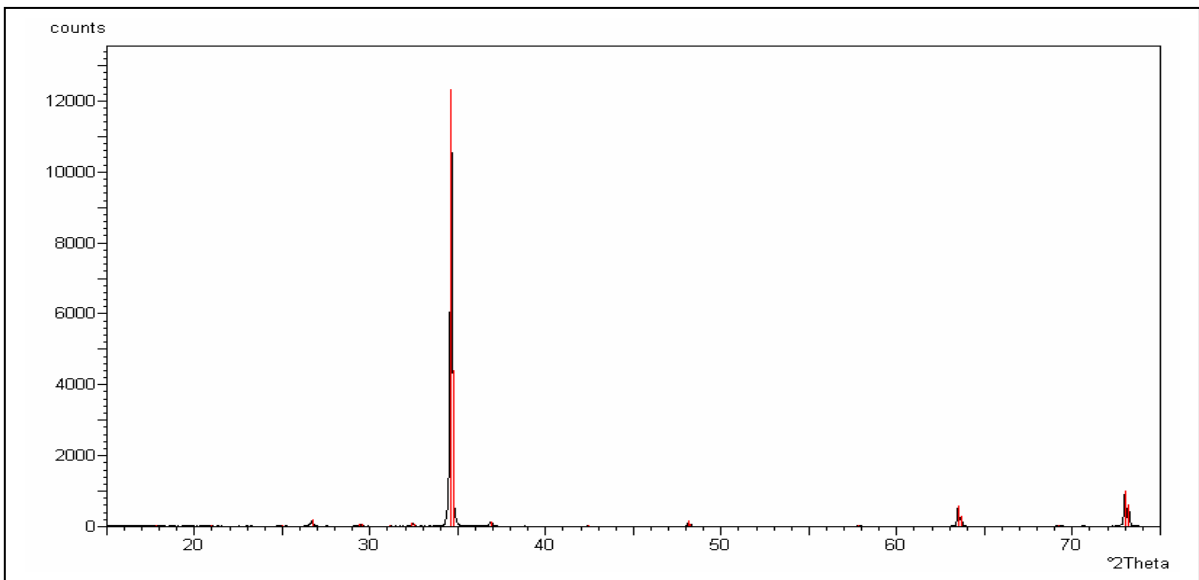
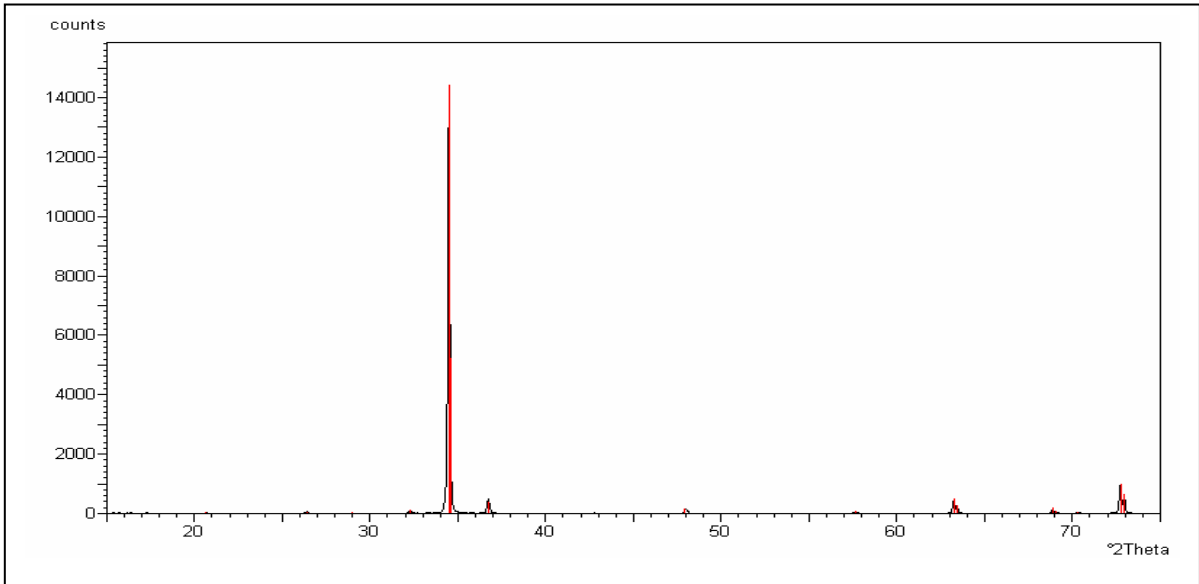
a)

hkl	110	002	101	102	2-10	103	201
2 $\theta$	32.589	34.729	37.028	48.345	58.052	63.743	69.288
d (Å <sup>0</sup> )	2.745	2.580	2.425	1.881	1.587	1.458	1.354

b)

hkl	310	400	330	332	422	431	640	730	651	554
2 $\theta$	26.573	33.948	36.082	40.054	41.901	43.683	64.818	68.127	70.804	73.193
d(Å <sup>0</sup> )	3.351	2.638	2.487	2.249	2.154	2.070	1.437	1.375	1.329	1.292

Tableau C-1.3. Données cristallographiques du dépouillement du Diffractogramme de l'alliage Mg-9 Al-1 Zn (% en atome) brut de coulée, a) raies de la matrice, b) raies du précipités



**Figure C-3** : Diffractogrammes des alliages Mg-XAl-1Zn [a)X=1%, b) X= 3%, c) X=9 % en at.] brut de coulée

Nous avons alors réalisé des diffractogrammes pour des échantillons ayant subi un traitement de mise en solution solide à 420°C pendant 4.5 heures et trempés à l'eau (pour obtenir l'état de sursaturation) puis vieillis artificiellement à la température 250°C pendant des temps variant de 3 à 20 heures selon le type d'alliage.

Les figures C-4a-c prouvent clairement que le traitement de mise en solution solide a été effectif. En effet, les raies correspondant au précipité  $Mg_{17}Al_{12}$  ont disparu. Par contre, ces mêmes pics re-apparaissent, sur les figures C-5a-c, ce qui met en évidence la réaction de précipitation de la phase  $Mg_{17}Al_{12}$ .

Sur les tableaux C-2.1, C-2.2 et C-2.3 sont reportées respectivement les dépouillements des résultats de diffraction des rayons X pour les alliages AZ31, AZ61 et AZ9 mis en solution solide et sur les tableaux C-3.1, C-3.2 et C-3.3 sont reportées ceux d'après le traitement de revenu. Elles consistent en les indices (hkl), les positions angulaires  $2\theta$  et les distances interréticulaires.

hkl	100	002	101	102	2-10	103	2-12	004	2-13
$2\theta$	32.32	34.55	36.78	48.02	57.61	63.31	68.94	72.79	82.11
$d(A^{\circ})$	2.730	2.554	2.399	1.838	1.532	1.394	1.280	1.212	1.074

Tableau C-2.1 Données cristallographiques du dépouillement du diffractogramme de l'alliage Mg-3 Al-1 Zn (% en atome) homogénéisé.

hkl	100	002	101	102	2-10	103	004	2-13
$2\theta$	32.36	34.62	36.86	48.31	57.78	63.49	72.98	82.22
$d(A^{\circ})$	2.727	2.549	2.394	1.827	1.527	1.390	1.209	1.073

Tableau C-2.2 Données cristallographiques du dépouillement du diffractogramme de l'alliage Mg-6 Al-1 Zn (% en atome) homogénéisé.

hkl	100	002	101	102	2-10	103	200	2-12	201	004	202	2-13
$2\theta$	32.57	34.73	37.04	48.33	58.07	63.67	67.83	69.46	70.9	71.07	78.8	82.49
hkl	2.710	2.541	2.383	1.826	1.520	1.386	1.301	1.270	1.244	1.242	1.120	1.070

Tableau C-2.3 Données cristallographiques du dépouillement du diffractogramme de l'alliage Mg-9 Al-1 Zn (% en atome) homogénéisé.

hkl	100	002	101	102	2-10	103	2-12	004	2-13
2 $\theta$	32.27	34.47	36.73	47.97	57.70	63.21	68.87	72.73	81.81
d(A <sup>0</sup> )	2.734	2.560	2.403	1.839	1.529	1.396	1.281	1.213	1.078

Tableau C-3.1 Données cristallographiques du dépouillement du diffractogramme de l'alliage Mg-3 Al-1 Zn (% en atome) après un revenu de 20 heures à 250°C

a)

hkl	100	002	101	102	2-10	103	004	2-13
2 $\theta$	32.38	34.62	36.89	48.11	57.97	63.47	72.96	82.08
d(A <sup>0</sup> )	2.726	2.549	2.392	1.834	1.522	1.390	1.209	1.075

b)

hkl	410	651
2 $\theta$	36.08	69.14
d(A <sup>0</sup> )	2.487	1.357

Tableau C-3.2 Données cristallographiques du dépouillement du diffractogramme de l'alliage Mg-6 Al-1 Zn (% en atome) après un revenu de 8 heures à 250°C, a) raies de la matrice, b) raies du précipités

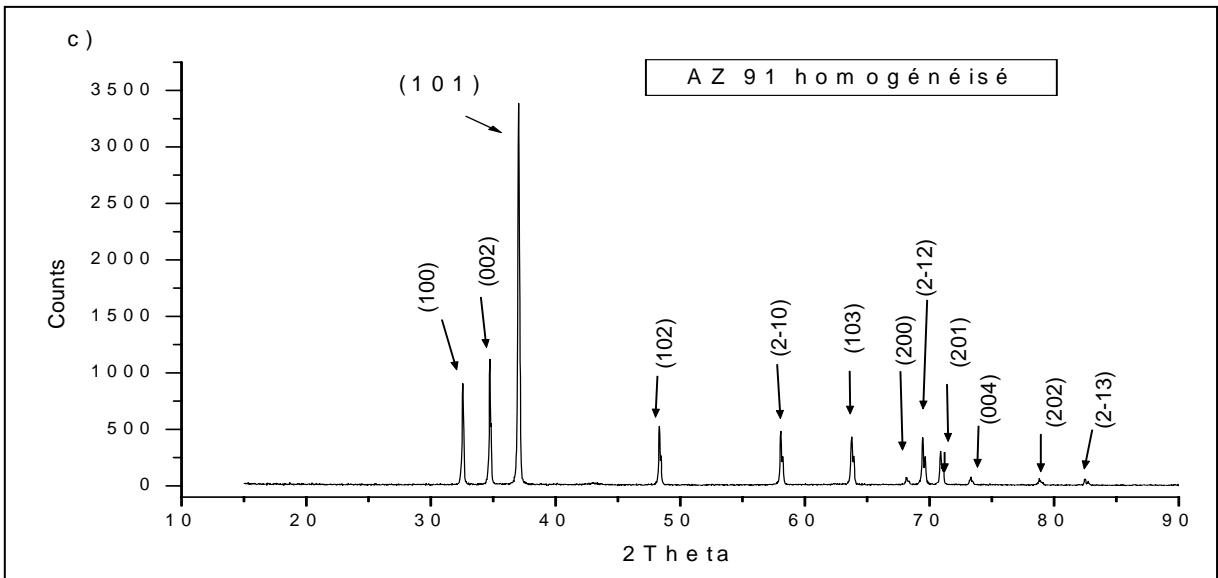
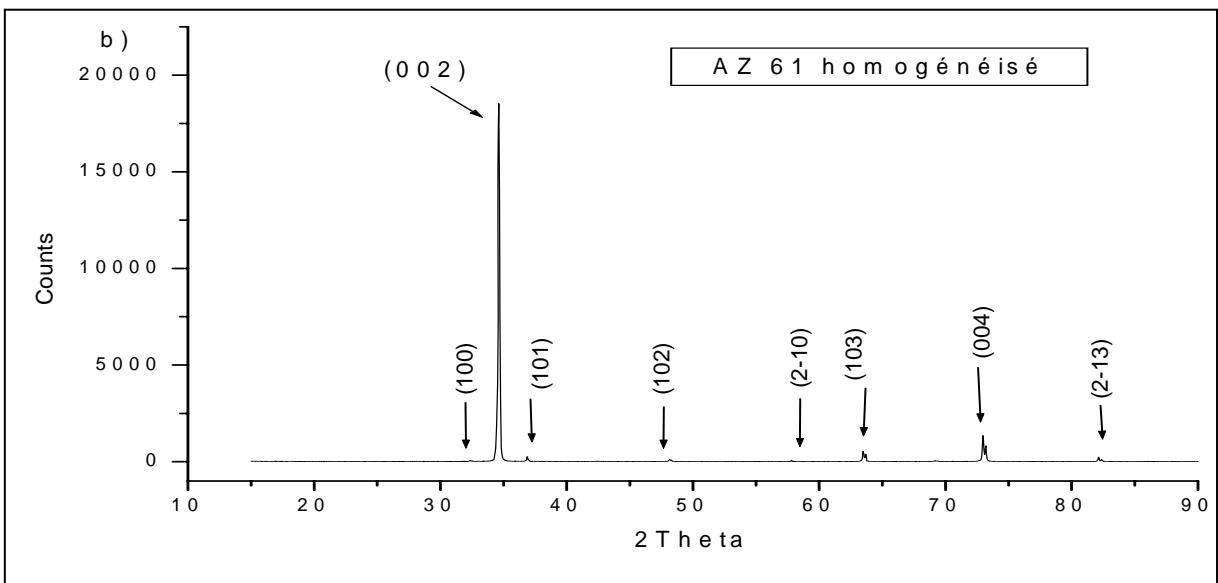
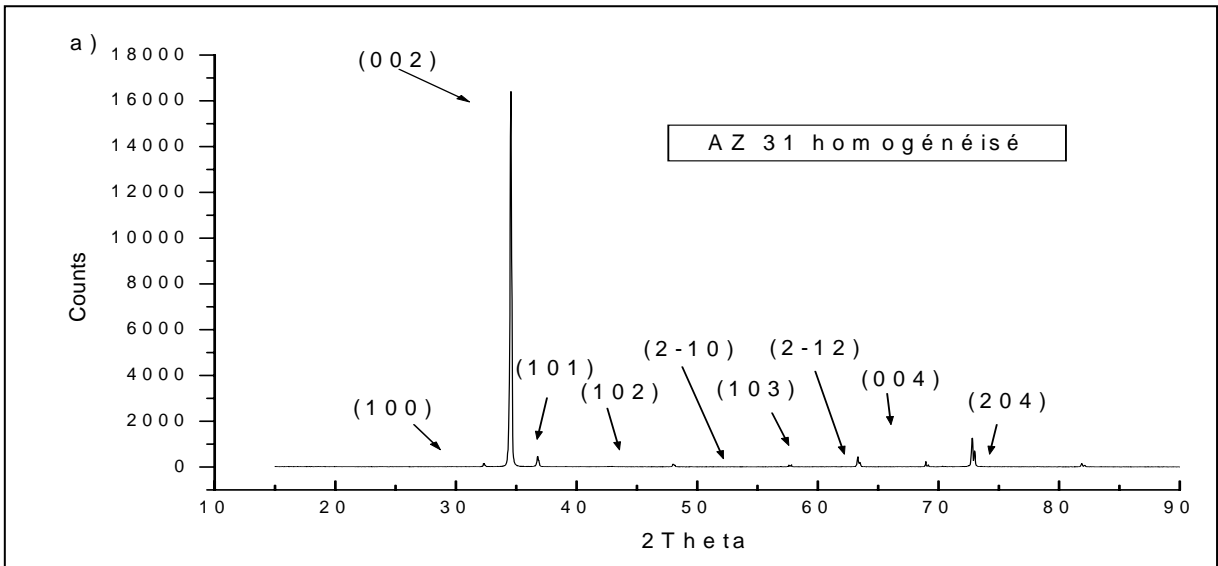
a)

hkl	100	002	101	102	2-10	103	200	2-12	201	004	202	2-13
2 $\theta$	32.15	34.32	36.67	47.9	57.58	63.29	67.66	68.9	70.32	72.72	78.23	81.9
d(A <sup>0</sup> )	2.745	2.572	2.407	1.842	1.533	1.394	1.304	1.281	1.255	1.213	1.128	1.077

