

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE EL-HADJ LAKHDAR BATNA
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

T H E S E

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTORAT D'ETAT

EN SCIENCE DES MATERIAUX

Par **S A I D B E N S A A D A**

T H E M E

PHENOMENES DE RECRISTALLISATION, DE PRECIPITATION
ET DE DISSOLUTION DISCONTINUE DANS LES ALLIAGES
Ni-1,4 at.% In, Ni-6,2 at.% In, Al-15at.% Zn, Al-30 mass.%Zn,
Cu-4,6 at.% In, et Mg-8 mass.% Al.

Soutenue le...21/12/2005

Devant le jury:

Président :	Bouchoucha Ali.....	Pr.	Université de Constantine
Rapporteur:	Boumerzoug Zakaria.....	M.C	Université de Biskra
Examineurs :	A.Belgacem Bouzida	M.C	Université de Batna
	Meghezi Ahmed	M.C	Université de Biskra
	Mazouz Hamoudi.....	M.C	Université de Batna
	Moummi Nouredine.....	M.C	Université de Biskra

R E M E R C I E M E N T S

Mes remerciements particuliers s'adressent au Dr. Z.Boumerzoug responsable de l'unité de recherche Tréfilage du LMSM (Université de Biskra), qui a assuré l'encadrement avec compétence et responsabilité. Je remercie le Prof. D.Hammana directeur du laboratoire de physique des matériaux (Université de Constantine) pour son aide à la réalisation des analyses de diffraction des rayons X.

Mes remerciements s'adressent aussi aux Dr.Weiss et Dr.Hubler, Professeurs à l'université T U – Freiberg (Allemagne), pour m'avoir accepté dans leurs laboratoires, Je remercie Dr. Meghezi Ahmed (M.C à l'université de Biskra) d'avoir accepté de présider le jury, je remercie Dr. A.Belgacem Bouzida, Dr Mazouz Hamoudi (M.C à l'université de Batna) et Dr. Moummi Noureddine (M.C à l'université de Biskra) de m avoir fait l honneur d accepter d être membres du jury.

Mes remerciements vont surtout à toute la famille universitaire.

INTRODUCTION

Les matériaux en général et les métaux en particulier constituent un rôle important pour tout développement industriel ou progrès technologique. Une grande partie de l'activité économique des pays industrialisés est rattachée aux matériaux. Vu les exigences de l'industrie moderne, de nombreux programmes de recherche sont en route pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les composites, les céramiques, les polymères etc..., mais les alliages métalliques occupent toujours une place importante, car les caractéristiques de ces derniers s'améliorent de jour en jour grâce aux recherches.

Les propriétés d'emploi des métaux et alliages sont déterminées en grande partie par la morphologie et le degré de dispersion des phases qui les constituent, c'est-à-dire par la microstructure. Aujourd'hui maîtriser les microstructures en vue d'optimiser telle ou telle propriété est réalisable par des traitements thermiques ou thermomécaniques appropriés, qui sont fondés sur les possibilités de transformations structurales. A cet égard les métallurgistes se sont posés deux questions importantes:

- Pourquoi une transformation se produit-elle?
- Comment se produit une telle transformation?

La compréhension des divers aspects des transformations de phases devient donc 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 qui se produit lors des traitements de vieillissement et représentant une transformation à l'état solide d'une solution sursaturée (phase α_0) en deux phases distinctes β et α apparaissant le plus souvent sous forme de structure lamellaire, elle se fait à partir d'un joint de grain et par diffusion intergranulaire suivant plusieurs mécanismes tels que : la germination, la croissance et la coalescence.

La première découverte sur la précipitation discontinue été faite en 1930 dans l'alliage Ag-Cu riche en argent. Bien qu'une multitude de travaux ont été réalisés dans ce domaine, le sujet reste d'actualité, car d'une part cette réaction occupe une place importante a cause de son influence sur les caractéristiques mécaniques et physiques des alliages métalliques et d autre part bon nombre de questions restent encore non élucidés et concernant en particulier le mécanisme, la cinétique, la forme et le type de précipité ainsi que la dissolution du précipité lamellaire.

Notre intérêt particulier dans ce travail porte sur l'étude et la compréhension des différents phénomènes liés à la recristallisation à la précipitation et la dissolution discontinue dans les alliages Ni-1,4 at.% In, Ni-6,2 at.% In, Al-15 at.% Zn, Al-30 mass.% Zn, Cu-4,6 at.% In, et Mg-8 mass.% Al par :

- La mise en évidence des types de mécanismes et de cinétiques de la précipitation et dissolution discontinue appropriée a ces alliages.
- L'étude de l'influence de la température sur ces mécanismes.
- La définition des types et formes du précipité.
- Le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques.
- Le suivi de l'évolution structurale au cours des différentes étapes de la réaction.
- La mise en évidence de l'effet de la déformation plastique suivant une trempe, sur les deux processus de recristallisation et de précipitation discontinue.

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

- La diffraction des rayons X.
- La microscopie optique.
- La dilatométrie.
- La microdureté.
- L'analyse thermique différentielle.
- La microscopie électronique à balayage (MEB).
- La microscopie électronique à transmission (MET).

La thèse se compose d'une introduction où on présente le travail, d'une conclusion où on résume l'essentiel des résultats obtenus et de trois parties repartis comme suit :

La première partie comprend trois chapitres dont :

- Le premier chapitre traite la théorie de recristallisation.
- Le deuxième chapitre est consacré à la décomposition des solutions solides sursaturées en général et à la précipitation discontinue en particulier.
- Le troisième chapitre traite la théorie sur la dissolution du précipité lamellaire.

La deuxième partie comprend quatrième chapitre consacré à une synthèse des études réalisées dans le domaine de la précipitation et dissolution discontinue et des évolutions successives de se produire dans les systèmes d'alliages Ni-In, Al-Zn, Cu-In et Mg-Al.

La troisième et dernière partie comprend deux chapitres dont :

- Le cinquième chapitre est consacré aux méthodes expérimentales et les alliages utilisés.
- Le sixième chapitre rassemble les résultats obtenus et leur interprétation.

P R E M I E R E P A R T I E

**Recristallisation, Précipitation
et Dissolution discontinue**

CHAPITRE I

RECRISTALLISATION

I. Recristallisation

I.1. Introduction

On dit qu'un métal est écroui, lorsqu'il a subi une déformation plastique à froid ; sa microstructure a été modifiée, ses propriétés physiques et mécaniques ont été altérées, une certaine quantité de l'énergie a été emmagasinée, car la plus grande partie du travail absorbé par la déformation du métal se transforme en chaleur [1] alors la partie restante s'accumule sous forme d'énergie potentielle est conduit à l'augmentation des défauts structuraux tels que :

- Défaut ponctuels : lacunes et interstitielles
- Défauts linéaires : dislocations
- Défauts de surface : défauts d'empilement, macles et sous grains.

Les défauts de structure formés lors de la déformation ne se trouvent pas généralement en équilibre thermodynamique [2] ; ceci fait que l'état d'un métal écroui est thermodynamiquement instable. Mais pour restaurer les propriétés et la structure que le métal possédait avant la déformation, un apport d'énergie est nécessaire, c'est -à -dire il faut le réchauffer, sauf, bien sur si la déformation a été appliquée à température assez élevée, par exemple le cas du fluage. Le réchauffage d'un tel métal provoque différents processus tels que la restauration et la recristallisation, qui ont pour but de détruire totalement l'écrouissage et de recréer une structure adaptée à un usage industriel quelconque.

Donc une structure écrouie est caractérisée par une forte déformation orientée des grains et même disparition des joints de grains, d'après la figure 1 les grains b ont un volume équivalant à celui des grains a. Les espaces clairs schématisent la fragmentation du réseau initial et les formes en trapèze symbolisent les déformations élastiques accompagnées de tensions.

Au point de vue macroscopique, l'écrouissage d'un métal conduit à une augmentation de la dureté (HV), de la résistance à la rupture (R) et de la limite élastique ($R_{0,002}$), mais en contre partie conduit à la diminution de l'allongement à la rupture (A%) et de l'aptitude à la déformation (K) [3]

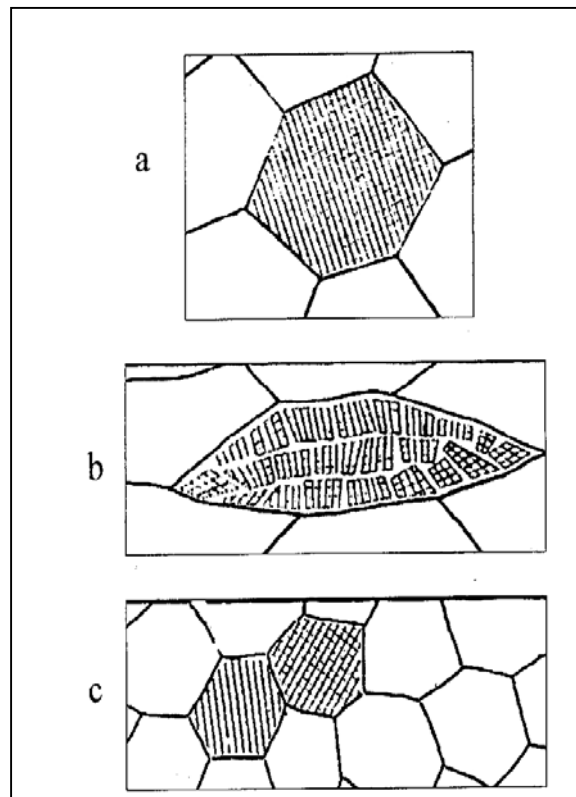


Figure 1. Déformation orientée du grain (a) Grain avant écrouissage (b), Grain après écrouissage et (c) Grain recristallisé [1].

L'écrouissage peut constituer un moyen et parfois le seul, d'élever la limite élastique et la dureté d'un métal, mais quand il dépasse un certain taux d'écrouissage, il peut présenter des inconvénients et peut être dangereux lorsqu'il devient une cause de fragilité.

Comme il a été déjà mentionné le recuit provoque un retour plus ou moins important aux propriétés mécaniques et structurales et comprend deux grandes étapes :

- la restauration
- et la recristallisation

I.2. Restauration

C'est un traitement qui est effectué à une température inférieure à celle de la recristallisation (inférieure à $0,2-0,3T_f$). La restauration est définie comme le rétablissement plus ou moins partiel des propriétés physiques ou mécaniques d'un métal écroui sans modification apparente de sa structure.

Les grains initiaux demeurent la base de la microstructure, mais il se produit une diminution du nombre des défauts ponctuels ainsi qu'une diminution de la densité des

dislocations, accompagnée de réarrangement de celle-ci en configuration de plus basse énergie, sans toute fois que leur densité diminue de façon notable.

La mise en mouvement des seules dislocations implique un faible relâchement des liaisons atomiques. Le traitement de restauration est rarement appliqué aux aciers, il est par contre couramment appliqué aux alliages légers. Après écrouissage, les enchevêtrements des dislocations forment des parois relativement planes. Dans un premier temps, les dislocations se regroupent et se condensent dans les parois, l'intérieur de la cellule se trouve ainsi libre de dislocations, les parois se précisent et s'affinent.

Dans un second temps ou durant la deuxième étape de restauration, appelée aussi polygonisation, est une fragmentation des grains en blocs plus petits légèrement désorientés les uns par rapport aux autres c'est-à-dire les cellules constituent alors des cristallites faiblement désorientés entre eux, aux formes polygonales caractéristiques.

La déformation d'un cristal, sous l'effet de flexion, produit des dislocations à distribution chaotique dans les plans de glissement (fig.2). Le chauffage qui rend possible l'autodiffusion formée à partir des dislocations en excès de même signe une paroi, ce qui aboutit à la constitution dans un monocristal ou dans les grains d'un polycristal de blocs (polygones) sans dislocations et séparés entre eux par des joints légèrement désorientés souvent de forme incurvée.

Ce type de polygonisation se manifeste généralement après faible déformation accompagnée de chauffage à la température $T = (0,25 \div 0,3 T_f)$.

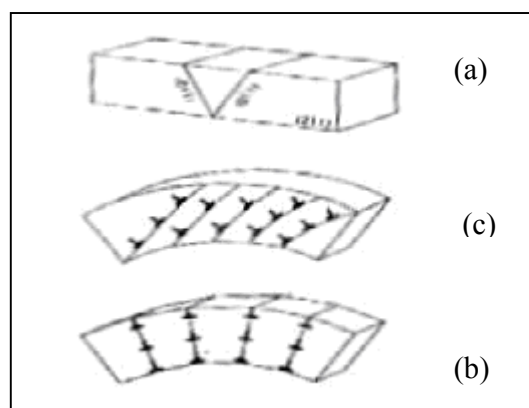


Figure 2. Evolution de la microstructure au cours de la restauration. Polygonisation après flexion d'un monocristal. (a) Orientation de l'éprouvette, (b) glissement au cours de la flexion, (c) polygonisation [3].

Dans les cas courants, la restauration ne modifie pas l'ensemble des propriétés mécaniques, cependant, sous l'effet de la restauration, la résistance de certains métaux (Al, Ti, Mo etc...) diminue sensiblement, alors que leur plasticité et leur résistance à chaud augmentent. A un moment défini de polygonisation, la dureté, la limite élastique conventionnelle, la limite de fatigue du cuivre, du nickel et de leurs alliages, ainsi que leurs plasticités s'améliorent et en même temps les effets non élastiques diminuent.

La consolidation résulte de la fixation des dislocations mobiles par les atomes des inclusions et dans les parois de dislocations apparues pendant la polygonisation du métal déformé. Donc au cours de la polygonisation on peut constater, dans certains métaux, la modification des propriétés physiques et mécaniques, de ce fait on distingue deux catégories de métaux [4] :

- a) Les métaux à faible ou moyenne énergie de défauts d'empilement, dont les dislocations ne montent pas facilement et les propriétés mécaniques n'évoluent qu'au cours de la recristallisation, c'est le cas de nombreux métaux, notamment le cuivre.
- b) Les métaux à forte énergie de défauts, dont le réarrangement des dislocations est facile, d'où la modification des propriétés mécaniques est notable avant la recristallisation ; C'est le cas de l'aluminium.

La cinétique de la restauration est très caractéristique et bien différentes de celle de la recristallisation; la vitesse de restauration est d'autant plus importante que la température est élevée, mais elle varie dans le sens inverse avec le temps de recuit.

I.3. Recristallisation primaire et secondaire

La recristallisation est caractérisée par le développement de nouveaux grains au dépend d'une matrice se trouvant dans un état structural moins parfait. Les conditions de chauffage et de maintien en température sont déterminées en fonction de la composition de l'alliage et du taux d'écrouissage. Les impuretés et les éléments d'addition ont pour effet d'augmenter la température de recristallisation tout en diminuant la mobilité des nouveaux joints de grains. Pour un même taux de déformation, la température de recristallisation est d'autant plus basse que le temps de recuit est long [5].

Cette transformation est accompagnée d'une diminution importante de R_m , R_e , HV et d'une augmentation de A% et K. La recristallisation est précédée par la formation de nouveaux grains par germination et croissance dans un métal écroui.

Ces germes sont d'autant plus nombreux que le taux d'écroutissage est plus élevé, et sont y fait des cristaux à l'état embryonnaire autour desquels les atomes viennent se rassembler. En conséquence, plus le taux d'écroutissage est important, plus la dimension des cristaux formés à la suite du recuit est faible.

La recristallisation s'effectue en 3 étapes :

- Germination
- Croissance
- et Coalescence.

I.3.1. Recristallisation primaire (germination et croissance normale)

La recristallisation primaire résulte de la formation et de la croissance des germes en de nouveaux cristaux aux dépend d'une matrice qui dans un état structural moins parfait. Les germes apparaissent avec une orientation différente de celle de la matrice (fig.3) ou ils sont nés ; ils croissent progressivement aux dépend des anciens grains déformés jusqu'à ce qu'ils arrivent en contact les uns avec les autres et à ce stade, la recristallisation primaire proprement dite est achevée et on entre dans le stade appelé croissance des grains.

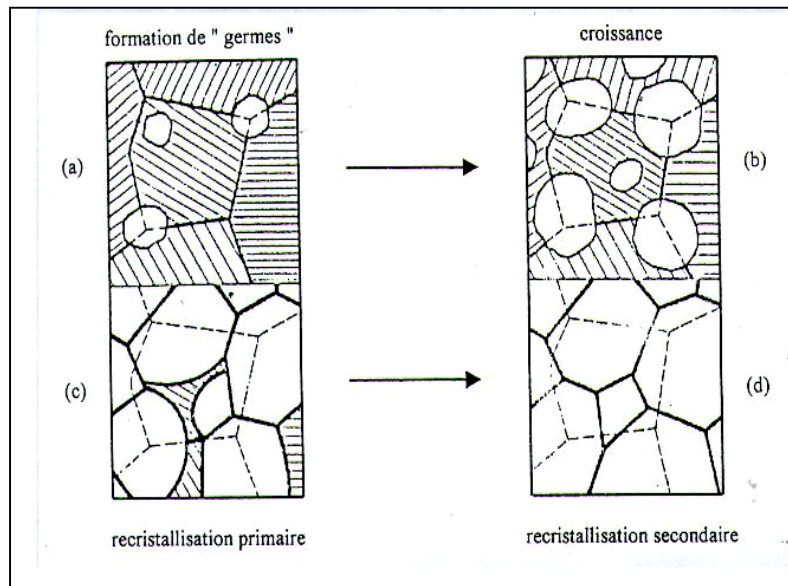


Figure 3. Schéma de la recristallisation [5]

La croissance de nouveaux grains est conditionnée par l'énergie de distorsion emmagasinée, c'est-à-dire pour diminuer l'énergie interfaciale totale, il peut y avoir un grossissement du grain de recristallisation primaire par migration des joints de grains, les gros grains absorbent en général les petits.

La force motrice de recristallisation primaire n'existe plus, cependant le métal recristallisé possède donc un excès d'énergie sous forme de joints de grains, la force motrice est alors l'énergie interfaciale des joints.

La croissance des grains se fait dans la direction où la désorientation est plus faible. Pour qu'un germe consume la structure qui l'entoure, il doit avoir une dimension suffisante et une certaine différence d'orientation par rapport au voisinage.

Dans les métaux CFC de faible énergie de défauts d'empilement (cuivre et ses alliages, aciers inoxydables austénitiques), il apparaît de nombreuses macles, dites macles de recuit. Sur une coupe métallurgique, elles apparaissent sous la forme de lamelles, qui peuvent traverser tout le grain (fig.4) et elles sont limitées par des joints cohérents qui coïncident avec le plan de macles. Leur origine s'explique par la faible mobilité des joints de macles [5].

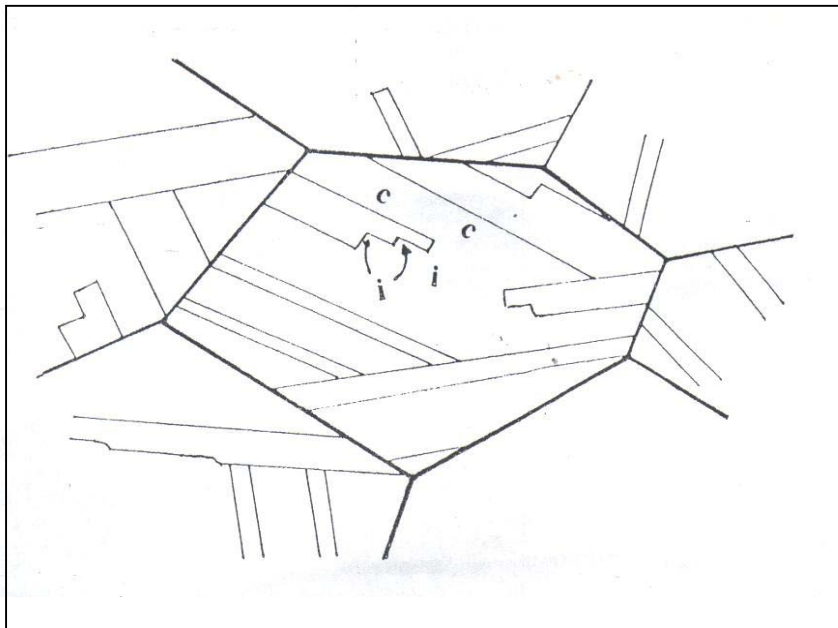


Figure 4. Macles de recuit (c) interfaces cohérentes et (i) incohérentes [5]

I.3.2. Recristallisation secondaire (croissance anormale)

Lorsqu'on poursuit le recuit après recristallisation totale, cette dernière est suivie d'un remaniement de la structure, au cours duquel, certains grains grossissent aux dépens d'autres, qui disparaissent (fig.5) simplement certains grains de petite taille, issus de la recristallisation primaire sont caractérisés par une certaine orientation cristallographique, se mettent soudainement à croître, d'où le nom souvent utilisé de recristallisation secondaire [6].

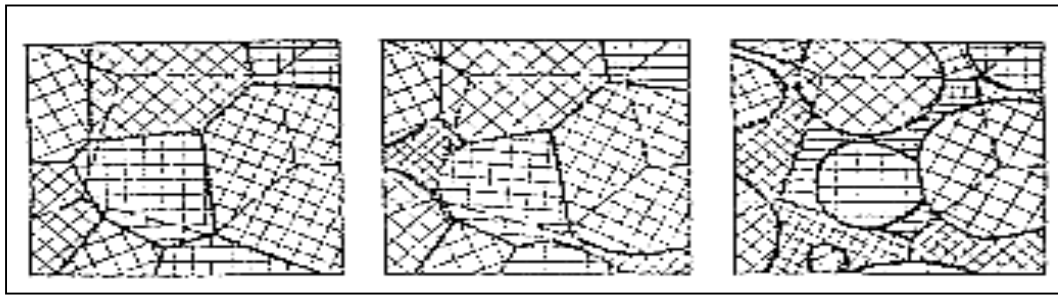


Figure.5 Evolution de grain lors de la recristallisation secondaire [6].

Le métal recristallisé possède donc un excès d'énergie sous forme de joints de grains, et la force motrice est alors l'énergie interfaciale des joints.

Au cours de la recristallisation secondaire, la structure est momentanément constituée de deux familles de grains de grosseurs différentes, jusqu'à ce que les nouveaux cristaux aient envahi toute la masse, alors les joints de grains en croissance migrent dans la direction de leur centre de courbure (fig.6) [7]. Ceux-ci atteignent alors une taille moyenne d'équilibre, qui est fonction de plusieurs paramètres, tels que les inclusions finement disséminées, conduisent à la modification de la cinétique de grossissement du grain. Si leur répartition n'est pas uniforme, la taille finale du grain peut-être hétérogène.

La température du recuit est le facteur le plus important pour un métal, dans des conditions d'écrouissage déterminés, le grain grossit d'autant plus vite que la température est élevée. Le taux d'écrouissage intervient indirectement, en affinant d'abord le grain de recristallisation de manière qu'après grossissement dans des conditions déterminées (température et temps de recuit déterminé), le grain est encore d'autant plus fin que l'écrouissage est plus fort en affinant d'abord le grain de recristallisation de manière qu'après grossissement dans des conditions déterminées (température et temps de recuit déterminé), le grain est encore d'autant plus fin que l'écrouissage est plus fort. La majeure partie du grossissement du grain s'effectue assez rapidement (durant les premières minutes), et le phénomène n'évolue ensuite que très lentement. Les longues durées de maintien donnent néanmoins des grains sensiblement plus gros.

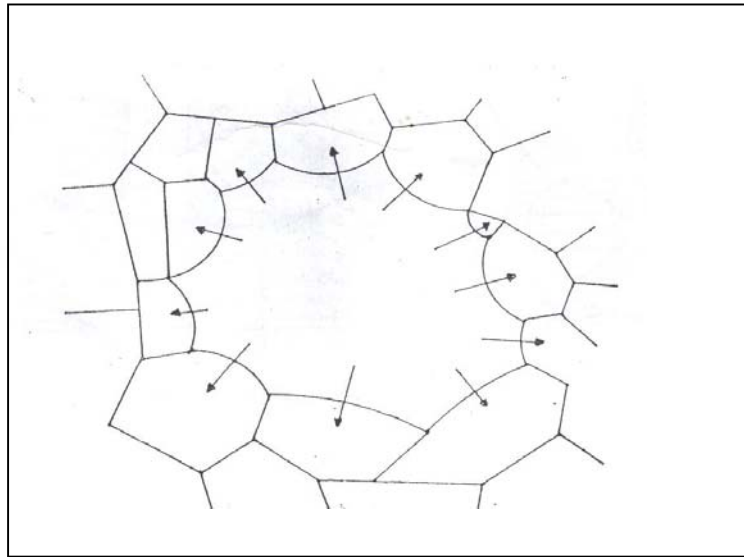


Figure 6. Croissance anormale du grain [7]

La taille des grains obtenus après recuit de recristallisation, qui ne peut se produire qu'à partir d'un certain taux critique de déformation [8], influe beaucoup sur les propriétés des alliages, car une structure à grains fins est plus résiliente qu'une structure à gros grains, qui n'est pas favorable pour des sollicitations mécaniques [9]. Le choix de la température de recristallisation est fonction du taux d'écrouissage et de la durée de recuit.

Pour que les grains restent fins il faut choisir des températures de recuit non élevées et des durées de maintien courtes, car les températures élevées conduisent parfois au lieu d'une croissance normale des grains à une croissance anormale. Une morphologie de croissance anormale pour certains grains est néfaste pour un matériau destiné à la mise en forme car elle peut conduire à sa fragilisation [10]. Le nombre de sites favorables à la germination est influencé principalement par le taux d'écrouissage. Cependant pour des taux d'écrouissage faibles il a été observé une germination avec distorsion des joints de grains et pour des taux d'écrouissage élevés, les limites à grands angles produites par les bandes de cisaillement dans les grains initiaux, agissent comme lieu de germination.

L'effet des particules de la seconde phase est très complexe dans la recristallisation des alliages métalliques, car l'interaction résultant de l'association du joint de grain et une particule de seconde phase résulte de la réduction de l'énergie totale de joint et a comme conséquence une cessation de la croissance [11].

Gladman [12,13] a considéré le rôle des particules de deuxième phase en relation avec la croissance du grain individuel dans une structure polycristalline bidimensionnelle ou le nombre de grain qui peut se développer est restreint de sorte qu'à mesure que la taille des grains augmente, peu de grains possèdent la possibilité d'immigrer jusqu'à ce que la croissance soit libre. Généralement la cessation de croissance ne correspond pas toujours à un état d'équilibre et d'autre part il y'a trois raisons qui nous obligent à connaître l'effet des particules de la seconde phase sur la recristallisation:

- La plupart des alliages industriels contiennent des particules de la seconde phase qui peuvent modifier la taille des grains lorsque la température change [14].
- Ces particules ont une grande influence sur la cinétique, et la texture de recristallisation. Drolet [15] a démontré que le cycle thermique peut avoir comme conséquence le développement d'une sous structure de dislocations empêchant la croissance du grain.
- La possibilité de contrôler la dimension du grain et la texture durant le processus thermodynamique [16].

I.3.3. Mouvement du joint de grain

La recristallisation et la croissance sont basées sur le mouvement du joint de grain, dont la force motrice de migration est dans la réduction de son énergie totale. Il existe deux probabilités pouvant provoquer la migration du joint.

La première probabilité conditionne le mouvement du joint de grain, par l'existence d'une différence dans l'énergie libre par unité de volume entre les deux grains adjacents, dans ce cas il y aura une pression sur le joint, alors ce dernier migre d'une région à basse énergie vers une région à haute énergie, c'est le cas de la recristallisation.

La deuxième probabilité est basée sur la réduction de l'énergie totale du joint de grain, qui représente la force motrice de sa migration, c'est le cas de la croissance du grain [17], dont il existe différents modèles géométriques du mouvement du joint de grains et en particulier dans un bicristal, où le calcul de la force motrice de déplacement du joint de grain est basé sur la réduction de l'aire du joint de grain. Schwindermann et al [18-20] ont développé un modèle géométrique lors d'une étude faite sur un bicristal d'aluminium (fig.7a), où le joint migre avec une force motrice constante du grain I vers le grain II. De même Roth et al [21,22] adoptèrent la technique du coin pour étudier la migration du joint de grain dans un bicristal (fig.7b) pour l'initiation du mouvement du joint, du grain I au grain II.

Ce dernier se transforme de la forme plane a la forme cylindrique de rayon x , si γ est l'énergie de surface du joint, l'expression de la pression du joint sera :

$$P = \gamma / x,$$

Donc la force motrice augmente avec le rapprochement du joint à la pointe du bicristal, ce qui donnera à la fin un monocristal.

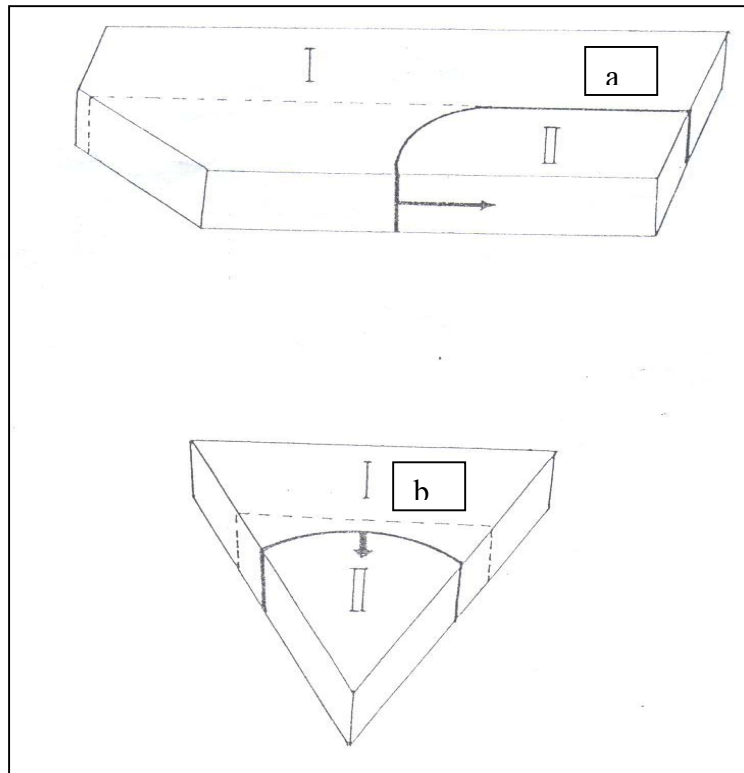


Figure 7. Schéma d'un bicristal (a) géométrie a force constante [18-20]et (b) géométrie du coin [21,22]

CHAPITRE II

PRECIPITATION DISCONTINUE

II. Précipitation discontinue

II.1. Généralités sur les phénomènes de précipitation

Pour améliorer les propriétés mécaniques d'un métal pur [23], le métallurgiste dispose de plusieurs méthodes qui, toutes consistent à créer des obstacles à l'intérieur du métal qui s'opposeront à la création de nouvelles dislocations ou au déplacement des dislocations existantes et dont les principales solutions sont :

- La mise à profit des joints de grains ; diminution du diamètre des grains (efficace dans les structures cubiques centrées).
- L'écrouissage par déformation plastique.
- L'addition d'éléments d'alliages en solution solide.
- La précipitation d'une deuxième phase dispersée.
- La précipitation d'un élément insoluble à basse température (durcissement structural).

Parmi ces solutions et celle que fera l'objet de notre étude est la précipitation d'une deuxième phase. Dans la plupart des solutions solides métalliques, la solubilité limite diminue avec la température. Il en résulte qu'un alliage, dont l'état d'équilibre correspond à un système monophasé à une température déterminée, peut devenir biphasé à des températures plus basses [24]. Ce processus qui correspond à une transformation à l'état solide avec augmentation du nombre de phases, est habituellement désigné par le terme de précipitation. Les phénomènes de précipitation revêtent dans les solutions solides métalliques une importance pratique considérable, car ils modifient profondément les propriétés parfois dans un sens favorable. Les processus de précipitation à partir de solutions solides sursaturées ; qui font intervenir les phénomènes de diffusion, sont généralement classés en deux catégories principales, la précipitation hétérogène et la précipitation homogène.

La précipitation homogène (continue) résulte des mécanismes mettant en jeu simultanément, tout au long de la transformation, l'ensemble des atomes concernés ; une des caractéristiques de la transformation continue et la variation continue du paramètre de réseau de la phase mère durant le vieillissement [25]. La précipitation continue est caractérisée par une croissance relativement lente des cristaux β individuels, les cristaux de la matrice conservent leur structure, mais leur concentration change continuellement. La précipitation est continue lorsque la saturation des cristaux mixtes métastables est faible (fig.8).

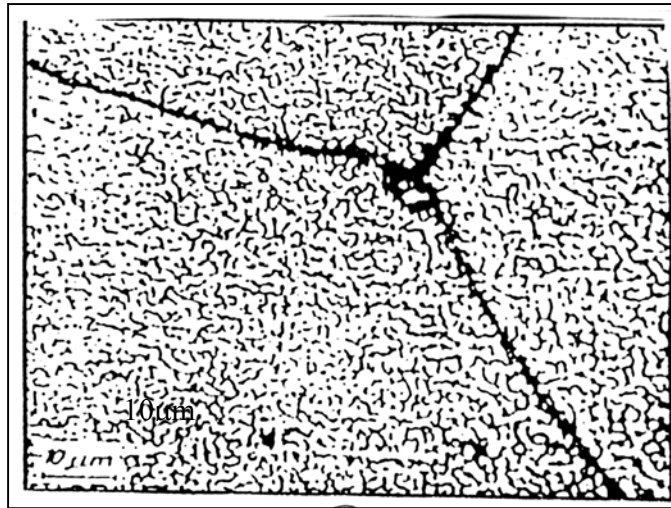


Figure 8. Précipitation continue dans l'alliage Cu-3%Ti [25]

Dans le cas de la précipitation hétérogène, le produit de la réaction ne se forme qu'en certains sites ; parfois on confond la précipitation hétérogène et la précipitation discontinue qui n'en est en fait qu'un cas particulier [26].

Donc en général le phénomène de précipitation consiste en la décomposition d'une solution solide sursaturée (phase homogène possédant au moins deux constituants) en un mélange de deux phases de composition différente [27], dont l'une à une structure proche de la phase initiale (la matrice, ou phase mère) et l'autre est généralement dispersée à l'intérieur de la matrice est appelée précipité. Elle est caractérisée par une germination et une croissance.

La figure 9 représente la précipitation discontinue dans l'alliage Cu-3%Ti [25].

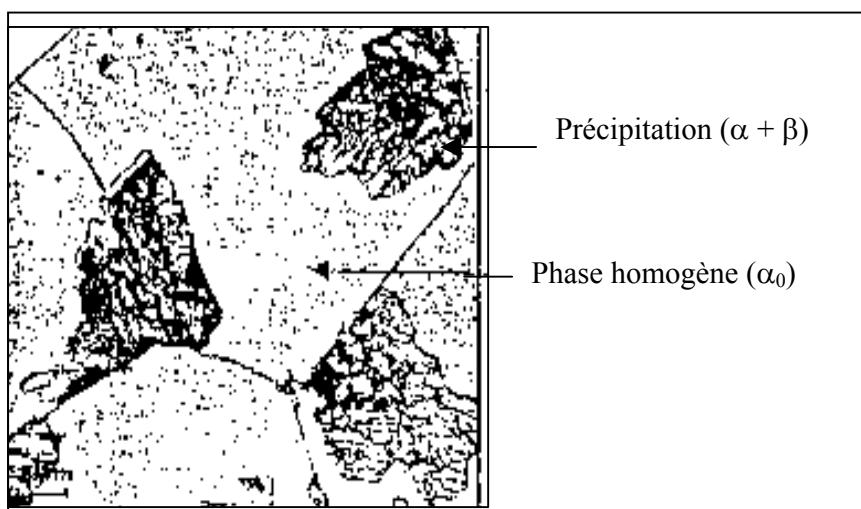
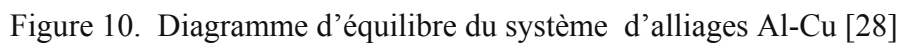


Figure 9. Précipitation discontinue dans l'alliage Cu-3%Ti [25]

Le phénomène de précipitation peut-être illustré par l'exemple de la solution solide Alimunium-Cuivre [28] (fig.10).



De la température T_1 à T_2 il n'y a aucune transformation, l'alliage reste homogène, au dessous de T_2 il y a transformation à l'état solide avec apparition d'une nouvelle phase β (Al_2Cu phase intermétallique) au sein de la solution solide. Ce phénomène est habituellement désigné par le terme de précipitation.

Le point représentatif de la solution solide mère se déplace le long de la courbe $S_2 S_3$, la solution solide s'enrichit en aluminium au fur et à mesure qu'elle rejette des quantités croissantes de précipités, beaucoup plus riches en cuivre.

La précipitation peut-être désignée par la réaction suivante :



α_0 - Solution solide sursaturée en élément d'alliage (phase mère).

α - La phase appauvrie en élément d'alliage ayant le même réseau de structure que la phase mère.

β - Phase précipitée riche en élément d'alliage (dans notre cas la phase intermétallique).

Donc la phase α a la même structure que la phase initiale α_0 , elle se différencie uniquement par la concentration.

La phase β peut-être :

- a) Un cristal mixte avec la même structure, le cas de la précipitation discontinue de l'alliage Au-Ni [29].
- b) Un cristal mixte avec une structure différente, le cas des alliages du système Pb-Sn [30].
- c) Phase intermétallique, le cas du système Cu-Zn [31].
- d) Phase liquide, le cas du système Pb-Bi [32].

Les phénomènes de précipitation prennent une place considérable dans les solutions métalliques, car elle modifie profondément les propriétés des alliages, parfois dans un sens favorable, ces modifications consistent le plus souvent à des élévations de la charge de la rupture et de la dureté [33], donc l'apparition de précipitation est le plus souvent accompagnée de changement de propriétés, la résistance est d'autant plus élevée que plus le précipité est finement repart, même les propriétés magnétiques et électriques sont aussi influencées.

Les précipitations sont des sujets de recherches actuels, concernant surtout leurs mécanismes et leurs cinétiques. La première transformation est désignée par la précipitation continue, dite aussi homogène ou générale, c'est une transformation dans laquelle le transport des atomes se fait par diffusion, elle est caractérisée par une distribution uniforme des précipités dans la matrice [33].

L'appauvrissement de la phase mère en atomes de soluté permet de fournir les atomes nécessaires au développement du précipité. En pratique, la précipitation continue (homogène) ne se produit qu'exceptionnellement et la germination démarre presque toujours sur des hétérogénéités de la phase mère qui abaissent l'enthalpie libre de formation des germes en réduisant, soit l'énergie superficielle, soit l'énergie de

déformation, ou encore les deux. Ces hétérogénéités peuvent être des impuretés, des inclusions, des dislocations, des surfaces ou des joints de grains [34].

