

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
UFAS (ALGERIE)**

THESE

**Présentée à la faculté des sciences de l'ingénieur
Département d'optique et mécanique de précision
Pour l'Obtention du Diplôme de**

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Optique et Mécanique de Précision

Par

Mr : FATMI Messaoud

Thème

***Evolution de la réaction de précipitation dans les
alliages Ni – In, Pb- Sn et Al-Zn***

Soutenue le : 18/02/2010

Devant la commission d'examen :

Dr. N. BOUAOUADJA	Prof. U.F.A. SETIF	Président
Dr. Z. BOUMERZOUG	Prof. U.M.K. BISKRA	Rapporteur
Dr. D. BRADAI	Prof. U.S.T.H.B. ALGER	Examineur
Dr. M. BOUABDALLAH	Prof. E.N.P. ALGER	Examineur
Dr. K. LOUCIF	Prof. U.F.A. SETIF	Examineur
Dr. Z. K. HEIBA	Prof. U. AIN SHAMS (EGYPT)	Examineur

Table des matières

Remerciements.....	i
Table des matières.....	ii
Introduction.....	01
<u>Chapitre 1 : GENERALITES ET CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES TRANSFORMATIONS DE PHASES</u>	04
1.1- Introduction.....	04
1.2- Transformations de phases	05
1.3- Classification des transformations de phases.....	06
1.4- Classification des réactions discontinues.....	09
1.5- Précipitation discontinue.....	10
1.6- Les deux types de précipitation discontinue	11
1.6.1- Précipitation interfaciale	11
1.6.2- Précipitation sur les dislocations	12
1.6.2.1- Les effets directs.....	15
1.6.2.2- Les effets indirects.....	15
1.7- Germination et croissance	16
1.7.1- Germination.....	16
1.7.1.1- Germination homogène.....	17
1.7.1.2- Energie libre de formation d'un germe.....	17
1.7.2- Germination hétérogène.....	19
1.7.2.1- Germination sur un joint de grains.....	19
1.7.2.2- Germination sur les dislocations.....	22
1.7.3- Croissance.....	22
1.7.4- Lois cinétiques de germination et de croissance.....	24
1.7.4.1- Germination.....	24
1.7.4.2- Croissance.....	25
1.7.4.2.1- Contrôle par la réaction d'interface (petits précipités).....	25

1.7.4.2.2- Contrôle par la diffusion (gros précipités, diffusion lente dans la Phase mère).....	26
1.7.5- La force motrice d'un précipité.....	27

Chapitre 2 : LA THEORIE DE LA CINETIQUE DE TRANSFORMATIONS DE PHASES

2.1- Introduction	30
2.2- Cinétique de croissance contrôlée par la réaction à l'interface.....	30
2.2.1- Equation de Johnson-Mehl-Avrami.....	32
2.2.2- Rappels sur les équations de type Johnson Mehl Avrami.....	32
2.2.3- Détermination des paramètres cinétiques de JMA.....	33
2.2.4- Cinétique de croissance contrôlée par la diffusion.....	34
2.2.5- Equation de Matusita.....	37
2.2.6- Détermination des paramètres cinétiques.....	37
2.3- Energie d'activation par la méthode de Kissinger.....	38
2.4- Signification de la valeur de n dans l'équation de JMA.....	39

Chapitre 3: PRECIPITATION DISCONTINUE DANS LES SYSTEMES D'ALLIAGES Al-Zn, Ni-In et Pb-Sn

3. 1- Précipitation discontinue dans les systèmes d'alliages Al-Zn.....	41
3. 1. 1- Introduction	41
3.1.2-Généralité sur la formation des zones de Guinier – Preston.....	41
3.1.3. La formation de phase β	43
3. 1. 4 La séquence de précipitation.....	45
3.1.5- La cinétique de réaction de précipitation dans le système d'alliages Al-Zn.....	49
3. 1. 6 Caractérisations de la précipitation discontinue dans l'alliage Al-Zn	52

3.2-	Précipitation discontinue dans le système d'alliage Ni-In.....	53
3.2. 1-	Introduction.....	53
3.2. 2-	La formation de phase Ni ₃ In.....	53
3.2. 3.	Morphologie de la précipitation discontinue	54
3.2.4-	Cinétique de croissance	56
3.2.5-	Coalescence discontinue.....	59
3.3-	Généralités sur les alliages de plomb.....	63
3.3.1-	Introduction.....	63
3.3.2-	Mécanisme de germination et de croissance.....	66
3.3.2.1-	Modèle de Tu et Turnbull ou « Pucker Mechanism ».....	66
3.3.2.2-	Modèle de Fournelle et Clark	67
3.3.3-	Effet de la déformation sur le durcissement.....	69
3.3.4-	La cinétique de précipitation discontinue.....	71
3.3.5-	L'énergie d'activation.....	73

Chapitre 4 : METHODES EXPERIMENTALES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

4.1-	Choix et préparation des échantillons.....	75
4.2-	Traitement mécanique : le laminage.....	76
4.3.1-	Diffraction des rayons X.....	77
4.3-	Méthodes d'étude.....	77
4.3.2-	Analyse par microduremètre.....	79
4.3.3-	Analyse par microscope optique (MO).....	80
4.3.4-	Analyse par la calorimétrie différentielle (DSC).....	80
4.3.4.1-	Principe.....	80
4.3.4.2-	Schéma de principe d'une calorimétrie différentielle.....	80

4.3.4.3- Préparation des échantillons.....	83
4.3.5- Dilatométrie.....	83
4.3.5.1- Principe.....	83
4.3.5.2- Schéma de principe d'un dilatomètre.....	83
4.3.5.3- Préparation des échantillons.....	84

Chapitre 5: RESULTATS ET INTERPRETATIONS

5.1- La précipitation dans l'alliage Al-30% mass. Zn.....	86
5.1.1- Effet du traitement thermique sur la précipitation discontinue.....	86
5.1.2- Etude par calorimétrie différentielle DSC.....	88
5.1.2.1- Conditions anisothermes.....	88
5.1.2.2- Calcul de l'énergie d'activation.....	88
5.1.2.3- Calcul l'indice Avrami (n)	90
5.1.2.4- Conditions isothermes	92
5.1.3- Analyse microstructurale.....	96
5.1.4- Analyse par diffraction des rayons X.....	98
5.1.5- Mesure de microdureté.....	101
5.1.6- Conclusion partielle.....	102
5.2- La précipitation dans l'alliage Ni-3 % at. In.....	103
5.2.1- Effet du taux de déformation sur la cinétique de précipitation discontinue...	103
5.2.2- Conditions anisothermes.....	105
5.2.2.1- Calcul de l'énergie d'activation.....	106
5.2.2.2- Calcul l'indice Avrami (n) (l'ordre de la réaction).....	109
5.2.3- Effet du traitement de DSC sur la précipitation dans l'alliage Ni-3% at. In...	111
5.2.3.1- Analyse par diffraction des rayons X.....	111
5.2.3.2- Analyse microstructurale.....	115
5.2.3.3- Analyse par microduremètre	120

5.2.4- Conclusion partielle.....	121
5.3- La précipitation dans l'alliage Pb-17.4% mass. Sn.....	122
5.3.1- Etude par diffraction des rayons X.....	122
5.3.1.1- Effet du traitement thermomécanique.....	122
5.3.1.2- Effet de la déformation plastique.....	124
5.3.1.3- Effet de la trempe.....	124
5.3.2- Mesures de la microdureté.....	128
5.3.3- Conclusion partielle.....	130
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	131
RERERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	133

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin.

Diverses personnes ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de thèse. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements.

Il m'est impossible de ne pas commencer mes remerciements par le Professeur Boumerzoug Zakaria, chef de Département de Métallurgie de l'Université de Biskra, de m'avoir accueilli dans son laboratoire où j'ai pu découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience scientifique et humaine très riche.

Une passion pour la recherche, de large compétences scientifiques, une grande patience et des conseils judicieux, telles sont les qualités que j'ai pu apprécier chez mon directeur de thèse, Mr. Boumerzoug Zakaria, durant ces cinq années.

Il m'est tout à fait agréable d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Noureddine Bouaouadja, Professeur à l'université de Sétif pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Mr. Djamel Bradai (Professeur à USTHB Alger), Mr. Mabrouk Bouabdallah (Professeur à ENP Alger), Mr. Kamel Loucif (Professeur à l'Université de Sétif) et Mr. Zein El-Abidin Kamel Heiba (Professeur à l'Université d'Ain Shams), qui ont bien voulu accepter de faire partie de ce jury et d'examiner mon travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Dr. B. Ghebouli et Dr. E. Ouakdi pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté durant la réalisation de ce travail.

Enfin, je n'oublierai de citer dans mes remerciements également, A. Roumili, H. Bekkar, L. Hannachi, M. Chagaar, C. Bousbaa, A. Derafa, T. Chihi, S. Boucetta, S. menaour et A. Mosbah.

Merci à tous.....

INTRODUCTION

Le choix de matériaux convenant à des conditions industrielles données, leur utilisation correcte, leur comportement et la mise au point de nouveaux modes d'emploi pour améliorer leur efficacité nécessite, entre autre, une connaissance approfondie de la théorie des transformations de phases et des propriétés qui en découlent.

La compréhension des divers aspects des transformations de phases devient nécessaire pour la maîtrise de la technologie des matériaux métalliques. Parmi les transformations de phases à l'état solide les plus intéressantes et qui ont longtemps attiré bon nombre de chercheurs c'est la précipitation discontinue des solutions solides sursaturées qui se produit lors des traitements de vieillissement ; il est par exemple ; encore impossible d'affirmer que tel mécanisme contrôle le processus de précipitation discontinue de tel alliage ; ou que telle réaction discontinue ou continue se produit dans tel alliage et pas dans un autre, car chaque matériau a ses spécificités.

La réaction de précipitation discontinue est un phénomène communément observé dans plus de 500 systèmes binaires et multi composants ; lors d'un vieillissement du matériau dans le domaine biphasé d'un diagramme d'équilibre.

En général, la réaction de précipitation discontinue correspond à une transformation à l'état solide avec augmentation du nombre de phases, la nouvelle phase naissant et se développant aux joints de grains de forte désorientation. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la germination et la croissance des lamelles de cette nouvelle phase. La caractéristique essentielle de ce type de précipitation est la discontinuité constatée dans la variation du paramètre de réseau. En effet, lors du vieillissement réalisé après homogénéisation et trempe, sa valeur passe directement de celle correspondant à la solution solide sursaturée, obtenue juste après trempe, à celle de la solution solide d'équilibre prévue par le diagramme d'équilibre et obtenue à la fin du processus de précipitation discontinue. Cela veut dire que les produits de la précipitation contenus dans la cellule ont déjà leur composition d'équilibre et hors de la cellule la solution solide sursaturée est intacte et conserve encore sa composition hors d'équilibre.

En général, la seconde phase d'équilibre qui a une structure et une composition bien déterminée, est un composé chimique ou intermétallique (cas de l'alliage Ni-In). Mais, dans certains systèmes, cette seconde phase précipitée est elle-même une solution solide. C'est le cas des alliages des systèmes Al-Zn et Pb-Sn, dans le diagramme d'équilibre desquels on n'observe aucune autre phase à part les deux solutions solides à base de zinc et d'étain.

Notre intérêt particulier dans ce travail porte sur l'évolution et la compréhension des différents phénomènes liés à la précipitation dans les alliages Al-30% mass. Zn, Ni-3% at. In et Pb-17.4% mass. Sn, par :

- La mise en évidence des types de mécanismes et de cinétique de précipitation discontinue appropriée à ces alliages.
- L'étude de l'influence de la température et de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation discontinue dans ces alliages.
- Le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques.

A cet égard différentes techniques d'analyses ont été utilisées notamment :

- La diffraction des rayons X
- La microscopie optique
- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)
- La dilatométrie
- La microdureté

En plus d'une introduction où on présente le travail et d'une conclusion où on résume l'essentiel des résultats obtenus, la thèse est organisée de la manière suivante.

- Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les processus de précipitation discontinue (transformations et classification des transformations de phases, différents types de précipitation discontinue et lois cinétiques de germination et de croissance) a été faite.
- Le second chapitre donne un aperçu sur la théorie de la cinétique de transformation de phases et les méthodes de calcul des paramètres cinétiques.
- Le troisième chapitre expose les résultats des travaux consacrés à la précipitation discontinue dans les systèmes d'alliages Al-Zn, Ni-In et Pb-Sn.

- Nous présentons dans le quatrième chapitre les différentes techniques expérimentales, les alliages utilisés, les traitements thermiques ou thermomécaniques appliqués, la préparation métallographique et les diverses techniques de caractérisation des échantillons.
- Enfin, le cinquième chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus avec leurs interprétations dans les alliages Al-30 % mass. Zn, Ni- 3 % at. In et Pb-17.4% mass. Sn.

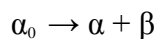
1. GENERALITES ET CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES TRANSFORMATIONS DE PHASES

1. 1. Introduction :

Les propriétés d'un matériau métallique, que ce soit un métal pur ou un alliage, dépendent dans une large mesure des transformations de tout ordre. Un certain nombre de transformations sans changement de phase sont de nature purement physique ; mais la plupart des transformations qui se produisent dans les matériaux métalliques s'accompagnent d'une modification de la nature et éventuellement des nombres de phases en présence.

Dans le cas de la précipitation, les espèces sont conservées et la germination résulte de fluctuations statiques autorisant l'apparition d'un germe critique de la nouvelle phase.

Dans la [figure 1. 1](#) qui représente une solution solide A-B, il en résulte qu'un alliage C à une température T_1 (point N) correspondre à un système monophasé (α_0) qui deviendrai hors d'équilibre après une trempe, mais un recuit du même alliage à une température T_2 (point M), doit le transformer en un système biphasé ($\alpha + \beta$). Ce processus qui correspond à une transformation à l'état solide avec augmentation du nombre des phases est habituellement désigné par le terme de précipitation et caractérisé par l'équation de réaction suivante :



Où α_0 : représente la solution solide sursaturée de concentration C.

α : représente la phase appauvrie qui à la même structure du réseau que la phase initiale

β : représente la phase précipitée qui peut être une phase intermétallique, comme dans le cas de la précipitation cellulaire de la solution solide Ni-In [[Chua 88](#)] et Cu-In [[Pred 75](#)], une solution solide avec une autre structure (cas du système Pb-Sn) [[Lu 68](#)], Al-Zn [[Mull 00](#)], une solution solide de même structure du réseau (système Au-Ni) [[Gust 76](#)] ou bien une phase liquide (cas du système Sb-Bi) [[Kuch 75](#)].

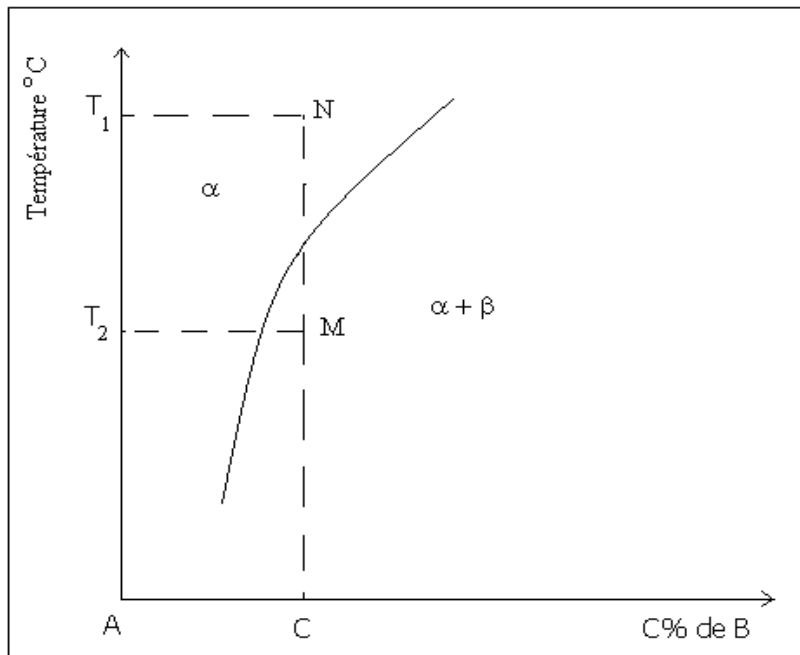


Figure 1. 1 : Courbe de solubilité d'un métal B dans un métal A.

1. 2. Transformations de phases :

Les transformations de phases sont des réactions qui s'accompagnent de modification dans la nature et du nombre de phases en présence dans la microstructure de l'alliage. Ces microstructures peuvent être plus ou moins bien contrôlées et ainsi, les propriétés extrinsèques des matériaux peuvent être ajustées aux besoins industriels.

Selon le second principe de la thermodynamique, pour qu'une transformation de phase puisse avoir lieu, une force motrice lui est nécessaire : celle-ci se traduit par l'abaissement de l'enthalpie libre du système lors du passage d'un état à un autre, réarrangement des atomes le constituant. Un état stable d'un système étant celui pour lequel l'enthalpie libre est minimale [Burk 68].

Les mécanismes de précipitation discontinue dépendent en particulier du degré de sursaturation de la solution solide. Il a été suggéré que la précipitation discontinue se produit lorsque la sursaturation est importante et sa cinétique est d'autant plus rapide que cette sursaturation est forte. Les places préférentielles d'apparition du précipité sont les imperfections tels que : dislocations, plans de glissement, joints de grains, etc....

En réalité, une ou plusieurs phases de transition métastables qui peuvent apparaître, sont difficiles à distinguer, par métallographie, de la phase stable ; aussi diverses complications peuvent apparaître, par exemple la germination et la croissance de la nouvelle phase [Gesl 51] et [Cord 63].

La formation directe de la phase d'équilibre à partir de la matrice instable est représentée sur la [Figure 1. 2](#).

- A (a) précipitation continue (non observable par microscopie optique à ce stade), les précipités plus localisés sur les plans de glissement et dans les joints de grains.
- A (b) la précipitation continue élargie, (croissance des particules et appauvrissement de la matrice) et survieillessement des précipités localisés, la précipitation sur les bandes de glissement n'apparaît pas, les précipités localisés peuvent être formés de structure de Widmanstätten
- A (c) la sphéroïdisation des précipités présents dans la matrice appauvrie et non recristallisée
- De B a) à B (c) et de C (a) à C (c), les précipités discontinues qui ont causé des déformations induisant la recristallisation qui est complète dans B (c) et C (c). dans B (b) et C (b) la précipitation continue est sous forme de structure de Widmanstätten ; cette dernière est consommée dans B (c), aucune précipitation continue n'est observable par microscopie optique de C (a) à C (c).
- B (d) et C (d) la sphéroïdisation des précipités est faite dans une matrice appauvrie et recristallisée.

1. 3. Classification des transformations de phases

Les paramètres essentiels permettant le classement des transformations de phase (changement de la microstructure) sont de nature « thermodynamique » ou « structurale ».

Les changements de phases peuvent être classés schématiquement comme l'indique sur la [Figure 1. 3](#). Cette distinction a été établie par certains auteurs, notamment [Chri 65] pour différencier les deux types de processus.

Si tout au cours d'une transformation à l'état solide, des processus continus mis en jeu concernant l'ensemble des atomes de la matrice, celle-ci est dite « homogène ». Par contre, une transformation « hétérogène » se produit par des processus discontinus et localisés tels qu'à chaque instant de la transformation un nombre limité d'atomes seulement par de l'arrangement de départ à l'arrangement produit.

De cette manière, la précipitation peut être distinguée des autres types de transformation de phase à l'état solide comme la transformation polymorphe, spinodale et ordre - désordre qui aboutit souvent à des caractéristiques microstructurales similaires à celles qui résultent de la précipitation.

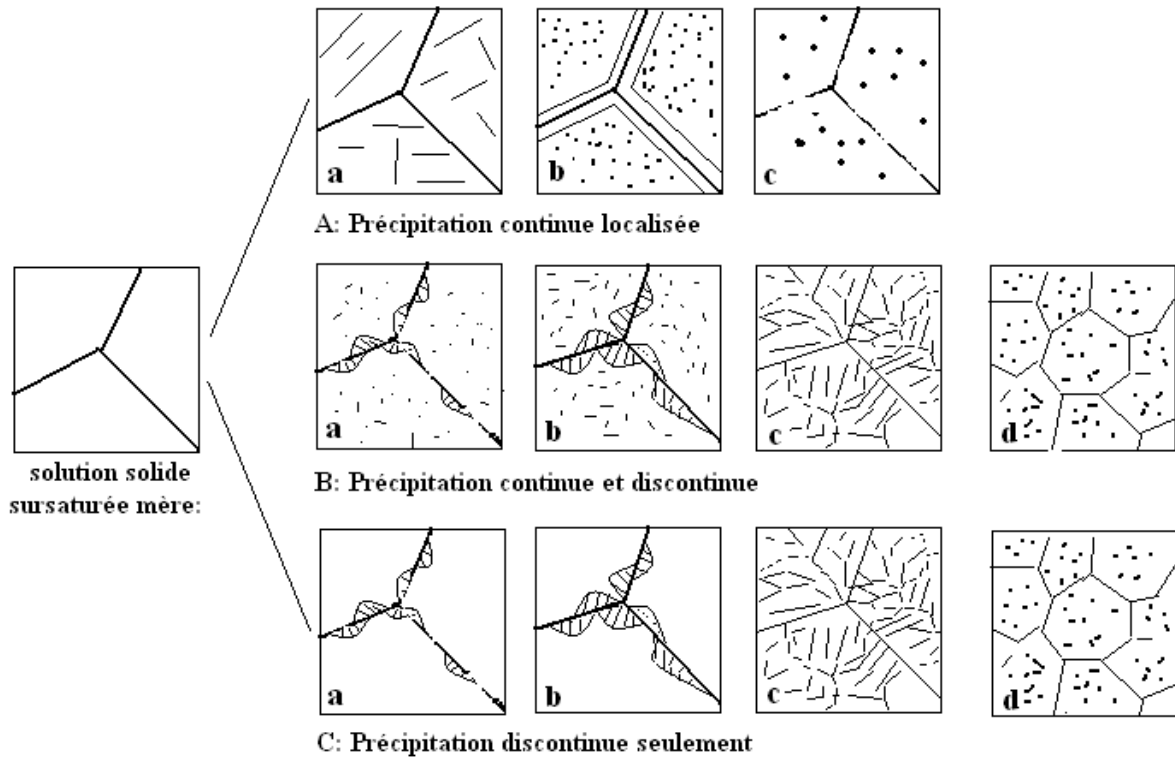


Figure 1. 2 : Représentation schématique de la plupart des microstructures et leurs caractéristiques, observées par microscopie optique durant les divers stades de précipitation à partir de la solution solide sursaturée [Gesl 51].

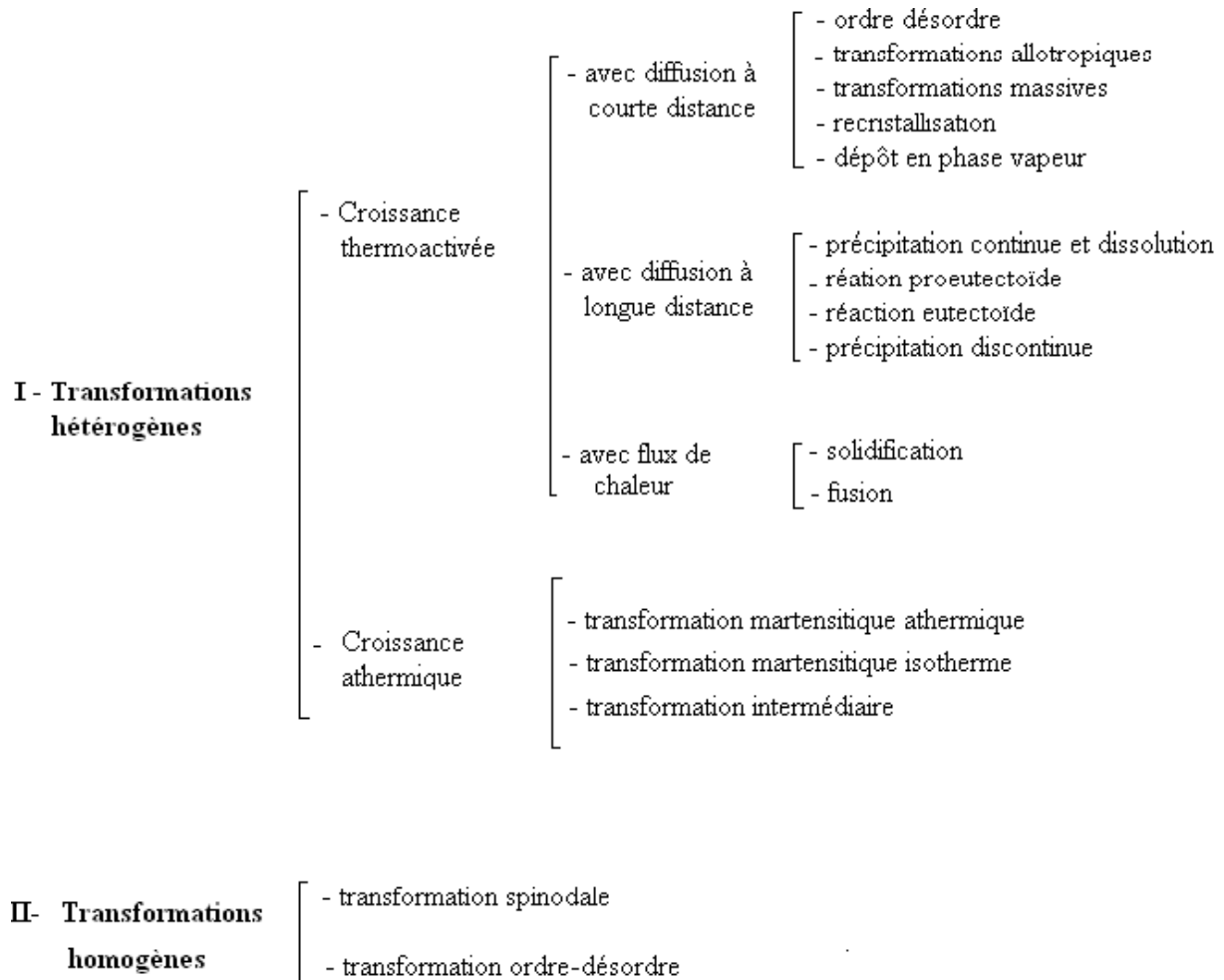


Figure 1. 3: Différents types de transformation de phase [Chri 65]

1. 4. Classification des réactions discontinues

D'après Thompson [Thom 71], ces réactions sont classées en trois types (Fig. 1. 4)

Type 1 : $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$

Ce type de réactions peut être décrit essentiellement comme une précipitation au joint de grains avec une migration concurrente du joint comme dans le système Mg-Al. Elle représente la réaction discontinue s'il n'y a pas de changement dans la structure cristallographique de α ; cette réaction différencie la réaction de précipitation discontinue de la réaction eutectoïde.

Type 2 : $\alpha' + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$

tel que γ est un précipité cohérent de la matrice qui se transforme en une lamelle plus grossière, comme dans le système Ni-Au.

Type 3 : $\alpha' + \gamma \rightarrow \alpha + \delta$

tel que γ est une phase cohérente et métastable qui se transforme en une phase thermodynamiquement plus stable [Will 81].

Finalement, la réaction de type 1 peut être augmentée, par l'énergie de contrainte de la matrice, pendant que les types 2 et 3 sont plus susceptibles d'être perturbées par une haute densité de dislocations de la matrice, due à la germination hétérogène de la phase plus stable sur les dislocations.

On note aussi que toutes ces réactions discontinues sont contrôlées par la diffusion à l'interface.

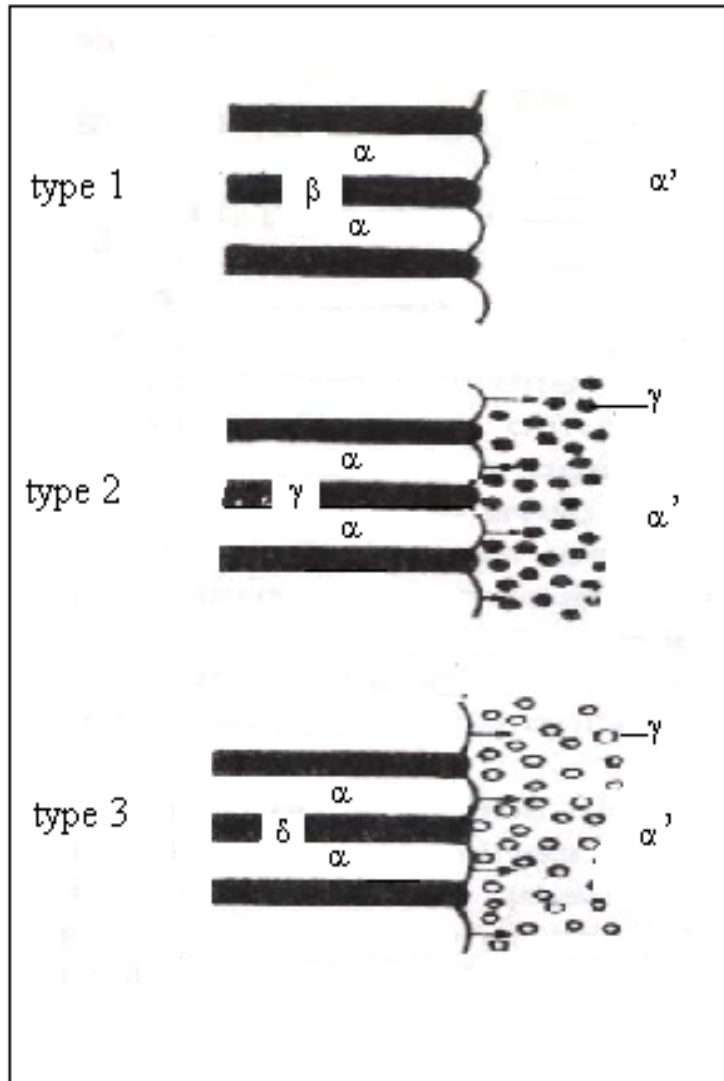
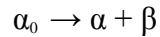


Figure 1. 4 : différents types de réactions discontinues.

1. 5. Précipitation discontinue :

La précipitation discontinue présente une réaction à l'état solide dans laquelle une solution solide sursaturée α_0 est remplacée par une structure cellulaire biphasée $\alpha + \beta$ derrière la région de migration de front de réaction. Cette réaction débute préférentiellement dans les joints de grains à grand angle [Sahe 95] et [Hama 98] et on peut l'exprimer par la réaction suivante :



tel que α : représente la solution solide monophasée et appauvrie par rapport à α_0
 β : représente le précipité

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

- un traitement d'homogénéisation qui permet de dissoudre les précipités présents et d'arriver à un système monophasé homogène.
- une trempe rapide pour obtenir une seule phase hors d'équilibre dite solution solide sursaturée
- un traitement de vieillissement à une température choisie dans le domaine biphasé, ce qui provoque l'apparition d'une ou de plusieurs phases.

Du point de vue scientifique et commercial, cette réaction a été considérée d'un grand intérêt pour une longue durée ; cet intérêt ne concerne pas seulement le mécanisme de la réaction lui-même, mais aussi les changements énormes des propriétés des matériaux qu'il cause.

1. 6. Les deux types de précipitation discontinue :

Dans ses travaux, [Gust 80] propose deux modèles de précipitation :

1. 6. 1. Précipitation interfaciale :

Dans ce type de réaction interfaciale les produits de la précipitation présentent une structure cellulaire contenant des lamelles alternées (Fig. 1. 5a, b), derrière un front de réaction qui est identique à un joint de grains incohérent, la précipitation est dite interfaciale ; dans ce cas le transport de la matière est assuré par la diffusion interfaciale le long du front de réaction qui est un joint de grains de forte désorientation [Fatm 96] et [Boum 98].

Dans la précipitation discontinue, la distance interlamellaire l prend les valeurs de 0.5 nm et dans les cas particuliers 1nm (Fig. 1. 5a), Cette figure indique une particularité de

la précipitation discontinue où la matrice (α) vidée de la cellule de précipitation a la même orientation que le grain 1 et la désorientation de la matrice dans le grain 2 est la particularité essentielle de la précipitation discontinue [Wurs 77] et [Port 74].

1. 6. 2. Précipitation sur les dislocations :

Les dislocations jouent un rôle dans les processus de germination et de croissance des précipités, car elle forme des régions préférentielles pour la précipitation ; dans ce type de réaction, la précipitation se fait à l'intérieur des grains avec une structure cristallographique bien déterminée (Fig. 1. 6a). Ce type diffère du type interfaciale par :

2. l'orientation de la matrice appauvrie qui est la même que celle de la solution solide sursaturée.
3. les particules précipitées ne sont pas lamellaires mais de petites plaquettes de structure cristallographique bien déterminée.
4. la diffusion en volume de l'élément de soluté.

La précipitation sur les dislocations se produit dans les systèmes où le volume spécifique de la matrice initiale et celui du produit de la réaction sont très différents. Il est supposé que dans le processus de développement de la particule β , les dislocations produites agissent comme de nouveaux sites de germination. Dans les conditions isothermes, la vitesse de migration de joint de grains est constante. Finalement dans plusieurs solutions solides, les deux types peuvent être observées simultanément, comme dans les systèmes d'alliages Al-Ag et Cu-Sn (Fig. 1. 6b) [Hama 98].

Les dislocations introduites au cours d'une déformation plastique peuvent conduire à une précipitation abondante et très fine, favorable à l'amélioration de la résistance mécanique [Will 76].

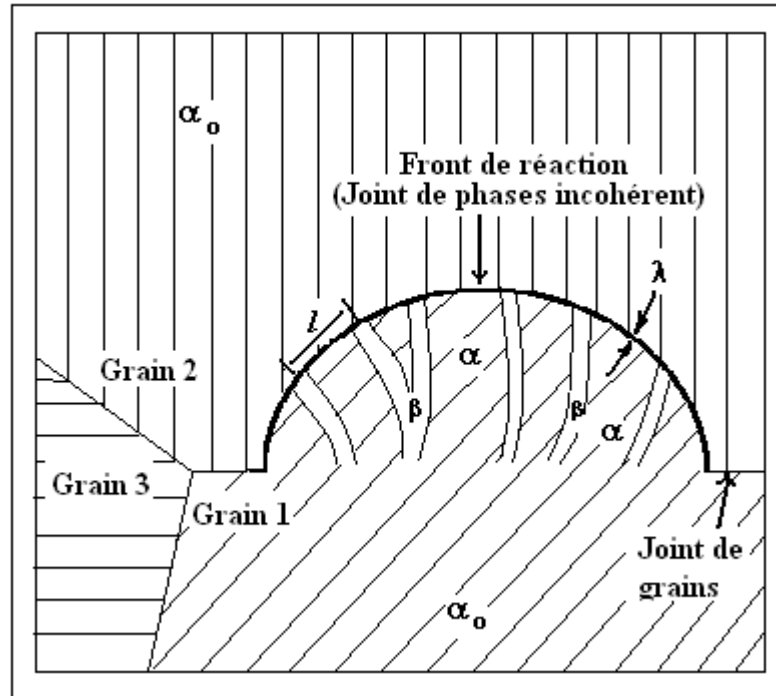


Figure 1. 5a : Présentation schématique de la précipitation discontinue [Gust 80].

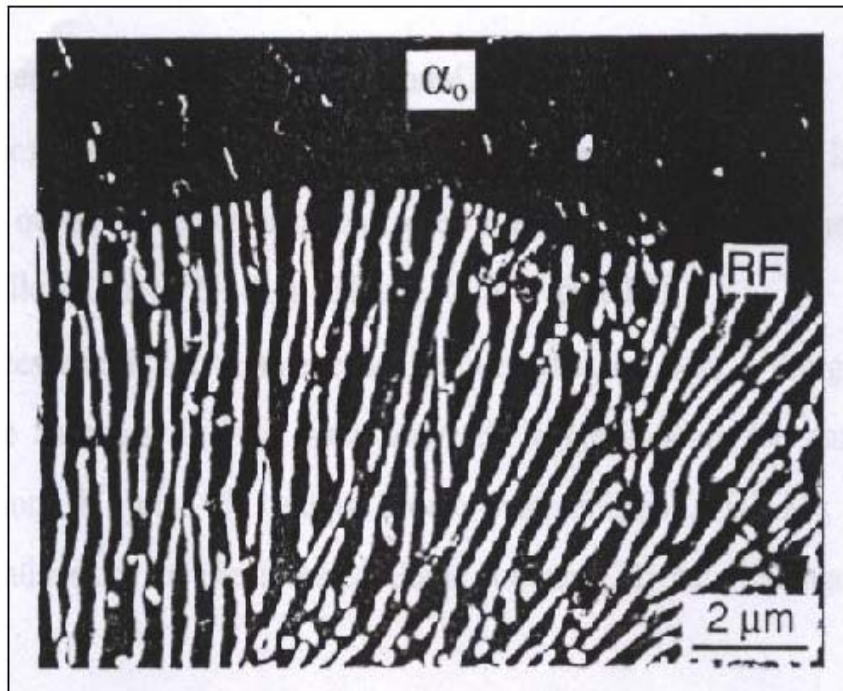


Figure 1. 5b : Structure lamellaire des cellules de précipitation discontinue de l'alliage Mg-10 % mass. Al, vieilli 40 mn à 227°C (SEM) [Brad 03].

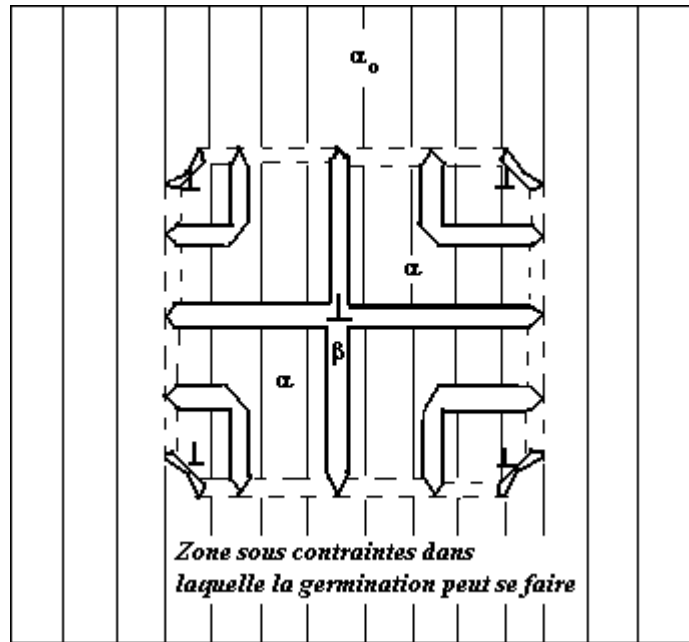


Figure 1. 6a : Représentation schématique du type de réaction sur les dislocations [Gust 80].

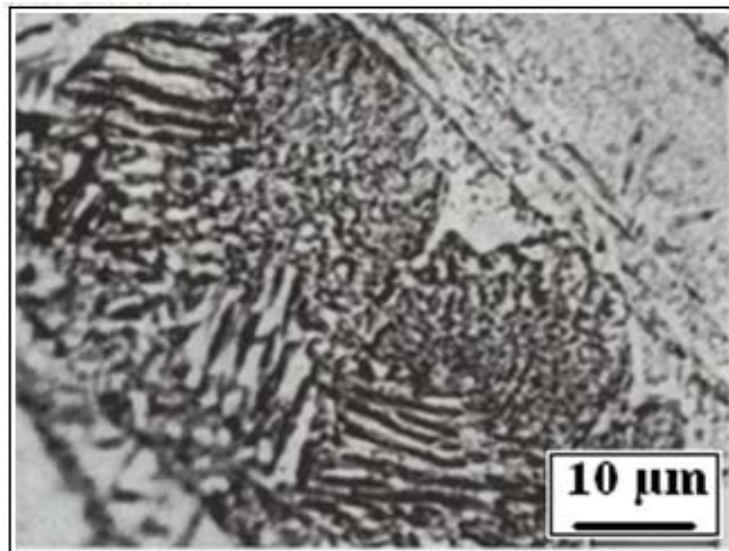


Figure 1. 6b : Structure lamellaire des cellules de précipitation discontinue sur les dislocations de l'alliage Cu-13% mass. Sn, déformé 15 % et vieilli 980h à 280°C [Hama 98].

On peut classer l'influence réciproque de la précipitation et les dislocations sur le comportement macroscopique du matériau en deux catégories :

1.6.2.1. Les effets directs :

Comme nous l'avons vu ci-dessus pour les joints de grains, les dislocations sont des sites de germination hétérogène privilégiés : un germe qui se forme sur une dislocation peut libérer une partie de l'énergie élastique associée au champ de déformation de cette dislocation. De plus, la diffusion des solutés étant beaucoup plus rapide le long des dislocations que dans le cristal massif (en raison du volume libre existant au cœur de la dislocation), les précipités ayant germé sur celles-ci ont un taux de croissance supérieur à celui des précipités homogènes. Ces deux effets combinés résultent en une précipitation plus précoce et d'une plus grande taille.

La structure atomique locale étant perturbée dans le cœur de la dislocation, la précipitation sur les dislocations peut être d'une nature différente de la précipitation dans le volume. En général, la précipitation sur les dislocations prend une forme plus stable (par exemple germination d'une phase stable par opposition à une phase métastable dans le cristal massif).

1.6.2.2. Les effets indirects :

Les dislocations ont également de nombreux effets indirects sur les propriétés globales du matériau.

Ce sont des puits de lacunes : que ce soit lors de la déformation elle-même ou bien lors d'une maturation à basse température, les lacunes en sursaturation s'annihilent sur les dislocations. Ceci peut avoir un effet sur le comportement du matériau lors de revenus ultérieurs en raison du rôle important joué par les lacunes dans la précipitation des phases intermédiaires du type zone GP (Guinier-Preston) [[Desc 97a](#)] et [[Desc 99](#)].

Ce sont des puits de solutés ; d'une part il peut exister une forte interaction élastique entre les atomes de soluté et les dislocations qui provoquent un flux de diffusion vers la dislocation... ; d'autre part ce premier effet est accentué par la plus grande stabilité des

précipités sur les dislocations. Ce flux de soluté diminue la proportion des solutés qui sont aptes à précipiter en volume.

Suivant l'étape du revenu à laquelle est effectuée la déformation, les dislocations introduites peuvent être réparties soit de manière homogène, soit très localisées en bandes de glissement. Dans le premier cas, la présence de ces dislocations pourra avoir pour effet, par exemple, de promouvoir une précipitation dans des régions qui sinon en seraient dépourvues, comme les zones dénudées en précipités, et leur présence est bénéfique. Dans le deuxième cas, l'hétérogénéité de la répartition des dislocations peut se traduire par une hétérogénéité de la précipitation.

Enfin, il est bien connu que la présence de dislocations augmente la limite d'élasticité du matériau. Cependant, la façon dont les contributions des dislocations et des précipités s'additionnent n'est pas toujours bien comprise. Le cas où les dislocations ont été introduites après la précipitation est discuté dans le chapitre sur l'influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques. Mais la situation où la précipitation a eu lieu sur une structure écrouie est plus complexe : en effet, les dislocations sont alors abondamment décorées par des précipités, et leur rôle durcissant dans cette configuration n'est alors pas connu du tout [Desc 97b] et [Desc 98]

1.7. Germination et croissance

1. 7. 1. Germination :

Le début de la précipitation cellulaire est encore imparfaitement compris, car le mouvement du joint de grains est en relation étroite avec la naissance des premiers germes des précipités sur le joint même.