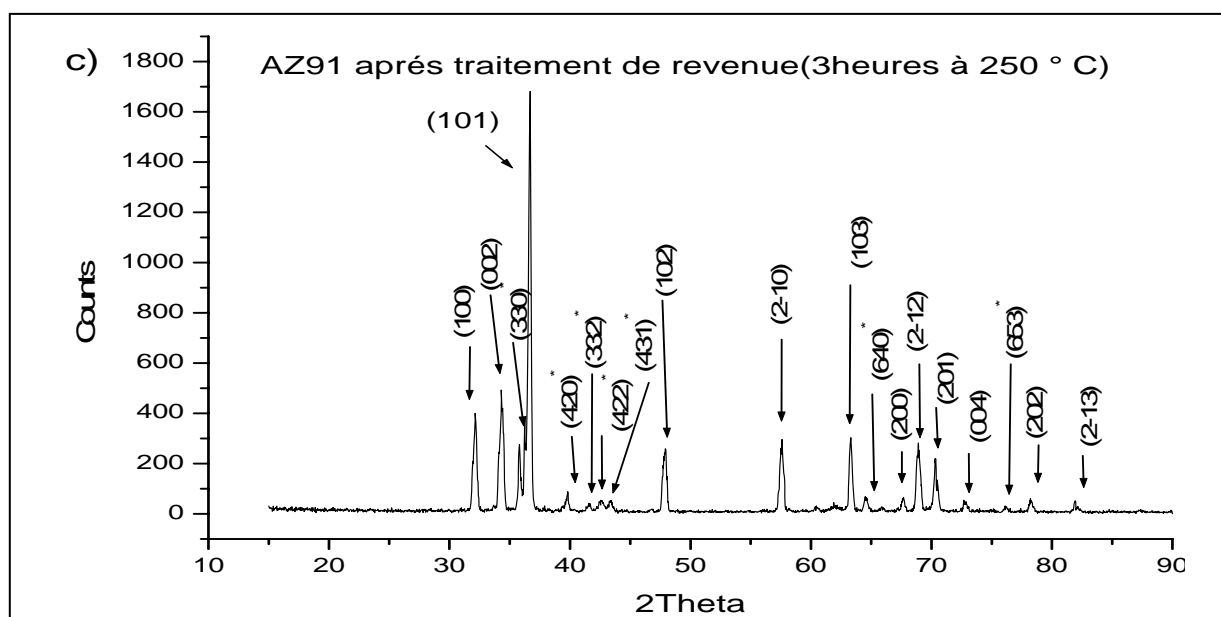
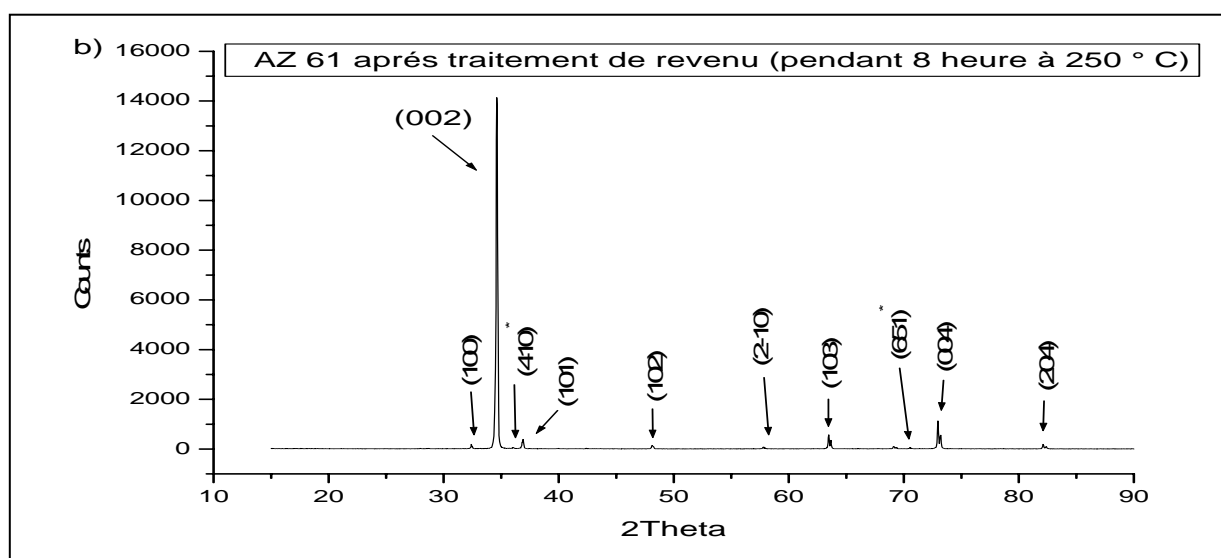
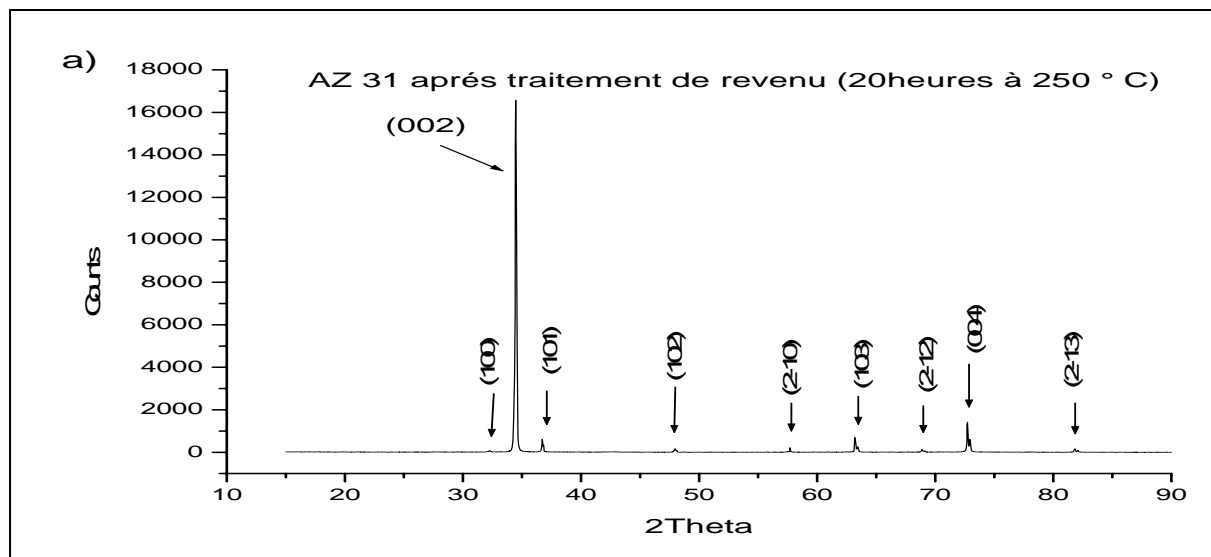
b)

hkl	330	420	332	422	431	640	653
2 $\theta$	36.67	39.80	41.54	42.55	43.36	64.47	76.08
d(A <sup>0</sup> )	2.448	2.263	2.172	2.122	2.085	1.444	1.250

Tableau C-3.3 Données cristallographiques du dépouillement du diffractogramme de l'alliage Mg-9 Al-1 Zn (% en atome) après un revenu de 3 heures à 250°C, a) raies de la matrice, b) raies du précipités



**Figure C-4** : Diffractogrammes des alliages Mg-XAl-1Zn [a)X=1%, b) X= 3%, c) X=9 % en at.] homogénéisés



**Figure C-5** : Diffractogrammes des alliages Mg- XAl- 1Zn [a)X=1%, b) X= 3%, c) X=9 % (en at.)] après traitement de revenu

### C-3 Détermination du paramètre de maille.

Il nous a paru intéressant de déterminer le paramètre de maille des alliages AZ31, AZ61 et AZ91 à l'état de solution solide. pour voir s'il y a une possible distorsion ou contraction du réseau de la matrice.

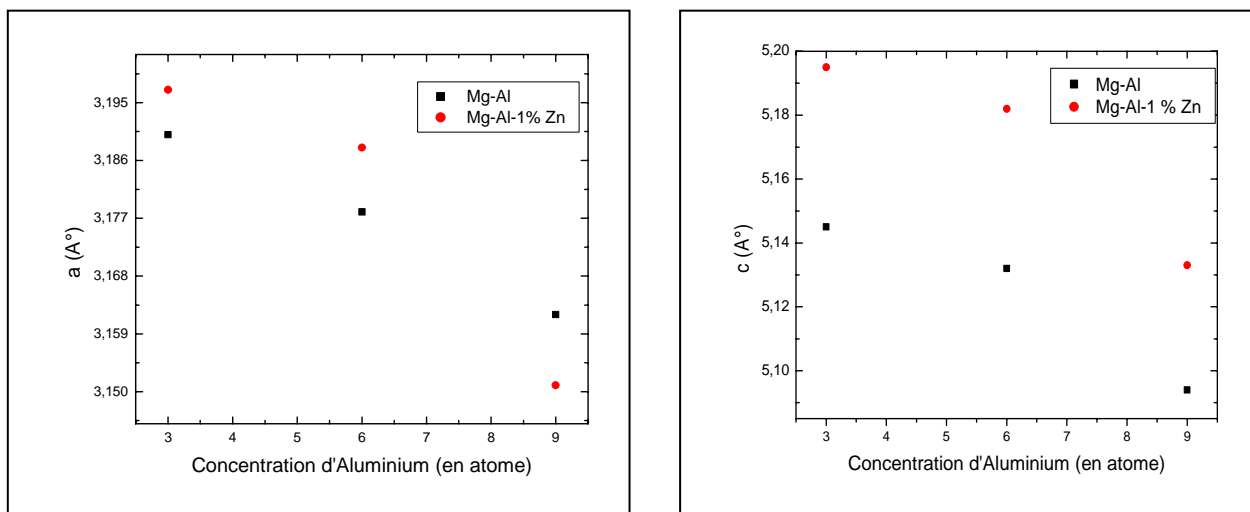
A partir des diffractogrammes des solutions solides homogénéisées AZ31, AZ61 et AZ91 nous avons procédé à l'affinement du paramètre de maille. Nous avons utilisé un code d'affinement (fonctionnant sous MSDOS) qui a été mis à notre disposition par des collègues de la faculté de chimie USTHB. Ce code se nomme « AFPARF » et constitue une partie d'un « Package » qui est « Crystal » (ANNEXE 1).

Le tableau C-1 présente les résultats de l'affinement des paramètres de maille a et c.

Types d'alliages	L'état	A (A°)	c(A°)
AZ31	Brut de coulée	3.197	5.195
AZ31	homogénéisé	3.114	5.173
AZ31	Après revenu	3.092	5.007
AZ61	Brut de coulée	3.188	5.151
AZ61	Homogénéisé	3.075	4.990
AZ61	Après revenu	2.790	5.097
AZ91	Brut de coulée	3.151	5.133
AZ91	Homogénéisé	3.135	5.126
AZ91	Après revenu	3.129	5.083

**Tableau C-4 :** Résultats de l'affinement des paramètres de maille a et c pour les différents types d'alliages aux différents états

La figure C-6 présente l'évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  pour les trois familles d'alliages étudiées. Nous avons remarqué que nos résultats sont en bon accord avec les évolutions prédites dans la littérature pour le système binaire Mg-Al [56]. L'écart sensible dans les valeurs nous semble être du à l'effet de l'existence de l'élément d'addition ternaire qui est le Zn. La même évolution des paramètres  $a$  et  $c$  nous laisse déduire qu'à l'instar du système binaire Mg-Al, il existe un sensible effet de contraction (évolution linéaire de la courbe) de la maille avec l'augmentation de la concentration.



**Figure C-6** Evolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  pour les alliages Mg-XAl-1Zn (X=3, 6, 9% en at.) et les alliages Mg-XAl (X=3, 6, 9% en at.)

Cette contraction a été mise en évidence dans plusieurs systèmes métalliques binaires et est dite "contraction standard". Plusieurs tentatives d'explication de ces distorsions ont été proposées [57]. Elles sont toutes basées sur des considérations de différence de taille atomique, de valence électronique ou d'électro-négativité (recouvrement des zones de Brillouin par ajout ou retranchement d'électrons) entre le solvant et le soluté. Mais globalement, elles s'accordent toutes à expliquer la contraction par le fait qu'entre le solvant et le soluté existe une plus grande attraction qu'entre les atomes de solvants eux-mêmes, ce qui amène à une diminution de la distance inter-atomique de la solution solide.

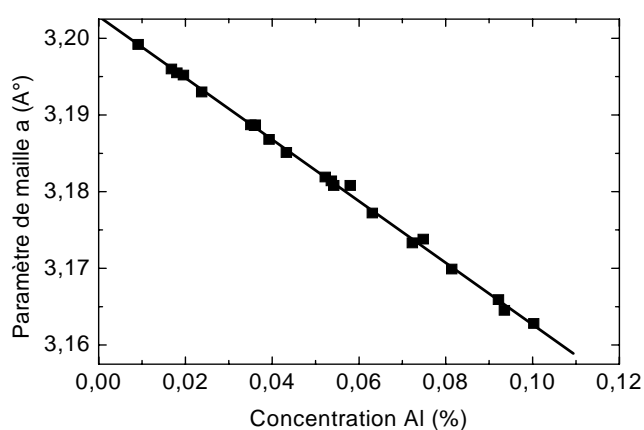
## C-4 : Détermination des contraintes internes et de l'énergie élastique de distorsion dues à l'effet de mise en solution solide :

Nous avons calculé le facteur de distorsion par une méthode expérimentale (basée sur les résultats de la diffraction des rayons X) et une méthode théorique (basée sur le modèle de Friedel) [15] pour deux systèmes binaires Mg-Al et Pb-Sb [58].

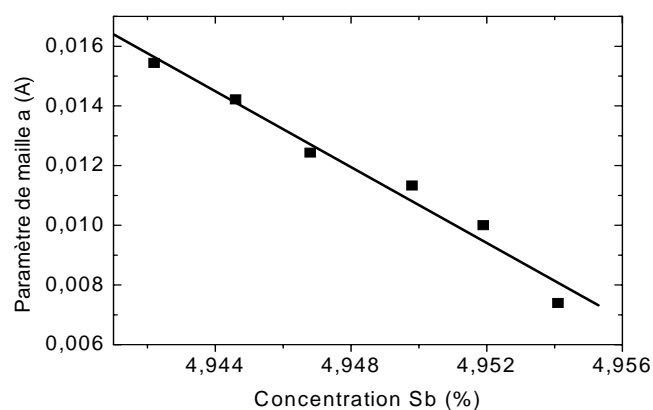
D'après les résultats (expérimentaux) obtenus par Diffraction des Rayons X pour Mg-Al [28] et Pb-Sb [19], on a tracé les courbes de l'évolution du paramètre de maille en fonction des concentrations de soluté (figure C-7.1. et figure C-7.2.).

Le calcul de la pente de la courbe détermine le facteur de distorsion tel que:  $\eta = \text{pente} \cdot a_0$

On a comparé ce résultat par un calcul théorique basé sur le modèle de Friedel (tableau C-2).



**Figure C-7.1.** Evolution du paramètre de maille en fonction de la concentration en Al (% en atome) dans la solution solide Mg-Al[28]



**Figure C-7.2.** Evolution du paramètre de maille en fonction de la concentration en Sb (% en atome) dans la solution solide Pb-Sb[19]

Systèmes	$\eta$ expérimentale	$\eta$ théorique
Mg-Al	-0.12261	-0.12559
Pb-Sb	-0.10207	-0.12827

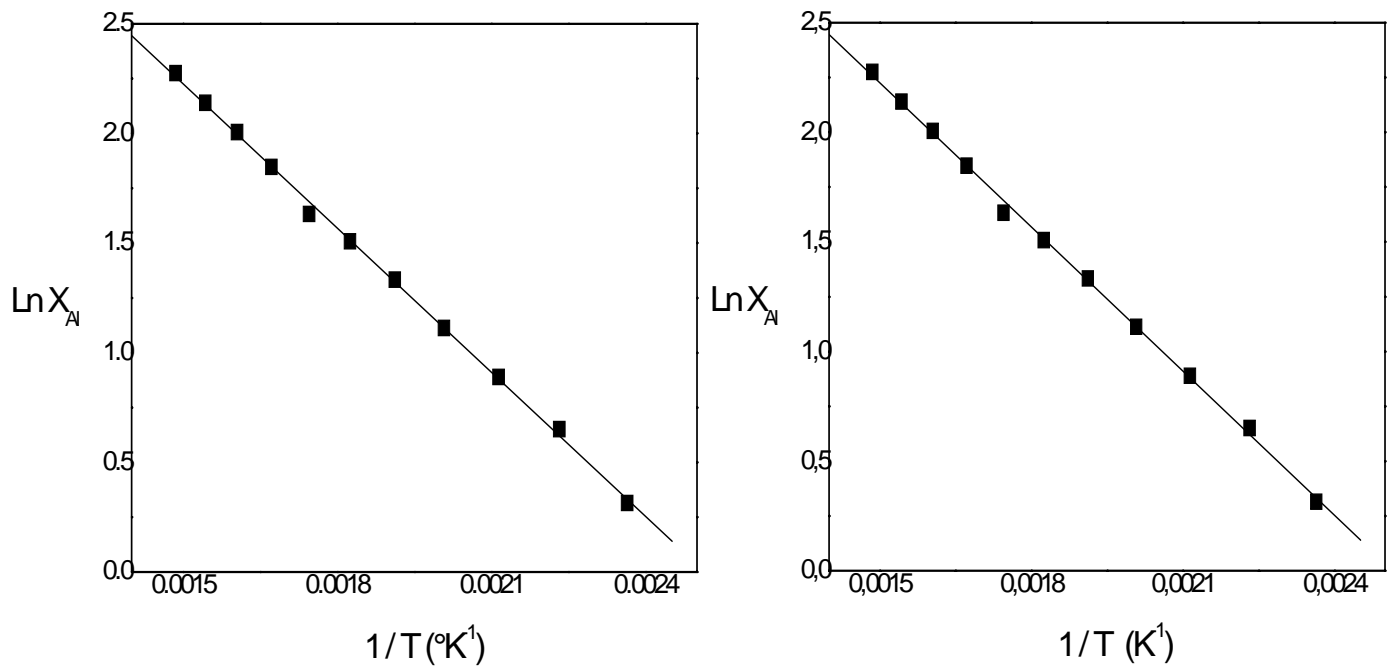
**Tableau C-5 :** Résultats du calcul du facteur de distorsion pour les systèmes Mg-Al et Pb-Sb

De tels résultats expérimentaux qui s'accordent avec les principales prévisions théoriques relatives à l'étude de l'élasticité dans le cadre des composés de Hume-Rothery augurent pour nos composés un comportement sinon idéal, au moins compatible avec les solutions strictement régulières de Wagner ; en outre nos conclusions sont confortées par le fait que les solutions solides que nous nous avons étudié proviennent d'éléments appartenant au groupe IIA connus pour former des solutions solides idéales de substitution.

En se basant sur les diagrammes d'équilibres (figure IV-1, annexe III), nous avons tracé deux graphes :  $\ln X_B^s = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour les deux alliages binaires Mg-Al et Pb-Sb (figures C-8.a-b).

C'est une droite d'équation  $Y = A + B \cdot X$

Le calcul de la pente détermine la valeur de l'énergie élastique de distorsion par effet de solution solide (tableau C-2) tel que:  $\Delta H^s = -R \cdot B$ ; R étant la constante des gaz parfaits.