Il est établi que la présence des défauts de réseau favorise la germination du précipité, dans des conditions où celle-ci aurait peu de chance de se produire en l'absence de ces défauts. Pour cette raison les cristallites formées sur les défauts apparaissent fréquemment avant les cristallites résultant de la précipitation homogène [35].

Expérimentalement, il a été montré qu'une déformation plastique préalable, au traitement de vieillissement favorise l'évolution de la précipitation continue au détriment de la croissance des cellules dans les alliages Cu-In. D.Biwilliams et E.P.Buther [36] affirment que sous l'influence de la déformation plastique la vitesse de la précipitation continue augmente. La déformation plastique introduit des défauts cristallographiques supplémentaires dans la matrice et la précipitation est activée sur ces défauts plans ou linéaires. Par conséquent, le degré de sursaturation de la matrice en atomes de soluté diminue, ce qui implique une diminution de la force motrice de la réaction de précipitation cellulaire.

Dans le cas d'autres alliages, la densité élevée de dislocation multiplie les sites favorables à la précipitation cellulaire, car les dislocations s'alignent pour former des joints de grains supplémentaires, ce qui favorise le type de décomposition.

La seconde connue sous le nom de précipitation discontinue ou encore connue auparavant sous l'appellation « le phénomène énigme », car ce n'est qu'en 1949 que Geisler [37] donna des références concernant cette dernière, elle est appelée aussi transformation cellulaire, allusion faite à la morphologie du produit de réaction. Cette réaction est caractérisée le plus souvent par une coexistence de la phase sursaturée initiale (α_0), au sein de laquelle la concentration du soluté demeure inchangée et les produits de précipitation qui sont deux phases ($\alpha+\beta$) avec un front de réaction précis dans les cristaux mixtes sursaturés (α_0).

Les deux phases ($\alpha+\beta$) correspondent aux phases d'équilibre dont les compositions respectives sont celles d'équilibre à la température considérée. Les changements de structures et de composition se produisent seulement dans les régions adjacentes à l'interface mobile.

Ainsi, aux interfaces entre régions qui ont subi la réaction de décomposition et celles où cette dernière n'a pas encore lieu, il existe une discontinuité de concentration. Donc la phase mère ne subit pas de changement jusqu'à ce qu'elle soit balayée par l'interface et la transformation est complète dans les régions sur lesquelles l'interface est passée. Donc il y a apparition de colonies formées d'un agrégat avec une

phase mère appauvrit et d'un précipité tels qu'un gradient de concentration discontinue apparaît avec la phase mère.

Dans la précipitation discontinue, le front de réaction présente une limite de phase incohérente [38] pour lequel la distance interlamellaire δ prend des valeurs de 0.5nm et dans des cas particuliers 1.0 nm (fig.11).

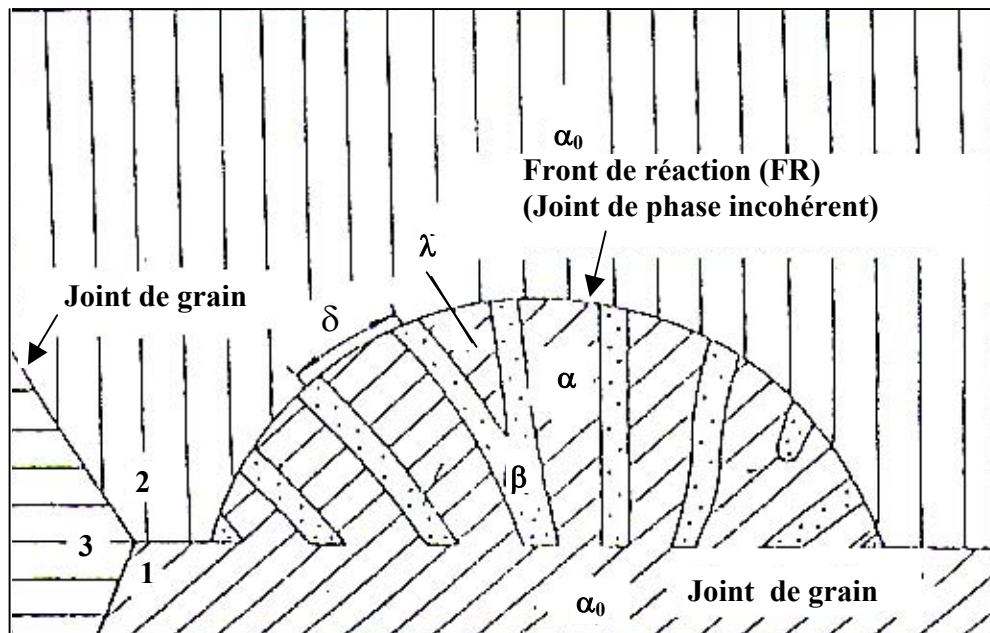


Figure 11. Schéma de la précipitation discontinue [38]

La croissance coopérative des deux phases débute le plus souvent sur les joints de grains mais dans le cas particulier sur la surface libre et la croissance isotherme s'effectue avec une vitesse constante, dans la mesure où il n'y a pas de réactions concurrentielles.

Lorsqu'on a atteint un stade de précipitation le plus souvent par la formation d'ourlets de précipitation, la distance interlamellaire (δ) reste approximativement constante et dans lesquels les lamelles se ramifient ou se forment de nouveaux germes de la phase β dans le front de réaction.

La figure 11 indique une particularité de la précipitation discontinue où la matrice (α) vidée de la cellule de précipitation à 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 [39].

La figure 12 montre la précipitation discontinue dans l'alliage Mg -8,8at.%Al, obtenue par microscopie électronique, ou on peut distinguer clairement les phases α_0 , α et β .

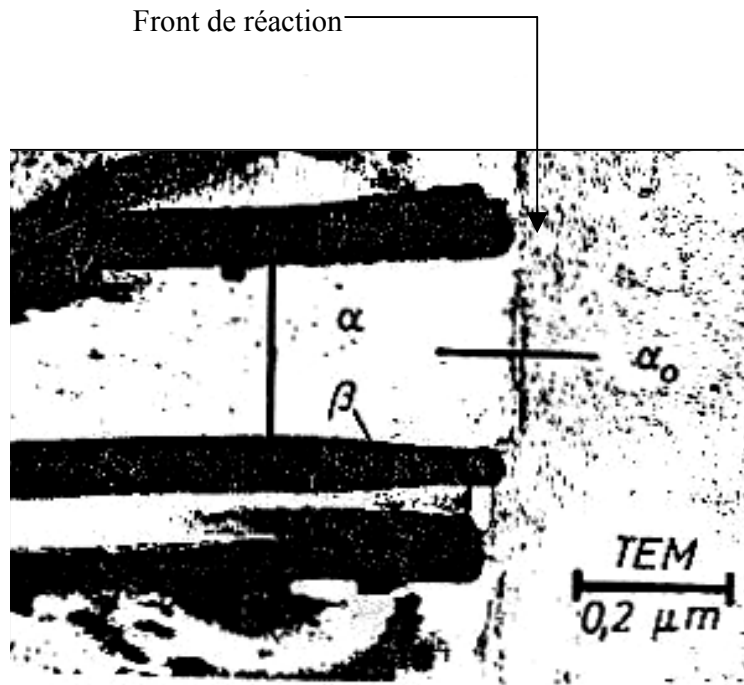


Figure 12. Précipitation discontinue dans l'alliage Mg-8At%Al [39]

La précipitation discontinue intervient à basse température et à mesure que la température s'élève, la probabilité de changement du mécanisme discontinu en mécanisme continue augmente. Un tel changement de mécanisme a été observé dans les alliages Cu-In [40]. Le mécanisme de précipitation discontinue dépend 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.....

La figure 13 schématise les différents types de précipitation :

- A (a) précipitation continue localisée (non observable par microscopie optique à ce stade), les précipités sont 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 survieillissement des précipités localisés, la précipitation sur les bandes de glissement n'apparaît pas et les précipités localisés peuvent être formés de structure de Widmanstatten.
- A (c) la sphéroïdisation des précipités dans la matrice appauvrie et non recristallisée.
- De B (a) à B (c) et de C (a) à C (c), les précipités lamellaires induisant la recristallisation qui est complète dans B (c) et C (c).
- Dans B (a) et B (b), la précipitation continue est sous forme de structure de Widmanstatten, cette dernière est consommée dans B (c). Aucune précipitation continue n'est observable par microscopie optique de C (a) à C (c).
- Dans B (d) et C (d) la sphéroïdisation des précipités est faite dans une matrice appauvrie et recristallisée.

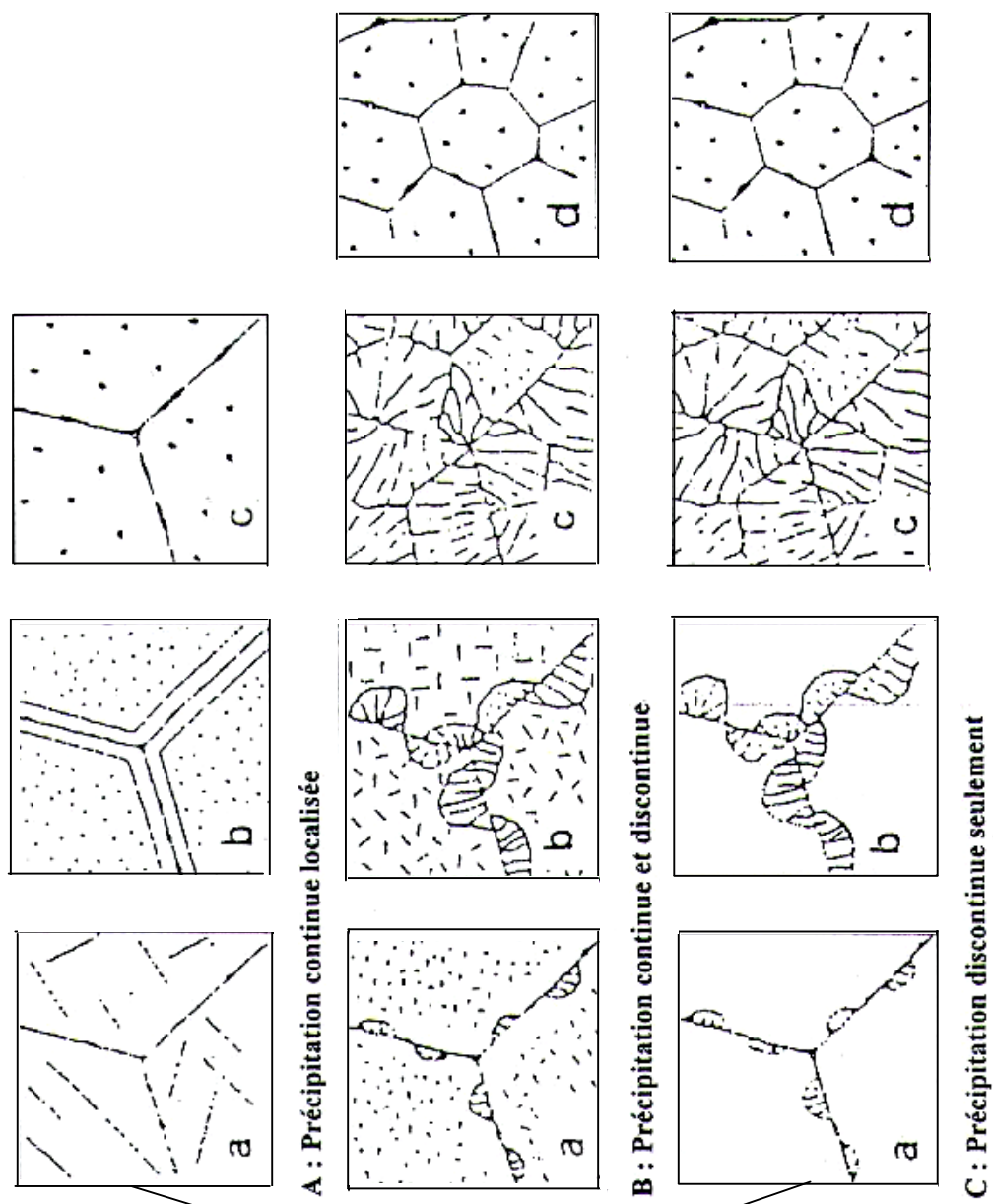
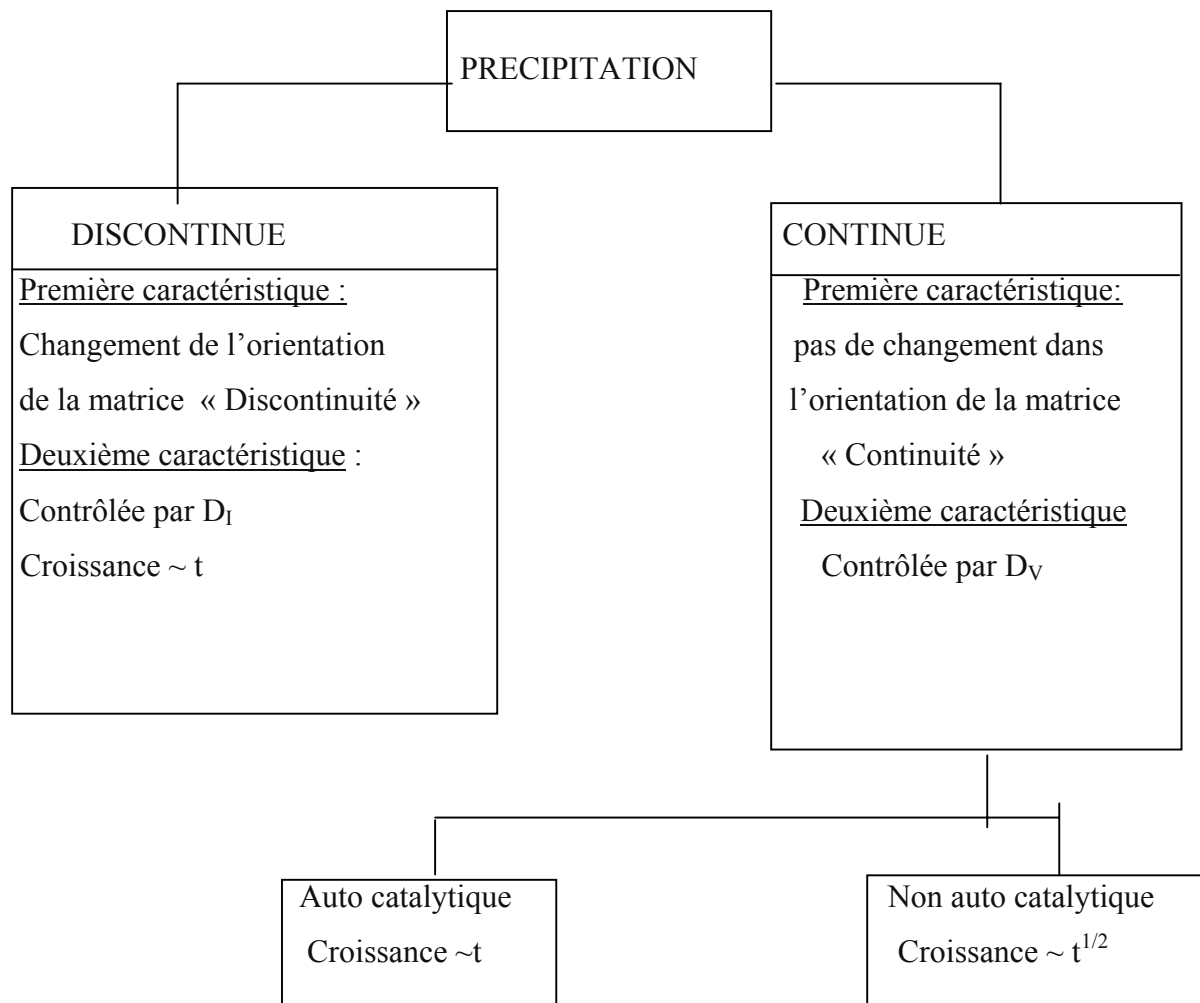


Figure 13. Représentation schématique de la plupart des microstructures et leur caractéristiques, observées par microscopie optique durant les divers stades de précipitation à partir de la solution solide sursaturée [40].

II.3. Probabilité d'apparition de la précipitation continue et discontinue



Ou :

D_I : coefficient de diffusion d'interface dans le front de réaction.

D_V : coefficient de diffusion volumique.

t : temps d'incubation.

Dans la réaction de précipitation continue autocatalytique, la formation de germes et leur croissance, sont conditionnées par la présence des dislocations qui jouent un rôle dominant. La réaction est considérée autocatalytique à cause du manque d'une discontinuité rigoureuse.

II.4. Systèmes d'alliages à précipitation discontinue

Durant les 25 premières années, après la découverte de la précipitation discontinue, elle a été considérée comme curiosité et elle a été observée seulement en un nombre insignifiant d'alliages (fig.14).

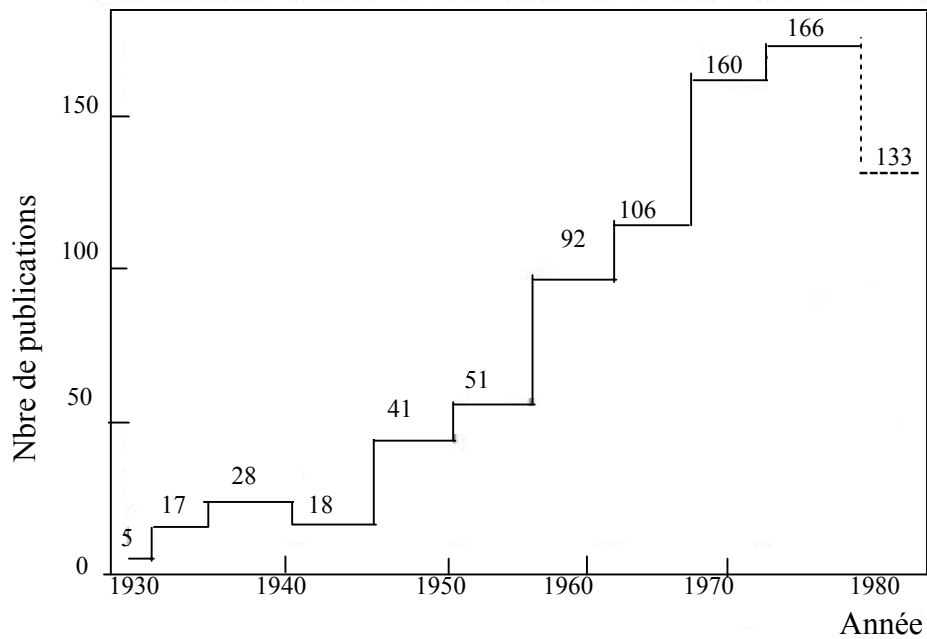


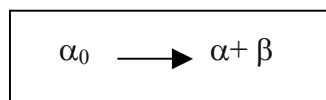
Figure.14 Diagramme montrant le N^{bre} de publications par année [39]

C'est à partir de 1958 que des recherches intensives ont débutés, relative à cette réaction, de nouveaux cristaux mixtes ont été découvert et lesquels peuvent par l'intermédiaire de la précipitation discontinue dissoudre leur sursaturation. Il existe plus d'une centaine de système d'alliages où la précipitation a été observée.

II.5. Conditions nécessaires d'apparition de la précipitation discontinue

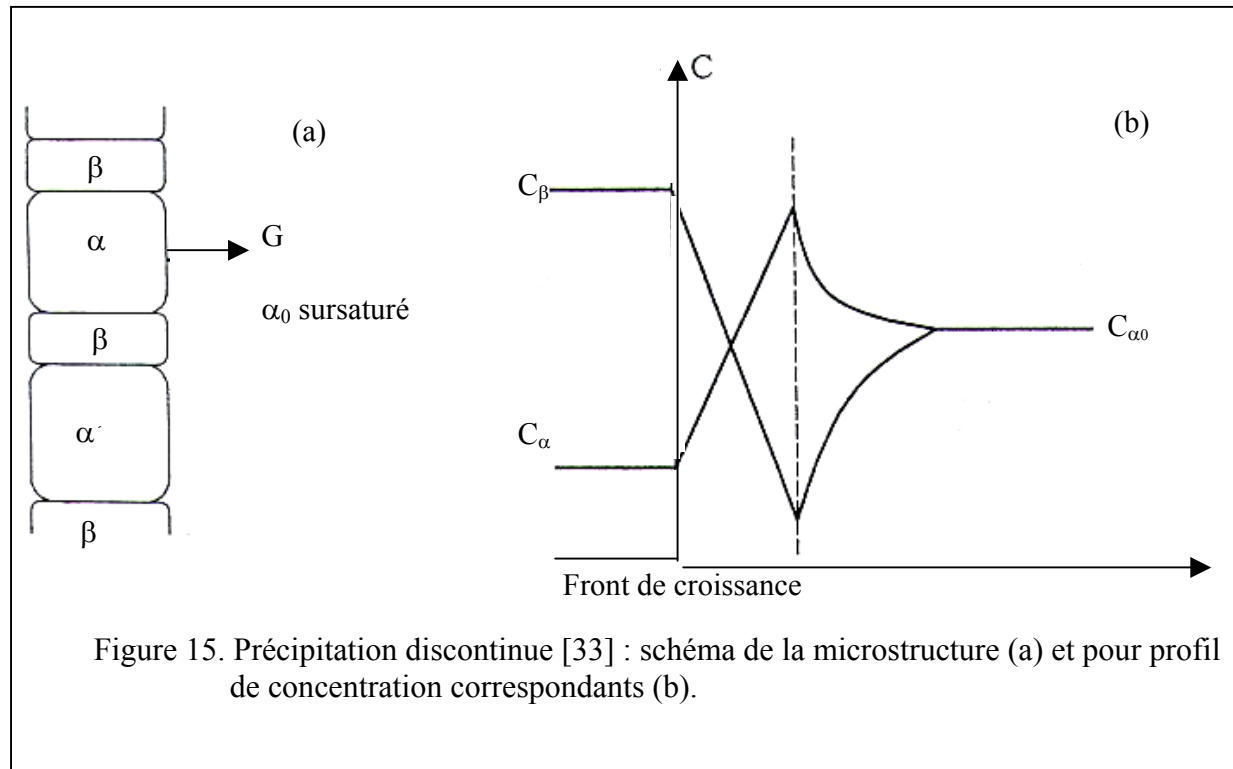
Le phénomène de précipitation discontinue a été découvert par Agreew et al [41,42], dans les alliages Ag-Cu. Depuis, sa compréhension a énormément évolué grâce au grand intérêt qu'elle présente au point de vue scientifique et industriel, non seulement vis-à-vis du mécanisme de la réaction proprement dite, mais aussi des modifications des propriétés du métal qu'elle présente.

La précipitation discontinue correspond à une réaction à l'état solide :



C'est une décomposition de la phase mère α_0 sursaturée en deux phases filles α (phase appauvrie en élément d'alliage) et β (composé intermétallique riche en élément d'alliage).

Les deux phases croissent simultanément par mouvement d'un front de réaction (fig.15) qui limite la phase mère α_0 et le produit de précipitation $\alpha+\beta$.



En ce front, la composition de α_0 change brusquement, α_0 et α représente la même phase, mais avec des compositions différentes. Comme la transformation progresse par avancé du front, le processus est appelé précipitation discontinue. Les deux phases α et β croissent sous forme de lamelles alternées, dont α reste relativement sursaturée et inhomogène. Le premier germe de la phase β se forme à un joint de grain, puis grâce à des germinations répétées, un paquet de lamelles peut croître, en formant un faciès de cellules en colonie ce qui conduit à l'appellation fréquente de précipitation cellulaire.

En effet, le joint de grain se déplace en restant confondu avec le front de réaction, de sorte que la diffusion intergranulaire peut alimenter le front en éléments d'alliage et permettre aussi une nouvelle étape de germination et de croissance sur les flancs de la colonie, et ainsi de suite...

Les conditions pour lesquelles le phénomène de précipitation discontinue peut exister sont très difficiles à prédire, car beaucoup de questions restent toujours ambiguës, malgré l'effort fourni par les différents auteurs relatif à cette question.

Il est impossible de prédire dans quel type de système binaires, la précipitation discontinue peut avoir lieu [33], mais beaucoup de questions restent posées concernant le force motrice réelle de la réaction proprement dite, tels que le mécanisme de germination et de croissance le plus approprié pour chaque type d'alliages.

Si certains auteurs ont établi ou donné des critères pour lequel la précipitation discontinue puisse avoir lieu et avec une vitesse maximum. Ces critères ou règles ont été vérifiées par d'autres et ils ont pu constater qu'elles ne sont pas générales pour tous les alliages. Mais généralement, le phénomène de précipitation discontinue ne peut exister qu'aux conditions suivantes [43] :

- a) Qu'un des constituants (soluté) présente une solubilité plus grande à haute température qu'à basse température, on doit donc avoir un des types de diagrammes d'équilibre (fig.16 et 17).
- b) Avoir des alliages dont la composition est comprise entre C_1 et C_2 (fig16).
- c) Il est, en outre, nécessaire d'effectuer un cycle de traitements thermiques du type :
 - (1)- homogénéisation ou mise en solution à une température appropriée T_H .
 - (2)- refroidissement brutal à basse température (hypertrempe, couramment appelée trempe).
 - (3)- revenu (ou traitement de vieillissement ou encore de maturation à une température intermédiaire T_V).

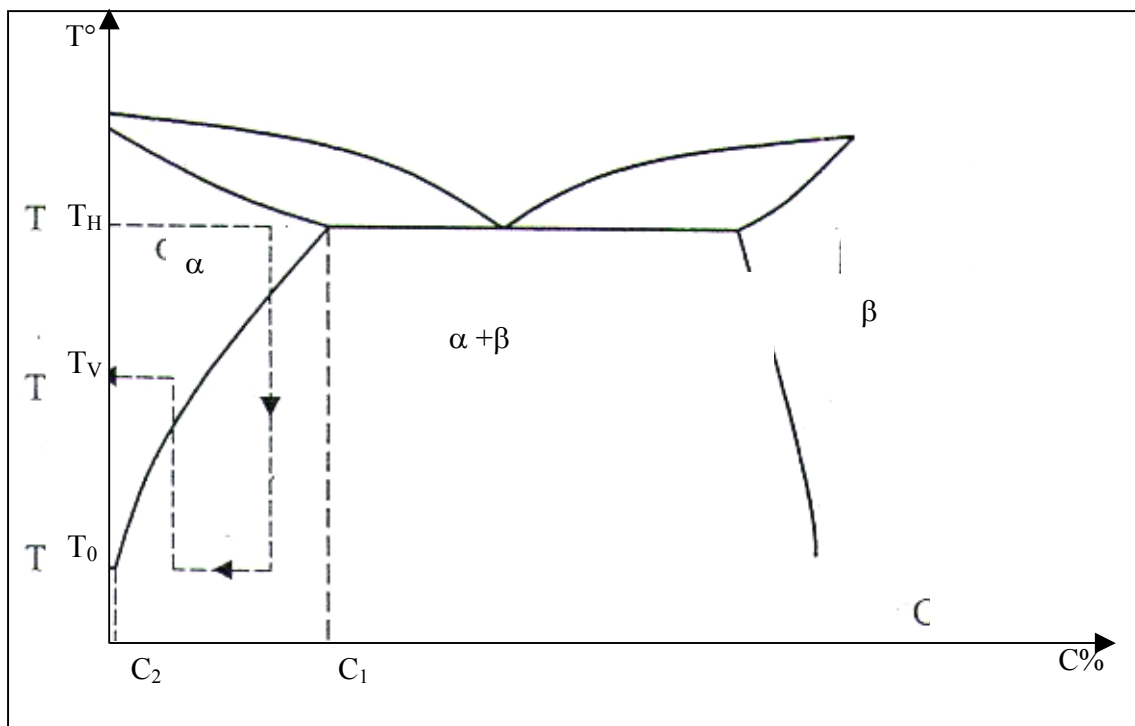


Figure 16. Diagramme d'équilibre a solubilité plus grande à haute température [43]

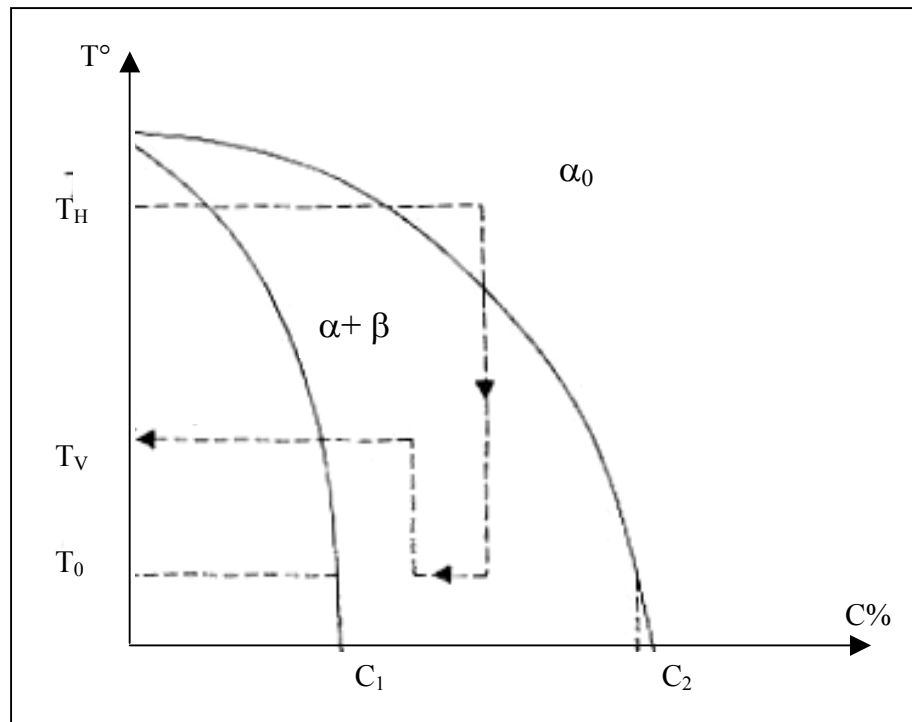


Figure 17. Diagramme d'équilibre à solubilité plus grande à haute température [43]

II.6. Types de précipitation discontinue

Les propriétés physiques et, en particulier, les propriétés mécaniques des alliages dépendent à la fois de la nature et de la forme des précipités ainsi que de leur état de dispersion c'est-à-dire du type de la précipitation discontinue et dont les principaux sont les suivants :

II.6.1. Précipitation sur les défauts de réseaux (dislocations)

Les dislocations sont introduites dans l'alliage lorsque celui-ci trempé est soumis, avant le revenu à un traitement mécanique. La présence de dislocations dans les réseaux favorise la précipitation ainsi que le processus de germination et de croissance du précipité.

Les dislocations introduites au cours d'un laminage contrôlé peuvent conduire à une précipitation abondante et très fine, favorable à l'amélioration de la résistance mécanique [44]. La figure 18 représente schématiquement la réaction se produisant sur des dislocations.

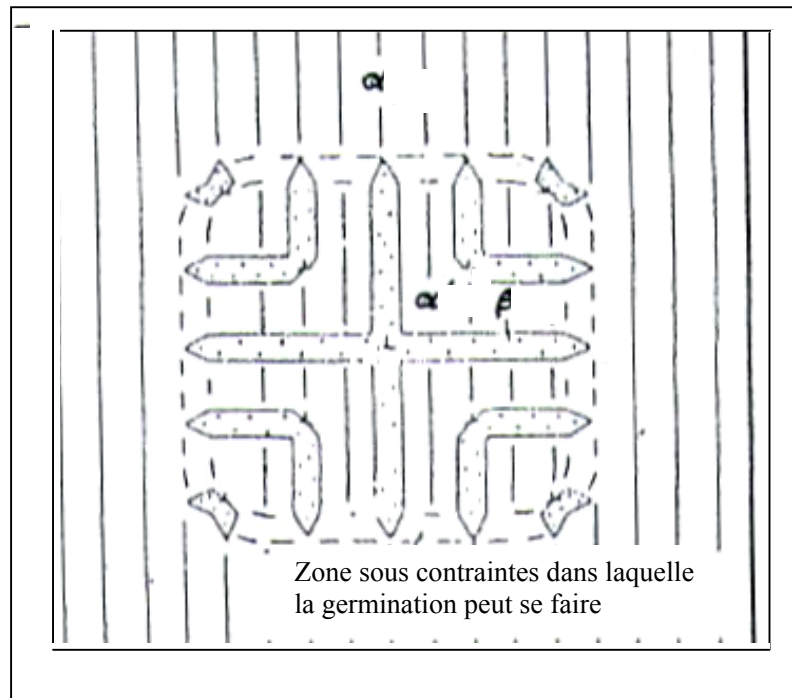


Figure 18. Réaction de précipitation discontinue se produisant sur des dislocations [44].

II.6.2. Précipitation sur les joints intra-cristallins

Les joints intra-cristallins constituent le plus souvent des lieux privilégiés pour la formation des précipités. Le précipité apparaît le plus souvent en premier lieu le long des joints de grains.

Ce n'est que par la suite qu'apparaît le précipité à l'intérieur des cristaux de la matrice de sorte que généralement le précipité intra-cristallins est plus volumineux à un instant donné du traitement de revenu, que le précipité intra-cristallins.

II.6.3. Précipitation aux joints d'interphases

Il s'agit d'un mécanisme de précipitation qui se produit à partir des joints d'interphases. Les joints d'interphases représentent des sites favorables pour la germination des particules d'une nouvelle phase à basse température.

La précipitation discontinue aux joints d'interphases est semblable à celle se produisant aux joints de grains.

II.6.4. Précipitation interfaciale

Dans ce type de précipitation, la réaction s'effectue grâce au transport de la matrice par diffusion interfaciale le long du front de réaction qui est un joint de grain de forte désorientation.

II.7. Mécanisme de germination, de croissance et de coalescence

II.7.1. Mécanisme de germination

Il y a transformation discontinue, lorsque pendant la transformation, le grain est divisé en deux régions, l'une transformée ou la réaction est complète, l'autre non transformée avec une solution toujours sursaturée. La réaction progresse par le mouvement de la frontière qui sépare la partie transformée de la partie non transformée.

Le joint de départ de cette transformation se situe au niveau des joints de grains. Deux monographies sur les précipitations discontinues ont été publiées par Williams et Butler [44] et par Gust [45].

Dans la littérature vers les années 1950-1960, la réaction discontinue est appelée réaction cellulaire, réaction au joint de grain, réaction de recristallisation ou encore réaction autocatalytique. Le terme de transformation discontinue semble le plus approprié et bien adapté actuellement. Elle est caractérisée par la concomitance de la précipitation au joint de grain et de la migration de ce dernier. La phase précipitée forme des lamelles cristallographiquement cohérentes avec la matrice et l'intervalle interlamellaire est lié à la vitesse du déplacement du front réactionnel.

La force motrice réside dans la différence d'enthalpie libre de part et d'autre du front de transformation [45], 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 du soluté dans la zone frontière.

Fournelle [46] donna une interprétation du même type, mais légèrement différente à partir d'un modèle bidimensionnel du front de réaction. Tous ces modèles mettent l'accent sur la facilité de diffusion des atomes de soluté à l'intérieur du front de transformation. Les mécanismes d'initiation de la précipitation discontinue (germination) qui ont été proposés par Tu et Turnbull et Fournelle et Clark sont basés sur les deux raisonnements suivants :

- Le modèle de Tu et Turnbull qui pensent que la formation du précipité induit le mouvement du joint de grain [47,48] (fig.19).
- Le modèle de Fournelle et Clark qui prévoient, que le mouvement du joints de grains sous l'influence des forces internes provoque la précipitation ; c'est-à-dire la précipitation ne se fait que sur le joint de grain en mouvement [49,50] (fig.20).

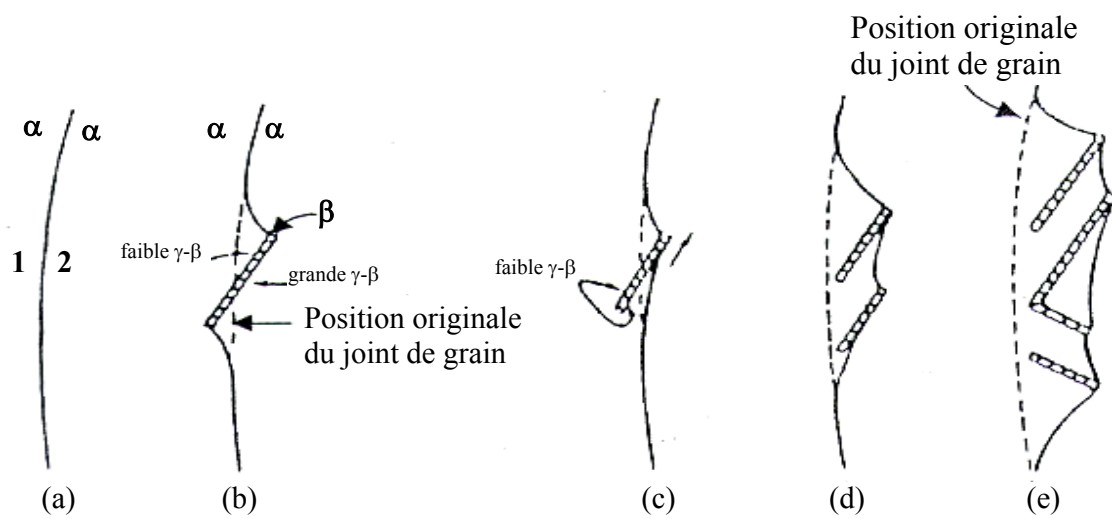


Figure 19. Développement d'une précipitation cellulaire d'après le modèle de Tu et Turnbull [47,48]

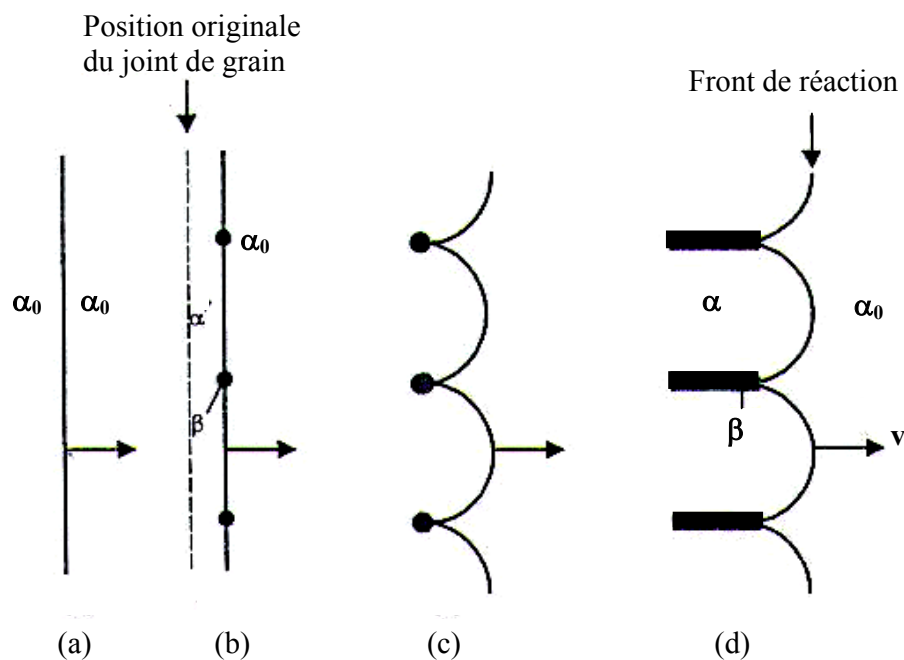


Figure.20 Développement d'une précipitation cellulaire d'après le modèle de Fournelle et Clark [49,50]

II.7.2. Mécanismes et modèles de croissance

II.7.2.1. Mécanismes de croissance

Généralement la migration des joints de grains fait entraîner les atomes du réseau, d'où possibilité d'y diffuser, ils seront ensuite déposés derrière, dans la cellule qui croît suite à la migration du joint de grain [51,52]. Le transport d'atomes est plus rapide dans un joint migrant que dans un joint stationnaire. La croissance de chaque cellule se fait à la fois le long des joints de grains et radicalement, en pénétrant dans les grains de la phase mère qui l'entourent.