La germination semble se faire au hasard et être due aux fluctuations naturelles de concentration de la phase mère [Chau 78]. La germination s'opère de préférence sur l'hétérogénéité de la phase mère qui abaisse l'enthalpie libre de formation du germe en réduisant soit l'énergie superficielle, soit l'énergie de déformation, soit les deux [Gust 80]. Ces imperfections peuvent être des joints de grains, l'enthalpie libre de formation prend la forme suivante :

$$\Delta G_i = \Delta G_m (2 - 3 \cos\theta + \cos 3\theta)$$

tel que ΔG_m : l'enthalpie libre de la matrice

θ : l'angle de mouillage (Fig. 1. 7a)

La force motrice réside dans la différence d'enthalpie libre de part et d'autre part du front de transformation [Gust 80], entre le mélange transformé et la phase sursaturée, on observe une variation importante de la concentration du soluté dans le joint, résultant de la diffusion plus facile de soluté dans la zone frontière.

En 1963, [Chal 63] montre que la probabilité pour qu'un assemblage d'atomes atteigne une certaine taille dépend presque entièrement du nombre d'atomes et très peu de la forme de l'amas. Nous pouvons donc considérer qu'un amas non sphérique constitue un germe dans le joint de grains s'il crée une certaine courbure. Si cet embryon correspondant au rayon critique, la partie courbe de sa surface aurait autant de chance de grossir que de diminuer.

1.7.1.1. Germination homogène

La germination homogène apparaît au hasard dans le réseau homogène et exempt de défauts structuraux. Sous l'action de l'agitation thermique, on suppose que des réarrangements atomiques à courte distance peuvent avoir lieu, conduisant à de petites fluctuations de composition de courte durée. Certaines régions où les fluctuations de composition sont proches de celles de la phase stable thermodynamiquement, peuvent devenir des sources potentielles de la transformation. En effet, ces petits domaines « embryon » peuvent évoluer et devenir des germes stables de la nouvelle phase.

1.7.1.2. Energie libre de formation d'un germe

Le rôle important joué par l'énergie d'interface lors de la formation de nouvelles phases n'est pas pris en compte dans les diagrammes d'équilibre. Il peut néanmoins être traité dans le cadre de la thermodynamique (apparition d'une force « résistante »). Nous donnons ici quelques relations qui seront utiles en particulier dans les cas suivants :

- transformations avec germination et croissance :
- stabilité de la morphologie et de la taille des phases (effet de pointe).

On considère une phase β sous la forme d'une sphère de rayon r , dans une matrice infinie d'une autre phase α . On note γ l'énergie, supposée isotrope, de l'interface α/β . L'excès d'enthalpie libre lié à cette interface est donné par la relation de Gibbs-Thomson :

$$\Delta G = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma}{r}$$

où V_m est le volume molaire de la phase β

L'enthalpie libre de formation d'un germe de rayon r est la somme du terme de volume (proportionnel à ΔG_v relié au diagramme d'équilibre, éventuellement diminué d'un terme d'interaction élastique ΔG_s lié au changement de forme imposé par la transformation de phase) et du terme de surface lié à l'énergie d'interface γ . On aboutit à la formule suivante :

$$\Delta G = \gamma \cdot 4\pi r^2 - (\Delta G_v - \Delta G_s) \frac{4}{3} \pi r^3$$

Le germe est stable lorsque $\frac{\partial G}{\partial r} = 0$, ce qui donne un rayon critique

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_v - \Delta G_s}$$

et une enthalpie libre critique

$$\Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v - \Delta G_s)^2}$$

La variation d'énergie libre de formation d'un germe est donc fonction de sa taille r (Fig 1. 7b). Notons par ailleurs que le terme d'énergie libre de contrainte d'accommodation abaisse la force motrice effective de la transformation de $(\Delta G_v - \Delta G_s)$ qui s'annule à une température T_e' inférieure à T_e (température d'équilibre). Par exemple, dans le cas de la germination homogène à partir d'une phase pure liquide le terme ΔG_s est nul. Pour que la germination ait lieu, la force motrice doit vaincre l'accroissement d'énergie due à la formation des interfaces.

Les énergies d'interface entre solide et liquide valent typiquement 1 à 2 J/m² et les énergies d'interface solide-solide entre 10 et 500 mJ/m² pour les alliages légers (aluminium et magnésium) et certains superalliages à base de nickel.

1.7.2. Germination hétérogène

L'intérêt de la germination hétérogène est que l'on supprime un défaut en créant le germe, diminuant d'autant la création nette d'énergie d'interface et donc le volume du germe critique. Plus l'énergie du défaut est importante (joint de grains de forte désorientation, interfaces incohérentes entre deux phases déjà existantes, surfaces libres...), plus la germination est favorisée au voisinage de ce défaut. En pratique, presque toutes les transformations de phase se font avec germination hétérogène.

De ce fait, l'expression de la variation d'énergie libre associée à la formation d'un germe de volume V s'écrit :

$$\Delta G^{hét} = V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d$$

1.7.2.1. Germination sur un joint de grains

Si on note θ l'angle de mouillage de la particule sur le joint de grains, et r son rayon de courbure (en supposant une géométrie de double calotte sphérique), si $\gamma_{\alpha\alpha}$ est l'énergie du joint et $\gamma_{\alpha\beta}$ celle de l'interface entre les deux phases α et β , alors l'enthalpie libre de création du germe en germination hétérogène se déduit de celle obtenue en germination homogène par les relations suivantes (Figure 1. 7b) :

$$r_c = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_v}$$

et

$$\Delta G^{hét} = \Delta G^{hom} \cdot S(\theta)$$

et en volume de germe critique :

$$V_c^{hét} = V_c^{hom} \cdot S(\theta)$$

où

$$\theta = \arccos\left[\frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}}\right] \text{ et } S(\theta) = \frac{1}{2}(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)$$

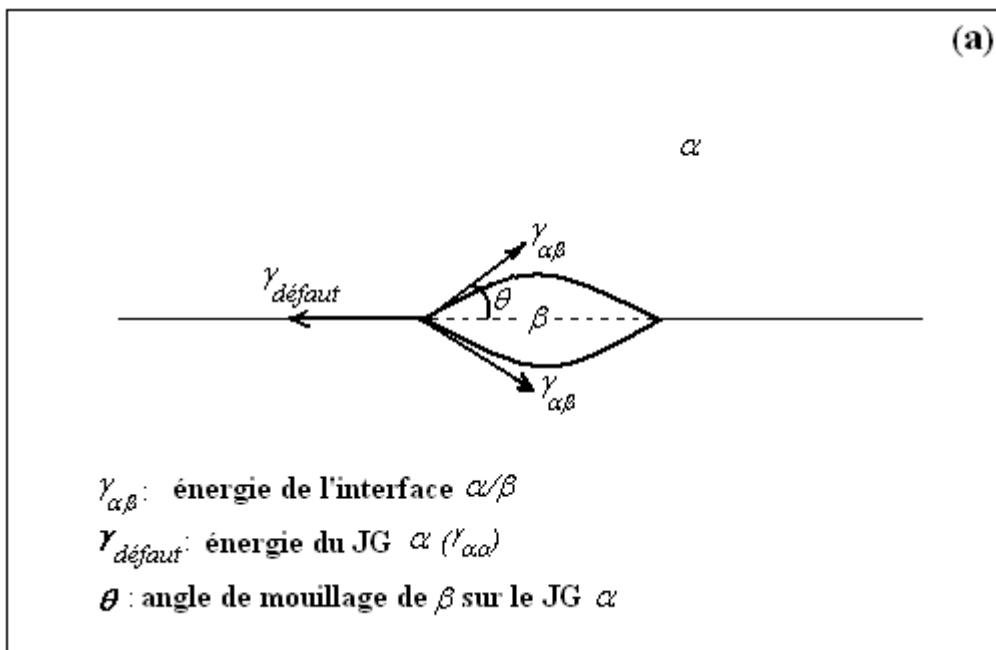
La fonction $S(\theta)$ prend toujours des valeurs inférieures à 1/2, ce qui fait que la taille de germe critique en germination hétérogène est toujours inférieure à la taille de germe critique en germination homogène, même si le rayon de courbure critique du germe est le même dans les deux cas.

On peut classer les hétérogénéités par ordre d'énergie de défaut croissante :

lacunes < dislocations < défauts d'empilement < joints (grains, phases) < surfaces libres.

Dans le cas d'une germination hétérogène les forces retardatrices (énergie empêchant la formation de germes stables) peuvent être réduites lorsque le germe présente une ou plusieurs interfaces cohérentes avec la matrice (Fig. 1. 8). En effet, l'énergie d'une interface cohérente étant nettement inférieure à celle d'une interface incohérente, l'énergie interfaciale totale (principale force retardatrice) s'en trouve diminuée ; la germination est alors accrue dans de tels sites. Toutefois, contrairement à ce qui est observé dans le cas d'une interface incohérente, l'énergie de contrainte d'accommodation est généralement non négligeable dans le cas d'une interface cohérente.

Cette dernière énergie constitue aussi une force retardatrice de la germination, mais elle agit essentiellement sur le degré de surfusion



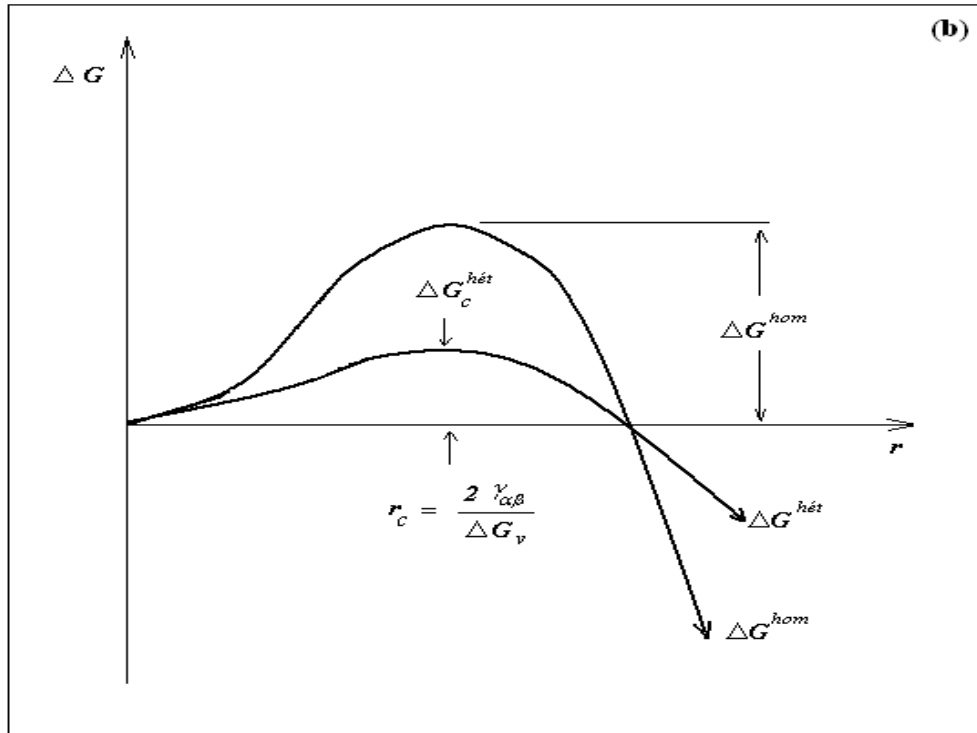


Figure 1. 7 : Germination hétérogène (a) schéma et (b) évolution de l'énergie libre d'un germe sphérique en fonction de son rayon r [Port 92].

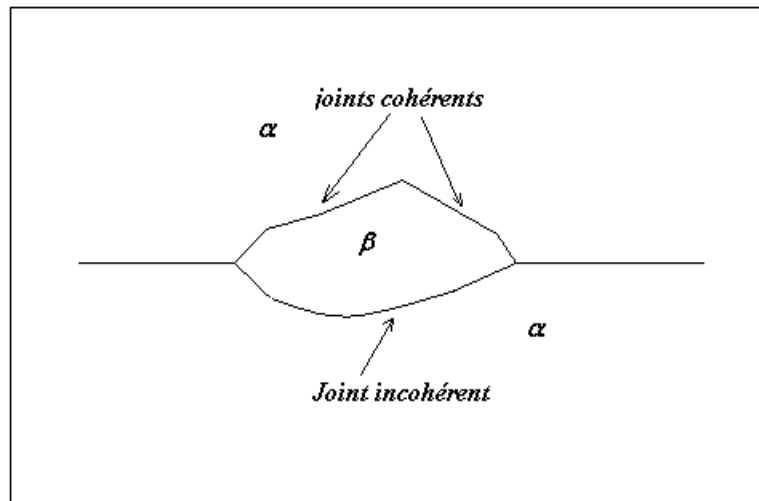


Figure 1. 8 : Germe de phase β présentant des interfaces cohérentes et des interfaces incohérentes [Boua 00]

1.7.2.2. Germination sur les dislocations

La germination sur les dislocations peut se justifier pour plusieurs raisons :

- La distorsion du réseau au voisinage immédiat de la dislocation réduit l'énergie libre d'accommodation ΔG_s , augmentant ainsi la force motrice de germination ΔG_v . En conséquence, le travail de formation d'un germe de taille critique ΔG_c diminue.
- La ségrégation des atomes du soluté au voisinage d'une dislocation permet plus facilement d'accroître la teneur de l'embryon qui devient proche de celle du précipité après transformation.
- D'autre part, la ligne de dislocation constitue un canal de diffusion des atomes du soluté pour contribuer à l'accroissement du volume de l'embryon.

En l'absence de l'effet de l'énergie des contraintes, la forme d'équilibre de l'embryon conduisant à une minimisation du travail de formation est souvent une aiguille (cylindre de rayon r). Dans ce cas, la variation d'énergie libre associée à la formation d'un embryon de rayon r et de longueur unité est :

$$\Delta G = \pi r^2 \Delta G_v - C \ln r + 2\pi r \gamma$$

La constante C est donnée par la théorie des dislocations en fonction des constantes élastiques, et $C \ln r$ est une énergie due à la relaxation de la déformation de la dislocation.

On peut montrer que lorsque $|2C\Delta G_v| \geq \pi\gamma^2$ il n'y a pas de barrière à la germination.

1.7.3. Croissance

Des questions importantes concernant les mécanismes de germination et de croissance des cellules précipitant aux joints des grains, ainsi que le développement des lamelles pour former la structure lamellaire, restent encore sans réponses convaincantes. Les questions essentielles qui restent encore posées sont :

5. Comment un joint stationnaire atteint sa vitesse initiale de migration ?
6. Quelle est l'interaction réciproque entre la migration du joint de grains où la précipitation commence et la croissance des lamelles dans la cellule ?

Pour essayer de répondre à ces questions, [Hill 69] propose un modèle avec deux possibilités de croissance (Fig. 1. 9) :

1. Le joint rattaché aux extrémités du précipité est entraîné quand la particule croît (Fig. 1. 9b).
2. Le joint qui migre semble entraîner la particule (Fig. 1. 9a).

Une étude de [Boua 00], montre que la forme de précipité dépend à la fois de la forme du germe qui lui a donné naissance et du type d'interface existant entre le précipité et la phase mère ; la croissance est plus rapide dans le cas d'une interface cohérente (Fig. 1. 10).

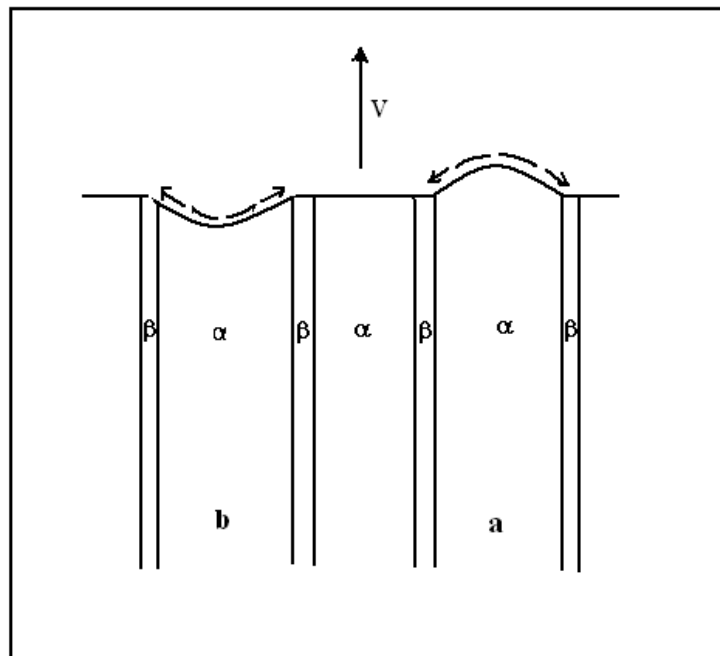


Figure 1. 9 : La morphologie de croissance des précipités [Hill 69]

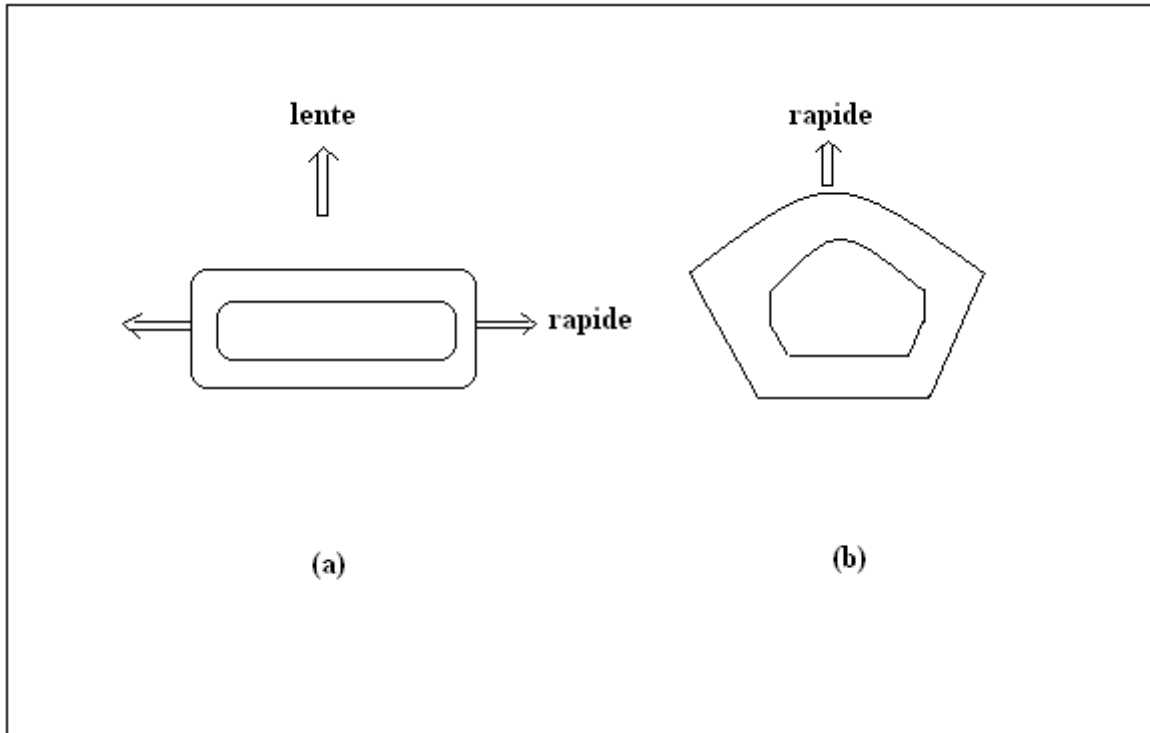


Figure 1. 10 : Croissance d'un précipité sous forme d'une plaquette (a) et sous forme d'une aiguille (b) [Boua 00].

1.7.4. Lois cinétiques de germination et de croissance

1.7.4.1. Germination

La cinétique de germination est contrôlée par la formule :

$$\Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v - \Delta G_s)^2}$$

ainsi que par la probabilité qu'un site voisin de l'embryon (de taille juste inférieure à r_c) soit occupé par un atome pouvant contribuer à la constitution de la seconde phase [Ashb 91a].

Cette probabilité est contrôlée par la diffusion des espèces de soluté (énergie d'activation Q_D).

Si on note N_c le nombre de germes de taille au moins égale à la taille critique on obtient :

$$\dot{N}_c = B \exp\left\{-\frac{A}{kT(T_s - T)^2}\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{Q_D}{kT}\right\}$$

qui est très dépendant de la surfusion ($T_s - T$). On constate l'existence d'une période d'incubation avant l'apparition des premiers germes stables.

* Pour les faibles surfusions (hautes températures), la diffusion est rapide mais la force motrice est faible ; les germes sont peu nombreux et le terme en Q_D domine ; la structure est grossière.

* Pour les fortes surfusions (basses températures), la force motrice thermodynamique est très importante, le rayon critique est petit mais la diffusion est restreinte ; la germination est abondante mais lente, la structure est fine mais longue à obtenir [Ashb 91b].

1.7.4.2. Croissance

Lorsque le germe a dépassé sa taille critique, il devient stable et continue à grossir. On parle alors de croissance. Celle-ci est liée à deux phénomènes : la diffusion des espèces chimiques vers (ou à partir de) la seconde phase et la traversée de l'interface par les atomes. La cinétique globale de la croissance est gouvernée par le plus lent de ces deux phénomènes.

1.7.4.2.1. Contrôle par la réaction d'interface (petits précipités)

La traversée de l'interface par les atomes nécessite le franchissement par les atomes d'une barrière énergétique, liée par exemple au changement de réseau cristallin ou à une mise en ordre [Phil 98]. On constate que la cinétique de croissance d'une particule est bien décrite par une loi de la forme :

$$r_\delta = M' \Omega t$$

où t est le temps écoulé, M' est la mobilité de l'interface et Ω est le paramètre de sursaturation défini par la relation suivante :

$$\Omega = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}$$

avec C_0 la concentration moyenne, C_α la concentration dans la phase mère α et C_β la concentration dans la nouvelle phase β , pour l'élément considéré.

La cinétique de croissance lors du contrôle par la réaction d'interface est donc linéaire.

1.7.4.2.2. Contrôle par la diffusion (gros précipités, diffusion lente dans la phase mère)

Dans le régime de croissance contrôlée par la diffusion, on considère que la concentration à l'interface précipité-matrice est égale à la concentration à l'équilibre avec le précipité de rayon R (Correction faite de l'effet Gibbs-Thomson) :

$$C_{eq}(R) = c_{eq} \exp\left(\frac{2\gamma v \beta}{kT} \cdot \frac{1}{R}\right)$$

Le calcul de l'évolution du rayon moyen des précipités repose sur la détermination du gradient de concentration à l'interface précipité matrice, sachant que la concentration loin du précipité est égale à la concentration moyenne de la matrice (Fig. 1. 11). On obtient alors [Zene 49] et [Aaro 70]:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \cdot \frac{c - c_{eq}(R)}{c_{\beta} - c_{eq}(R)}$$

Le nombre de précipités restant constant. Notons que cette relation n'est valable que dans le cadre de nombreuses approximations (état stationnaire, morphologie des précipités, mode de croissance, ...)

On se place ici dans le cas du contrôle par la diffusion du soluté, dans la matrice, vers la nouvelle phase. C'est le cas de nombreuses réactions de précipitation dans les alliages métalliques. On montre la relation suivante :

$$r_D = \sqrt{2D\Omega t}$$

où D est le coefficient de diffusion du soluté (dans le réseau ou le long de défauts). La cinétique de croissance lors du contrôle par la diffusion est donc parabolique. Cette loi s'applique par exemple lors de la croissance d'une couche d'oxyde adhérente [Phil 98].

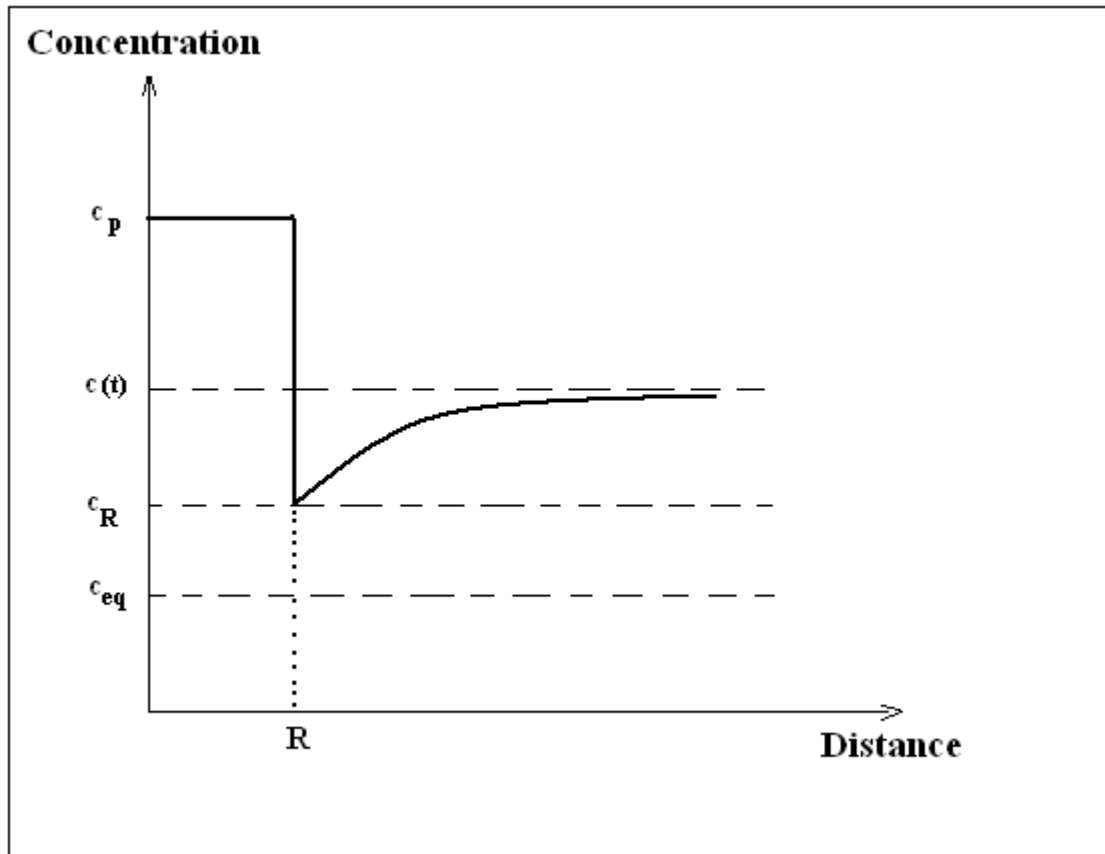


Figure 1.11 : Profil de concentration autour d'un précipité pendant le régime de croissance [Desc 97b]

1.7.5. La force motrice d'un précipité

Du point de vue de la modélisation, on distingue en général dans le processus de précipitation trois étapes successives :

1. Lors de la première étape (la germination), la sursaturation et donc la force motrice sont élevées. La précipitation est suivie à travers deux paramètres, le taux de germination et le rayon de germination ;
2. Lorsque la sursaturation diminue, il n'y a plus de nouveaux germes créés. On entre dans le régime de croissance, où le rayon des précipités existant augmente, leur nombre restant constant ;
3. Enfin, lorsque la sursaturation est proche de zéro, la force motrice de l'évolution de la microstructure est la diminution de la surface totale des précipités : les plus gros

précipités croissent au dépend des plus petits. C'est le régime de coalescence [Fore 78].

Enfin, un des paramètres clefs de la description de la précipitation est la force motrice chimique (Fig. 1. 12). Dans le cas binaire de la précipitation d'une phase β dans une solution solide α , la force motrice s'exprime par :

$$\Delta G_{chimique} = \frac{-kT}{v_{\beta}} \left[c_{\beta} \ln \frac{c_0}{c_{\alpha}} + (1 - c_{\beta}) \ln \left(\frac{1 - c_0}{1 - c_{\alpha}} \right) \right]$$

(v_{β} : volume atomique de la phase β)

En approximant l'activité chimique par la concentration des espèces (solution idéale). Dans le cas où la concentration en soluté de β est proche de 1, la force motrice s'exprime plus simplement par :

$$\Delta G_{chimique} = -\frac{kT}{v_{\beta}} \ln \frac{c_0}{c_{\alpha}}$$

Bien sûr, cette force motrice est diminuée dans le cas où la formation du précipité entraîne une déformation élastique [Chri 65] et [Haas 78a-b].

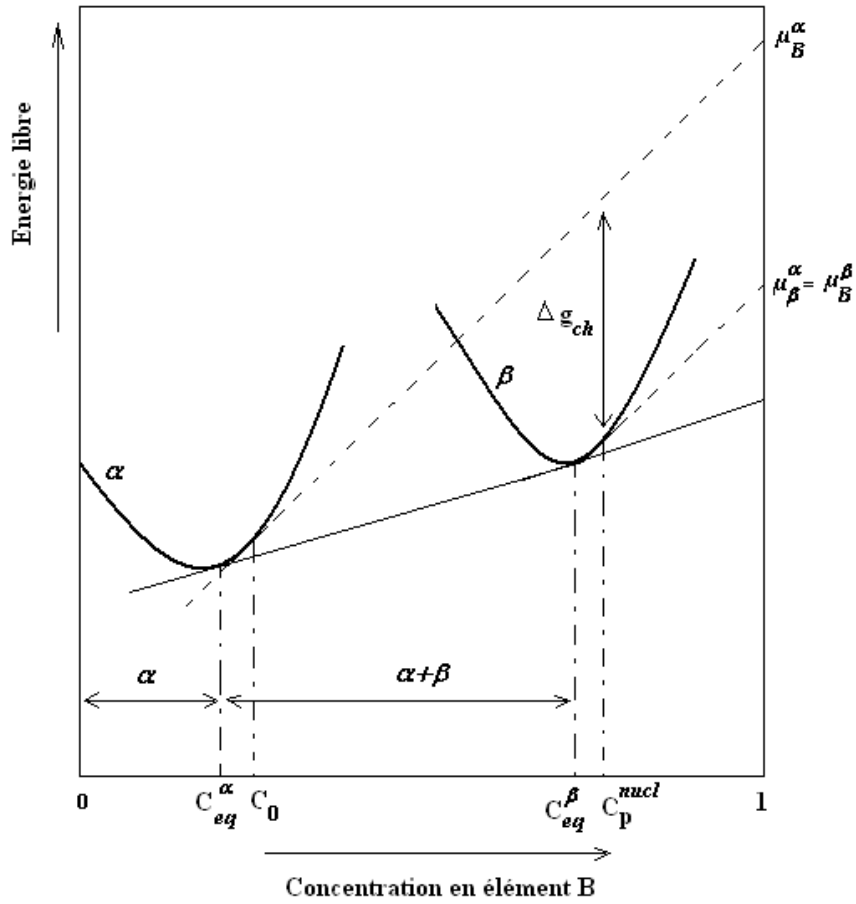


Figure 1. 12: Variation d'énergie libre de la matrice et du précipité en fonction de la concentration dans un alliage présente une lacune de miscibilité [Desc 03].

2. LA THEORIE DE LA CINETIQUE DE TRANSFORMATIONS DE PHASES

2. 1- Introduction

L'étude théorique des transformations de phases permet de prévoir les vitesses de transformation à une température fixée ; inversement, la détermination expérimentale de la vitesse à laquelle s'effectue une transformation constitue l'un des moyens d'en atteindre les mécanismes [Adda 90].

Ceci nous permettra de nombreuses possibilités de comparaison entre la théorie et les résultats d'expérience à caractère macroscopique donnant un résultat intégral comme la résistivité, la calorimétrie, les essais mécaniques et micromécaniques. On note aussi qu'il existe plusieurs théories qui ont été utilisées pour confirmer l'étude de la cinétique de transformation de phase.

2. 2- Cinétique de croissance contrôlée par la réaction à l'interface

Dans le cas où la diffusion est relativement rapide, le nombre d'atomes qui arrivent à l'interface entre le précipité et la phase mère est plus important que le nombre d'atomes captés par le précipité. Alors, la concentration C_r des atomes B à l'interface est supérieure à celle de l'équilibre ($C_r > C_e$). On peut imaginer aussi que la diffusion est tellement rapide que la concentration des atomes B dans la matrice non transformée est uniforme à chaque instant (Fig.2. 1) [Boua 00].

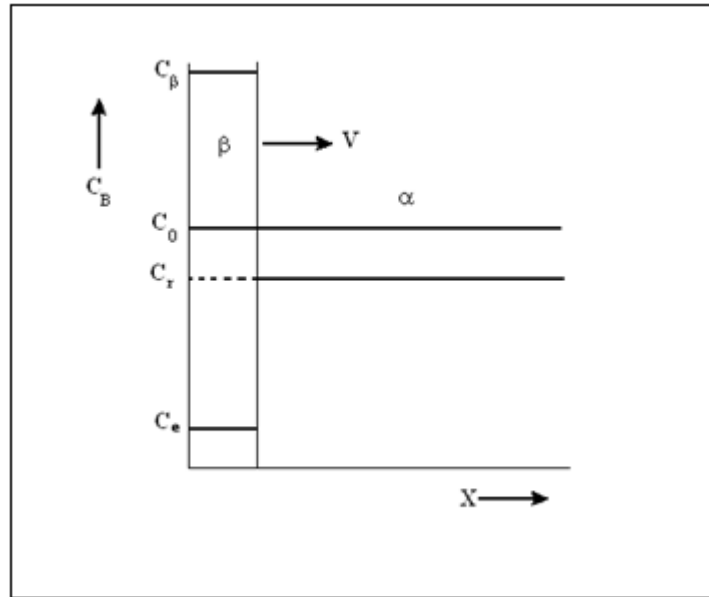


Figure 2.1 : Croissance contrôlée par la capture à l'interface. La concentration des atomes B dans la matrice non transformée est uniforme.

Pour résoudre ce problème essentiellement géométrique ; Johnson Mehl et Avrami ont introduit la notion de « volume transformé fictif » défini comme étant le volume transformé si tous les germes continuaient à naître dans tout le volume (y compris dans les parties déjà transformées et s'étaient développés sans se rencontrer).

Ce volume « fictif » s'écarte donc du volume réel transformé de deux façons :

- 1°) On a traité des germes fantômes
- 2°) On a supposé que tous les germes grossissaient sans tenir compte de leur voisin [Fant 80].

Dans ces conditions le volume « fictif » transformé est donné par une expression du type :

$$V_f = \frac{4\pi V v^3}{3} \int_{\tau=0}^{\tau=t} I_v(\tau)(t-\tau)^3 d\tau \quad (2.1)$$

Où \$V\$: est le volume de la phase mère.
 \$v\$: est la vitesse de déplacement de l'interface (l'interface entre le précipité et la phase mère).

\$I_v(\tau)\$: est le taux ou la vitesse de germination au temps \$\tau\$.

2.2. 1- Equation de Johnson-Mehl-Avrami

Les premiers calculs de la cinétique de transformation de phase effectués notamment sur la précipitation discontinue sont faits par [Turn 58]. Pour cette étude, ils ont utilisé l'équation de Johnson Mehl Avrami (JMA).

Bien que les processus mis en jeu durant les transformations de phase soient généralement complexes ; l'équation de Johnson Mehl Avrami est vérifiée expérimentalement dans de nombreux cas [Colo 07], [Brad 99] et [Tsub 81].

L'objectif consiste ici à exploiter l'équation de (JMA) dans notre étude. Donc il est prépondérant de rappeler les hypothèses et les principes de calculs aboutissant à l'approximation de JMA pour les différents mécanismes simples de transformation de phase.

2.2. 2- Rappels sur les équations de type Johnson Mehl Avrami.

L'équation de Johnson Mehl Avrami (JMA) exprime le taux de phase transformée y en fonction du temps de maintien isotherme t à une température T [Will 71], [Anke 84], [Cham 82] et [Eylo 94]. Elle s'énonce par la relation :

$$y=1-\exp(-kt)^n \quad (2. 2)$$

dans laquelle :

y : fraction transformée

t : temps de maintien isotherme (secondes)

k : constante de vitesse dépendant essentiellement de la température

n : coefficient de JMA

Dans le cas de transformations pour lesquelles un seul mécanisme gouverne la transformation, les paramètres n et k peuvent être significatifs des mécanismes de croissance ou de germination et croissance.

Sous cette forme, y varie bien entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale (Fig. 2. 2). Nous constatons que le facteur n modifie l'allure de la courbe. Par contre le coefficient k lorsqu'il diminue, il déplace la courbe de transformation vers la droite, la cinétique de transformation décroît lorsque k diminue. A cet effet, k est appelée constante de vitesse de réaction [Boua 00].

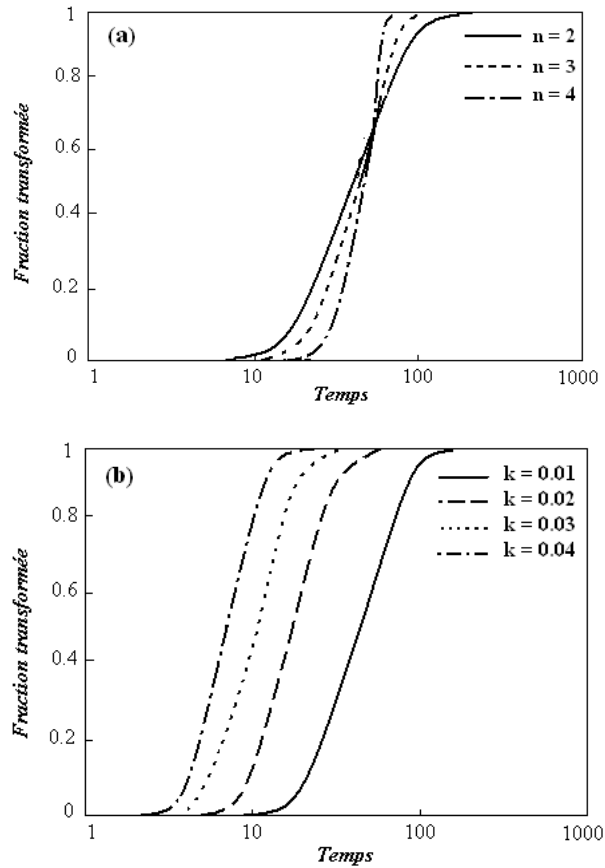


Figure 2. 2: Courbe de fraction transformée en fonction du temps.
 (a) influence de l'exposant n , (b) influence de la constante k [Boua 00].

2.2. 3- Détermination des paramètres cinétiques de JMA

Rappelons que l'équation de JMA est exprimée sous la forme :

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

Le développement de l'équation (2. 2) conduit à :

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

$$1 - y = \exp(-kt)^n \quad \text{soit} \quad \ln(1 - y) = (-kt)^n$$

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

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1 - y}\right)\right) = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (2. 3)$$

Les grandeurs $Y = \ln(\ln(1/1-y))$ et $X = \ln t$ sont alors utilisées pour déterminer les valeurs respectives des coefficients n et k (Fig. 2. 3). L'équation de JMA est vérifiée si $Y = f(X)$ présente une forme linéaire de pente $n = tg\theta$. Dans ce cas, le coefficient n est caractéristique du mécanisme de transformation qui contrôle la précipitation [Fant 80].

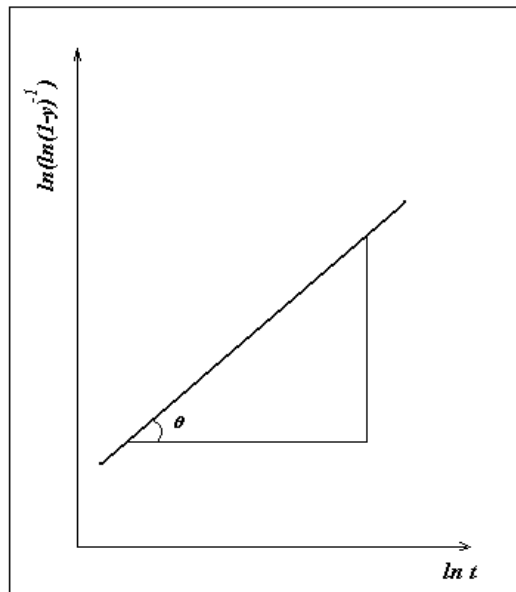


Figure 2. 3 : Courbe linéaire de $\ln[\ln \frac{1}{1-y}]$ en fonction du $\ln t$

2.2. 4- Cinétique de croissance contrôlée par la diffusion

Ce cas présente lorsque la vitesse de diffusion des atomes du soluté est très lente de sorte qu'il existe un gradient de concentration au voisinage immédiat du précipité. Considérons le cas d'une particule isolée en croissance selon une direction x . On admet que la diffusion du soluté maintient une concentration d'équilibre C_e à l'interface entre le précipité de concentration C_β et la matrice de concentration C_0 (Fig. 2. 3) [Boua 00].

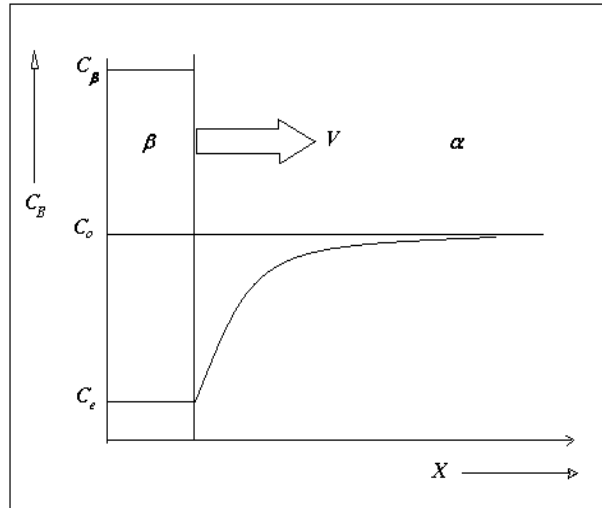


Figure 2. 3 : Croissance contrôlée par diffusion

En première approximation, considérons le cas de la croissance sans germination aux faibles valeurs de y .

L'expression (2. 4) de ce chapitre donne la vitesse de croissance radiale dr/dt d'un précipité de rayon r au début de la croissance [Fant 80].

$$r \frac{dr}{dt} = D \left[\frac{C_0 - C_E}{C_B - C_E} \right] \quad (2. 4)$$

En fait au cours de la précipitation la concentration évolue et l'expression (2. 4) doit s'écrire plus rigoureusement

$$r \frac{dr}{dt} = D \left[\frac{C_{(t)} - C_E}{C_B - C_E} \right]$$

Car dans la solution de l'équation de Fick $c = c_t$

$$\left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=r_1} = \frac{C_t - C_E}{r_1}$$

Pour cette étude il faut également faire intervenir la fraction précipitée.

$$y(t) = \frac{C_0 - C_{(t)}}{C_0 - C_B}$$

Il vient

$$r \frac{dr}{dt} = D \frac{C_0 - C_E}{C_B - C_E} (1 - y(t))$$

D'où :

$$r = \sqrt{2D} \left[\frac{C_0 - C_E}{C_B - C_E} \right]^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}$$

Il vient

$$\frac{dy}{dt} = 4\sqrt{2} \pi N D^{3/2} \left(\frac{C_0 - C_E}{C_B - C_E} \right)^{\frac{1}{2}} t^{1/2} \quad (2.5)$$

On tient compte néanmoins de la compétition (c'est-à-dire de l'appauvrissement de la solution solide) entre précipités en multipliant le second membre de l'expression (2.5) par le facteur arbitraire (1-y). On respecte ainsi la condition limite $\frac{dy}{dt} = 0$ pour $y = 1$

L'intégration de l'équation (2.5) ainsi obtenue donne :

$$y(t) = 1 - \exp \left[-\frac{8}{3} \sqrt{2} \pi N D^{\frac{3}{2}} \left(\frac{C_0 - C_E}{C_B - C_E} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{3}{2}} \right] \quad (2.6)$$

Ce que l'on peut écrire

$$y(t) = 1 - \exp \left[- (kt)^{\frac{3}{2}} \right]$$

Dont l'exposant $n = 3/2$ et $k = \left(\frac{8}{3} \pi N \right)^{\frac{2}{3}} D \left[\frac{C_0 - C_E}{C_B - C_E} \right]^{\frac{1}{3}}$

C'est une équation de Johnson Mehl Avrami ; dans laquelle :

y est la fraction transformée, t est le temps de maintien isotherme, k est la constante de vitesse de la réaction dépendant de la température, n est le coefficient JMA.