**Figure C.8:** Variation du logarithme de la concentration (% en masse) en fonction de l'inverse de température ( $1/T$ ) dans la solution solide a)Mg-Al, b) Pb-Sb

Systèmes	Energie élastique stockée (KJ/mole)
Mg-Al	18.242
Pb-Sb	2.93621

Tableau C-3 Résultats du calcul de l'énergie élastique de distorsion pour les système Mg-Al et Pb-Sb

### C-5 Analyse enthalpique différentielle

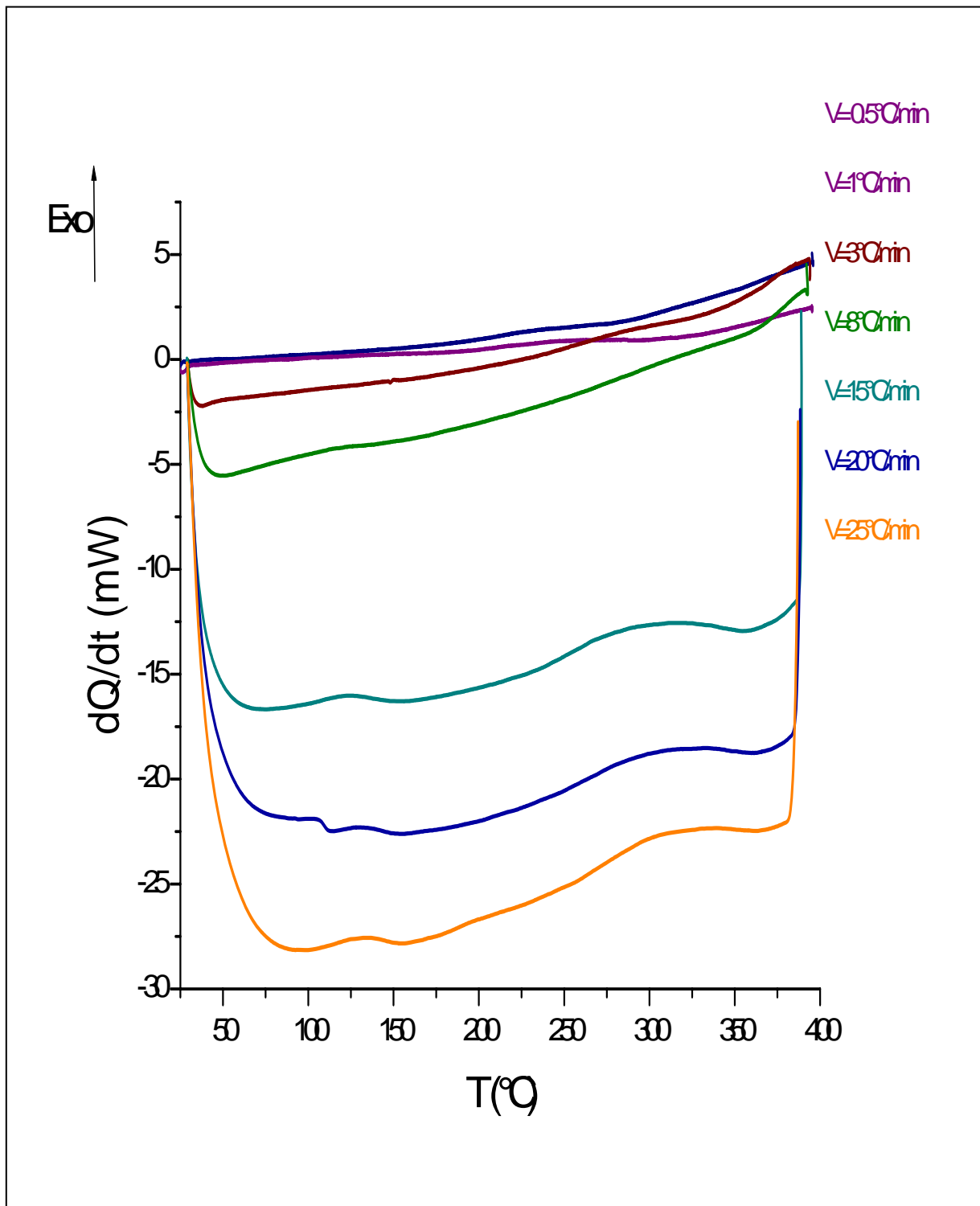
La figure C-9 consigne les principaux résultats de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) réalisée sur des échantillons d'alliage AZ91 en état initial de sursaturation. Les thermogrammes présentés ont été obtenus pour des vitesses de chauffage variant de 0.25 à 25 °C par minute. Nous avons constaté que les effets irréversibles recherchés et associés aux différentes transformations de phases qui nous intéressent (précipitation et dissolution) ne deviennent visibles, bien résolues et exploitables qu'à partir d'une vitesse de chauffage supérieure à 2 °C/min. Afin de corroborer les allures générales et les résultats obtenus sur le calorimètre DSC SETARAM 131 nous avons réalisé les mêmes analyses pour des vitesses de chauffage de 2 et 4 °C/min. sur un calorimètre (Sceres-type) sous flux d'argon qui a déjà donné des résultats très satisfaisants pour les mêmes analyses qui ont porté sur des alliages à base de Plomb et présentant presque les mêmes transformations de phases.

Les figures C-10.a-d présentent l'allure des effets thermiques significatifs associées aux réactions que nous étudions. Ces signaux ont été obtenus à partir du thermogramme brut présenté en figure C-9 selon le protocole décrit par Hehmann [59] et qui consiste à soustraire du thermogramme obtenu en chauffage celui obtenu *in situ* en refroidissement. Ce protocole permet d'obtenir un signe défini et une ligne de base horizontale.

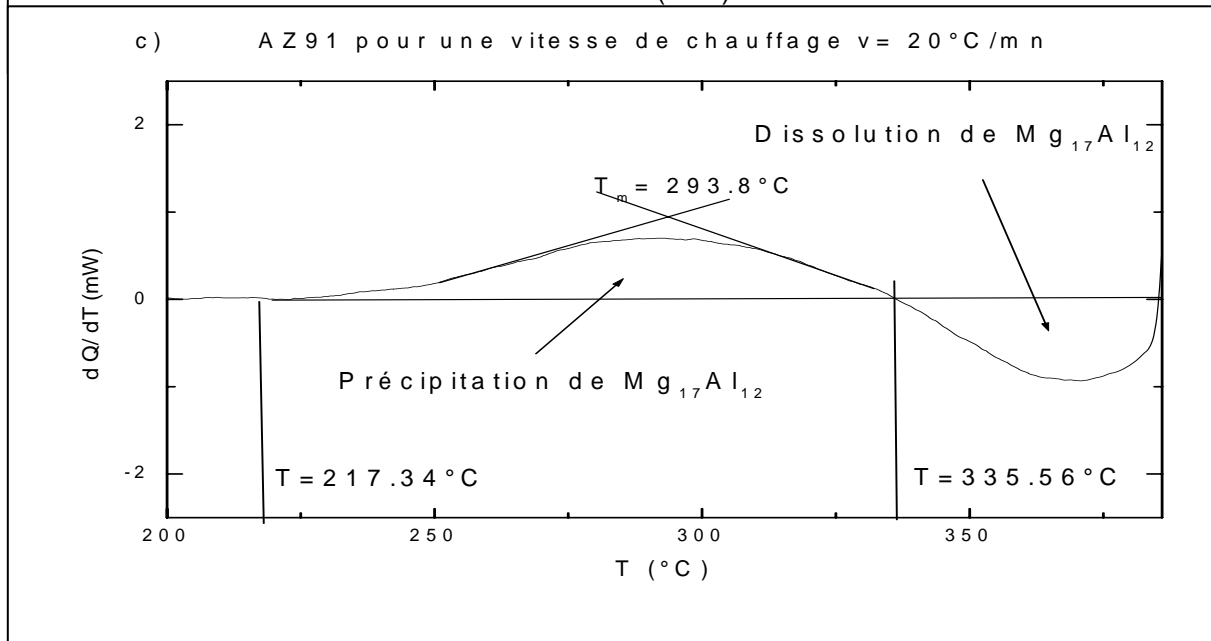
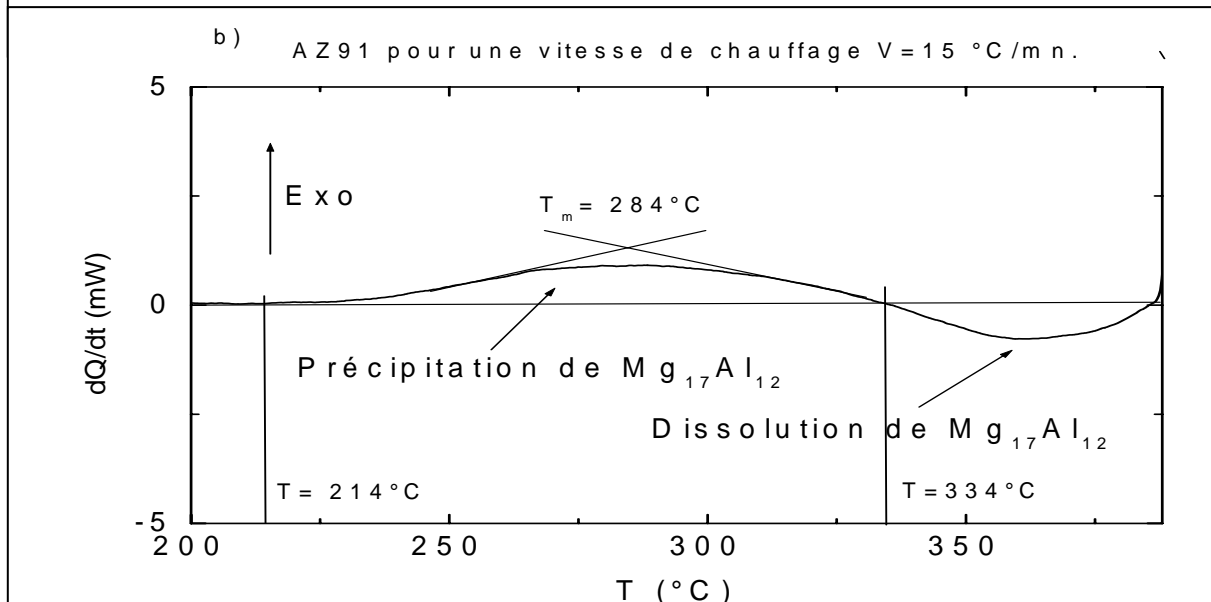
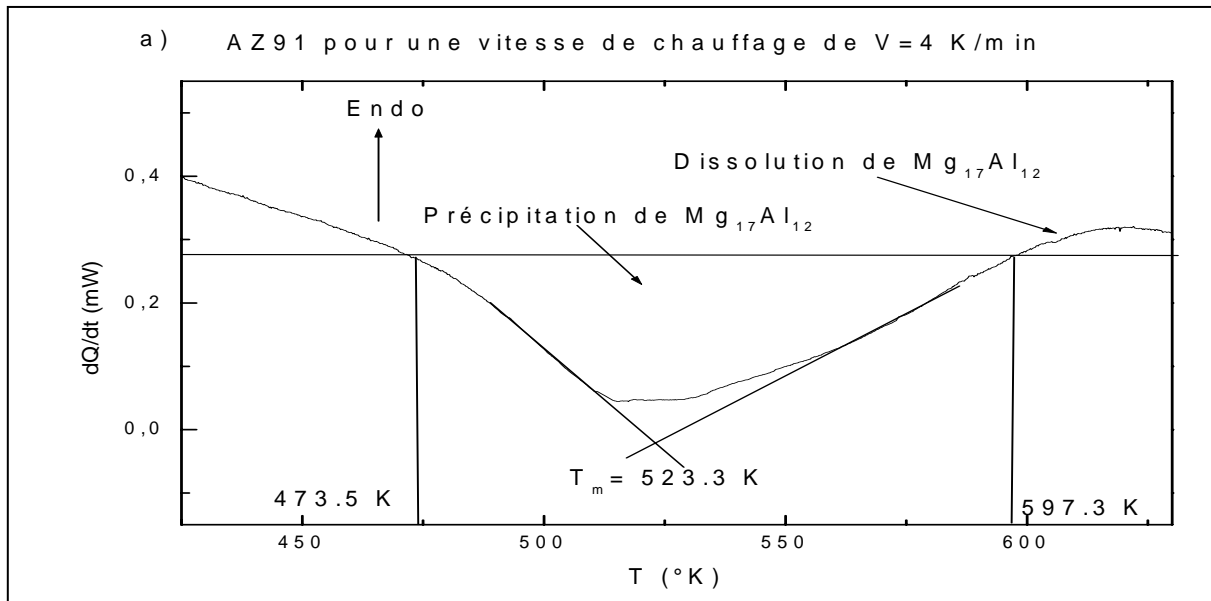
Ceci est clairement mis en évidence sur la figure C-10.b, le premier pic exothermique étendu entre les températures 214 °C et 334°C est associé à la précipitation de la phase Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> qui est le précipité d'équilibre. Le second pic étendu entre les températures 334°C et 387°C est associé à la dissolution de la phase Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Nos résultats sont en excellent accord avec les résultats de Zheng *et al.*[60]. Pour le même alliage et en utilisant la même technique.

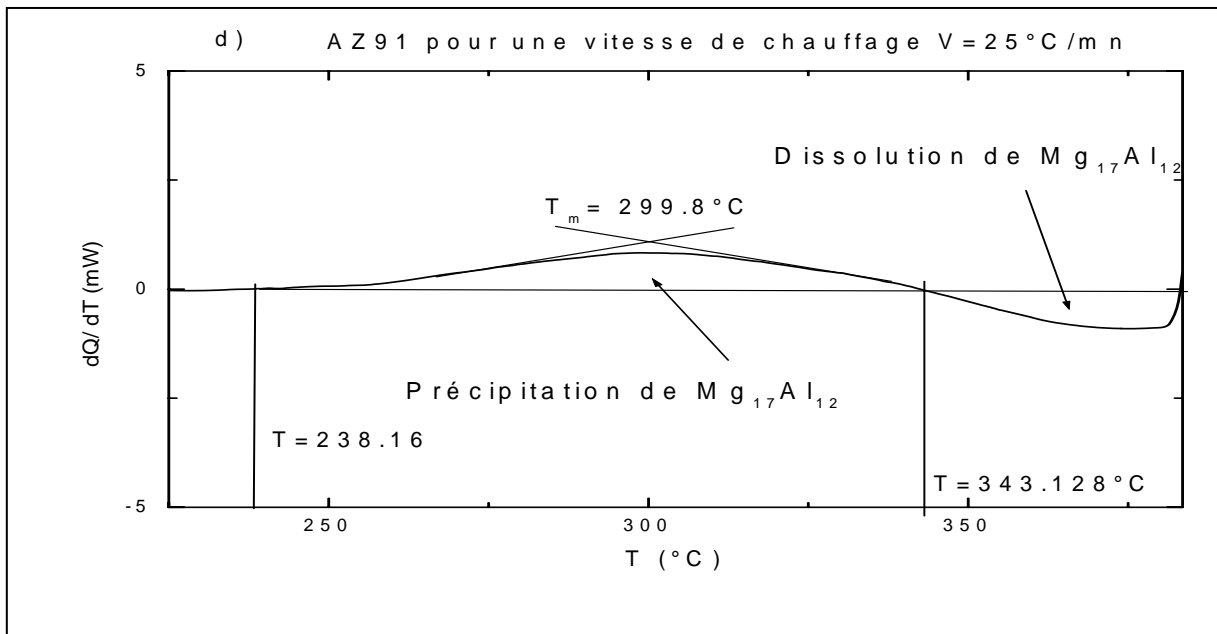
Dans le système que nous étudions, et comme il a été montré en chapitre I paragraphe I-2, l'alliage en état de sursaturation se décompose lors de chauffage isotherme (revenu) ou anisotherme en donnant naissance à une structure biphasée formée d'un précipité d'équilibre qui est  $Mg_{17}Al_{12}$  et qui peut se présenter soit en plaquettes Widmännstätten (battonnets ou aiguilles) soit en fines colonies de lamelles organisées en cellules. Ces deux derniers types de précipitation sont la précipitation continue et discontinue. Lors du chauffage isotherme, on peut distinguer l'ordre d'apparition ou la concomitance de ces deux types de réaction comme l'ont montré les travaux de Duly [52].

Par contre lors du chauffage anisotherme comme celui que nous avons réalisé, aucun travail systématique n'a été réalisé pour distinguer lequel des deux types opère et est prépondérant.



**Figure C-9** Principaux résultats de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) réalisée sur des échantillons d'alliage AZ91 en état initial de sursaturation.



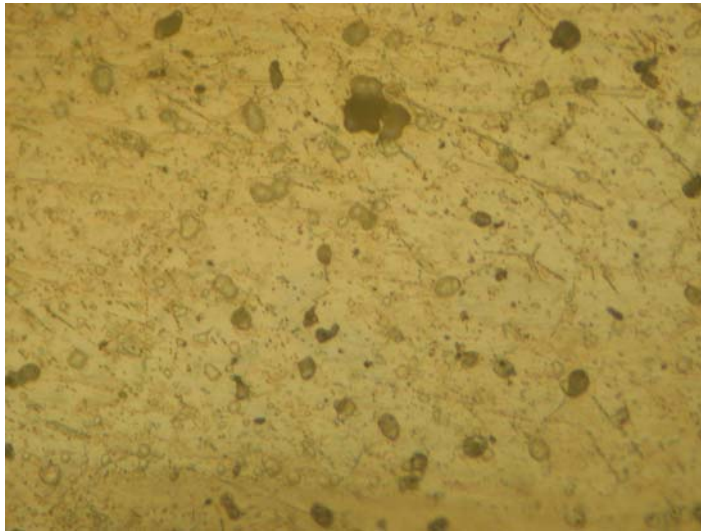


**Figure C-10.a-d** : Thermogrammes en analyse enthalpique différentielle (DSC) pour des alliages AZ91 pour les vitesses de chauffage a)  $V=4^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ , b)  $V=15^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ , c)  $V=20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ , d)  $V=25^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ .

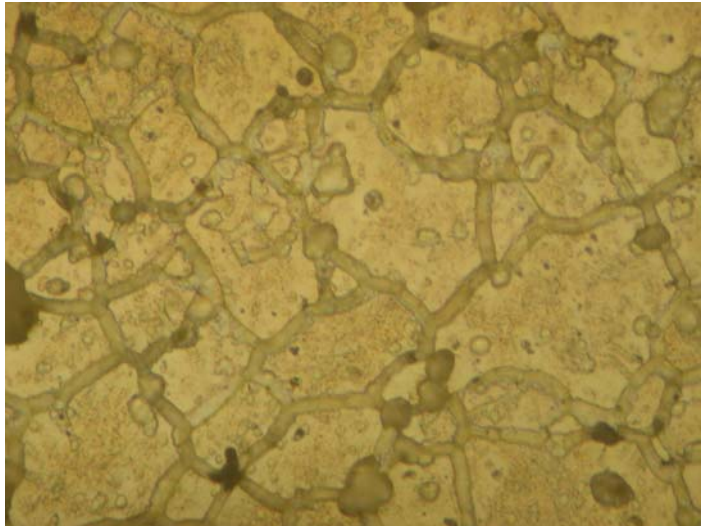
### C-5-1 Analyse métallographique associée à l'analyse enthalpique différentielle

Nous avons pour cela entrepris une étude métallographique systématique au microscope optique et électronique à balayage afin de discriminer entre les deux types. Nous avons réalisé des chauffages aux vitesses 8 et  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . et nous avons arrêté les chauffages en des points à l'intérieur des deux effets exothermiques et endothermiques. Les micrographies optiques correspondant aux différentes étapes des deux pics sont présentées en figures C-11.a-i. Il est clair que la série de micrographies correspond à une apparition progressive de cellules de précipitation discontinue (fig. b, c, d, f, g, h) puis à leur disparition. (fig. e, i). Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage confirment les résultats de microscopie optique et permettent en plus de mettre en évidence une fine précipitation continue de type Widmānstaten. Nous ne pouvons évaluer de manière définitive la fraction volumique des deux types de précipitation afin de pouvoir affirmer laquelle est prépondérante. Ce travail nécessite l'utilisation de moyen plus sophistiqué comme la microscopie électronique à balayage. Nous remarquons en premier lieu que la structure granulaire de l'alliage AZ91 n'apparaît qu'à partir d'une certaine température (figure C-11.a)

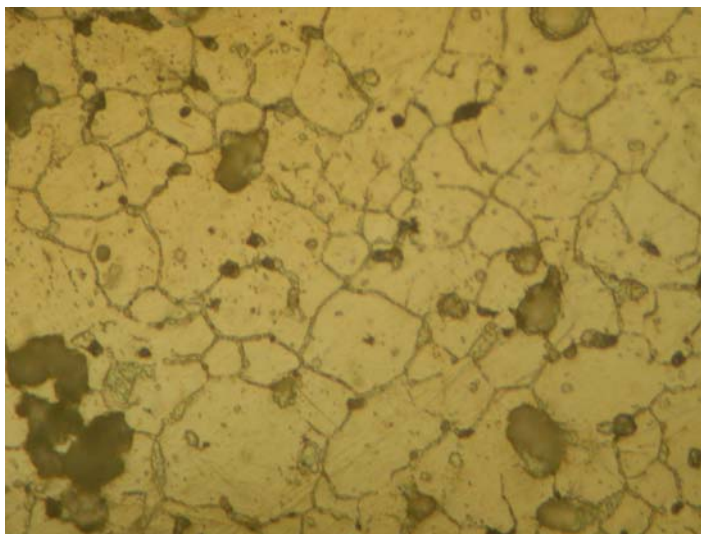
**a)** AZ91 à une température  $T=117^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffage  $V=8^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  (X1000)



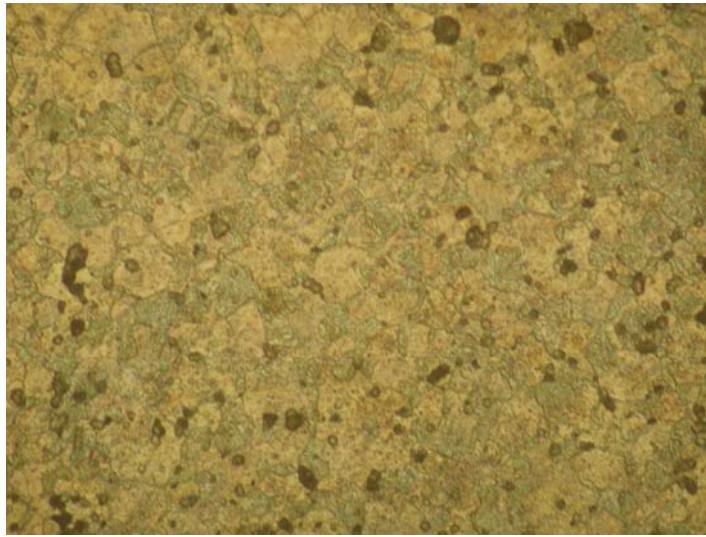
**b)** AZ91 à une température  $T=250^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffage  $V=8^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  (X1000)



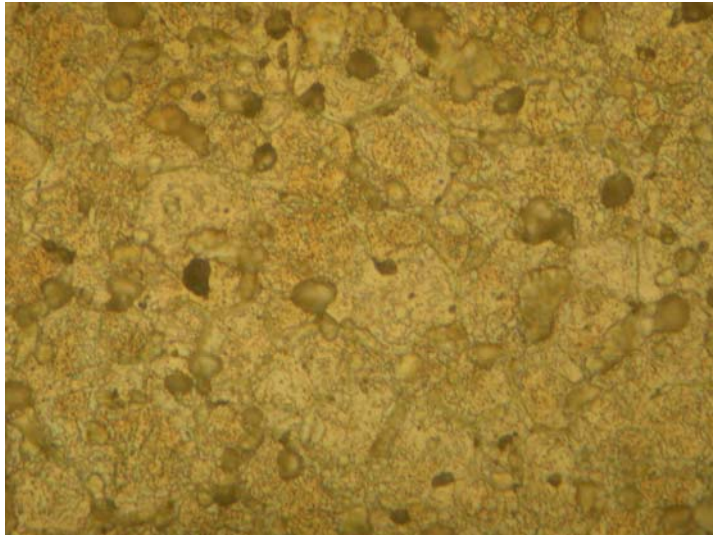
**c)** AZ91 à une température  $T=273^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffage  $V=8^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  (X1000)



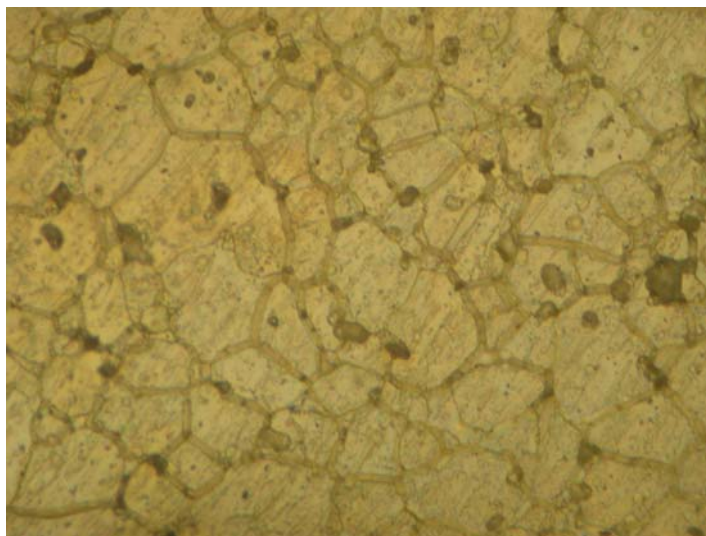
**d)** AZ91 à une température  $T=312^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffage  $V= 8^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  (X1000)



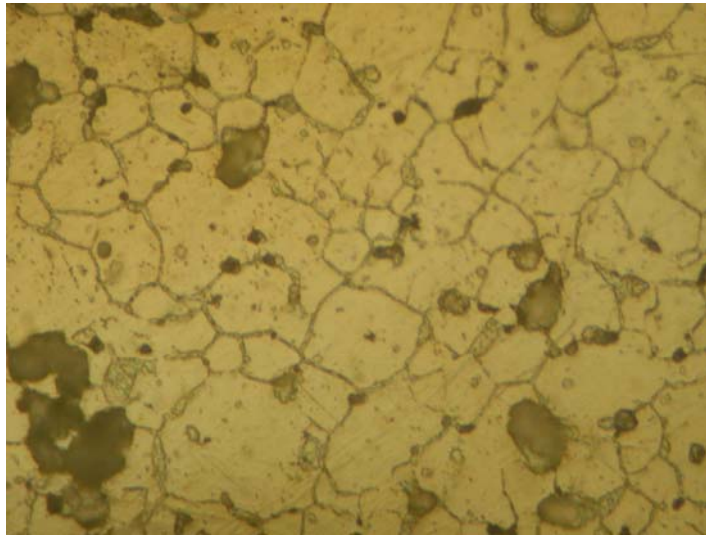
**e)** AZ91 à une température  $T=364^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffage  $V= 8^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  (X1000)



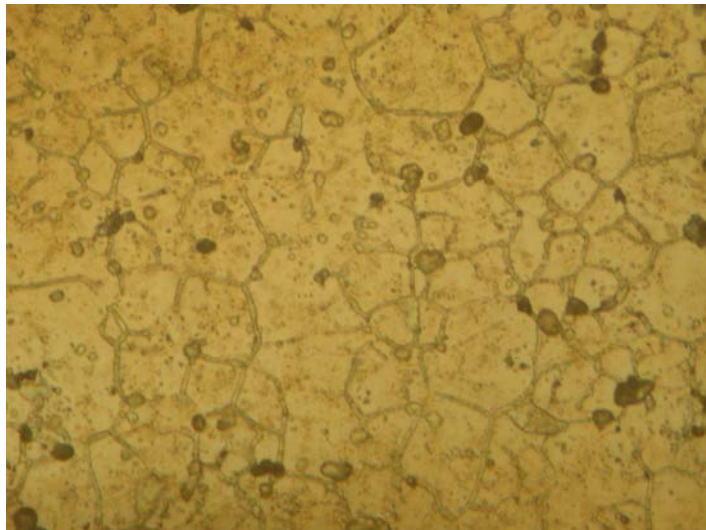
**f)** AZ91 à une température  $T=175^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffage  $V= 15^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  (X1000)



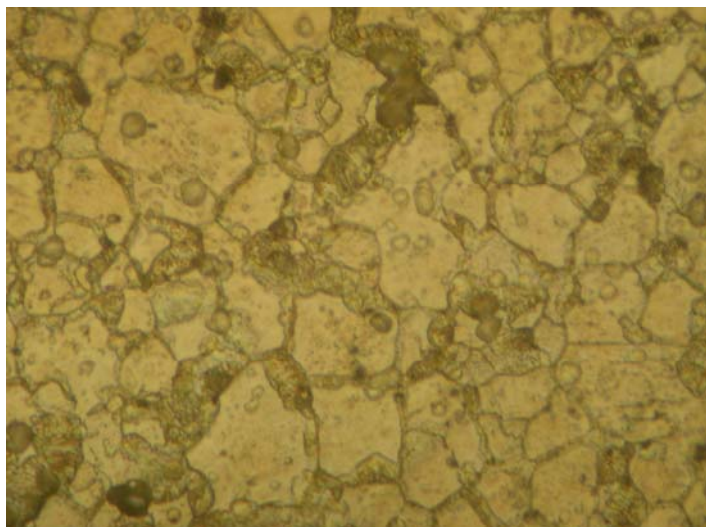
**g)** AZ91 à une température  $T=273^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffage  $V= 15^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  (X1000)



**h)** AZ91 à une température  $T=325^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffage  $V= 15^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  (X1000)



**i)** AZ91 à une température  $T=350^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffage  $V= 15^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  (X1000)



**Figure C-11 :** Micrographies optiques correspondant aux différentes étapes des deux pics des figures III-5-2.

### C-5-2 Détermination de l'énergie d'activation dans la précipitation de la solution solide sursaturée Mg-9Al-1Zn (AZ91)

Nous avons utilisé la méthode de Kissinger [45] pour déterminer l'énergie d'activation de la précipitation de la solution solide sursaturée Mg-9Al-1Zn. D'abord en sélectionnant des résultats affinés à partir des thermogrammes principaux consignés en figure C-10 qui présentent les données les plus exploitables, nous avons abouti à quatre courbes. Elles correspondent aux vitesses de chauffage respectives de 4, 15, 20 et 25 °C/min. Nous avons déterminé la position du maximum par une méthode standard utilisée en Calorimétrie. A ce maximum correspond une température  $T_m$  qui, selon Kissinger [45] correspond au maximum du pic de la transformation de phases. Nous traçons alors l'évolution de  $\ln(V/T_m^2)$  en fonction de  $(1/T_m)$ . Le résultat est présenté en figure C-12. La courbe est une droite qui passe pratiquement très proche des quatre points.

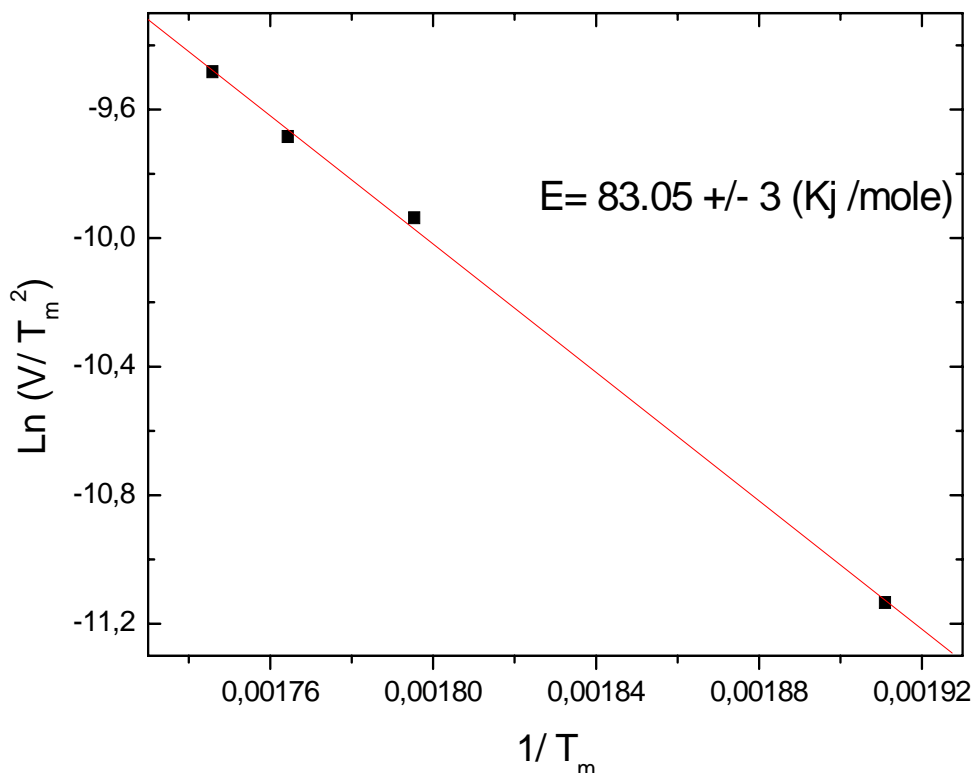


Figure C-12. Evolution de  $\ln(V/T_m^2)$  en fonction de  $(1/T_m)$ , analyse de Kissinger.

La pente de cette droite correspond selon l'analyse de Kissinger [45] à l'expression  $E/R$  où  $R$  est la constante des Gaz parfaits. Nous avons trouvé la valeur de  $E$  égale à 83 kJ/moles. Cette valeur est du même ordre de grandeur et proche des valeurs trouvées dans la littérature pour les transformations de phases équivalentes de celle que nous étudions.

En étudiant les différentes transformations de phases qui apparaissent dans les alliages Mg-Al qui ont subi l'opération de solidification rapide (et ultra rapide) et ce pour des concentrations variant entre 8.1 et 21.6 % (en atomes), Hehmann [59] a trouvé des énergies d'activation très proches de notre valeur. Ces résultats sont présentés en figures C-13.a-c pour comparaison [59].

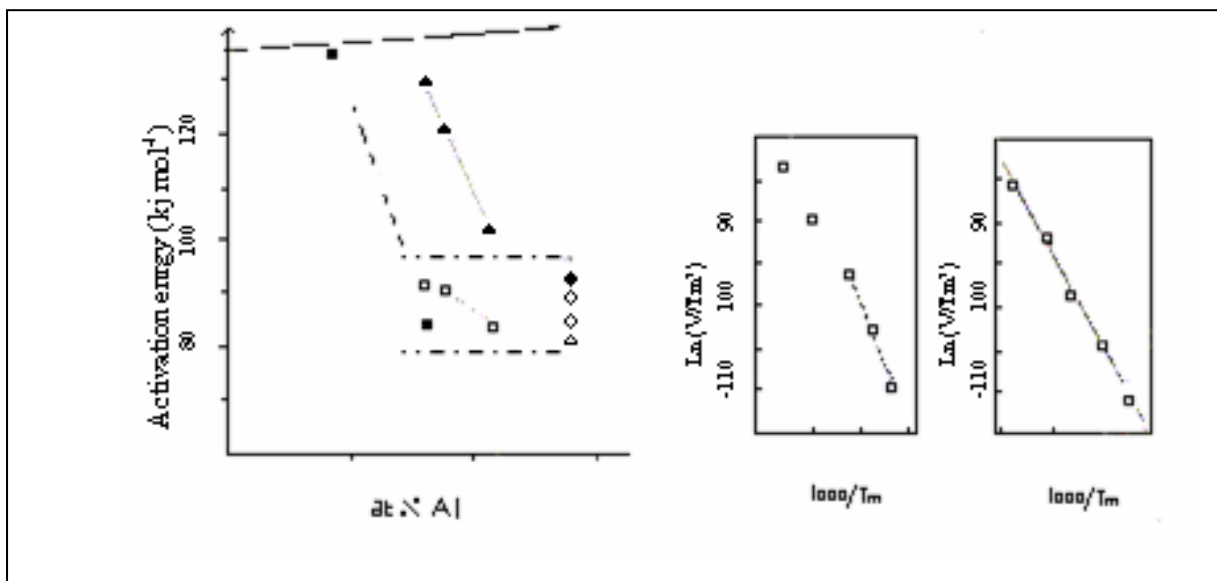


Figure C-13.a-c Résultats de Hehmann [59] pour comparaison.