Les calculs théoriques du processus de croissance, ainsi que la morphologie des phases obtenues, sont généralement idéalisés, en supposant un front de réaction plan et un espace interlamellaire constant.

L'expérience montre que le mécanisme de croissance est plus complexe : on peut observer plusieurs directions de croissance; des croissances en forme « S » de part et d'autre d'un même joint [53,54], un changement d'orientation de croissance avec la température, etc.

Dans certains systèmes d'alliages, les précipités, résultant de la transformation discontinue, peuvent se ramifier, suite à des germinations secondaires qui se développent, soit sur le précipité, soit sur le joint de transformation.

Le modèle idéal de la croissance des précipités (fig.21a) est celui du déplacement des lamelles de précipités parallèles et alternées et de la matrice appauvrie contenue dans la cellule, mais en réalité cette morphologie n'existe pas. Mais comme il a été déjà mentionné plus haut, la croissance des lamelles se fait dans les deux directions à partir d'un seul joint de grain, d'où plusieurs mécanismes relatifs à la croissance ont été proposés dans différents systèmes d'alliages.

Fournelle [53] proposa l'emploi du terme « S mécanisme » pour décrire le modèle de croissance dans les alliages Fe-Ni-Ti (fig.21b).

Frebel et Schenk [55] ont proposés l'utilisation du terme « Double seam » ou double couture pour décrire la croissance des précipités de la réaction discontinue dans les deux directions dans les alliages Au-Fe (fig.21c).

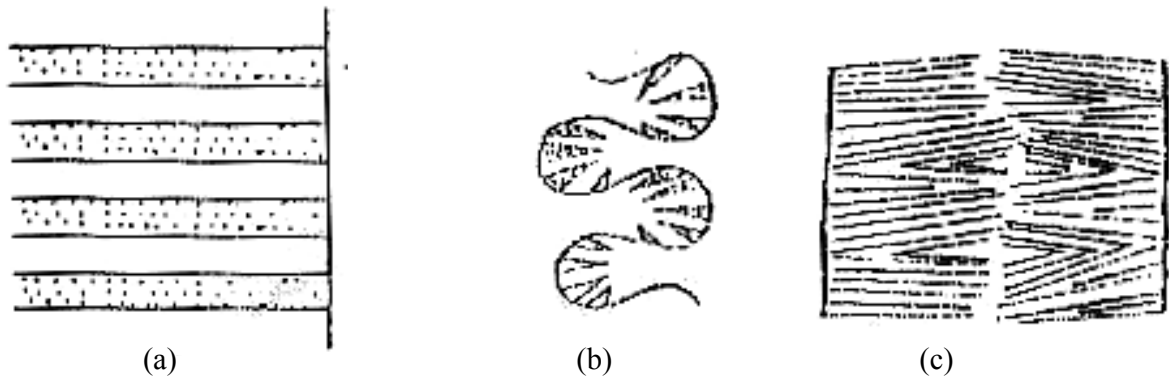


Figure.21 Schéma de la morphologie de croissance de la réaction de précipitation discontinue :
modèle idéal (a), mécanisme S (b) [53] et double « couture » « seam » (c) [55].

II.7.2.2. Modèles de croissance

II.7.2.2.1. Modèle de Zener

Zener [56] a proposé un modèle de croissance contrôlé par la diffusion en volume et conduit à l'expression suivante pour le coefficient de diffusion en volume :

$$D_V = 0,5 \frac{X_0}{X_0 - X_e} V.L$$

Où :

X_0 : concentration initiale de la matrice sursaturée.

X_e : concentration d'équilibre de la matrice appauvrie.

V : vitesse de croissance.

L : distance interlamellaire.

Aaronson et Liu [57] ont démontré que les termes de concentrations dans l'équation de Zener, ne sont pas exactes et ils ont établi la relation suivante :

$$D_V = 0,5 \frac{X_{\beta\alpha}^0 - X_0}{X_0 - X_{\alpha\beta}} V.L$$

Où:

$X_{\alpha\beta}^0$: concentration dans les lamelles α .

$X_{\beta\alpha}^0$: concentration dans les lamelles β .

Donc $X_{\alpha\beta}^0$ et $X_{\beta\alpha}^0$ sont les concentrations dans les phases α et β dans la limite des phases α - β directement derrière le front de réaction.

II.7.2.2.2. Modèle de Turnbull

A partir du modèle de Zener relatif à la formation de la perlite dans les alliages Fe-C et du modèle développé par Fisher [58]. Turnbull supposa que la réaction est gouvernée par le coefficient de diffusion interfacial D_I le long du front de réaction le coefficient D_I qui s'exprime par la relation suivante :

$$\lambda.D_I = \frac{X_0}{X_0 - X_e} V.L^2$$

ou

λ : épaisseur du front de réaction.

Cahn [59] à constaté que les lamelles n'atteignent pas une concentration d'équilibre X_e , mais une concentration moyenne (métastable) X_m et on obtient l'expression précédente sous la forme :

$$\lambda.D_I = \frac{X_0}{X_0 - X_m} V.L^2$$

La sursaturation ($X_m - X_e$) restant dans les lamelles α et par la suite décomposée (dissoute) par diffusion volumique.

II.7.2.2.3. Modèle d'Aaronson et Liu

De même le modèle d'Aaronson et Liu [60] est basé sur la théorie développée par Zener, seulement la relation entre les grandeurs V , L et D_I est dérivée d'une autre façon que celle obtenue dans le cas du modèle de Turnbull et l'expression s'écrit sous la forme suivante :

$$\lambda.D_I = 0,25 \frac{X_\beta - X_0}{X_\beta - X_e} V.L^2$$

Car dans beaucoup de systèmes, les différences $X_\beta - X_0$ et $X_\beta - X_e$ sont presque égale dans ce cas la relation s'écrit :

$$\lambda.D_I = 0,25. V. L^2$$

II.7.2.2.4. Modèle de Cahn

Cahn [59] pense qu'en plus du coefficient de diffusion, le front de réaction se déplace avec une vitesse proportionnelle à la variation de l'énergie libre de Gibbs et l'équation de diffusion s'écrit :

$$\lambda.D_I = \frac{\partial X_I^2}{\partial Z^2} + V(X_0 - X_\alpha) = 0$$

II.7.2.2.5. Modèle de Schapiro et Kirkaldy

Schapiro et Kirkaldy [61] supposent que la réaction de précipitation discontinue est similaire à la transformation eutectoïde au point de vue morphologie et cinétique. Ils proposèrent un modèle dans lequel la réaction du type interfacial est considérée comme une réaction monotectoïde contrôlée par la diffusion interfaciale :

$$\lambda.D_I = \frac{q(0.5-p)}{48.V_m(K-1)} V.L^3$$

Où :

V_m : volume molaire de la structure lamellaire précipitée.

P et q : des paramètres thermodynamiques s'appliquant au cas d'eutectoïde symétrique et pouvant être utilisé dans le cas de la précipitation :

$$K = \frac{[-L.\Delta G'_c]}{2\zeta.V_m}$$

ζ : énergie interracial spécifique de l'interface α/β .

$\Delta G'_c$: variation de l'énergie libre de Gibbs.

II.7.2.2.6 Modèle de Peterman et Hornbogen

Peterman et Hornbogen [62] se basent dans le développement de leur modèle sur la théorie de recristallisation présentée par Lücke [63]. Ils trouvèrent que l'équation donnant la vitesse de migration du front de réaction, contient explicitement ΔG (la force motrice de la réaction).

$$V = -8 (\Delta G/RT). (\lambda.D_I/L^2)$$
$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_\zeta + \Delta G_\epsilon$$

Où:

ΔG_c : terme chimique de force motrice.

ΔG_γ : terme chimique interfacial.

ΔG_δ : terme de tension.

II.7.3. Lois cinétiques de la réaction de précipitation discontinue

Les premiers calculs de la cinétique de la réaction de précipitation discontinue ont été faites par Turnbull et Treadwell [64], ou ils ont utilisé l'équation de Avrami [65], Johnson et Mehl [66], qui s'écrit sous la forme :

$$X = 1 - \exp [-(t/\tau)^n]$$

Où :

X : la fraction de précipitation à l'instant t.

τ : la constante de temps.

N : une constante pour une composition de l'alliage X_0 et une température de précipitation T (même chose pour τ).

La détermination de τ est déduite au moment où la fraction de précipitation est égale à :

$$X = \frac{e - 1}{e} \approx 63.2\%$$

Par contre n est déduite de l'équation citée précédemment et qui s'écrit:

$$\text{Log In } (1/1-X) = n \text{ Log } t - n \text{ Log } \tau$$

On trace alors la courbe $\text{Log In } (1/1-X) = f(\text{Log } t)$ et on tire la valeur de n qui correspond à la pente de cette courbe.

Dans une autre étude faite par Turnbull [67] basée sur le travail de Nystrom [68], il a trouvé que X_t (X à l'instant t) est proportionnel à l'énergie totale libérée au temps t :

$$X_t = \frac{T_t - T_0}{T_f - T_0}$$

Où :

T_0 : température de début de la réaction (le temps est mesuré à partir de l'instant de trempe).

T_f : température finale.

T_t : température au temps t .

II.7.4. Coalescence des lamelles ou seconde réaction de précipitation

La coalescence des lamelles est le passage d'une structure fine à une autre moins fine. Ce mécanisme est connu sous trois appellations : coalescence discontinue, grossissement discontinu ou réaction secondaire. Plusieurs techniques ont été utilisées pour comprendre ce mécanisme, telles que la microscopie optique, la microsonde électrique et la diffraction des rayons X.

Généralement la coalescence se fait d'une façon discontinue : une microstructure lamellaire fine due à la première réaction lamellaire (précipitation discontinue, décomposition eutectoïde ou solidification eutectique) se transforme en une structure lamellaire grossière (coalescées) avec les deux même phases :



Du point de vue morphologique, cette réaction est aussi caractérisée par une forme de migration du front de réaction qui sépare le produit de la réaction de coalescence des lamelles de l'état initial correspondant aux cellules lamellaires fines. Il y a un changement discontinu simultanément dans la distance interlamellaire et l'orientation de la phase α à travers le front de la réaction.

Gust et Fournelle [69] ont pu schématiser d'une manière simple la première et la seconde réaction discontinue (fig.22) de distance interlamellaire λ_1 et λ_2 avec un front de réaction d'épaisseur δ qui se déplace avec une vitesse V_2 .

La distance interlamellaire λ calculée à partir d'une micrographie optique est multipliée par un facteur de correction égal à $\pi/4$ [70].

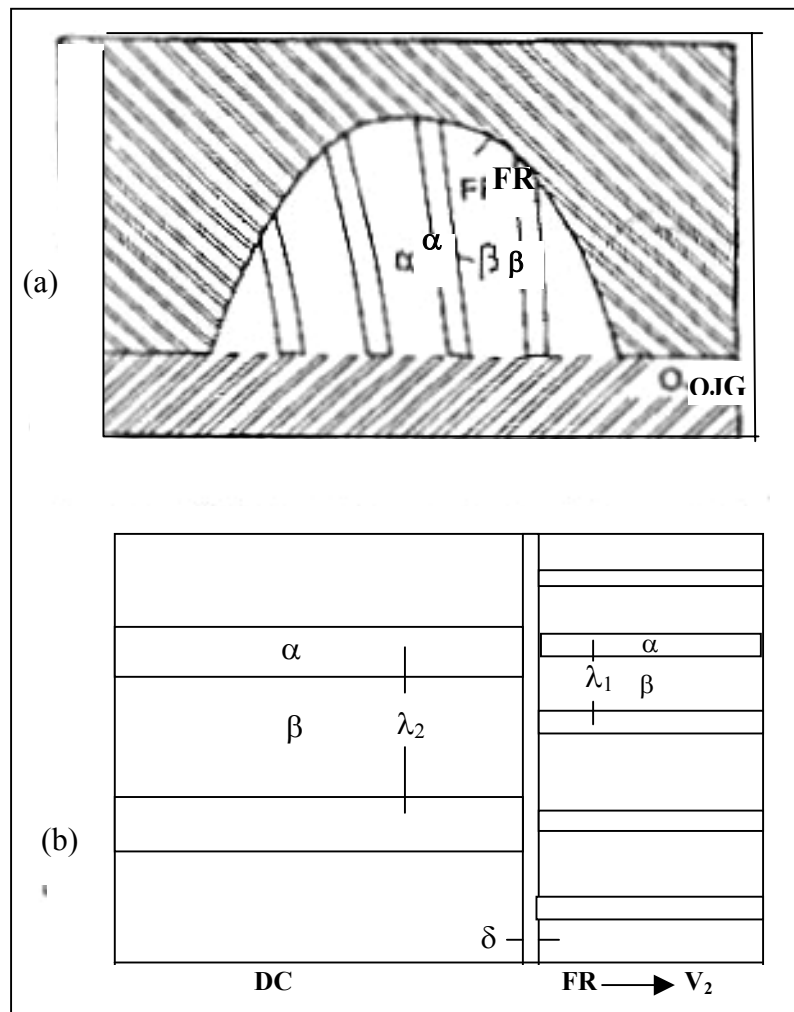


Figure 22. Schéma d'une réaction de précipitation discontinue (a) et de coalescence discontinue (b) avec le front de réaction (FR), et la position originale du joint de grain (OIG) [69]

De même Fournelle [71] avait observé que les cellules secondaires peuvent germer à la position originale du joint du grain, comme il est schématisé par Gust et Kaurr [72], (fig. 23). La réaction de coalescence discontinue est similaire à la première réaction de précipitation discontinue sauf que le processus est moins rapide (de 10^{-1} à 10^{-2} moins vite) [73]. On doit noter que dans certains travaux [73, 74, 75] ont pu observer une coalescence tertiaire qui représente une réaction complémentaire de la réaction secondaire et elle s'initie simultanément à la position du joint de grain et dans les intersections suivant:

- De deux cellules fines (primaires).
- D'une cellule fine (primaire) avec une cellule coalescée.
- De deux cellules coalescées (secondaires).

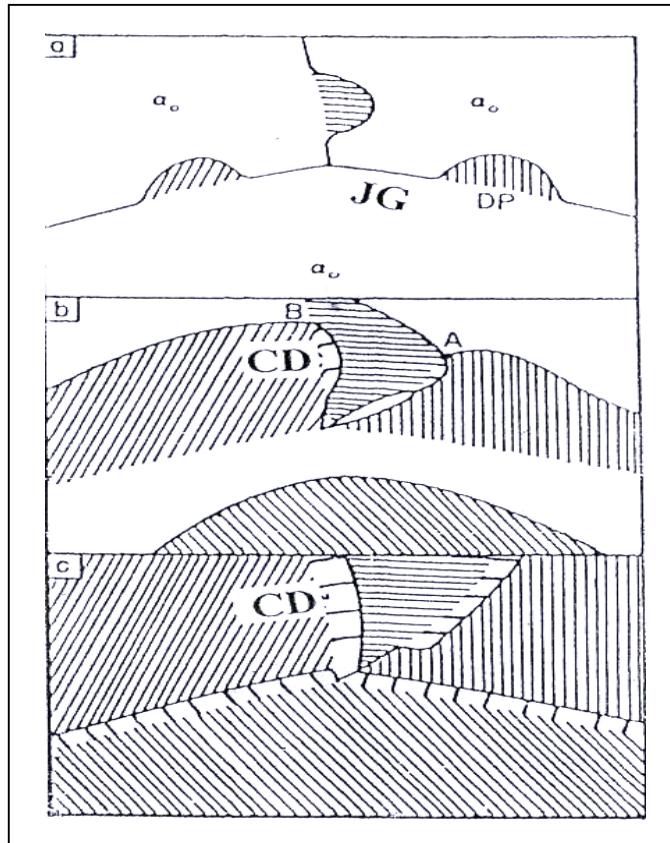


Figure 23. Schéma de développement de la coalescence discontinue (b et c) à partir d'une structure lamellaire fine (a) [72]

II.8. Effet de la précipitation discontinue sur les propriétés des alliages

Généralement, la précipitation discontinue a des effets sur les différentes propriétés des alliages, il est important de comprendre tous les mécanismes régissant cette réaction pour en être en mesure de la contrôler et même éventuellement de l'éliminer.

II.8.1. Effet sur les propriétés mécaniques

le durcissement d'un alliage dépend essentiellement de la dimension et répartition des précipités. Ainsi la cohérence entre la phase mère et les précipités est responsable du durcissement d'un nombre important d'alliages [76]. Plusieurs alliages ont fait l'objet d'étude et dont les travaux ont montré que la précipitation discontinue a des effets néfastes sur les propriétés mécaniques.

II.8.2 Effet sur les propriétés physiques

Des études ont été réalisées sur des alliages tels que Al-Ag et ont montré que l'apparition de la précipitation discontinue est accompagnée par une diminution de la supraconductivité de ces alliages. La précipitation discontinue augmente les régions à énergie de surface positive qui empêche la formation de fines zones supraconductrices et normales qui sont caractéristiques d'une structure très désirée par la supraconductivité [77].

II.8.3 Effet sur les propriétés chimiques

La bonne résistance à la corrosion que possédant les super-alliages diminue au moment de la formation des précipités lamellaires tel que Cr_{23}C_6 , cette diminution est caractérisée par une attaque intergranulaire qui peut conduire à une rupture brusque du matériau [78]. Le même phénomène sous forme de corrosion sous tension est observé dans l'alliage Ti-8Mo-8V-3Fe-3Al dont le responsable est la formation de la particule α au niveau du joint de grain.

C H A P I T R E I I I

DISSOLUTION DU PRECIPITE LAMELLAIRE

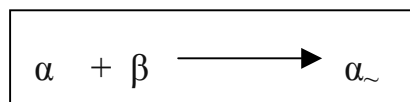
III. Dissolution du précipité lamellaire

III.1 Introduction

Le processus inverse de la précipitation c'est-à-dire la dissolution du précipité dans la solution solide mère, peut s'opérer en principe à toute température supérieure à la température du solvus (température critique de solubilité) correspondant à la composition de l'alliage.

La dissolution est pour, un même métal de base, d'autant plus facile et d'autant plus rapide que cette température critique est plus élevée, puis qu'elle est subordonnée à la diffusion de l'élément d'addition dans la matrice.

La solution solide qui en résulte après disparition du précipité, n'a cependant une composition homogène, que si le traitement thermique de dissolution a été suffisamment prolongé (de l'ordre d'heures) à une température supérieure à la température du solvus, pour assurer par diffusion une parfaite homogénéisation (complète). Cette réaction est représentée par :



La dissolution continue est rarement observée, sauf lors d'une étude faite par solarzano et al [79] sur un alliage Al- 28%.mass Zn, ils observèrent une dissolution du type continu, car d'une part elle se fait suivant une diffusion en volume et d'autre part le joint de grain reste pratiquement immobile durant le processus de dissolution.

Par contre la dissolution discontinue est observée dans plusieurs systèmes d'alliages. Selon Gust [80] le front de réaction de la précipitation discontinue migre au cours de la dissolution discontinue dans le sens contraire vers la position originale en laissant derrière lui une solution solide $\alpha_{\sim}$ non homogène caractérisée par des fluctuations de concentrations (fig.24).

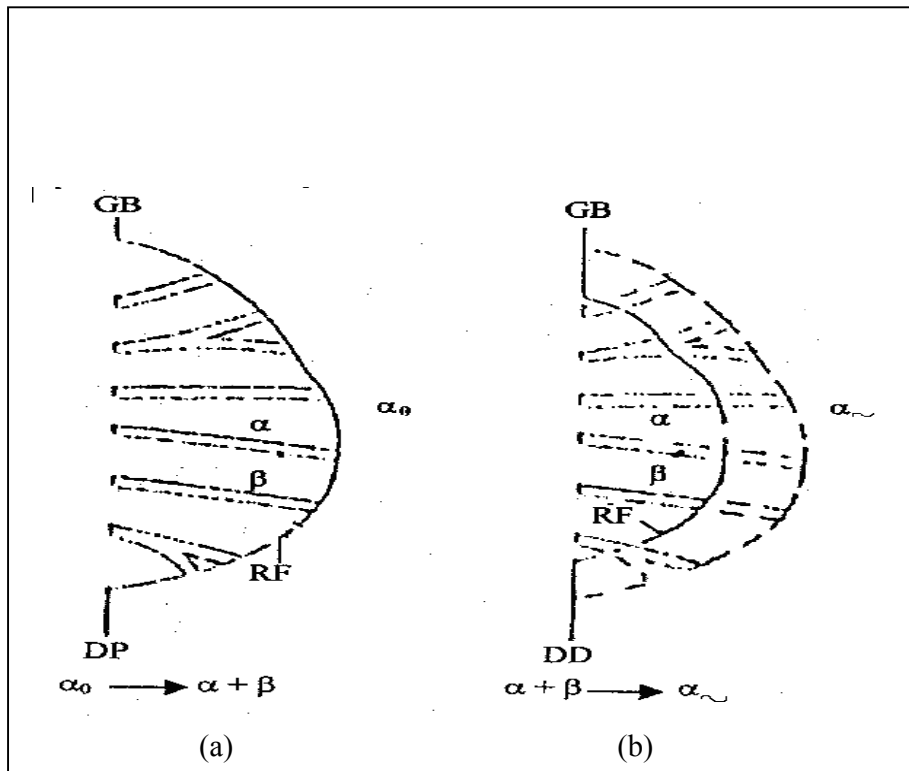


Figure 24. Front de réaction de la précipitation discontinue (a) et de la dissolution discontinue (b) [80]

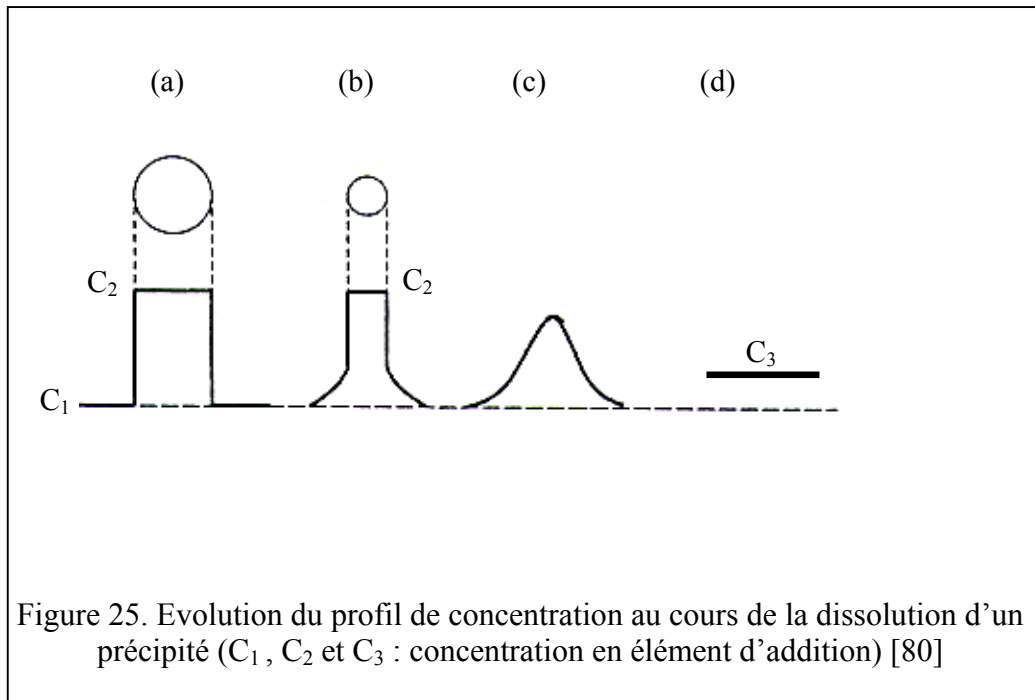
Ou :

- Représente le diagramme de la précipitation discontinue (DP) sur le joint de grain avec la phase mère α_0 et le précipité β sous forme de lamelle avec une nouvelle phase α .

RF : Front de réaction de précipitation discontinue.

- Dissolution discontinue (DD) du précipité ou réaction inverse, on peut observer le déplacement du joint de grain suivant un front de réaction inverse.

De même la figure 25 schématise les étapes de dissolution d'un précipité et l'homogénéisation ultérieure de la matrice.



A gauche est représenté en (a) le cristal du précipité de composition C_2 en équilibre avec une solution solide homogène de composition C_1 . Après un certain temps de séjour à une température supérieure à la température de solubilité limite, le cristal se dissout partiellement, enrichissant la solution solide environnante en éléments d'addition (b), la dissolution est achevée en (c), mais l'homogénéisation de la solution solide à la composition d'équilibre C_3 n'est réalisée en (d) qu'après un temps beaucoup plus long.

Dans une étude réalisée par sulonen [81] sur le mode de dissolution des précipités cellulaires dans un alliage du système Cu-Cd, il constata par observation microscopique, que le précipité β laisse une trace (ombre) derrière lui au cours de la dissolution et qui disparaîtra après le prolongement de la durée de dissolution. Il arriva à la conclusion que les deux mécanismes de la précipitation et de la dissolution discontinue diffèrent principalement par le stade de germination, car la germination n'est pas une étape nécessaire dans le processus de la dissolution discontinue.

Tu et Turnbull [82] remarquèrent lors d'une étude faite sur un alliage du système Pb-Sn, que la force motrice de dissolution diffère d'une cellule de précipité à une autre. Selon ces deux auteurs ceci est du à la différence dans la distance interlamellaire. Ils observèrent aussi la formation de macles dans la zone dissoute. Dans le même alliage, d'une part ils trouvèrent qu'il est possible de faire la dissolution discontinue à une température inférieure à la température de solubilité et d'autre part ils définèrent une

température critique de dissolution, au dessous de laquelle on aura le processus de précipitation discontinue.

III.2 Mécanismes de la dissolution discontinue

Dans une étude faite par Chuang et al [83] sur un alliage du système Ni-In, ils trouvèrent les résultats suivants :

- La dissolution discontinue s'opère sur un large intervalle de température.
- La durée de dissolution discontinue peut prendre un temps en nombre d'heures.
- La vitesse de dissolution discontinue est plus importante ($10^{-9} - 10^{-7}$) que la vitesse de la précipitation discontinue (6.10^{-11}).

D'autre part, Scharfenberger et al [84] ont schématisé les mécanismes de la dissolution discontinue après chaque stade de la précipitation discontinue (fig.26) Pawlowski [85] a divisé les mécanismes de début de la dissolution discontinue en quatre modèles avec les sites à partir desquels ce processus peut se produire.

- Le front de réaction de la cellule.
- Les points d'intersection de deux cellules.
- La position originale du joint de grain.
- La zone d'intersection d'une cellule lamellaire fine et grossière.

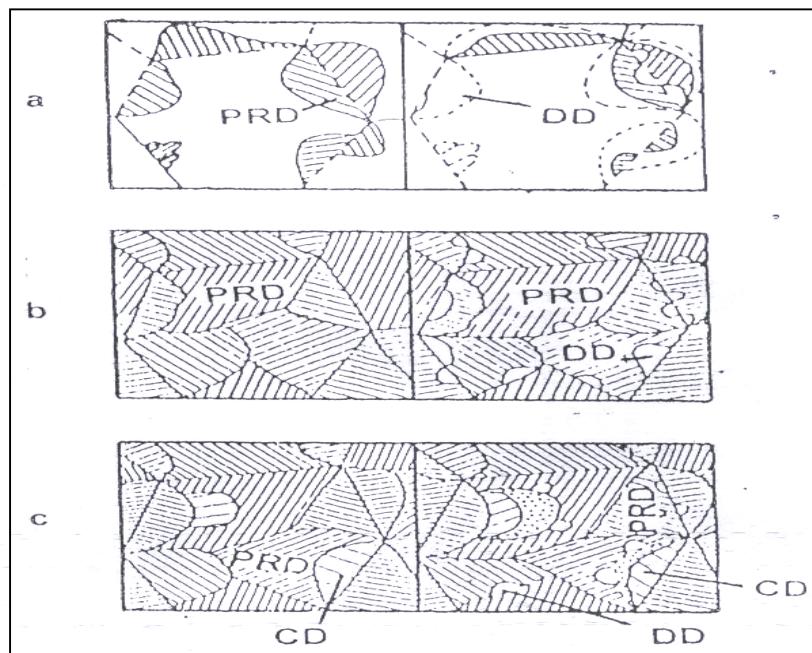


Figure 26. Schéma de la dissolution discontinue : (a) après une précipitation discontinue partielle (b) après une précipitation discontinue complète et (b) après une coalescence discontinue partielle [84]

III.3. Méthode de calcul de la cinétique de la dissolution discontinue

III.3.1. Vitesse de la dissolution discontinue

Il existe différentes méthodes pour le calcul de la vitesse de dissolution des précipités lamellaires et qui sont basées sur la diminution de la largeur apparente de la cellule au cours de la dissolution ou de la croissance de la largeur de la trace de la zone dissoute. Il a été trouvé [86], que la largeur prise est celle de la zone dissoute W' ou la largeur réelle est $W = (\pi/4) \cdot W'$ comparable à celle utilisée dans la précipitation discontinue.

III.3.2. Cinétique de dissolution discontinue

Sulonen [81] a étudié la dissolution discontinue dans les alliages Cu-Cd par microscopie optique et a utilisé pour les calculs l'équation de Johnson-Mehl-Avrami [65,66] pour décrire les cinétiques de dissolution en appliquant les méthodes métallographiques et l'équation s'écrit sous la forme :

$$X = 1 - \exp(-K \cdot t^n)$$

Avec $X = V_X / V_n$ ou

V_X : Volume de la solution solide formée à un l'instant t .

V_n : Volume total de la solution solide après dissolution.

t : Durée de la dissolution.

n : Coefficient caractérisant les différents stades de la dissolution

K : Constante.

III.4. Changement des propriétés mécaniques

Selon une étude faite par Pawlowski [85] sur les alliages des systèmes Al-Zn, Cu-Ag, Cu-Ti, Co-Al et Al-Ag en se basant sur la mesure de la dureté Vickers (HV), la phase dissoute conduit au durcissement de l'alliage (fig.27) ; elle augmente la tension du réseau due au précipité riche en soluté par l'introduction de ce dernier dans la solution solide.

De même, la fragmentation des lamelles de la Phase β cause le même effet, les propriétés mécaniques de l'alliage durant le traitement de dissolution dépendent étroitement des propriétés de l'alliage avant la dissolution discontinue.

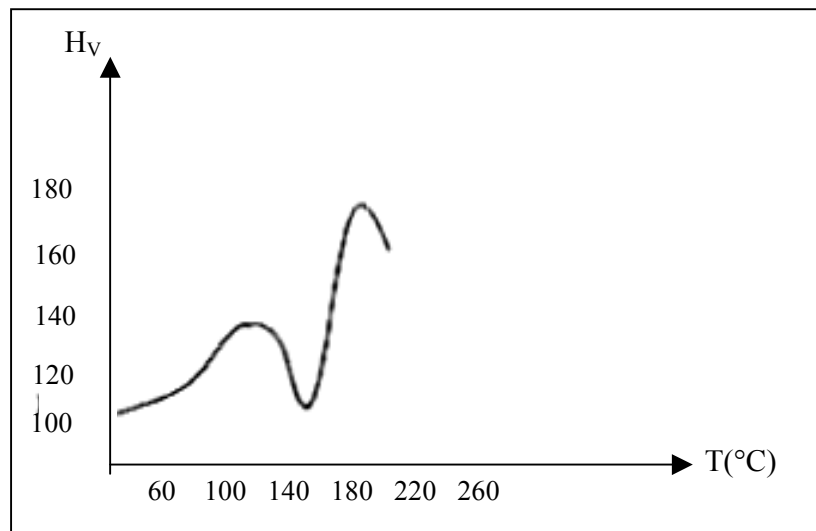


Figure 27. Réversion dans un alliage Al-Ag 38% au cours de revenus isochrones de 30 minutes, suivie par mesure de la dureté vickers HV [85]

Par contre la dissolution continue peut avoir un effet positif sur les propriétés mécaniques des alliages d'une façon générale. En effet Chuang et Gust [87] ont trouvé que la dissolution continue peut provoquer un affinement du grain (fig.28), à partir d'un seul grain à l'état de trempe (fig.28a) subissant une précipitation discontinue de part et d'autre de chacun de ces joints (fig.28b) et suivi d'une dissolution continue, conduit à une structure à sept grains (le grain initial, plus six autres tout autour).

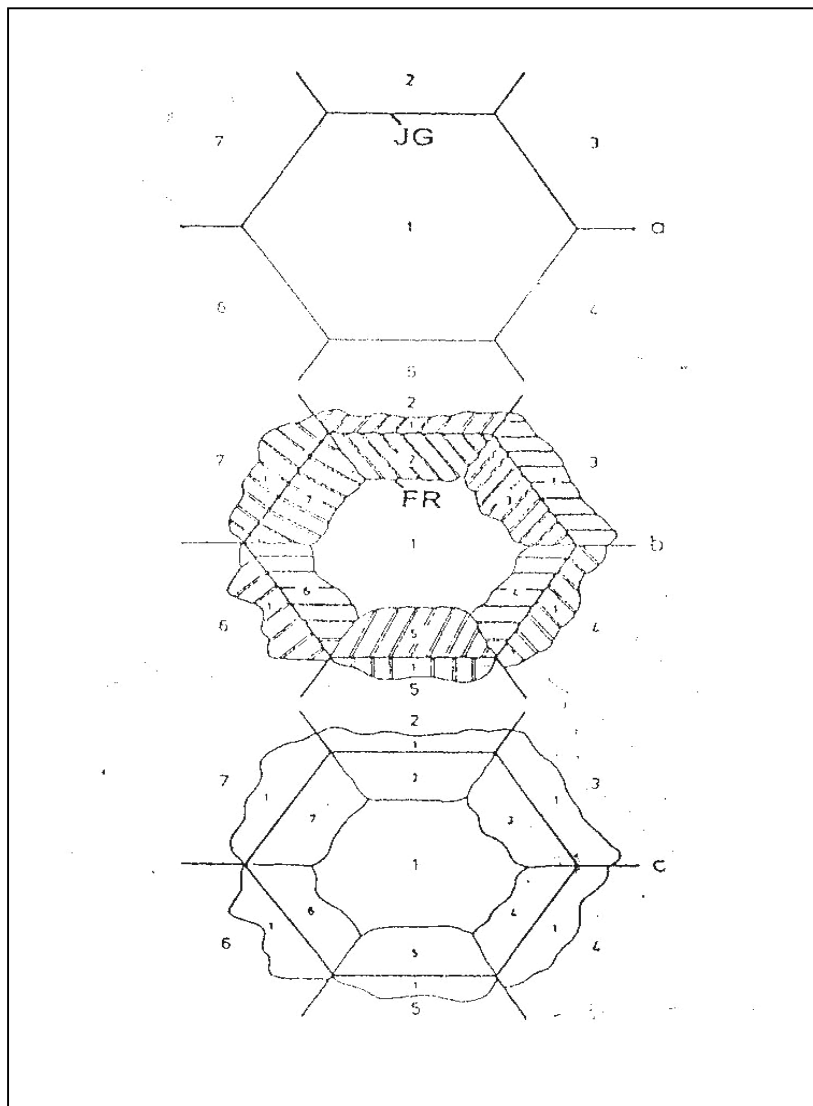


Figure 28. Affinement du grain par une dissolution continue : (a) microstructure après trempe, (b) précipitation discontinue et (c) dissolution continue [87]

DEUXIEME PARTIE

THEORIE SUR LA PRECIPITATION
DISCONTINUE DANS LES
SYSTEMES D'ALLIAGES
Cu-In, Al-Zn, Mg-Al et Ni-In

C H A P I T R E I V

**Théorie sur la Précipitation
discontinue dans les systèmesd'alliages
Cu-In, Al-Zn, Mg-Al et Ni-In**

IV. Théorie sur la précipitation discontinue dans les systèmes d'alliages Cu-In, AlZn, Al-Mg et Ni-In

IV.1. Précipitation discontinue dans le système d'alliages Cu-In

Au cours de ces dernières années l'étude des mécanismes de la précipitation discontinue a fait l'objet de nombreux travaux et reste toujours un sujet d'actualité, car les résultats publiés sont souvent contradictoires et beaucoup de questions restent non élucidées. Généralement les travaux menés sur la réaction de précipitation discontinue se sont intéressés aux points suivants :

- Initiation de la réaction de précipitation discontinue.
- Croissance des précipités cellulaires.
- Coalescences des précipités cellulaires.
- et dissolution des précipités cellulaires.

Comme il a été déjà mentionné cette réaction est caractérisé par la décomposition d'une solution solide sursaturée en deux phases, les quelles ne doivent pas avoir obligatoirement une concentration d'équilibre. Les films métalliques à base d'alliages de Cu-In sont fréquemment utilisés comme précurseurs dans les appareils photovoltaïques sur les absorbeurs de lumière CuInSe_2 et CuInS_2 .