2.2. 5- Equation de Matusita

Parmi les méthodes qui nous permettent aussi d'étudier la cinétique d'une transformation de phase ; la méthode de Matusita [Matu 84], qui ont proposé une formule qui relie entre la fraction transformée y à une température constante et la vitesse de chauffage α et ainsi l'énergie d'activation E_a , selon l'équation suivante :

$$\ln[-\ln(1-y)] = -n \ln \alpha - \frac{1.052mE}{RT} + C^{te} \quad (2.7)$$

Où n et m sont des facteurs numériques.

Il est évident d'écrire (7) sous la forme suivante :

$$\ln[-\ln(1-y)] = -n \ln \alpha + C^{te} \quad (2.8)$$

Cette équation est applicable spécialement dans les traitements thermiques non isothermes (anisotheurme).

2.2. 6- Détermination des paramètres cinétiques

Il y a plusieurs méthodes qui ont été proposées dans la littérature pour déterminer les paramètres cinétiques d'une transformation de phase. Par exemple pour déterminer l'énergie d'activation ; on a proposé la méthode courante de Kissinger, mais on a aussi fait appelle aux autres méthodes comme par exemple :

1. méthode d'Ozawa [Ozaw 70] qui proposait la relation suivante.

$$\log \alpha = -0.4567 \frac{E}{RT_m} - 2.315 + \log k_0 \cdot \frac{E}{R} - \log G(x_m)$$

2. méthode de Boswell [Boss 66].

$$\ln \frac{\alpha}{T_m} = -\frac{E}{RT_m} + C^{te}$$

3. 3- Energie d'activation par la méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger [Kiss 57] consiste à obtenir une loi exprimant l'énergie d'activation d'une transformation en fonction de la température et de la vitesse de chauffage à partir de la loi d'Arrhenius :

La loi d'Avrami exprime le taux de phase transformée x en fonction du temps de maintien isotherme t à une température T . Elle s'énonce par la relation (2. 2).

La loi d'Arrhénius exprime la constante de vitesse de la transformation k en fonction de la température T dans le cas d'un chauffage à la vitesse α .

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2. 9)$$

avec $T = T_0 + \alpha \cdot t$

où, k_0 est la constante de vitesse standard, E_a l'énergie d'activation de la réaction et R la constante des gaz parfaits ($1.987 \text{ Cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

L'équation (2. 9) nous donne :

$$\begin{aligned} [-\ln(1-x)]^{\frac{1}{n}} &= kt \\ [-\ln(1-x)]^{\frac{1}{n}} &= \int_0^t \frac{k}{\alpha} \cdot T \cdot dt \end{aligned}$$

on remplace k par son expression dans la loi d'Arrhénius (2. 9) :

$$[-\ln(1-x)]^{\frac{1}{n}} = \frac{k_0 E}{R \alpha} \int_{\frac{E}{RT_0}}^{\infty} e^{\frac{-E}{RT}} \frac{d(E/RT)}{(E/RT)^2}$$

On obtient une équation de la forme $\int \frac{e^{-y}}{y^2} \cdot dy$, qui donne par approximations :

$$\frac{1}{n} \text{Ln}(-\text{Ln}(1-x)) = \frac{R k_0}{E} - \text{Ln} \alpha - 2 \text{Ln} \frac{E}{RT} - \frac{E}{RT}$$

Or, x constant, les termes $\frac{1}{n} \ln(-\ln(1-x))$ et $\ln \frac{k_0 R}{E}$ sont constant, d'où l'équation :

$$\ln\left(\frac{T^2}{\alpha}\right) = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln\left(\frac{E_a}{R \cdot k_0}\right) \quad (2. 10)$$

Pour tout phénomène cinétique thermodynamiquement activé et satisfaisant ces deux lois, le tracé de $\ln \frac{T_{pic}^2}{\alpha} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (où T_{pic} est la température du pic de transformation) est une droite dont le coefficient directeur permet la détermination de l'énergie d'activation du phénomène.

2. 4- Signification de la valeur de n dans l'équation de JMA

La précipitation peut être gouvernée soit plutôt par la nucléation soit plutôt par la croissance.

Dans le cas de la nucléation sur les joints de grains, si celle-ci est assez rapide, les sites de nucléation sur la surface du joint sont saturés bien avant que le volume du grain ne soit rempli de précipités. L'exposant est alors caractéristique du mode de croissance et ce cas de figure conduit généralement à un coefficient de JMA situé autour de 1.

Dans le cas où la croissance est le processus dominant dans la transformation, la croissance d'un précipité peut être gouvernée soit par une réaction d'interface soit par la diffusion. On observe généralement que pour des petits germes, la diffusion se fait plus vite que la traversée de l'interface (que peu d'atomes de soluté peuvent traverser simultanément); lorsque la taille des précipités devient assez grande l'inverse peut alors se produire.

Dans le cas où la réaction est contrôlée par une réaction d'interface, la fraction volumique transformée augmente proportionnellement à t^3 . Compte tenu d'une interaction faible entre précipités, un coefficient de JMA situé autour de $n = 3$ est généralement observé.

Les réactions contrôlées par la diffusion présentent quant à elles des coefficients variant de 1 à 2 selon la morphologie des précipités qui se développent.

Si toutefois la germination se poursuit au cours de l'avancement de la transformation, l'exposant est plus élevé, d'une unité si le taux de germination reste constant pendant un temps appréciable.

Sur le tableau ci-dessous nous avons cité les diverses valeurs de n que l'on peut obtenir dans diverses conditions expérimentales [Fant 80].

Tableau Récapitulatif de valeurs de n :

	Conditions expérimentales	Valeurs de n
<i>Transformations contrôlées par la réaction à l'interface : (transformations polymorphiques, réaction eutectoïdes et précipitation discontinue)</i>	<p>a) Germination générale vitesse de germination croissante vitesse de germination décroissante vitesse de germination nulle croissance à deux dimensions (plaque) croissance à une dimension (fil)</p> <p>b) Germination localisée après saturation aux joints de grains rencontre de 2 grains aux joints de grains rencontre de 3 grains aux joints de grains rencontre de 4 grains</p> <p>c) Contrôle à la fois par la diffusion dans la matrice et l'interface</p>	<p>$n \geq 4$ $3 < n < 4$ $n = 3$ $2 < n < 3$ $1 < n < 2$</p> <p>$n = 1$ $n = 2$ $n = 3$</p> <p>$3/2 < n < 3$</p>
<i>Transformations contrôlées par la diffusion</i>	<p>a) Cristaux de forme quelconque (initialement de dimension négligeable) croissance tridimensionnelle vitesse de germination croissante vitesse de germination décroissante vitesse de germination nulle</p> <p>b) Tige de section constante disque d'épaisseur constante</p> <p>c) Précipitation sur les dislocations (premiers stades)</p> <p>d) En fin d'évolution (Bullough et Newman)</p>	<p>$n \geq 5/2$ $3/2 < n < 5/2$ $n = 3/2$</p> <p>$n = 1$ $n = 2$</p> <p>$n = 2/3$ effet de taille $n = 1/2$ effet de module</p> <p>$n = 1$</p>

3. PRECIPITATION DISCONTINUE DANS LES SYSTEMES D'ALLIAGES Al-Zn, Ni-In et Pb-Sn

3. 1- Précipitation discontinue dans les systèmes d'alliages Al-Zn

3. 1. 1- Introduction :

La précipitation discontinue dans les alliages du système Al-Zn a fait l'objet de nombreuses études, ayant contribué à la compréhension des différents mécanismes et cinétiques de cette réaction, tels que croissance, coalescence et dissolution [Malh 72 et Chat 68].

Cependant beaucoup de questions restent posées à cause de la complexité des phases formées, car les transformations dans les alliages Al-Zn sont caractérisées par la formation des phases métastables qui sont sensibles à la vitesse de trempe, à la température d'homogénéisation et au contenu des impuretés. Donc la structure de trempe des alliages du système Al-Zn ne reste pas homogène, dont l'intérieur comprend des lacunes de miscibilité. La matrice CFC forme des fluctuations de concentrations (zones de Guinier-Preston G. P.) qui sont connues comme des précipités métastables.

3. 1. 2- Généralité sur la formation des zones de Guinier – Preston

Les zones de Guinier – Preston (G.P), en tant qu'hétérogénéités dans les solutions solides métalliques trempées, ont été largement étudiées dans le passé [Guin 59, Cahn 62, Kell 63, et Vild 70].

Bonfiglioli et Guinier [Bonf 66] montrent que la diffusion centrale des rayons X est une méthode de choix pour étudier ces zones G.P ; elle permet aussi d'étudier les défauts ponctuels et le rassemblement de quelques atomes.

Il est bien établi désormais que la formation des zones GP dans les alliages d'Aluminium est étroitement reliée à la présence d'une sursaturation de lacunes due à la trempe. Un modèle de précipitation des zones GP aidée par les lacunes a été développé par plusieurs auteurs [Fede 58, Fede 62, Giri 65]. Son principe est le suivant :

Les lacunes en sursaturation forment des complexes avec les atomes de soluté. Ces complexes se dissolvent à l'interface du précipité en raison d'une énergie d'interaction plus

faible entre les lacunes et les solutés dans la zone GP. Ainsi les lacunes seules se trouvent elles en sursaturation autour de la zone GP et rediffusent dans la matrice, pour se recombinaient avec d'autres solutés. Par ce mécanisme, dit de la « pompe à lacunes », on peut expliquer pourquoi la sursaturation en lacunes est gardée tout au cours de la maturation [Zvi 81, Mebt 95, Mori 72, Hone 89 et Noza 80]. L'énergie d'activation de la formation des zones est assez faible, de l'ordre de 0.4 eV [Lori 66].

À la température de mise en solution, on peut connaître la concentration en lacunes. Si cette température est trop haute (à partir de 520°C selon [Wolt 90 et Fabi 91]), les lacunes se regroupent en boucles de dislocations lors de la trempe. Sinon, suivant la vitesse de trempe, une grande partie reste en sursaturation à température ambiante. Ces mêmes auteurs ont calculé la concentration en lacunes restant à température ambiante dans Al-3 at. % Zn -1.5 at. % Mg après une mise en solution et une trempe rapide. À la température de mise en solution (475°C), cette concentration est environ de 5.10^{-3} .

À basse température la solution solide se décompose en zones GP. Ces zones ont la même structure cristallographique que l'Aluminium. Contrairement aux alliages Al-Cu, par exemple, où les zones GP ont une forme de plaquettes dont l'épaisseur peut être réduite à un seul plan atomique, dans les alliages Al-Zn elles sont de forme sphérique, comme dans les alliages Al - Zn - Mg. Cette forme sphérique, observée en MET traditionnel depuis longtemps [Embu 65], a récemment été observée directement par microscope électronique à haute résolution [Mukh 94]. Cette morphologie est due à la compensation des effets de tailles des différents éléments d'addition : en effet, le Mg est plus gros que Al de 12 %, le Zn plus petit de 2.8 % et le Cu plus petit de 10.2 % [Fick 71]. La compensation des effets de taille dans un précipité contenant chacun de ces éléments limite ainsi les contraintes de cohérence.

Les théories de transformation de phase définissaient trois régions dans le diagramme température - concentration (Fig. 3. 1) [Cahn 68].

Dans la région I, les fluctuations de concentration ne sont pas stables et les zones G. P. ne peuvent se former.

Dans la région II, opère le mécanisme de germination et croissance, qui nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie.

En fin dans la région III, les fluctuations de concentration s'amplifient spontanément car la décomposition ne nécessite pas d'énergie d'activation.

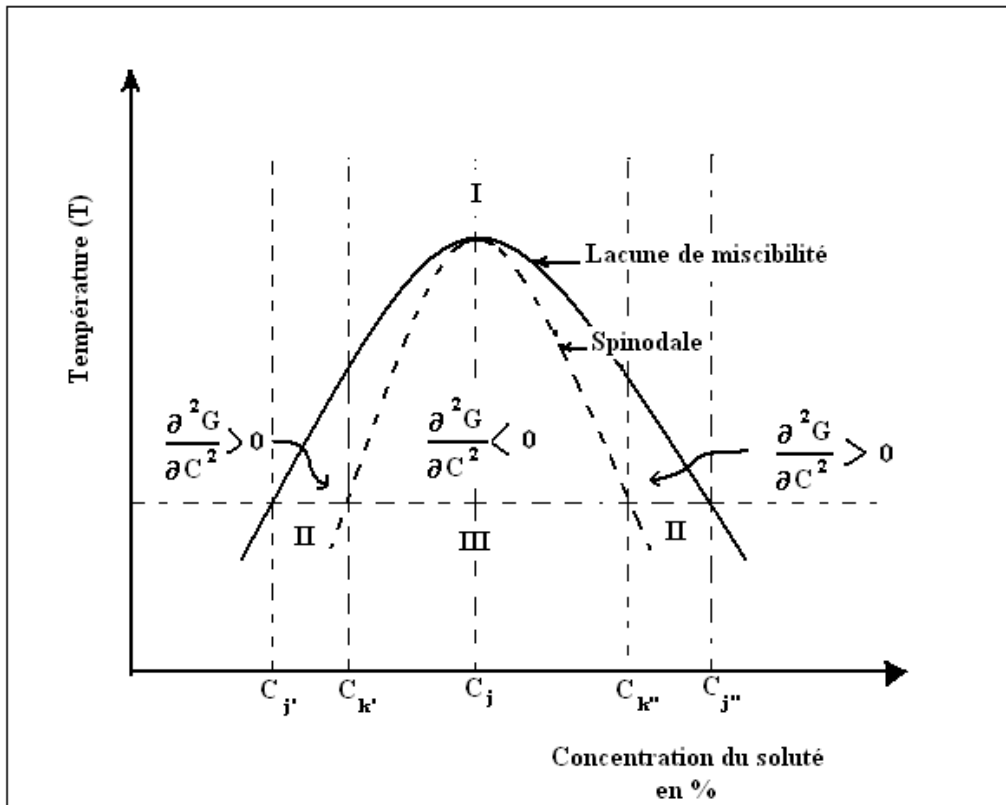


Figure 3. 1: Variation de ΔG et spinodale d'une solution solide binaire présentant une lacune de miscibilité [Cahn 68].

L'apparition des zones G. P. provoque un durcissement maximal de l'alliage, par contre l'apparition du précipité intermédiaire provoque son adoucissement et ses propriétés baissent en l'avantage avec le précipité d'équilibre. Ceci est expliqué par le fait que les zones G. P. sont beaucoup plus importantes en nombre que les précipités et créent donc des obstacles au mouvement des dislocations.

3. 1. 3- La formation de phase β

La Figure 3. 2 illustre une version ancienne du diagramme d'équilibre du système d'alliages Al-Zn, avec les lignes de solubilité métastables. Les zones G. P et la phase R sont des phases métastables qui apparaissent et qui se forment par le processus de précipitation continue.

La version révisée du diagramme d'équilibre du système d'alliages Al – Zn est présentée par la [Figure 3. 3](#). C'est un système eutectique caractérisé par une large solubilité de Zinc dans l'Aluminium. La solubilité maximale de l'élément Zn dans l'Al est de 67% à la température eutectique de 381°C.

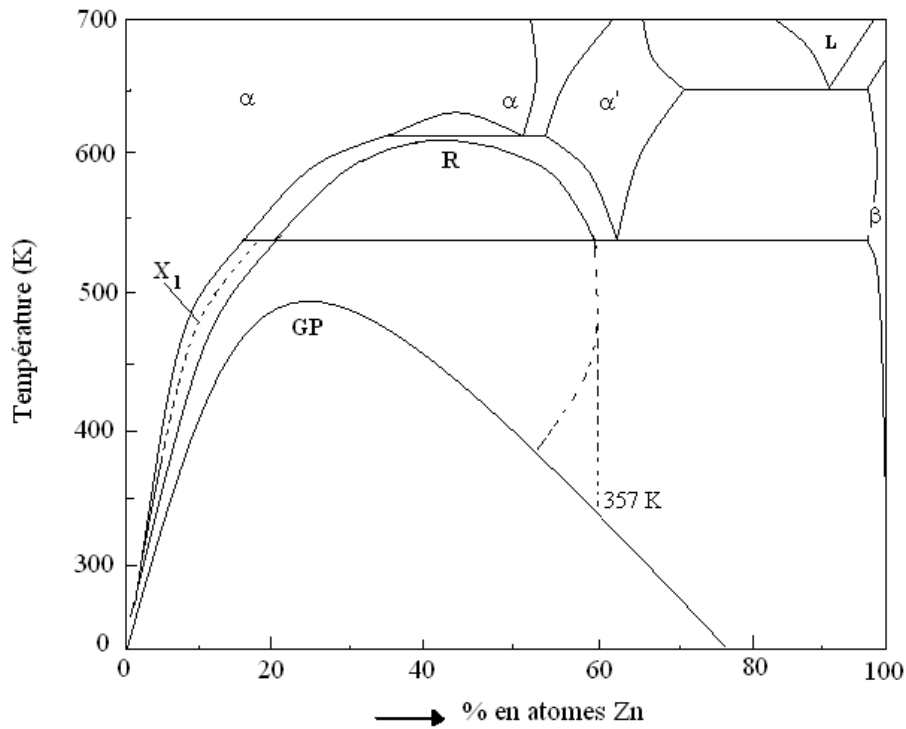


Figure 3. 2 : Diagramme d'équilibre du système d'alliages Al-Zn avec les lignes de solubilité métastable [[Sche 68](#)]

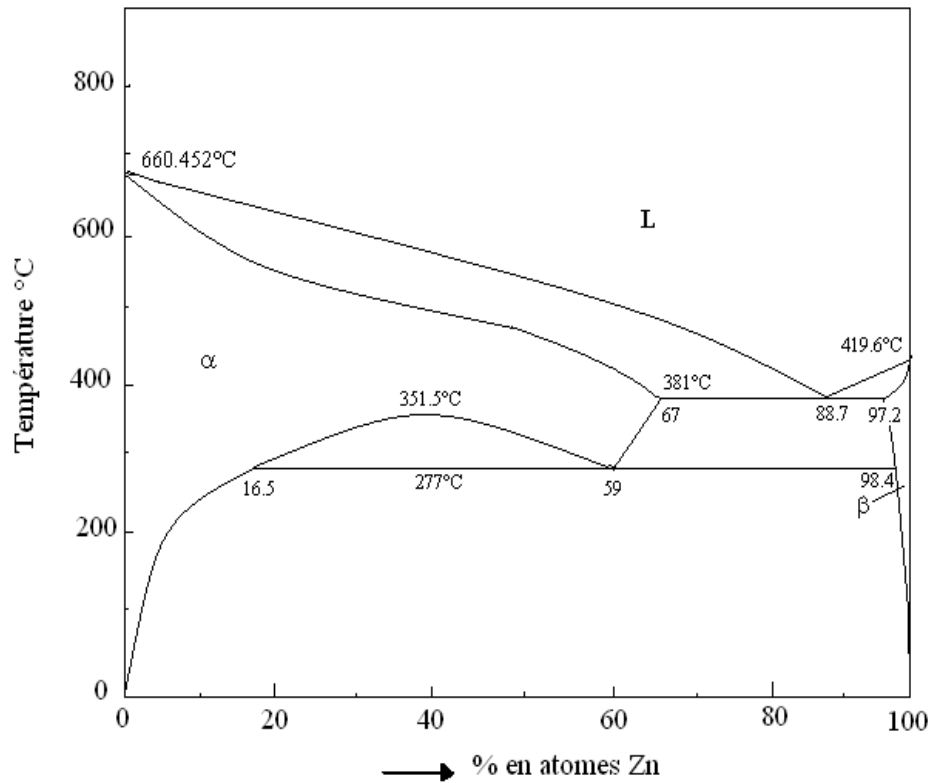


Figure 3. 3: Diagramme d'équilibre du système d'alliages Al-Zn [Sche 68].

La solution solide β riche en Zn a une solubilité maximale de 2.8 % à la température eutectique et a une structure cristalline hexagonale compacte. La lacune de miscibilité existe dans le domaine de la phase α entre 277°C et 351.5°C.

3. 1. 4- La séquence de précipitation:

La séquence de formation des précipités actuellement admise dans la solution solide d'Al-Zn est la suivante [Abdo 87a]: Solution solide sursaturée α_0 (CFC) \rightarrow Zones de Guinier-Preston G. P. sphériques \rightarrow zones G.P. ellipsoïdales \rightarrow phase (α'_R) rhomboédrique \rightarrow phase cubique α' \rightarrow précipité stable hexagonal riche en zinc.

[Dequ 82] ont travaillé sur des monocristaux de l'alliage Al-6.8 % at. Zn homogénéisée à 450°C et trempée à l'azote liquide à partir d'une température située juste au-dessus de la limite de solubilité, ils ont observé par MET que lorsque les températures de vieillissement inférieures à 150°C, tous les états étudiés correspondent à des zones G.P ellipsoïdales, et que la séquence de précipitation dans l'alliage Al-Zn est la suivante:

Zones G.P, ellipsoïdale et cohérente avec la matrice



Précipitation β semi cohérent hexagonal de Zinc quasi pur



Précipité d'équilibre β coalisée

[Bart 80] a travaillé sur un alliage d'Al-30 % mass. Zn avec des impuretés technologiques (Si et le Fe), a trouvé que la distance interlamellaire augmente (coalescence) avec l'augmentation de la température. Le Fe et le Si retardent la propagation des cellules lamellaires à l'intérieur des grains d'une part, et d'autre part, pour un système Al-Zn pur (sans impuretés), ils ont trouvé aussi que la formation de la phase cubique α' métastable à l'intérieur de la matrice diminue la propagation des cellules lamellaires entre 190°C et 225°C.

Sur l'alliage Al- 40 % mass. Zn, [Pawl 82] montra que le vieillissement à 100°C ou à 150°C donne la même phase α riche en Al et phase η riche en Zn avec une précipitation cellulaire à partir des joints des grains. Dans leur étude sur l'effet de la déformation plastique sur le phénomène de dissolution, Pawlowski confirme que dans un échantillon vieilli à 150°C puis déformé avant la dissolution est caractérisé par une grande densité de dislocations ; ces dislocations augmentent la vitesse de dissolution simultanément, on aura une recristallisation rapide et qui est le résultat de l'abaissement de la densité de dislocation dans la zone déformée, ce qui accélère la fragmentation de la phase riche en Zn et à la fin on aura une phase CFC.

Enfin, ils ont proposé trois facteurs qui influent sur le mécanisme de dissolution :

1. la structure initiale avant la dissolution est de forme lamellaire alternée fine ou grossière.
2. les températures de dissolution inférieures à 360°C, qui provoquent la dissolution discontinue, mais pour les températures dans la gamme (360 – 400) °C seule la dissolution continue qui se produit.
3. la déformation plastique avant la dissolution provoque la dissolution continue.

[Vija 82] ont étudié la précipitation dans le système d'alliage Al-Zn contenant de 14 à 55% atomique en Zn dans la gamme de température entre 27 à 250 °C par plusieurs techniques expérimentales, tel que la DSC, MET et mesure de la résistivité électrique. Ils ont trouvé que pour les vieillissements à haute température on peut voir la décomposition spinodale, où on observe la formation des blocs de précipités de β -Zn. Mais pour les basses températures, la précipitation de la phase β -Zn par un processus de germination et de croissance et qui se développent à l'intérieur des colonies cellulaires d'une part et d'autre part la réaction secondaire est absente, ceci est due à la faible vitesse de croissance des cellules et à faible distance interlamellaire. La variation de cette dernière se fait selon le modèle de Ziner.

[Solo 84] dans leurs étude sur les alliages Al-Zn, montre que la réaction à une température 145°C est discontinue résulte une phase β -Zn et la dissolution n'est pas discontinue comme il l'a annoncé par [Pawl 82].

Dans leurs étude sur les l'alliage Al-29.3% at. Zn par la technique de la microanalyse des rayons X sur un microscope à balayage en transmission à haute résolution, [Ju 85] montre que pour un vieillissement dans l'intervalle de températures de 50 à 250°C, l'alliage se décompose complètement par un précipitation discontinue (cellulaire), se dernier apparaît simultanément avec la réaction de précipitation générale qui affecte la cinétique de croissance des premiers cellules (Fig. 3. 4).

Une estimation est faite de 15 % de la force motrice de la réaction cellulaire est utilisée par la réaction de précipitation générale, et la coalescence discontinue s'effectue à basse température de vieillissement mais sa compétition avec la coalescence continue s'effectue à haute température (200 – 250 °C).

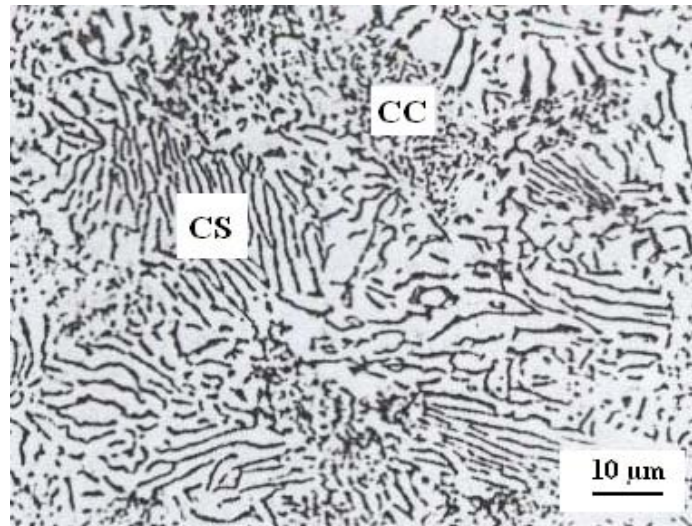


Figure 3. 4 : Microstructure de l'alliage Al-29.3% at. Zn, vieilli 46 h à 200 °C
(CC) Coalescence Continue et (CS) Coalescence Secondaire [Ju 85].

[Zieb 86 a] ont montré dans l'alliage Al-15 % at. Zn que le mode de précipitation à 75°C est continue après 8 h de maintien, alors que à la température 100, 120 et 150°C la précipitation discontinue est la seule réaction qui se produit d'une part, et d'autre part dans leurs études sur l'interaction de la précipitation continue avec la précipitation discontinue entre les deux températures 75°C et 150°C. Ils ont trouvé qu'avant la précipitation cellulaire, on aura la formation d'une phase de transition α'_R dans la solution solide sursaturée. Cette phase se dissout à l'interface des cellules et sera absorbé par les lamelles β de la cellule, et le mécanisme de réaction cellulaire se fait selon le modèle de Tu et Turnbull [Zieb 86 b et Pawl 86].

Plusieurs questions restent encore posés et sans réponse, ceci est due à la complexité de la transformation de phase dans Al-Zn, où il y'a des phases métastables qui se forment. Ces phases sont sensibles à la vitesse de trempe, à la température d'homogénéisation, aux impuretés. Plusieurs paramètres sont difficiles à les contrôler, comme le cas de la quantité des impuretés.

Il est connu, que juste après la trempe, l'alliage ne reste pas homogène, on aura directement la formation des zones G.P (précipités métastables), cette précipitation continue affecte la croissance de la précipitation discontinue [Butl 73 et Pawl 86].

Dans leur étude sur les alliages Al-Zn [Abdo 87a] a montré que la structure des précipités métastables G.P et la phase R n'est pas encore claires, et qui se forme par une précipitation discontinue à toutes les températures entre 50 °C et 271 °C, et la réaction de précipitation discontinue débute au joints de grains à grand angle et dans certains cas apparaît à l'intérieur des grains. Ces points libres comme des défauts de structure interfacial [Pred 73 et Haus 76]. Au cours de vieillissement, on aura la réaction de coalescence discontinue avec une vitesse lente, et α et β ne tendent pas totalement vers l'équilibre.

Dans l'alliage Al – 22 % at. Zn, la précipitation discontinue est remplacée par une précipitation continue à haute température malgré que la migration du joint de grain soit favorisée. La raison de celle-ci, c'est que la distance interlamellaire est insuffisante pour un transport nécessaire de la matière (c'est-à-dire diffusion des atomes de soluté) pour un processus de formation des cellules. A basse température la réaction de précipitation discontinue est souvent favorisé bien que la mobilité du joints de grain est faible, la diffusion en volume généralement est très lente pour une précipitation continue alors que la diffusion du joints de grain est assez efficace pour permettre la formation cellulaire [Abdo 87b].

3. 1. 5 La cinétique de réaction de précipitation dans le système d'alliages Al-Zn

Dans les alliages Al-Zn de concentration varie entre 10.3-59.4% at. Zn, la précipitation discontinue est observée après un vieillissement isotherme pour des températures comprises entre 50 et 250 °C [Ju 85 et Yang 88]. Pour un vieillissement ultérieur, une réaction de coalescence discontinue CD plus lente transforme la structure lamellaire de précipitation discontinue PD en une structure lamellaire moins fine (Fig. 3. 5). L'analyse des cinétiques des deux réactions de PD et de CD montre qu'elles sont contrôlées par la diffusion intergranulaire dans l'interface. Les vitesses de migration de front de réaction, pour la PD et la CD, augmente de façon marquée lorsque la concentration en zinc augmente (Fig. 3. 6), et le temps effectif de diffusion t_{eff} du Zn dans lamelle α est calculé par l'utilisation la relation suivante [Sure 86, Gust 86, Yang 88, Abdo 88 et Kim 93]:

$$t_{eff} = \frac{\lambda_D^2}{D_v}$$

avec D_v : coefficient de diffusion en volume et λ_D : l'espace interlamellaire

On note qu'il y a deux modèles décrivant la cinétique de croissance de précipitation discontinue, ils sont proposés par [Pete et Horn 69] et [Cahn 59].

$$s\delta D_b = \frac{RT}{-8\Delta G} \lambda_\alpha^2 v_{moy}$$

La vitesse de front de réaction, v_{moy} peut être exclusivement comprise comme une vitesse moyenne pour une valeur de ΔG efficace et spécifique [Bige 88], ΔG est le changement de l'énergie libre de Gibbs associé à la réaction de précipitation discontinue, λ_α est la largeur du lamelle α , R est la constante de gaz et T est la température absolue, D_b est le coefficient de diffusion chimique de joint de grain, δ est la largeur de joint de grain et s est le facteur de ségrégation [Kaur 95, Abdo 96].

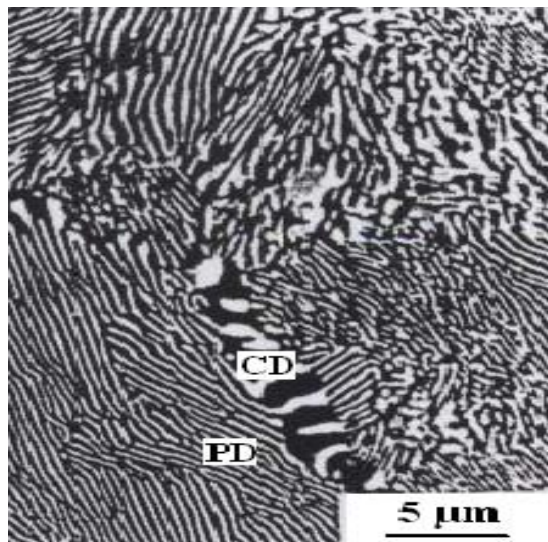


Figure 3. 5: Microstructure de l'alliage Al-39.3 at. % Zn, vieilli 1 h à 150 °C (SEM) [Yang 88].

D'autre part, dans l'équation de Cahn :

$$s\delta D_b = \frac{1}{C} \lambda_\alpha^2 v_{moy}$$

où le paramètre C de Cahn est lié aux diverses compositions par l'expression :

$$\frac{x_0 - x_1}{x_0 - x_e} = \frac{2}{\sqrt{C}} \tanh \frac{\sqrt{C}}{2}$$

La vitesse de front de réaction v est une dérivée de la distance par rapport au temps. Ceci signifie que la vitesse ici est le taux d'équilibre instantané de la migration de front de réaction, x_0 , x_1 et x_e sont la composition de la solution solide sursaturée, du lamelle α épuisée et de la phase α stable respectivement.

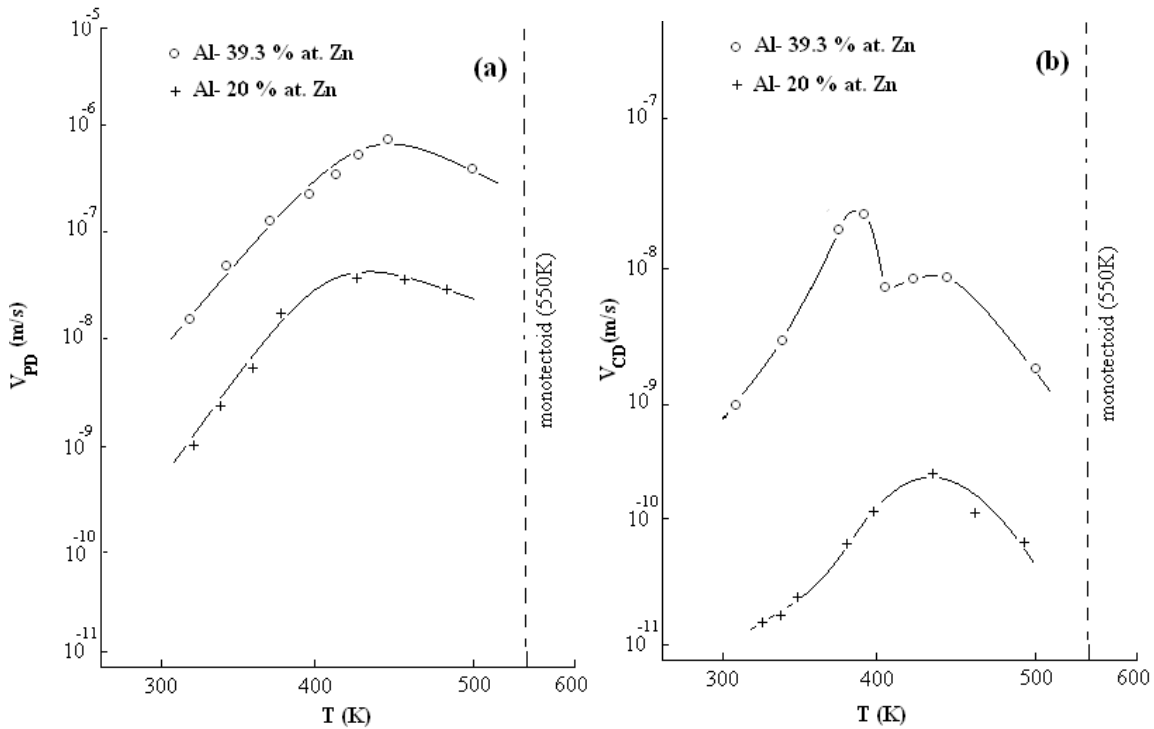


Fig. 3. 6: Variation de la vitesse de migration du front de réaction en fonction de la température de vieillissement de précipitation discontinue PD (a) et coalescence discontinue CD (b) [Yang 88].

La morphologie de la réaction de précipitation dans l'alliage Al-29 at. % Zn est illustrée par la Figure 3. 7a, où on peut distinguer clairement le précipité sur le joint de grain qui indique le début de la précipitation. Le mécanisme de Tu et Turnbull est improbable dans ce système d'alliages, par contre un mécanisme alternatif suggéré par Fournelle et Clark [Four 91] serait le plus vraisemblable le plus valable dans le système d'alliage Al-Zn. La figure 3. 7b montre un excellent exemple de la précipitation discontinue dans le cas d'alliage Al-39.3 at. % Zn ou le « mécanisme-S » est prédominant.

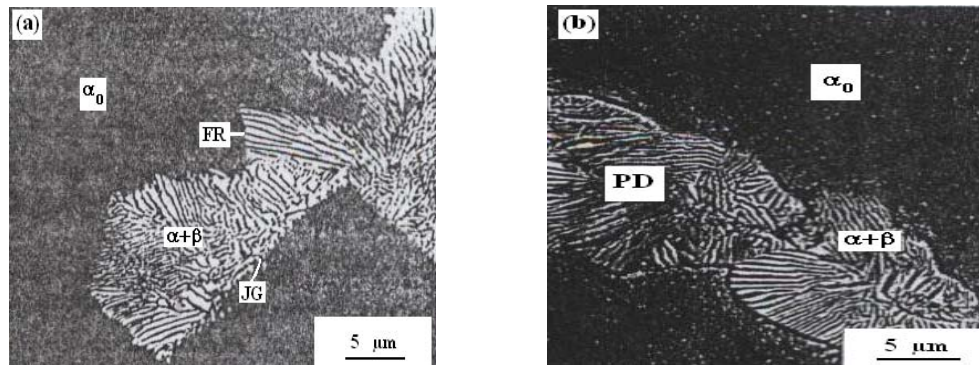


Figure 3. 7 : Microstructures de l'alliage Al- 29 at. % Zn, vieilli 16 min à 200°C (a) [Ju 85] et Al- 39.3 at. % Zn vieilli 20 s à 150°C (b) [Yang 88].

3. 1. 6- Caractérisations de la précipitation discontinue dans l'alliage Al-Zn

D'après [Baum 81], [Zieb 90], [Boum 05] et [Boum 09] les caractérisations de la précipitation discontinue dans les alliages du système Al-Zn est la suivante :

- la précipitation se produit dans un intervalle de température (62°C – 150°C).
- Les précipités se forment sur les joints de grains à grand angle, de même qu'à l'intérieur du grain.
- Les précipités formés sur les joints de grains sont des lamelles parallèles, presque identiques et ayant la même distance interlamellaire.
- Trois types de réaction lamellaire sont observés à basses températures de vieillissement.

3.2. Précipitation discontinue dans le système d'alliage Ni-In

3.2. 1. Introduction

Dans l'alliage Ni-In, la réaction de précipitation discontinue a été observée par plusieurs auteurs [Graf 76], [Gust 82], [Chua 83] et [Chua 86]. La réaction est caractérisée par deux phases de structure lamellaire dans une solution solide sursaturée (α_0). Cette structure est composée d'un précipité β de la structure Ni_3In et de la matrice réduite α , qui est une solution solide riche de Ni de structure cubique à faces centrées [Abdo 87a].

Dans les alliages Ni-In, la réaction discontinue grossière a été observée sous forme d'une structure lamellaire fine. Dans ce sens, la réaction de précipitation discontinue peut être considérée comme une première réaction discontinue et une réaction grossière comme une seconde réaction discontinue, les deux conduisant à une structure lamellaire de deux phases ($\alpha + \beta$) [Livi 74], [Gust 82] et [Chua 86].

3.2. 2. La formation de phase Ni_3In

Une partie du diagramme d'équilibre de phase présentée dans la figure 3. 8 est le fruit du travail de Graf [Graf 76]. Selon cette solubilité maximale de In dans Ni d'une quantité de 8,8 at. % à 1181K, qui est très différente du diagramme de phase de Hansen et Anderko [Hans 58]. Le composé intermétallique Ni_3In est environ 25 at. % In, de structure hexagonale contenant 8 atomes par unité de cellule et les paramètres de maille sont caractérisés par : $a = 5.320\text{Å}$ et $c/a = 0.797$

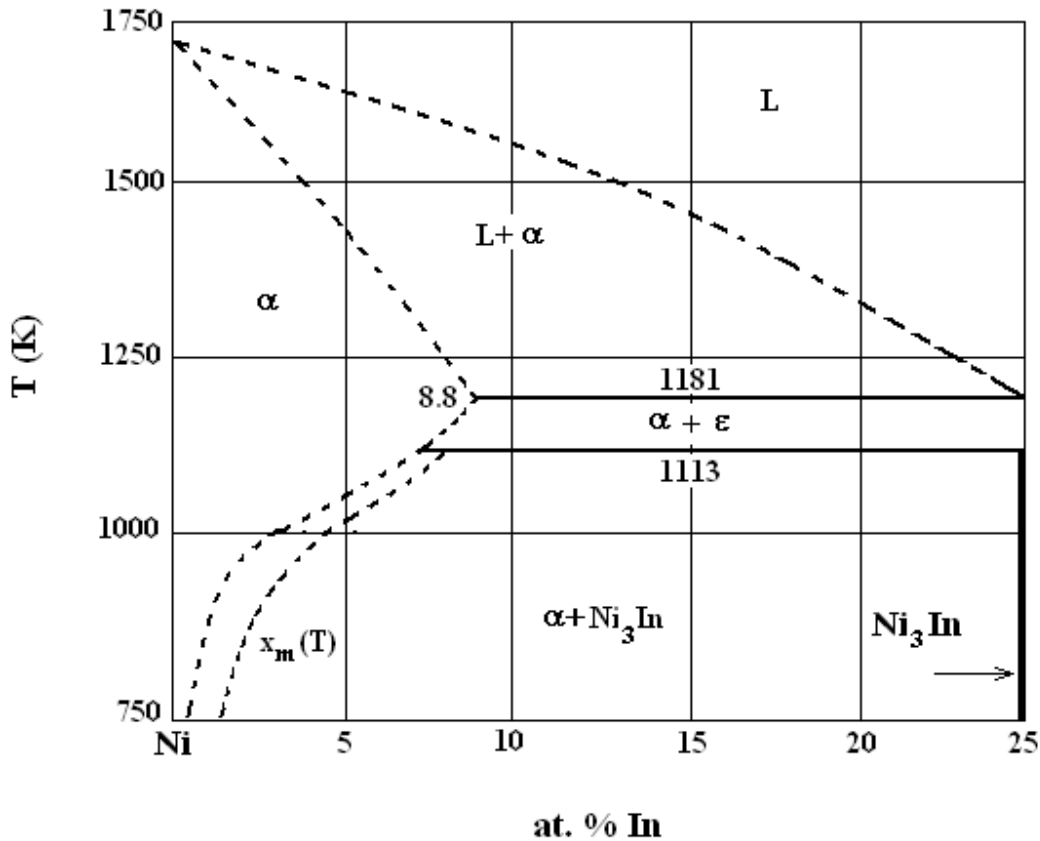


Figure 3. 8: partie du diagramme d'équilibre du système d'alliage Ni-In avec la ligne de solubilité métastable [Gust 81].