Notons que la valeur de l'énergie d'activation dépend fortement non seulement du type de transformation mais aussi du type de système dans lequel elle a lieu et des espèces chimiques constituant le système. La valeur de cette énergie peut aussi dépendre du type d'analyse expérimentale et aussi du type d'analyse mathématique (modèle). En effet, une autre approche pour évaluer l'énergie d'activation de la diffusion au joint de grain lors de la précipitation discontinue a été utilisée par plusieurs auteurs sur plusieurs systèmes métalliques binaires. Elle consiste à utiliser des modèles mathématiques simples dans lesquels sont introduits des données expérimentales résultant d'analyses métallographiques et par diffraction des rayons X principalement. C'est le cas de Bradai et al. [61] qui ont utilisé le modèle de Petermann & Hornbogen [62] pour déterminer l'énergie d'activation de la

diffusion au joint de grains lors des réactions de précipitation et dissolution discontinues dans le système Mg-Al, ont trouvé des valeurs comprises entre 100.6 et 138.9 kJ/moles. Le tableau C-4 présente quelques valeurs de l'énergie d'activation de différentes transformations de phases dans différents systèmes.

Nous concluons, à la lumière de la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature que les premiers sont corrects ne souffrent d'aucune incorrection due à une mauvaise exploitation des thermogrammes ou à un défaut spécifique à la calorimétrie.

Système et transformation de phases étudiés	Méthode d'analyse	Energie d'activation E (kJ/moles)	Auteurs
Pb-Ca-Sn (CP, DP)	DSC, Kissinger	43-55	Maître et al. [64]
Pb-Ca (CP, DP)	DSC, Kissinger	11.5-69	Bouirden et al. [63]
Mg-Al	DSC, Kissinger	75-130	Hehmann [59]
Mg-7.3at% Al (DP)	Petermann &	138.9	Bradai et al. [61]
Mg-9.1at% Al (DP)	Hornbogen	105.3	
Mg-10.9at% Al (DP)		109.7	
Mg-7.3at% Al (DD)		100.6	

**Tableau C-4:** Valeurs de l'énergie d'activation de quelques transformations de phases analogues à la précipitation.

## **C-6 Détermination de la force motrice (Driving Force) de la précipitation discontinue de solutions solides binaires Mg-Al**

Les figures C-14.a-c montrent l'évolution en fonction de la température de l'enthalpie libre chimique motrice de la précipitation discontinue de solutions solides sursaturées Mg-Al de concentration initiales 8, 10 et 12% en poids.

Les valeurs de cette énergie sont calculées selon les équations correspondantes:

-au modèle de Darken et Gurry (voir paragraphe II-4.1) où elles s'expriment en fonction de l'activité thermodynamique des constituants de la solution solide.  $\Delta G_c^e$  est donnée par l'équation (1) dans le paragraphe III-4

-au modèle de la solution idéale où les activités thermodynamiques sont assimilées aux concentrations molaires des constituants (composés dits de Raoult et Henry).  $\Delta G_c^e$  est donnée par l'équation (2) dans le paragraphe III-4

-Nous avons utilisé dans nos calculs un output du module GES (Gibbs Energy System) de THERMOCALC relatif aux phases Mg (HCP) qui est la solution solide et GAMMA (A12) qui est le précipité  $Mg_{17}Al_{12}$ . Dans l'output, les valeurs de  $G_\alpha$  et  $G_\gamma$  en fonction de la concentration de Al sont sous forme de tableaux. Un exemple de ces tableaux est présenté en annexe II. Cette figure présente l'évolution de  $G_\alpha$  et  $G_\gamma$  à la température 425 K. Nous aurions pu travailler directement et de manière géométrique sur les courbes  $G_\alpha(X_{Al})$  et  $G_\gamma(X_{Al})$  en utilisant la méthode décrite dans le paragraphe III-4.3 .mais cette méthode abouti à de grandes incertitudes

Nous avons utilisé la méthode analytique décrite dans [28] en prenant les valeurs de  $G_\alpha(X_{Al})$  et  $G_\gamma(X_{Al})$  pour chaque constituant et chaque concentration.

Les courbes des figures C-14.a-c présentent des allures conformes à celles correspondant à d'autres alliages et publiées dans la littérature (d'après ZIEBA [65]). Notons que la plupart des courbes publiées dans la littérature ont été tracées en utilisant le modèle de la solution idéale. Ceci est dû au manque de données tabulées sur l'évolution des activités thermodynamiques ou sur le fait que les fonctions thermodynamiques optimisées ne l'ont été que récemment soit qu'elles ne l'ont pas du tout été.

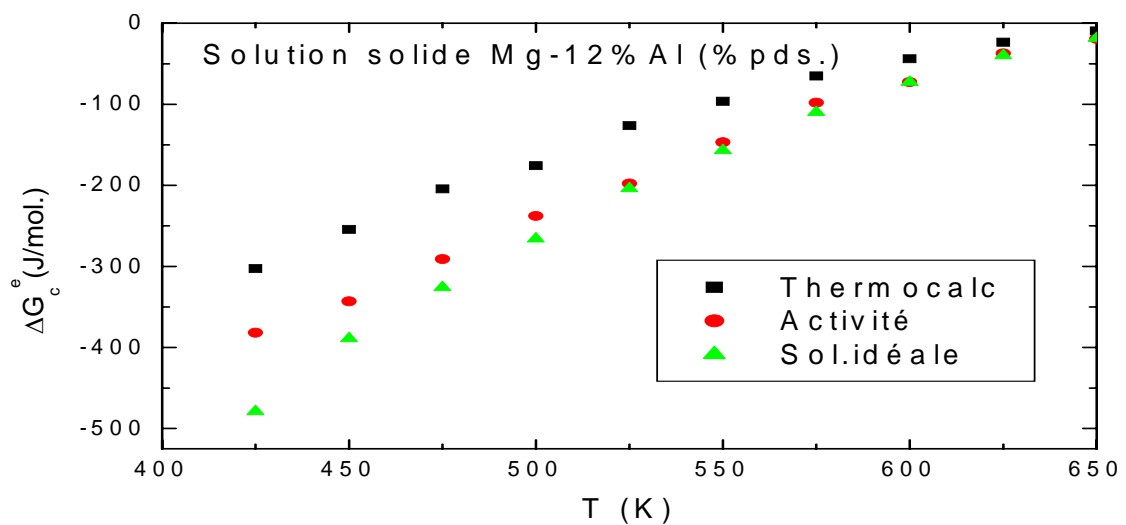
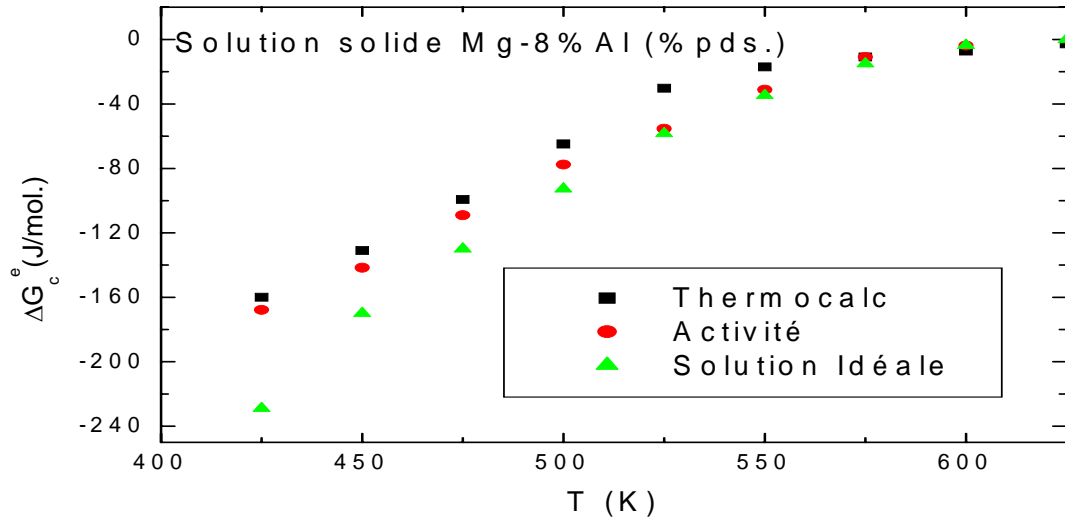
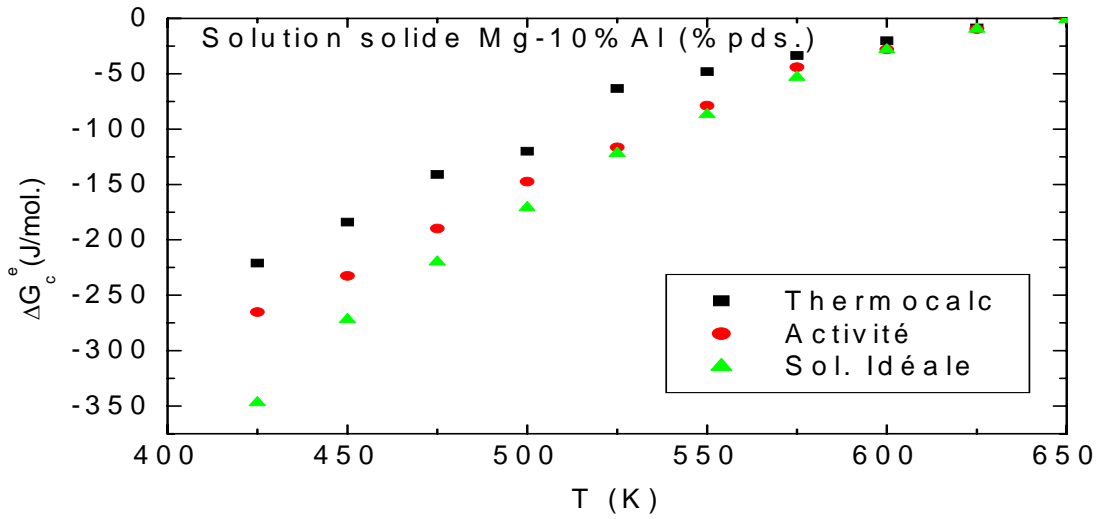
Nous notons une augmentation de l'énergie libre chimique à mesure que baisse la température de revenu. Ceci confirme le caractère thermo activé de la réaction. Comme la précipitation discontinue est un phénomène régi par la diffusion d'espèces chimiques à longue distance, les coefficients de diffusivité dans le joint de grains mobiles (front de réaction) sont décrits par des fonctions de type Arrhenius. Une énergie d'activation du processus ainsi qu'une force motrice (Driving Force) lui sont associés. A mesure que la température de revenu augmente, le processus de diffusion (et donc la précipitation) nécessite moins d'énergie.

Les valeurs calculées à partir des activités thermodynamiques et celles utilisant le modèle de la solution idéale sont rapprochées et deviennent confondues à partir de 625 K. Ce qui signifie que les constituants de la solution solide adoptent un comportement de Raoult et Henry aux hautes températures de revenu. Ces valeurs demeurent pour les trois concentrations supérieures à celles calculées à partir des fonctions optimisées. Les écarts relatifs entre les courbes restent pratiquement égaux pour les trois concentrations.

D'autre part, l'écart des valeurs données en utilisant les activités thermodynamiques de constituants de la solution solide par rapport à celles calculées en utilisant les fonctions optimisées (exactes) laisse croire que la description de la solution solide par le modèle régulier est insuffisant.

En effet, les valeurs des activités que nous avons utilisés, ont été déduits par une procédure d'extrapolation à partir des valeurs expérimentales mesurées à la température 1073 K c'est à dire en phase liquide. Cette procédure d'extrapolation utilise une expression mathématique (fonction  $\alpha$ ,  $\alpha = \Delta G_{\text{exces}} / (1-x^2)$ ) [d'après Hultgren, 66] pour calculer les valeurs de l'activité thermodynamique pour n'importe quelles valeurs de la température et de la concentration. Mais cette procédure suppose un comportement régulier de la solution solide [66].

A cause de la rareté des données expérimentales concernant les activités thermodynamiques, Bögel et Gust [67] ont proposé un panel de modélisations systématiques de l'énergie libre motrice. Leur utilisation dépasse le cadre de notre étude.



**Figure C-14-a-c** : Evolution en fonction de la température de l'enthalpie libre chimique motrice de la précipitation discontinue de solutions solides sursaturées Mg-Al de concentration initiales 8, 10 et 12% en poids.

## CONCLUSION

## CONCLUSION

Le travail consigné dans ce mémoire a été consacré à la détermination, des paramètres cinétiques (énergie apparente d'activation) de l'alliage AZ91 et thermodynamiques (force motrice) dans l'alliage Mg-Al, associés à la précipitation.

L'alliage AZ91 fourni par un industriel à l'état brut de coulée a subi un traitement de mise en solution et homogénéisation. La caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons réhomogénéisés a montré que phases précipités ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) se sont complètement dissous dans la matrice du Magnésium.

La caractérisation par analyse chimique EDAX (spectre de dispersion des énergies des rayons X émis en microscopie électronique à balayage) des échantillons homogénéisés a montré que leurs concentrations sont proches des valeurs nominales 9% pour Al et 1% pour Zn.

La caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons a permis d'identifier la structure cristalline de la matrice et de mettre en évidence l'existence de la réaction de précipitation après des traitements thermiques adéquats. Le calcul des paramètres de maille a montré qu'en augmentant la concentration en aluminium il y a une contraction du réseau.

L'analyse enthalpique différentielle menée sur différents échantillons de l'alliage AZ91, à l'état initial de solution solide sursaturée et pour différentes vitesses de chauffage, et ce entre la température ambiante et la température du solvus, a mis en évidence deux effets thermiques irréversibles. Ces deux effets ont été associés à la précipitation et la dissolution de la phase d'équilibre  $Mg_{17}Al_{12}$ . En analysant les différents thermo grammes obtenus et en utilisant la méthode de Kissinger, nous avons pu déterminer l'énergie d'activation apparente associée à la précipitation de la phase  $Mg_{17}Al_{12}$ . La valeur trouvée (83.05 Kj/mole) est proche des valeurs tabulées dans la littérature pour d'autres systèmes proches de celui que nous avons étudié.

Nous avons par ailleurs calculé l'énergie motrice chimique de la précipitation discontinue en utilisant deux différentes modélisation thermodynamiques ; ce sont le modèle de la solution régulière et celui de la solution idéale. Nous avons aussi calculé cette valeur en utilisant les fonctions thermodynamiques optimisées  $G_{(Mg)}$  et  $G_{(Mg_{17}Al_{12})}$  à partir de

THERMOCALC. Nous avons montré que les valeurs de  $\Delta G_c$  en fonction de la température de traitement sont calculées en utilisant les deux modèles précités sont sur estimés si on prenait comme base les valeurs trouvées en utilisant les fonctions optimisées (exactes).

Il serait intéressant de poursuivre le travail expérimentalement en réalisant une analyse métallographique quantitative fine (analyse d'images de phases précipités leur fraction volumique, leur taille etc...) afin de discriminer entre les parts des effets thermiques dues à chaque type de précipitation.

Il serait aussi souhaitable, dans le but de comparer les valeurs des grandeurs thermodynamiques associées à la précipitation discontinue, de réaliser des mesures de la variation de la chaleur spécifique afin d'en déduire les variation d'entropie.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. PISCH, C. ANTION, C. TASSIN-ARQUES, in " *Journées d'automne 2001* ", p 40.
- [2] K. MATSUBARA, Y. MIYAHARA, Z. HORITA, T. G. LANGDON, *Acta. Mat.*, 51 (2003) pp 3073–3084.
- [3] H. WATANABE, H. TSUTSUI, T. MUKAI, M. KOHZU, S. TANABE, K. HIGASHI, *International Journal of Plasticity* 17 (2001) pp. 387-397.
- [4] S.R. AGNEW, C. N. TOME, D. W. BROWN, T. .M. HOLDEN, S. C. VOGEL, *Scripta Mat.*, 48 (2003) pp.1003–1008.
- [5] E. CERRI, S. BARBAGALLO, *Mat. Letters*, 56 (2002) pp.716–720.
- [6] N. V. RAVI KUMAR, J. J. BLANDIN, C. DESRAYAUD, F. MONTHEILLET, M. SUERY, *Mat. and Eng. A359* (2003) pp 150-157.
- [7] G. GOTTSEIN AND T. AL SAMMAN, *Mat. Sci. Forum*, 495-497 (2005) pp. 623-632.
- [8] C. J. BETTLES, P. HUMBLE, J. F. NIE, in *Proceedings of "Third International Magnesium Conference"*, Institute of Metals (1997) pp.403-417.
- [9] W. KE, E. H. HAN, Y. F. HAN, K. KAINER, A. A. LUO, in *Proceeding of the "International Conference on Magnesium-Science, Technology and Applications"*, China, *Mat. Sci.* 488-489 (2004).
- [10] M. Y. ZHENG, K. WUA, S. KAMADO, Y. KOJIMA, *Mat. Sci & Eng. A348*(2003)p.67.
- [11] J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT ET J. TALBOT, in «*Métallurgie générale*», Ed. Masson (1984) pp 32, 268-270.
- [12] M. DUTTA, G. BRUNO, L. EDWARDS & M. E. FITZPATRICK, *Acta Mat.*, 52 (2004) p. 3881.
- [13] B. D. CULLITY, in "*Elements of X-Ray Diffraction*", 2<sup>nd</sup> Ed., Adison-Wesley, Massachusetts (1978), p.447
- [14] J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRECHET et P. COMBRADE, in "*Métallurgie du minerai au matériau*", Ed. Masson (1998)pp. 304-305,347.
- [15] J. FREIDEL, *Phil. Mag.*, 46 (1955) p.514.
- [16] J. HERTZ, « *Thermodynamique de l'équilibre chimique dans la matière* », Nancy (1995) pp 73-108.
- [17] Y. ADDA, J. M. DUPOUY, J. PHILIBERT, Y. QUERE, « *Eléments de métallurgie Physique* », Volume 4, 1990 pp 1051-1065.