Les solutions solides sursaturées du système Cu-In se décomposent suivant les modes continus et discontinus. La partie intéressante du diagramme d'équilibre Cu-In est représentée par la figure 29 [88] avec un domaine de transition de la précipitation discontinue en continue selon Bohm [89] , Predel et Gust [90].

Dans le domaine de transition, en plus de l'existence des deux mécanismes discontinue et continue, il a été observe une réaction de grossissement lamellaire conduisant a une distance inter-lamellaire de 2 à 5 fois.

En général la précipitation discontinue intervient à basse température, à mesure que s'élève la température, la probabilité de changement du mécanisme discontinue en mécanisme continue augmente. La précipitation discontinue se produit moins rapidement que celle continue.

Les places préférentielles d'apparition du précipité sont les imperfections tels que :

- Dislocations,
- Porosité
- et Joint de grain.

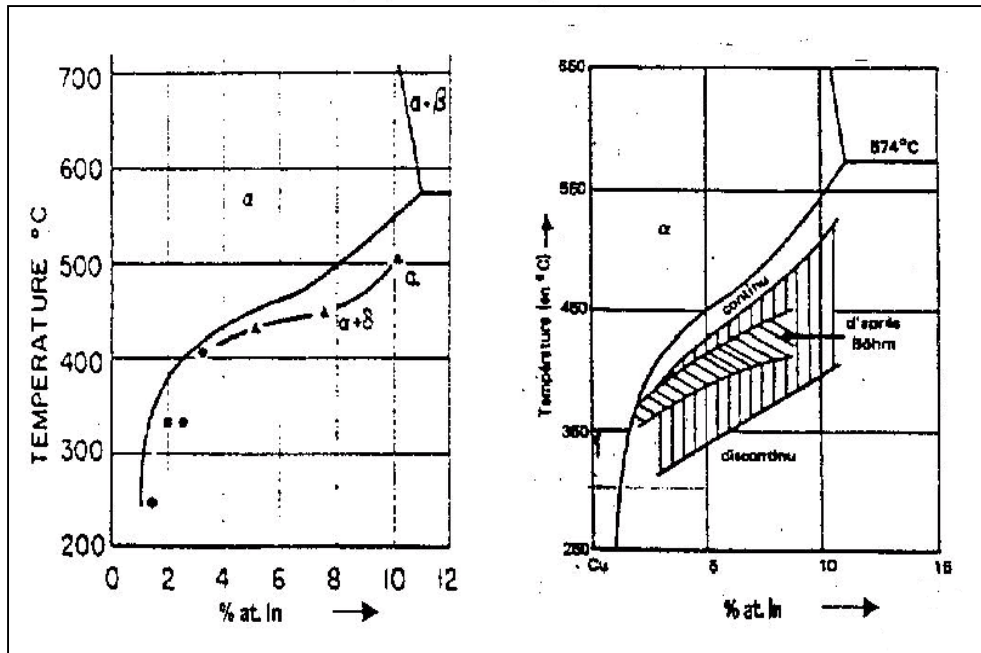


Figure 29. Partie du diagramme d'équilibre du système d'alliages Cu-In [88-90]

Cependant les joints de grain désordonnés font parties des trois grandes catégories de joints permettant d'établir certaines corrélations non seulement avec la morphologie de la précipitation discontinue, mais aussi avec l'orientation du plan d'accolement des deux phases. Ce caractère aléatoire des joints de grains dans les matériaux polycristallins rend cependant complexe l'analyse des résultats [91].

Les joints de grains à forte désorientation favorisent la formation de structures cellulaires, même la croissance cellulaire est inhibée quand le paramètre de désorientation des joints de grains est inférieur à 15° [92, 93]. La taille moyenne des grains initiaux influe aussi sur la morphologie du précipité.

Les mécanismes d'initiation de la précipitation discontinue (germination) proposés par Fournelle et Clark [94], puis par Tu et Turnbull [95] sont les plus plausibles dans ce système d'alliage, c'est à dire c'est une transformation liée à la dynamique du joint de grain. Le modèle de croissance le plus rencontré dans ce système d'alliage est celui proposé par Frebel et Schenk [96] par l'utilisation du terme « double seam » pour décrire la croissance du précipité dans les deux directions.

La vitesse de croissance des lamelles précipitées dépend essentiellement de la vitesse de recuit de vieillissement et de la teneur du soluté dans le système d'alliage Cu-In [97] comme le montre la figure 30.

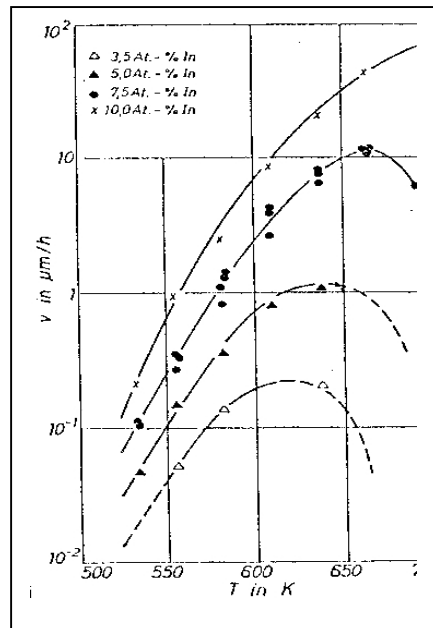


Figure 30. Vitesse de croissance du précipité lamellaire en fonction de la température de recuit de vieillissement pour le système d'alliages Cu-In [97]

La figure 31 montre aussi clairement la dépendance entre la valeur réciproque de la distance inter-lamellaire et le température de recuit de vieillissement pour le système d'alliage Cu-In [97].

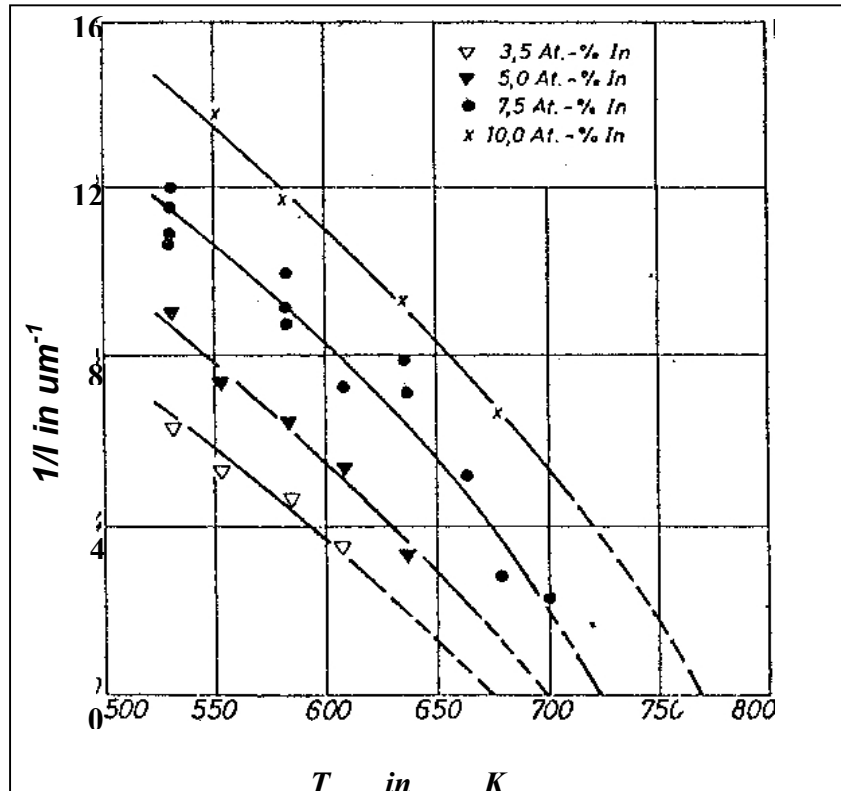


Figure.31. Dépendance entre la valeur réciproque de la distance inter lamellaire et la température de recuit de vieillissement pour le système d'alliage Cu-In [97]

Deux types de réactions cellulaires ont été observés par Spenger et Mack [98] lors des travaux expérimentaux dans ce système d'alliage, l'une fine et l'autre grossière est pas d'autre précipité à autre morphologie, dans les deux cas les lamelles sont réparties uniformément. Predel et Gust [99] ont aussi fait les mêmes observations (fig.32), ces deux processus sont contrôlés par la diffusion aux joints de grains, dont la formation des lamelles épaisses se déroule principalement entre deux lamelles fines très proches. Une diffusion lente en volume, à l'avant de l'interface peut justifier les distances interlamellaires relativement grandes à toutes les températures

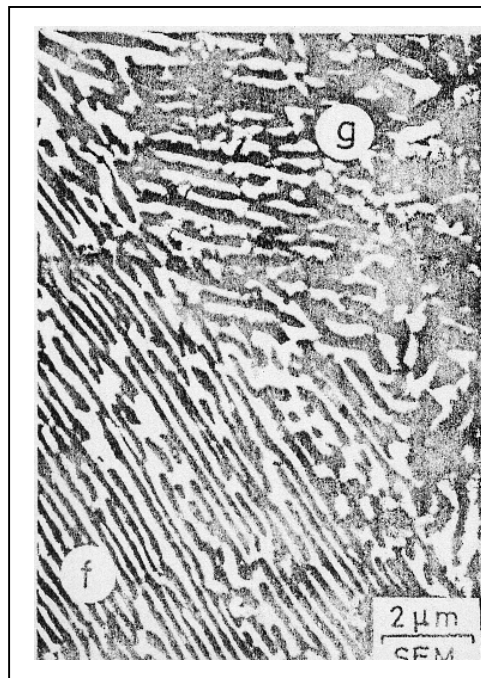


Figure 32. Morphologie du précipité lamellaire dans l'alliage Cu-7.5at % In, homogénéisé, trempé ensuite vieilli pendant 35 heures à 392°C [99]

Les lamelles fines sont parallèles, presque identiques et repartis uniformément, par contre la répartition des lamelles épaisses est chaotique. Donc il y a une compétition entre la réaction primaire de précipitation et la coalescence des lamelles. Dans les anciens travaux on a pas pu observer les lamelles épaisses, car vraisemblablement elles apparaissent seulement après de longues durées de recuit et nécessitent des outils d'observation performants.

Ce même phénomène a été observé dans beaucoup d'alliages tels que : Al-Ag [100], Al-Cu [101], Au-Fe [102], Cu-Ag [103,104], Fe-Zn [105], Fe-Ni-Ti [106], Ni-Sn [107], Pb-Na [108], Cu-Ga [109], Cu-In [110] et Zn-Al [111].

La croissance du précipité observé dans le système d'alliages Cu-In a différentes formes (fig.33).

a-Forme d'ourlets [112]

b-Forme quadratique [113]

c-Forme fissurée [113]

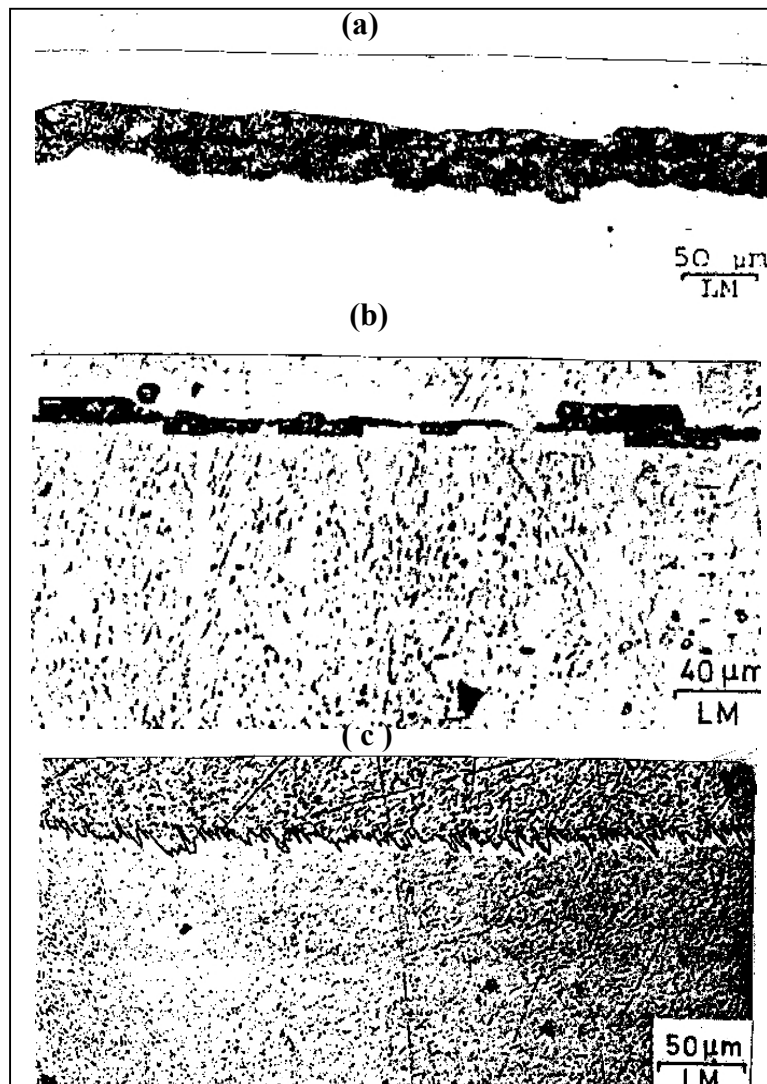


Figure 33. Types de croissance du précipité lamellaire [112,113]

Cependant Les transformations à l'état solide, du fait des déformations qui leur sont associés créent des incompatibilités de déformation à l'échelle des phases et des contraintes internes qui vont affecter les processus de transformation eux même.

Expérimentalement il a été démontré qu'une déformation préalable au traitement de vieillissement influe sur le mécanisme et la cinétique de la précipitation [114].

D.B. Williams [115] affirma que sous l'influence de la déformation plastique, la vitesse de précipitation continue augmente par conséquent, le degré de sursaturation en atome de soluté diminue, ce qui implique une diminution de la force motrice de la réaction de précipitation cellulaire.

Les traitements de recuit de recristallisation, par leur action sur les joints de grains permettent de réduire dans de fortes proportions le développement des structures cellulaires [114,115], dont l'influence sur les propriétés mécaniques des alliages est souvent considérable. Une nouvelle gamme de traitement thermomécanique semble aussi appelée à se développer.

Selon Böhm [116] la précipitation continue n'apparaît pas à une température inférieure à $0,8 T_S$ (température du solvus). Corderoy et al [117] ont observé la précipitation continue aux températures supérieures à 250°C dans ce système d'alliages.

Fournelle et Clark [118] considèrent que le développement de la précipitation discontinue se fait sur un joint de grain libre et grâce à la faible courbure existante du joint de grain que la force motrice de migration initiale est produite, ce qui conduit à la formation sur les sites de joint de grain les allotriomorphes suite à l'accumulation des atomes d'indium.

Le comportement au vieillissement des alliages Cu-8.5 at.% In et Cu-10 at.% In a été étudié [119] en mesurant les propriétés mécaniques et leur corrélation avec la structure révélée par la microscopie électronique. Il a été montré que la phase d'équilibre δ (Cu_9In_4) est dominante durant le vieillissement. Elle est sous forme de plaquettes sur les plans (100). La présence des grandes concentrations de dislocations associées aux précipités élimine la possibilité d'une relation cohérente avec la matrice à côté ou sur le pic de la dureté.

Hamana et al [120] ont étudié l'alliage Cu-15 mass.% In au cours des différents traitements thermiques. Ils ont montré qu'un recuit à 400°C , après trempe à partir de 630°C , conduit seulement à une précipitation discontinue, par contre un pré-recuit à basse température permet de développer le mécanisme de précipitation continue lors d'un revenu ultérieur à 400°C . Ce changement de mécanisme a été attribué au fait que la diffusion intergranulaire est défavorisée.

La précipitation aux joints d'interphase dans les alliages Cu-In a été étudiée par Manna et al [121], qui ont dû procéder à des traitements thermiques appropriés pour produire des joints d'interphase de type eutectoïde / matrice dans un alliage Cu-12 at.%In.

Dans une étude sur l'alliage Cu-15 mass.% In, Hamana et Halimi [122] ont montré qu'à la fin de la réaction de précipitation discontinue, quand les lamelles occupent toute la matrice et la raie de diffraction X de la phase sursaturée disparaît, on n'atteint pas encore l'équilibre thermodynamique. En effet, un recuit prolongé provoque le grossissement des lamelles, suivi de sphéroïdisation caractérisée par une diminution de l'énergie interne du système. Hamana et Choutri [123] ont étudié l'influence de la déformation plastique sur la cinétique de précipitation de la solution solide sursaturée Cu-15 mass.% In et ils ont constaté que la vitesse de la réaction dépend beaucoup du taux de déformation. Les déformations inférieures au taux critique, ralentissent le processus de décomposition de la solution solide, par contre ceux supérieurs l'accélèrent. Ils ont expliqué ces résultats par l'influence de la migration des joints de grains sur la formation des cellules précipitées.

En général la vitesse de migration des joints de grains dépend fortement du degré de déformation. L'élévation de la vitesse de précipitation dans le cas des déformations élevées est due à l'augmentation de la densité du front de réaction formé à partir du réarrangement des nouvelles dislocations introduites par la déformation plastique. Ces nouveaux fronts de réaction constituent des sites supplémentaires pour la précipitation.

Dans le cas de faibles déformations, la précipitation s'amorce seulement aux joints de grains originaux; la faible déformation stimule la croissance des grains et accélère donc le mouvement du joint de grain. Durant les premiers temps de vieillissement, les joints de grains sur lesquels la croissance des précipités n'a pas encore débutée migrent rapidement et les germes formés ne peuvent pas croître.

Boumerzoug [124] a observé dans l'alliage Cu-15mass.% In un affinement de grain considérable après la fin du processus de dissolution. Un seul cycle est suffisant pour avoir cet effet. Il a aussi proposé un mécanisme pour la sphéroïdisation des lamelles de la deuxième réaction discontinue conformément à l'évolution microstructurale du matériau étudié.

Hamana et al. [125] ont montré la similitude entre les deux types de précipitation continue et discontinue dans les alliages Al-8 mass.% Mg et Cu-15 mass.%In. Ils ont observé, au cours du vieillissement de l'alliage Al-Mg une précipitation continue et une nouvelle variation du paramètre du réseau cristallin, elle comprend les caractéristiques

des deux types de précipitation: la variation continu et l'existence de deux paramètres du réseau cristallin à un stade intermédiaire. D'autre part un grossissement discontinu suivi d'une sphéroïdisation des lamelles précipitées dans l'alliage Cu-15mass.% In mènent à une structure identique à celle observée dans la dernière étape de précipitation de l'alliage Al-8 mass.% Mg (répartition homogène des précipités dans tous les grains).

Les détails microstructuraux sur la réaction de la précipitation discontinue et des réactions de coalescence et de dissolution ont été aussi suivis par Hamana et Boumerzoug [126] dans les alliages Cu-15mass.% In et Cu-5%mass.Sb ont montré que la précipitation cellulaire peut s'effectuer sur les joints de grain et les Joints précipités-matrice et la seconde réaction discontinue débute durant les premiers temps du vieillissement. Le mécanisme de la précipitation discontinue dans ces types d'alliages est conforme à celui proposé par Fournelle et Clark. Le processus de dissolution est discontinu dans l'alliage Cu-15%mass.In et continu dans l'alliage Cu-5%mass.Sb.

Saheb [127] a confirmé la décomposition de la solution solide sursaturée dans ces deux alliages et qui se fait suivant les deux types, intergranulaire et intragranulaire. La précipitation discontinue à partir des joints d'interphase matrice sursaturée - eutectoïde. est comparable à la précipitation aux joints de grains.

Enfin, Boumerzoug [128] a essayé d'apporter plus d'éclaircissements, de mieux comprendre certains phénomènes et de donner des explications aux mécanismes contrôlant les différentes étapes des réactions de la précipitation discontinue et de la dissolution des phases précipitées dans plusieurs alliages à base de cuivre. Il a observé dans l'alliage Cu-15 mass.% In une précipitation du type discontinu et d'autres sites de germination préférentiels comme les joints de macles et l'intérieur du grain (précipitation intragranulaire sur les dislocations).

Il a été démontré [129] qu'un traitement adéquat effectué sur l'alliage Cu-7.5 at .% In permet le développement de deux mécanismes de dissolution des produits de la précipitation discontinue :

1. Une dissolution discontinue, contrôlée par la diffusion interfaciale, dont les joints de grains migrent vers leurs positions originales laissant derrière eux une solution solide non homogène.

2. Une dissolution continue, contrôlée par la diffusion en volume, dont les joints de grains restent stationnaires menant à l'apparition de la recristallisation, dont la force motrice est décrite comme étant l'énergie emmagasinée dans les produits de la précipitation discontinue.

Un effort systématique a été fait [130] pour étudier les diverses interfaces appropriées, naturelles ou artificielles, pour déclencher la précipitation discontinue dans certains alliages à base de cuivre tels que les alliages Cu-7.5%at. In et Cu-12 at. % In.

Dans ce contexte Il apparaît, que le critère essentiel pour l'apparition de la précipitation discontinue est la capacité d'une interface de subir la migration activée thermiquement.

IV.2. Précipitation discontinue dans le système d'alliages Al-Zn

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 [131,132].

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 de phases métastables, ces phases sont sensibles à la vitesse de trempe, à la température d'homogénéisation et au contenu de l'impureté (concentration de l'alliage). Il est connu qu'après trempe, les alliages du système Al-Zn ne restent pas homogène, dont l'intérieur comprend des lacunes de miscibilité. La matrice CFC forme des fluctuations de concentrations qui sont connues comme des précipités métastables de type zones de Gunier-Preston (zones G.P).

Les zones G.P sont définie comme de petits domaines dont la composition en soluté est supérieure à celle de l'alliage initial. Ils sont cohérents avec la matrice appauvrie au point de vue réseau cristallin.

La concentration dans les zones G.P est définie par une lacune de miscibilité métastable et l'existence d'une telle lacune fut mise en évidence pour la première fois par Gerald [133] par la méthode de diffusion centrale des rayons X.

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 encore d'avantage avec le précipité d'équilibre. Ceci est expliqué par le fait que les zones GP sont beaucoup plus importantes en nombre que les précipités et créent donc des obstacles au mouvement des dislocations.

Les théories anciennes de transition de phase définissaient trois régions dans le diagramme température-concentration (fig.34). C'est ce qui a été repris par Cahn [134] dans le cas des solutions solides. Dans la région I les fluctuations de concentration ne sont pas stables et les zones G.P ne peuvent se former.

Par contre dans la région III (région spinodale), les fluctuations de concentration s'amplifient spontanément car la décomposition ne nécessite pas d'énergie d'activation (décomposition spinodale).

Enfin dans la région II, entre les courbes de la lacune de miscibilité et la spinodale, opère le mécanisme de germination et croissance, qui nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie.

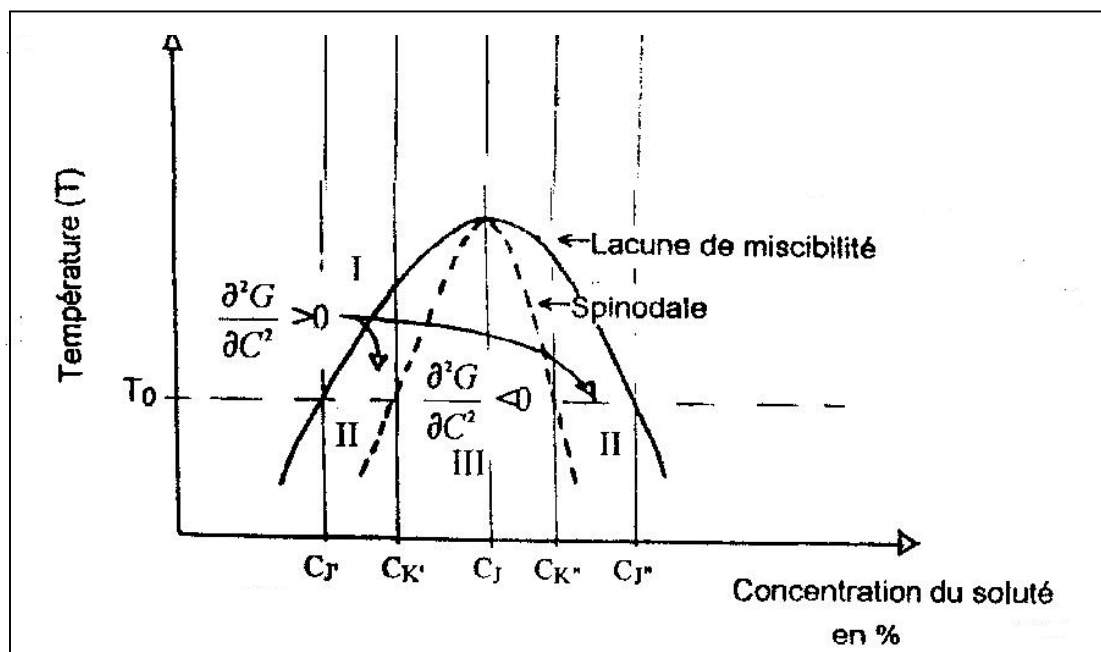
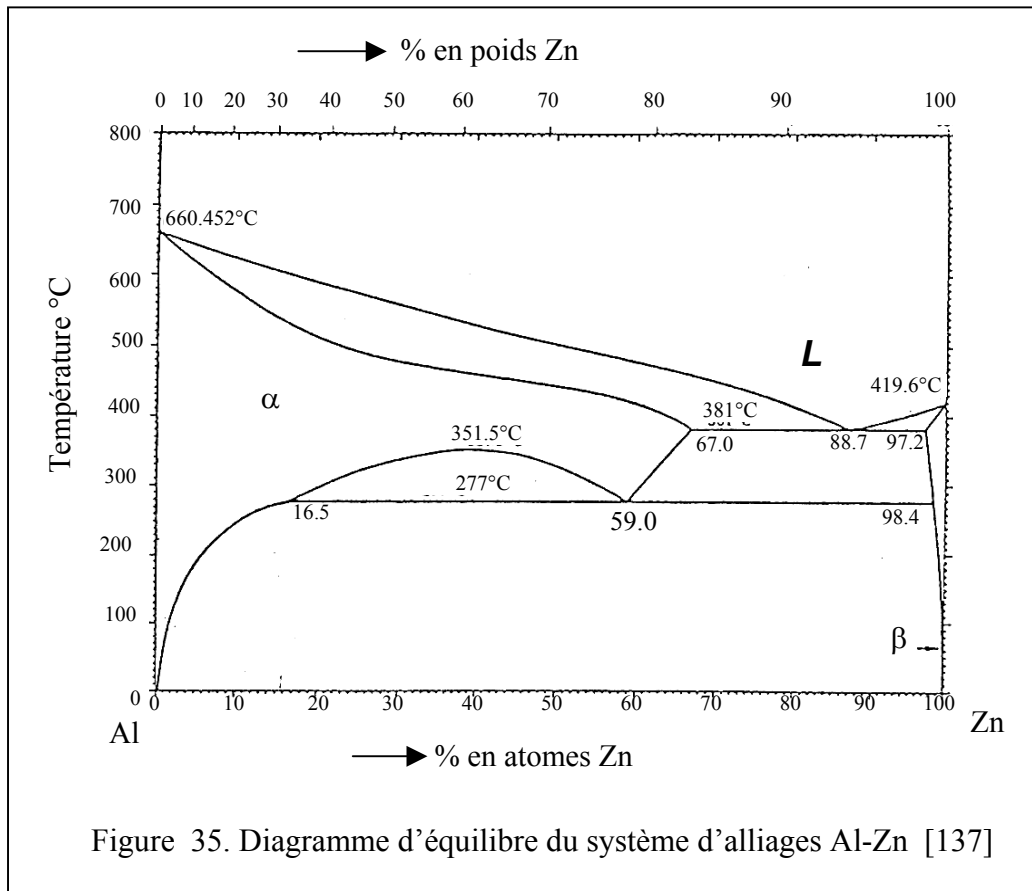


Figure 34. Variation de ΔG et spinodale d'une solution solide binaire présentant une lacune de miscibilité [134]

Delafond et al [135] ont montré la distinction entre le processus de germination et le phénomène de décomposition spinodale par mesures de susceptibilités magnétiques dans certains alliages à base d'aluminium. Des expériences de résistivité avec des cinétiques isothermes sur les mêmes alliages ont confirmé les deux mécanismes de formation de zones G.P [136].

La version révisée du diagramme d'équilibre du système d'alliages Al-Zn [137] est représentée par la figure 35. C'est un système eutectique caractérisé par une large solubilité du Zinc dans l'Aluminium, La solubilité maximale de l'élément Zn dans l'Al est de 67% à la température eutectique de 381°C (654K).

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 (550K) et 351,5°C (625K).



La figure 36 illustre une version plus ancienne du diagramme d'équilibre du même système d'alliage, avec les lignes de solubilité métastables. Les zones G.P et la phase R sont les phases métastables qui se forment par le processus de précipitation continue.

L'apparition de ces phases montre le comportement complexe de la précipitation dans le système d'alliages Al-Zn. Les phases métastables apparaissent sous forme de zones de Guinier-Preston et commence souvent par l'apparition de ségrégations ou amas qui conservent la structure de la solution solide α et qui sont totalement cohérents.

Telles zones ont été mis en évidence pour la première fois dans le système d'alliages Al-Cu par Guinier et Preston [138,139].

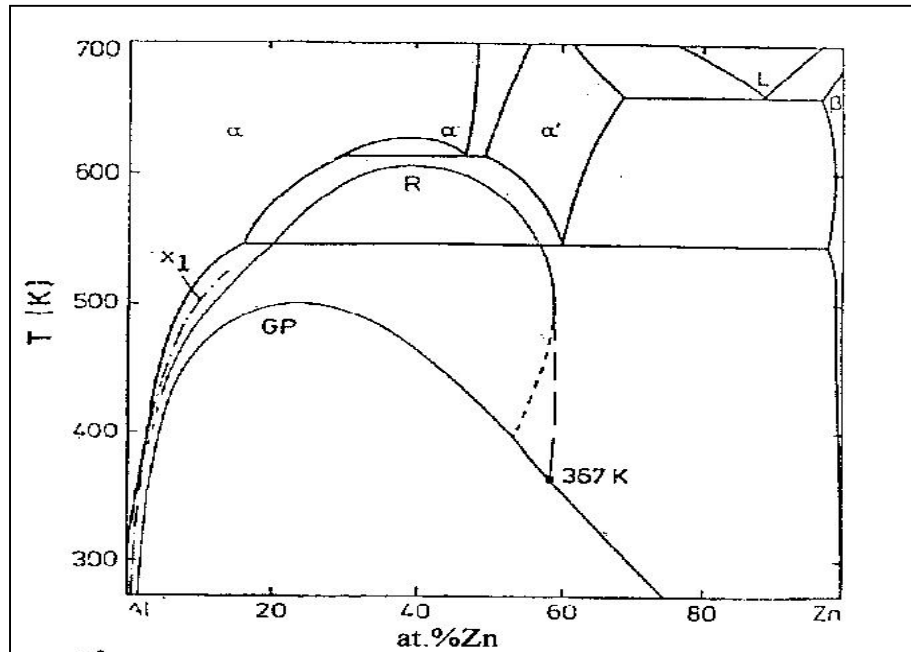
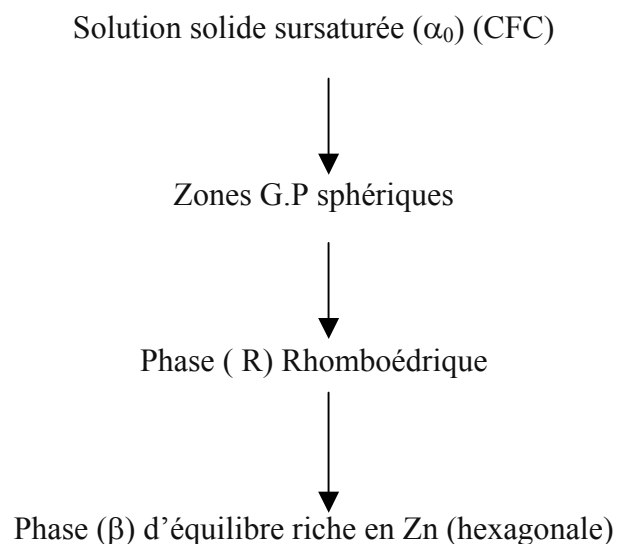


Figure 36. Diagramme d'équilibre du système d'alliages Al-Zn avec les lignes de solubilité métastables [137]

La séquence de formation du précipité dans la solution solide d'Al-Zn est la suivante :



C'est Gerald [140] qui fut le premier à mettre en évidence par diffusion centrale des rayons X la lacune de miscibilité métastable dans ce système d'alliages. La transformation des zones sphériques en zones ellipsoïdales se fait selon les plans

(111) et l'on pensait que cela se faisait à partir d'un rayon de 35° , mais actuellement des méthodes d'investigation plus fiable ont montré que cette transformation se fait beaucoup plus tôt.

La précipitation discontinue dans les alliages Al-Zn est en général réalisée grâce à la phase β sur le joint de grain et beaucoup d'auteurs [141,142] considèrent que le phénomène de précipitation discontinue est dû à la migration du joint de grain, dont la diffusion des atomes de soluté s'effectue sur la limite des joints de grains, qui représente la trajectoire de transport rapide et elle est effective pour permettre la formation cellulaire, par contre la diffusion en volume est en général longue pour la précipitation discontinue.

La précipitation discontinue dans le système d'alliages Al-Zn se produit dans un intervalle de température très petit (62°C - 150°C) [143,144], au dessus de cette température son apparition est peu probable, mais une exception ou W.Lacom et al [145] ont pu observé une précipitation discontinue dans ce même système d'alliages à une température de 30°C pour une durée de maintien de 20 heures.

L'inégalité remarquée dans la décomposition cellulaire peut-être attribuée aux différences dans la mobilité des limites de grains. La microscopie électronique à transmission a montrée que la transformation discontinue est complète pour tous les alliages contenant plus de 38at%Zn. Outre cela la vitesse de croissance augmente avec l'augmentation de la température de vieillissement et la coalescence discontinue peut se faire à partir d'une précipitation continue et de même la coalescence continue peut retarder l'évolution de la coalescence discontinue.

Les caractéristiques de la précipitation discontinue dans les alliages du système Al-Zn est la suivante :

- 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 pour des températures de vieillissement basses.

Une morphologie typique de la réaction de précipitation discontinue dans l'alliage Al-15at.%Zn est illustrée par les Figures.37, 38 et 39, ou on peut distinguer clairement le précipité sur le joint de grain qui indique le début de précipitation. Pendant la migration du joint de grain, une région étroite se trouvant

derrière la limite du joint de grain, est épuisée d'éléments de soluté par diffusion, cela résulte en la formation d'une Zone libre irréflechie adjacente à la limite du joint de grain.

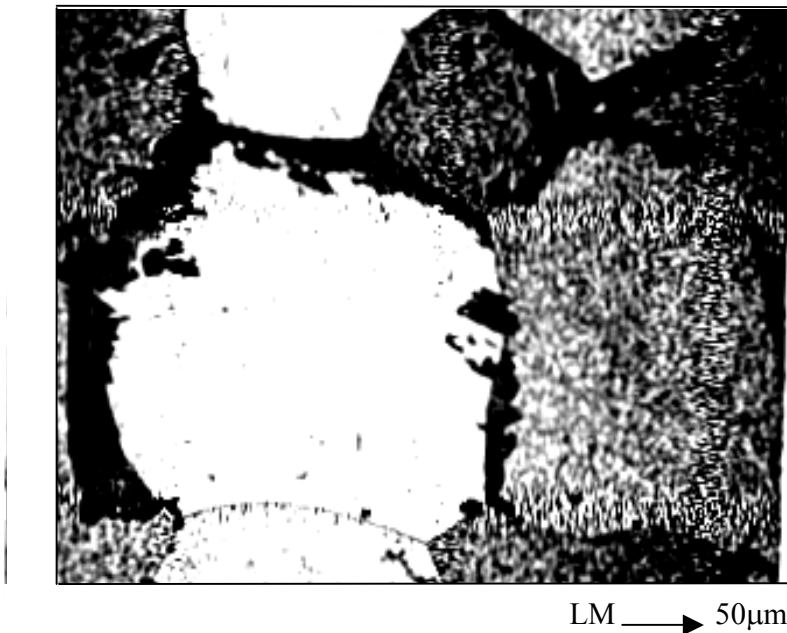


Figure 37. Précipitation discontinue dans l'alliages Al-15 at.% Zn [143,144]

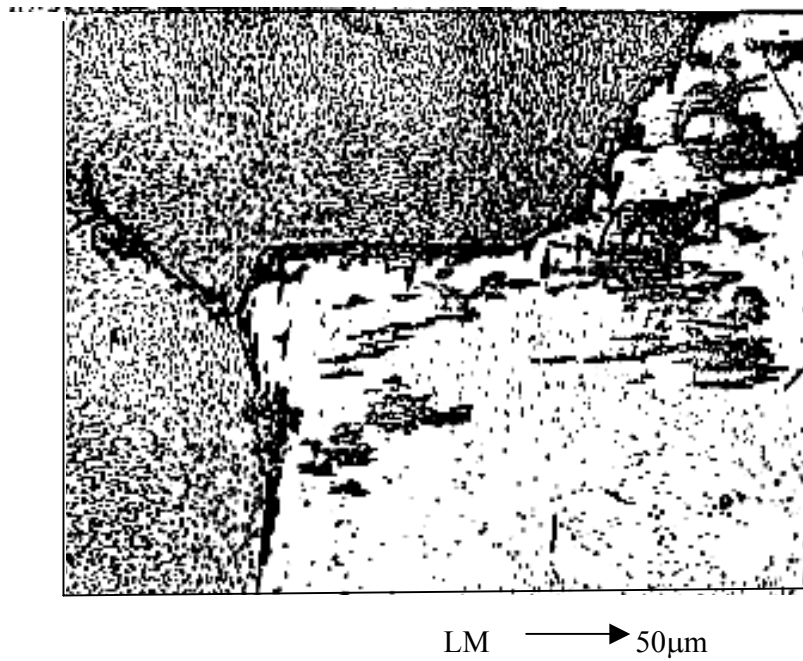
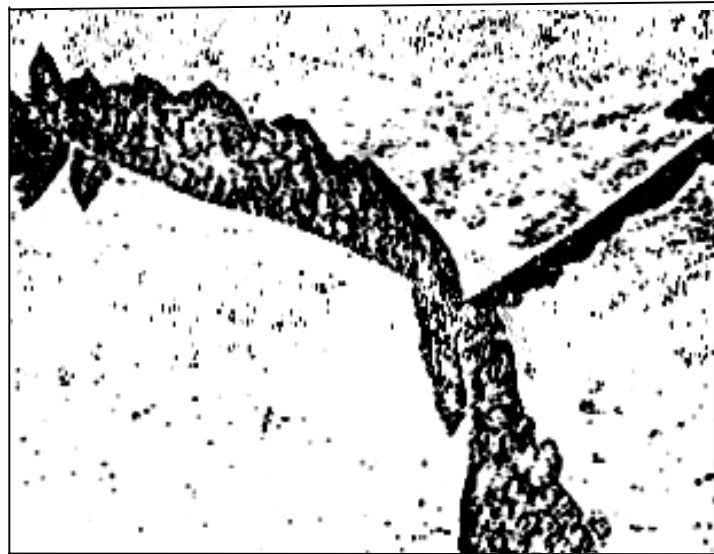


Figure 38. Précipitation discontinue dans l'alliage Al-15 at.% Zn [143,144]



LM → 10μm

Figure 39. Précipitation discontinue dans Al-15at%Zn [143,144]

Le mécanisme de Tu et Turnbull est improbable dans ce système d'alliages, un mécanisme alternatif suggéré par Fournelle et Clark [146] serait le plus vraisemblable qui opère dans le système d'alliages Al-Zn. La Figure 40 montre un excellent exemple de la précipitation discontinue dans le cas d'alliages Al-15 at%Zn ou le « mécanisme - S » est prédominant.