3.2. 3. Morphologie de la précipitation discontinue

La morphologie de la réaction de précipitation discontinue est caractérisée par la migration des joints de grains en produisant une structure de deux phases lamellaires. Le début de la réaction se fait soit par le mécanisme de Tu et Turnbull [Tu a et b 67] soit par le mécanisme de Fournelle et Clark [Four 79] et [Four 91]. La germination de la réaction de précipitation discontinue commence pour toutes les températures en dessous de la limite de solubilité, et la phase intermétallique Ni_3In la seule phase qui se produise.

L'alliage Ni- 1.4 at. % In est caractérisé par une réaction de précipitation discontinue lors d'un traitement de vieillissement à 600°C, par contre une prédéformation plastique ne favorise pas le déclenchement de cette réaction. Certains auteurs ont établi des critères pour lesquels la précipitation discontinue dans le système Ni-In peut avoir lieu, mais ces critères ou

règles ont été vérifiées par d'autres et ils ont pu constater quelles ne sont pas générales pour tous les alliages. Zener et Hillert [Zene 46] et [Hill 57] pensent que cette réaction se déroule avec la vitesse maximale possible, Puls et Kirkaldy [Puls 72] suppose que la production de l'entropie devient maximale et Cahn postule une décroissance maximale dans le temps de l'enthalpie libre [Agee 30a].

Différents auteurs [Agee 30b], [Barr 67], [Will 76], [Budu 78a] et [Budu 80] ont jusqu'à présent examiné les mécanismes de la précipitation discontinue dans les solutions solides riches en Nickel du système d'alliage Ni-In contenant de 1,4 - 8 at. % In et ont constaté que la décomposition s'effectue selon le mode discontinue en lamelles fines avec un réseau cubique à faces centrées, et dont la phase intermétallique est la phase Ni₃In. Cette première réaction est accompagnée d'une seconde réaction conduisant la structure fine précipitée à une structure coalescée et qui s'agit toujours de la même phase. Ces deux processus sont contrôlés par la diffusion aux joints de grains [Chua 83], [Freb 78] et [Lein 77].

Selon certains auteurs [Chua 88], [Horb 63] et [Pred 77], la croissance plus probable des dislocations joue un rôle dominant pour la germination, dont les sites préférentiels de cette dernière sont les joints de grains à petits et grands angles et autres domaines riches en dislocations dans la matrice. Il a été accepté que le processus de croissance des lamelles développe continuellement autour de son voisinage des dislocations thermiques, qui agissent comme sites de germination. Dans ce cas la réaction est gouvernée non par la diffusion aux joints de grains dans le front de la réaction mais beaucoup plus par la diffusion en volume. Cette réaction a été trouvée dans différents systèmes d'alliages dans lesquels le volume spécifique de la matrice initiale et du produit de la réaction sont très différents.

[Drol 71] a démontré aussi que le cycle de température peut avoir comme conséquence le développement de dislocations qui empêche la germination sur les joints de grains. Aussi, [Chua 86a,b] réservèrent une étude à la morphologie de la précipitation discontinue à la surface des échantillons de Ni-In où ils trouvèrent que cette réaction ne peut se faire qu'après une prédéformation plastique provoquée par un polissage mécanique. Car cette déformation plastique conduit à une recristallisation qui par la suite favorisera le processus de la précipitation discontinue.

Les travaux de [Gust 80] sur deux alliages du système Ni-In avec 5 et 7,5 at. % In ont montré que la germination du précipité lamellaire s'effectue sur les joints de grains à grands angles. De même il a été observé comme réaction secondaire, une réaction de coalescence discontinue de la structure lamellaire (Fig. 3. 9).

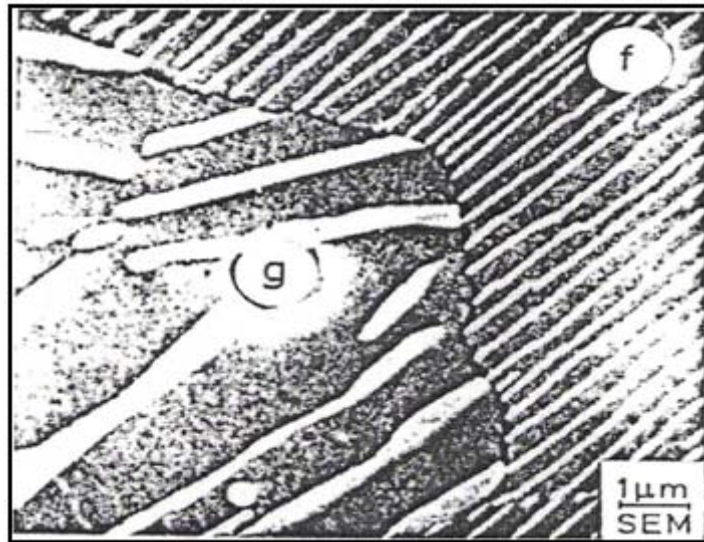


Figure 3. 9 : Précipitation discontinue dans l'alliage Ni-7.5% at. In après un vieillissement à $T = 774$ °C pendant 3.5 min. (f) lamelles fines ; (g) lamelles coalesces [Gust 80]

3.2. 4. Cinétique de croissance

[Freb 76] était le premier qui étudia la cinétique de la précipitation cellulaire dans les alliages Ni-In et [Burd 76] remarquèrent que la croissance cellulaire dans Ni-5.52 at. % In commence après un temps d'incubation et qui est lié au processus de germination.

Selon [Graf 76], [Budu 78b] et [Gust 80], la précipitation discontinue déclenchée sur les joints de grains et le bord de l'éprouvette dans les alliages Ni-7,5 at. % In et Ni-5 at. % In croit avec la même vitesse (Fig. 3. 10).

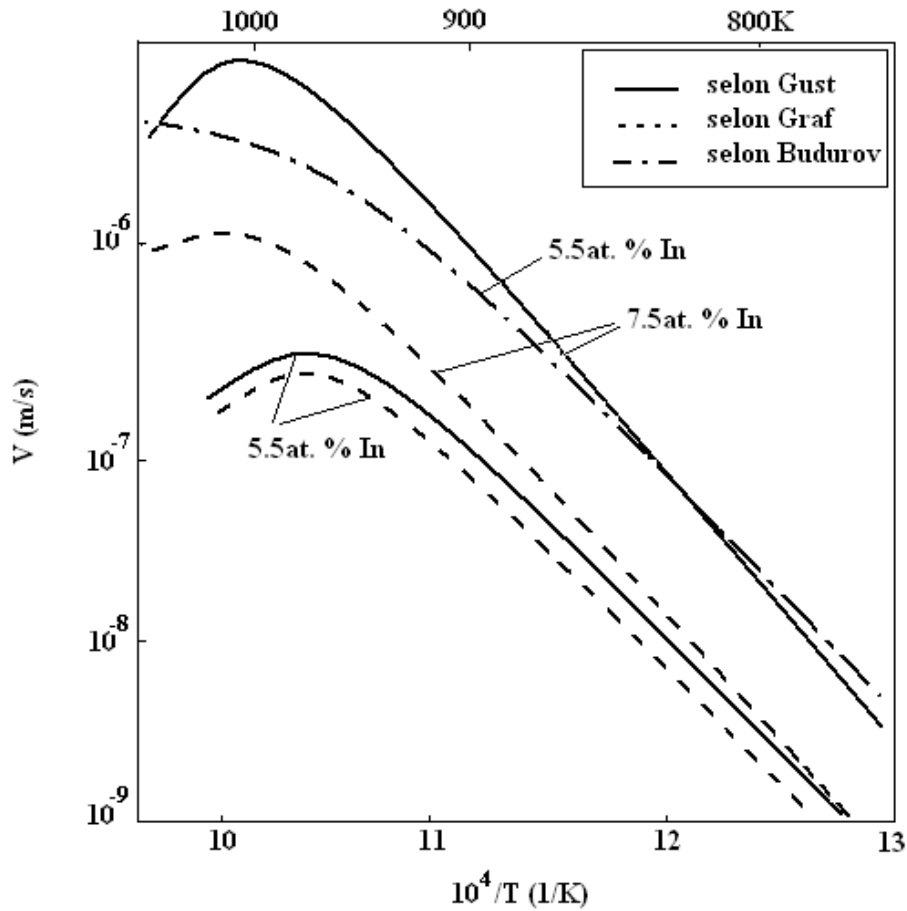


Figure 3. 10 : Vitesse de croissance du précipité mesurée dans les alliages Ni-7.5 % at. In et Ni-5 % at. In [Gust 80], en comparaison avec celle indiquée dans la littérature [Graf 76] et [Budu 78a].

Dans leur étude sur l'alliage Ni-2 et 3.2 % at. In, [Abdou 87a] montre la dépendance de largeur de la précipitation discontinue W , et l'espacement interlamellaire λ en fonction du temps et de la température de vieillissement respectivement (Fig. 3. 11) et (Fig. 3. 12). Près de la température de la limite de solubilité, il y a une diminution dramatique de la vitesse à cause de la réduction de la force motrice et un large espacement interlamellaire.

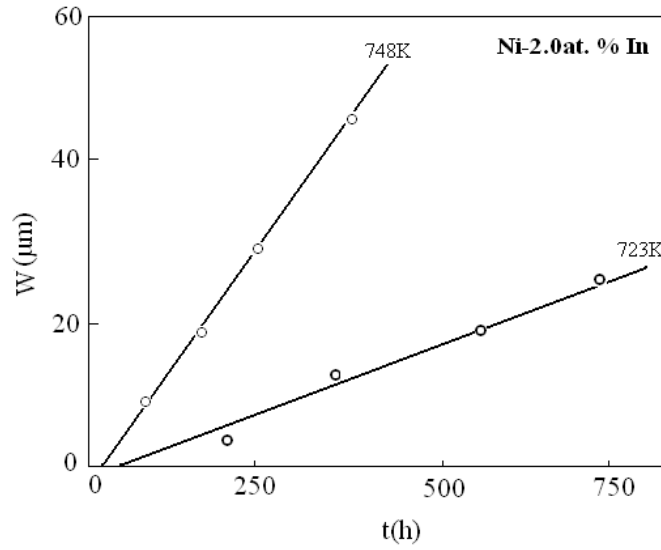


Figure 3.11 : Variation de largeur de la précipitation discontinue en fonction du temps de vieillissement de l'alliage Ni-2 at. % In [Abdo 87a].

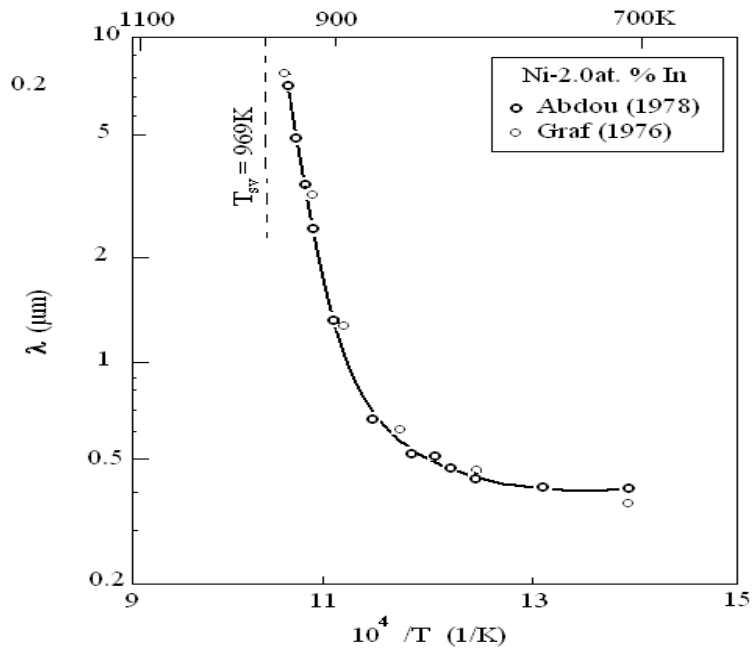
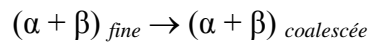


Figure 3.12 : Variation de l'espace interlamellaire de précipitation discontinue en comparaison avec celle indiquée dans la littérature [Abdo 87a].

3.2. 5. Coalescence discontinue

Une deuxième transformation de phases de même nature que la précipitation discontinue a fait l'objet de plusieurs études. Cette réaction appelée grossissement discontinue ou encore coalescence discontinue, produit à partir de la structure à lamelles fines obtenues par précipitation discontinue, une structure identique mais à lamelles plus larges avec les mêmes phases (α et β) (Fig. 3. 13). La microstructure se transforme en une structure lamellaire coalescée avec les deux mêmes phases suivant la réaction :



Le grossissement discontinu est une réaction qui prend naissance aux joints de grains de forte désorientation. Ce processus de croissance des lamelles est thermiquement activé. Cette réaction est caractérisée par des temps de revenu plus longs que ceux effectués pour la précipitation discontinue, ce qui conduit à un état structural plus proche de l'équilibre [Brad 99].

La précipitation discontinue découverte clairement par les microscopies optique et électronique est caractérisée par une structure lamellaire grossière à toutes les températures de vieillissement ; la croissance des cellules lamellaires grossières peut être vue par la consommation de la structure lamellaire fine produite par la précipitation discontinue. Dans l'alliage Ni-4.6 % at. In, la réaction de coalescence discontinue est produite dans deux directions perpendiculaires aux joints de grains (Fig. 3.14), et les valeurs de l'espace interlamellaire sont 3 à 8 fois plus grandes que celles de la précipitation discontinue (Fig. 3.15). Cependant, les vitesses de croissance des cellules lors de la précipitation discontinue sont plus grandes que celles de la coalescence discontinue (Fig. 3.16), ce phénomène est aussi observé dans d'autres systèmes comme Pb-Na [Pete 68], Co-Si [Livi 74], Fe-Ni-Ti [Four 79], Cu-In [Livi 74] et Ni-In [Chua 86]. En 2001, [Boum 01], ont proposé un nouveau modèle de coalescence des précipités cellulaires.

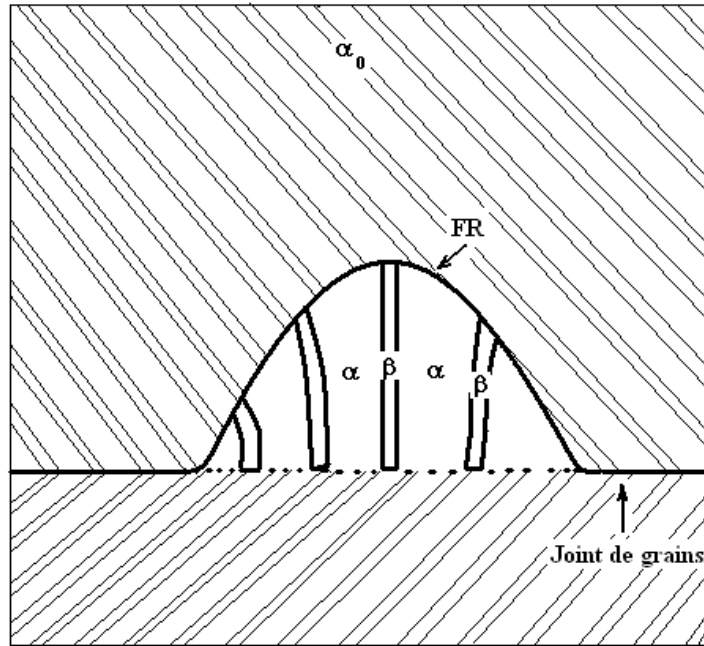


Figure 3. 13 : Représentation schématique de la coalescence discontinue [Kaur 89].

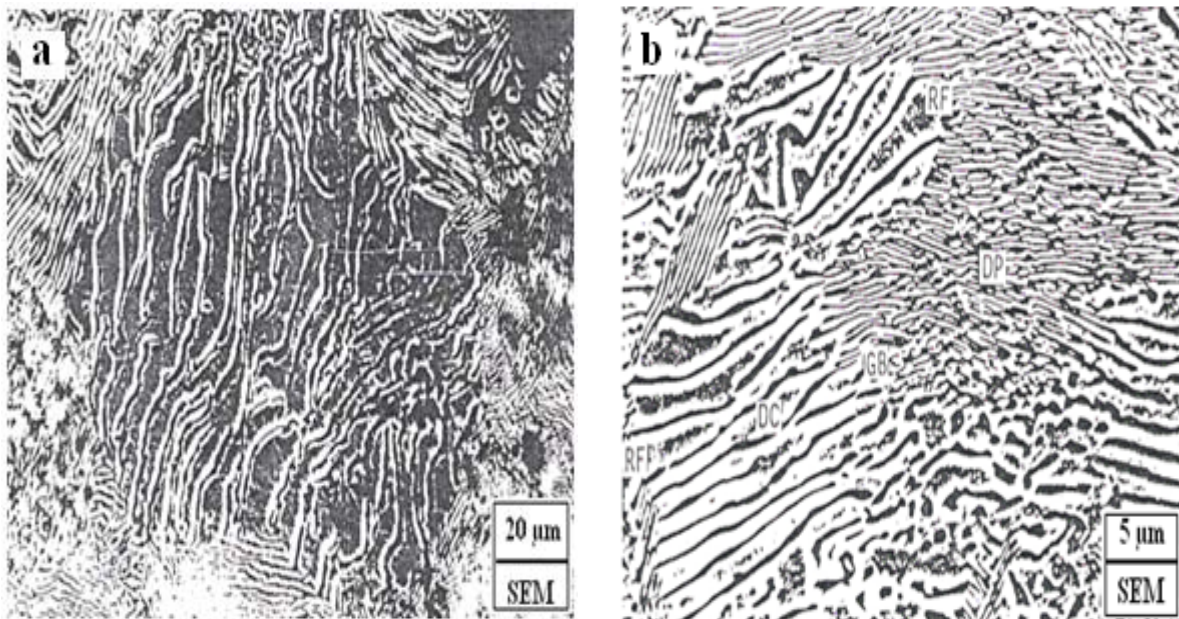


Figure 3. 14 : Coalescence discontinue dans l'alliage Ni-4.6% at. In vieilli 50 h à 585 °C (a) et 80 h à 602 °C (b) [Abdo 87b].

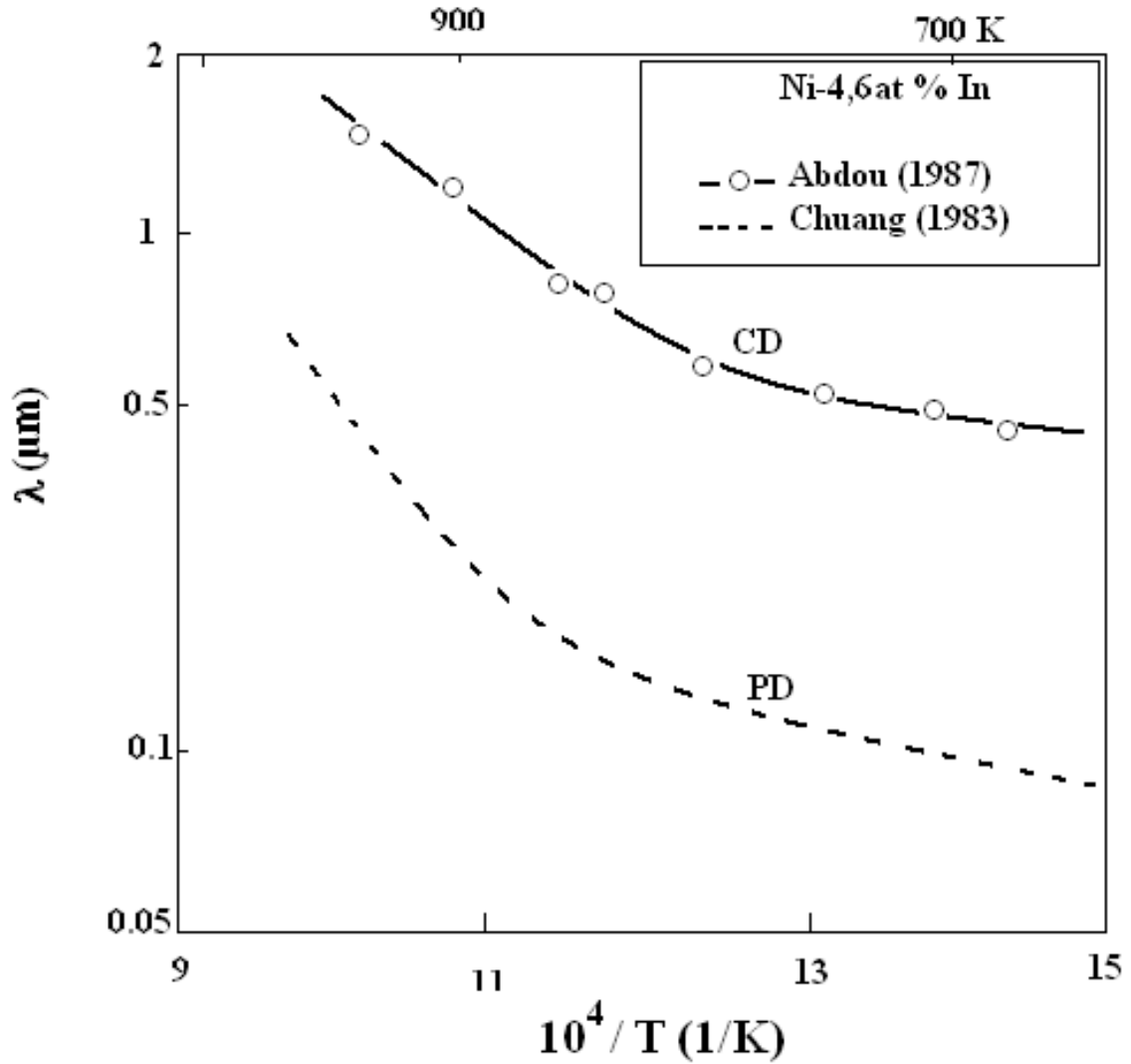


Figure 3. 15 : l'espace interlamellaire de précipitation discontinue (PD) et coalescence discontinue (CD) dans l'alliage Ni-4.6at % In [Abdo 87a].

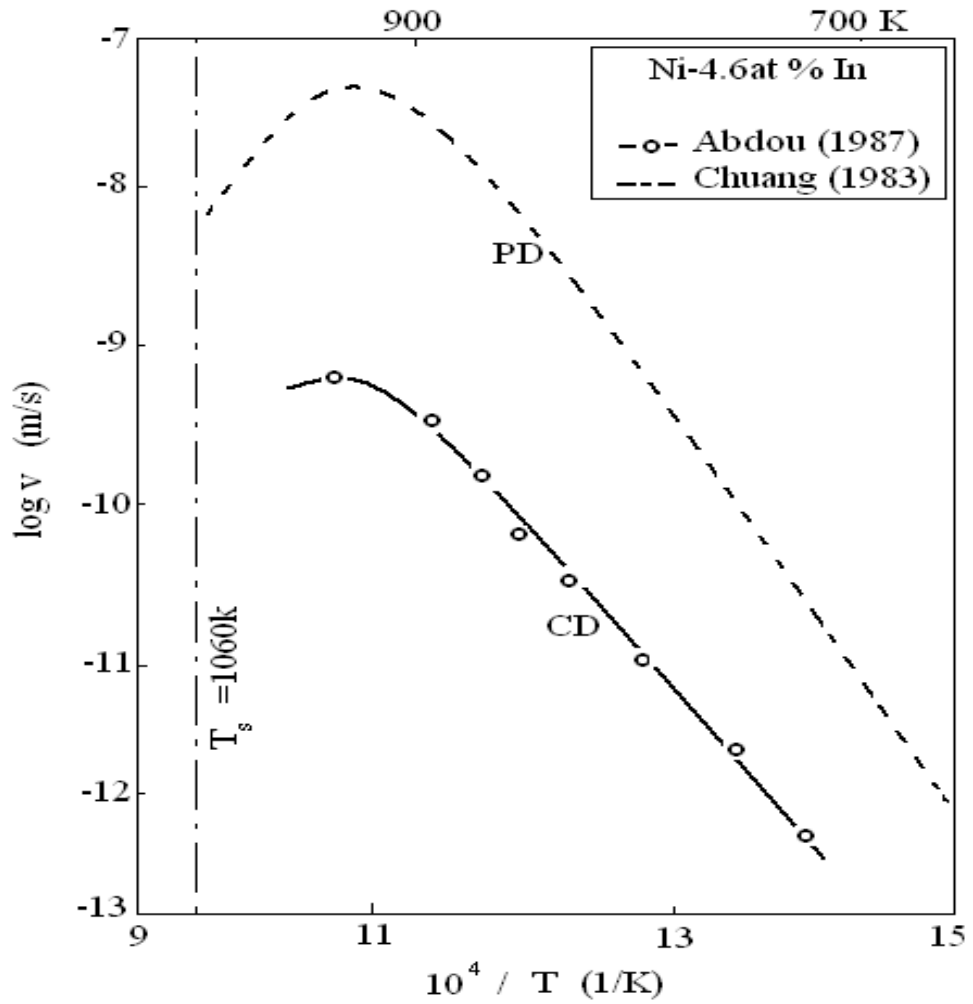


Figure 3. 16 : Vitesses de croissance de cellule de précipitation discontinue (PD) et coalescence discontinue (CD) dans l'alliage Ni-4.6 at. % In [Abdo 87a].

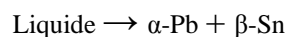
3. 3 - Généralités sur les alliages de plomb.

3.3. 1 - Introduction :

L'utilisation de l'homme de Pb et Sn s'étend bien sur un millénaire [Tylc 76]. Ces métaux ont été exploités pour leurs points de fusion bas et sont particulièrement utiles pour des applications de soudure. Klein-Wassink [Klei 89] signale que les Romains ont utilisé un alliage Pb-Sn pour souder la jonction de pipes. L'utilité de ce système d'alliage n'a pas été diminuée dans les siècles suivants; actuellement, les alliages Pb-Sn sont utilisés largement en électronique dans des applications de soudure de joints [Klei 89, Tumm 89, Thwa 84 et Mack 86].

Le diagramme d'équilibre de phase présenté dans la figure 3. 17 montre bien que la solubilité maximale de l'étain dans le plomb est de 19.2 % mass. à 183 °C (456K). L'alliage Pb-Sn [Kara 88] est caractérisé par une réaction eutectique simple qui à 183 °C. Dans ce système, près des microstructures d'équilibre résultant de la solidification peut être divisé en trois classes basées sur leur composition suivantes: Eutectique, hypoeutectique et hypereutectique.

La solidification d'équilibre d'un alliage de Pb-Sn avec la composition eutectique suit la réaction eutectique suivante :



Où la solution liquide homogène est stable au-dessus de 183 °C et se sépare en deux phases solides, α -Pb (FCC) et β -Sn (BCT), qui est stable au-dessous 183 °C. La microstructure formée par cette réaction consiste en lames s'alternant en α -Pb (blanche) et β -Sn (sombre) comme il est indiqué dans la micrographie électronique (Fig. 3.18).

On note aussi que l'espacement interlamellaire varie avec le taux de refroidissement à cause des fluctuations des contributions de l'énergie libre à la force de dérive pour la réaction eutectique. En pratique, un faible refroidissement abouti à un espacement interlamellaire comme il est indiqué par la relation suivante [Chal 64]

$$S = \alpha R^{1/2}$$

Où S est l'espacement interlamellaire et R est la vitesse du front de la réaction. La taille des lamelles varie aussi avec le taux de refroidissement.

D'autre part, [Adev 82] et [Hert 93] ont étudié par DRX, le diagramme de phase de Pb-Sn-Ca de 0.2 % mass. Ca et de 3.0 % mass. Sn. La méthode consiste en la mesure du paramètre de maille de la matrice α -Pb (CFC). La quantité d'une autre phase à l'équilibre était trop petite pour être analysé par DRX. En conclusion, les trois phases, α , CaPb_3 et CaSn_3 peuvent être présentes simultanément, afin de donner un paramètre de maille constant de la matrice α .

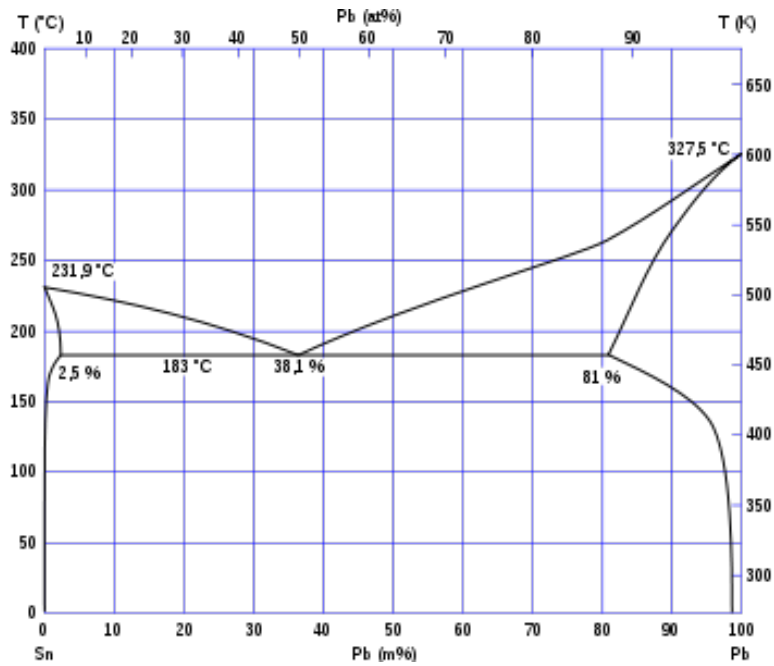


Figure 3. 17 : le diagramme d'équilibre de système Pb-Sn [Mass 90].

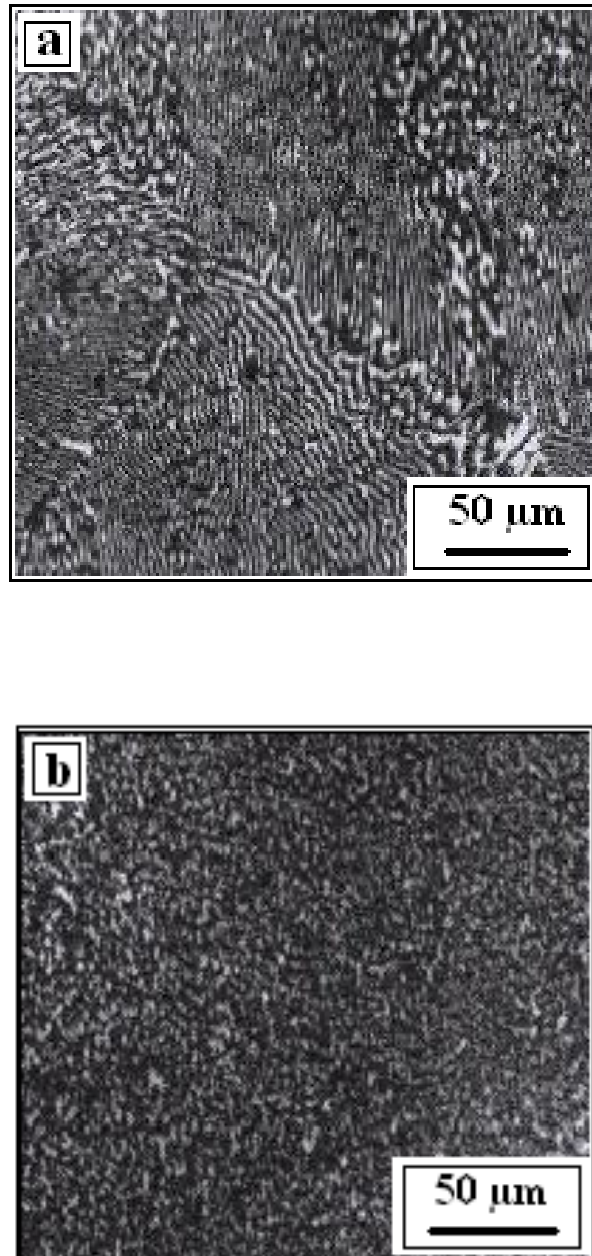


Figure 3. 18 : Microstructures de l'alliage Pb-Sn avec une réaction eutectique α -Pb (blanche) et β -Sn (sombre), (a) refroidissement lent et (b) refroidissement rapide [Klui 90].

3.3. 2 - Mécanisme de germination et de croissance

3.3.2. 1- Modèle de Tu et Turnbull ou « Pucker Mechanism »

Dans leur étude sur les bicristaux d'un alliage Pb-Sn, [Tu 67 a, b] ont mis en évidence un mécanisme de germination de la phase β sur un joint de grains (Fig. 3. 19). La Figure 3. 19b montre une particule β après une croissance considérable ; son orientation peut être déterminée par le plan de contact du grain 2 ; cette orientation choisit l'énergie interfaciale minimale. Les énergies spécifiques interfaciales de la phase β sont différentes dans les deux grains ($\sigma_2 < \sigma_1$), ce qui pourvoit une force motrice qui va causer le mouvement du joint autour de la plaque β pour réduire l'énergie d'interface et la plaque β se trouve dans le grain 2 (Fig. 3. 19c et d). Une seconde plaque β se forme parallèlement à la première puis une troisième plaque et ainsi de suite, vont apparaître successivement (Fig. 3. 17f) constituant une précipitation cellulaire. [Tu 67a et b] proposèrent que le mouvement initial nécessaire du joint de grains est induit par la précipitation même de la particule β . Des études expérimentales [Tu 72] et [Fore 78], et théoriques [Lee 75] et [John 75] ont montré que l'énergie libre de Gibbs d'activation du processus de germination ΔG^* décroît considérablement si les facettes de germes sont formées aux joints de grains (Fig. 3. 20). En se pliant, ce dernier permet d'atteindre l'équilibre (Fig. 3. 20c). Ainsi, on a trouvé que ΔG^* d'un germe à une facette est toujours plus petite que celle d'un autre à deux facettes.

Lee et al [Lee 75 a et b] montrèrent que le mécanisme de repli est seulement favorisé quand :

$$0^\circ \leq \Phi \leq 18^\circ \quad \text{pour} \quad \sigma_{\alpha\beta}^c \leq 0.5 \sigma_{\alpha\beta}$$

$$0^\circ \leq \Phi - \Phi_{c1} \leq 18^\circ \quad \text{pour} \quad \sigma_{\alpha\beta}^c > 0.5 \sigma_{\alpha\beta}$$

tel que Φ_{c1} : est l'angle critique de contact entre le joint de grains et la facette.

$\sigma_{\alpha\beta}^c$ et $\sigma_{\alpha\beta}$: sont respectivement les énergies spécifiques du joint germe / matrice désordonné et la facette.

3.3.2. 2 - Modèle de Fournelle et Clark

Fournelle et al [Four 79] et [Four 91] ont considéré que la migration du joint de grain due à sa courbure et au déséquilibre à l'arête du grain, sont la première étape du développement de la précipitation cellulaire ; ceci a été observé pour la première fois par Fournelle et Clark dans l'alliage Cu-In (Fig. 3. 21). Dans son mouvement le joint de grains appauvrit la surface derrière lui, en absorbant les atomes de soluté qui arrivent à former un germe de la phase d'équilibre sur le joint même (Fig.3. 21a, b). Ces germes appelés allotriomorphes, agissent comme centres de fixation forçant ainsi le joint de grain à s'introduire entre eux (Fig. 3. 21c). Les atomes de soluté diffusent le long de ce joint pour arriver aux germes. Ces derniers croissent parallèlement à la direction de déplacement du joint, derrière lequel une structure lamellaire prend forme. La Figure 3. 21d montre l'allongement des allotriomorphes suivant la courbure du front de réaction.

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

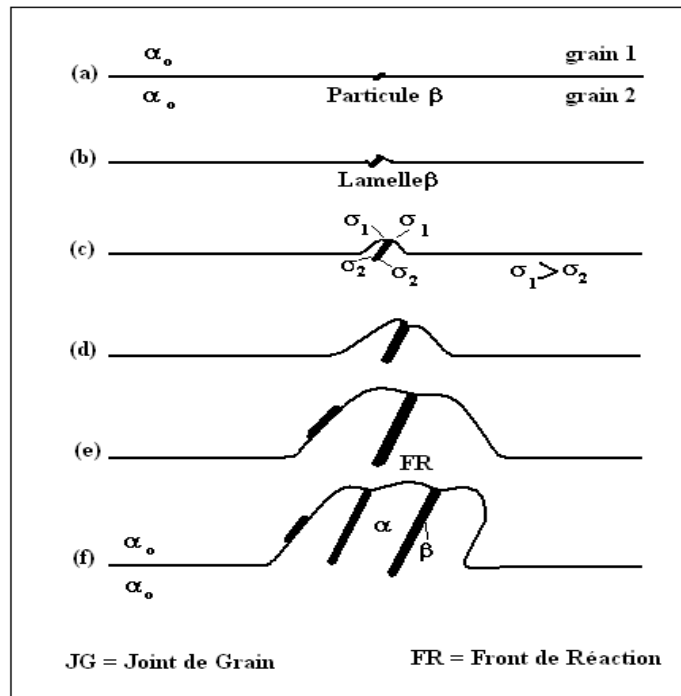


Figure 3. 19: Développement d'une précipitation cellulaire d'après le modèle de Tu et Turnbull [Tu 67].

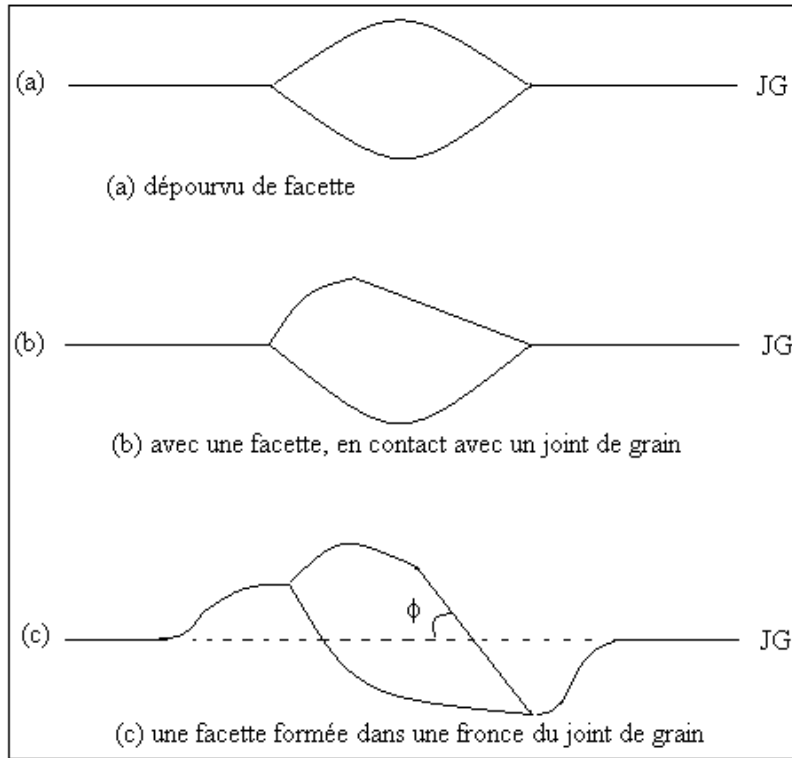


Figure 3. 20: La forme de nucléation des allotriomorphes sur le joint de grain [Lee 75a et b].

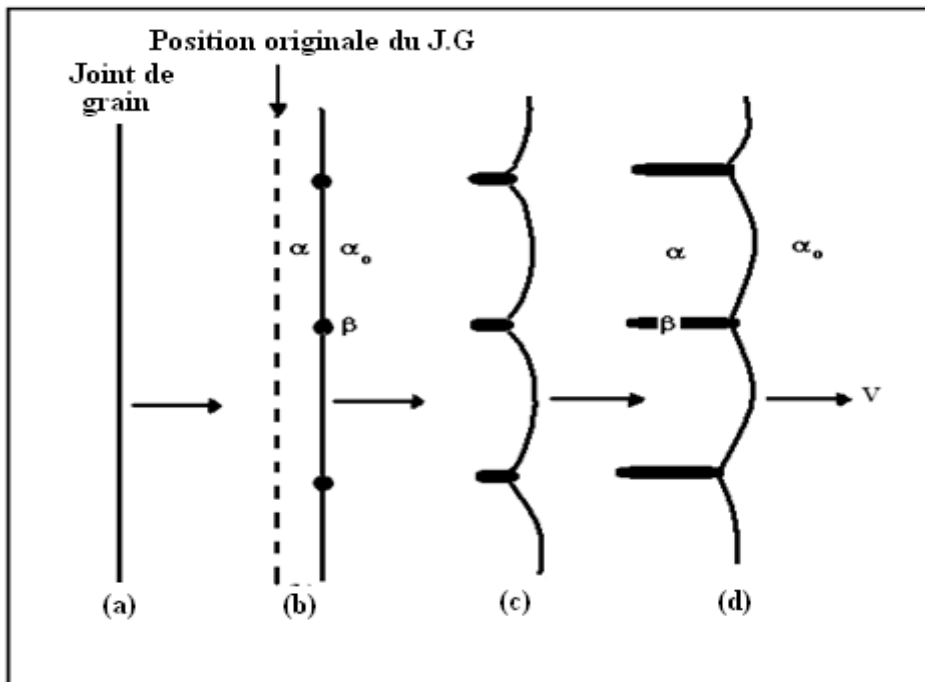


Figure 3. 21: Développement d'une précipitation cellulaire d'après le modèle de Fournelle et Clark [Four 72].

Tu et al [Tu 69] ont étudié le système d'alliage Pb-5.5 % at. Sn et ont montré que les plaquettes précipitées sont les plus souvent en forme de lames et présentent de nombreuses fissures et de nombreux trous. Elles sont suffisamment fines pour transmettre des électrons de 80 KV et l'épaisseur d'une plaquette de ce type est inférieure à 750 Å. Les grandes faces de la plupart de ces plaquettes sont parallèles aux plans (010). Ce résultat suppose que la relation d'orientation entre l'étain et le plomb précipité, doit être corrigée et devient :

$$(010)_{\text{Sn}} // (111)_{\text{Pb}} \text{ et } [001]_{\text{Sn}} // [110]_{\text{Pb}}$$

3.3.3 - Effet de la déformation sur le durcissement

Les alliages de plomb non vieillis présentent après laminage à froid une dureté plus élevée. La structure évolue par un traitement de vieillissement à 20 °C. La force motrice de la transformation réside dans la sursaturation de la matrice et dans l'énergie d'écrouissage. Le résultat est dû à deux mécanismes, un mécanisme d'adoucissement (recristallisation) et un mécanisme de durcissement (transformation continue ou discontinue) [Hila 00], [Saad 02] et [Saad 04].

L'évolution de la dureté en fonction du temps et du taux de laminage pratiqué avant durcissement de l'alliage Pb-Ca est montrée sur les figures 3. 22 et 23 ; les échantillons non vieillis présentent après laminage, une dureté plus élevée, à cause de l'écrouissage. Ceci traduit la compétition entre les deux types de mécanismes : la recristallisation (adoucissement) et le vieillissement (durcissement).

La force motrice de la transformation est liée aussi bien à l'énergie d'écrouissage qu'à la sursaturation obtenue par la trempe. Une déformation pratiquée après vieillissement donne une structure légèrement plus dure. La dureté finale des produits écrouis après vieillissement est toujours inférieure à celle des échantillons non déformés [Hilg 95].