- [18] J.W. CHRISTIAN, *"The theory of transformations in Metals and Alloys part I, Equilibrium and General Kinetic Theory"* 2ème Edition (1975)pp 1-10.
- [19] M. SAFI, Thèse de magister, USTHB, 2002.
- [20] T. SATO, Y. KOJIMA, T. TAKAHASHI, *Met. Trans.*, 13A (1982)p1374.
- [21] P.D. MERICA, *TRANS. AIME*, 99(1932) p13.
- [22] A. GUINIER, *Nature*, 142 (1938) p569.
- [23]. G.D. Preston, *Proc. R. Soc.*, A167 (1938) p526.
- [24] J. D. VERHOEVEN, *Fundamentals of Physical Metallurgy*, John Wiley & Sons (1975).
- [25] D. HAMANA, Z. BOUMERZOUG, M. FATMI, S. CHEKROUD, *Mat. Chem. & Phys.*, 53 (1998) pp.208-216.
- [26] D. DULY, J. P. SIMON and Y. BRECHET, *Acta Metall. Mater*, 43 (1995) pp 1-101.
- [27] M. NEGACHE, Thèse de magister, USTHB, 2005, pp 54-57.
- [28] D. BRADAI, Thèse d'état, USTHB, 1999.
- [29] K. N. Tu, D. TURNBULL, *Acta Met.*,15 (1967) pp. 369, 1317.
- [30] R. A. FOURNELLE, J. B. CLARK, *Met. Trans.*,3 (1972) p2757.
- [31] D. B. WILLIAMS, E. P. BUTLER, *International Metals Review*, 3 (1981) p2757.
- [32] R. O. WILIAMS. *Trans.. Aime*, 215 (1959) p1026.
- [33] J. R. MIHALISIN, R. F. DECKER, *Trans. Aime*, 218 (1960) p507.
- [34] M. KORCHYNSKY, R. W. FOUNTAIN, *Trans. Aime*, 215 (1959) p1033.
- [35] W. BONFIELD, B. C. EDWARDS, *Journal of Material Scientific*, 9 (1974) p409.
- [36] R. GRONSKY, G. THOMAS, *Acta. Metal*, 23(1975)p1163.
- [37] J. T. PLEWES, *"The microscopy and design of alloys"*, London, The Metal society 1 (1974) p109.
- [38] J. A. CORINE, A. DATTA, W. A. SOFFA, *Metal Trans*, 4 (1972) p727.
- [39] A. NEMOZ, *PHIL. Mag*, 28(1973) p867
- [40] E. L. RAYMOND, *Corrosion*, 24 (1968) p180.
- [41] R. CHAIT, P. LUM, *Corrosion*, 32 (1976) p450.
- [42] B. PREDEL, W. GUST, *Mater. Scien. Eng*, 10 (1972) p211.
- [43] E. HORNBOGEN, *Metal. Trans*, 3 (1972) p2717.
- [44] A. -P. ROLLET, R. BOUAZIZ, *"L'analyse Thermique"* Tome2, Paris, 1972.
- [45] H. E. KISSINGER, *Anal. Chem.* 29 (1957) p1702.
- [46] S. PEROSEVIE, L. RASKOVIE, *Sci. Jour. Facta Universitatis*, 1, 5(2000)p69.
- [47] S. E. FREEMAN, D. CARWELL, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
- [48] L. W. CRANE, P. J. DYNES, D. H. KAELBE, *Polymer Letters* 11 (1973) 533.

- [49] I. KAUR, W. GUST, “Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion”, (1989).
- [50] J. A. DEL VALLE, M. T. PEREZ-PRADO & O. A. RUANO, *Mat. Sci. & Eng.*, A355 (2003) p68.
- [51] F. BAZILE, *Technique de l'ingénieur*, « *Propriétés du Magnésium et de ses alliages* », M450 (1995) pp.2-14.
- [52] D. DULY, Thèse d'Université Grenoble, France (1992)pp17; 218- 242.
- [53] T. B. MASSALSKI, (Editor-in-Chief) “ Binary alloy Phase Diagrams”, (ASM International, Material Park, Ohio, 1990) p70.
- [54] M. FREBEL, Diploma Arbeit, Universität Stuttgart (1975).
- [55] A. RAHO, Thèse de magister, USTHB, 1987, pp 18-25.
- [56] M. FREBEL, K. BEHLER, *Materials Science and Engineering*, 22 (1976) pp.201 – 212.
- [57] B. ALLILI, Thèse de Magister, UTHB, 1988.
- [58] D. ELFIAD, JSP9, 2005.
- [59] F. HEHMANN, *Acta Metal. Mater.* 6, 38 (1990) 979.
- [60] M. Y. ZHENG, K. WU, S. KAMADO, Y. KOJIMA, *Mat. Sci. & Eng.* A348 (2003)67
- [61] D. BRADAI, M. KADI-HANIFI, P. ZIEBA, W. M. KUSCKE, W. GUST, *Journ. Mat. Scie.* 34 (1999) 5331.
- [62] J. PETERMANN, E. HORNBOGEN, *Z. Metallk.*59 (1968) 814.
- [63] L. BOUIRDEN, *Thèse de Doctorat*, Université de NANCY I (1990), pp. 3-74.
- [64] A. MAITRE, G. BOUIRGUIGNON, J. M. FIORANI, J. STEINMEZ, J. GHANBAJA, *Mat. Sci. & Eng.* , A340(2003)pp.103-113.
- [65] A. PAWLOWSKI, P. ZIEBA, « *Phase transformations controlled by diffusion at moving boundaries* », Krakow,1991.
- [66] HULTGREN, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM Metal Park, Ohio (1973).
- [67] A. BOGEL, W. GUST, B. PREDEL, *Z. Metallkd*, 83 (1992) pp11-16.

## **ANNEXES**

## ANNEXE I

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, notre méthodologie peut être résumé ainsi:

✓ Indexation du diagramme de diffraction (relation de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) en utilisant le logiciel Carine version 3, sachant que:

❖ Le magnésium et le zinc se cristallisent dans le réseau hexagonal compact avec

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}.$$

❖ L'aluminium se cristallise dans le réseau cubique avec  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ .

✓ Calcul des paramètres de maille (a, c) pour chaque couple de plan  $\{(h_1, k_1, l_1), (h_2, k_2, l_2)\}$ .

✓ Affinement du paramètre de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrés: programme AFIN (AFFinement PARAmeter) développé par B. LESTIENNE en 1994.

L'affinement des paramètres de la maille cristalline est fait à partir des valeurs expérimentales des  $d(hkl)$  et des valeurs approchées du paramètres de la maille : a, b, c, alpha, bêta, gamma.

Le programme utilisé donne les paramètres correspondant à une valeur minimum de la somme des  $(d_0 - d_c)$  si un tel minimum peut être atteint dans les conditions données, ou bien, la valeur des paramètres correspondant au nombre maximum de cycles d'affinement possibles.

Dans ce programme les données à faire entrer ne sont pas aléatoirement écrits, chaque ligne du fichier données correspond une instruction. Par exemple :

❖ La première ligne : le titre du fichier.

❖ La deuxième ligne : option dans l'entrée des données et le type de calcul (exemple le numéro 1 correspond aux distances et au calcul avec affinement du décalage d'origine)

❖ La troisième ligne : indicateurs. FR FR1 PREC NC NO.

FR : frein sur a, b et c,

FR1 : frein sur alpha, bêta et gamma,

PREC :  $\Delta d$  maximum acceptable sur la mesure de  $d_0$  en  $\text{Å}^0$ ,

NC : nombre de cycle,

NO : numéro du système (1 : cubique, 2 : hexagonal...etc.).

❖ La quatrième ligne : paramètres a b c alpha bêta gamma

❖ La cinquième ligne : valeur de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$

❖ La sixième ligne :  $h \ k \ l \ 2\theta \ I$

Nous présentons ici un exemple de fichier résultat.

CALCUL D'AFFINEMENT DE PARAMETRES CRISTALLINS POUR L'ALLIAGE AZ61 (as cast)

Paramètres du calcul :

-----

Frein sur A,B,C, et  $2t, ta$  = .400  
 Frein sur les angles = .750  
 Précision = .0500 en A  
 Nombre de cycles = 80  
 Système = Hexagonal (2)  
 Nombre de raies = 5  
  
 Paramètres de  $d, part$  =  
  
 A = 3.18300  
 C = 5.18400

Nom du compos, az61mg			Nombre de D(HKL)= 5						
H	K	L	D calc	D obs	Do-Dc	Poids	2Teta O	ë	
1	0	0	2.7566	2.7605	3.9611 10 <sup>-3</sup>	.070	16.227	.024	
0	0	2	2.5920	2.5888	-3.2001 10 <sup>-3</sup>	1.000	17.288	-.022	
1	0	1	2.4339	2.4329	-.9527 10 <sup>-3</sup>	.086	18.450	-.007	
1	0	3	1.4641	1.4639	-.2203 10 <sup>-3</sup>	.046	31.743	-.005	
0	0	4	1.2960	1.2951	-.9400 10 <sup>-3</sup>	.048	36.467	-.031	

-----  
 Numéro du cycle = 2 Somme des (Do-Dc)/Dc = .00394  
 Nombre de raies = 5 (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .78770E-03  
 D,calage de l'origine = .00740

A = 3.18465 ( +/- .00145 )  
 C = 5.18282 ( +/- .00204 )

-----  
 Num,ro du cycle = 3 Somme des (Do-Dc)/Dc = .00312  
 Nombre de raies = 5 (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .62357E-03

D,calage de l'origine = .0140ø

A = 3.18569 ( +/- .00115 )

C = 5.18218 ( +/- .00162 )

-----  
Num,ro du cycle = 4

Somme des (Do-Dc)/Dc = .00261

Nombre de raies = 5

(Do-Dc)/(Dc\*NP) = .52124E-03

D,calage de l'origine = .0198ø

A = 3.18634 ( +/- .00096 )

C = 5.18184 ( +/- .00135 )

-----  
Num,ro du cycle = 5

Somme des (Do-Dc)/Dc = .00228

Nombre de raies = 5

(Do-Dc)/(Dc\*NP) = .45656E-03

D,calage de l'origine = .0250ø

A = 3.18677 ( +/- .00084 )

C = 5.18169 ( +/- .00118 )

-----  
Num,ro du cycle = 6

Somme des (Do-Dc)/Dc = .00210

Nombre de raies = 5

(Do-Dc)/(Dc\*NP) = .41989E-03

D,calage de l'origine = .0296ø

A = 3.18705 ( +/- .00077 )

C = 5.18164 ( +/- .00109 )

-----  
Num,ro du cycle = 7

Somme des (Do-Dc)/Dc = .00199

Nombre de raies = 5

(Do-Dc)/(Dc\*NP) = .39806E-03

D,calage de l'origine = .0337ø

A = 3.18725 ( +/- .00073 )

C = 5.18164 ( +/- .00103 )

-----  
Num,ro du cycle = 8

Somme des (Do-Dc)/Dc = .00192

Nombre de raies = 5

(Do-Dc)/(Dc\*NP) = .38337E-03

D,calage de l'origine = .0374ø

A = 3.18738 ( +/- .00071 )

C = 5.18168 ( +/- .00099 )

-----  
Num,ro du cycle = 9

Somme des (Do-Dc)/Dc = .00187

Nombre de raies = 5 (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .37322E-03  
D,calage de l'origine = .0406ø

A = 3.18749 ( +/- .00069 )  
C = 5.18173 ( +/- .00097 )

---

Num,ro du cycle = 10 Somme des (Do-Dc)/Dc = .00183  
Nombre de raies = 5 (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .36601E-03  
D,calage de l'origine = .0435ø

A = 3.18756 ( +/- .00067 )  
C = 5.18179 ( +/- .00095 )

---

Num,ro du cycle = 11 Somme des (Do-Dc)/Dc = .00180  
Nombre de raies = 5 (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .36062E-03  
D,calage de l'origine = .0460ø

A = 3.18763 ( +/- .00066 )  
C = 5.18185 ( +/- .00093 )

---

Numéro du cycle = 12 Somme des (Do-Dc)/Dc = .00178  
Nombre de raies = 5 (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .35649E-03  
D,calage de l'origine = .0483ø

A = 3.18768 ( +/- .00066 )  
C = 5.18190 ( +/- .00092 )

---

Numéro du cycle = 13 Somme des (Do-Dc)/Dc = .00177  
Nombre de raies = 5 (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .35312E-03  
D,calage de l'origine = .0503ø

A = 3.18772 ( +/- .00065 )  
C = 5.18195 ( +/- .00091 )

---

Numéro du cycle = 14 Somme des (Do-Dc)/Dc = .00175  
Nombre de raies = 5 (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .35039E-03  
D,calage de l'origine = .0521ø

A = 3.18776 ( +/- .00064 )  
C = 5.18200 ( +/- .00091 )



$$C = 5.18220 \quad ( \pm .00088 )$$

---

Numéro du cycle	=	21	Somme des (Do-Dc)/Dc	=	.00170
Nombre de raies	=	5	(Do-Dc)/(Dc*NP)	=	.33930E-03
D,calage de l'origine	=	.06020			

$$A = 3.18791 \quad ( \pm .00062 )$$

$$C = 5.18222 \quad ( \pm .00088 )$$

---

Numéro du cycle	=	22	Somme des (Do-Dc)/Dc	=	.00169
Nombre de raies	=	5	(Do-Dc)/(Dc*NP)	=	.33842E-03
D,calage de l'origine	=	.06090			

$$A = 3.18792 \quad ( \pm .00062 )$$

$$C = 5.18224 \quad ( \pm .00088 )$$

---

Numéro du cycle	=	23	Somme des (Do-Dc)/Dc	=	.00169
Nombre de raies	=	5	(Do-Dc)/(Dc*NP)	=	.33766E-03
D,calage de l'origine	=	.06150			

$$A = 3.18793 \quad ( \pm .00062 )$$

$$C = 5.18226 \quad ( \pm .00087 )$$

---

Numéro du cycle	=	24	Somme des (Do-Dc)/Dc	=	.00168
Nombre de raies	=	5	(Do-Dc)/(Dc*NP)	=	.33693E-03
D,calage de l'origine	=	.06200			

$$A = 3.18794 \quad ( \pm .00062 )$$

$$C = 5.18227 \quad ( \pm .00087 )$$

---

Numéro du cycle	=	25	Somme des (Do-Dc)/Dc	=	.00168
Nombre de raies	=	5	(Do-Dc)/(Dc*NP)	=	.33628E-03
D,calage de l'origine	=	.06250			

$$A = 3.18795 \quad ( \pm .00062 )$$

$$C = 5.18229 \quad ( \pm .00087 )$$

---

Num,ro du cycle	=	26	Somme des (Do-Dc)/Dc	=	.00168
Nombre de raies	=	5	(Do-Dc)/(Dc*NP)	=	.33573E-03
D,calage de l'origine	=	.06300			

A = 3.18796 ( +/- .00062 )  
C = 5.18230 ( +/- .00087 )

---

Numéro du cycle = 27                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00168  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33529E-03  
D,calage de l'origine = .0633ø

A = 3.18797 ( +/- .00062 )  
C = 5.18231 ( +/- .00087 )

---

Numéro du cycle = 28                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00167  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33475E-03  
D,calage de l'origine = .0637ø

A = 3.18797 ( +/- .00062 )  
C = 5.18232 ( +/- .00087 )

---

Numéro du cycle = 29                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00167  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33442E-03  
D,calage de l'origine = .0640ø

A = 3.18798 ( +/- .00062 )  
C = 5.18233 ( +/- .00087 )

---

Numéro du cycle = 30                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00167  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33403E-03  
D,calage de l'origine = .0643ø

A = 3.18798 ( +/- .00061 )  
C = 5.18234 ( +/- .00087 )

---

Numéro du cycle = 31                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00167  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33367E-03  
D,calage de l'origine = .0645ø

A = 3.18799 ( +/- .00061 )  
C = 5.18234 ( +/- .00086 )

---

Numéro du cycle = 32                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00167  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33343E-03  
D,calage de l'origine = .0647ø

A = 3.18799 ( +/- .00061 )  
C = 5.18235 ( +/- .00086 )

---

Numéro du cycle = 33                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00167  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33319E-03  
D,calage de l'origine = .0649ø

A = 3.18800 ( +/- .00061 )  
C = 5.18235 ( +/- .00086 )

---

Numéro du cycle = 34                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00166  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33297E-03  
D,calage de l'origine = .0651ø

A = 3.18800 ( +/- .00061 )  
C = 5.18236 ( +/- .00086 )

---

Numéro du cycle = 35                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00166  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33280E-03  
D,calage de l'origine = .0652ø

A = 3.18800 ( +/- .00061 )  
C = 5.18236 ( +/- .00086 )

---

Numéro du cycle = 36                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00166  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33260E-03  
D,calage de l'origine = .0653ø

A = 3.18800 ( +/- .00061 )  
C = 5.18237 ( +/- .00086 )

---

Numéro du cycle = 37                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00166  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33249E-03  
D,calage de l'origine = .0655ø

A = 3.18801 ( +/- .00061 )  
C = 5.18237 ( +/- .00086 )

---

Numéro du cycle = 38                      Somme des (Do-Dc)/Dc = .00166  
Nombre de raies = 5                      (Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33226E-03

D,calage de l'origine = .0656ø

A = 3.18801 ( +/- .00061 )

C = 5.18237 ( +/- .00086 )

-----  
Numéro du cycle = 39

Somme des (Do-Dc)/Dc = .00166

Nombre de raies = 5

(Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33214E-03

D,calage de l'origine = .0657ø

A = 3.18801 ( +/- .00061 )

C = 5.18237 ( +/- .00086 )

-----  
Numéro du cycle = 40

Somme des (Do-Dc)/Dc = .00166

Nombre de raies = 5

(Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33204E-03

D,calage de l'origine = .0657ø

A = 3.18801 ( +/- .00061 )

C = 5.18238 ( +/- .00086 )

-----  
Numéro du cycle = 41

Somme des (Do-Dc)/Dc = .00166

Nombre de raies = 5

(Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33195E-03

D,calage de l'origine = .0658ø

A = 3.18801 ( +/- .00061 )

C = 5.18238 ( +/- .00086 )