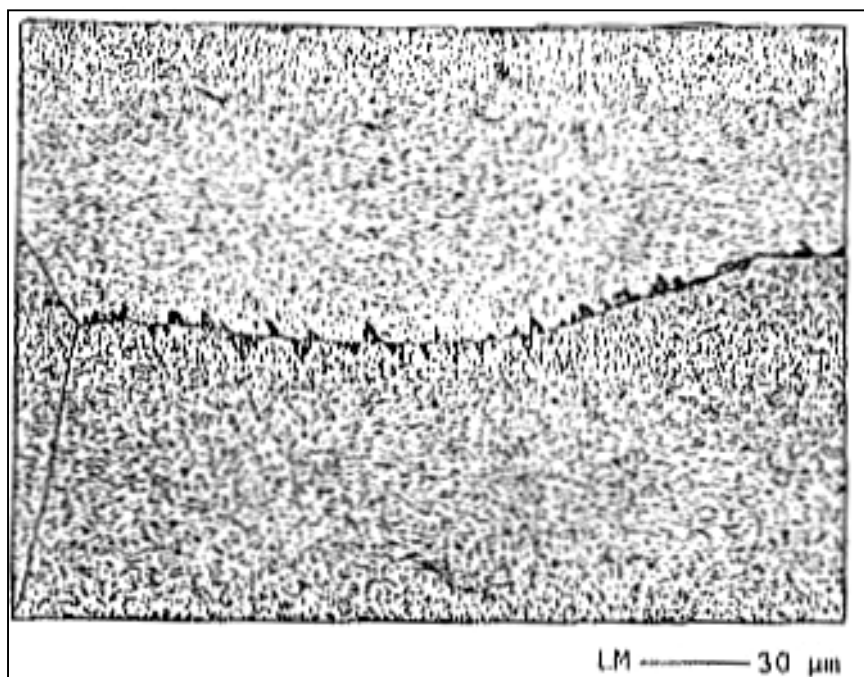


Figure 40. Mise en évidence du «mécanisme - S» lors de la précipitation discontinue dans Al-15at%Zn [143,144]

IV.3. Précipitation et dissolution discontinue dans le système d'alliages Mg-Al

IV.3.1. Précipitation discontinue

La réaction de précipitation discontinue dans les alliages du système Al-Mg a fait l'objet de nombreuses investigations théoriques et expérimentales ayant contribué à la compréhension des différents mécanismes les gouvernant. Afin de mettre en évidence les différentes phases existantes dans le système d'alliages Al-Mg, considérons le diagramme d'équilibre de ce système (fig.41) [147].

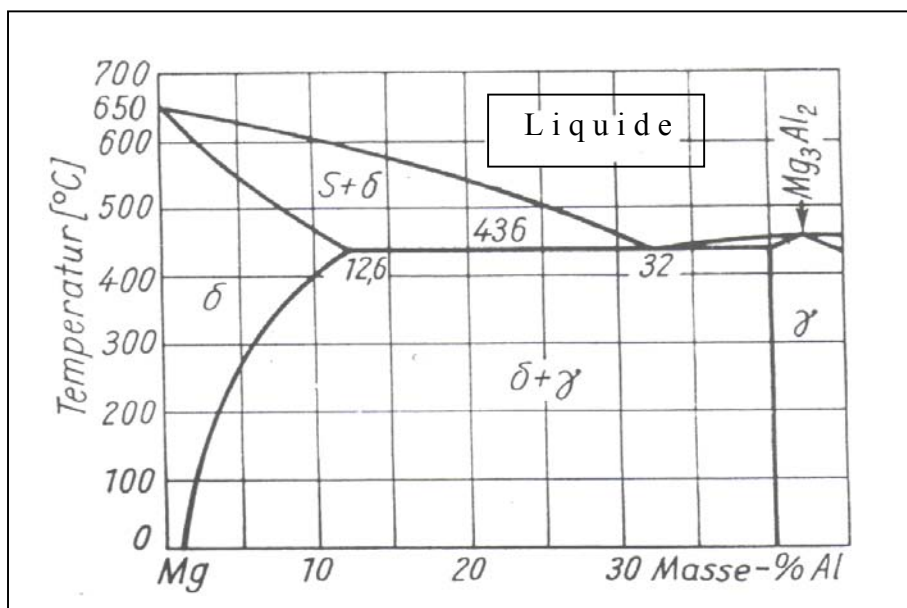


Figure 41. Diagramme d'équilibre du système d'alliages Mg-Al [147]

A la température de 436°C et à une concentration de 32 % d'aluminium, Les cristaux de magnésium δ (α) forment la phase intermédiaire γ (β) (Mg_3Al_2), qui est l'eutectique. La solubilité de l'aluminium à la température eutectique est très élevée (12,64 %), mais elle diminue rapidement avec la diminution de la température, elle est de 2,3 % à 100°C. Les alliages techniques de ce système d'alliages une concentration maximum en aluminium de 10 %. Le recuit d'homogénéisation dans le domaine de la phase δ entre 400°C et 500°C conduit à l'élimination de la différence de concentration en aluminium dans les joints de grains et la matrice.

Un refroidissement lent conduit à la précipitation de cristaux de forme ponctuelle et qui

croissent par la suite en donnant des lamelles γ (Mg_3Al_2), ayant une structure ressemblant l'eutectoïde perlite de l'acier.

Le précipité lamellaire se forme uniquement dans les alliages de ce système avec une concentration en aluminium supérieur à 6%.

L'étude faite par J.Gjonnes [148] a montré que la précipitation discontinue dans ce système d'alliages apparaît uniquement aux hautes et basses températures, tandis que les températures intermédiaires favorisent la précipitation discontinue. Aux hautes températures la précipitation discontinue disparaît parce que la diffusion en volume empêche sa croissance et aussi parce que sa germination devient difficile. A basse température, la précipitation continue qui se produit au début du recuit bloque l'initiation de la précipitation discontinue. Les valeurs maximales de la microdureté sont obtenues à la fin de la réaction de précipitation, par contre la coalescence des lamelles conduit à une diminution de la microdureté et à une augmentation de la distance interlamellaire sans globulisation.

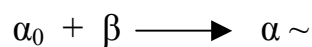
Comme il est connu, la déformation plastique juste après trempe introduit des défauts dans la matrice conduisant à l'accélération du processus de la précipitation. Cependant dans ce système d'alliage le vieillissement à des températures élevées peut déclencher en plus du processus de précipitation, le processus de recristallisation pouvant entraîner un ralentissement du processus de la précipitation gouvernée par la diffusion. Cela signifie que la recristallisation conduit à la formation d'une nouvelle matrice contenant beaucoup moins de dislocations et à grains plus fins que ceux de l'alliage écroui. Mais la formation de germes d'une nouvelle phase au sein d'une solution solide sursaturée et déformée après trempe, peut s'opposer au mouvement des joints de grain et par conséquent, retarder la recristallisation et conduit à une interaction entre la précipitation et la recristallisation [149].

Les mécanismes de restauration et de recristallisation étant aussi gouvernés par le processus de diffusion, ils dépendent donc de la densité de défauts ponctuels, plans ou linéaires et on peut penser que les deux processus se produisent dans les mêmes conditions thermiques que les phénomènes de précipitation. Il est connu qu'un matériau déformé commence sa restauration juste après la déformation pour retrouver son équilibre thermodynamique. La restauration peut se faire donc à l'ambiante (spontanément). La recristallisation par contre, nécessite une agitation thermique pour se produire

En effet pour la création de la structure hétérogène souhaitée à partir de la solution solide sursaturée et déformée, la détermination des intervalles de températures de vieillissement est nécessaire. De même le mécanisme de durcissement structural est contrôlé par le cisaillement de ces particules par les dislocations en mouvement, ceci expliquerait la diminution de la ductilité accompagnant le durcissement observé [150,151] du aux empilements de dislocations, causés par les champs de contraintes entourant les particules. Cependant dans ce système d'alliages l'influence de la déformation plastique sur la cinétique de la précipitation discontinue est peu documentée, elle semble avoir un rôle non général, elle dépend de l'alliage considéré, car elle peut accélérer ou retarder la cinétique de la précipitation discontinue et/ou associée à la recristallisation. Dans ce type d'alliage la prédeformation plastique conduit à la formation de dislocations et macles. Au cours du vieillissement les cellules précipitées sont bloquées par les macles, c'est-à-dire l'existence d'une interaction du front de réaction avec les joints de macles, de même les dislocations deviennent le siège d'une précipitation discontinue.

IV.3.2. Dissolution discontinue

La dissolution discontinue (DD) des phases à l'état solide peut s'opérer en principe à toute température supérieure à la température de solubilité correspondant à la composition de l'alliage. Elle conduit à la migration inverse du front de réaction de la précipitation discontinue (DP) en laissant derrière lui une solution solide non homogène $\alpha \sim$, caractérisée par des fluctuations de concentration. Cette réaction est de la forme :



Dans un alliage du système Cu-Cd, Sulonen [152] observa que le précipité β laisse une trace (ombre) lors de la dissolution discontinue due à la non homogénéité de concentration en soluté dans la zone dissoute et qui disparaîtra après le prolongement de la durée de dissolution. Il arriva à la conclusion que la dissolution discontinue et la précipitation discontinue diffèrent principalement par le stade de germination qui n'est pas une étape nécessaire dans la dissolution discontinue. Tu et Turnbull [153] remarquèrent lors d'une étude dans un alliage du système Pb-Sn que la force motrice de dissolution diffère d'une cellule de précipité à une autre et cela est dû à la distance interlamellaire, de même ils définirent une température critique de

dissolution inférieure à la température de solubilité. Chuang et al [154] dans une étude sur un alliage du système Ni-In trouvèrent que la dissolution discontinue peut prendre des heures et que la vitesse de la dissolution discontinue est nettement supérieure à celle de la précipitation discontinue.

Pawlowski [155] et Bradai [156] ont établi un modèle schématique de la dissolution discontinue, avec le front de réaction de la précipitation discontinue (RF/DP), les colonies de précipité (IC), le joint de grain original (OGB) (fig.42 et 43).

Sulonen [152] observa dans un alliage du système Al-Zn qu'une predeformation a la dissolution conduit à l'accélération de cette dernière à dominance continue, par contre la réaction de dissolution se fait d'une façon discontinue dans les échantillons non déformés. Dauger [157] trouva lors de la dissolution dans un alliage du même système, que la phase dissoute conduit au durcissement de l'alliage. De même Pawlowski [158] trouva lors d'une étude sur des alliages des systèmes Al-Zn, Cu-Ag, Cu-Ti et Co-Al que la phase dissoute conduit aussi au durcissement de l'alliage, la fragmentation des lamelles β cause les mêmes effets et que les propriétés mécaniques après la dissolution discontinue dépendent étroitement des propriétés avant la dissolution.

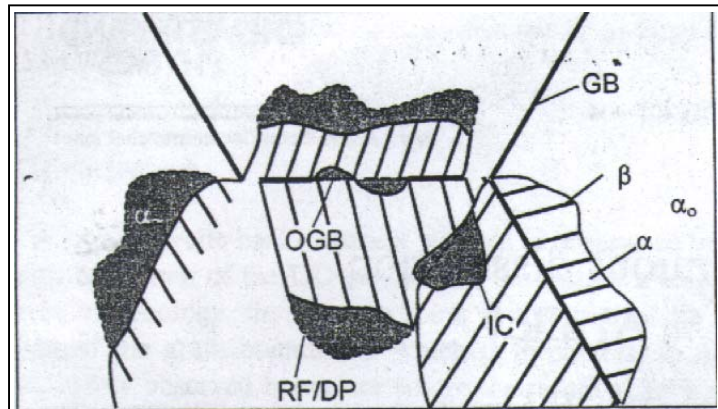


Figure 42. Représentation schématique de la dissolution discontinue [156]

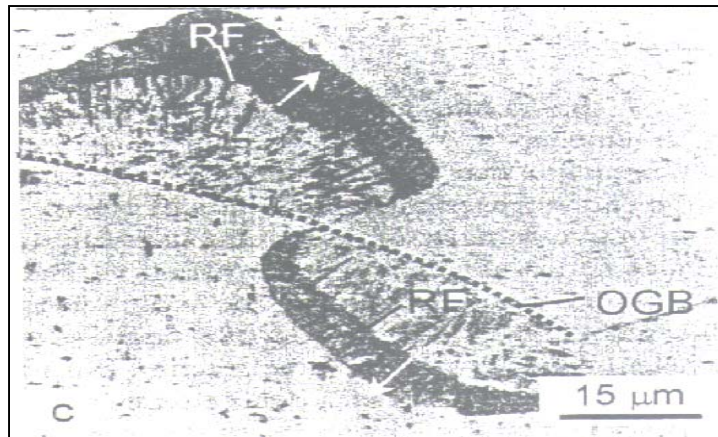


Figure 43. Dissolution discontinue dans l'alliage Mg-10 mass.% Al [156]

IV.4. Précipitation discontinue dans le système d'alliages Ni-In

La figure 44 représente une partie du diagramme d'équilibre du système d'alliages Ni-In révisé avec la ligne de solubilité métastable $X_m(T)$ [159], ou la solubilité maximale de l'indium est de 8,8 at.% à la température de 1181K.

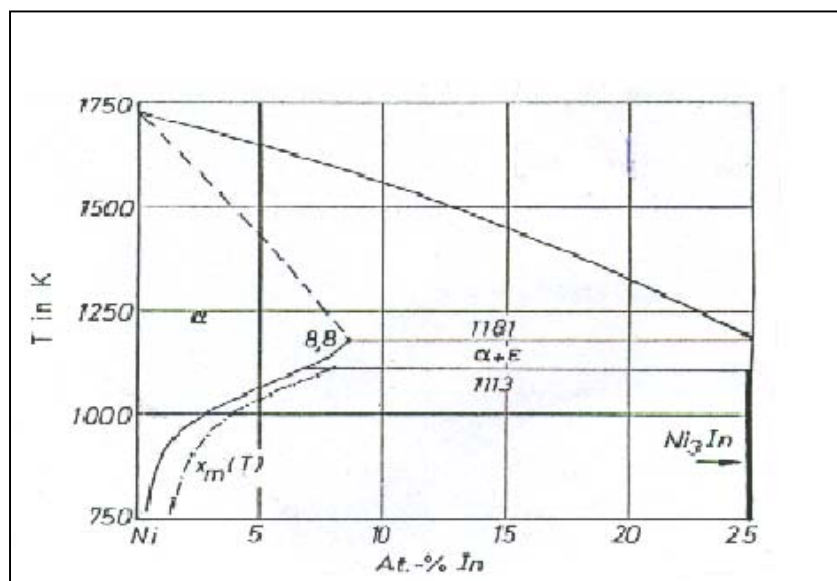


Figure 44. Partie du diagramme d'équilibre du système d'alliage Ni-In, avec la ligne de solubilité métastable [159]

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 d'alliages 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 [160,161] pensent que cette réaction se déroule avec la vitesse maximale possible, Puls et Kirkaldy [162] suppose que la production de l'entropie devient maximale et Cahn [163] postule une décroissance maximale dans le temps de l'enthalpie libre.

Différents auteurs [163-171] 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 Ni_3In . 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 grain.

Selon certains auteurs [172-174], 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 à 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. À cet effet le processus de précipitation peut progresser de la façon catalytique dans la mesure où il n'y a pas une interaction entre la croissance des lamelles et le développement des dislocations, dans le cas contraire ce processus conduit au manque d'une discontinuité rigoureuse de cette réaction et elle est considérée comme continue autocatalytique. Dans ce cas la réaction est gouvernée non pas 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. J.P.Drolet [175] 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.

Les travaux de W.Gust [176] 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 (fig.45)

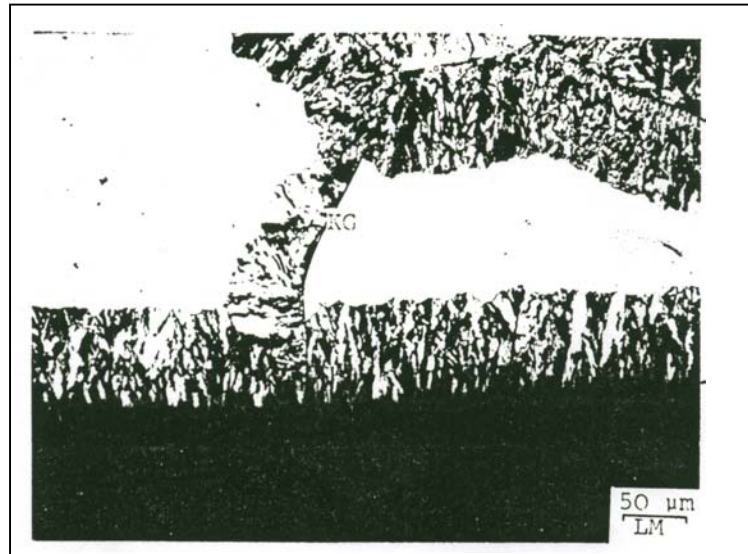


Figure 45. Précipitation discontinue dans l'alliage Ni-7,5 at.%In après un vieillissement de 5,4 mn à $T = 620^{\circ}\text{C}$ [176]

De même il a été observé comme réaction secondaire, une réaction de coalescence discontinue de la structure lamellaire (fig.46).

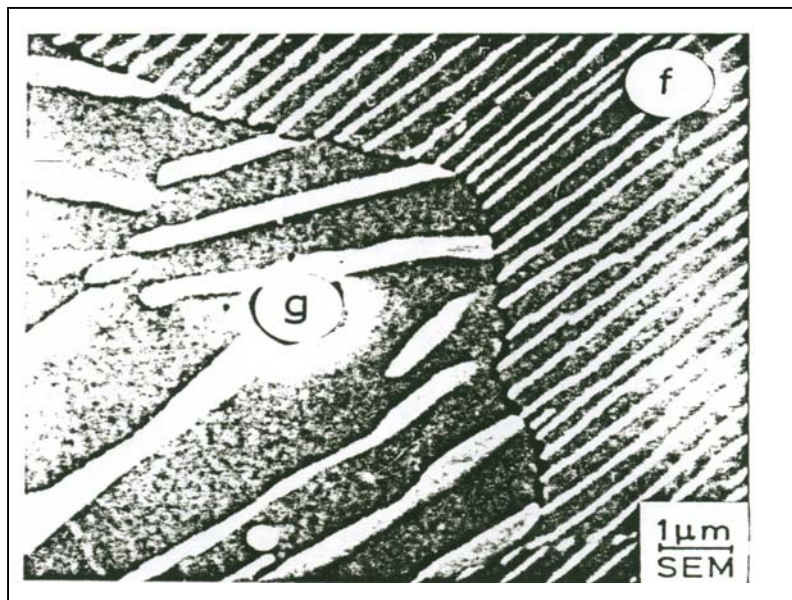


Figure 46. Précipitation discontinue dans l'alliage Ni-7,5 at.%In après un vieillissement de 3,5 mn à $T = 774^{\circ}\text{C}$, f : lamelles fines et g : lamelles coalescées [176]

Selon Graf [177], Gust [176], Budorov et al [178], la précipitation discontinue déclenchée sur le joint de grain et le bord de l'éprouvette dans les alliages Ni-7,5 at.%In et Ni-5 at.%In croît avec la même vitesse (fig.47).

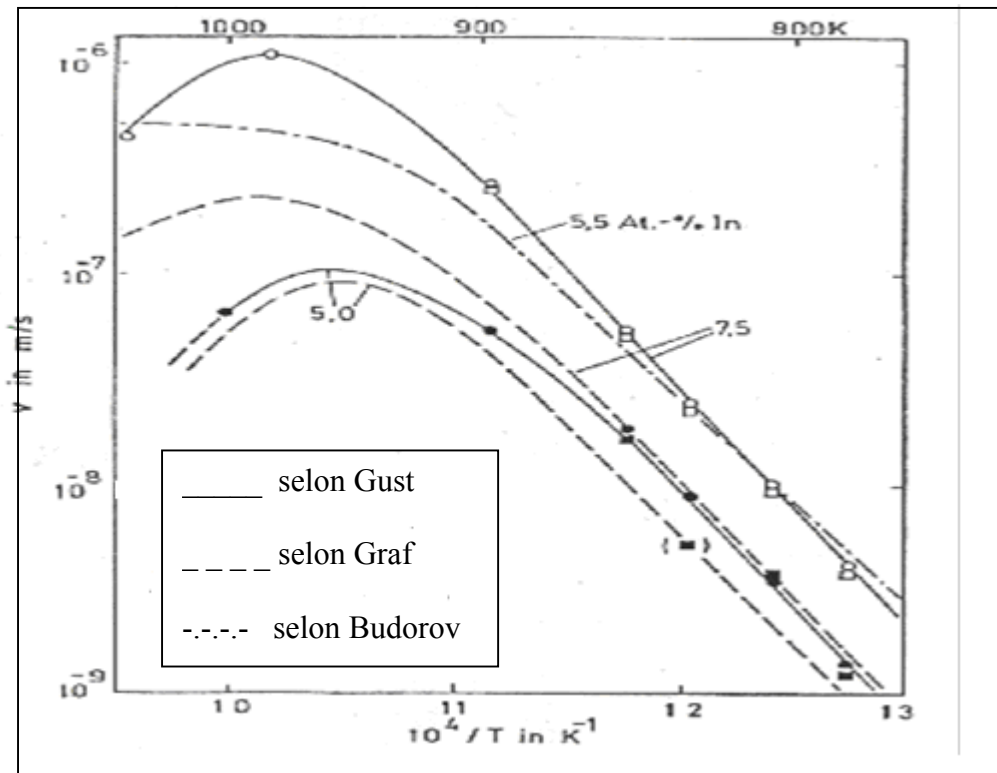


Figure 47. Vitesse de croissance du précipité mesurée dans les alliages Ni-7,5 at.%In et Ni-5 at.%In [176] en comparaison avec celle indiquée dans la littérature [177,178]

De même l'allure de la courbe de la distance interlamellaire réciproque $1/l$ en fonction de la température de recuit mesurée dans les alliages Ni-7,5 at.%In et Ni-5 at.%In [202] correspond à celle établie par Graf et Budorov [177,178], (fig.48).

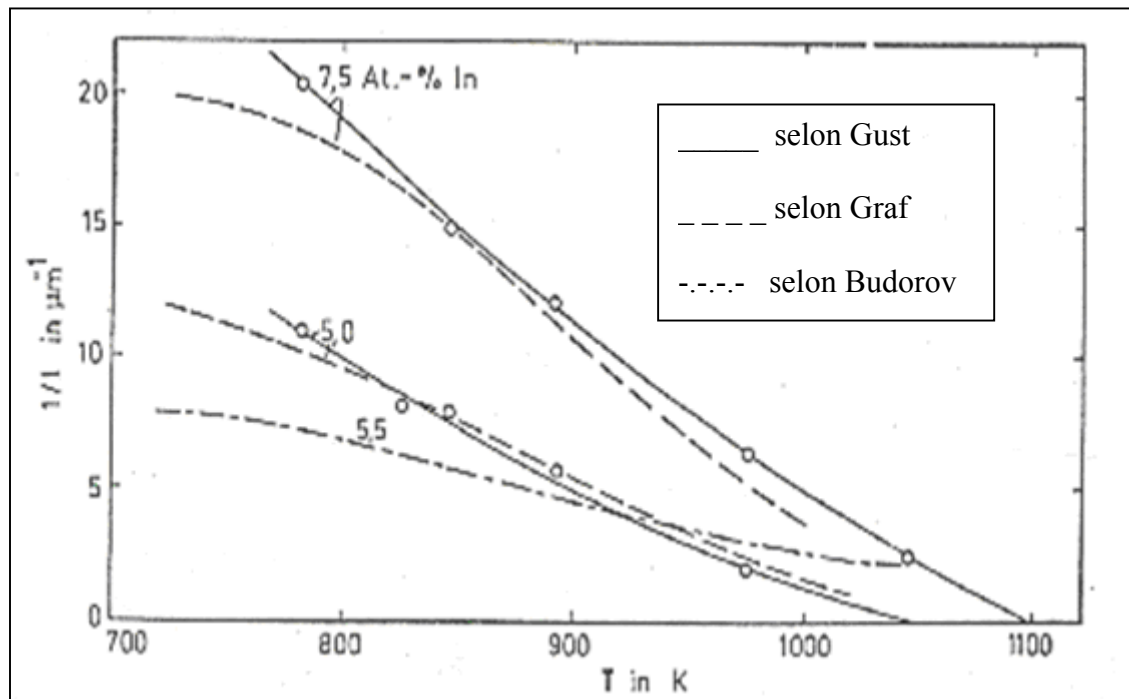


Figure 48. Distance interlamellaire reciproque $1/l$ en fonction de la température de recuit mesurée dans les alliages Ni-7,5 at.%In et Ni-5 at.%In [176] en comparaison avec celle indiquée dans la littérature [177,178]

TROISIEME PARTIE

**ALLIAGES ETUDIES, METHODES
EXPERIMENTALES, RESULTATS
ET INTERPRETATION**

C H A P I T R E V

ALLIAGES ETUDIES ET METHODES EXPERIMENTALES

V. Alliages étudiés et méthodes expérimentales

V.1. Alliages étudiés

Notre choix s'est porté sur six différents alliages : Ni-1,4at.% In, Ni-6,2 at.% In, Al-15 at.% Zn, Al-30 mass.% Zn, Cu-4,6 at.% In et Mg-8 mass.% Al.

V.1.1. Alliages Ni-1,4at.% In et Ni-6,2 at.% In

Les deux alliages en question ont été élaborés aux laboratoires de l'institut de métallurgie de TU-Freiberg (Allemagne) à partir du Nickel et de l'Indium très purs, sous forme de lingots cylindriques de diamètre de 10 mm. Au point de vue historique, ils ont subi un recuit d'homogénéisation à 1048°C pendant 496 heures suivi d'une trempe à l'eau glacée, donc les échantillons destinés aux travaux expérimentaux sont trempés avec une structure monophasée.

V.1.2. Alliages Al-15 at.% Zn, Al-30 at.% Zn

Ils sont élaborés par fusion sous atmosphère inerte (Argon) à partir de l'aluminium (3NAL) et du Zinc (4N₅ Zn) très purs. Le lingot obtenu a subi un premier recuit d'homogénéisation pendant 2 jours à T= 350°C, suivi d'un deuxième recuit d'homogénéisation pendant 21 jours à T= 450°C et d'une trempe dans une solution méthanol-sel-glace à T= -10°C.

V.1.3. Alliage Cu-4,6 at.% In

L'alliage en question est l'alliage Cu- 4,6 at.-% In , préparé par fusion sous atmosphère inerte (Argon) à partir du cuivre (5N5Cu) et de l'indium (5N5In) très purs. Les échantillons destinés aux travaux expérimentaux sont trempés avec une structure monophasée, c'est-à-dire homogénéisés pendant 27 jours à T = 600 °C ensuite trempés dans l'eau glacée.

V.1.4. Alliage Mg-8 mass.% Al

L'alliage Mg-8wt.% Al est préparé par fusion sous atmosphère inerte à partir des composants (Al et Mg) de haute pureté. Les lingots obtenus ont été homogénéisés à 440°C pendant 44 heures et trempés dans l'eau glacée.

V.1.5. Traitements thermomécaniques

Afin que les échantillons ne subissent pas d'oxydation lors des traitements thermiques (traitement de recristallisation, traitement de recuit de vieillissement et dissolution du précipité) un ensemble de recuit sous vide a été conçu à cet égard. Les Températures utilisées dans l'expérimentation sont indiquées dans le tableau.1

Alliages	Température d'homogénéisation	Température de recristallisation	Température de vieillissement	Température de dissolution
Ni-1,4at.% In	1048 °C	1000 °C et 1200 °C	600 °C	-
Ni-6,2 at.% In	900 °C	-	600 °C	-
Al-15 at.% Zn	450 °C	320 °C	75 °C et 150 °C	295 °C
Al-30 at.% Zn	450 °C	-	160 °C	340 °C
Cu-4,6 at.% In	600 °C	550 °C	400 °C	460 °C, 500 °C et 600 °C
Mg-8wt.% Al	440 °C	-	160 °C , 220 °C et 270 °C	360 °C

Tableau 1. Températures et alliages utilisés dans l'expérimentation

Dans le but de mettre en évidence l'influence du taux de déformation sur les mécanismes de la précipitation et de la recristallisation, la déformation des échantillons est obtenue par laminage a froid.

V.1.6. Préparation des échantillons

Pour les observation aux microscopes optique et électronique à balayage (MEB), les échantillons sont polis sur une polisseuse mécanique avec papiers abrasifs de différentes granulométries du 180 au 1000, ensuite sur tissus feutré avec addition du lubrifiant et de la patte diamantée de granulométrie 4, 1 et ½ . Après chaque polissage, les échantillons sont nettoyés à l'eau distillée, séchés, puis attaqués chimiquement par un réactif approprié voir tableau 2

Systèmes	Réactif et composition	Durée d'attaque
----------	------------------------	-----------------

d'alliages		en secondes
Ni-In	FeCl ₃ :10 % + Ethanol : 90 %	10 à 20
Cu-In	HNO ₃ à 40 %	10 à 15
Al-Zn	Réactif de Keller en ml (HF 05,HCl 09, HNO ₃ 22 et Eau distillée 74)	10 à 15
Mg-Al	Réactif de Keller	7 à 12

Tableau 2. Principaux réactifs utilisés

Pour les observations au microscope électronique a transmission (MET), la préparation s'est effectuée en deux étapes :

- Abrasion et polissage mécanique pour permettre d'avoir des épaisseurs de quelques dizaines de μm .
- Amincissement électrolytique.

V.2. Méthodes expérimentales

Les techniques d'analyse utilisées dans ce travail sont :

- La microscopie optique.
- La microscopie électronique a transmission (MET).
- La microscopie électronique a balayage (MEB).
- La diffraction des rayons X.
- La microdureté Vickers (HV).
- La dilatométrie.
- L'analyse thermique différentielle (ATD).

V.2.1. Microscope optique (MO)

L'utilisation du microscope optique nous à permis de suivre l'évolution de la microstructure des échantillons (évolution des grains, forme et répartition des précipités mouvement du joint de grain) durant les traitements thermomécaniques, et aussi de prendre des micrographies de la structure des échantillons en question avec différents grossissements.

V.2.2. Microscopes électronique a balayage (MEB) et a transmission (MET)

Pour une bonne résolution et des grossissements plus important qu'en microscopie optique, on à eu recours au MEB et MET, dont le premier est a émission

thermoélectronique, de marque Philips et du type SEM 500 équipé d'un système d'analyse EDAX et le second de marque Philips EM400 et de type 200CX, avec une tension de 200 KV.

V.2.3. Diffraction des rayons X

Sachant qu'au cours de la décomposition des solutions solides sursaturées par le mode discontinu, l'intensité des raies de la phase mère diminue et celle des raies correspondant à la phase d'équilibre augmente, on a utilisé un diffractomètre à poudre (Siemens D8 Avance automatisé), lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractions.

Il faut noter, que pour toutes les analyses on a maintenu constantes :

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

V.2.4. Microdureté Vickers (HV)

La microdureté Vickers (HV) est l'une des caractéristiques mécaniques des alliages suivie durant les traitements thermomécaniques. En général la dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la déformation, sa mesure est basée sur la détermination des dimensions d'empreintes produites dans le matériau par enfoncement d'un pénétrateur, sous l'action d'une charge appliquée. Le rapport de la force appliquée F à la surface en cours S de l'empreinte donne la dureté

$$H = F/S$$

Nous avons utilisé un microduromètre Vickers du type Wolpert, équipé d'un écran pour permettre de positionner l'empreinte sur la phase désirée et par la suite mesurer le diamètre moyen des diagonales de l'empreinte, qui est nécessaire pour déterminer HV à partir des tableaux appropriés au microduromètre en question.

Les variations de microdureté avec les traitements thermiques peuvent-être déterminées à l'aide de la formule :

$$HV = 1854.4 P/d^2$$

Où :

P : charge appliquée (gf).

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

V.2.5. Dilatométrie

Les essais par dilatométrie de trempe ont été effectués à l'aide d'un dilatomètre ISA du type DT 1000. Ces essais complètent les techniques d'analyses précédentes. Les courbes obtenues donnent les variations dimensionnelles en fonction de la température.

V.2.6. Analyse thermique différentielle

Cette technique permet d'apprécier d'une manière précise les transformations dans le matériau sous l'effet de la température et grâce à sa sensibilité elle nous rend compte sur la formation de la phase précipitée.

C H A P I T R E VI

RESULTATS ET INTERPRETATION

VI. Résultats et interprétation

VI.1. L'alliage Ni-1.4 at.% In

Les échantillons destinés aux travaux expérimentaux sont homogénéisés pendant 400 heures à 1048°C et suivi d'une trempe dans l'eau glacée. Leur déformation est obtenue par laminage à froid en une seule passe. Les différents taux de déformation utilisés dans ce travail sont indiqués dans le tableau 3. La microdureté ($HV_{0,1}$) de notre alliage a l'état trempé et non écroui est de l'ordre de 52 HV.

échantillons	Taux de déformation ε	HV _{0,1}
1	$\varepsilon_1 = 8\%$	73
2	$\varepsilon_2 = 12\%$	82
3	$\varepsilon_3 = 18\%$	90
4	$\varepsilon_4 = 25\%$	93
5	$\varepsilon_5 = 33\%$	98
6	$\varepsilon_6 = 45\%$	102
7	$\varepsilon_7 = 62\%$	118
8	$\varepsilon_8 = 75\%$	127

Tableau 3. Etat des échantillons utilisés dans les travaux expérimentaux

Le recuit de recristallisation est effectué à deux différentes températures de 1000°C et 1200°C, choisies de manière qu'elles soient proche de la température d'homogénéisation, par contre le vieillissement est effectué à 600°C pour provoquer uniquement la précipitation discontinue de la phase intermétallique Ni_3In .

La microscopie optique, l'analyse thermique différentielle, la dilatométrie, la diffraction des rayons X et la microdureté Vickers (HV) sont les principales techniques d'analyse utilisées pour le suivi de la cinétique de recristallisation et de précipitation discontinue.

VI.1.1. Recuit à haute température

Les résultats obtenus montrent d'une part que le taux de déformation a une influence notable sur la taille des grains obtenus après recuit à 1000°C et 1200°C et d'autre part la formation de nouveaux grains est conditionnée par un taux critique de déformation de 12%. Les figures 49a, 49b et 49c montrent respectivement l'état structural de l'alliage homogénéisé, trempé et non déformé, déformé de 45% et déformé de 75%. D'une part Le suivi de l'évolution structurale a montré que les grains recristallisés à 1000°C se développent avec des distributions de tailles hétérogènes et sont observés uniquement dans les échantillons à taux de déformation supérieur à 12%, ce qui semble correspondre au taux critique de déformation pour cet alliage et d'autre part l'initiation de la recristallisation est plus prononcée et caractérisée par des grains relativement fins dans les échantillons à taux de déformation supérieur à 45% figure 49e, contrairement aux autres échantillons (fig.49d). Le prolongement de la durée de recuit à 1000°C a conduit à une croissance normale des grains pour l'ensemble des échantillons (fig.49f), par contre le prolongement du recuit à 1200°C a montré une croissance discontinue, avec croissance sélective de chaque grain (recristallisation du type secondaire) figure 49g, elle est activée thermiquement comme la croissance précédente et caractérisée par une rectitude des joints de grains et apparition des macles thermiques, ce résultat est en accord avec l'analyse de Cahn [179] faite sur un autre matériau, où il met en évidence les macles dans le cuivre, qui augmentent avec la croissance des grains. Enfin les courbes de microdureté $HV_{0,1}$, (fig. 50a, 50b et 50c), obtenues lors des différentes étapes du recuit montrent clairement le rétablissement plus ou moins partiel des propriétés de l'alliage.

VI.1.2. Recuit à basse température

Les alliages du système Ni-In avec des teneurs de 1,4 à 8 at.%In se décomposent suivant le mode discontinu et avec comme phase précipitée, la phase intermétallique Ni_3In . Les échantillons trempés, puis déformés ont subi un traitement de vieillissement à 600°C. Le suivi de l'évolution structurale nous a permis de constater une interaction entre la réaction de recristallisation provoquée par la prédéformation et la réaction de précipitation sur les joints de grains. La figure 51 met en évidence l'interaction précipité-mouvement du joint de grains, dont la croissance des grains est empêchée par les précipités formés aux joints de grains. L'agrandissement d'une

zone de la structure de la figure 51a est illustré par la figure 51b, où nous pouvons bien observer l'épinglement des joints de grains lors de leur mouvement. Ce mécanisme de croissance est semblable aux observations faites par Fournelle et Clark [180] lors de la description du développement d'une précipitation cellulaire où la courbure du joint de grain est la première étape du développement de la précipitation discontinue, ce même phénomène a été observé sur un autre échantillon (fig.52). Cependant la structure obtenue est caractérisée par une hétérogénéité des grains. La taille des grains n'a pas évolué de la même cinétique déjà observée lors de la recristallisation à 1000°C et 1200°C. Le prolongement de la durée de vieillissement de l'ordre de dizaines d'heures montre clairement une précipitation discontinue, caractérisée par une diffusion aux joints de grain sous forme de précipité lamellaire de structure fine (fig.53).