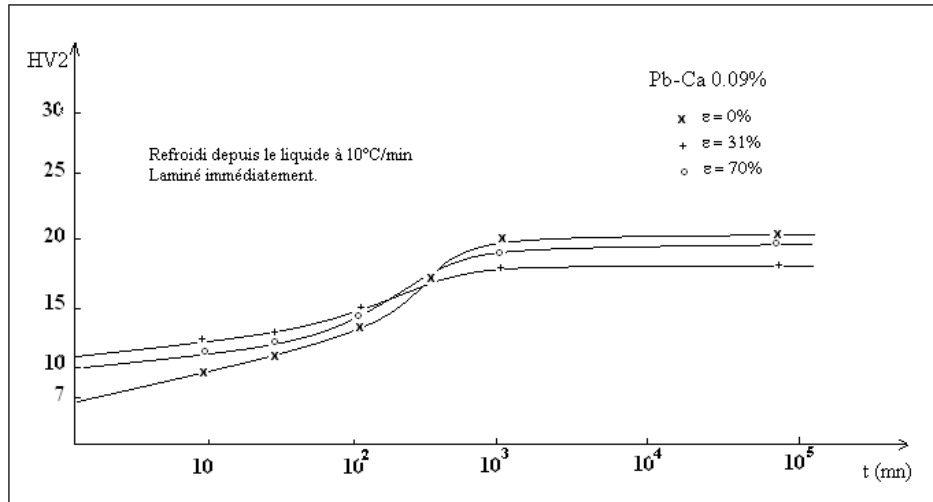


Figure 3. 22: Evolution de la dureté d'un alliage Pb- 0.09 % at. Ca en fonction du temps à 20°C pour différents taux de laminage [Hilg 95].

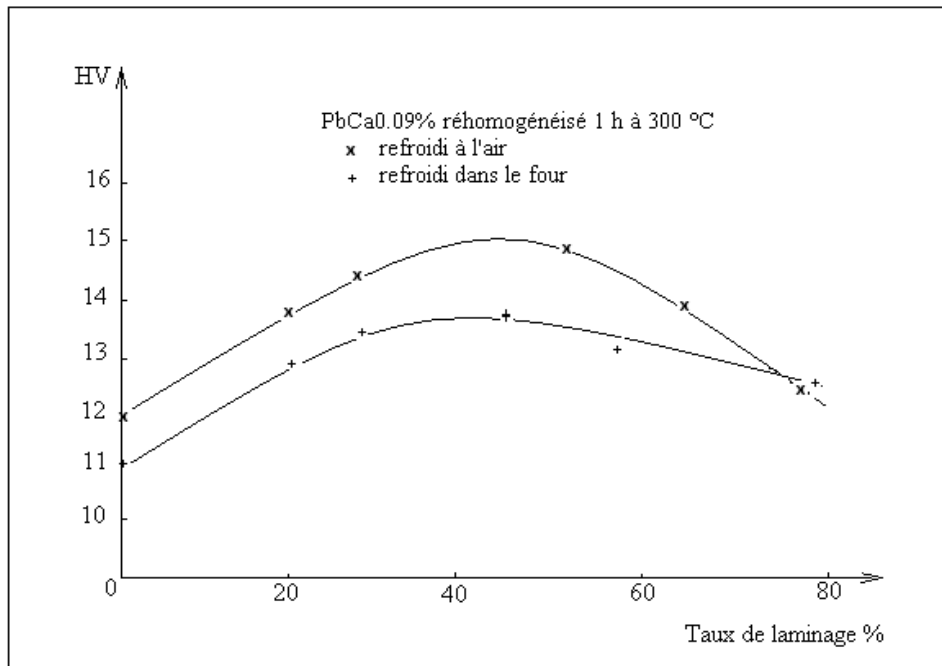


Figure 3. 23: Variation de la dureté d'un alliage Pb- 0.09 % at. Ca en fonction du taux de laminage [Hilg 95].

Globalement, l'écroutissage entraîne toujours un accroissement de la cinétique de transformation. Un laminage pratiqué après durcissement montre une structure légèrement plus dure. Pour des taux d'écroutissage élevés, la recristallisation se fera pendant le laminage. Une recristallisation statique ou dynamique rend la dureté inférieure à celle des échantillons non écroutis [Hilg 95].

Pour le plomb, la température de fusion T_f est 327 °C, les différents processus de transformation de phase liés à la diffusion des défauts (ponctuels ou dislocations), des éléments en solution ou encore à l'autodiffusion du plomb peuvent se manifester dès 20°C (recristallisation, vieillissement des solutions sursaturées). Les alliages de plomb subissent un traitement thermique interrompu et leur mise en forme à 20 °C correspond à une déformation à chaud [Cail 86].

3.3. 4 - La cinétique de précipitation discontinue

Desorbo et al [Deso 56] ont étudié sur la cinétique de précipitation discontinue dans l'alliage Pb-Sn, et la déformation plastique d'un échantillon de Pb-Sn avant ou au après court d'un traitement d'homogénéisation conduit à une recristallisation caractérisée par un affinement des grains, ce qui augmente le potentiel de sites de germination.

Dans le système d'alliage Pb-Sn polycristallin, le temps nécessaire pour la demi-précipitation isotherme est une fonction du temps, de la température d'homogénéisation ainsi que de la prédéformation avant l'homogénéisation.

Pour la première transformation discontinue, les alliages Pb-Sn présente une valeur de $n = 1$ qui traduit un mécanisme de croissance contrôlé par les interfaces.

[Abdo 87a] a montré sur l'alliage Pb-8.3at. % Sn que l'espace interlamellaire λ croit avec l'augmentation de température de recuit (Fig. 3. 24).

La précipitation discontinue de Sn dans l'alliage Pb-Sn se produit par nucléation et la croissance des cellules hémisphériques, et l'espace interlamellaire augmente approximativement comme l'inverse du logarithme du taux de sursaturation [Turn 58]. Pour une concentration initiale de Sn, la concentration de la cellule augmente avec la diminution de la température jusqu'à une valeur limite de la température Fig. 3. 25. Les résultats de la

cinétique montrent que le taux de croissance de la cellule est gouverné par la diffusion de Sn le long de la limite de la cellule [Tied 54], [Turn 55] et [Bore 55].

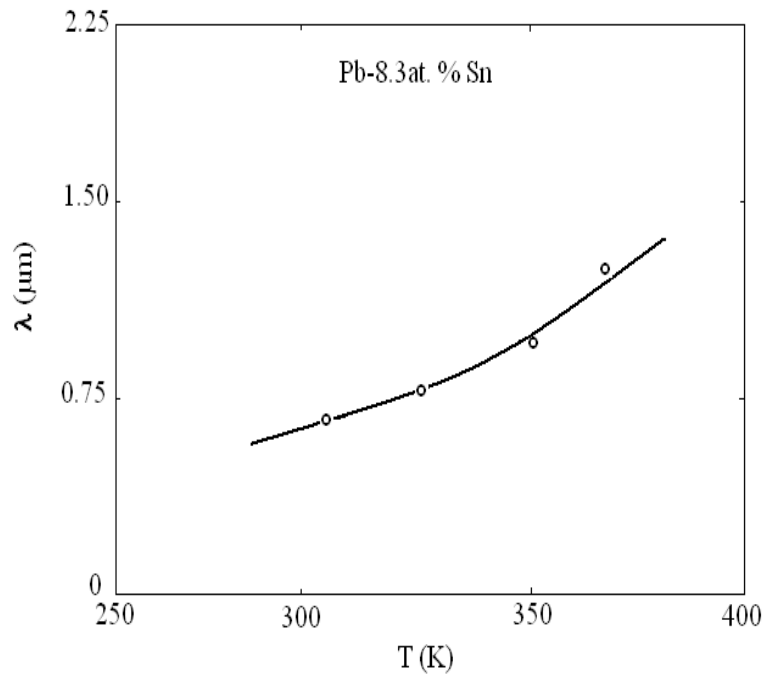


Figure 3. 24 : Variation de l'espace interlamellaire en fonction de la température de vieillissement dans l'alliage Pb-8.3at. % Sn [Abdo 87a].

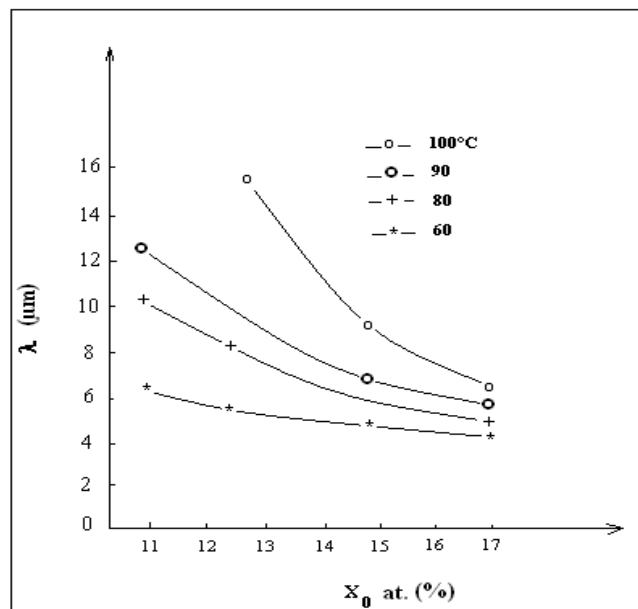


Figure 3. 25 : Variation de l'espace interlamellaire en fonction de la concentration de l'étain et la température de vieillissement dans l'alliage Pb-Sn [Turn 58].

[Turn 58] montre que les cellules de l'alliage Pb-6.8 at. % Sn se forment durant un temps court, et leur taux de croissance G à basses températures peut être expliqué par la diffusion de Sn le long de la limite des cellules (diffusion en volume) (Fig. 3. 26). Pour une croissance gouvernée par la diffusion à la limite de la cellule, il a été montré approximativement [Bore 44]:

$$G = 2 \left(\frac{X_G - X_0}{X_0} \right) \frac{D\lambda}{l^2}$$

où λ : est l'épaisseur effective du joint ; l : l'espace interlamellaire ; D : le coefficient de diffusion des atomes de Sn avec les joints, et (X_G, X_0) sont les fractions atomiques de Sn dans les solutions sursaturées et saturée respectivement.

Cependant, Zener a montré que lorsque la croissance des cellules est gouvernée par la diffusion en volume, G varie en $\frac{1}{l}$ [Nyst 49].

Aaronson et al [Aaro 68] ont modifié l'équation de Turnbull comme suit :

$$G = \frac{4\lambda D_b}{l^2}$$

[Cahn59] a proposé une équation de croissance de cellule qui suppose que la concentration du soluté de la phase appauvrie n'est pas près de la concentration d'équilibre.

3.3. 5 - L'énergie d'activation

Les énergies d'activations calculées à partir des variations de dureté ou des vitesses de déplacement des fronts de réaction en fonction de la température prennent des valeurs de 11 à 20 KJ/mol dans les alliages Pb-Ca et Pb-Ca-Sn. Pour une première transformation discontinue alors que l'énergie d'activation de l'autodiffusion du plomb est 104 KJ/mol. Pour la deuxième et la troisième réaction discontinue, les énergies d'activation sont plus élevées. On trouve 69 KJ/mol pour la troisième réaction discontinue avec précipitation de Pb_3Ca lamellaire dans le cas de l'alliage Pb-Ca.

Ainsi, dans le front de réaction, le processus de diffusion est très accéléré lors d'un mécanisme discontinu, ce qui permet de l'observer à basse température [Boui 91], [Hilg 91], [Hilg 93], [Hilg 94] et [Hilg 95].

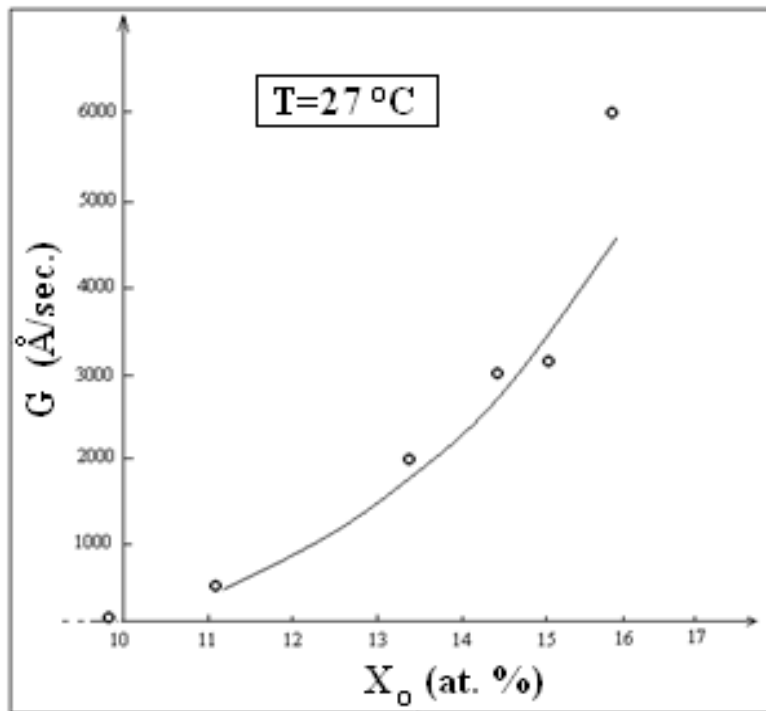


Figure 3. 26: Variation de taux de croissance de la cellule en fonction de concentration de l'étain dans l'alliage Pb - Sn à 27 °C [Turn 58].

4. METHODES EXPERIMENTALES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

4. 1- Choix et préparation des échantillons

Notre choix s'est porté sur trois types d'alliages :

1. Al-30 % mass. Zn,
2. Ni-3 % at. In
3. Pb-17.4 % mass. Sn

Dans ces alliages, la précipitation discontinue a été déjà observée mais plusieurs questions sur leurs mécanismes et leurs différentes étapes restent encore sans réponse et sans explication convaincantes. Ces matériaux ont été préparés dans notre laboratoire par fusion dans un dispositif où règne un vide poussé (vide secondaire de 10^{-5} Torr), à partir de matériaux très purs : Aluminium, Zinc et Nickel (99.999) et Indium, Plomb et Etain (99.99). Après la fusion les lingots ont subis une déformation plastique par laminage à froid avant le traitement d'homogénéisation pour accélérer la cinétique d'homogénéisation de la structure.

Les températures d'homogénéisation et de vieillissement sont choisies à partir du diagramme d'équilibre de chaque système [Sche 68], [Gust 81] et [Mass 90]; l'homogénéité de la structure a été vérifiée par diffraction des rayons X et par analyse à la microsonde électronique qui a en plus, confirmé que les concentrations sont pratiquement celles qu'on a choisies.

Pour éviter l'oxydation des échantillons durant le traitement de vieillissement à haute température, un ensemble de recuits et de trempe sous vide secondaire (jusqu'à 10^{-5} Torr) ont été réalisés. La température y est maintenue constante (± 2 °C) et la vitesse de trempe est réduite afin d'obtenir des solutions solides sursaturées.

Dans le but de faire des observations microscopiques, les échantillons ont été polis mécaniquement sur une polisseuse de type Phoenix Alpha, en utilisant du papier abrasif de différentes granulométries (180 – 4000) et un tissu feutré avec l'addition du lubrifiant et de la patte diamantée de granulométrie $\frac{1}{2}\mu\text{m}$. Après chaque polissage, les échantillons sont nettoyés à l'eau distillée, séchés puis attaqués chimiquement dans les bains suivants :

- Pour l'alliage Al-30 % mass. Zn, les surfaces ont été attaquées chimiquement par des réactifs d'attaques adéquats (le Keller) de composition :

- Eau distillée174 ml
- Acide fluorhydrique10 ml
- Acide chlorhydrique18 ml
- Acide nitrique46 ml

La durée d'attaque pour l'état de trempe est d'environ une seconde ; mais quand la précipitation se développe considérablement, il est préférable d'augmenter le temps d'attaque jusqu'à 10 secondes

- Pour les alliages de Ni-3 % at. In, le réactif d'attaque chimique est composé d'un mélange de :
 - FeCl₃..... 10 %
 - Ethanol 90 %

Avec une durée d'attaque de l'ordre de 30 secondes.

4. 2- Traitement mécanique : le laminage

Un procédé de base en métallurgie est l'opération de mise en forme dite « laminage ». C'est une déformation plastique qui consiste à réduire l'épaisseur d'un matériau métallique par compression continue, dans un laminoir constitué d'un paires de rouleaux métalliques tournant dans des sens opposés, on confère ainsi la forme et la taille voulues.

Le taux de laminage est un coefficient caractéristique de la variation relative de la section d'un produit au cours d'un laminage. Il est défini par l'expression suivante :

$$e = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_f}{\varepsilon_0} \times 100 \quad (4. 1)$$

Où ε_0 et ε_f sont respectivement les épaisseurs initiale et finale du produit.

Les traitements de laminage unidirectionnels à froid ont été réalisés dont le but d'introduire des dislocations (des sites privilégiés pour la germination) dans le matériau, ce qui influencera considérablement sur la cinétique de la précipitation.

Nous avons effectué des séquences de laminage sur des échantillons de l'alliage Pb-17.4 % mass. Sn avec des taux de réduction de : 15, 20, 30 et 37 %

4.3- Méthodes d'étude

Les méthodes d'analyse utilisées dans ce travail sont :

- La diffraction des rayons X
- La microdureté Vickers (HV)
- La microscopie optique.
- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)
- La dilatométrie

4.3.1- Diffraction des rayons X

L'un des signes macroscopiques fondamentaux qui peut nous renseigner sur le type de précipitation des solutions solides sursaturées, est la variation du paramètre du réseau cristallin de la matrice considérée, en fonction du temps de vieillissement. On observe non seulement un changement du nombre de raies de diffraction dû à la caractéristique de la décomposition, mais aussi une nouvelle répartition des intensités : celles des raies de la solution solide sursaturée (phase mère) diminuent et celle de raies correspondantes aux phases d'équilibre augmente, avec le temps de maintien à la température de vieillissement. Donc le spectre de diffraction des rayons X est le meilleur moyen pour déterminer cette variation du paramètre cristallin avec précision et pour suivre la quantité de précipités formés grâce à la variation de l'intensité des raies.

L'ensemble des spectres de diffraction ont été réalisés sur un diffractomètre « PANalytical X'Pert PRO », lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractions.

Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode en cuivre. Le filtre est constitué de nickel et ne laisse passer que la raie K_{α} ($\lambda_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$) dans la géométrie $\theta/2\theta$ c'est-à-dire, que l'échantillon tourne d'un angle θ tandis que le détecteur tourne d'un angle 2θ (Fig. 4. 1). Dans les conditions suivantes : tension du tube $V = 40 \text{ kV}$ et l'intensité du filament $I = 30 \text{ mA}$.

Les positions des pics dans l'espace angulaire étudié sont données par la fameuse relation de Bragg [Eber 89] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (4. 2)$$

Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux qui sont θ (l'angle d'incidence du faisceau X par rapport à la famille de plan (hkl)), λ (longueur d'onde de la radiation utilisée). Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans $\{hkl\}$; la longueur d'onde incidente a été fixée et la variable prise en compte est donc l'angle θ .

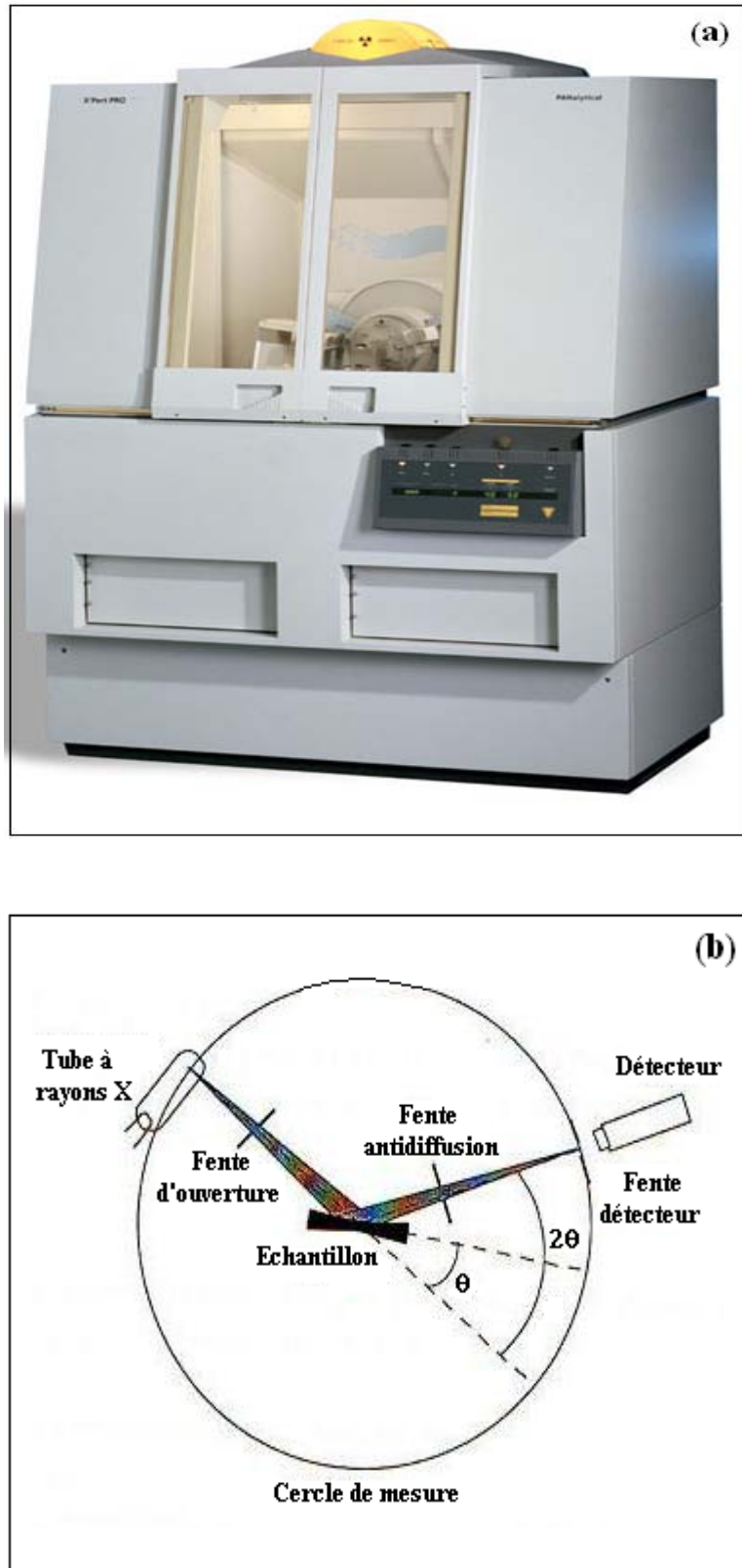


Figure 4.1 : Diffractomètre de type PAN alytical X ' Pert PRO (a) et schéma de principe du diffractomètre (b).

4.3. 2- Analyse par microduremètre

La dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la déformation, cette analyse est nécessaire pour estimer et suivre l'évolution l'une des propriétés mécaniques après chaque stade de traitement thermique ou thermomécanique. Pour cela, nous avons opté pour la dureté Vickers, avec un microduremètre de type System AFFRI (Fig. 4. 2), équipé d'un oculaire pour permettre de positionner l'empreinte, qui est nécessaire pour déterminer HV à partir d'un double clique sur le bouton de HV dans l'appareil ; où bien par l'application de la formule suivante :

$$Hv=1854.4 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (4. 3)$$

Où :

P : charge appliquée (gf)

d : longueur moyenne des diagonales de l'empreinte (μm)

Les échantillons sont préalablement polis à la pâte diamantée μm . Les tests de microdureté sont effectués avec un poids de 100 g pour le système Al-Zn et Ni-In et 50 g pour le système Pb-Sn. (05) essais sont effectués pour chaque état. On prend en compte la valeur moyenne des deux diagonales de l'empreinte.



Fig. 4. 2 : Microduremètre semi automatique du type AFFRI à pénétration Vickers

4.3. 3- Analyse par microscope optique (MO)

La première approche pour une compréhension des différents traitements thermiques et thermomécaniques subis par l'échantillon est sa microstructure, car on peut observer, pour une matrice donnée, la taille des grains, la répartition des précipités, les lignes de glissement, les macles et d'autres caractéristiques structurales.

Les observations métallographiques sont effectuées sur un microscope optique de marque Hund, contenant 4 objectifs (x4, x16, x40, x100) ; et équipé d'un appareil photo numérique. Nous avons réalisé cette analyse au sein du laboratoire du département de métallurgie à l'université de Biskra. Cette technique nous permet ainsi d'observer les phases et de commenter leurs morphologies respectives.

4.3.4 - Analyse par la calorimétrie différentielle (DSC)

4.3.4. 1- Principe

La calorimétrie différentielle (DSC) est une technique utilisée pour étudier le comportement des matériaux lorsqu'on les chauffe ou on les refroidit.

L'analyse calorimétrique différentielle reste une des meilleures techniques pour la détection des transformations de phases à l'état solide, grâce à la mesure de l'énergie mise en jeu lors d'un chauffage. En général, on note l'apparition de deux types de pics : l'un exothermique lié aux processus de précipitation des phases d'équilibre et l'autre endothermique lié aux processus de dissolution de ces dernières.

Les fractions volumiques des phases sont proportionnelles au changement d'enthalpie, ces dernières sont données par la mesure de l'aire de chaque pic. Toutefois, ces aires dépendent de la ligne de base de la courbe de DSC, où il n'est pas facile de la tracer (il faut un choix judicieux).

4.3.4. 2- Schéma de principe d'une calorimétrie différentielle

Les mesures de calorimétrie ont été effectuées sur un appareil de type DSC 200 PC (NETZSCH), qui permet de mesurer le flux de chaleur (Fig. 4. 3). On dispose de deux fours indépendants dans lesquels on place d'une part l'échantillon, et d'autre part un échantillon de référence ayant la même capacité calorifique que l'échantillon mais ne présentant aucune transformation dans la gamme de températures utilisées (Aluminium pur 5N dans notre cas).

On enregistre la différence de flux de chaleur $\square Q$ nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température, imposée par le cycle thermique. Nos échantillons sont pris à l'état de trempe.

La calorimétrie différentielle (DSC) permet de mesurer les libérations ou absorptions d'énergie qui ont lieu dans un échantillon lorsqu'on lui fait subir un cycle thermique. On peut ainsi accéder à plusieurs types de modifications de la microstructure d'un matériau: les transformations de phases (exothermiques pour une précipitation, endothermiques pour une dissolution), restauration et recristallisation (exothermiques).

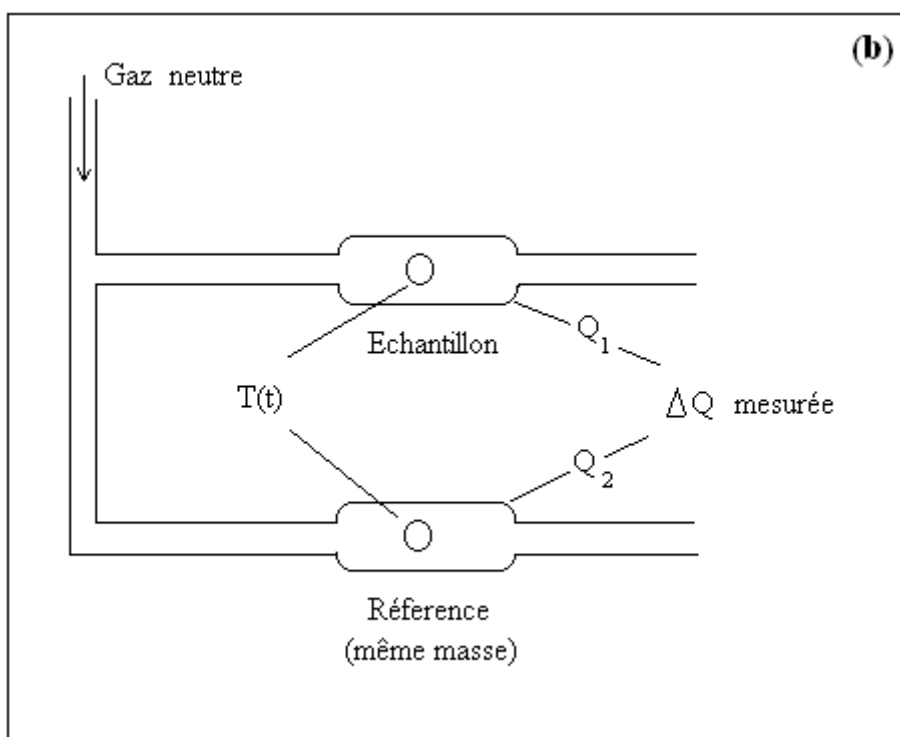


Figure 4. 3 : L'appareil d'analyse calorimétrique différentielle utilisée (DSC 200 PC NETZSCH) (a) et schéma du principe de fonctionnement de DSC (b).

4.3.4. 3- Préparation des échantillons

Les échantillons analysés ont typiquement une masse de 15 (± 2) mg, les vitesses de chauffage choisies pour notre étude varient de 2 jusqu'à 25 °C/min., sur une gamme de température de 25 à 500 °C.

4.3. 5- Dilatométrie

La plupart des matériaux se dilatent lors d'une augmentation de la température pour une même phase de la matière. Une augmentation de l'énergie interne du matériau a pour effet d'augmenter l'amplitude de vibration des atomes du matériau et d'accroître ainsi la séparation moyenne entre les atomes.

4.3.5. 1- Principe

La dilatation thermique permet de mettre en évidence la transition thermique en mesurant la variation du volume molaire V en fonction de la température T . Le changement de pente de la courbe met en évidence la zone de transformation de phase.

La dilatation thermique permet également de connaître une autre caractéristique des alliages: son coefficient de dilatation linéaire. En effet, le dilatomètre permet d'enregistrer l'allongement $\Delta l = l - l_0$ d'un échantillon de longueur initiale l_0 , résultant d'une augmentation de température $\Delta T = T - T_0$.

α est défini par la relation suivante :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \times \Delta T \quad (4. 4)$$

L'échantillon est placé dans un four dont la température augmente linéairement jusqu'à la température maximale souhaitée à vitesse constante.

4.3.5. 2- Schéma de principe d'un dilatomètre

Le dilatomètre utilisé pour mesurer les températures de transformation de phases est de type NETZSCH 402 C, le principe de dispositif de mesure par dilatomètre est présenté sur la [figure 4. 4.](#)

Le poussoir en alumine transmet la variation dimensionnelle de l'échantillon au noyau en fer doux, qui est un capteur de déplacement. La température du four est mesurée à l'aide d'un thermocouple situé au-dessus de l'échantillon. Une vis micrométrique permet de mettre en contact le poussoir et l'échantillon et, éventuellement de le mettre en précontrainte. L'ordinateur convertit les valeurs du courant en variation dimensionnelle.

Enfin, le logiciel de dilatométrie permet de traiter la courbe. Nous obtenons ainsi les températures de transformation de phases en traçant les tangentes et le coefficient thermique en mesurant la pente de la courbe dans un intervalle de température.

4.3.5. 3- Préparation des échantillons

Pour les mesures des températures de transitions et le coefficient de dilatation thermique, il est nécessaire de disposer d'un échantillon sous forme d'un barreau de dimensions fixes.

Le dilatomètre impose des barreaux de longueur comprise entre 10 et 25mm. Les faces perpendiculaires à la plus grande longueur du barreau doivent être parallèles. Les échantillons sont préparés à l'aide d'une polisseuse par frottement sur des disques abrasifs de granulométrie entre 100 à 800.

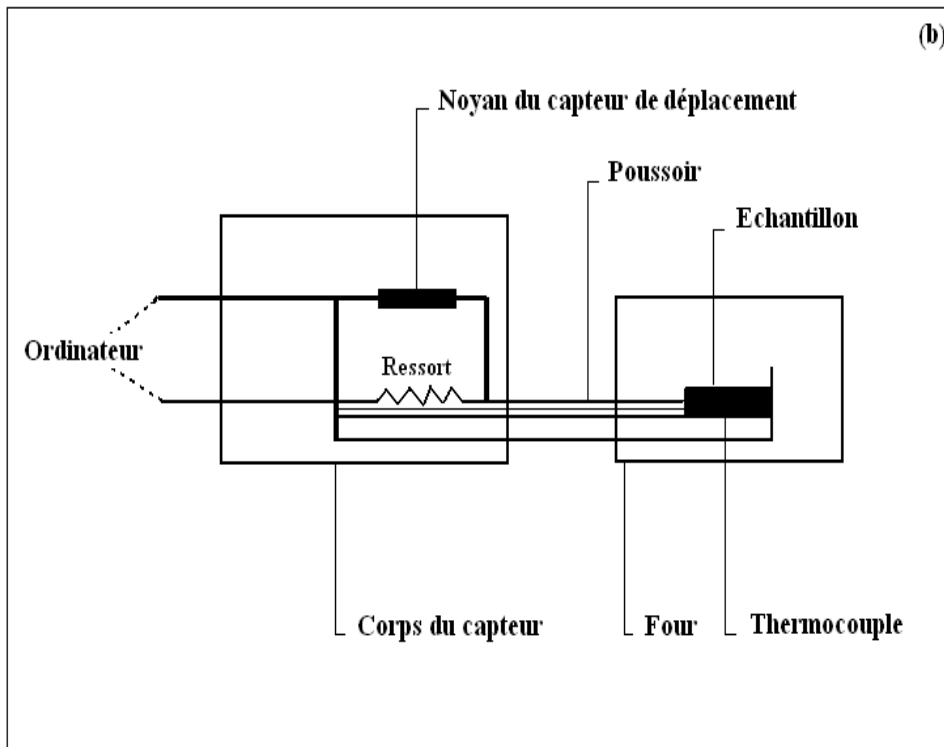


Figure 4. 4. Dilatomètre différentiel de type NETZSCH 402 C (a) et schéma du principe de fonctionnement (b).

5. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

5. 1- La précipitation dans l'alliage Al-30% mass. Zn

5. 1. 1- Effet du traitement thermique sur la précipitation discontinue :

Dans le but de mettre en évidence l'effet des traitements thermiques sur le développement de la précipitation discontinue dans l'alliage Al-30 % mass. Zn, nous présentons l'état de référence de notre échantillon qui est un échantillon qui a subi une homogénéisation à 420 °C pendant 5 h puis trempé à l'eau. Le spectre de diffraction des rayons X de cet échantillon montre l'existence seulement les pics de la matrice sursaturée α_0 qui très riche en atomes de soluté (Zn) (Fig. 5. 1).

Par contre, un traitement thermique réalisé lors d'un essai de dilatométrie (Fig. 5. 2) jusqu'à 450 °C suivie d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante montre bien l'existence d'un pic (expansion) dans l'intervalle de température (130 - 260 °C), qui correspond à la précipitation de la seconde phase β . Ce résultat est confirmé par la diffraction des rayons X (Fig. 5. 3) où on remarque la présence des pics de la nouvelle phase précipitée β .

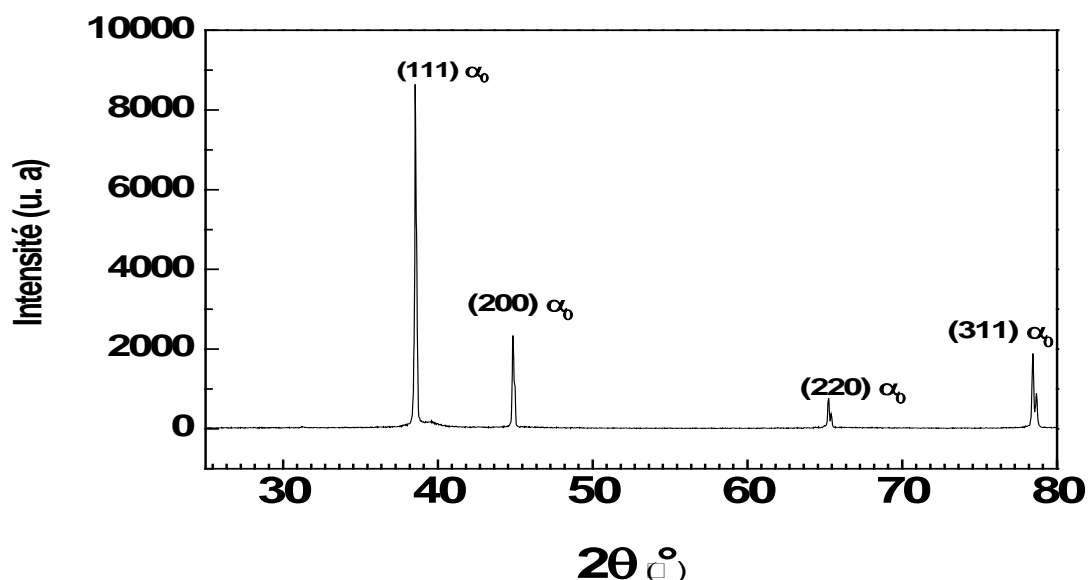


Figure 5. 1 : Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Al-30 % mass. Zn homogénéisé à 420°C pendant 5 h ; puis trempé à l'eau.

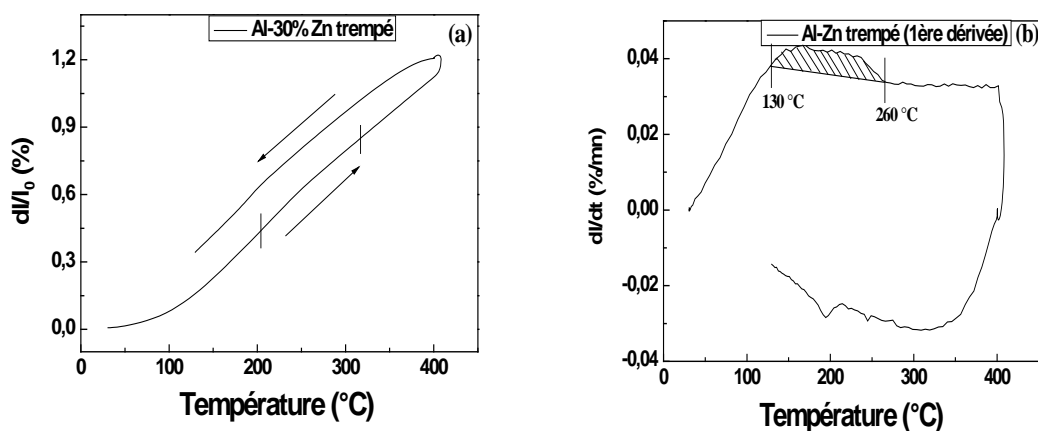


Figure 5. 2 : Courbe d'analyse dilatométrique de l'alliage Al-30 % mass. Zn après homogénéisation à 450 °C suivi d'une trempe à l'eau glacée (a) et la première dérivée de même échantillon en fonction de la température (b) ($V=5\text{ °C/min}$).

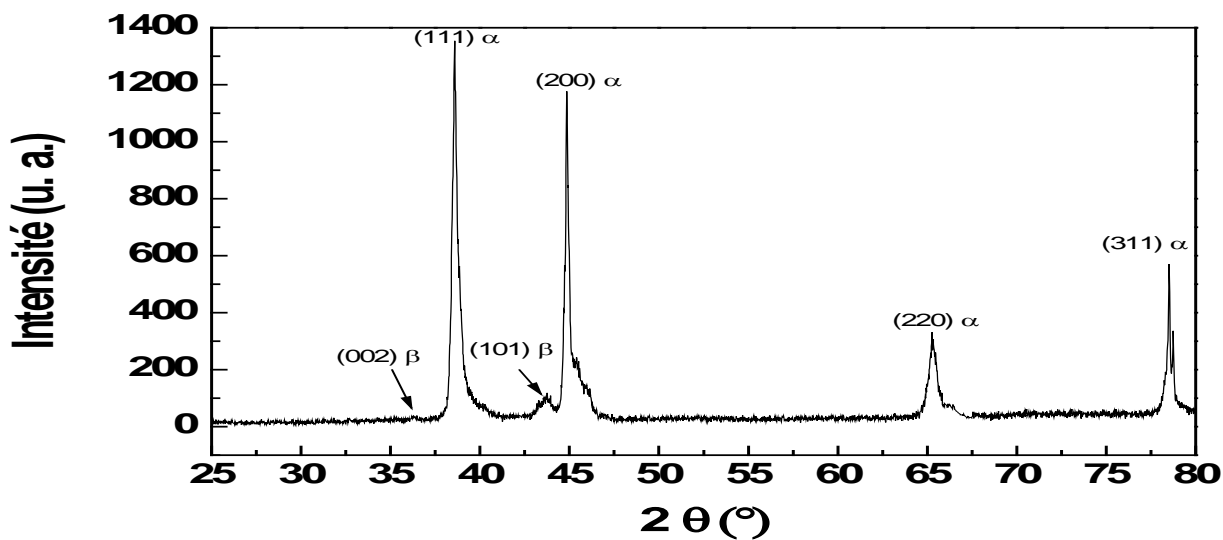


Figure 5. 3 : Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Al-30 % mass. Zn après un refroidissement de 450 °C jusqu'à l'ambiante effectué par dilatométrie.

5. 1. 2- Etude par calorimétrie différentielle DSC

5. 1. 2. 1- Conditions anisothermes

La figure 4 représente les enregistrements DSC effectués sur des échantillons avec différentes vitesses de chauffage. Toutes courbes obtenues à différentes vitesses de chauffages présentent un pic exothermique qui correspond au dégagement d'énergie au cours de la précipitation discontinue. Cependant, on remarque que le sommet du pic se déplace vers les hautes températures, d'autant plus que la vitesse de chauffage augmente, ce-ci a été déjà observé dans plusieurs travaux [Viei. 88], [Desc 98] et [Desc 03].

5. 1. 2. 2- Calcul de l'énergie d'activation

Pour calculer l'énergie d'activation, on a utilisé les méthodes de Kissinger [Kiss. 57], Ozawa [Ozaw. 92] et Boswell [Bosw. 66]. Ces méthodes donnent l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic T_m exothermique, en fonction de la vitesse de chauffage α .

$$Y = \ln\left(\frac{\alpha}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + C \quad \text{équation de Kissinger}$$

$$Y = \ln \alpha = -1.0518 \frac{E}{RT_m} + C_1 \quad \text{équation d'Ozawa}$$

$$Y = \ln\left(\frac{\alpha}{T_m}\right) = -\frac{E}{RT_m} + C_2 \quad \text{équation de Boswell}$$

Où, C, C₁ et C₂ sont des constantes

E : l'énergie d'activation (J/mole)

R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mole. K)

Les énergies d'activation déterminées à partir des pentes de ces courbes (Fig. 5.5), sont très proches comme il est reporté sur le tableau 5.1.