-----  
Numéro du cycle = 42

Somme des (Do-Dc)/Dc = .00166

Nombre de raies = 5

(Do-Dc)/(Dc\*NP) = .33185E-03

D,calage de l'origine = .0659ø

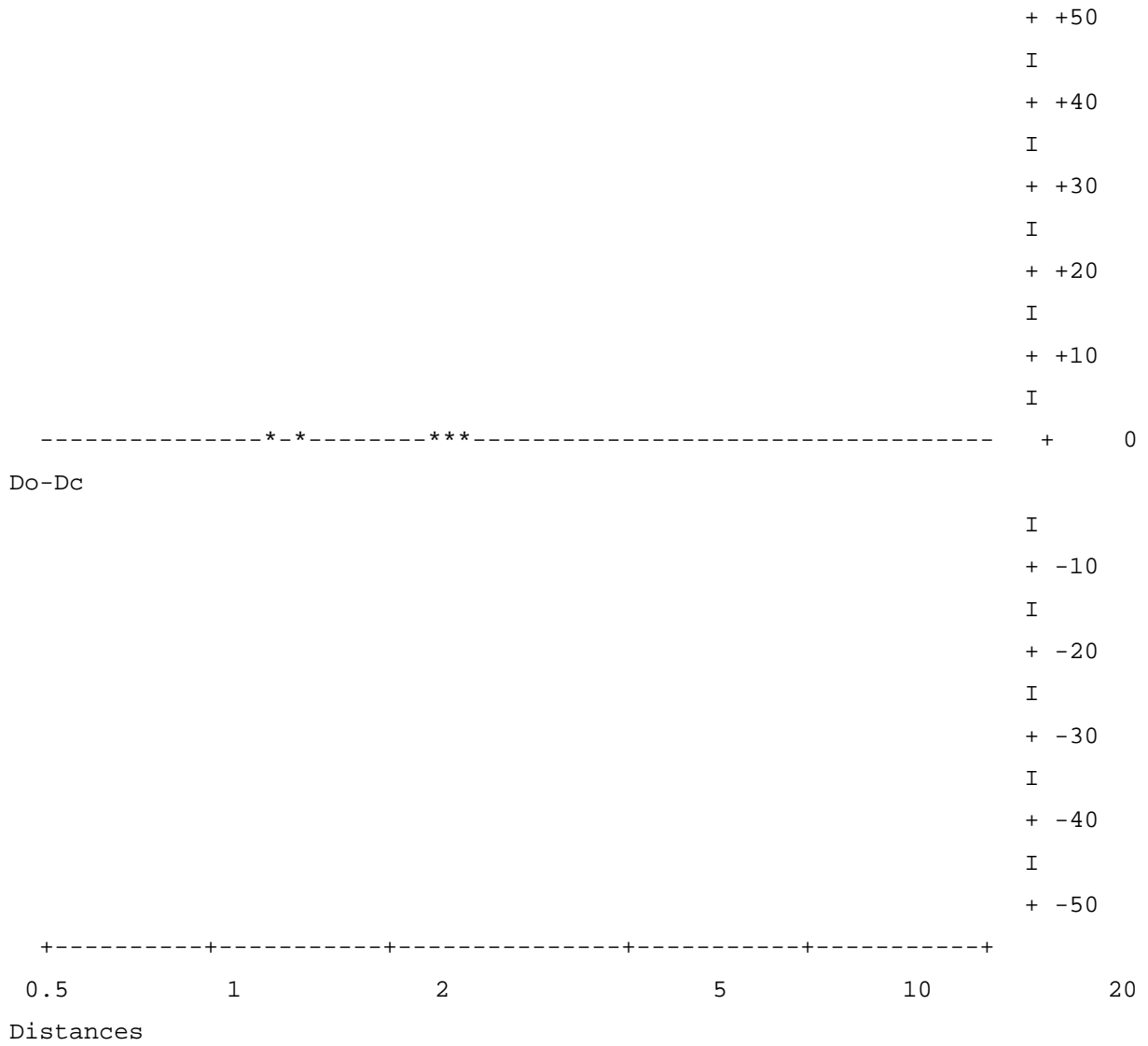
A = 3.18801 ( +/- .00061 )

C = 5.18238 ( +/- .00086 )

-----

H	K	L	D calc	D obs	Do-Dc	Poids	2Teta O	ë 2Teta
1	0	0	2.7609	2.7633	2.3532 10-3	.070	16.200	.014
0	0	2	2.5912	2.5912	.0012 10-3	1.000	17.294	.000
1	0	1	2.4367	2.4350	-1.6737 10-3	.086	18.428	-.013
1	0	3	1.4644	1.4646	.1397 10-3	.046	31.735	.003
0	0	4	1.2956	1.2956	-.0322 10-3	.048	36.480	-.001

Il y a convergence, le calcul ne peut proposer mieux.



## ANNEXE II

Le Thermocalc est un logiciel performant et flexible destiné aux calculs thermodynamique et le tracé des diagrammes de phases.

Développé en 1981, il est utilisé avec des bases de données exactes et valides. On peut utiliser des bases de données de plusieurs sources en utilisant différents modèles pour chaque phase u système.

En particulier il y a la base de données de SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), une base de données des solutions avec près de 200 systèmes évalués et 3000 éléments.

Pour des applications spéciales, il y a la base de données d'IRSID pour les laitiers, FE pour les aciers et la base de données du groupe III-V des matériaux semi-conducteurs,...etc. un grand nombre de modèles thermodynamiques a été implémenté.

Son objectif principal est de faire des applications appropriées dans la science et l'industrie. Il donne des informations sur l'état d'équilibre des systèmes qui sont essentielles pour résoudre quelques problèmes rencontrés dans l'industrie chimique ou métallurgique. Comparativement à un travail expérimental, le Thermocalc donne un chemin facile de trouver comment l'équilibre peut être affecté par différents facteurs externes.

Pour cela il est utilisé pour réduire le besoin de nouvelles expériences coûteuses puisque par calcul, il est possible de prédire les résultats d'une expérience ce qui peut limiter le nombre d'expérience éventuelles à faire.

Dans le logiciel Thermocalc existe plusieurs modules, parmi eux il y a le module GES (Gibbs Energy System)

L'objectif du GES est de fournir un ensemble unifié de sous programmes à employer dans n'importe quel programme d'application qui a besoin de données thermochimiques

Les commandes suivantes sont disponibles dans le module GES :

```
GES : ?
ADD_COMMENT          ENTER_PHASE          LIST_PHASE_DATA
AMEND_ELEMENT_DATA   ENTER_SPECIES         LIST_STATUS
AMEND_PARAMETER      ENTER_SYMBOL          LIST_SYMBOLS
AMEND_PHASE_DESCRIPTION EXIT                     PATCH_WORKSPACE
AMEND_SYMBOL         GOTO_MODULE          READ_GES_WORKSPACE
BACK                 HELP                       REINITIATE
CHANGE_STATUS        INFORMATION          SAVE_GES_WORKSPACE
DELETE              LIST_CONSTITUTION    SET_INTERACTIVE
ENTER_ELEMENT        LIST_DATA             SET_R_AND_P_NORM
ENTER_PARAMETER      LIST_PARAMETER
GES :
```

Nous présentons ici un exemple de calcul qui a été fait dans Thermocalc sous forme de tableau donnant les valeurs de la fraction molaire du magnésium (MGR) en première colonne et les valeurs de l'énergie molaire de Gibbs (GMR) en deuxième colonne.

```

PROLOG 1
XSCALE  0.100000E-01  0.990000
YSCALE  -16380.7      -9826.62
XTYPE LINEAR
YTYPE LINEAR
XLENGTH  11.5000
YLENGTH  11.5000
TITLE
XTEXT MOLE_FRACTION MG
YTEXT GMR(ALMG_GAMMA_A12)
DATASET 1
$ PHASE REGION FOR:
$E LIQUID
$E
BCC_A2
$E CBCC_A12
$E
FCC_A1
$E
HCP_A3
BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C3,WAD;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(MG) and GMR(ALMG_GAMMA_A12)
  1.10000E-02 -9.82662E+03 M
  1.10000E-02 -9.82662E+03
  1.30000E-02 -9.82662E+03
  1.50000E-02 -9.82662E+03
  1.70000E-02 -9.82662E+03
  1.90000E-02 -9.82662E+03
  2.10000E-02 -9.82662E+03
  2.30000E-02 -9.82662E+03
  2.50000E-02 -9.82662E+03
  2.70000E-02 -9.82662E+03
  2.90000E-02 -9.82662E+03
  3.10000E-02 -9.82662E+03
  3.30000E-02 -9.82662E+03
  3.50000E-02 -9.82662E+03
  3.70000E-02 -9.82662E+03
  3.90000E-02 -9.82662E+03
  4.10000E-02 -9.82662E+03
  4.30000E-02 -9.82662E+03
  4.50000E-02 -9.82662E+03
  4.70000E-02 -9.82662E+03
  4.90000E-02 -9.82662E+03
  5.10000E-02 -9.82662E+03
  5.30000E-02 -9.82662E+03
  5.50000E-02 -9.82662E+03
  5.70000E-02 -9.82662E+03
  5.90000E-02 -9.82662E+03
  6.10000E-02 -9.82662E+03
  6.30000E-02 -9.82662E+03

```

6.50000E-02 -9.82662E+03  
6.70000E-02 -9.82662E+03  
6.90000E-02 -9.82662E+03  
7.10000E-02 -9.82662E+03  
7.30000E-02 -9.82662E+03  
7.50000E-02 -9.82662E+03  
7.70000E-02 -9.82662E+03  
7.90000E-02 -9.82662E+03  
8.10000E-02 -9.82662E+03  
8.30000E-02 -9.82662E+03  
8.50000E-02 -9.82662E+03  
8.70000E-02 -9.82662E+03  
8.90000E-02 -9.82662E+03  
9.10000E-02 -9.82662E+03  
9.30000E-02 -9.82662E+03  
9.50000E-02 -9.82662E+03  
9.70000E-02 -9.82662E+03  
9.90000E-02 -9.82662E+03  
1.01000E-01 -9.82662E+03  
1.03000E-01 -9.82662E+03  
1.05000E-01 -9.82662E+03  
1.07000E-01 -9.82662E+03  
1.09000E-01 -9.82662E+03  
1.11000E-01 -9.82662E+03  
1.13000E-01 -9.82662E+03  
1.15000E-01 -9.82662E+03  
1.17000E-01 -9.82662E+03  
1.19000E-01 -9.82662E+03  
1.21000E-01 -9.82662E+03  
1.23000E-01 -9.82662E+03  
1.25000E-01 -9.82662E+03  
1.27000E-01 -9.82662E+03  
1.29000E-01 -9.82662E+03  
1.31000E-01 -9.82662E+03  
1.33000E-01 -9.82662E+03  
1.35000E-01 -9.82662E+03  
1.37000E-01 -9.82662E+03  
1.39000E-01 -9.82662E+03  
1.41000E-01 -9.82662E+03  
1.43000E-01 -9.82662E+03  
1.45000E-01 -9.82662E+03  
1.47000E-01 -9.82662E+03  
1.49000E-01 -9.82662E+03  
1.51000E-01 -9.82662E+03  
1.53000E-01 -9.82662E+03  
1.55000E-01 -9.82662E+03  
1.57000E-01 -9.82662E+03  
1.59000E-01 -9.82662E+03  
1.61000E-01 -9.82662E+03  
1.63000E-01 -9.82662E+03  
1.65000E-01 -9.82662E+03  
1.67000E-01 -9.82662E+03  
1.69000E-01 -9.82662E+03  
1.71000E-01 -9.82662E+03

1.73000E-01 -9.82662E+03  
1.75000E-01 -9.82662E+03  
1.77000E-01 -9.82662E+03  
1.79000E-01 -9.82662E+03  
1.81000E-01 -9.82662E+03  
1.83000E-01 -9.82662E+03  
1.85000E-01 -9.82662E+03  
1.87000E-01 -9.82662E+03  
1.89000E-01 -9.82662E+03  
1.91000E-01 -9.82662E+03  
1.93000E-01 -9.82662E+03  
1.95000E-01 -9.82662E+03  
1.97000E-01 -9.82662E+03  
1.99000E-01 -9.82662E+03  
2.01000E-01 -9.82662E+03  
2.03000E-01 -9.82662E+03  
2.05000E-01 -9.82662E+03  
2.07000E-01 -9.82662E+03  
2.09000E-01 -9.82662E+03  
2.11000E-01 -9.82662E+03  
2.13000E-01 -9.82662E+03  
2.15000E-01 -9.82662E+03  
2.17000E-01 -9.82662E+03  
2.19000E-01 -9.82662E+03  
2.21000E-01 -9.82662E+03  
2.23000E-01 -9.82662E+03  
2.25000E-01 -9.82662E+03  
2.27000E-01 -9.82662E+03  
2.29000E-01 -9.82662E+03  
2.31000E-01 -9.82662E+03  
2.33000E-01 -9.82662E+03  
2.35000E-01 -9.82662E+03  
2.37000E-01 -9.82662E+03  
2.39000E-01 -9.82662E+03  
2.41000E-01 -9.82662E+03  
2.43000E-01 -9.82662E+03  
2.45000E-01 -9.82662E+03  
2.47000E-01 -9.82662E+03  
2.49000E-01 -9.82662E+03  
2.51000E-01 -9.82662E+03  
2.53000E-01 -9.82662E+03  
2.55000E-01 -9.82662E+03  
2.57000E-01 -9.82662E+03  
2.59000E-01 -9.82662E+03  
2.61000E-01 -9.82662E+03  
2.63000E-01 -9.82662E+03  
2.65000E-01 -9.82662E+03  
2.67000E-01 -9.82662E+03  
2.69000E-01 -9.82662E+03  
2.71000E-01 -9.82662E+03  
2.73000E-01 -9.82662E+03  
2.75000E-01 -9.82662E+03  
2.77000E-01 -9.82662E+03  
2.79000E-01 -9.82662E+03

2.81000E-01 -9.82662E+03  
2.83000E-01 -9.82662E+03  
2.85000E-01 -9.82662E+03  
2.87000E-01 -9.82662E+03  
2.89000E-01 -9.82662E+03  
2.91000E-01 -9.82662E+03  
2.93000E-01 -9.82662E+03  
2.95000E-01 -9.82662E+03  
2.97000E-01 -9.82662E+03  
2.99000E-01 -9.82662E+03  
3.01000E-01 -9.82662E+03  
3.03000E-01 -9.82662E+03  
3.05000E-01 -9.82662E+03  
3.07000E-01 -9.82662E+03  
3.09000E-01 -9.82662E+03  
3.11000E-01 -9.82662E+03  
3.13000E-01 -9.82662E+03  
3.15000E-01 -9.82662E+03  
3.17000E-01 -9.82662E+03  
3.19000E-01 -9.82662E+03  
3.21000E-01 -9.82662E+03  
3.23000E-01 -9.82662E+03  
3.25000E-01 -9.82662E+03  
3.27000E-01 -9.82662E+03  
3.29000E-01 -9.82662E+03  
3.31000E-01 -9.82662E+03  
3.33000E-01 -9.82662E+03  
3.35000E-01 -9.82662E+03  
3.37000E-01 -9.82662E+03  
3.39000E-01 -9.82662E+03  
3.41000E-01 -9.82662E+03  
3.43000E-01 -9.82662E+03  
3.45000E-01 -9.82662E+03  
3.47000E-01 -9.82662E+03  
3.49000E-01 -9.82662E+03  
3.51000E-01 -9.82662E+03  
3.53000E-01 -9.82662E+03  
3.55000E-01 -9.82662E+03  
3.57000E-01 -9.82662E+03  
3.59000E-01 -9.82662E+03  
3.61000E-01 -9.82662E+03  
3.63000E-01 -9.82662E+03  
3.65000E-01 -9.82662E+03  
3.67000E-01 -9.82662E+03  
3.69000E-01 -9.82662E+03  
3.71000E-01 -9.82662E+03  
3.73000E-01 -9.82662E+03  
3.75000E-01 -9.82662E+03  
3.77000E-01 -9.82662E+03  
3.79000E-01 -9.82662E+03  
3.81000E-01 -9.82662E+03  
3.83000E-01 -9.82662E+03  
3.85000E-01 -9.82662E+03

BLOCKEND

```

$ PHASE REGION FOR:
$E LIQUID
$E ALMG_BETA
$E
BCC_A2
$E CBCC_A12
$E
FCC_A1
$E
HCP_A3
BLOCK X=C1; Y=C2;   GOC=C3,WAD;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(MG) and GMR(ALMG_GAMMA_A12)
  3.85000E-01 -9.82662E+03  M
  3.87000E-01 -9.82662E+03
BLOCKEND
$ PHASE REGION FOR:
$E LIQUID
$E
BCC_A2
$E CBCC_A12
$E
FCC_A1
$E
HCP_A3
BLOCK X=C1; Y=C2;   GOC=C3,WAD;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(MG) and GMR(ALMG_GAMMA_A12)
  3.87000E-01 -9.82662E+03  M
  3.89000E-01 -9.82662E+03
  3.91000E-01 -9.82662E+03
  3.93000E-01 -9.82662E+03
  3.95000E-01 -9.82662E+03
BLOCKEND
$ PHASE REGION FOR:
$E LIQUID
$E
BCC_A2
$E CBCC_A12
$E
FCC_A1
$E
HCP_A3
BLOCK X=C1; Y=C2;   GOC=C3,WAD;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(MG) and GMR(ALMG_GAMMA_A12)
  3.95000E-01 -9.82662E+03  M
  3.97000E-01 -9.82662E+03
  3.99000E-01 -9.82662E+03
  4.01000E-01 -9.82662E+03
  4.03000E-01 -9.82662E+03
  4.05000E-01 -9.82662E+03
  4.07000E-01 -9.82662E+03
  4.09000E-01 -9.82662E+03
  4.11000E-01 -9.82662E+03
  4.13000E-01 -9.82662E+03
  4.15000E-01 -9.82662E+03
  4.17000E-01 -9.82662E+03
  4.19000E-01 -9.82662E+03

```

4.21000E-01 -9.82662E+03  
4.23000E-01 -9.82662E+03  
4.25000E-01 -9.82662E+03  
4.27000E-01 -9.82662E+03  
4.29000E-01 -9.82662E+03  
4.31000E-01 -9.82662E+03  
4.33000E-01 -9.82662E+03  
4.35000E-01 -9.82662E+03  
4.37000E-01 -9.82662E+03  
4.39000E-01 -9.82662E+03  
4.41000E-01 -9.82662E+03  
4.43000E-01 -9.82662E+03  
4.45000E-01 -9.82662E+03  
4.47000E-01 -9.82662E+03  
4.49000E-01 -9.82662E+03