Une prédéformation suivant la trempe de l'alliage en question a mis en évidence lors du vieillissement à 600°C l'apparition à la surface de l'échantillon un nombre important de dislocations à l'intérieur des grains (fig.54a). Ces défauts de structure diffèrent d'un grain à un autre, le grain I montre des dislocations de forme triangulaire et dans le grain II les dislocations prennent une forme carrée, ce qui signifie que ces deux grains adjacents ont des orientations cristallographiques différentes.

Malgré le prolongement du temps de maintien à 600°C (fig.54b), la réaction de précipitation discontinue est totalement absente. Une faible précipitation aux joints de grains a pu être constatée et qui ne se développera pas à l'intérieur des grains. Par conséquent, la déformation plastique dans l'alliage en question ne favorise pas le déclenchement de la réaction de précipitation discontinue, mais elle favorise la formation de défauts de structure (dislocations) lors du traitement de vieillissement.

D'autre part, nous avons pu constater sur le même alliage déformé, que la structure à grains fins (fig.55a) est favorable à la précipitation discontinue aux joints de grains (fig.55b et fig.55c), contrairement à une structure à gros grains où le nombre de dislocations est plus important.

Nous notons que dans une récente étude [181], sur un alliage du même système mais plus riche en Indium, la réaction de précipitation discontinue est accélérée par une prédéformation plastique.

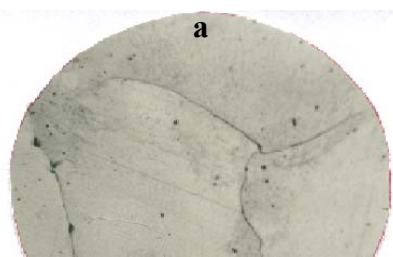
L'analyse thermique différentielle (fig.56), dont la courbe est caractérisée par une variation de l'énergie (pic exothermique) lors de l'élévation de la température

justifie la précipitation d'une nouvelle phase correspondant à la phase intermétallique Ni_3In , de même que la courbe de dilatométrie (fig.57) confirme une précipitation entre 600°C et 700°C et d'une autre part l'analyse par diffraction des rayons X sur deux échantillons l'un à l'état de trempe (fig.58a) et l'autre déformé (fig.58b), tous les deux vieillis à 630°C pendant 32 heures, nous montrent un faible déplacement des pics correspondant à la nouvelle phase α par rapport à la matrice initiale α_0 et dont le paramètre cristallin est caractérisé par une diminution $a_{\alpha 0} = 2,5661 \text{ \AA}$ et $a_{\alpha} = 2,5661 \text{ \AA}$, le faible pourcentage du précipité n'a pas été révélé.

VI.1.3. Conclusion

- La formation de nouveaux grains qui remplacent la structure écrouie, observée dans l'alliage Ni-1, 4 at. % In est conditionnée par un taux d'écrouissage critique de 12%.
- Les grains recristallisés à 1000°C se développent avec des distributions de tailles différentes et leur croissance évolue de la même cinétique pour tous les taux d'écrouissage.
- Le stade initial est le plus sensible à la différence du taux de déformation, plus ce taux est élevé plus les grains sont fins
- L'élévation de la température à 1200°C avec prolongement du temps de recuit a favorisé une croissance du grain caractérisée par une rectitude des joints de grains et apparition des macles thermiques.
- Le vieillissement à 600°C, a révélé une interaction entre la réaction de recristallisation et de précipitation discontinue, caractérisée par une structure aux grains hétérogènes.

Il ressort de cette étude qu'une déformation plastique au préalable d'un traitement thermique de vieillissement à 600°C de l'alliage Ni-1, 4 at. % In favorise la formation des dislocations à l'intérieur des grains, empêchant le déclenchement de la réaction de précipitation discontinue. Par contre une structure à grains fins à conduit dans les même conditions, à l'apparition de précipité lamellaire dans les joints de grains.



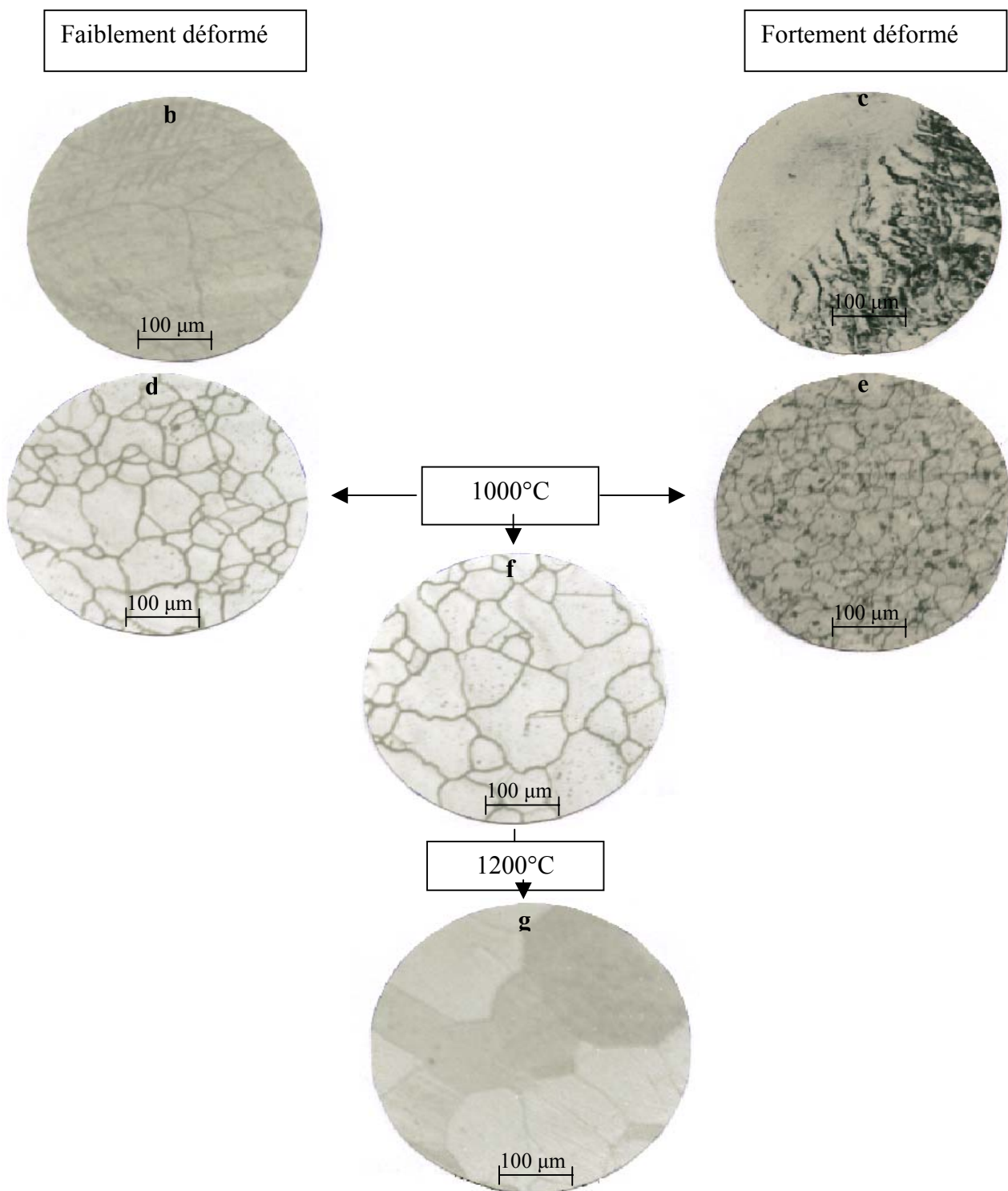


Figure 49. Evolution structurale de l'alliage Ni-1, 4 at. % In, après homogénéisation 1048°C pendant 400h, suivie d'une trempe à l'eau glacée (a), puis déformé de 45% (b) et 75% (c), ensuite recuit à 1000°C pendant 160 mn (d et e), pendant 240 mn (f) et enfin à 1200°C pendant 6h.

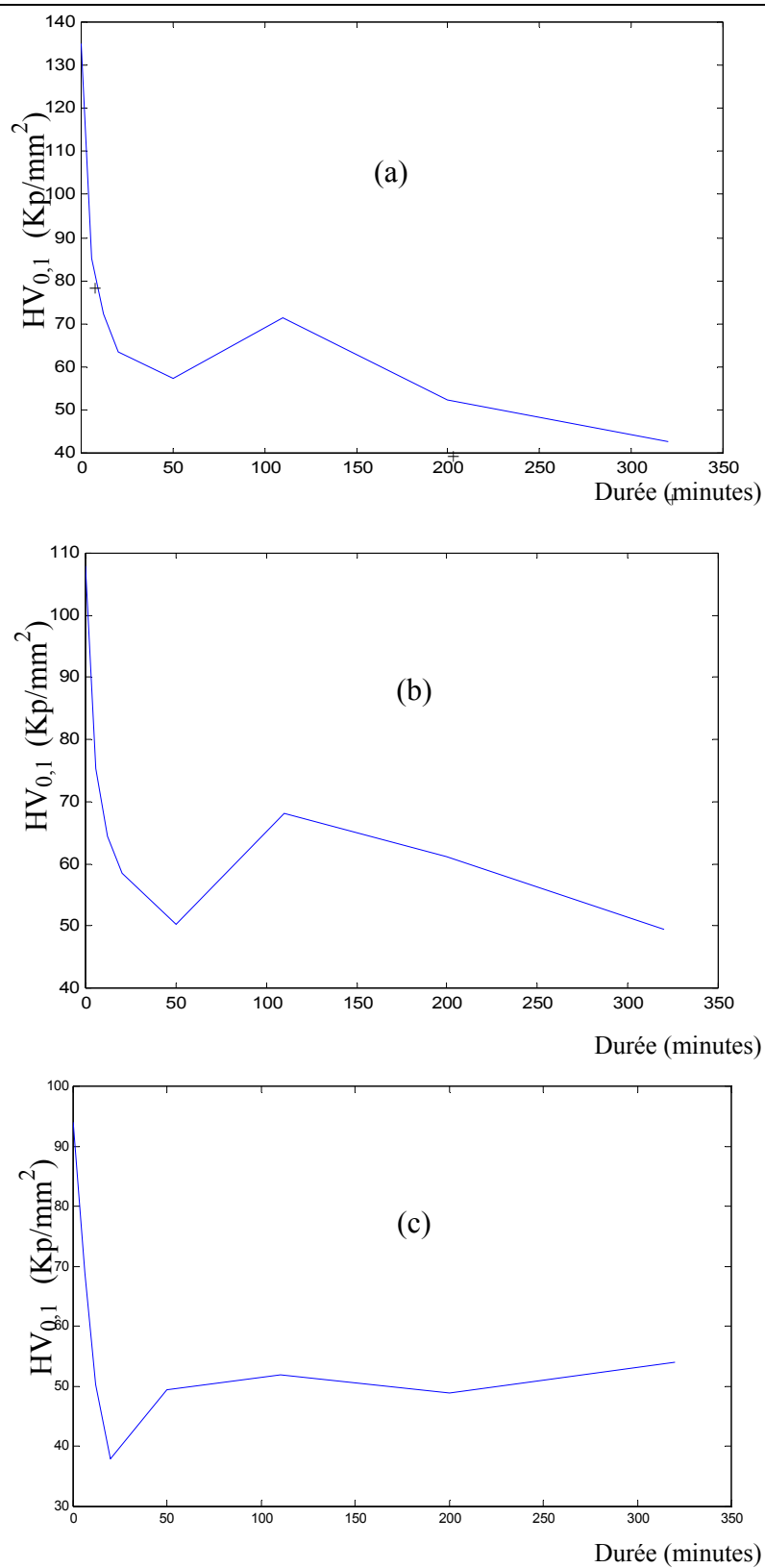


Figure 50. Variation de la microdureté ($HV_{0.1}$) en fonction du temps de recuit à $1000^{\circ}C$ des échantillons déformés par laminage à froid de l'alliage Ni- 1, 4 at. % In, 18% (a), 45% (b) et 75% (c)

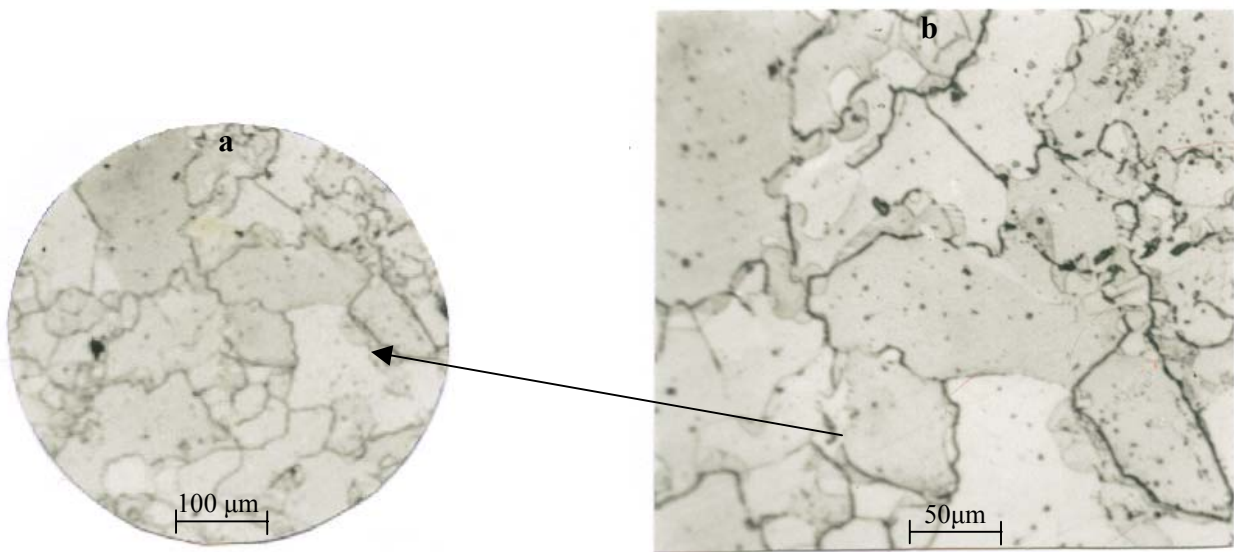


Figure 51. Structure de l'alliage Ni-1, 4 at. % In, après homogénéisation à 1048°C pendant 400h, suivie d'une trempe dans l'eau glacée, puis déformé de 45% par laminage à froid, ensuite vieilli à 600°C pendant 6h.

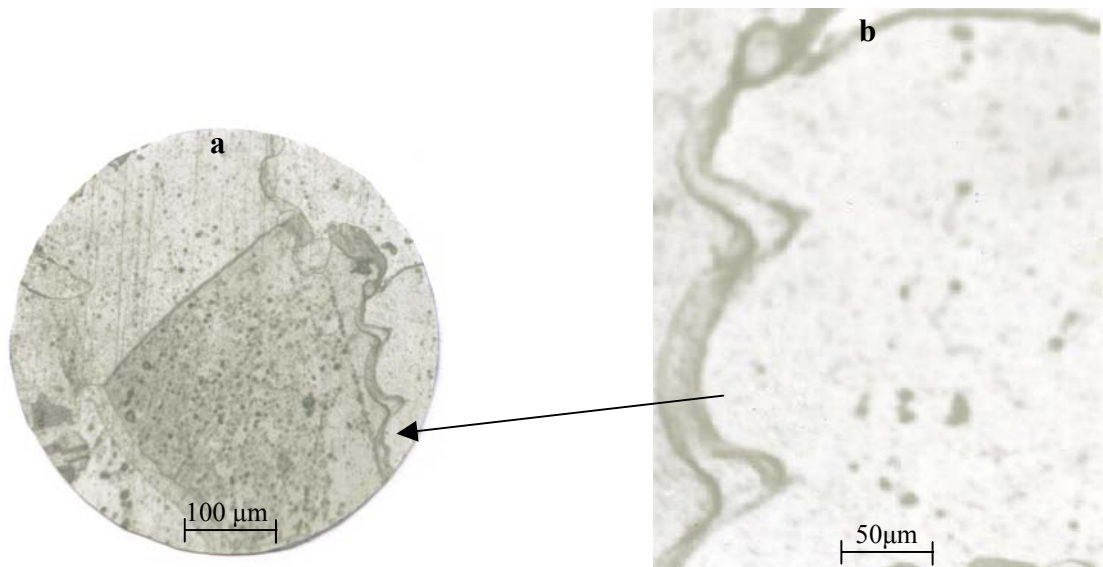


Figure 52. Structure de l'alliage Ni-1, 4 at. % In, après homogénéisation à 1048°C pendant 400h, suivie d'une trempe dans l'eau glacée, puis déformé de 18% par laminage à froid, ensuite vieilli à 600°C pendant 3h.

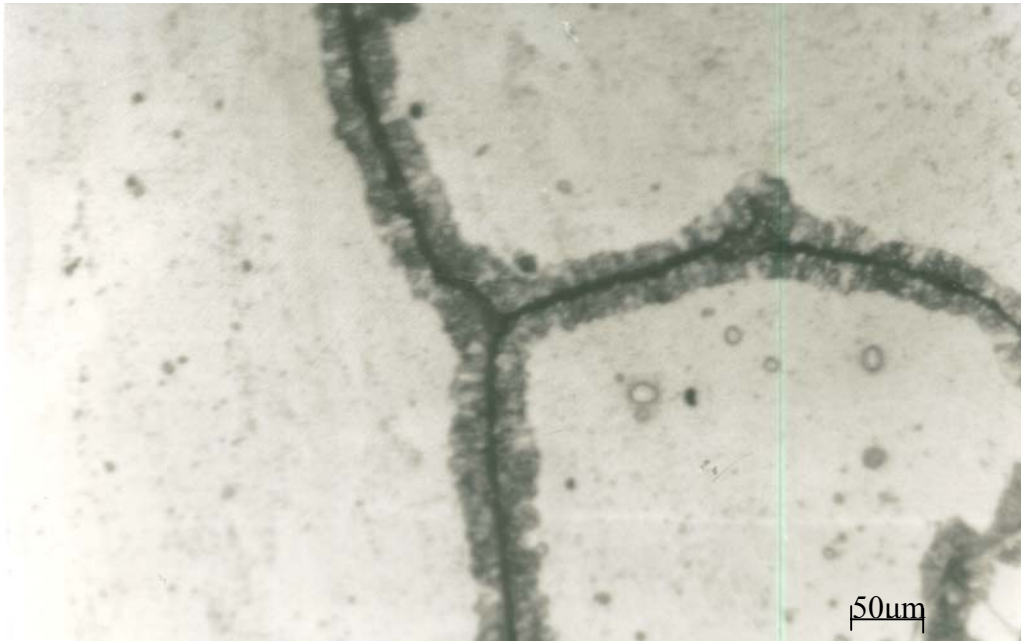


Figure 53. Evolution structurale de l'alliage Ni-1, 4 at % In, homogénéisé à 1048°C pendant 400h, suivie d'une trempe dans l'eau glacée, ensuite vieilli à 600°C pendant 65 heures.

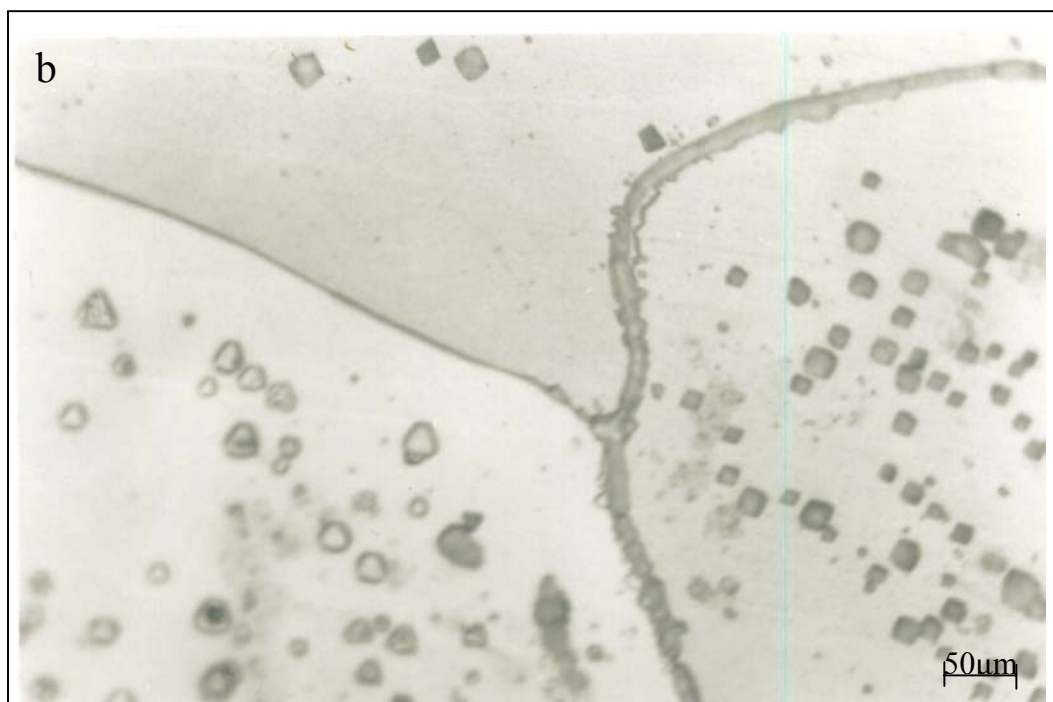
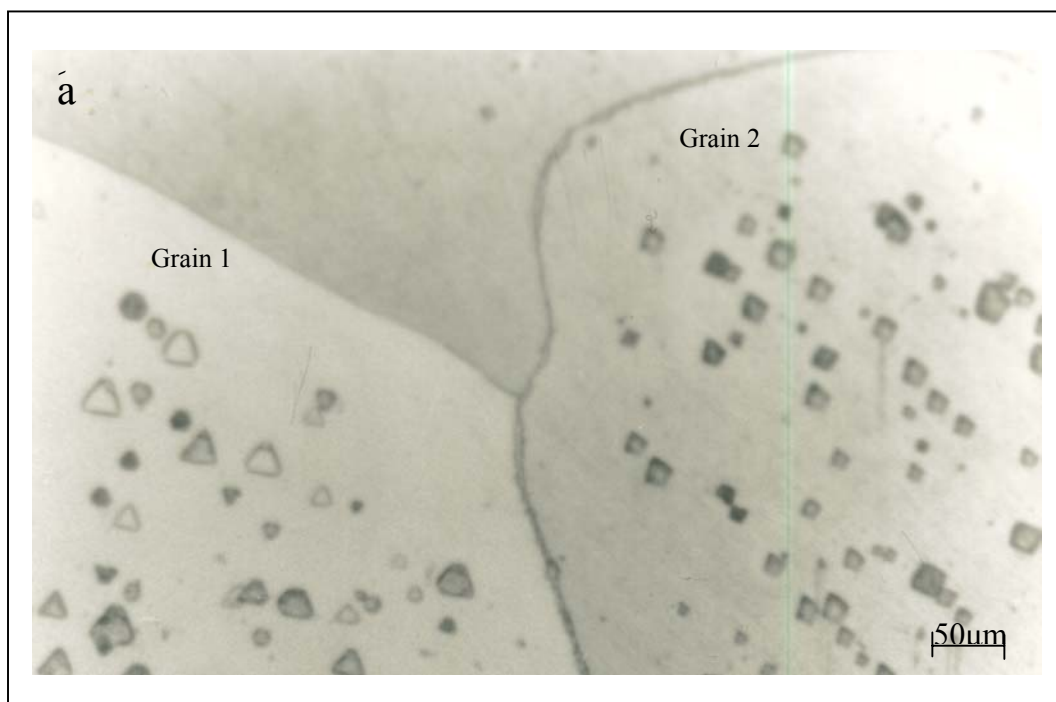


Figure 54. Evolution structurale de l'alliage Ni-1, 4 at % In, homogénéisé à 1048°C pendant 400h, suivie d'une trempe dans l'eau glacée, puis déformé par laminage à froid ($\epsilon=18\%$), ensuite vieilli à 600°C pendant 3 heures (a) et pendant 16 heures (b).

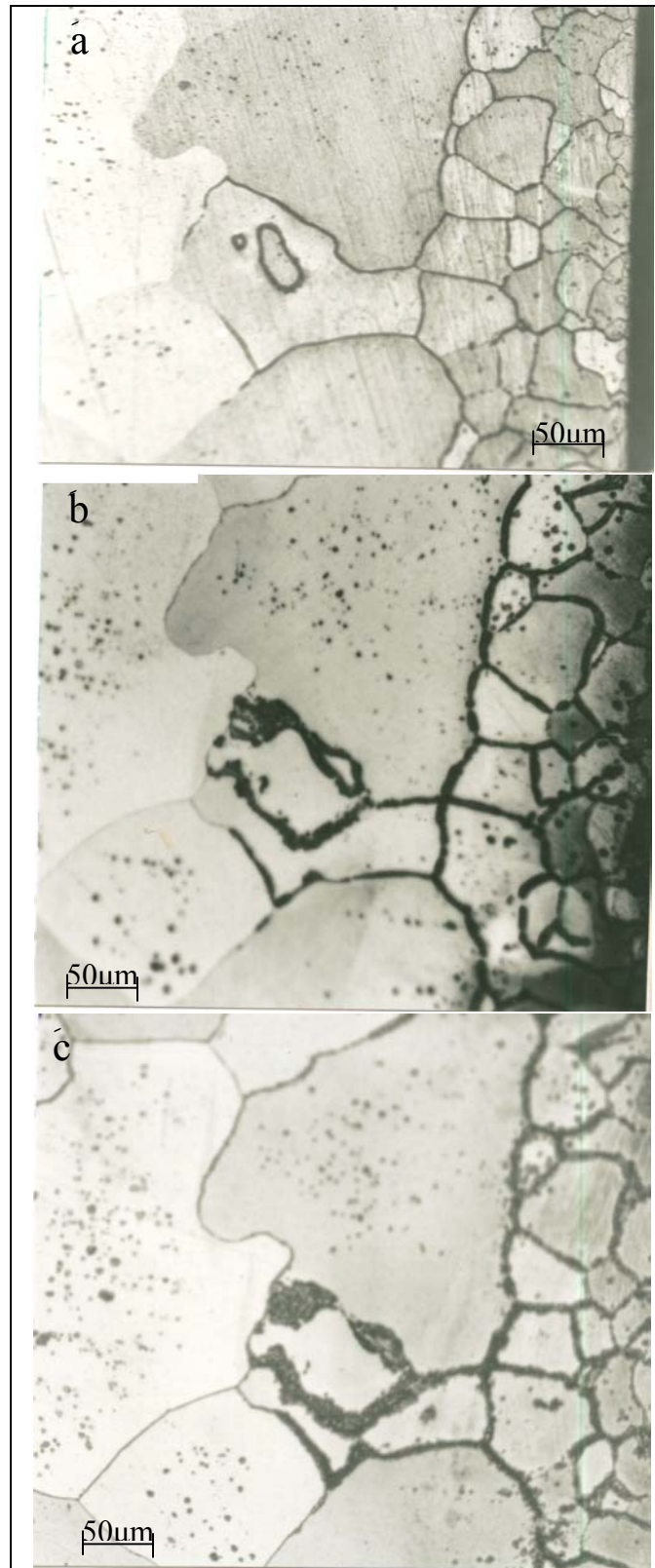


Figure 55. Evolution structurale de l'alliage Ni-1, 4 at % In, homogénéisé à 1048°C pendant 400h, suivie d'une trempe à l'eau, puis déformé par laminage à froid ($\epsilon=18\%$), ensuite vieilli à 600°C pendant 2heures (a), pendant 3 heure (b) et pendant 6 heures (c)

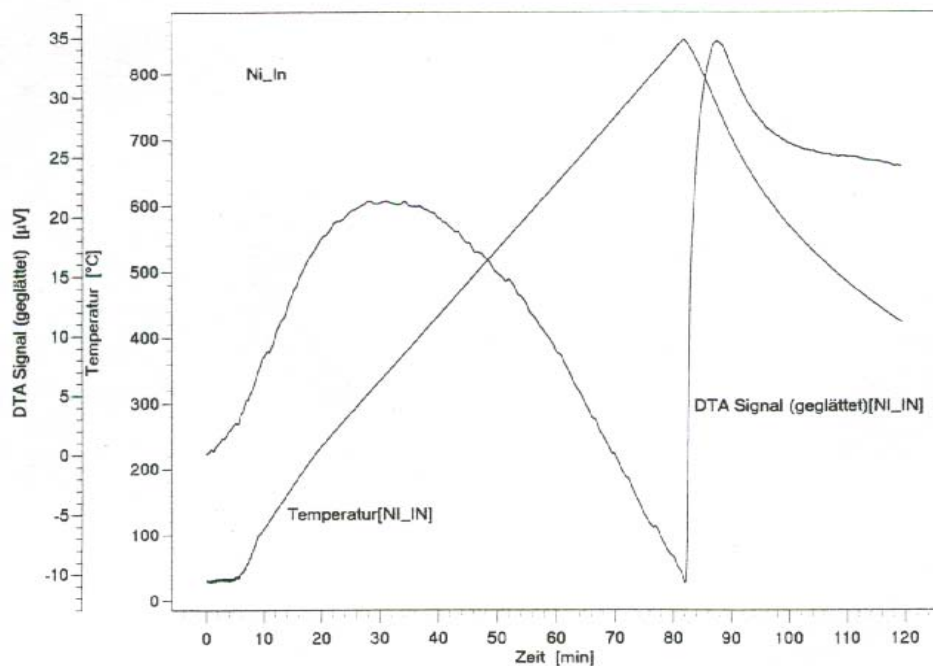


Figure 56. Courbes de l'analyse thermique différentielle de l'alliage Ni-1, 4 at. % In, après homogénéisation à 1048°C pendant 400h, suivie d'une trempe dans l'eau glacée

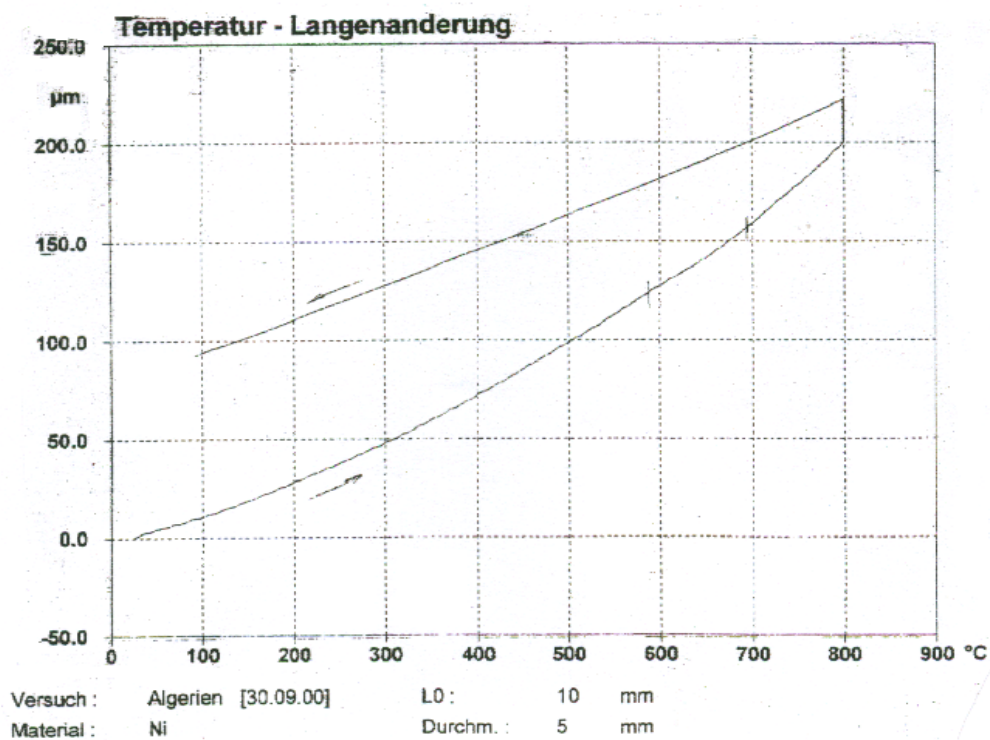


Figure 57. Courbe de l'analyse dilatométrique de l'alliage Ni-1, 4 at. % In, après homogénéisation à 1048°C pendant 400h, suivie d'une trempe dans l'eau glacée

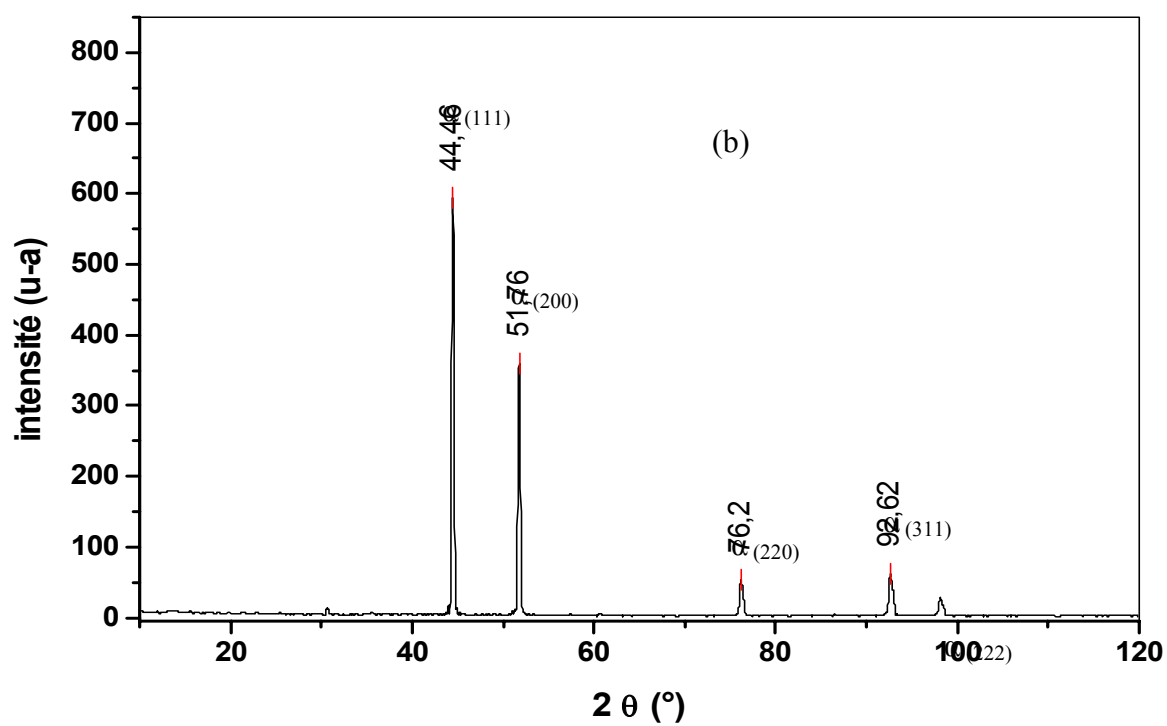
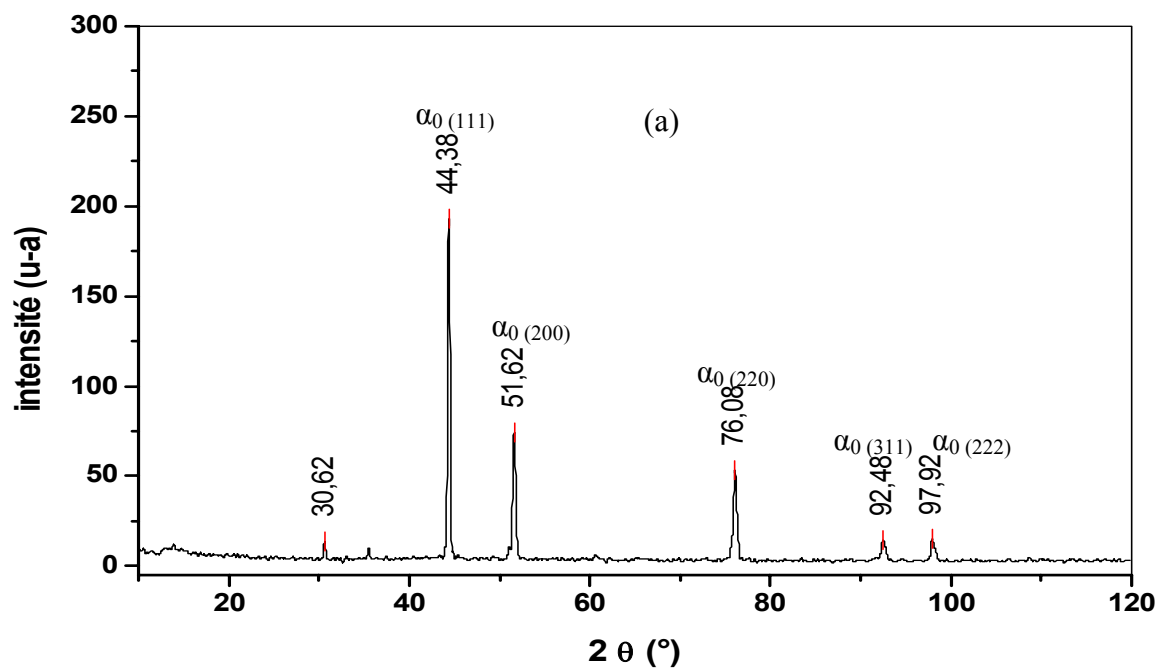


Figure 58. Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Ni-1, 4 at. % In, homogénéisé à 1048°C pendant 400h, trempé dans l'eau glacée (a), déformé (b), ensuite vieilli à 620°C pendant 32 heures.

VI.2. L'alliage Ni-6.2 at.% In

Les échantillons destinés aux travaux expérimentaux sont homogénéisés à 900°C pendant 512 heures, trempés dans l'eau glacée, ensuite vieilli à 600°C. Leur déformation est obtenue par laminage à froid. Différents taux de déformation ont été utilisés dans ce travail ($\varepsilon_1 = 8 \%$, $\varepsilon_2 = 20 \%$, $\varepsilon_3 = 33 \%$, $\varepsilon_4 = 40 \%$, $\varepsilon_5 = 48 \%$, $\varepsilon_6 = 56 \%$ et $\varepsilon_7 = 75 \%$). Les méthodes d'analyse utilisées sont: La microscopie optique et la microdureté Vickers (HV).

Cette partie du travail consiste à suivre l'évolution microstructurale de l'alliage en question lors du vieillissement à 600° C. La figure 59 illustre les deux stades successifs pendant 2 heures (fig.59a) et pendant 514 heures (fig.59b). Le développement du précipité apparaît uniquement dans les joints des grains des échantillons fortement déformés. On a estimé le taux critique de déformation à partir duquel la réaction de précipitation discontinue est possible dans cet alliage est $\varepsilon_c = 25 \%$, car pour les taux inférieurs (fig.59), on a observé, après prolongement du recuit uniquement un mouvement de joints de grain sans apparition de précipité.