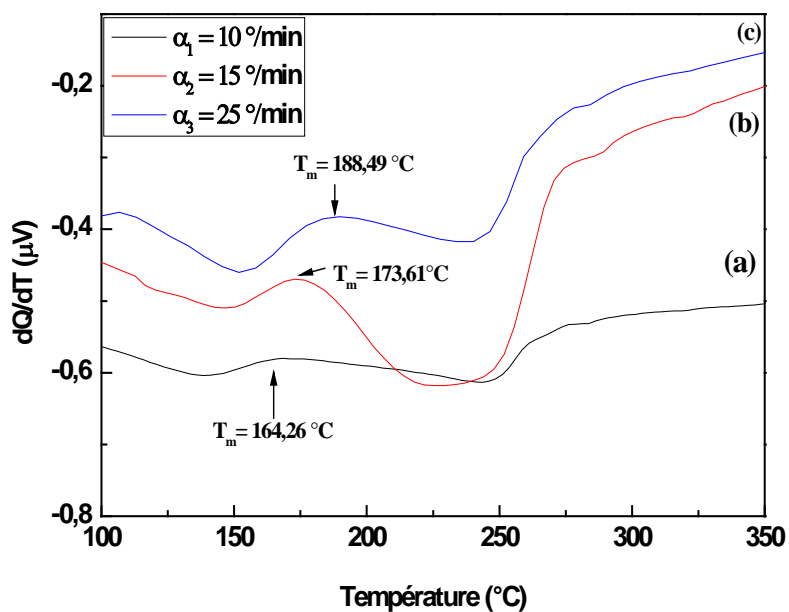


Figure 5. 4 : Courbes DSC de l'alliage Al-30 % mass. Zn trempé puis chauffé à différentes vitesses : (a) $\alpha = 10^{\circ}/min$, (b) $\alpha = 15^{\circ}/min$ et (c) $\alpha = 25^{\circ}/min$

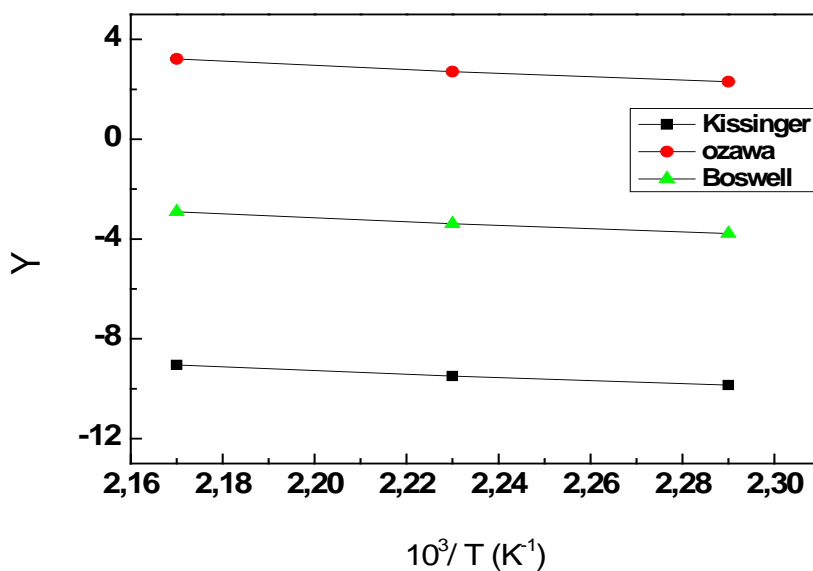


Figure 5. 5 : Courbes de $Y = f(1000/T_m)$ de l'alliage Al-30 % mass. Zn tracées d'après trois méthodes.

Méthode	Kissinger	Ozawa	Boswell
Energie d'activation (KJ/mol)	56.01	60.35	59.74

Le tableau 5.1 reporte l'énergie d'activation déterminée par trois méthodes différentes de l'alliage Al-30 % mass. Zn; trempé puis chauffé de 25 à 400 °C avec différentes vitesses $\alpha = 10, 15$ et $25^\circ/\text{min}$.

Les courbes obtenues à partir de la Figure 5.4, ont la forme de S ou sigmoïdales (Fig. 5.6) ; qui illustrent la fraction transformée en fonction de la température pour les différentes vitesses de chauffage. On constate que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène à un décalage des pics exothermiques vers les grandes températures.

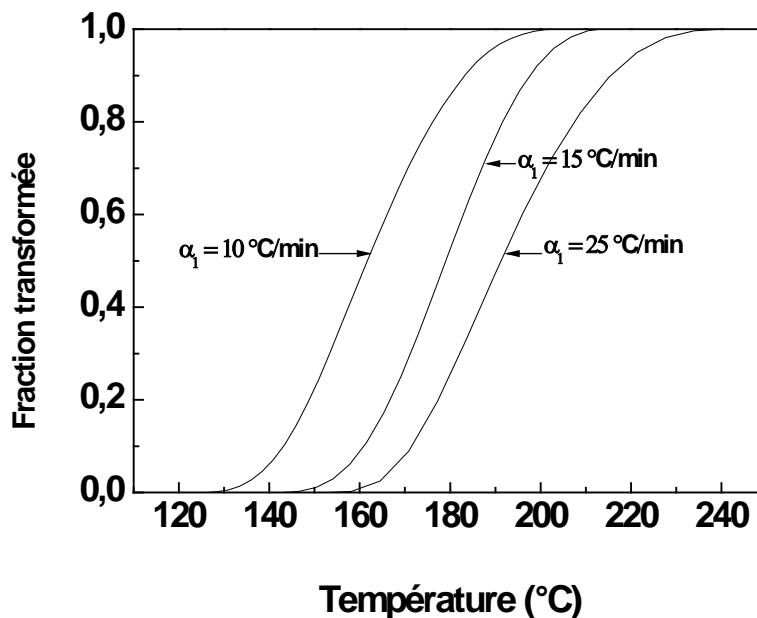


Figure 5. 6 : La fraction transformée de l'alliage Al-30 % mass. Zn à différentes vitesses de chauffage $\alpha = 10, 15$ et $25^\circ\text{C}/\text{min}$

5. 1. 2. 3- Calcul le coefficient d'Avrami (n) :

Pour calculer le coefficient n caractéristique du mécanisme de transformation qui contrôle la précipitation discontinue dans l'alliage Al-30 % mass. Zn ; on a utilisé l'équation de Matusita [Matu. 84] qui relie la fraction transformée Y à une température constante et la vitesse de chauffage selon l'équation :

$$\text{Ln}(-\text{Ln}(1 - Y)) = -n \text{Ln } \alpha + C$$

Les courbes de $\text{Ln}(-\text{Ln}(1 - Y)) = f(\text{Ln } \alpha)$ (Fig. 5.7) aux températures $T_j = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_j' = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ présentent deux droites presque parallèles avec une pente $n = 1.88$ pour $180 \text{ }^\circ\text{C}$ et $n = 1.78$ pour la température $200 \text{ }^\circ\text{C}$; cette valeur peut correspondre à un mécanisme de transformation de phase gouvernées par la diffusion.

La théorie classique des transformations gouvernées par la diffusion donne également un exposant n compris entre 1 et 2 dans le cas de la croissance des plaquettes à partir des joints de grains. Ces valeurs en accord avec des travaux sur l'alliage Al-Zn pour lesquels les valeurs trouvées entre [1.70 -1.94] pour des températures entre ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ à $200 \text{ }^\circ\text{C}$) [Viei. 88].

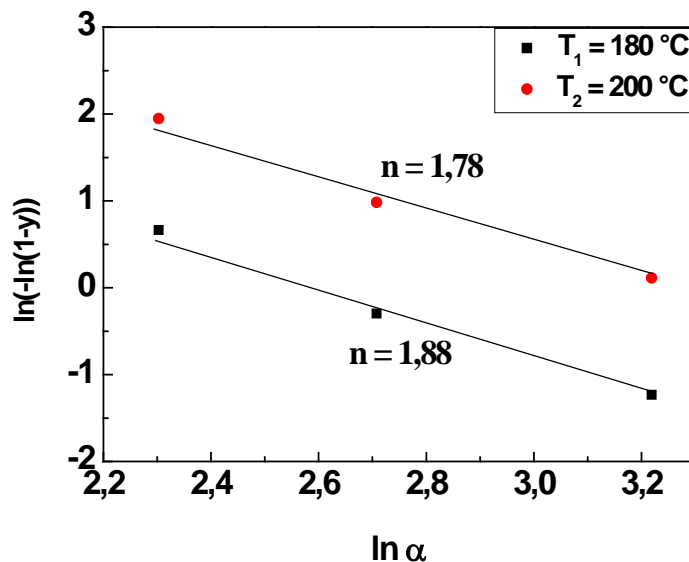


Figure 5. 7 : Courbe de $\text{Ln}(-\text{Ln}(1 - Y)) = f(\text{Ln } \alpha)$ de l'alliage Al-30 % mass. Zn à deux températures différentes.

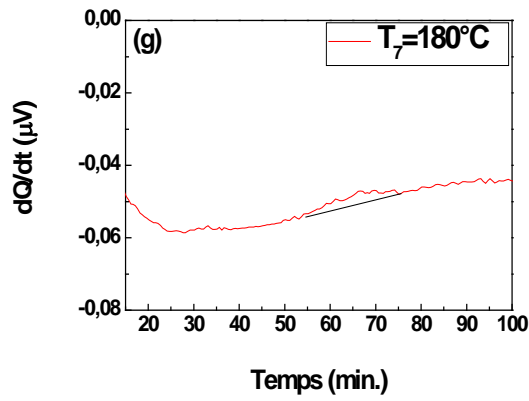
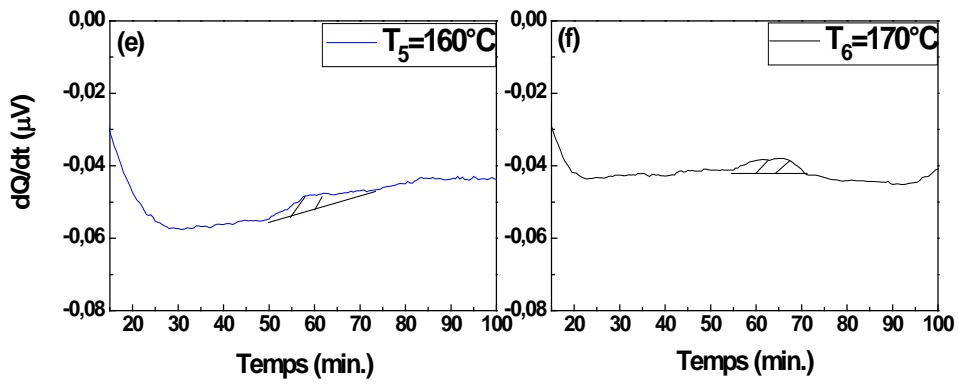
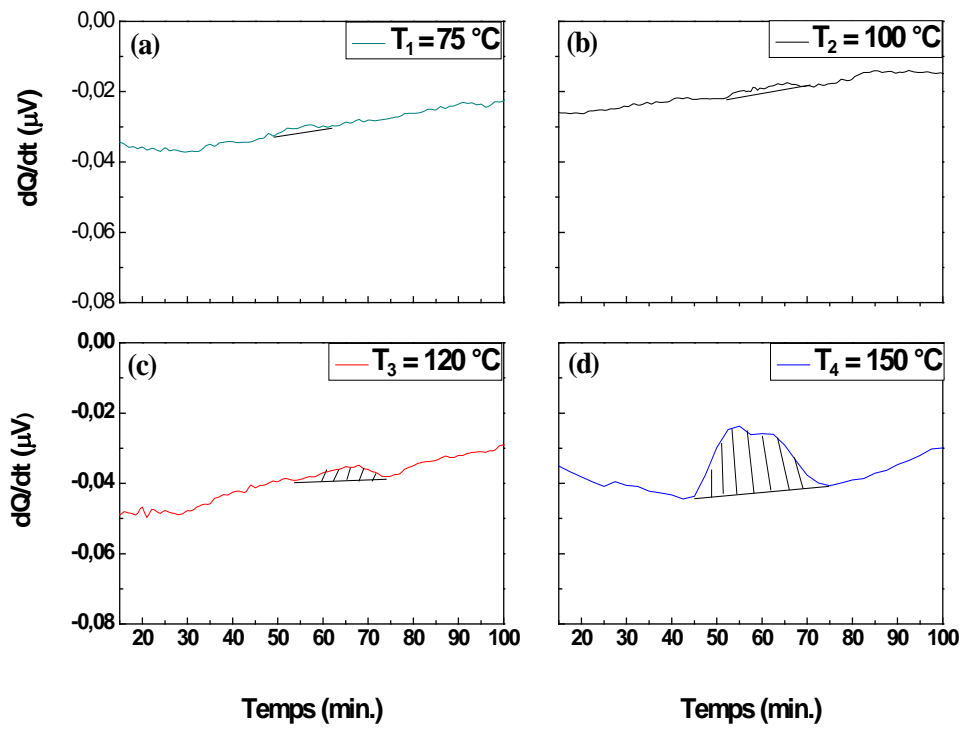
5. 1. 2. 4- Conditions isothermes

Dans cette partie de l'étude, on présente les résultats de la calorimétrie différentielle DSC en conditions isothermes, pour les échantillons Al-30 % mass. Zn préalablement homogénéisés et trempés, on constate deux gammes de températures ; pour des températures inférieures à 180 °C, ces courbes présentent un pic exothermique (Fig. 5.8 a-g) qui correspond au dégagement de la chaleur au cours de la précipitation discontinue. En effet l'augmentation de la température de maintien isotherme à 150 °C mène à l'augmentation de l'amplitude des pics ; ceci implique que lorsqu'on augmente la température vers 150 °C la précipitation discontinue est importante (Fig. 5.8d) et le processus de diffusion des atomes est favorable, nos observations au microscope optique confirme ce phénomène (Fig. 5.11). On a remarqué que la précipitation lamellaire est très avancée sur les joints de grains et les cellules se développent à l'intérieur des grains (Fig. 5.11c); d'autre part dans les échantillons analysés à une température inférieure à 150 °C, on constate que la précipitation se produit uniquement sur les joint de grains (Fig. 5.11 a, b).

Pour des températures supérieures à 180 °C, la DSC (analyse calorimétrique différentielle) ne détecte aucune transformation (aucune anomalie n'est observée sur la courbe) (Fig. 5.8 h). En effet, aucun pic de précipitation ou de dissolution (exothermique ou endothermique respectivement) n'apparaît.

Les courbes obtenues à partir de la Figure 5. 9, ce sont des courbes en forme S ; et qui présentent la fraction transformée en fonction du temps de maintien isotherme. Cette figure montre l'influence de la température sur la cinétique de la précipitation discontinue. On constate que l'augmentation de la température de 75 à 150 °C mène à un avancement de la réaction de précipitation discontinue, mais pour la température 180 °C, on constate le contraire.

En conséquence, à partir des résultats précédents, on a pu tracer le diagramme Temps-Température -Transformation (T.T.T) (Fig. 5.10), où le début, l'intermédiaire et la fin de la transformation discontinue sont définis dans cet alliage.



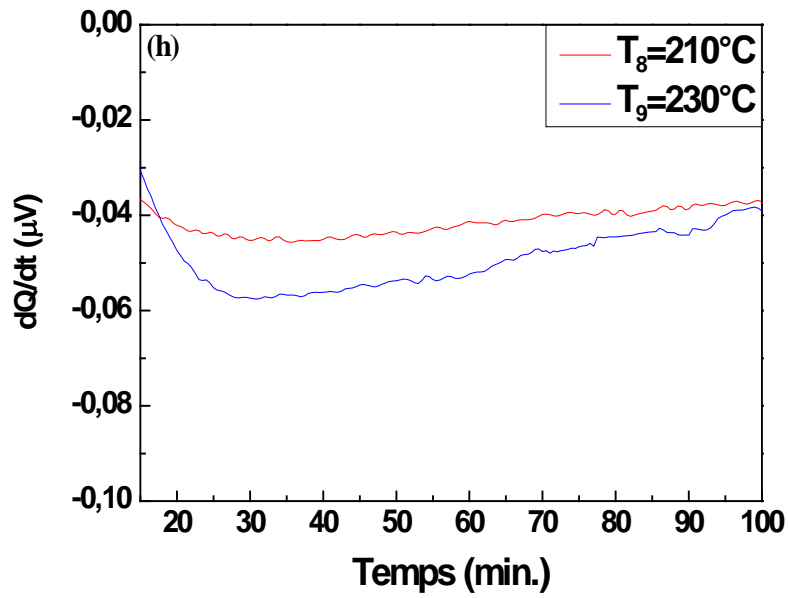


Figure 5. 8 : Courbes de DSC isothermes à des températures différentes de l'alliage Al- 30 % mass. Zn. (a) $T_1= 75^\circ C$, (b) $T_2 = 100^\circ C$, (c) $T_3 = 120^\circ C$, (d) $T_4= 150^\circ C$, (e) $T_5=160^\circ C$, $T_6 = 170^\circ C$ (f), $T_7=180^\circ C$ (g) et (h) $T_8, T_9 = 210^\circ C, 230^\circ C$ respectivement.

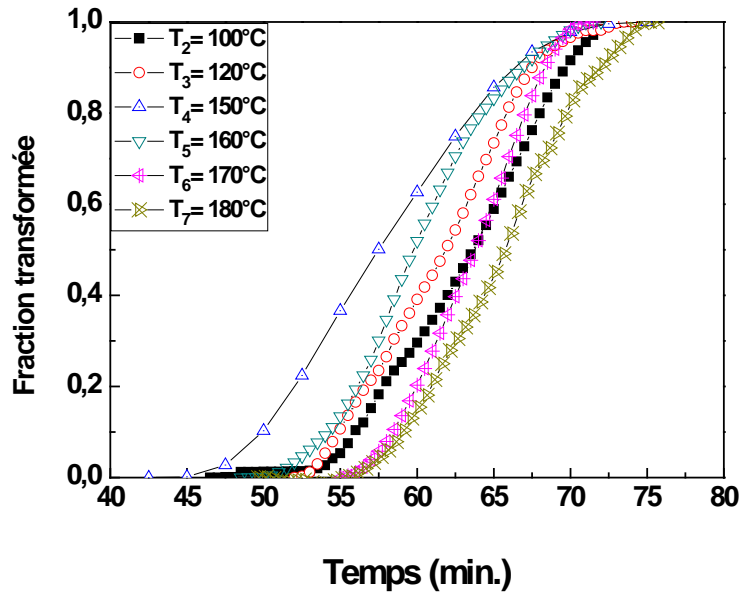


Figure 5. 9 : La fraction transformée en fonction du temps de maintien de l'alliage Al-30 % mass. Zn homogénéisé à 450°C puis trempé à l'eau.

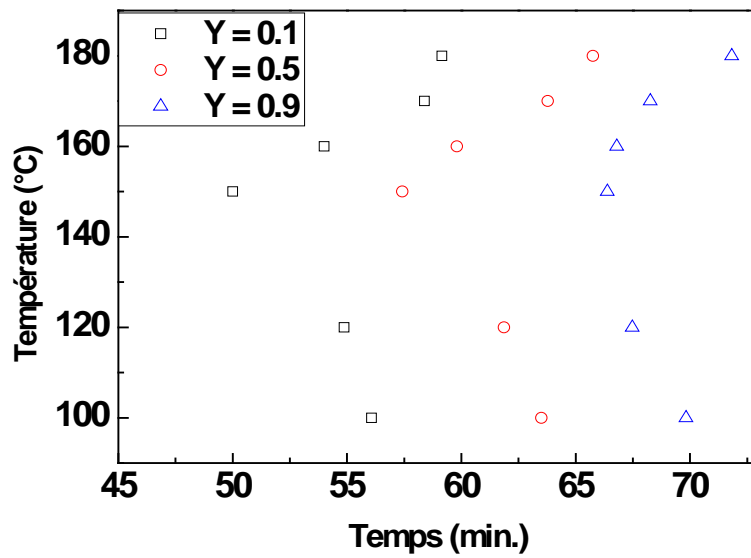


Figure 5. 10 : Courbes TTT de l'alliage Al-30 % mass. Zn

5. 1. 3- Analyse microstructurale

Concernant nos observations par microscopie optique, nous avons confirmé l'effet de la température de vieillissement sur la cinétique et le mode de précipitation dans l'alliage Al-30 % mass. Zn. Nous avons observé que la précipitation est de type discontinu pour les températures de vieillissements suivantes : 75, 100 et 150 °C.

Nous avons constaté que cette réaction est plus importante au cours du vieillissement à 150 °C (Fig. 5.11c). Cependant, le vieillissement à 250 °C produit une précipitation continue caractérisée par des précipités à l'intérieur des grains (Fig. 5.11d). La force agissante pour la précipitation discontinue (PD) est un paramètre lié à plusieurs fonctions thermodynamiques et cinétique. Ainsi, des paramètres externes capables d'influer sur la force agissante (contraintes, déformation, les éléments d'additions...etc.) peuvent avoir des effets significatifs sur la nucléation et la morphologie de la précipitation et la cinétique de croissance de DP [Mann. 01].

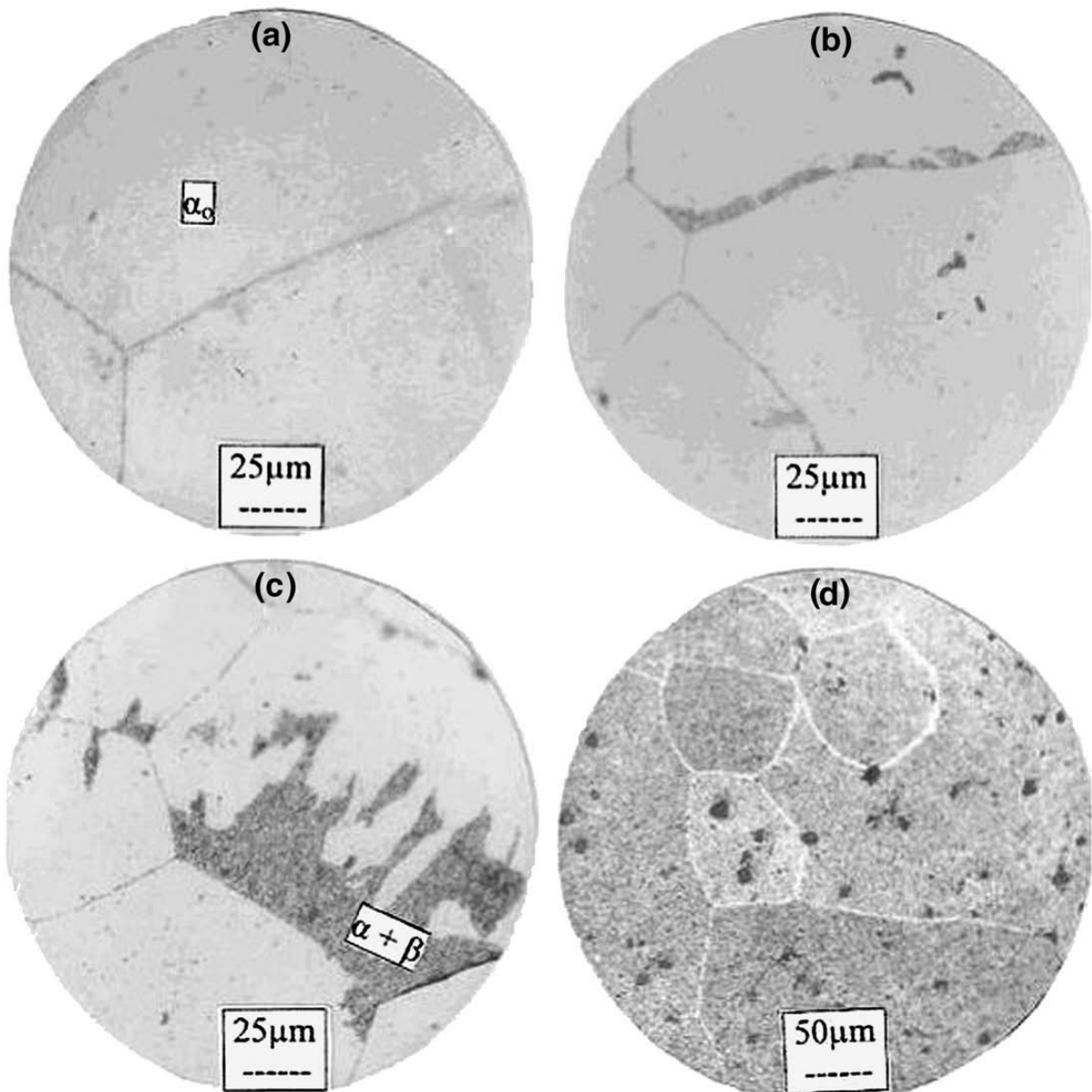
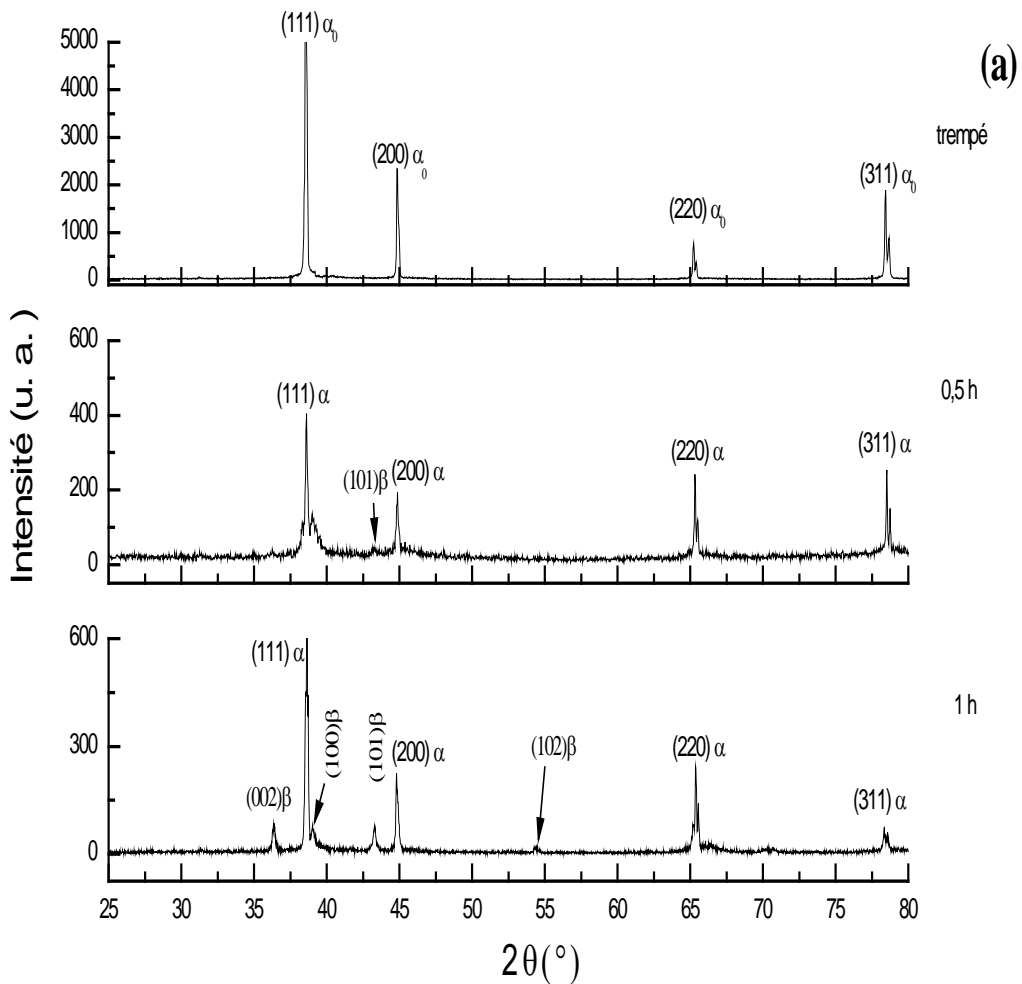
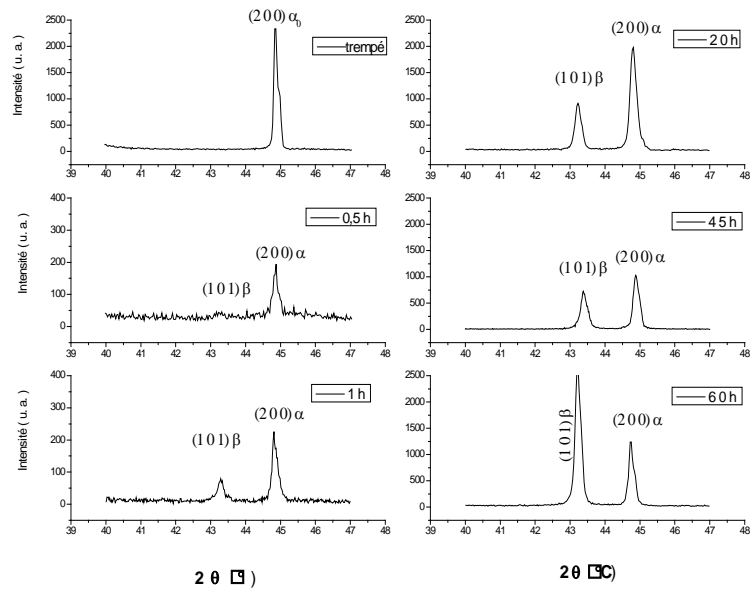
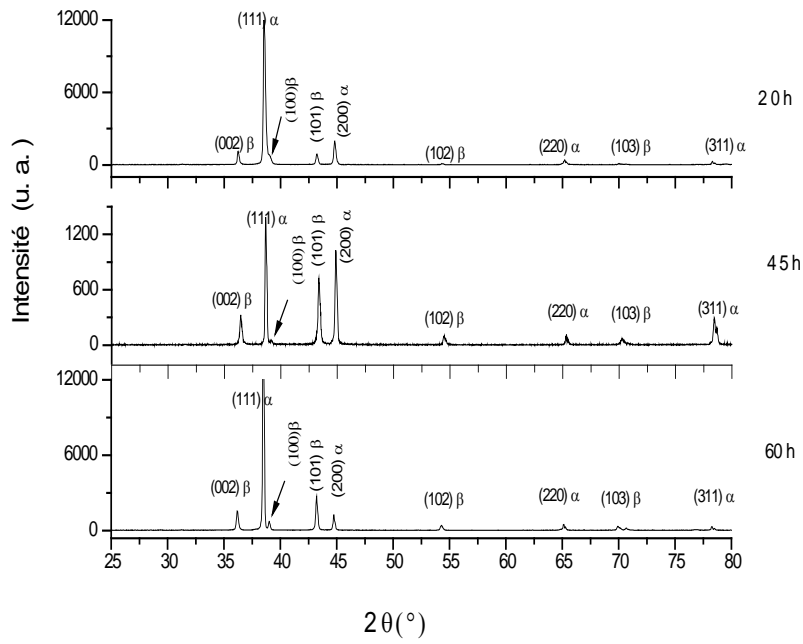


Figure 5. 11 : Microstructures de l'alliage Al-30 % mass. Zn homogénéisé à 450 °C puis trempé à l'eau puis vieilli 2 h à 75 °C (a), 100 °C (b), 150 °C (c) et 250 °C (d).

5. 1. 4- Analyse par diffraction des rayons X

Une étude complémentaire a été faite sur l'échantillon de l'alliage Al-30 % mass. Zn préalablement homogénéisé et trempé puis vieilli à 150 °C en utilisant la diffraction des rayons X ; l'étude des spectres montrent l'apparition de la phase β après 30 minutes de vieillissement (Fig. 5.12a). On constate aussi qu'avec l'augmentation du temps de vieillissement à 150 °C, le pic (101) β devient plus intense que le pic (200) α (Fig. 5.12b) ce qui reflète l'augmentation de la quantité de la phase précipitée.





(b)

Figure 5. 12 : Spectres des rayons X de l'alliage Al-30 % mass. Zn homogénéisé à 450 °C puis trempé à l'eau et vieilli à 150 °C (a) et changement d'intensités des pics $(200)_{\alpha}$ et $(101)_{\beta}$ (b).

Le tableau 5.2 présente les variations des rapports d'intensité des pics (101) β et (200) α , on constate une variation des rapports d'intensités des pics en fonction du temps de maintien.

Temps de vieillissement à 150 °C (h)	Les rapports d'intensités des pics I (101)β / I (200)α
0	0
0.5	0.26
1	0.35
20	0.45
45	0.69
60	1.96

Le tableau 5.2 présente les variations des rapports d'intensité des pics (101) β et (200) α en fonction du temps de maintien isotherme à 150 °C de l'alliage Al-30 % mass. Zn homogénéisé à 450 °C pendant 5 h puis trempé à l'eau.

Pour les échantillons vieillis jusqu'à l'obtention de l'état d'équilibre le paramètre du réseau est $a = 4.0446 \text{ \AA}$; on voit bien qu'il y a augmentation par rapport à la valeur de l'état de trempe $a = 4.0405 \text{ \AA}$. Comme il est constaté précédemment la variation du paramètre du réseau en fonction du temps de vieillissement à 150 °C, présentée dans le tableau 5.3, est bien discontinue.

Temps de vieillissement à 150 °C (h)	Paramètre de maille (Å)
0	4.0405
0.5	4.0407
1	4.0413
20	4.0448
45	4.0448
60	4.0446

Tableau 5.3 : Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de vieillissement à 150 °C de l'alliage Al-30 % mass. Zn homogénéisé à 450 °C pendant 5 h puis trempé à l'eau.

5. 1. 5 - Mesure de microdureté :

Les courbes de variation de la microdureté de l'alliage Al -30 % mass. Zn pour des échantillons trempés et déformés par laminage de 24, 44 et 65% en fonction du temps de vieillissement à 150°C, sont représentées dans la [figure 5.13](#) montrent que l'alliage s'adoucit indépendamment de la déformation, et ses propriétés mécaniques seront réduites à cause de l'apparition du précipité d'équilibre β .

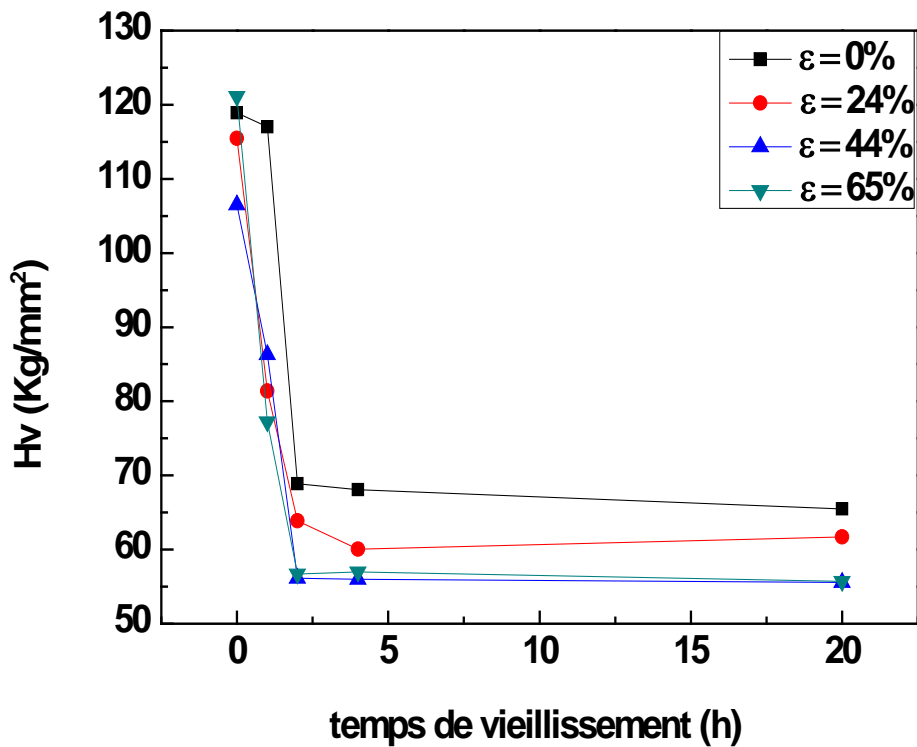


Figure 5.13 : Evolution de la microdureté Hv de l'alliage Al- 30 % mass. Zn homogénéisé à 450°C pendant 5 heures, trempé dans l'eau, déformé de 24, 44 et 65% et vieilli à 150 °C.

5. 1. 6- Conclusion partielle:

L'étude de l'effet du traitement thermique sur la cinétique de la précipitation discontinue de l'alliage Al-30 % mass. Zn a montré que dans la gamme de température (75 – 180 °C) le mode dominant de décomposition est la précipitation cellulaire. L'énergie d'activation de cette réaction est $E = (58.7 \pm 2.17)$ kJ/mol et le coefficient d'Avrami n qui caractérise le mécanisme de transformation de la précipitation discontinue (DP) dans l'alliage Al-30 % mass. Zn est $n = 1.83$. De même, le diagramme T.T.T de l'alliage Al-30 % mass. Zn pour la réaction de précipitation discontinue dans cet alliage a été établi.

5. 2- La précipitation dans l'alliage Ni-3 % at. In

5. 2. 1- Effet du taux de déformation sur la cinétique de précipitation discontinue

Dans le but d'étudier l'effet de déformation plastique sur la cinétique de la précipitation discontinue par DSC, nous avons suivi la procédure suivante :

Les échantillons de l'alliage sont homogénéisés à 1000 °C pendant 20 heures, trempés à l'eau et déformés à froid de différents taux de réduction $\epsilon = 10, 30$ et 60% . Ces échantillons subissent un traitement anisotherme par la DSC entre 50 °C et 500 °C (Fig. 5.14). Ces courbes de DSC présentent un pic exothermique qui correspond à un dégagement de chaleur au cours de la précipitation discontinue. Ces pics confirment que la cinétique de la précipitation discontinue change d'un échantillon à un autre et ceci en fonction du taux de déformation.

La fraction transformée Y , qui caractérise le taux d'avancement de la réaction à une température T_j , est donnée par la relation : $Y = \Delta S_j / S = \Delta H_j / \Delta H$.

Où S est l'aire totale du pic exothermique, S_j est l'aire partielle à cette température (surface hachurée dans la Figure 5.15, ΔH est l'enthalpie totale de la réaction et ΔH_j représente l'enthalpie partielle à cette température.

Les courbes de transformation de la Figure 5.16 sont des courbes en forme de S ou sigmoïdales ; présentant la fraction transformée en fonction de la température. Cette figure montre l'influence du taux de déformation sur la cinétique de la précipitation discontinue. Nous constatons que l'augmentation du taux de déformation (10 et 30 %) mène à un déplacement de la courbe de transformation vers la gauche. Ce déplacement traduit un avancement de la réaction de précipitation discontinue, tandis que pour un taux de déformation de 60 %, on constate un déplacement vers la droite.

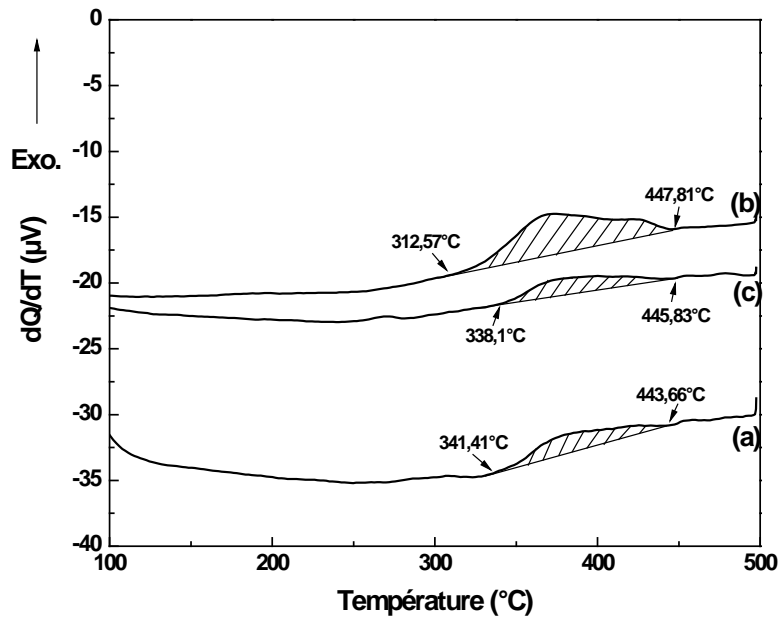


Figure 5.14 : Les courbes de DSC de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé 20 heures à 1000 °C, trempé et déformé $\epsilon = 10\%$ (a), 30 % (b) et 60 % (d) avec ($V= 10^\circ\text{C}/\text{min.}$).

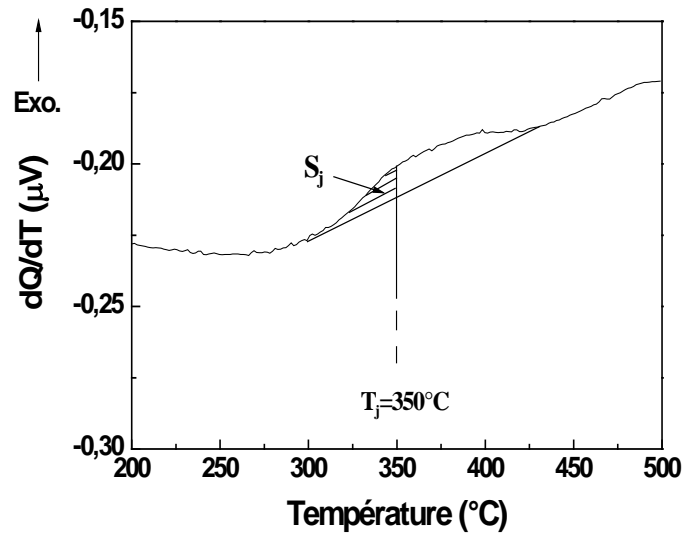


Figure 5.15: Courbe de DSC anisotherme de l'alliage Ni-3 % at. In, homogénéisé à 1000 °C pendant 20 h et trempé à l'eau puis chauffé de 25 à 500 °C avec une vitesse ($\alpha = 6^\circ\text{C}/\text{min.}$).

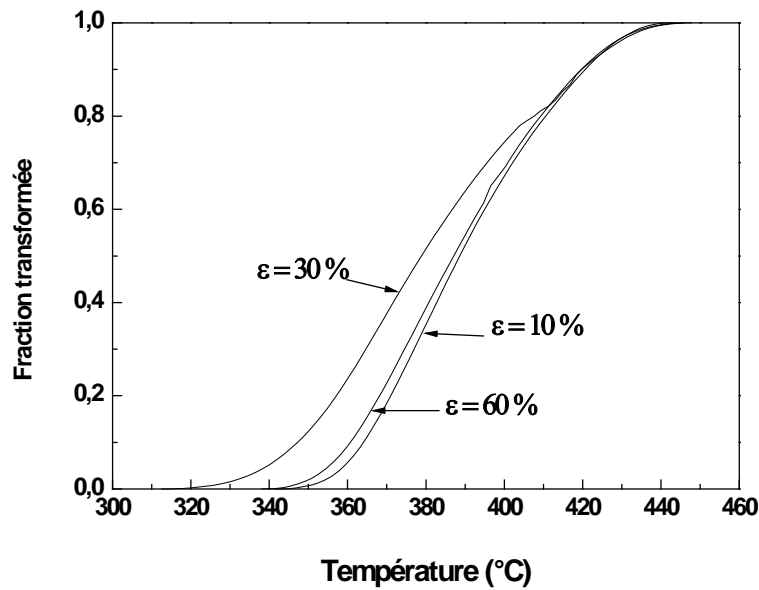


Figure 5.16 : Courbes de fraction transformée en fonction de la température de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé 20 heures à 1000 °C, trempé à l'eau et déformé $\epsilon = 10, 30$ et 60 % par laminage à froid.

5. 2. 2- Conditions anisothermes :

Pour étudier le comportement de l'alliage Ni-3 % at. In durant le chauffage ou le refroidissement, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) reste une des meilleures techniques pour la détection des transformations de phases à l'état solide, grâce à la mesure de l'énergie mise en jeu.