BLOCKEND

\$ PHASE REGION FOR:

\$E LIQUID

\$E ALMG\_GAMMA\_A12

\$E

BCC\_A2

\$E CBCC\_A12

\$E

FCC\_A1

\$E

HCP\_A3

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C3,WAD;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(MG) and GMR(ALMG\_GAMMA\_A12)

4.49000E-01 -1.55893E+04 M  
4.51000E-01 -1.56309E+04  
4.53000E-01 -1.56666E+04  
4.55000E-01 -1.56991E+04  
4.57000E-01 -1.57293E+04  
4.59000E-01 -1.57578E+04  
4.61000E-01 -1.57848E+04  
4.63000E-01 -1.58105E+04  
4.65000E-01 -1.58352E+04  
4.67000E-01 -1.58589E+04  
4.69000E-01 -1.58818E+04  
4.71000E-01 -1.59038E+04  
4.73000E-01 -1.59251E+04  
4.75000E-01 -1.59456E+04

BLOCKEND

\$ PHASE REGION FOR:

\$E LIQUID

\$E ALMG\_GAMMA\_A12

\$E ALMG\_ZETA

\$E

BCC\_A2

\$E CBCC\_A12

\$E

FCC\_A1

\$E

HCP\_A3

BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C3,WAD;

\$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(MG) and GMR(ALMG\_GAMMA\_A12)

```

4.75000E-01 -1.59456E+04 M
4.77000E-01 -1.59655E+04
BLOCKEND
$ PHASE REGION FOR:
$E LIQUID
$E ALMG_GAMMA_A12
$E
BCC_A2
$E CBCC_A12
$E
FCC_A1
$E
HCP_A3
BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C3,WAD;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(MG) and GMR(ALMG_GAMMA_A12)
4.77000E-01 -1.59655E+04 M
4.79000E-01 -1.59848E+04
4.81000E-01 -1.60035E+04
4.83000E-01 -1.60216E+04
4.85000E-01 -1.60392E+04
4.87000E-01 -1.60562E+04
4.89000E-01 -1.60728E+04
4.91000E-01 -1.60888E+04
4.93000E-01 -1.61044E+04
4.95000E-01 -1.61195E+04
4.97000E-01 -1.61341E+04
4.99000E-01 -1.61483E+04
5.01000E-01 -1.61620E+04
5.03000E-01 -1.61753E+04
5.05000E-01 -1.61882E+04
5.07000E-01 -1.62007E+04
5.09000E-01 -1.62127E+04
5.11000E-01 -1.62244E+04
5.13000E-01 -1.62356E+04
5.15000E-01 -1.62464E+04
5.17000E-01 -1.62568E+04
5.19000E-01 -1.62669E+04
5.21000E-01 -1.62765E+04
5.23000E-01 -1.62857E+04
5.25000E-01 -1.62945E+04
5.27000E-01 -1.63029E+04
5.29000E-01 -1.63109E+04
5.31000E-01 -1.63185E+04
5.33000E-01 -1.63257E+04
5.35000E-01 -1.63325E+04
5.37000E-01 -1.63388E+04
5.39000E-01 -1.63448E+04
5.41000E-01 -1.63503E+04
5.43000E-01 -1.63554E+04
5.45000E-01 -1.63600E+04
5.47000E-01 -1.63642E+04
5.49000E-01 -1.63680E+04
5.51000E-01 -1.63712E+04
5.53000E-01 -1.63741E+04
5.55000E-01 -1.63764E+04

```

5.57000E-01 -1.63782E+04  
5.59000E-01 -1.63796E+04  
5.61000E-01 -1.63804E+04  
5.63000E-01 -1.63807E+04  
5.65000E-01 -1.63804E+04  
5.67000E-01 -1.63796E+04  
5.69000E-01 -1.63781E+04  
5.71000E-01 -1.63761E+04  
5.73000E-01 -1.63735E+04  
5.75000E-01 -1.63703E+04  
5.77000E-01 -1.63664E+04  
5.79000E-01 -1.63619E+04  
5.81000E-01 -1.63567E+04  
5.83000E-01 -1.63508E+04  
5.85000E-01 -1.63443E+04  
5.87000E-01 -1.63371E+04  
5.89000E-01 -1.63292E+04  
5.91000E-01 -1.63207E+04  
5.93000E-01 -1.63115E+04  
5.95000E-01 -1.63017E+04  
5.97000E-01 -1.62913E+04  
5.99000E-01 -1.62802E+04  
6.01000E-01 -1.62687E+04  
6.03000E-01 -1.62565E+04  
6.05000E-01 -1.62439E+04  
6.07000E-01 -1.62307E+04  
6.09000E-01 -1.62170E+04  
6.11000E-01 -1.62029E+04  
6.13000E-01 -1.61883E+04  
6.15000E-01 -1.61733E+04  
6.17000E-01 -1.61578E+04  
6.19000E-01 -1.61420E+04  
6.21000E-01 -1.61258E+04  
6.23000E-01 -1.61091E+04  
6.25000E-01 -1.60922E+04  
6.27000E-01 -1.60749E+04  
6.29000E-01 -1.60572E+04  
6.31000E-01 -1.60392E+04  
6.33000E-01 -1.60209E+04  
6.35000E-01 -1.60023E+04  
6.37000E-01 -1.59834E+04  
6.39000E-01 -1.59642E+04  
6.41000E-01 -1.59448E+04  
6.43000E-01 -1.59250E+04  
6.45000E-01 -1.59050E+04  
6.47000E-01 -1.58847E+04  
6.49000E-01 -1.58642E+04  
6.51000E-01 -1.58434E+04  
6.53000E-01 -1.58224E+04  
6.55000E-01 -1.58011E+04  
6.57000E-01 -1.57796E+04  
6.59000E-01 -1.57579E+04  
6.61000E-01 -1.57359E+04  
6.63000E-01 -1.57137E+04

6.65000E-01 -1.56913E+04  
6.67000E-01 -1.56687E+04  
6.69000E-01 -1.56459E+04  
6.71000E-01 -1.56229E+04  
6.73000E-01 -1.55997E+04  
6.75000E-01 -1.55763E+04  
6.77000E-01 -1.55526E+04  
6.79000E-01 -1.55288E+04  
6.81000E-01 -1.55048E+04  
6.83000E-01 -1.54806E+04  
6.85000E-01 -1.54563E+04  
6.87000E-01 -1.54317E+04  
6.89000E-01 -1.54070E+04  
6.91000E-01 -1.53821E+04  
6.93000E-01 -1.53570E+04  
6.95000E-01 -1.53317E+04  
6.97000E-01 -1.53063E+04  
6.99000E-01 -1.52807E+04  
7.01000E-01 -1.52549E+04  
7.03000E-01 -1.52290E+04  
7.05000E-01 -1.52029E+04  
7.07000E-01 -1.51766E+04  
7.09000E-01 -1.51502E+04  
7.11000E-01 -1.51236E+04  
7.13000E-01 -1.50968E+04  
7.15000E-01 -1.50699E+04  
7.17000E-01 -1.50429E+04  
7.19000E-01 -1.50157E+04  
7.21000E-01 -1.49883E+04  
7.23000E-01 -1.49608E+04  
7.25000E-01 -1.49331E+04  
7.27000E-01 -1.49053E+04  
7.29000E-01 -1.48773E+04  
7.31000E-01 -1.48492E+04  
7.33000E-01 -1.48210E+04  
7.35000E-01 -1.47926E+04  
7.37000E-01 -1.47640E+04  
7.39000E-01 -1.47353E+04  
7.41000E-01 -1.47065E+04  
7.43000E-01 -1.46775E+04  
7.45000E-01 -1.46484E+04  
7.47000E-01 -1.46191E+04  
7.49000E-01 -1.45897E+04  
7.51000E-01 -1.45601E+04  
7.53000E-01 -1.45304E+04  
7.55000E-01 -1.45006E+04  
7.57000E-01 -1.44706E+04  
7.59000E-01 -1.44405E+04

BLOCKEND

\$ PHASE REGION FOR:

\$E LIQUID

\$E ALMG\_GAMMA\_A12

\$E

BCC\_A2

\$E CBCC\_A12

\$E  
FCC\_A1  
\$E  
HCP\_A3  
BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C3,WAD;  
\$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(MG) and GMR(ALMG\_GAMMA\_A12)

7.59000E-01	-1.44405E+04	M
7.61000E-01	-1.44103E+04	
7.63000E-01	-1.43799E+04	
7.65000E-01	-1.43494E+04	
7.67000E-01	-1.43187E+04	
7.69000E-01	-1.42880E+04	
7.71000E-01	-1.42570E+04	
7.73000E-01	-1.42260E+04	
7.75000E-01	-1.41948E+04	
7.77000E-01	-1.41634E+04	
7.79000E-01	-1.41320E+04	
7.81000E-01	-1.41004E+04	
7.83000E-01	-1.40686E+04	
7.85000E-01	-1.40367E+04	
7.87000E-01	-1.40047E+04	
7.89000E-01	-1.39726E+04	
7.91000E-01	-1.39403E+04	
7.93000E-01	-1.39079E+04	
7.95000E-01	-1.38754E+04	
7.97000E-01	-1.38427E+04	
7.99000E-01	-1.38099E+04	
8.01000E-01	-1.37769E+04	
8.03000E-01	-1.37438E+04	
8.05000E-01	-1.37106E+04	
8.07000E-01	-1.36772E+04	
8.09000E-01	-1.36437E+04	
8.11000E-01	-1.36101E+04	
8.13000E-01	-1.35763E+04	
8.15000E-01	-1.35424E+04	
8.17000E-01	-1.35084E+04	
8.19000E-01	-1.34742E+04	
8.21000E-01	-1.34399E+04	
8.23000E-01	-1.34054E+04	
8.25000E-01	-1.33708E+04	
8.27000E-01	-1.33361E+04	
8.29000E-01	-1.33012E+04	
8.31000E-01	-1.32662E+04	
8.33000E-01	-1.32310E+04	
8.35000E-01	-1.31957E+04	
8.37000E-01	-1.31603E+04	
8.39000E-01	-1.31247E+04	
8.41000E-01	-1.30889E+04	
8.43000E-01	-1.30530E+04	
8.45000E-01	-1.30170E+04	
8.47000E-01	-1.29808E+04	
8.49000E-01	-1.29445E+04	
8.51000E-01	-1.29080E+04	
8.53000E-01	-1.28714E+04	
8.55000E-01	-1.28346E+04	

8.57000E-01 -1.27977E+04  
8.59000E-01 -1.27606E+04  
8.61000E-01 -1.27234E+04  
8.63000E-01 -1.26860E+04  
8.65000E-01 -1.26484E+04  
8.67000E-01 -1.26107E+04  
8.69000E-01 -1.25728E+04  
8.71000E-01 -1.25348E+04  
8.73000E-01 -1.24966E+04  
8.75000E-01 -1.24582E+04  
8.77000E-01 -1.24196E+04  
8.79000E-01 -1.23809E+04  
8.81000E-01 -1.23420E+04  
8.83000E-01 -1.23030E+04  
8.85000E-01 -1.22637E+04  
8.87000E-01 -1.22243E+04  
8.89000E-01 -1.21847E+04  
8.91000E-01 -1.21449E+04  
8.93000E-01 -1.21050E+04  
8.95000E-01 -1.20648E+04  
8.97000E-01 -1.20244E+04  
8.99000E-01 -1.19839E+04  
9.01000E-01 -1.19432E+04  
9.03000E-01 -1.19022E+04  
9.05000E-01 -1.18611E+04  
9.07000E-01 -1.18197E+04  
9.09000E-01 -1.17781E+04  
9.11000E-01 -1.17363E+04  
9.13000E-01 -1.16943E+04  
9.15000E-01 -1.16521E+04  
9.17000E-01 -1.16097E+04  
9.19000E-01 -1.15670E+04  
9.21000E-01 -1.15241E+04  
9.23000E-01 -1.14809E+04  
9.25000E-01 -1.14375E+04  
9.27000E-01 -1.13938E+04  
9.29000E-01 -1.13499E+04  
9.31000E-01 -1.13057E+04  
9.33000E-01 -1.12613E+04  
9.35000E-01 -1.12165E+04  
9.37000E-01 -1.11715E+04  
9.39000E-01 -1.11262E+04  
9.41000E-01 -1.10806E+04  
9.43000E-01 -1.10347E+04  
9.45000E-01 -1.09885E+04  
9.47000E-01 -1.09419E+04  
9.49000E-01 -1.08950E+04  
9.51000E-01 -1.08478E+04  
9.53000E-01 -1.08001E+04  
9.55000E-01 -1.07522E+04  
9.57000E-01 -1.07038E+04  
9.59000E-01 -1.06550E+04  
9.61000E-01 -1.06058E+04  
9.63000E-01 -1.05562E+04

```

9.65000E-01 -1.05061E+04
9.67000E-01 -1.04555E+04
9.69000E-01 -1.04045E+04
9.71000E-01 -1.03528E+04
9.73000E-01 -1.03007E+04
9.75000E-01 -1.02479E+04
9.77000E-01 -1.01944E+04
9.79000E-01 -1.01403E+04
9.81000E-01 -1.00854E+04
9.83000E-01 -1.00297E+04
9.85000E-01 -9.97306E+03
9.87000E-01 -9.91539E+03
9.89000E-01 -9.85654E+03
9.90000E-01 -9.82662E+03
BLOCKEND
$ PHASE REGION FOR:
$E LIQUID
$E
BCC_A2
$E CBCC_A12
$E
FCC_A1
$E
HCP_A3
BLOCK X=C1; Y=C2; GOC=C3,WAD;
$ PLOTTED COLUMNS ARE : X(MG) and GMR(ALMG_GAMMA_A12)
  1.10000E-02 -9.82662E+03 M
  1.10000E-02 -9.82662E+03
  1.00000E-02 -9.82662E+03
BLOCKEND

```

### ANNEXE III

Nous représentons dans cette annexe le diagramme d'équilibre de l'alliage Pb-Sb. L'alliage (Pb-Sb) présente un diagramme de phases de type eutectique avec un maximum de solubilité de 3.45% de Sb en poids à la température 252°C .

Dans la partie riche en Pb, la solubilité de Sb est très réduite et est de 3.5%( en pds) à 252°C et de 0.3% à 50°C. Les domaines très restreints de solution  $\alpha$  et  $\beta$  sont séparés par un large domaine biphasé ( $\alpha+\beta$ )

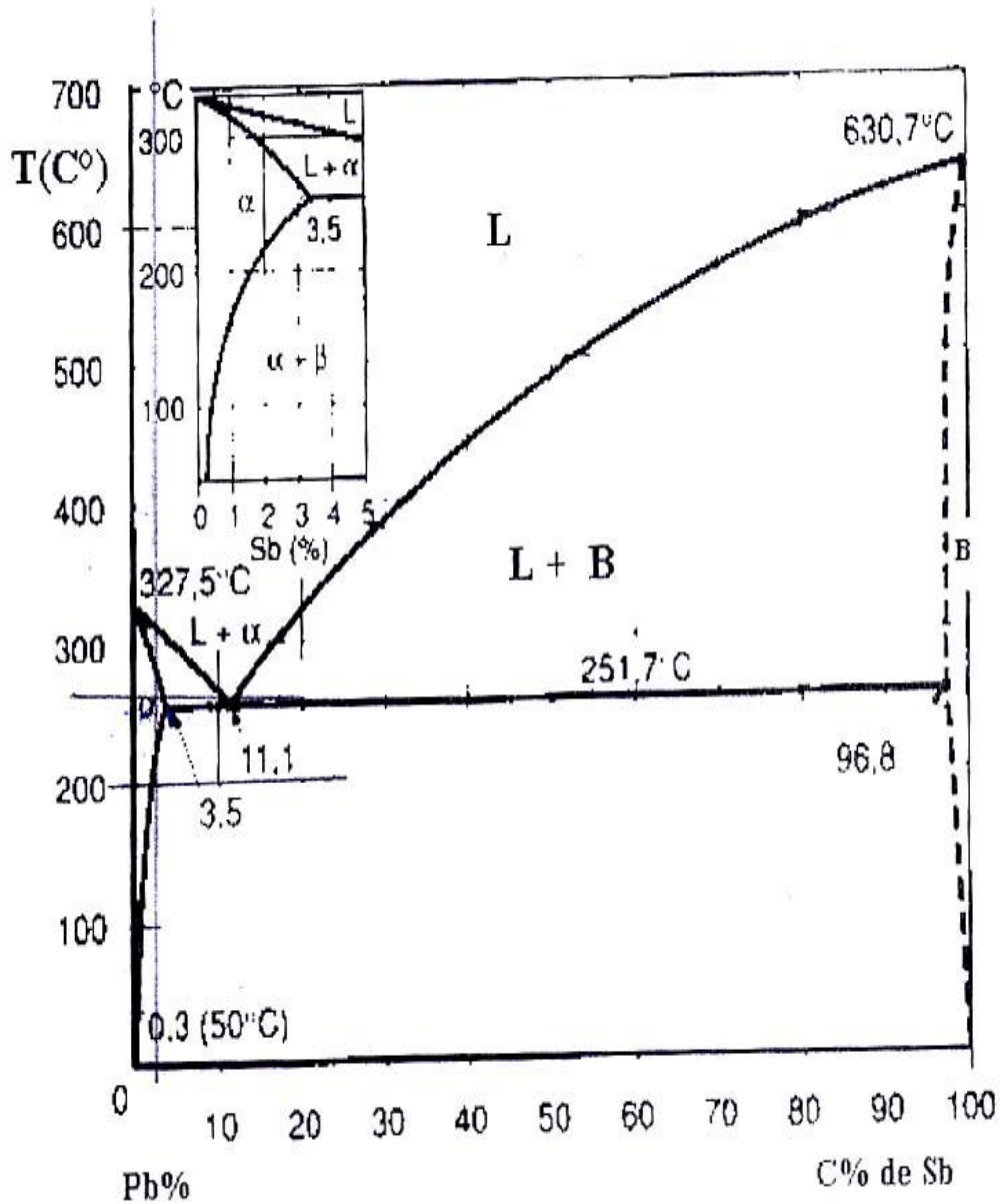


Diagramme d'équilibre de l'alliage Pb-Sb [53]