Le développement de la précipitation discontinue aux joints de grain pour les taux de déformation élevés est justifié par la formation de grains fins (fig.59) juste après les premières heures (2 heures) de vieillissement, ce qui a favorisé par la suite la réaction de précipitation discontinue.

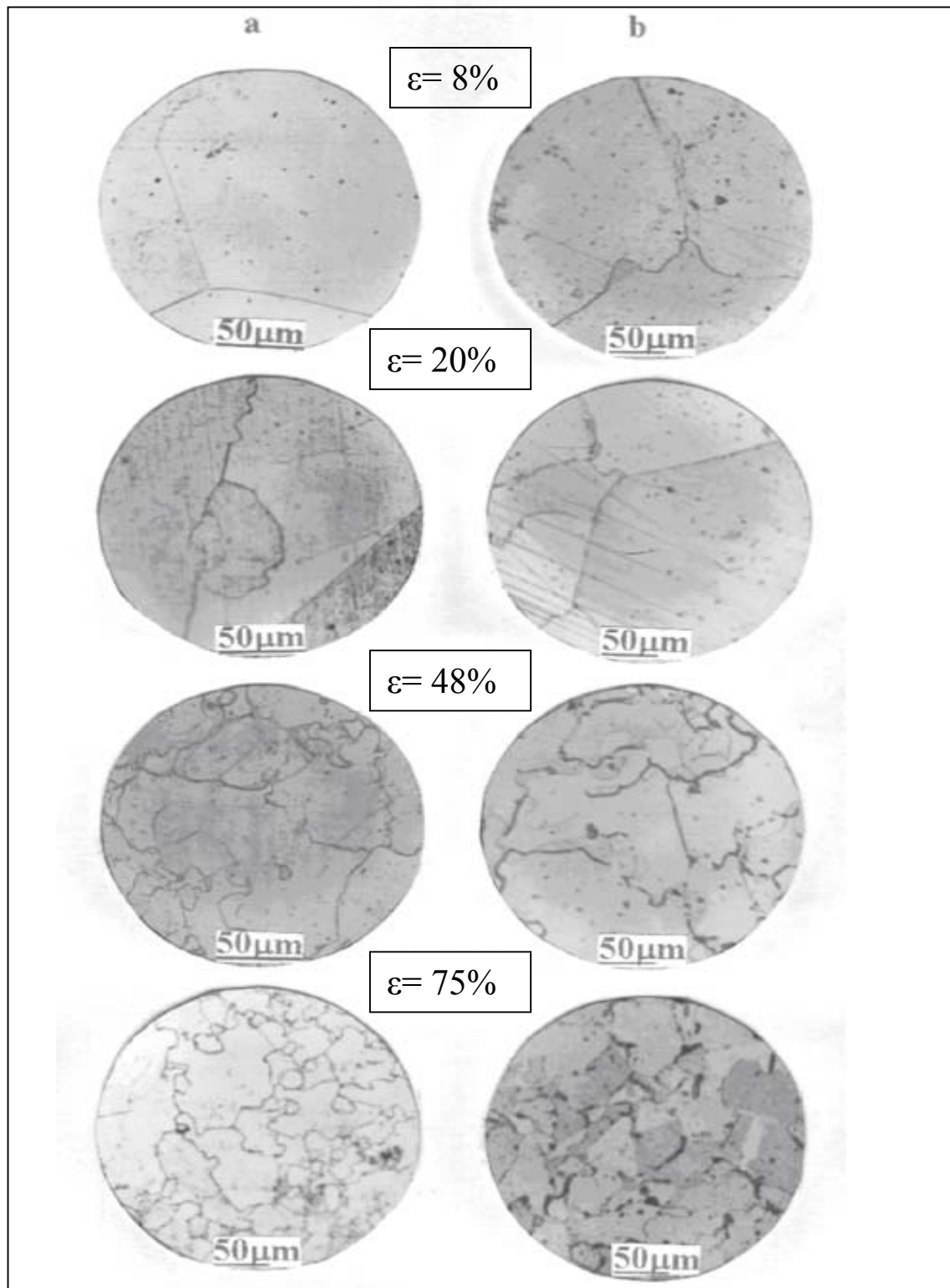
On a constaté une accélération de la réaction de précipitation discontinue avec l'augmentation du taux de déformation. A cet effet on a préféré d'étudier l'effet de la déformation plastique sur la taille des grains au cours de l'homogénéisation. On a constaté que plus le taux de déformation est élevé, plus les grains sont plus fins dans les premiers temps de recuit d'homogénéisation.

Des mesures de microdureté HV (fig.60) ont montré que la réaction de précipitation discontinue conduit à une élévation de la dureté de l'alliage.

Conclusion

La température de vieillissement de 600°C est uniquement favorable à la précipitation discontinue, qui se développe sur les joints de grains. Pour les taux de déformation inférieurs à 20 % on a observé uniquement un mouvement du joint de grain sans apparition du précipité, par contre les taux supérieurs à 20 % ont montré une interaction entre la recristallisation et la précipitation discontinue.

D'autre part le précipité est plus développé sur une structure à grains fins que sur une structure à gros grains. De même la formation du précipité est accompagnée d'une élévation de la dureté de l'alliage.



Figure_59 Microstructures de l'alliage Ni-6,2 at.%In., après homogénéisation à 900 °C pendant 512 heures, trempé dans l'eau glacée, déformé ensuite vieilli à 600 °C pendant 2 heures (a) et 514 heures (b)

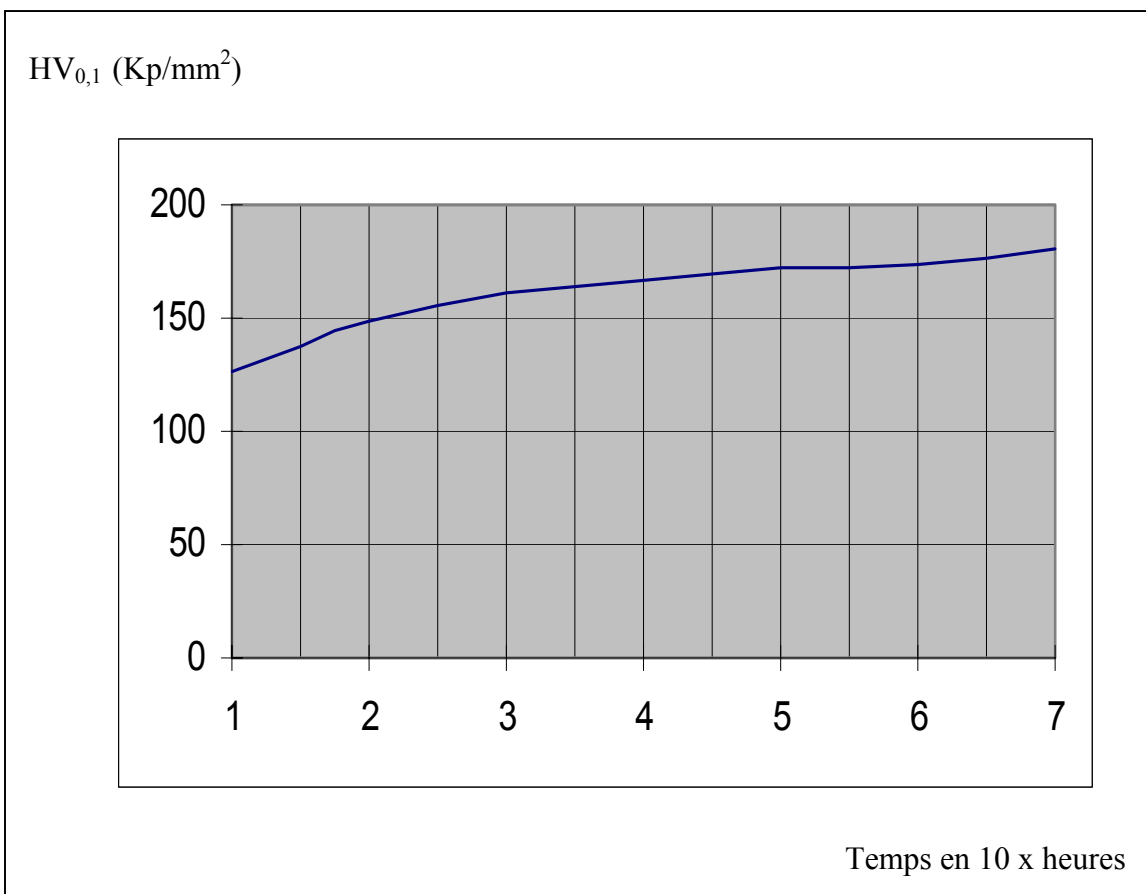


Figure 60 Evolution de la microdureté de l'alliage Ni-6.2 at.% In., après homogénéisation à 900 °C pendant 20 heures suivie d'une trempe dans l'eau glacée, puis vieilli à 600 °C

VI.3. L'alliage Al-15 at. % Zn

Les lingots obtenus ont subi un premier recuit d'homogénéisation pendant 2 jours à $T=350^{\circ}C$, suivi d'un deuxième recuit d'homogénéisation pendant 21 jours à $T= 450^{\circ}C$ et d'une trempe dans une solution méthanol-sel-glace à $T= -10^{\circ}C$. Pour la mise en évidence de l'effet de la température sur les mécanismes de la précipitation, on a choisi trois différentes températures de vieillissement de $75^{\circ}C$, $150^{\circ}C$ et $200^{\circ}C$ et pour l'effet de la déformation plastique à froid, plusieurs échantillons à différents taux de déformation ont été utilisés. La température de dissolution est de l'ordre de $295^{\circ}C$.

VI.3.1. Vieillissement à 75°C

L'évolution structurale lors du vieillissement à 75°C et pour une durée de maintien de 68 heures de l'alliage Al-15at.%Zn a montré pour les échantillons dont le taux de déformation est compris entre 45 et 55 % une précipitation discontinue localisée essentiellement le long du joint de grain (fig.61a) par contre dans les échantillons à taux de déformation inférieur à 45 % et supérieur à 55 % soit elle se développe très lentement et en interaction avec la recristallisation, soit elle est totalement absente (fig.61b et fig.61c). Cependant il est certain que si la recristallisation se produit à basse température de vieillissement, elle élimine considérablement les défauts favorisant la précipitation et l'effet de la déformation n'est plus marquée à cette température.

L'apparition du précipité dans les échantillons à taux de déformation compris entre 45 % et 55 % est du vraisemblablement à une faible interaction entre la précipitation discontinue et la recristallisation. Donc la déformation plastique ne favorise pas la précipitation discontinue surtout à basse température dans l'alliage Al-15 at.% Zn. Elle n'est pas un facteur principal contribuant à la stimulation du précipité dans ce type d'alliage. La meilleure contribution au durcissement structurel s'est avérée être celle de la phase intermédiaire, vu la taille de ses particules et leur degré de dispersion dans la matrice, l'alliage s'adoucit et ses propriétés baissent d'avantage avec le précipité d'équilibre (fig.62).

La figure 63 montre le début de développement du mécanisme S (double couture), qui est le plus dominant dans ce type d'alliage et à cette température. De même les spectres de diffraction des rayons X confirment l'apparition d'une deuxième phase lors du recuit à 150 °C (fig.64).

VI.3.2. Vieillissement à 150 °C

Contrairement à la température de vieillissement de 75 °C, la densité importante de dislocations introduite par déformation plastique dans l'alliage en question, ainsi que la température de vieillissement de 150°C ont pu stimuler le processus de diffusion et de croissance du précipité lamellaire dans tous les échantillons quelque soit leur taux de déformation (fig.65a, fig.65b et fig.65c). Cependant l'effet de la température et du taux de déformation est très clair, car le processus de germination est beaucoup plus accéléré pour les taux de déformation élevés.

Par conséquent la température de 150°C a favorisée uniquement la précipitation discontinue, se développant par diffusion à partir des joints de grain. Le prolongement de

la durée de recuit jusqu'à 172 heures a conduit à un blocage de la croissance du précipité et cela est vraisemblablement à la décomposition spinodale, car à ce stade aucune recristallisation n'a été observée, de même la figure 66 montre l'adoucissement de l'alliage confirmant ainsi l'apparition de la phase précipitée d'équilibre.

VI.3.3. Vieillissement à 200 °C

Cette partie expérimentale a été consacrée au vieillissement à une température de 200°C, où le mécanisme de la diffusion est accéléré. Nous avons constaté qu'à cette température le mode de la précipitation continue est le plus dominant (fig.67), ce qui signifie une diffusion en volume des atomes de Zinc. D'autre part, les particules de la phase β sont des précipités fins et répartis uniformément à l'intérieur des grains avec une zone libre au voisinage des joints de grains.

VI.3.4. Dissolution du précipité lamellaire

La température de recuit de 295 °C a conduit à une dissolution contrôlée par une diffusion en volume avec immobilité du joint de grain (fig.68), donc le mode de dissolution continu est le plus probable dans ce type d'alliage et à cette température. La dissolution est accompagnée d'un durcissement de l'alliage sans aucun changement de la taille des grains (fig.69). Cependant le temps de maintien optimal pouvant conduire à une dissolution complète peut-être estimé plus exactement par diffraction des rayons X.

VI.3.5. Conclusion

L'évolution structurale lors du vieillissement de l'alliage Al-15 at.%Zn à $T=75^{\circ}\text{C}$ a montré une précipitation discontinue localisée principalement sur les joints de grain et uniquement dans les échantillons à taux de déformation compris entre 45% et 55%, par contre le vieillissement des échantillons à taux de déformation inférieur à 45% et supérieur à 55% a conduit respectivement à une interaction précipitation-recristallisation et à une absence de la réaction de précipitation. Cependant le mécanisme S est le plus dominant dans ce type d'alliage.

Contrairement à la température de 75°C, le vieillissement à 150°C a pu stimuler la précipitation discontinue à partir des joints de grain dans tous les échantillons quelque soit leurs taux de déformation, de même la contribution de la déformation plastique et de la température dans l'accélération du processus de la précipitation est très clair, car il est beaucoup plus accéléré pour les taux de déformation élevés.

Cependant la prolongement de la durée de recuit à conduit à un blocage de la croissance du précipité et cela est du vraisemblablement à la décomposition spinodale.

Pour les deux températures de vieillissement, la meilleure contribution au durcissement de l'alliage s'est avérée celle de la phase intermédiaire et avec l'apparition du précipité d'équilibre l'alliage s'adoucit. La température de 200°C a été uniquement favorable à la précipitation discontinue.

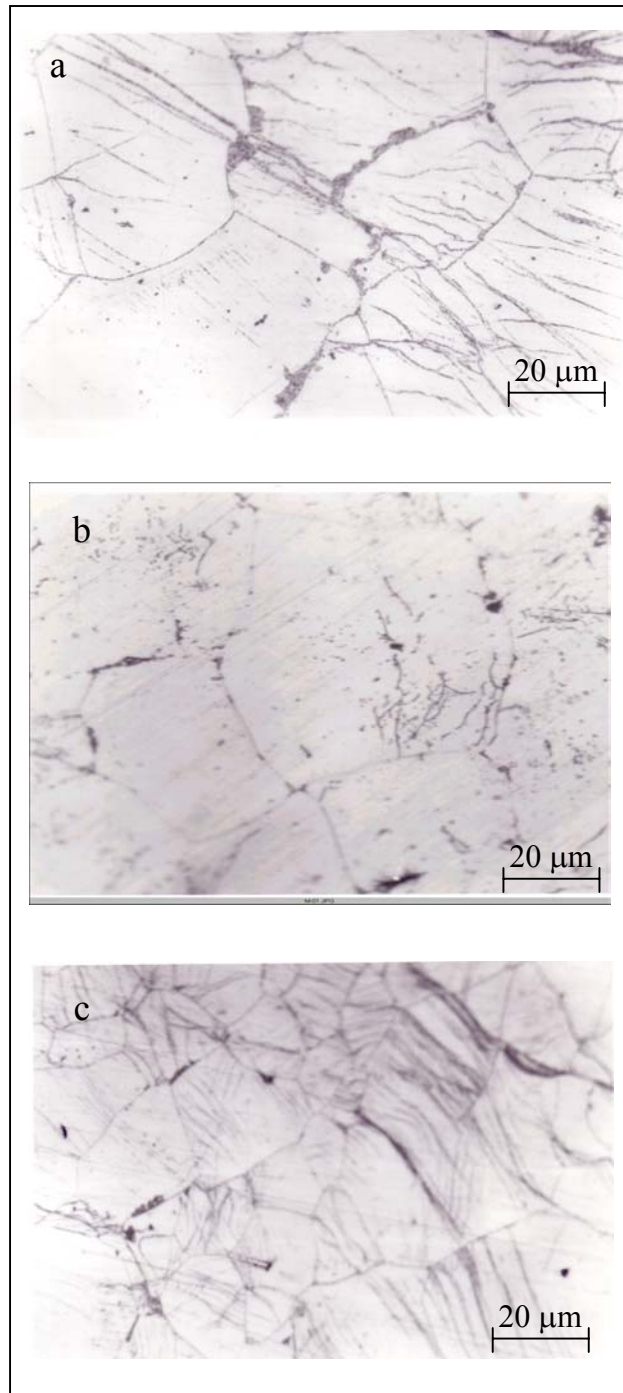


Figure 61. Evolution structurale de l'alliage Al-15 at.%Zn homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans le méthanol-sel-glace à -10°C, déformé de 55% (a), de 20% (b) et de 72% (c), ensuite vieilli à 75°C pendant 22 heures.

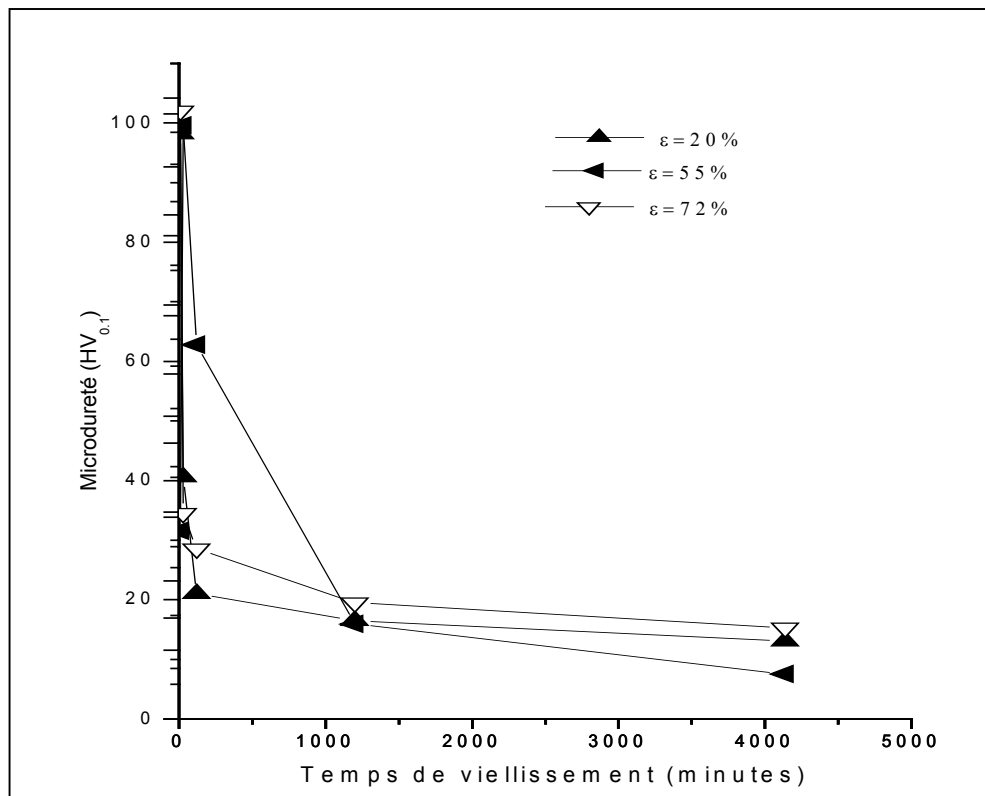


Figure 62. Evolution de la microdureté HV de l'alliage Al-15 at.%Zn homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans le méthanol-sel-glacé à -10°C, déformé de 55%, de 20% et de 72%, ensuite vieilli à 75°C pendant 22 heures.

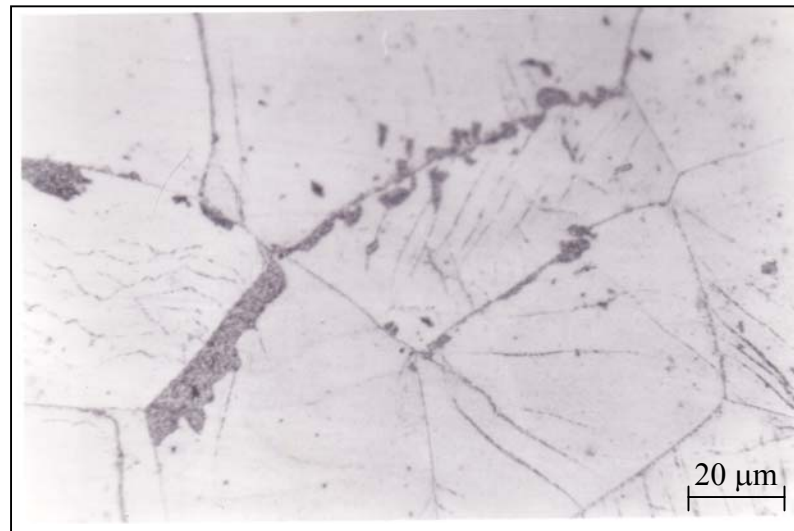


Figure 63. Mise en évidence du mécanisme S dans l'alliage Al-15 at.%Zn homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans le méthanol-sel-glacé à -10°C, déformé de 55%, ensuite vieilli à 75°C pendant 22 heures.

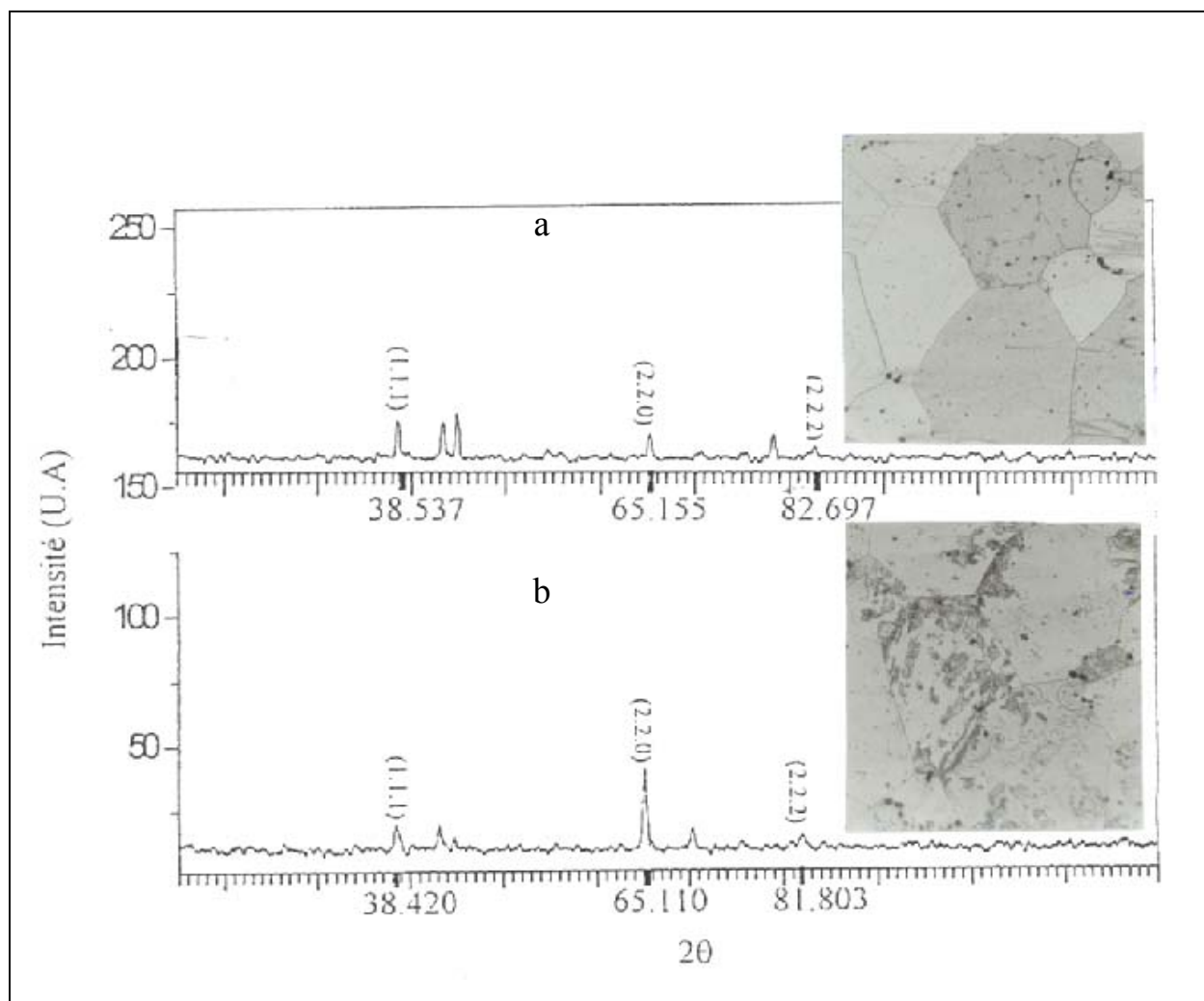


Figure 64. Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Al-15 at.%Zn homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans le méthanol-sel-glace à -10°C, déformé de 55% (a), ensuite vieilli à 75°C pendant 22 heures (b).

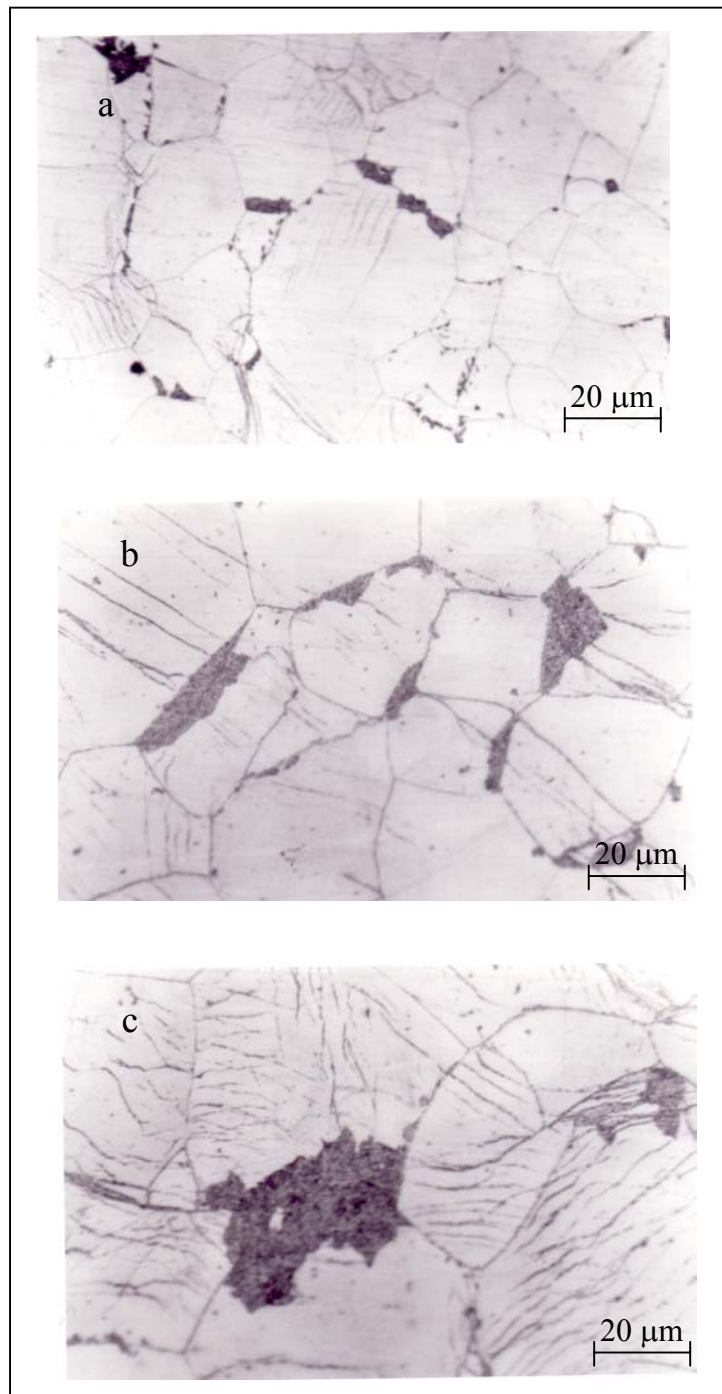


Figure 65. Evolution structurale de l'alliage Al-15 at.%Zn homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans le méthanol-sel-glace à -10°C, déformé de 55% (a), de 20% (b) et de 72% (c), ensuite vieilli à 150°C pendant 22 heures.

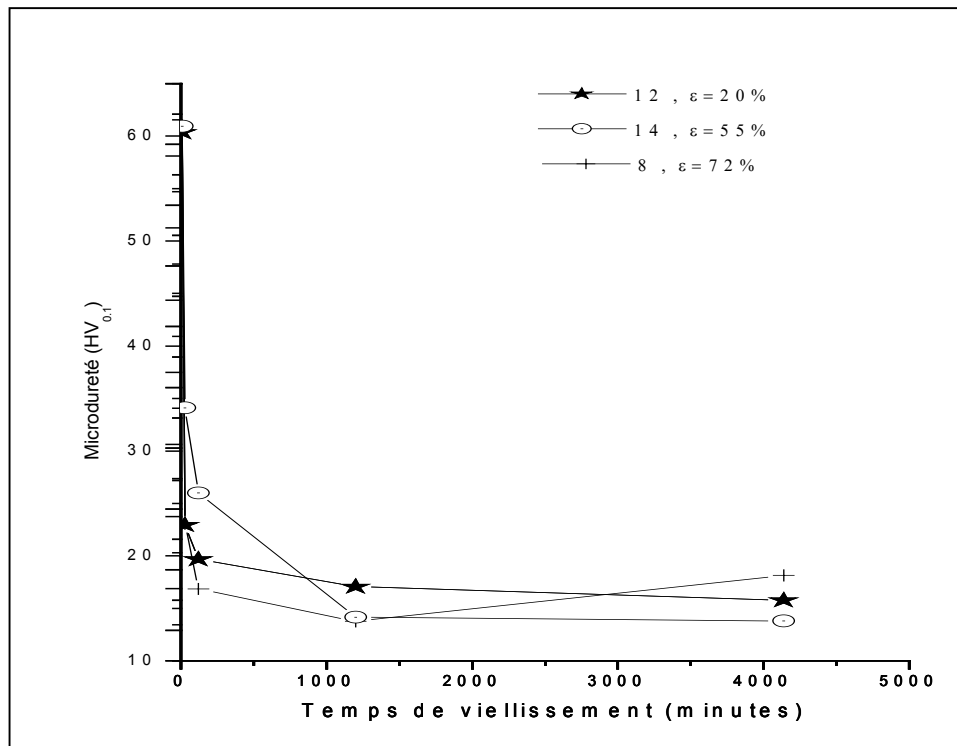


Figure 66. Evolution de la microdureté HV de l'alliage Al-15 at.%Zn homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans le méthanol-sel-glacé à -10°C, déformé de 55%, de 20% et de 72%, ensuite vieilli à 150°C pendant 22 heures.

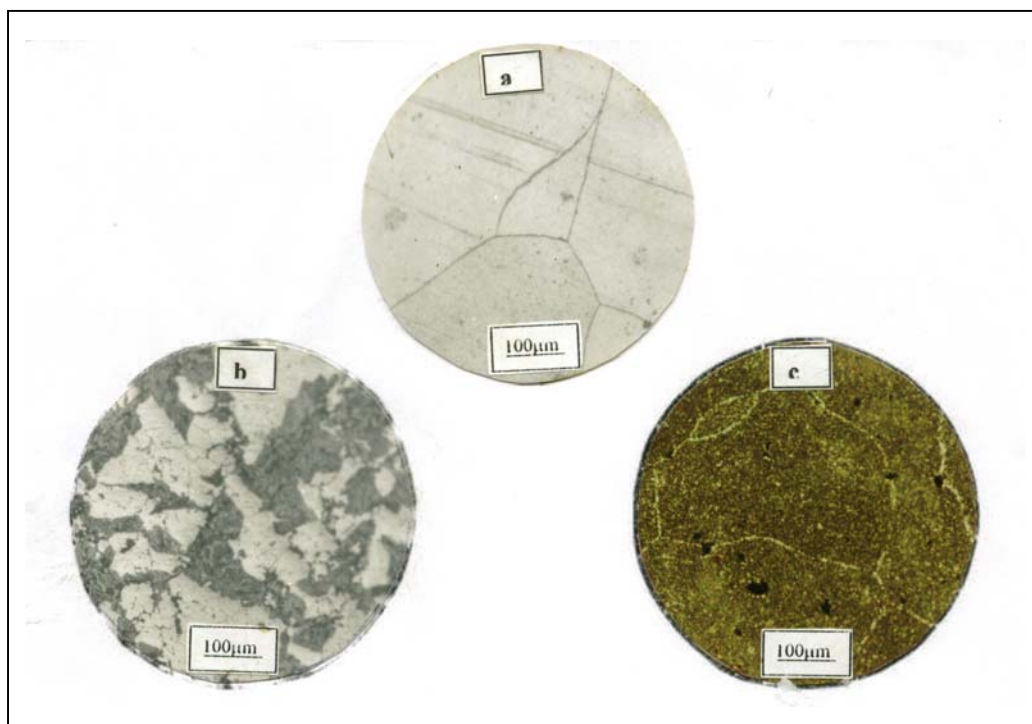


Figure 67. Evolution structurale de l'alliage Al-15 at.%Zn homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans le méthanol-sel-glacé à -10°C, ensuite vieilli à 200°C pendant 41 heures.

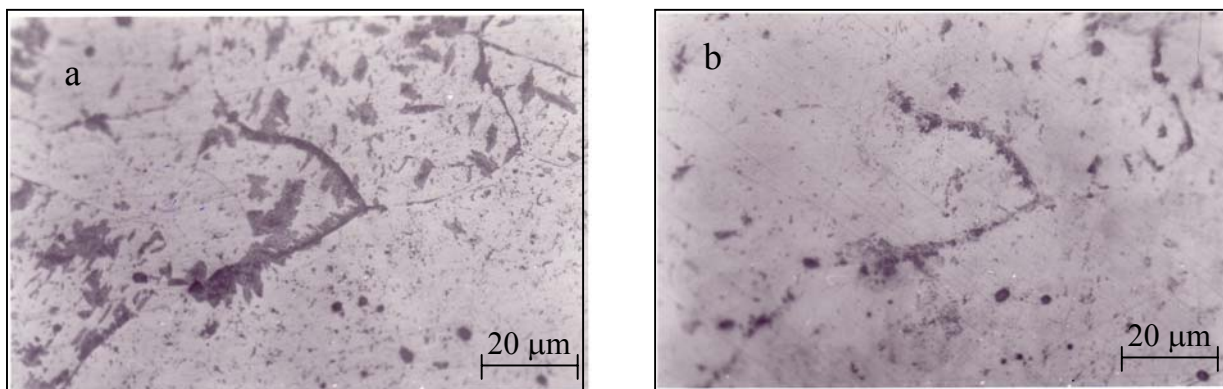


Figure 68. Evolution structurale de l'alliage Al-15 at.%Zn homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans le méthanol-sel-glace à -10°C, déformé de 48%, ensuite vieilli à 150°C pendant 22 heures (a) et enfin recuit à 295°C pendant 15 minutes (b).

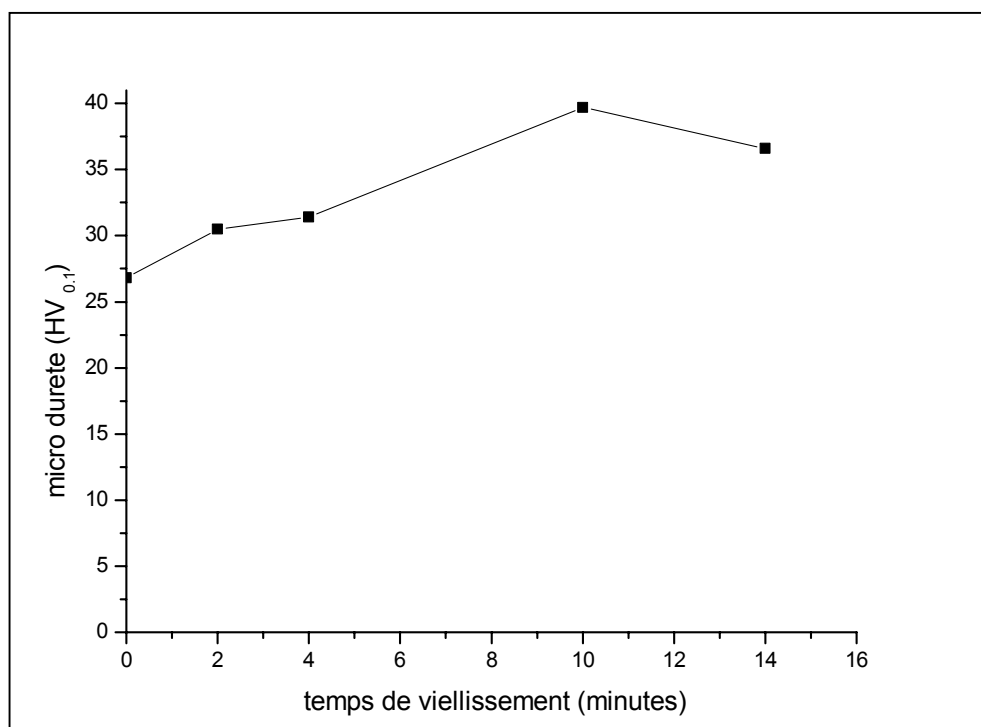


Figure 69. Evolution de la microdureté HV de l'alliage Al-15 at.%Zn homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans le méthanol-sel-glace à -10°C, déformé de 48%, ensuite vieilli à 150°C pendant 22 heures et enfin recuit à 295°C pendant 15 minutes.