Les cinétiques anisothermes de la précipitation d'un alliage Ni-3 % at. In pour différentes vitesses de chauffage ont été étudiées par la DSC pour déterminer les paramètres cinétiques et surtout l'énergie d'activation du processus de précipitation. Pour cela les échantillons ont été chauffés avec différentes vitesses ($\alpha = 2, 4$ et 6 °C/min.) de l'ambiante jusqu'à 500 °C ; les changements de structure liés à la précipitation ont été identifiés et les points critiques dans l'intervalle de température (300 – 450 °C), correspondant à la précipitation de la phase (Ni_3In), ont été déterminés.

Les courbes obtenues par la DSC au cours du chauffage avec différentes vitesses des échantillons homogénéisés et trempés de l'alliage Ni-3 % at. In (Fig. 5.17) présentent un seul

pic exothermique dans l'intervalle de température (300 - 450 °C) qui correspond au dégagement d'énergie au cours de la précipitation discontinue avec un maximum situé vers 336 °C pour une vitesse de 2 °C/min. correspondant à la précipitation de la phase intermétallique (Ni₃In).

L'évolution des vitesses de chauffage mène à l'augmentation de l'amplitude des différents pics exothermiques avec un décalage vers les hautes températures.

Les courbes obtenues à partir de la Figure 5.17 sont des courbes en forme de S ou sigmoïdales ; présentant la fraction transformée en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffage (Fig. 5.18). On constate que l'augmentation de la vitesse de chauffage mène à un décalage des pics exothermiques vers les grandes températures.

5. 2. 2. 1- Calcul de l'énergie d'activation :

Pour déterminer l'énergie d'activation, on a utilisé les méthodes de Kissinger [Kiss. 57], Ozawa [Ozaw. 92] et Boswell [Bosw. 66]. Ces méthodes donnent l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic T_m exothermique, en fonction de la vitesse de chauffage α.

Ounes [Oune 07] a utilisée les méthodes de Kissinger, Ozawa et Boswell pour déterminer l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic exothermique (T_m), en fonction de la vitesse α, à l'aide des relations suivantes :

$$Y = \ln\left(\frac{\alpha}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + C \quad \text{équation de Kissinger}$$

$$Y = \ln \alpha = -1.0518 \frac{E}{RT_m} + C_1 \quad \text{équation d'Ozawa}$$

$$Y = \ln\left(\frac{\alpha}{T_m}\right) = -\frac{E}{RT_m} + C_2 \quad \text{équation de Boswell}$$

Où, C, C₁ et C₂ sont des constantes

E : l'énergie d'activation (J/mole)

R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mole. K)

L'énergie d'activation E_a est obtenue à partir de la pente de la droite Y en fonction de $1000/T_m$. la droite a été tracée à l'aide du logiciel Origin par l'option de Fit Linear (Fig. 5.19). Ces méthodes ont donné des valeurs proches avec moyenne (214.59 ± 8.7) KJ/ mol qui est prise pour analyser les résultats.

Les résultats sont reportés sur le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Energie d'activation due à la formation de la phase θ (Ni_3In).

Méthode	Kissinger	Ozawa	Boswell
Energie d'activation (KJ/mol)	214.97	205.51	223.29

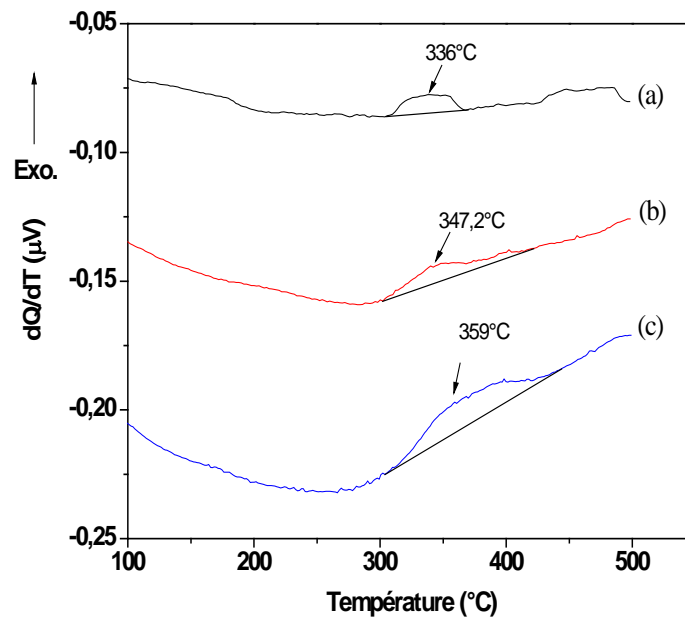


Figure 5.17 : Courbes DSC obtenus au cours du chauffage de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé à 1000°C et pendant 20 h et trempé à l'eau puis chauffé à différentes vitesses (a) $\alpha_1 = 2$ °C/min, (b) $\alpha_2 = 4$ °C/min et (c) $\alpha_3 = 6$ °C/min.

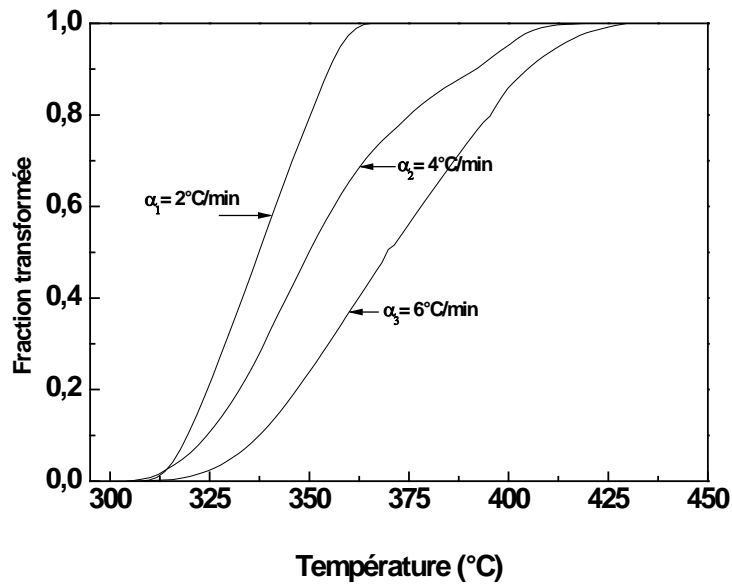


Figure 5.18: La fraction transformée en fonction de la température à différentes vitesses de chauffage $\alpha_1 = 2$, $\alpha_2 = 4$ et $\alpha_3 = 6$ °C/min de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé à 1000 °C pendant 20 h et trempé à l'eau.

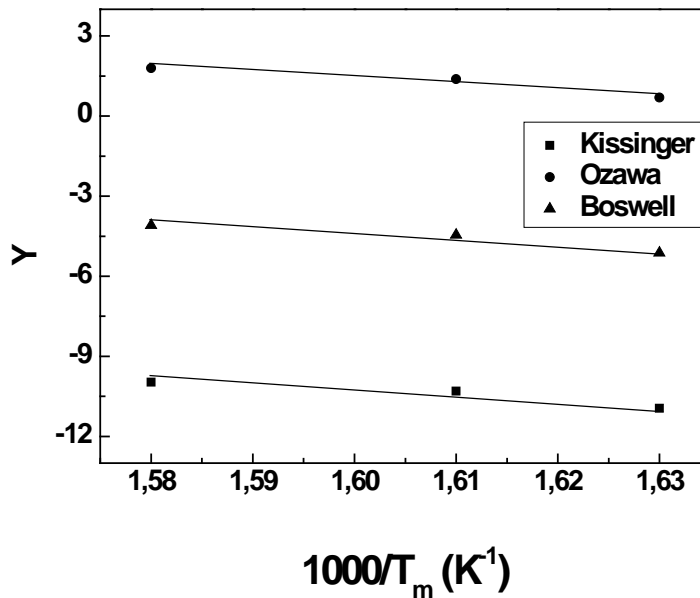


Figure 5.19 : Courbes de $Y = f(10^3/T_m)$ tracées d'après trois méthodes de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé à 1000 °C pendant 20 h et trempé à l'eau.

5. 2. 2. 2- Calcul le coefficient d'Avrami (n):

Pour calculer le coefficient n (l'ordre de la réaction) caractéristique du mécanisme de transformation qui contrôle la précipitation discontinue dans l'alliage Ni-3 % at. In; on a utilisé l'équation de Matusita [Matu. 84] qui relie la fraction transformée Y à une température constante et la vitesse de chauffage selon l'équation :

$$\ln[\ln(1-Y)^{-1}] = -n \ln \alpha + C$$

Cette équation est applicable spécialement dans les traitements thermiques anisothermes.

Les courbes de $\ln[\ln(1-Y)^{-1}] = f(\ln \alpha)$ (Fig. 5.20) aux températures $T_j = 350$ °C et $T_j' = 360$ °C présentent deux droites presque parallèles l'un à l'autre avec une pente $n = 1.79$ pour 350 °C et $n = 1.88$ pour la température 360 °C. Ces valeurs correspondent à un mécanisme de transformation de phase contrôlée par la croissance des précipités par la réaction à l'interface.

La théorie classique des transformations gouvernée par la croissance des précipités par la réaction à l'interface donne également un exposant n compris entre 1 et 2 dans le cas de la croissance à deux dimensions (plaque) ou une croissance à une dimension (fil). Ces valeurs sont en accord avec les travaux sur l'alliage Ni-In. Les valeurs trouvées sont comprises entre [1.54 - 1.96] pour des températures variant entre (438 et 680) °C [Budu 80] et [Gupt 90].

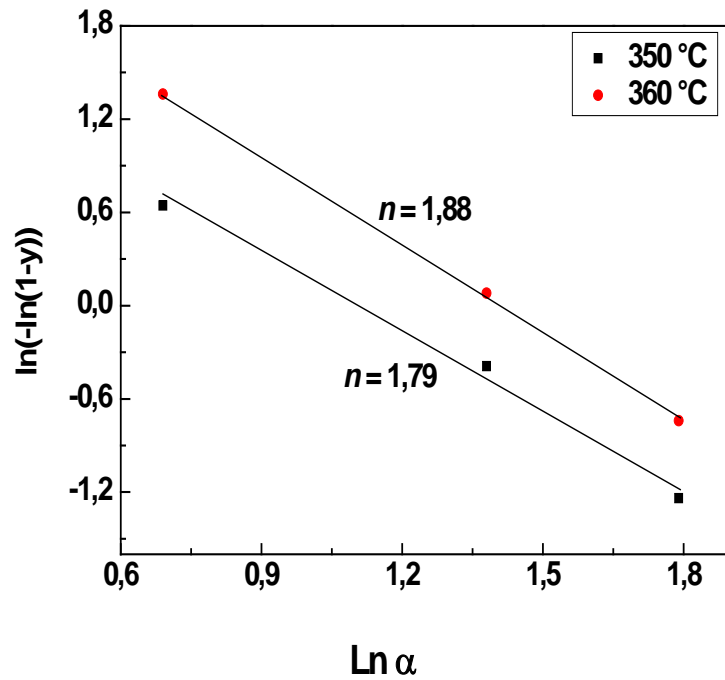


Figure 5.20 : Courbe de $\ln(\ln(1-Y)^{-1}) = f(\ln\alpha)$ de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé à 1000 °C pendant 20 h et trempé à l'eau.

5. 2. 3- Effet du traitement de DSC sur la précipitation dans l'alliage Ni-3% at. In.

Dans le but d'étudier l'effet du traitement de DSC anisotherme sur la cinétique de précipitation discontinue dans l'alliage Ni-3at. % In homogénéisé à 1000 °C pendant 20 h, trempé à l'eau et déformé de 10, 30 et 60 %. L'ensemble des échantillons sont passés directement au DSC (pour un recuits de 30 à 500 °C et pour une vitesse de chauffage $\alpha = 10$ °C/min).

5. 2. 3. 1- Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X de ces échantillons effectués après DSC sont montrés sur la [Figure 5.21](#). Les pics obtenus résultent de la diffraction des familles de plans du réseau qui vérifient la loi de Bragg :

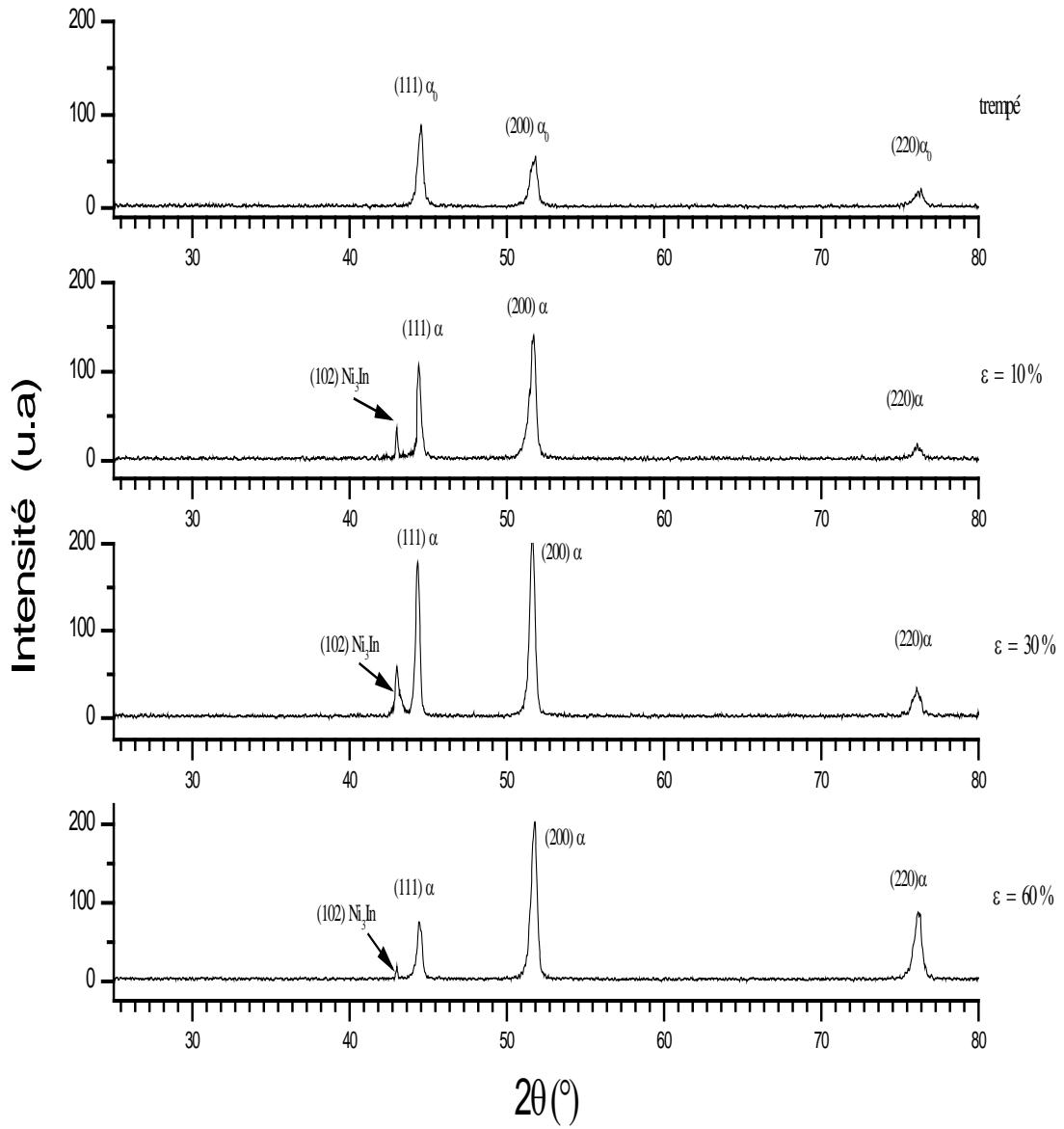
$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

avec $\lambda = \lambda_{\text{cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$. cette analyse révèle beaucoup d'information concernant l'effet de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation discontinue.

La première constatation est que la cinétique de la réaction de précipitation discontinue est rapide et la phase θ (Ni_3In) qui a été observée, conformément au diagramme d'équilibre et aux données de la littérature [[Four 72](#)] et [[Chua 86a, b](#)].

Pour l'échantillon ayant subi une déformation faible (10 %), on a observé sur le spectre de diffraction des rayons X le pic (102) qui correspond à la phase intermétallique (Ni_3In) avec une intensité de 38.10 u.a. Cependant, pour l'échantillon qui a subi une déformation plastique par laminage à froid de 30 % de réduction d'épaisseur, nous avons observé le pic (102) Ni_3In avec une intensité importante qui est de l'ordre de 62.07 u.a. Si on augmente au fur et à mesure la déformation plastique vers 60 %, on voit bien que l'intensité du pic (102) Ni_3In moins importante que l'échantillon déformé de 30 % (19 u.a.). Donc, une augmentation du taux de réduction d'épaisseur jusqu'à $\varepsilon = 60 \%$, on constate bien, un retard ou presque l'absence de la précipitation discontinue.

(a)



(b)

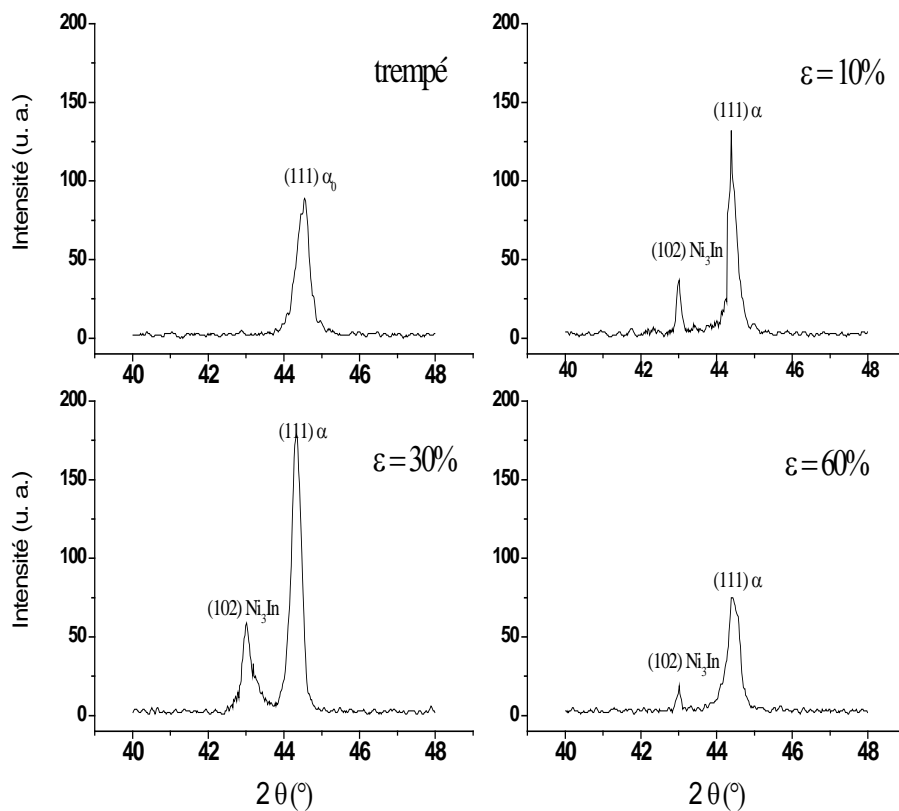


Figure 5.21: Spectres de diffraction des rayons X (effectués après traitement de DSC) de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé à 1000 °C pendant 20 h et trempé à l'eau, déformé 10, 30 et 60 % ; (a) et changement d'intensités des pics (102) Ni₃In et (111) α (b).

Le Tableau 5.5 présente les variations des rapports d'intensité des pics (102)_{Ni3In} et (111)_α. On constate une variation des rapports d'intensités des pics en fonction du taux de déformation ce qui reflète l'effet d'une prédéformation plastique sur le processus de précipitation lors du traitement de vieillissement.

Taux de déformation(%)	Les rapports d'intensités des pics (102) _{Ni3In} et (111) _α
10	0.28
30	0.32
60	0.24

Le Tableau 5.5 présente les variations des rapports d'intensité des pics (102)_{Ni3In} et (111)_α en fonction du taux de déformation de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé à 1000°C pendant 20 h et trempé à l'eau.

Le paramètre de maille est un paramètre très utile car il peut nous renseigner sur les contraintes éventuelles qui s'exerceraient sur l'échantillon.

Le paramètre de maille peut être déduit des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation reliant la distance interreticulaire d_{hkl} aux indices de Miller (h,k,l) pour un système cubique [Kitt 83].

$$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

Le Tableau 5.6 représente la variation du paramètre de maille de l'alliage Ni-3 % at. In après traitement de DSC anisothermes de 25 à 500 °C ; on voit qu'un taux de déformation dans la gamme (10 – 60 %) n'affecte pas le paramètre de maille. Cette valeur du paramètre de maille est supérieure à celle de l'état de trempé.

Taux de déformation (%)	Paramètre de maille (Å)
Etat de trempe	3.4389
10	3.5304
30	3.5301
60	3.5306

Tableau 5.6 : Evolution du paramètre de maille de l'alliage Ni-3 % at. In (après traitement de DSC)

5. 2. 3. 2- Analyse microstructurale

Les Figures 5. 22-24 représentent la microstructure de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé à 1000°C pendant 20 h, trempé et réduit par laminage de 10, 30 et 60 % de respectivement. Pour une réduction d'épaisseur de 10 % ; la précipitation cellulaire est bien observée dans les joints de grains sous forme de lamelles parallèles et aussi autour des micropores (Fig. 5.22 a-c). Cette dernière observée a été déjà remarquée par Boumerzoug [Boum 01]; et établi qu'un traitement thermomécanique approprié peut affiner la microstructure de trempe de l'alliage du système Cu-In et accélérer la réaction de précipitation et que deux types de réactions discontinues peuvent se développer dans l'alliage du système Cu-Sb. Cependant, Hamana [Hama 91] a montrée sur trois types d'alliages binaires des systèmes Cu-In, Cu-Sb et Cu-Ag qu'une déformation plastique inférieure aux taux critique ralentit la précipitation discontinue tandis que celle qui lui est supérieur l'accélère, et qui seul le mécanisme de Fournelle et Clark la contrôle. D'autre part, [Boum 92] et [Saheb 95] ont montrés que les deux types de précipitation discontinue (interfaciale et sur les dislocations) peuvent se produire dans un alliage du système Cu-In et que les joint d'interphase / solution solide sursaturée peuvent servir de site de germination et des croissances de cellules précipités.

La précipitation a bien évolué de sorte que la forme lamellaire des précipités est observable au microscope optique pour une déformation de 30 % de réduction (Fig. 5.23 a-c). Tandis que dans une déformation de 60 %, les joints de grains sont relativement épais. Ceci traduit l'existence d'un début de précipitation aux joints de grains (Fig. 5.24 a-c).

A travers nos observations microscopiques, nous avons remarqué que pour les taux de déformation environ de 30 % de réduction d'épaisseur, la précipitation discontinue est très avancée sur les joints de grains et aussi autour des micropores (sites préférentiels). Cette accélération de la réaction de précipitation est due à la contribution de l'énergie de déformation emmagasinée à la matrice après la déformation plastique.

Donc, nous concluons qu'au-delà de ce taux critique = 30 %, la précipitation discontinue est retardée ou presque absente ; ce qui veut dire que le processus de diffusion des atomes est favorable pour les faibles taux de déformations plastiques mais il est freiné pour les forts taux de réduction. Ce résultat confirme celui mentionné par la diffraction des rayons X.

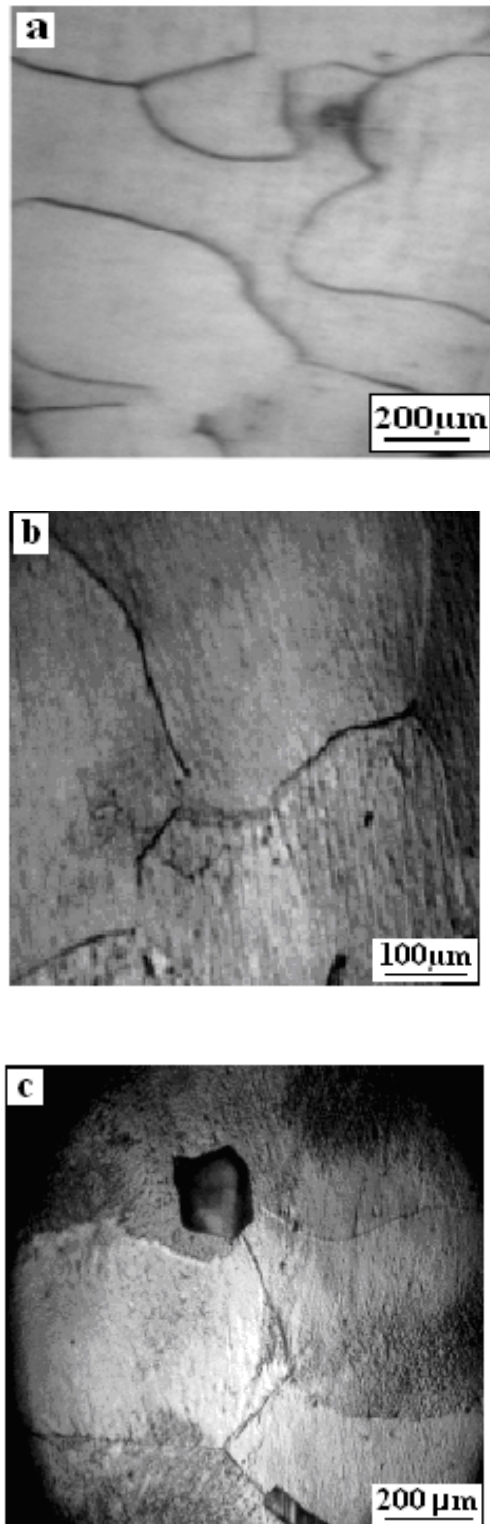


Figure 5.22: Microstructures de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé à 1000 °C pendant 20 heures; trempé et déformé de 10 % (microstructures après traitement de DSC).

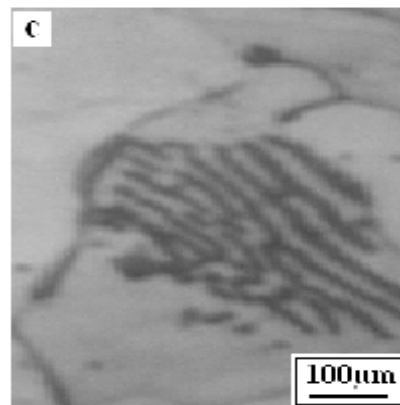
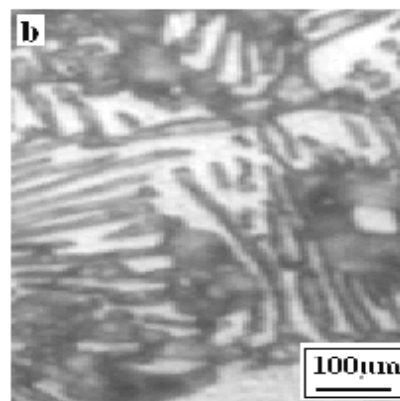
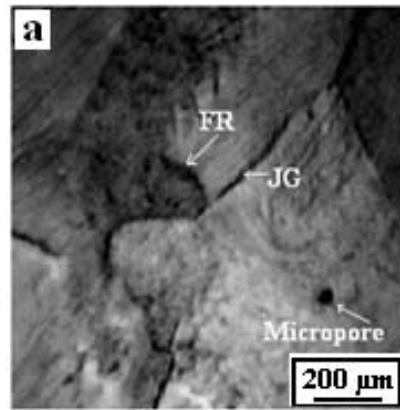


Figure 5.23 : Microstructures de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé à 1000 °C pendant 20 heures, trempé et déformé de 30 % (microstructures après traitement de DSC).

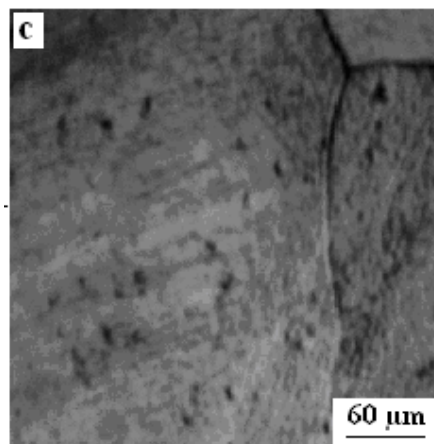
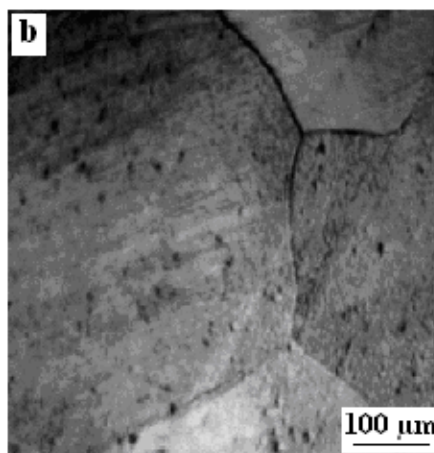
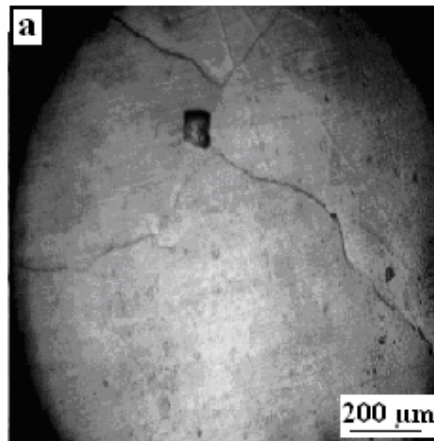


Figure 5.24: Microstructures de l'alliage Ni-3 % at. In homogénéisé à 1000 °C pendant 20 heures, trempé et déformé de 60 % (microstructures après traitement de DSC).

5. 2. 3. 3- Analyse par microduremètre :

La Figure 5.25 montre la microdureté HV de l'alliage Ni-3 at. % In en fonction de la déformation avant et après traitement de DSC de 25 à 500 °C (V=10 °C/min). Les mesures de microdureté ont été faites sur (06) échantillons du même alliage (homogénéisé à 1000 °C pendant 20 h, trempé à l'eau et réduits par déformation plastique de 10, 20, 30, 40, 50 et 60 %). La microdureté HV avant traitement de DSC augmente avec l'augmentation de la déformation, mais celle après traitement de DSC montre un pic aux alentours de 30 % (formation importante de la phase β).

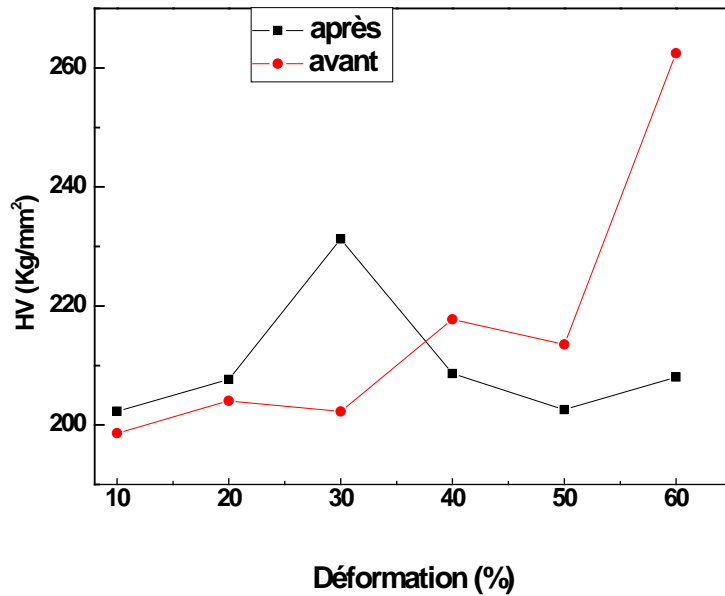


Figure 5.25 : Evolution de la microdureté en fonction de la déformation de l'alliage Ni-3 at. % In avant et après traitement de DSC.

5. 2. 4- Conclusion partielle:

Dans l'alliage Ni-3 % at. In, la décomposition de la solution solide sursaturée était rapide et stimulée par déformation à froid. La précipitation discontinue (DP) est accélérée pour une déformation inférieure à 30 %. L'énergie d'activation de cette réaction discontinue est $E = (214.59 \pm 8.7)$ KJ/ mol et le coefficient d'Avrami n qui caractérise le mécanisme de transformation qui contrôle la précipitation discontinue dans l'alliage Ni-3 % at. In est $n = 1,88$. Ces valeurs sont en accord avec la littérature.

5.3- La précipitation dans l'alliage Pb-17.4% mass. Sn.

Dans cette partie de notre travail de recherche, l'alliage Pb-17.4% mass. Sn a été étudié par trois techniques d'analyse : la diffraction des rayons X, la microdureté vickers et l'analyse calorimétrique différentielle. Plusieurs traitements thermiques et thermomécaniques ont été appliqués afin d'avoir une idée clair sur le comportement du matériau.

5.3.1- Etude par diffraction des rayons X

Il est connu que les spectres de diffraction des rayons X sont utilisés pour déterminer la structure et la proportion des phases et aussi ils peuvent même nous renseigner sur le type de précipitation dans un alliage métallique. Pour mettre en évidence la précipitation discontinue à l'aide de la diffraction des rayons X dans Pb-Sn, on a enregistré les spectres de diffraction à l'état initial (trempe), à un état intermédiaire et à l'état final (équilibre) au cours d'un vieillissement à basse et à haute température.

5.3.1.1- Effet du traitement thermomécanique :

Pour montrer l'effet des traitements thermomécaniques sur le développement de la précipitation discontinue dans l'alliage Pb-17.4 % mass. Sn, on présente en premier lieu un état de référence de notre échantillon (échantillon ayant subi une homogénéisation à 200 °C pendant 2 h puis trempé à l'eau et déformé de 40 % par laminage à froid). Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon de référence montre l'existence de pics de la matrice α et la phase β très riche en atomes de soluté (Sn) (Fig. 5. 26a). La présence de ces pics de la phase β sera discutée ultérieurement.

La figure 5.26 montre les spectres de DRX de l'alliage Pb-17.4 % mass. Sn préalablement homogénéisé durant 2 h à 200 °C, trempé et déformé $\epsilon = 40\%$, puis mûri à l'ambiante (vieillessement naturel) pendant un mois (Fig. 5. 26a), vieilli à 60°C pendant 20 min. (Fig. 5. 26b) et 35 h (Fig. 5. 26c).

Les pics obtenus résultent de la diffraction des familles de plans du réseau qui vérifient la loi de Bragg $2d \sin \theta = \lambda$ avec $\lambda = \lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$. Cette analyse nous donne des renseignements sur l'effet de la déformation plastique et la température de vieillissement sur la cinétique de précipitation discontinue. On observe des variations relatives d'intensité des pics de diffraction et ce-ci est l'effet des traitements thermomécaniques. De même, ces variations d'intensité nous permet de d'évaluer la fraction volumique des phases. On remarque bien la présence de nouveaux pics correspondants au précipité β , (Fig.5. 26b, c)

qui croissent en intensité avec l'augmentation du temps de maintien, comme le cas des pics de la famille de plans (200) β et (101) β .

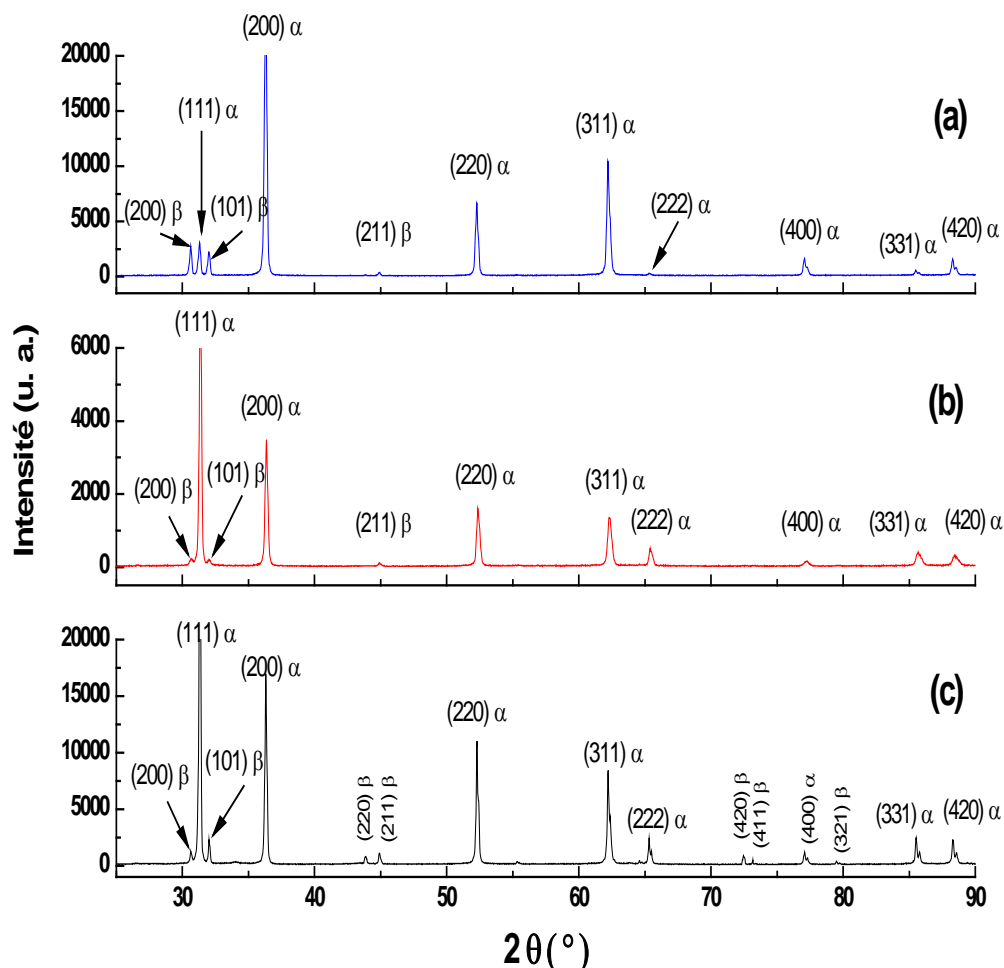


Fig. 5.

26 : Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Pb-17.4% mass. Sn homogénéisé 2h à 200 °C, trempé à l'eau, déformé 40 % (a) puis vieilli 20 min. à 60 °C (b) et 35h (c).

5. 3.1. 2- Effet de la déformation plastique :

Pour cette partie d'étude, l'analyse par DRX est consacrée aux échantillons suivants :

- Pb-17.4 % mass. Sn; homogénéisé 2 h à 200 °C, trempé et vieilli à 60 °C pendant 35 h (Fig. 5. 27a).
- Pb-17.4 % mass. Sn; homogénéisé 2 h à 200 °C, trempé, déformé $\epsilon= 30$ % et vieilli à 60°C pendant 35 h (Fig. 5. 27b).

- Pb-17.4 % mass. Sn; homogénéisé 2 h à 200 °C, trempé, déformé $\epsilon = 50$ % et vieilli à 60°C pendant 35 h (Fig. 5. 27c).
- Pb-17.4 % mass. Sn; homogénéisé 2 h à 200 °C, trempé, déformé $\epsilon = 70$ % et vieilli à 60°C pendant 35 h (Fig. 5. 27d).

Normalement, cette analyse nous permet d'observer des variations relatives d'intensités des échantillons et par conséquent, des variations de la fraction volumique des phases. Cependant, aucun changement dans l'intensité de la phase β n'a pas été observé lors du traitement de vieillissement, c'est-à-dire l'augmentation du taux de réduction par laminage n'a pas changé l'intensité des pics du précipité β .

On signale que l'étude de [Turn. 56], sur la cinétique de précipitation discontinue de l'alliage Pb-Sn, montre que le taux de croissance de la cellule est gouverné par la diffusion au joint de grains et la concentration de la cellule augmente avec la diminution de la température et la déformation.

5.3.1. 3- Effet de la trempe :

La mise en évidence de l'effet de la trempe sur le développement de la précipitation discontinue dans l'alliage Pb-17.4 % mass. Sn, homogénéisé à 200 °C (domaine monophasé) pendant 2 h (Fig. 5. 28a), nécessite la présentation des spectres de diffraction X pour les cas suivants:

- 1- Trempe à l'eau glacée après homogénéisation à 200 °C pendant 2 h (Fig. 5. 28b).
- 2- Trempe dans l'azote liquide après homogénéisation à 200 °C pendant 2 h (Fig. 5. 28c).

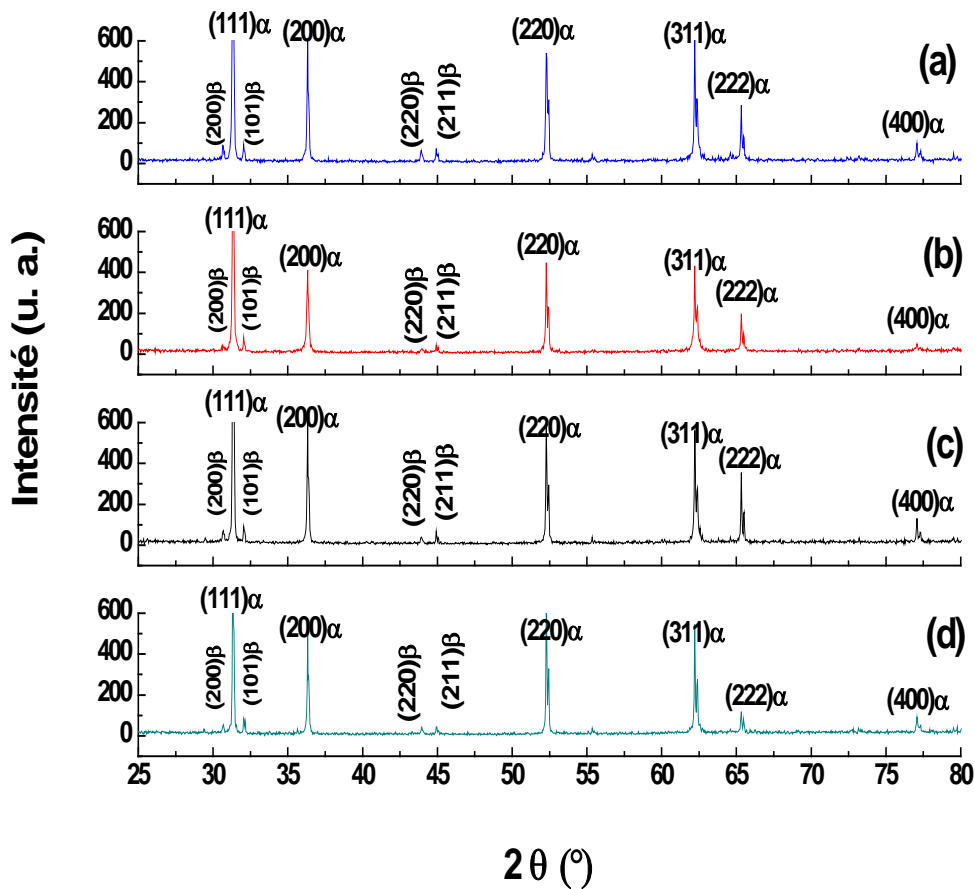


Fig. 5. 27 : Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Pb-17.4% mass. Sn, homogénéisé 2 h à 200 °C trempé (a), déformé 30 % (b), 50 % (c) et 70 % (d) puis vieilli à 60 °C pendant 35 h.

Nous pouvons dire que :

- Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Pb-17.4 % mass. Sn homogénéisé à 200 °C (Fig. 5. 28a) montre uniquement les pics de la solution solide (domaine monophasé α). La valeur expérimentale du paramètre cristallin calculée ($a = 4,959\text{Å}$) est très proche de celle mentionnée dans des études antérieures ($a = 4.950\text{Å}$) [Swan 53].

- Pour des trempes rapides à l'eau glacée et à l'azote liquide (Fig. 5. 28b et c), on observe les pics des phases (α_0 et β). Ces spectres sont pratiquement identiques à ceux de la figure 5. 28a (nombre et position des pics). On constate que les pics de la solution solide sursaturée α_0 à base de plomb sont décalés vers les grands angles par rapport à ceux de l'échantillon à 200

°C ce qui montre que l'alliage a subi un appauvrissement de la matrice initiale en atomes de soluté ce qui a permis une précipitation d'une seconde phase β .

D'autre part, ces pics nous ont permis de calculer les paramètres des réseaux en utilisant la relation de Bragg [Kitt 83] (Tableau 5.7).

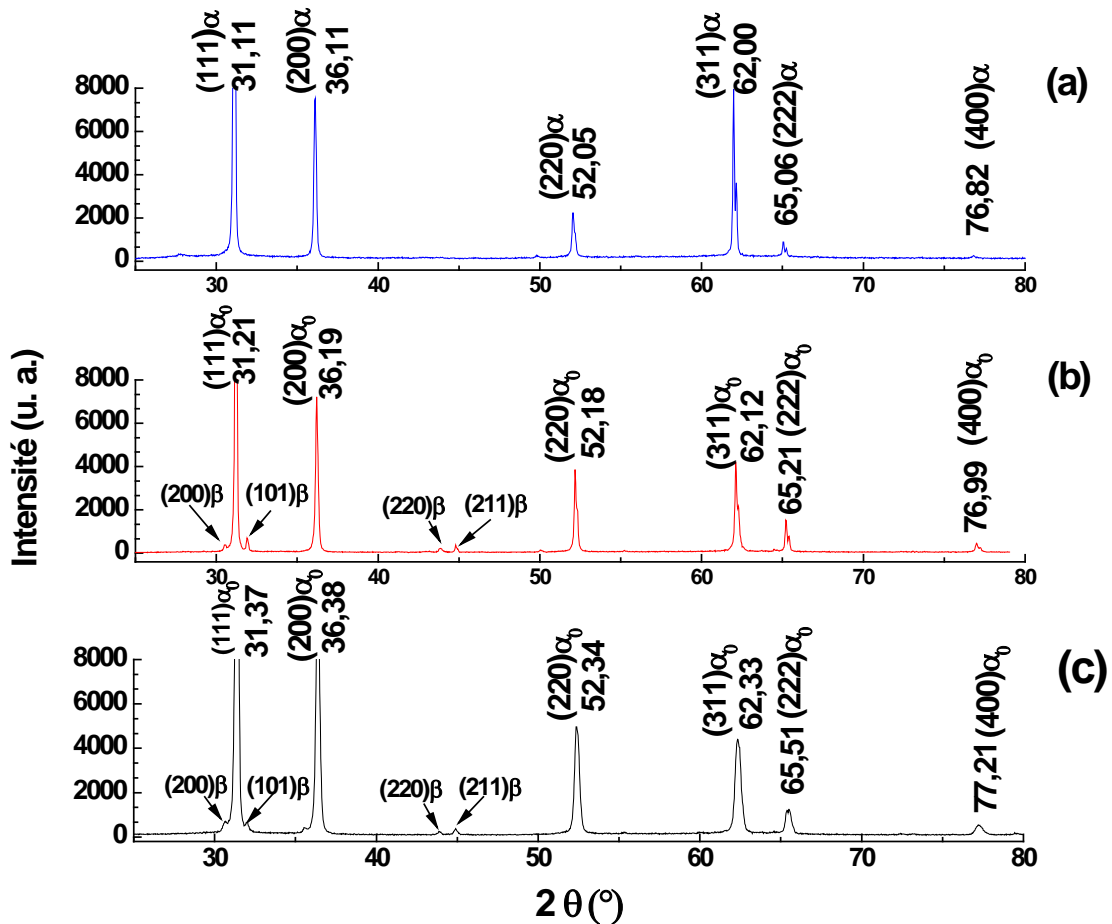


Fig. 5.28 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons de l'alliage Pb-17.4% mass. Sn mûri 2 h à 200 °C (a), trempé à l'eau glacée (b) et trempé à l'azote liquide (c).

Par exemple, on constate que les paramètres du réseau cristallin à l'état de trempé sont inférieurs au paramètre de maille de l'échantillon homogénéisé à 200 °C ($a = 4.959\text{\AA}$). Cependant, l'état de trempé (à l'eau glacée ou à l'azote liquide) de l'échantillon est en état de contraction, à cause de la mise en solution des 17.4 % mass. Sn dans la solution solide (à base de plomb) à la température d'homogénéisation. L'entrée de tous les atomes d'étain dans

les réseaux cristallins de plomb mène à cette contraction (le rayon atomique du plomb (1.801Å) étant supérieur à celui de l'étain (1.405Å)).

Tableau 5.7: Représentation des paramètres de maille en fonction de la température de trempe.

Etat de l'échantillon	à 200°C	Trempe à la glace	Trempe à N2 liquide
Paramètre de maille (Å)	4.959	4.949	4.938

D'autre part, les spectres de DRX présentent les pics de la phase β (à base d'étain) de même intensité pour les cas des trempes précédentes. Donc, on en conclut que la réaction de précipitation est très rapide et β apparaît juste après une trempe rapide à l'azote liquide.

On note qu'une étude de Josef [Josef 49], sur un alliage Pb-12, 13 et 15 % mass. Sn, montre que la réaction de précipitation discontinue est très rapide à partir de la solution solide sursaturée. D'autre part, [Deso. 56] a montré sur l'alliage Pb-7.5 % mass. Sn, pour des échantillons polycristallins, que le temps τ nécessaire pour la demi-précipitation isotherme est fonction du temps, de la température d'homogénéisation ainsi que de la prédéformation avant l'homogénéisation (τ de l'ordre de log2 min.). La croissance des cellules se fait durant un temps constant et faible [Bore. 44].

5. 3. 2- Mesures de la microdureté :

La variation de la microdureté des échantillons de l'alliage Pb-17.4% mass.Sn au cours d'un vieillissement à 60°C préalablement homogénéisé 2h à 200°C et trempé puis déformés par laminage à froid de 10, 30, 50 et 70 % respectivement, est représentée dans la figure 5. 29.

On constate que les courbes obtenues ont pratiquement la même allure, c'est-à-dire, une légère diminution de la microdureté juste après les premiers temps de vieillissement puis une légère augmentation et enfin une stabilisation lorsque on prolonge le temps de maintien (état d'équilibre). On en conclut que la cinétique des transformations de phases (précipitation ou recristallisation) est très rapide. Cette variation est en bonne accord avec les travaux de Sharma [Shar 04] et Hilger [Hilg 95].

Les essais en DSC (analyse calorimétrique différentielle) confirment la rapidité de la réaction de précipitation ; juste après trempe à l'eau glacée, au cours du chauffage de 25 °C à

200 °C avec une vitesse de 5 °C/min, où on remarque que la courbe de la DSC présente une anomalie (un pic endothermique) dans l'intervalle de température [130 °C – 195 °C] avec un minimum situé vers $T_m=170$ °C (Fig. 5. 30a). Cette anomalie ne peut être que l'effet endothermique caractéristique d'une réaction de dissolution de la phase formée durant la trempe et le chauffage. Cette augmentation de la déformation mène à l'augmentation de l'amplitude des pics de dissolution (Fig. 5. 30b, c).

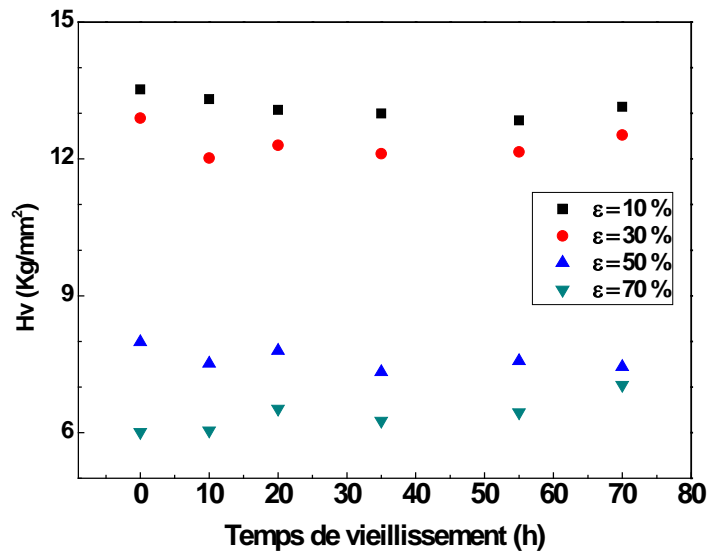


Fig. 5. 29 : Variation de la microdureté en fonction du temps de vieillissement de différents échantillons de l'alliage Pb-17.4 % mass. Sn vieilli à 60°C.

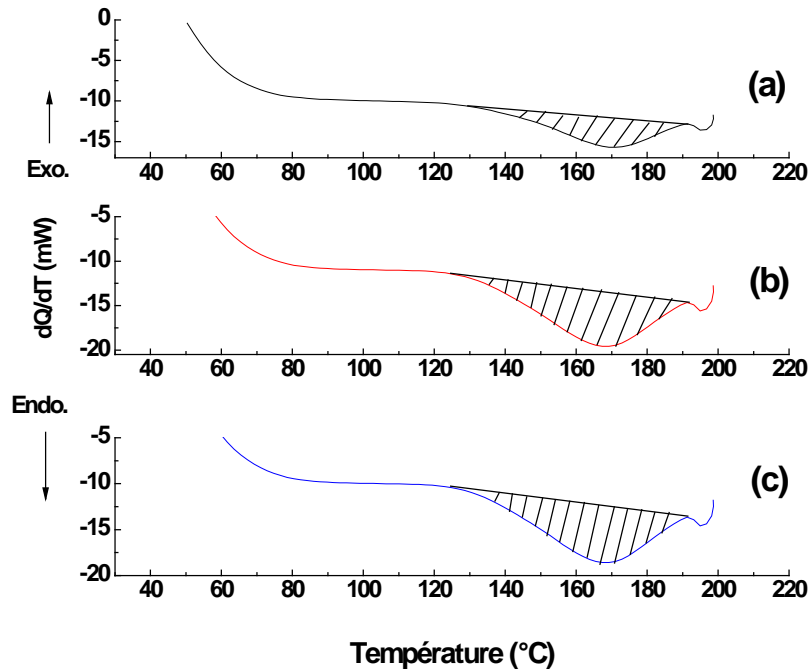


Fig. 5. 30 : Courbes DSC au chauffage ($v = 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) d'un alliage Pb-17.4 % mass. Sn homogénéisé 2h à 200 °C, trempé à l'eau glacée (a), déformé 20 % (b) et 30 % (c).

5. 3. 3- Conclusion partielle :

Dans l'alliage Pb-17.4 % mass. Sn, l'augmentation du taux de réduction par laminage n'affecte pas les pics qui présentent le précipité β . D'après les spectres de la DRX, les mesures de la microdureté et les essais de la DSC ; on a conclut que la réaction de précipitation est très rapide et β apparaît même juste après une trempe rapide à l'azote liquide. Cette conclusion est en bonne accord avec la littérature.

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail consiste en l'étude, l'évolution, la compréhension et la cinétique de la précipitation discontinue dans les alliages Al-30 % mass. Zn, Ni-3 % at. In et Pb-17.4 % mass. Sn, afin d'apporter plus d'informations et d'éclaircissements sur la réaction de précipitation discontinue. La réalisation de ce travail a nécessité l'utilisation des moyens d'analyse suivants: la microscopie optique, la microdureté, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), l'analyse dilatométrique et la diffraction des rayons X.

La synthèse des résultats obtenus dans l'étude de ces alliages nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

Cas de l'alliage Al-30 % mass. Zn

- L'analyse calorimétrique différentielle a confirmé le type de la précipitation. Le calcul des paramètres cinétiques (l'énergie d'activation et l'exposant n) confirment ces résultats.
- Pour les vieillissements inférieurs à 180 °C, les courbes de DSC dans les conditions isothermes, présentent un pic exothermique correspondant à un dégagement de chaleur au cours de la précipitation discontinue. La précipitation discontinue devient importante avec l'augmentation de la température vers 150 °C.
- Une étude métallographique à 150 °C a montré que la réaction de précipitation est discontinue, cellulaire et se produit aux joints de grains (précipitation intergranulaire).
- Pour les vieillissements supérieurs à 180 °C, la DSC ne détecte aucune transformation (pas d'anomalie). En effet, aucune apparition de la précipitation ou de la dissolution.
- Ces résultats permettent l'établissement du diagramme T.T.T de l'alliage Al-30 % mass. Zn pour la réaction de précipitation discontinue dans cet alliage.

Cas de l'alliage Ni-3 % at. In

Ce travail a été consacré à l'étude de l'effet de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation discontinue dans l'alliage Ni-3 % at. In. Cette étude établie sur des échantillons trempés puis déformés par laminage à froid, avec des taux de réduction compris entre 10 et 60 % montre que:

- La réaction de précipitation dans cet alliage est discontinue et stimulée par déformation à froid.
- La décomposition de la solution solide sursaturée se fait rapidement et est accélérée pour une déformation inférieure à 30 %.

L'étude cinétique de la précipitation discontinue dans l'alliage Ni-3 % at. In par divers méthodes nous a permis de calculer une énergie d'activation moyenne de $214.59 \text{ K.J.mol}^{-1}$ et un coefficient d'Avrami n qui vaut $n = 1,88$. Ces valeurs sont en bon accord avec ceux trouvées dans la littérature.

Cas de l'alliage Pb-17.4 % mass. Sn

Le travail sur cet alliage a été consacré à l'étude de l'effet du traitement thermomécanique, la déformation plastique, l'effet de la trempe sur la cinétique de précipitation discontinue dans l'alliage Pb-17.4 % mass. Sn. Les résultats sont résumés comme suit:

- La réaction de précipitation dans cet alliage est discontinue.
- Le changement des paramètres cristallins confirme l'apparition d'une seconde phase précipitée β .
- La réaction de précipitation est très rapide et la phase précipitée β apparaît juste après une trempe rapide à l'azote liquide.

Parmi nos perspectives ; nous pouvons signaler une étude par des méthodes métallographiques quantitatives bien poussées, dont le but de maîtriser la cinétique de ces réactions de précipitation et dissolution discontinues dans ces alliages types.

Références bibliographiques

- [Aaro 68] Aaronson H. I., Lin Y.C., Scripta Met.2, (1968) p. 1
- [Aaro 70] Aaron H.B., Fainstain D., Kotler G.R., *J. Appl. Phys.* 41 (1970), p. 4404
- [Abdo 87a] Abdou S. M. I., « Discontinuous precipitation, dissolution and coarsening in the Ni-In, Al-Zn and Co-Al systems », thesis submitted In Partial Fulfillment of the Requirements For the Degree Doctor of Philosophy (Mechanical engineering), Faculty of Engineering, Port Said, Suez Canal University (1987) p. 76-100
- [Abdo 87b] Abdou S. El-Boragy M., Gust W. and Predel B. in «Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations, The Institute of Metals, University of Cambridge, (1987)
- [Abdo 88] Abdou S., EL-Boragy M., Gust W. and Predel B., « Discontinuous Dissolution and Coarsening of Discontinuous Precipitates in Al-Zn Alloys », Phase Transformations 87, The institute of Metals (1988) p. 231-237
- [Abdo 96] Abdou S., Solorzano G., El-Boragy M., Gust W. et Predel B., « Etude in-situ de Précipitation Discontinue dans Al-15at. % Zn », Scripta Materiala, V. 34-9 (1996) p. 1431-1436
- [Adda 90] Adda Y., Dupouy J.M., Philibert J. and Quéré Y., Diffusion Transformation, Tome 4 (1990)
- [Adev 82] Adeva P., Caruana G., Aballe M. and Torralba M., Mater. Sci. Eng. , 54, (1982) p. 229-236
- [Agee 30a] Ageew N. Sachs G., Z. Phys. 66 (1930) p. 293
- [Agee 30b] Ageew N., Hansen M. and Sachs G. Z. Phys., 66 (1930) p. 66
- [Anke 84] Ankem S., Seagle S.R. and Boyer R.R., Beta Titanium Alloys in the 80's, AIMS, Warrendale, PA, (1984), p. 107
- [Ashb 91a] Ashby M.F., Jones D.R.H., *Materiaux 2. Microstructure et mise en œuvre*, Dunod, Paris, chapitre 14 (métaux), (1991)
- [Ashb 91b] Ashby M.F., Jones D.R.H., *Materiaux 2. Microstructure et mise en œuvre*, Dunod, Paris, chapitre 3 et 4 (diagramme de phase) annexe 4, chapitres 5 à 9 (changement de phase), (1991)
- [Boua 00] Bouabdallah M., « Microstructure et propriétés aux interfaces métalliques », ENP, Alger (2000)
- [Bart 80] Bartuska P., Synecek C., J. Phys. V. B3 (1980) p. 124
- [Barr 67] Barrand P., Tottle C.R., Driver D. and Mitchell A.B., Acta Met., 15 (1967) p. 1553

- [Baum 81] Bauman S.E., Michael J. and Williams D.B., Acta Met. (1981) p. 29
- [Bige 88] Bigel A. and Gust W., Z. Metallk. V. 79 (1988) p. 296
- [Bonf 66] Bonfiglioli A., Guiner A., Acta. Met., V. 19 (1966) p. 507
- [Boss 66] Boswell P. G., J. Chem. Phys, V. 18, (1966) p. 353
- [Boui 90] Bouirden L., Thèse d'Etat, l'Université de Nancy I (1990)
- [Boui 91] Bouirden L., Hilger J.P., Hertz J. « Discontinuous and continuous hardening processes in calcium and calcium-tin micro-alloyed lead : influence of 'secondary-lead' impurities », J. of power sources 33, (1991) p. 27-50
- [Boul 89] Boulahrouf A., Thèse d'Etat, l'Université de Nancy I (1989)
- [Boum 01] Boumerzoug Z. and Hamana D., Mater. Chem. Phy., V. 69, (1-3), (2001) p. 10-18
- [Boum 92] Boumerzoug Z., These de Magister, institut de Physique, université de Constantine, (1992) p. 38
- [Boum 98] Boumerzoug Z., Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine (1998) p. 41-48.
- [Boum 05] Boumerzoug Z, Boudhib L. and Chala A., J. Mater. Sci. 40 (2005) 3199 – 3203
- [Boum 09] Boumerzoug Z. and Fatmi M. « Effect of heat treatments on discontinuous precipitation kinetics in Al-30 wt. % alloy », Materials Characterization, 60 (2009) p. 768-774
- [Bore 44] Borelius G., Larris F., and Ohlsson E.; Arkiv Mat. Astron. Fysik, V 31A, No. 10 (1944) p. 254
- [Bore 55] Borelius G. and Larsson L. E., Monograph and report Series, No 18, Institute of Metals. London, (1955) p. 67-75
- [Brad 99] Bradai D., Kadi-Hanifi M., Zieba P., Kuschke W.M. and Gust W., Journal of Materials Science, V. 34 (1999) p. 5332-5333
- [Brad 03] Bradai D., Zieba P., Bischoff E. and Gust W., Materials Chemistry and Physics 78 (2003) p. 222
- [Budu 78a] Budurov S., Bojinov V. and Russev K., Kristall und technik, 13 (1978) p. 436
- [Budu 78b] Budurov S., Bojinov V. and Russev K., Z. Metallk., V. 69 (1978) p. 104
- [Budu 80] Budurov S. and Boshinov W., Z. Metallkde., Bd, H. 9, 71 (1980) 619
- [Burd 76] Burdrov S. and Boshinov W., Z. Metallk. Bd. 71, H, 9, (1980) p. 617-620

- [Cahn 62] Cahn J.W., Acta Met., V. 10 (1962) p. 907
- [Cahn 68] Cahn J.W., Trans.AIME, V. 242 (1968) p 166
- [Cahn 59] Cahn J. W., Acta Met., 7, (1959) p. 18
- [Cail 86] Caillerie J.L., Hertz J., Boulahrouf A., Dirand M., Hilger J.P., 9. International Lead Conference, (1986) p. 57-67
- [Chal 63] Chalmers B., Metallurgie physique, Dunod, (1963), p 224
- [Chal. 64] Chalmers B., *Principles of Solidification*, John Wiley, New York, 1964
- [Cham 82] Champin B., Traitement Thermique, 163, (1982), p. 19
- [Chat 68] Chatanova N.A., Zacharova M.I., Phy. Met. Metallogr., V. 26 (1968) p. 123
- [Chau 78] Chaussin C., Hilly G., Métallurgie, Tome 1, alliages métalliques (1978)
- [Chou 89] Choutri H., Thèse Magister, Institut de Physique, Université de Constantine, (1989) p. 34
- [Chri 65] Christian J.W., The Theory of Transformations in Metals and Alloys, (1965) p. 21
- [Chua 83] Chuang T.H., D. Sc., Thesis, University of Stuttgart (1983)
- [Chua 86a] Chuang T.H., Fournelle R.A., Gust W. and Predel B., « Proc. Of JIMIS-4 on Grain Boundary Structure and Related Phenomena », The Japan Inst. Of Metals, Sendai (1986) 609-616
- [Chua 86b] Chuang T.H., Fournelle R.A., Gust W. and Predel B., Scripta metallurgica, 20 (1986) 25- 28
- [Chua 88] Chuang T.H., Fournelle R.A., Gust W. and Predel B., Acta metallu. 36, 3 (1988) p. 775-785
- [Colo 07] Colombo S., Battaini P., Airoidi G., Journal of Alloys and Compounds (2007) p. 107-112
- [Cord 63] Corderoy D.J.H. and Honeycombe R.W.K., J. Inst. Met., 64, (1963) p. 65-93
- [Degu 82] Deguercy J., Denanot M.F., Fumerov M., Guillot J.P. et Caisso J., Acta Metallo. V. 30 (1982) p. 1921-1927
- [Desc 97a] Deschamps A., Bréchet Y., Guyot P., Livet F., Z. Metallkd., 88 (1997) p. 601-606
- [Desc 98] Deschamps A., Bréchet Y., Scripta Mater. 39 (11) (1998) p. 1517

- [Desc 97b] Deschamps A. « Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu » Thèse de doctorat de L'INPG, (1997)
- [Desc 99] Deschamps A., Bréchet Y., Acta Mater., 47, (1999) p. 293-305
- [Desc 03] Deschamps A., « précipitation durcissante dans les matériaux de structure » Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Thèse pour le grade de Docteur de L'INPG, Institut National Polytechnique de Grenoble, mars (2003), p. 7-15.
- [Deso 56] Desorbo W. et Turnbull D., « Kinetics of precipitation in small Lead-Tin spheres », Acta Metallurgica, 4, (1956) p. 495
- [Eber 89] Eberhart J.P., Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Bordas, Paris 1989.
- [Embu 65] Embury J.D. and Nicholson R.B., Acta Metall. V. 13 (1965) p. 403
- [Eylo 94] Eylon D., Beta titanium alloys, Paris, Ed. de la revue de Métallurgie, (1994), p. 75
- [Fabi 91] Fabian H.G. and Wolter R., Cryst. Res. and Techn. V. 26 (1991) p. 93
- [Fant 80] Fantizzi G. et Gobin F., « Changement de Phases », Polycopie édité par le Département de Physique de l'INSA, Villeurbanne, France (1980)
- [Fatm 96] Fatmi M., Thèse de Magister, Université de Constantine (1996)
- [Fede 58] Federighi T., Acta Metall. V. 6 (1958) p. 379
- [Fede 62] Federighi T. and Thomas G., Phil. Mag. V. 7 (1962) p. 127
- [Fick 71] Fickett F.R. Cryogenics V. 11 (1971) p. 349
- [Fore 78] Forest B., Biscondi M., Met. Sci., V. 12 (1978) p. 202
- [Four 72] Fournelle R.A. and Clark J.B., Metall. Trans. 3 (1972) 2757
- [Four 79] Fournelle R.A., Acta. Met., V.27, (1979) p. 1135
- [Four 91] Fournelle R.A. and Clark J.B., Met. Trans., A3, (1991) p. 1489
- [Freb 76] Frebel M., Vortrag vor der Haaupt versammlung der deutschen Geslls chaft fur Metallkunde (1976)
- [Freb 78] Frebel M. Duddek G., Graf W., Faradani M.N. and Otte B., Ber.Bunsenges. Phys. 82 (1978) p. 259
- [Gesl 51] Gesler A.H., Transformation in Solids, Wiley (1951) p.387-535
- [Giri 65] Girifalco L.A. and Herman H., Acta metall. V. 13 (1965) p. 583

- [Graf 76] Graf W. Diploma Thesis, University of Münster (1976)
- [Guin 59] Guiner A., Solid State Phys., V. 9 (1959) p. 294
- [Gupt 90] Gupta S.P. and Nakkalil R., Acta Metall. Mater., 38 (10) (1990) 1871-1882
- [Gust 76] Gust W., Predel B., Nguyen-Tat T., Z.Metallk., 67, (1976) p. 110
- [Gust 79]. Gust W., Phase Transformations, 3, V. 1 (11) (1979) p.1128
- [Gust 80] Gust W. Investigation of the growth kinetics, thermodynamics and diffusion for the discontinuous precipitation reaction. Habilitation schrift, Stuttgart University, Germany (1980), p. 8-20
- [Gust 81] Gust W., Leiniger U. and Predel B., Z. Metallkde. 87 (1981) p. 1542
- [Gust 82] Gust W. Leininger U. and Predel B. in «Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations», Aaronson H.I. et al. (eds), The Metall. Soc. AIME, Warrendale, Pennsylvania (1982) p. 927
- [Gust 86] Gust W., Fournelle R.A. « Review of Discontinuous Coarsening and Diffusion Induced Grain Boundary Migration: Fundamentals and Applications », Anais do 7° CBECIMAT, UFSC, Florianopolis, Sc (1986) p. 273-279
- [Haas 78] Haasen P., Physical Metallurgy, (1978) 251
- [Haas 79] Haasen P., Dislocations in Solids, V. 4 (1979) p. 155
- [Hama 98] Hamana D., Boumerzoug Z., Fatmi M and Chekroud S. « Discontinuous and continuous precipitation in Cu-13 wt.% Sn and Al-20 wt. % Ag Alloys », Materials Chemistry and Physics, V. 53 (1998) p. 208-216
- [Hama 91] Hamana D., Choutri H., Scripta Met., 25 (1991) p. 859
- [Hans 58] Hansen M. and Anderko K. Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York (1958)
- [Haus 76] Hausselt J. and Blum W. « Dynamic Recovery During and after Steady State Deformation of Al-11wt. % Zn », Acta Metallurgica, V. 24 (1976) p. 1027-1039
- [Hert 93] Hertz J., Fornasieri C., Hilger J. P. and Notin M., «New aspects of the solid phase equilibria in the ternary Pb-Sn-Ca system for $x_{Ca} \leq 25$ at. % » Journal of Power Sources 46 (1993) p 299-310
- [Hila 00] Hilali E., Bouriden L. et Hilger J.P. « Mécanismes de durcissement structural des alliages Plomb-Cadmium-Etain pour grilles de batterie », Ann. Chim. Sci. Mat., V. 25 (2000)

- [Hilg 89] Hilger J.P., Boulahrouf A., Hertz J., Caillerie J.L., I.L.Z.R.O. Battery Meeting, (1989) p. 14-23
- [Hilg 91] Hilger J.P., Matériaux et Techniques, N° 6-7, (1991) p. 33-40
- [Hilg 93] Hilger J.P., Transformations structurales dans les alliages de plomb (1993)
- [Hilg 94] Hilger J.P., 4ème European Lead Conference (1994)
- [Hilg 95] Hilger J. P. « Déformation des alliages de Plomb : Compétition Vieillissement-Recristallisation », J. de Physique IV, (1995) p. 41
- [Hill 57] Hillert M., Jernkont. Ann., 141 (1957) p. 757
- [Hill 69] Hillert M., The mechanism of phase transformations in crystalline solids, The Institute of Metals, (1969) p. 231
- [Hone 89] Honeycombe R.W.K., Hancock K., Light Alloys, 2nd ED, (1989) p. 144
- [Horb 63] Horbogen E., Trans. Aime, 227 (1963) p. 1411
- [John 75] Johnson W.C., White C.L., Math P.E., Ref P.K., Tuominen S.M., Russel K.C. and Aaronson H. I., Met. Trans., 6A, (1975) p 911
- [Jose 49] Josef N., Arkiv For Fysik, (1949) p. 359-365
- [Ju 85] Ju C.P. and Fournelle R.A. « cellular Precipitation and Discontinuouc Coarsening of Cellular Precipitate in Al-29at. % Zn Alloy », Acta Metall. V.33-1 (1985) p. 71-81
- [Kara. 88] Karakaya I. and Thompson W. T., Bull. Alloy Pha. Dia., V. 9 1988 p. 144-152.
- [Kaur 95] Kaur I., Mishin Y. and Gust W., «Fundamentals of Grain and Interphase Boundarry Diffusion», Third Edition John Wiley & Sons, Chichester (1995)
- [Kell 63] Kelly A., Nicholson R.B., Progress Lin Metals Science, V. 10 (1963) p. 255
- [Klei. 89] Klein-Wassink R. J., Soldering in Electronics, Electrochemical Publications, Ayr, Scotland, 1989.
- [Klui. 90] Kluizenaar E. E., Soldering and Surf. Mount Tech., 4, 1990 p. 27-38.
- [Kim 93] Kim W.J. and Park J.K. « On the Kinetics of Discontinuous Precipitation in an Al-14.6at. % Zn Alloy », Acta Metall. Mater. V. 41-2 (1993) p. 441-449
- [Kiss 57] Kissinger H.E., Anal. Chem. V. 29 (1957) p. 1702
- [Kitt 83] Kittel C., Physique de l'Etat Solide, 5^{ème} édition Dunod, 1983
- [Kuch 75] Kucharenko S.Y., Phys. Met. Metallogr., 39(4), (1975) p. 121

- [Laco 75] Lacom W., Zahra C.V., Scripta Met. V. 18 (1975) p. 721
- [Lee 75a] Lee J.K. and Aaronson H.I., Acta. Met., V. 23 (1975) p. 799
- [Lee 75b]. Lee J.K., Aaronson H.I., Acta. Met., V. 23 (1975) p. 809
- [Lein 77] Leinenger U., Diplomarbeit, Stuttgart University, (1977)
- [Livi 74] Livingston J.D. and Cahn J.W., Acta Met. V. 22 (1974) p. 495
- [Lori 66] Lorimer G.W. and Nicholson R.B., Acta Metall. V. 14, (1966) p.1009
- [Lu 68] Lu Y.C., Aaronson H.I., Acta Met., 16, (1968) p. 277
- [Mack. 86] Mackay C. A. and Levine S. W., IEEE Trans., CHMT 9, (1986) p. 197-201
- [Malh 72] Malhotra U.K. , Rundmann K.B., Met. Trans. (1972) p. 1521
- [Mann. 01] Manna I, Pabi SK, Gust W. Int Mater Rev., 46 (2), (2001) p.53
- [Mass 90] Massalski T.B., binary phase diagrams, American Society for Metals, International Materials Park, OH, USA, 2nd ed. (1990) p.2543 .
- [Matu. 84] Matusita K, Conatsu T, Yorota R. J Mater Sci 1984;19:291
- [Mori 72] Morinaga T., Takahashi T., Kojima Y., Aluminium, V. 48 (1972) p. 540
- [Mukh 94] Mukhopadhyay A.K., Yang Q.B. and Singh S.R. Acta Metall. V. 42 (1994) p. 3083
- [Mull 00] Muller S., Wolverton C., Wang L.W. and Zunger A., Acta mater. , 48, (2000) p. 4007-4020
- [Nebt 95] Nebti S, Hamana D, Boutefnouchet A and Chekroud S, Inst. Phys. Conf. Ser. 130 (1995) p. 287
- [Noza 80] Nozato R., Ishihara S., Trans. Japan Inst. Metals, V. 21 (1980) p. 580
- [Nyst 49] Nystrom J., Arkiv Fysik, V1, N 18, (1949) p. 359,
- [Ouan 07] Ouannes K., Thèse de Magister, département de Métallurgie, Université de Biskra, (2007) p. 30-44
- [Ozaw. 92] Ozawa T. Therm Anal (1992) p. 159.
- [Pawl 82] Pwlowski A. and Truszkowski W. «Cellular Precipitation in the Aged Aluminium 40% Zinc Alloys», Acta Metallurgica, V. 30 (1982) p. 37-50

- [Pawl 86] Pawlowski A., Zieba P. and Morgiel J. « Interaction of Continuous and Cellular Mechanism of Precipitation During Ageing Al-15at. % Zn Alloy », *Archiwum Hutnictwa* V.31-1 (1986) p. 287-304
- [Pete 68] Petermann J. and Hornbogen E., *Z. Metallk.* V. 59 (1968) p. 814
- [Phil 98] Philibert J., Vignes A., Bréchet Y. et Combrade P., *Métallurgie, du minerai au matériau*, seconde édition, chapitres 1 à 16 (thermodynamique et cinétique), (1998).
- [Port 74] Porter D.A., Williams D.B. and Edington J.W., *Electron Microscopy*, V.1 (1974) p. 656
- [Port 92] Porter D. A. et Easterling K. E., *Phase transformations in metals and alloys*, 2^{ème} édition, Chapman & Hall, Londres, (1992), p. 45
- [Pred 73] Predel B. and Frebel M., *Metall. Trans.*, V. 29 (1973) p. 243
- [Pred 75] Predel B., Gust W., *Mater. Sci. Eng.*, 17, (1975) p. 41
- [Pred 77] Predel B., Frebel M. and Gust W., *untersuchungen zur DP in metallischen systemen*, west deutscher verlag, Opladen (1977)
- [Puls 72] Puls M.P. and Kirkaldy J.S., *Met. Trans.*, 3 (1972) p. 2777
- [Saad 02] Saad E., Bouirden L., Hilali E., selhaoui N., Mahdouk K., Aharoune A. et Bourkba A., « Mécanismes de durcissement structural des alliages de Plomb pour grilles de batteries », *La revue de Métallurgie*, (2002) p. 481-489
- [Saad 04] Saad E., Hilali E. et Bouirden L., « Mécanismes de durcissement structural des alliages Plomb-Cadmium-Calcium-2tain pour grilles de batteries », *La revue de Métallurgie* (2004) p. 129-136
- [Sahe 95] Saheb N., Baumerzaug Z., Hamana D., Laoui T. and Van DerBiest O., « Different Types of Discontinuous Precipitation in Cu-15% wt. In Alloy », *Scripta Materialia*, 32, 9(1995) p. 1453-1458.
- [Sche 68] Schelten J. and *Naturforsch Z.*, V. 23 (1968) p. 109
- [Shar 04] Sharma B. L., « Anisotropic lamellae growth and hardness of eutectic composite alloy Pb-Sn », *J. of Alloys and Compounds*, 385, (2004) p. 74-85
- [Solo 84] Solorzano I.G., Purdy G.R. and Weatherly G.C. « Studies of the initiation, Growth and dissolution of the discontinuous precipitation product in Aluminium-Zinc Alloys », *Acta Metall.* V. 32-10 (1984) p. 1709-1717
- [Sure 86] Suresh V. and Gupta S.P., « Kinetics of Discontinuous Coarsening of Cellular Precipitate in an Al-20at. % Zn Alloy », *Z. Metallk.*, BD 77 (1986) p. 529-535
- [Swan 53] Swanson T., *Natl. Bur. Stand. U.S.A, Circ.*, 1, 34 (1953) p. 539

- [Thom 71] Thompson M.N., PhD Thesis, University of Combridge, (1971) p. 541
- [Thwa. 84].C. J. Thwaites, Int. Met. Rev., V. 39, (1984) p. 45-74.
- [Tied 54] Tiedema T. J. and Burgers W. G., Applied Scientific Research, V 4A, (1954) p. 243
- [Tsub 81] Tsubakino H., Nozato R. and Hagiwara H., Transactions of the Japan Institute of Metals, V. 22-3 (1981) p. 158
- [Turn 55] Turnbull D. et Treafis H. N.; Acta Metallurgica, V 3, (1955) P. 42
- [Turn 58] Turnbull D. et Treafis H. N. « micrographic Investigation of Precipitation in Pb-Sn », transactions of The Metallurgical society of AIME, (1958) p. 33-39
- [Tumm. 89] Tummala R. R. and Rymaszewski E. J., eds., Microelectronic Packaging Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [Tu 67a] Tu K.N. and Turnbull D., Acta. Met., 15, (1967), p 369
- [Tu 67b] Tu K.N. and Turnbull D., Acta. Met., 15, (1967), p 1317
- [Tu 69] Tu K. N. and Turnbull D., « Morphlogy and structure of Tin lamellae Formed by cellular precipitation », Acta Metallurgica, 17, (1969) p. 1263
- [Tu 72] Tu K.N., « The Cellular Reaction in Pb-Sn Alloys », Metallurgical Transactions, V 3, (1972) p 2769-2777
- [Tylc. 76] Tylcote R. F., History of Metallurgy, Institute of Metals, London, England, 1976.
- [Viei. 88] Vieira FM. M. Sc. Thesis, PUC, (1988).
- [Vild 70] Vildanova N.F., Naskova N.I., Pavlrm V.A., Fizika Metallov Metalloveden (F.M.M.), V. 30 (1970) p. 1263
- [Vija 82] Vijayalakshmi M., Seetharaman V., Raghi Nathan V.S. « Cellular decomposition in Al-Zn Alloys », Acta Met. V. 30 (1982) p. 1147-1156
- [Wagn 91] Wagner R. et Kampmann R., in Materials Science and Technology, V. 5 (1991) 213
- [Will 71] Williams J.C., Hickman B.S. and Leslie D.H., Metall. Trans. V.2, (1971), p. 477
- [Will 76] Williams D.B. and Edington J.W., Acta Met. 24 (1976) p. 323
- [Will 81] Williams D.B. Butler E.P, International Metals reviews, 3, (1981) p. 179
- [Wolt 90] Wolter R., Fabian H.G., Czurratis P. and Kroggel R., Cryst. Res. and Techn. V. 25 (1990) p. 177

[Wurs 77] Wurster-Scheiffele R., Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1977)

[Yang 88] Yang C.F, Sarkar G. and Fournelle R.A. « Discontinuous Precipitation and Coarsening in Al-Zn Alloys », Acta Metall., V. 36-6 (1988) p. 1511-1520

[Zene 46] Zener C. Trans. Aime., 167 (1946) p. 550

[Zene 49] Zener C. J. Appl. Phys., V. 20, (1949), p. 950

[Zieb 86a] Zieba P. and Pawlowski A., « Influence of the Precipitates morphology on the Processus of Solid State Phase Dissolution of Al-Zn 30 Alloy » Archiwum Hutnictwa, V. 3-4 (1986) p. 597-619

[Zieb 86b] Zieba P. and Pawlowski A., « Mechanism of Nucleation and Growth Kinetics of Cellular Precipitates in the Aged AlZn40 Alloy », Archives of Metallurgy V. 33-4 (1986) p. 627-643

[Zieb 90] Zieba P. and Pawlowski A., Mater. Sci. Eng., A108 (1990) p. 09-17

[Zvi 81] Zvi K. and Nils P., Scripta Met. V. 15 (1981) p. 265

أطروحة دكتوراه في العلوم: تطور تفاعل الترسيب في خلائط **Ni-3% at. In, Al-30% mass. Zn** و **Pb-17.4% mass. Sn**

اللقب: **فاطمي** الاسم: **مسعود** المؤطر: **الأستاذ بومرزوق زكريا**

الملخص

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة التطورات و حركية الترسيب الغير مستمر في الخلائط **Pb-17.4% mass. Sn** و **Ni-3% at. In, Al-30% mass. Zn** لأجل هذا لجأنا إلى استعمال عدة طرق تجريبية منها: التمدد الحراري الطولي، المجهر الضوئي، التحليل الحراري التفاضلي، حيود الأشعة السينية و قياس الصلادة. من خلال هذه الدراسة توصلنا إلى:

- في الخليط **Al-30% mass. Zn**: فقد استطعنا حساب طاقة التنشيط للترسيب $58.7 \text{ K.J.mol}^{-1}$ باستعمال عدة طرق.
- في الخليط **Ni-3 % at. In**: الترسيب الغير مستمر بكثرة من أجل معامل تشوه في حدود 30% .
- في الخليط **Pb-17.4% mass. Sn**: الدراسة بينت أن الطور β يظهر حتى لو تمت السقاية في النيتروجين السائل.

كلمات مفتاحية: الترسيب الغير مستمر، الخلايا المترسبة، **Pb-Sn , Ni-In ,Al-Zn**

Thesis: EVOLUTION OF PRECIPITATION REACTION IN Al-30 wt. % Zn, Ni- 3 at. % In AND Pb-17.4 wt. % Sn ALLOYS.

Name: FATMI **First name : Messaoud**
Directed by: **Professor Boumerzoug Zakaria**

Abstract

The objective of this work is the study of evolution and kinetic of discontinuous precipitation in the Al-30 wt. % Zn, Ni-3 % at. In and Pb-17.4 % wt. Sn alloys.

For that, may experimental methods have been used: dilatometry, optical microscopy, differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction and microhardness measurements.

The experimental results obtained are:

- In Al-30 wt. % Zn alloy: the energy of activation of average $58.7 \text{ K.J.mol}^{-1}$ is calculated by using several methods.
- In Ni-3 % at. In alloy: it was found that a plastic deformation ($\epsilon \leq 30 \%$), the reaction of discontinuous precipitation is more important.
- In Pb-17.4 wt. % Sn alloy: the study shows that the β phase appears just after a fast quenched to the liquid nitrogen.

Keywords : discontinuous precipitation, cellular precipitates, Al-Zn, Ni-In, Pb-Sn.

Thèse : EVOLUTION DE LA REACTION DE PRECIPITATION DANS LES ALLIAGES

Al-30% mass. Zn, Ni-3% at. In et Pb-17.4% mass. Sn

Nom : FATMI **Prénom : Messaoud**
Encadreur : **Professeur Boumerzoug Zakaria**

Résumé

Le but de ce travail est l'étude de l'évolution et la cinétique de précipitation discontinue dans les systèmes d'alliages Al-30 % mass. Zn, Ni-3 % at. In et Pb-17.4 % mass. Sn.

Pour cela plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées : la dilatométrie, la microscopie optique, l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la diffraction des rayons X et les mesures de la microdureté.

Les résultats expérimentaux obtenus sont :

- Dans l'alliage Al-30% mass. Zn : on a pu calculer l'énergie d'activation ($58.7 \text{ K.J.mol}^{-1}$) en utilisant plusieurs méthodes.
- Dans l'alliage Ni-3 % at. In : la réaction de précipitation discontinue est plus importante pour un taux de déformation vers 30%.
- Dans l'alliage Pb-17.4% mass. Sn : l'étude montre que la phase précipité β apparait juste après une trempe rapide à l'azote liquide.

Mots clés : précipitation discontinue, cellules précipitées, Al-Zn, Ni-In, Pb-Sn.