VI.4. L'alliage Al-30 mass.% Zn

L'intérêt qui s'attache à l'étude de la précipitation discontinue dans les alliages du système Al-Zn sont les modifications des propriétés mécaniques, parfois nécessaires pour l'application de ces types d'alliages dans les différentes branches de l'industrie, tel que la transparence des feuilles métalliques épaisses utilisées dans le domaine des faisceaux d'électrons ou encore la protection contre l'oxydation intergranulaire par la couche d'oxyde formée à la surface de ces alliages. De même l'addition de Magnésium et de Cuivre à ses alliages facilite leur application dans l'industrie aéronautique.

Les lingots obtenus ont subi un recuit d'homogénéisation pendant 21 jours à 450°C suivi d'une trempe dans la glace, donc les échantillons destinés aux travaux expérimentaux sont trempés avec une structure monophasée. La déformation est obtenue par laminage à froid. On a utilisé deux groupes d'échantillons, le premier groupe déformé avant le recuit d'homogénéisation et le second groupe après. La température de vieillissement choisi est de l'ordre de 160°C, favorisant uniquement la précipitation discontinue.

VI.4.1. Echantillons déformés avant homogénéisation et trempe

Cette première catégorie d'échantillons a subi une déformation par laminage à froid avant le traitement d'homogénéisation et trempe, ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures et 22 heures. Les figures 70a, 71a, 72a, 73a et 74a illustrent l'étape initiale de la précipitation cellulaire de l'alliage Al-30 mass.%Zn, vieilli à 160°C pendant 2 heures, ou on peut distinguer clairement le précipité sur les joints de grain et dont une région étroite se trouvant derrière la limite du joint de grain est épuisée d'élément de soluté par diffusion, cela résulte en la formation d'une zone libre irréflechiée adjacente à la limite du joint de grain. Donc la température de vieillissement de 160°C choisi est favorable uniquement à la précipitation discontinue.

Les figures 70b, 71b, 72b, 73b et 74b montrent les structures biphasées de l'alliage en question après vieillissement de 22 heures et comme il est connu, que la déformation plastique à froid introduit des défauts de structure supplémentaires dans la matrice, tel que les dislocations qui s'alignent pour former des joints de grain supplémentaires et la précipitation est activée sur ces défauts. Les résultats obtenus dans cette première partie de notre travail confirment l'influence de la prédéformation avant le traitement d'homogénéisation et trempe sur la vitesse de la précipitation. Les figures citées ci-dessus

montrent clairement pour les même durée de recuit, que plus le taux de déformation est élevé plus la quantité du précipité est importante.

L'inégalité remarquée dans la répartition de la décomposition cellulaire pourrait être attribuée à la différence dans la mobilité du joint de grain. Cependant aucun changement dans la taille des grains n'a été observé lors du vieillissement, car la recristallisation a eu lieu auparavant lors du recuit d'homogénéisation.

Les valeurs des propriétés mécaniques maximales sont dues certainement à l'apparition du précipité intermédiaire (zones GP et phase R), les courbes représentant la microdureté (HV) en fonction du temps de vieillissement (fig.75), nous montrent que quelque soit le taux de déformation, l'alliage s'adoucit et ses propriétés mécaniques baissent d'avantage avec l'apparition du précipité d'équilibre β . Cela signifie que la meilleure contribution au durcissement structural s'est avéré être celle de la phase intermédiaire, vu la taille de ses particules et leur degré de dispersion dans la matrice.

La figure 76 illustre l'apparition des cellules sur les deux cotés du joint de grain, ce qui signifie la migration du joint de grain dans les deux sens opposés par rapport à sa position initiale, ce qui donne une précipitation à double couture ou « Mécanisme S ». Les figures 77a et 77b montrent le mouvement du joint de grain par rapport à sa position initiale lors de la précipitation discontinue. On peut dire, que la mobilité d'un joint de grain est grande pour un joint sans précipité.

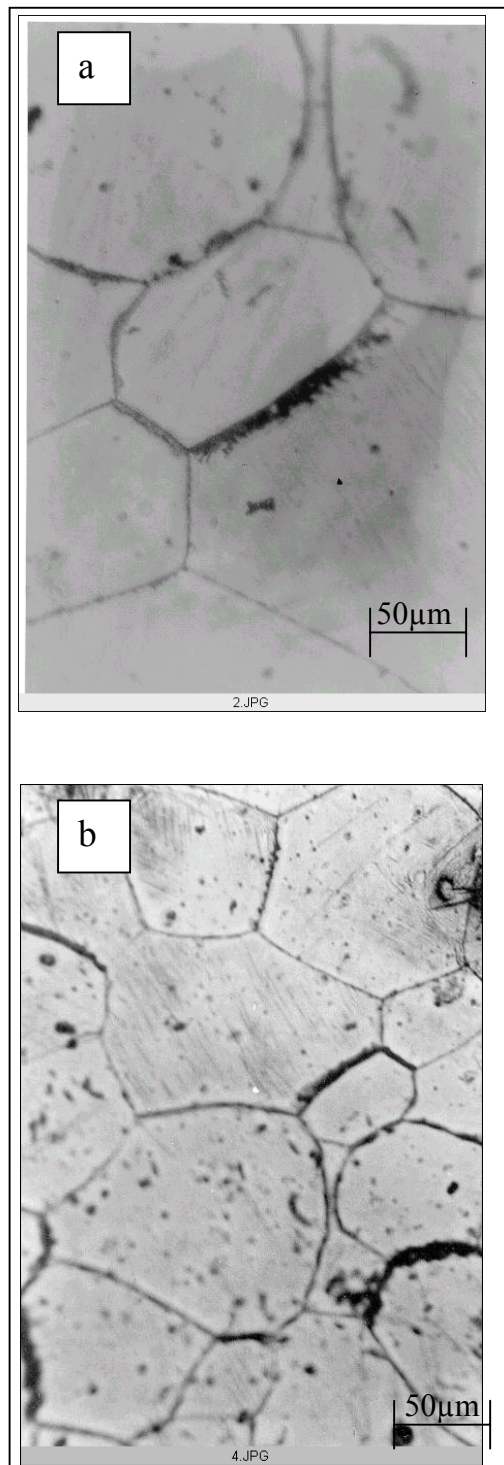


Figure 70. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn déformé de 35%, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C , trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures (a) et pendant 22 heures (b)

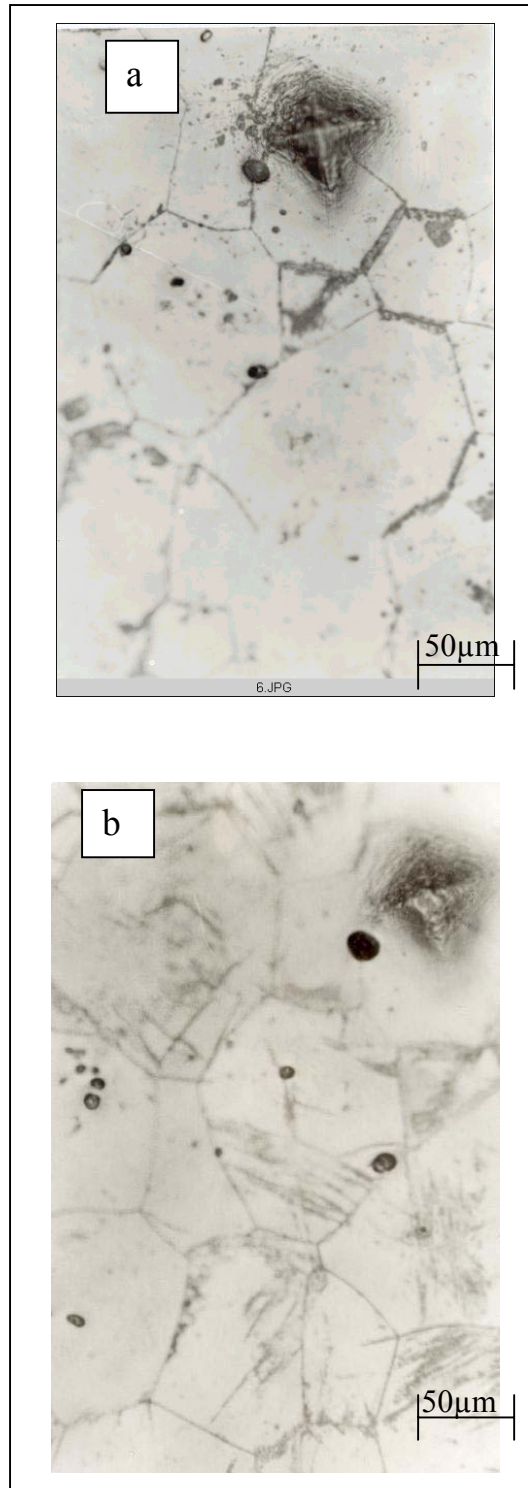


Figure 71. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn déformé de 38%, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C pendant 22 heures (a) et pendant 22 heures (b)

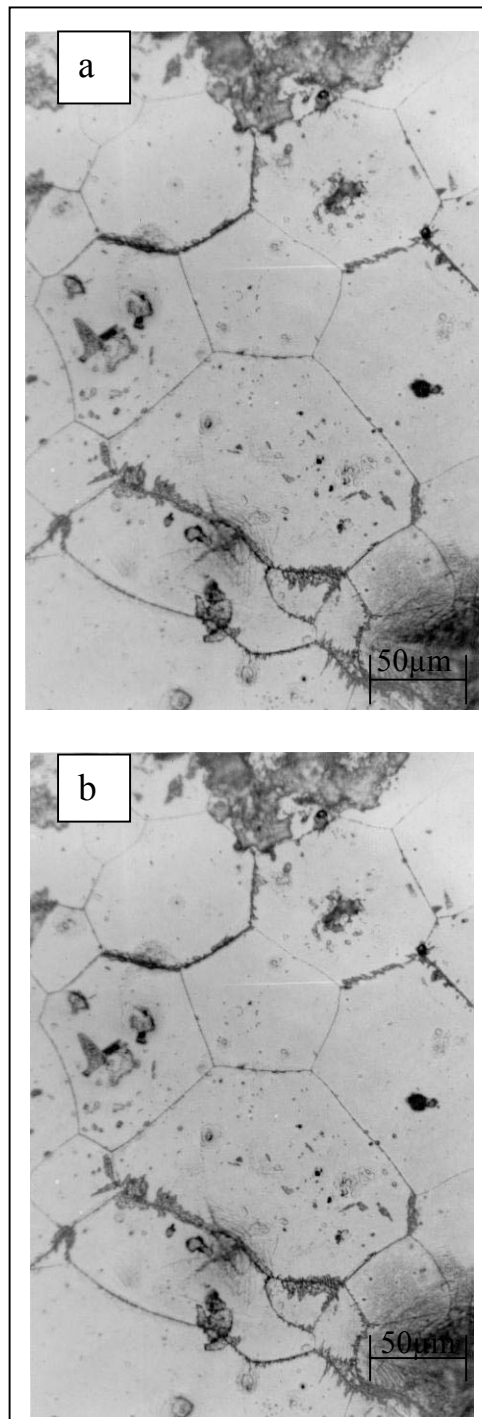


Figure 72. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn déformé de 48%, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures (a) et pendant 22 heures (b)

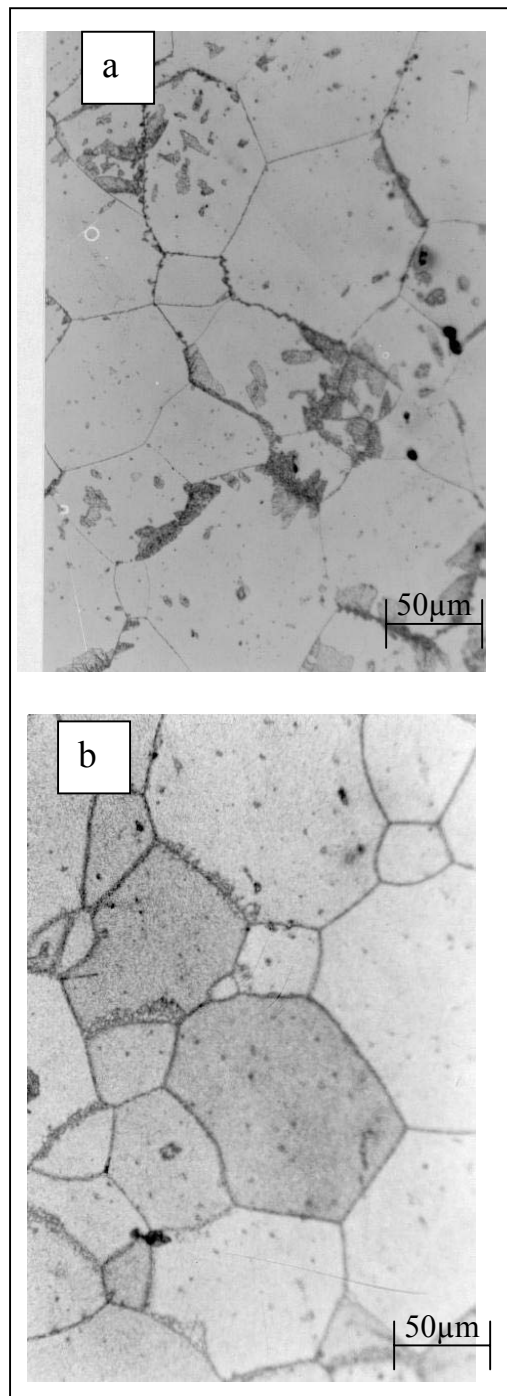


Figure 73. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn déformé de 72%, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures (a) et pendant 22 heures (b)

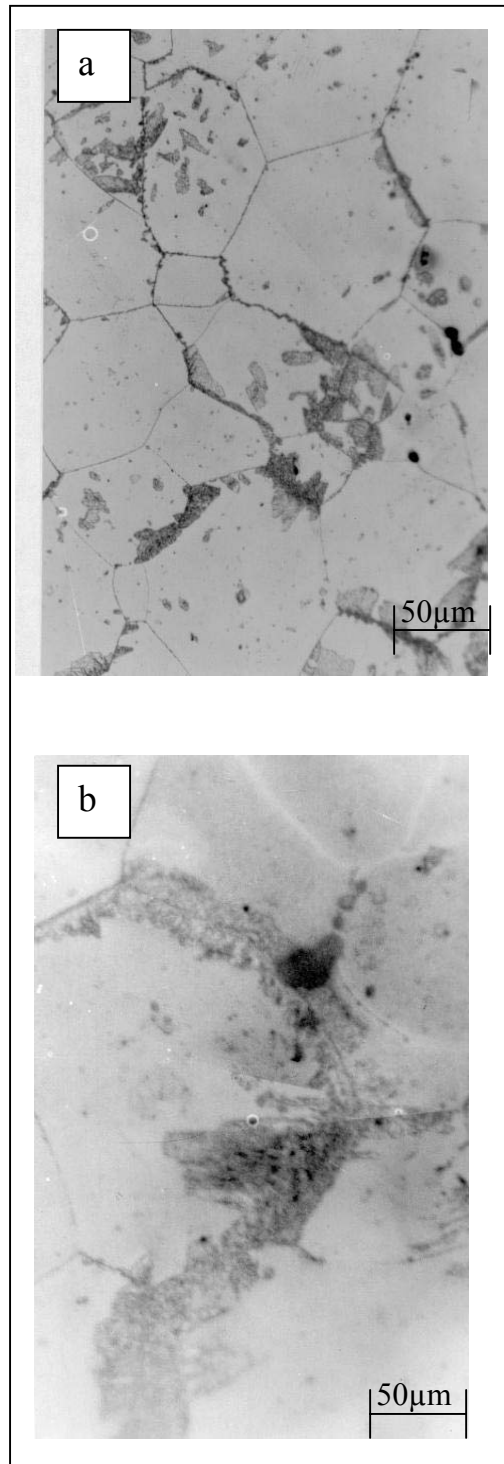


Figure 74. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn déformé de 76%, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C , trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures (a) et pendant 22 heures (b)

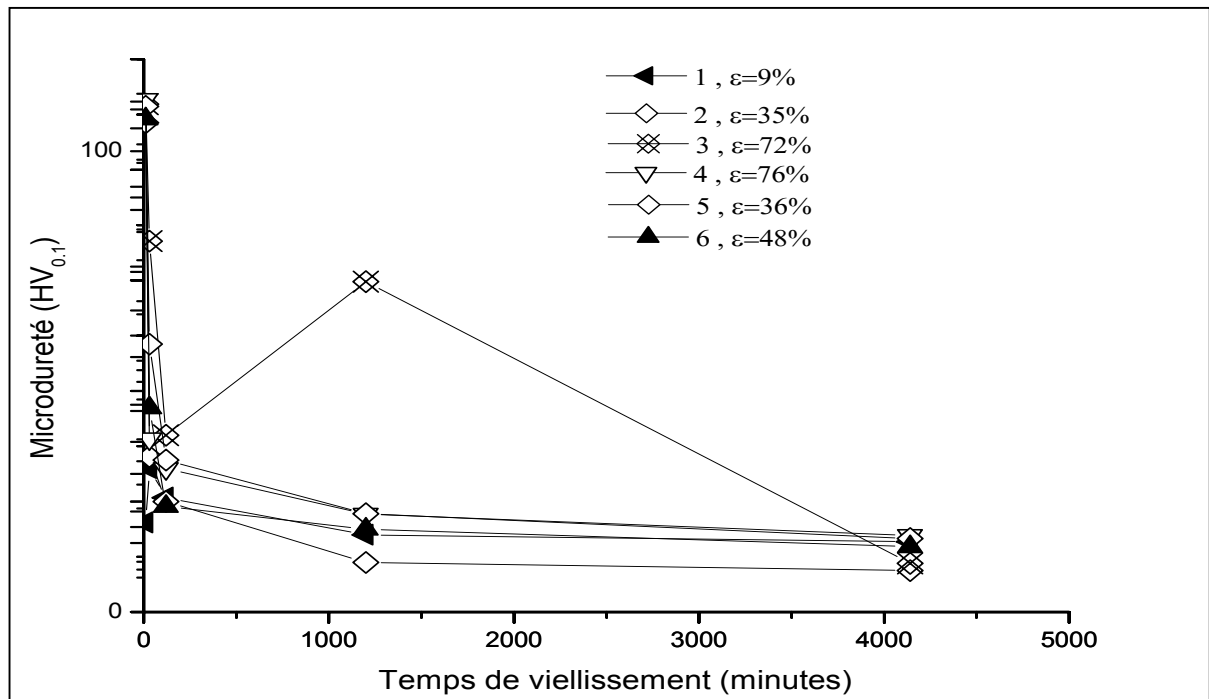


Figure 75. Evolution de la microdureté $HV_{0,1}$ en fonction de la durée de vieillissement de l'alliage Al-30 mass.%Zn, échantillons 1,2,3,4,5 et 6 déformé, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C , trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C

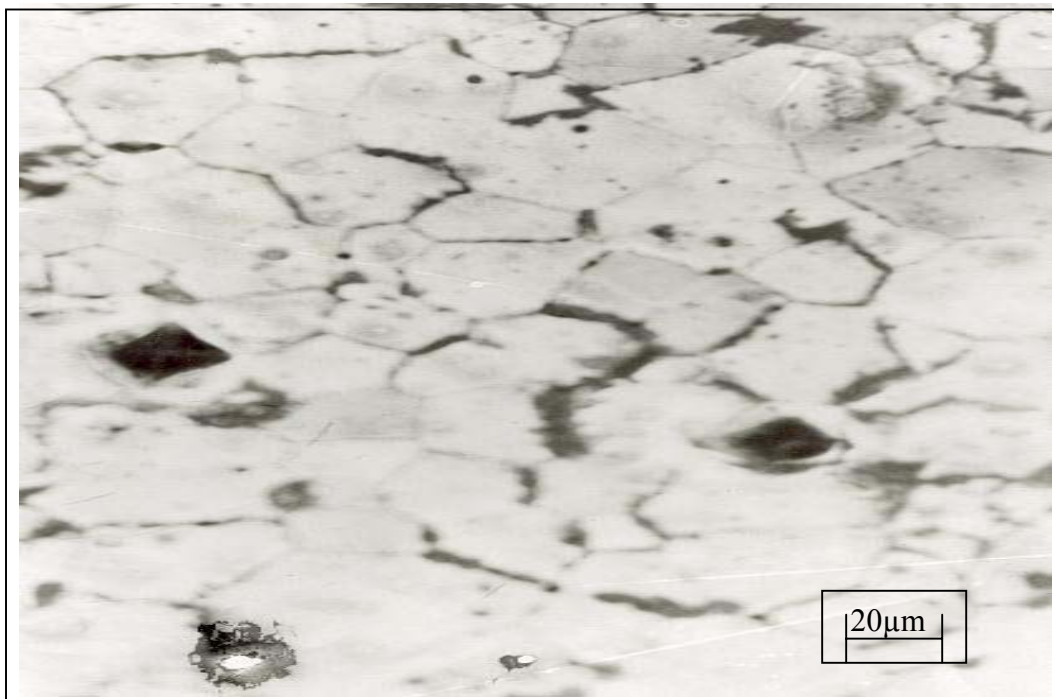


Figure 76. Double couture ou « Mécanismes S » dans l'alliage Al-30 mass.%Zn déformé de 48%, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C , trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C pendant 22 heures

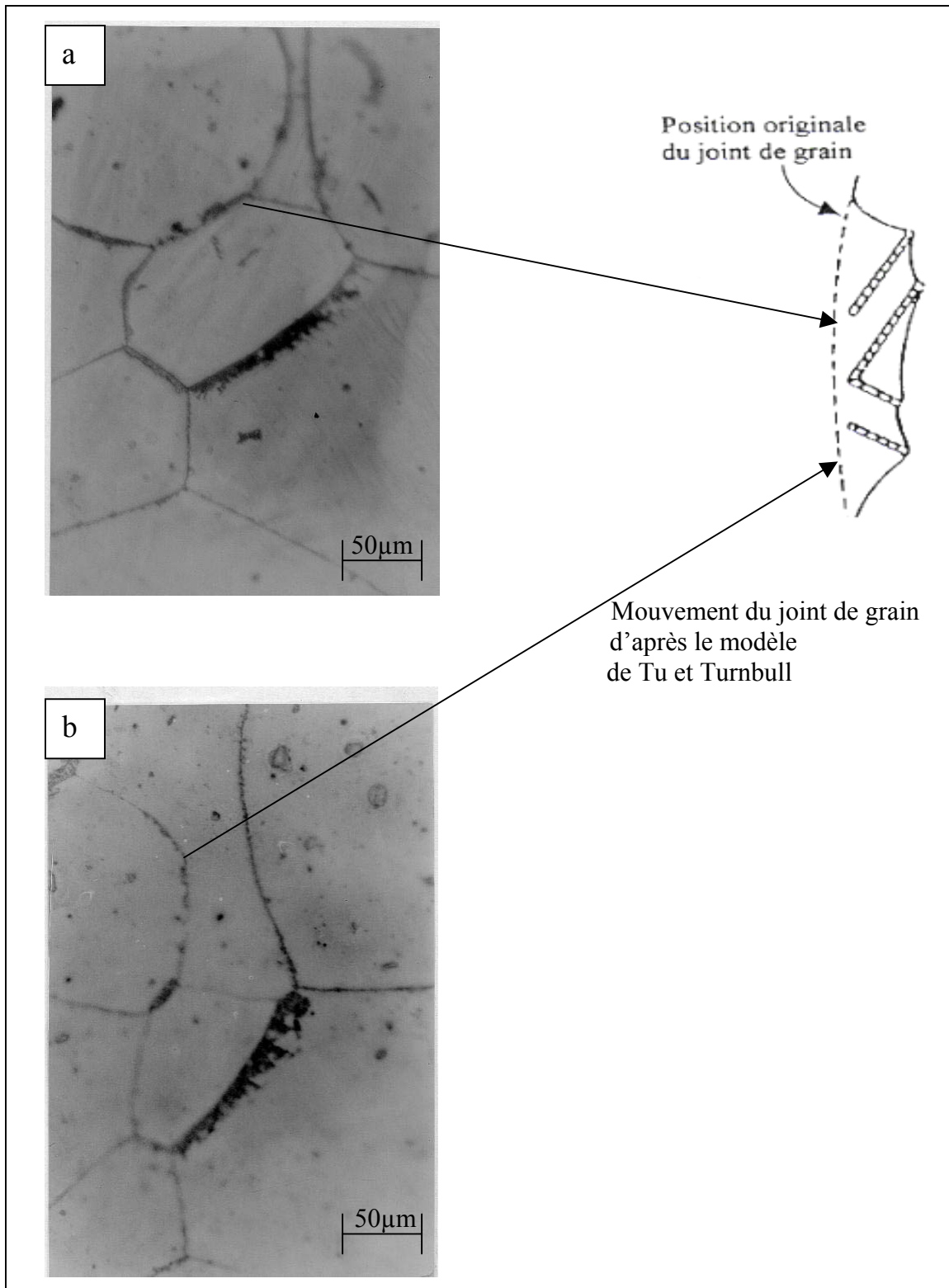


Figure 77. Mouvement du joint de grain lors de la précipitation discontinue dans l'alliage Al-30 mass.%Zn déformé de 48%, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures (a) et pendant 22 heures (b)

VI.4.2. Echantillons déformés après homogénéisation et trempe

Cette deuxième catégorie d'échantillons a subi une déformation par laminage à froid juste après homogénéisation et trempe, ensuite vieillie à 160°C pendant 2 heures, 22 heures et 69 heures. La température de vieillissement est de l'ordre de 160°C.

Comme il est déjà connu, les conditions de germination et de croissance des précipités lamellaires liés aux éléments d'alliages sont non seulement fonction de la température, de l'activité des solutés et de l'énergie de formation des constituants, mais également de leurs structures. Cependant malgré l'introduction d'une densité importante de dislocations par déformation, dans l'alliage Al- 30at. %Zn, afin d'activer le processus de germination et de croissance des précipités, les résultats obtenus pour les différents taux de déformation ne sont pas cohérents entre eux, car on a pu constater :

- 1- Dans les échantillons à taux de déformation inférieur à 30% aucun phénomène provoquant un changement structural n'a été observé (fig.78)
- 2- Les échantillons à taux de déformation situés entre 30 et 50% ont montré une compétition entre la précipitation discontinue et la recristallisation figure 79, figure 80 et figure 81, cependant la précipitation discontinue est régie uniquement par la diffusion aux joints de grain et elle est plus prononcée pour les taux de déformation avoisinant 50%. La taille des grains recristallisés est fine, mais un prolongement excessif du recuit a conduit à un grossissement du grain dans tous les échantillons.
- 3- Les échantillons à taux de déformation supérieur à 50% sont caractérisés par une absence totale des deux réactions et l'apparition des bandes de déformation (glissement) figure 82 et figure 83.
- 4- Les courbes de microdureté en fonction du temps de vieillissement (fig.84) montrent clairement l'adoucissement de l'alliage au cours du vieillissement.
- 5- les figures 85 montrent respectivement les spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Al-30 at.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, ensuite déformé par laminage à froid de 35 % (a) et vieilli à 160°C pendant 69 heures (b). On peut constater clairement le changement des paramètres cristallins confirmant l'apparition d'une seconde phase β précipitée.

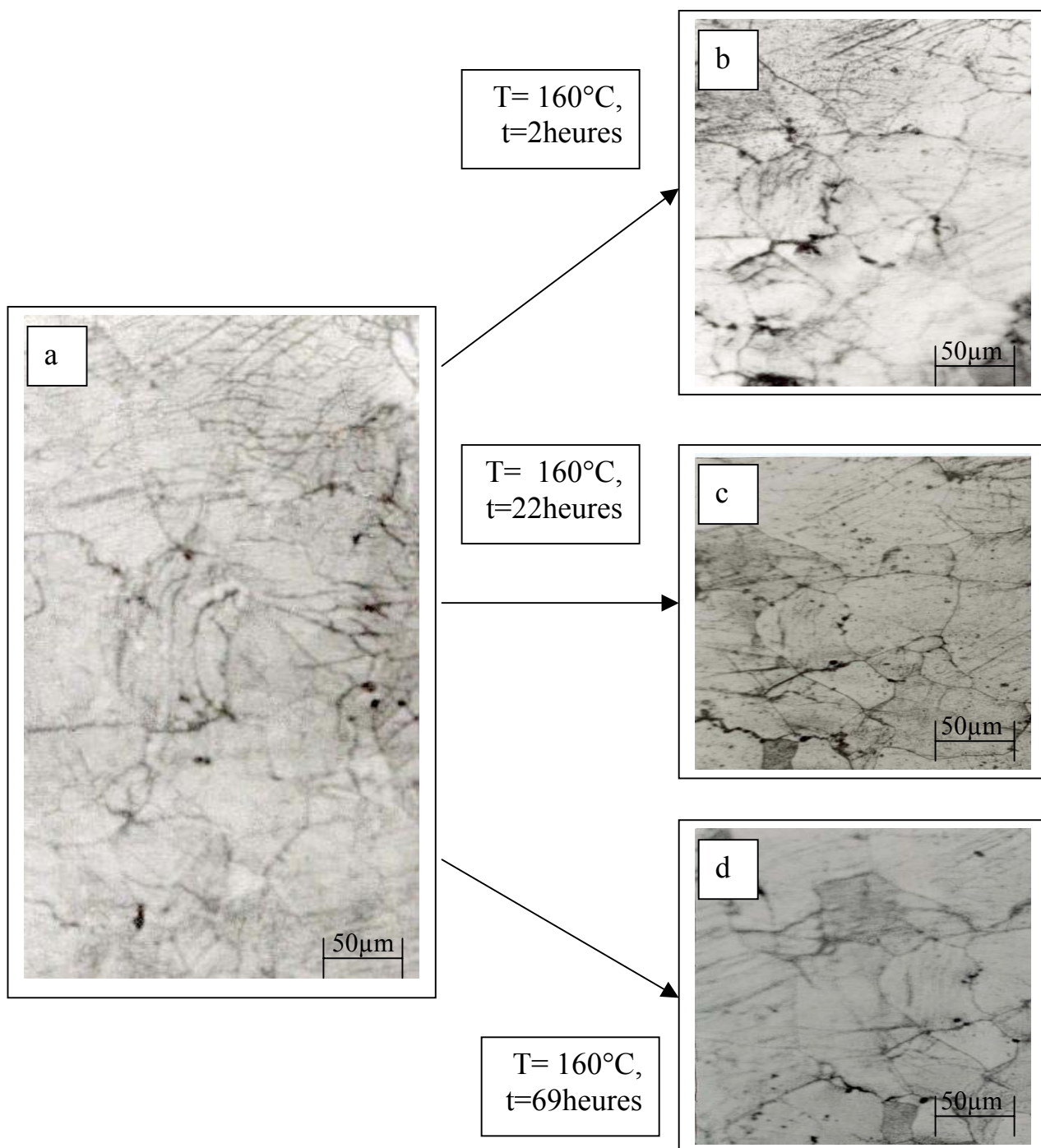


Figure 78. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, déformé de 23% ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures (a), pendant 22 heures (b) et pendant 69 heures (c)

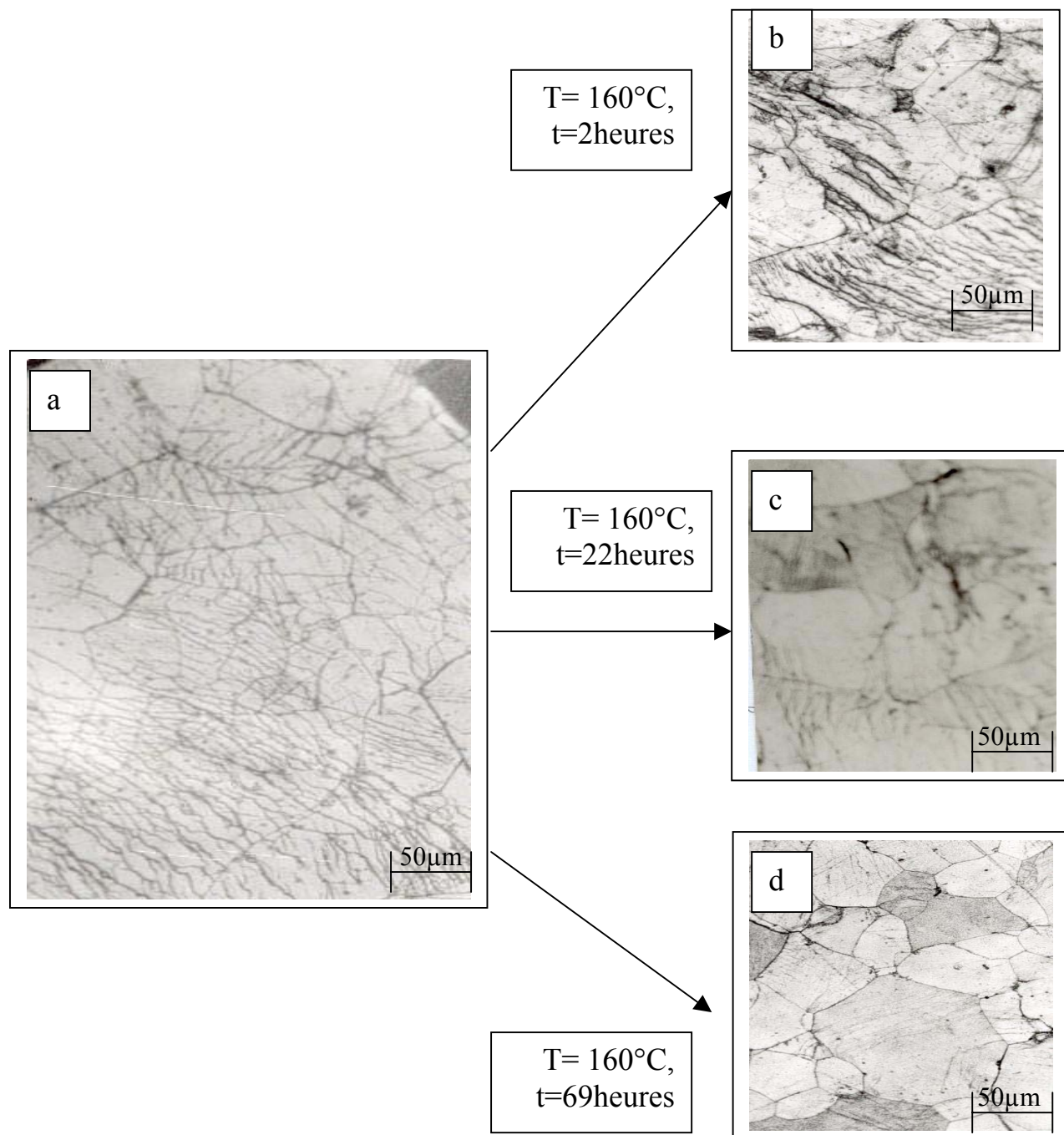


Figure 79. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, déformé de 36% (a), ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures (b), pendant 22 heures (c) et pendant 69 heures (d)

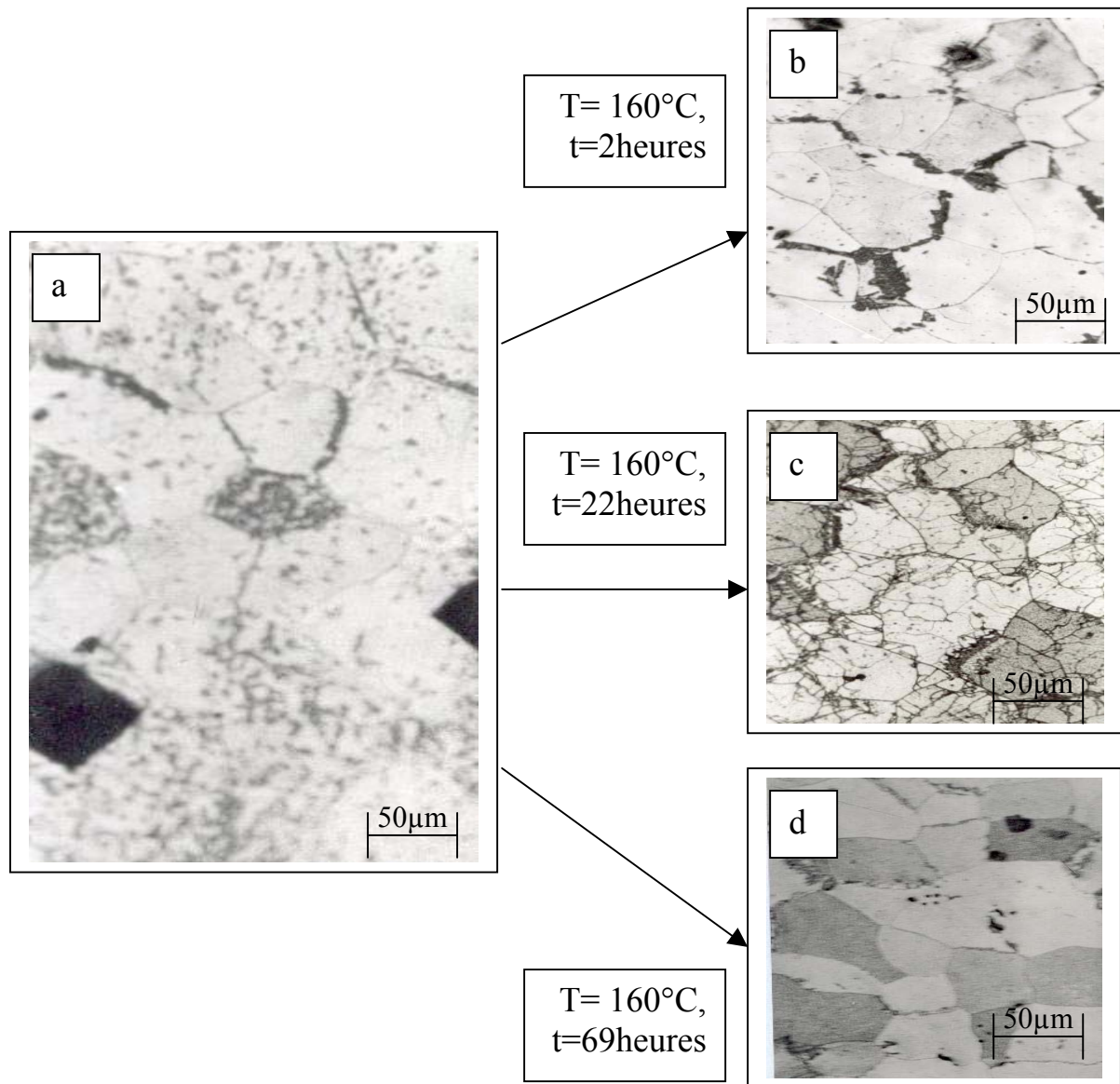


Figure 80. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, déformé de 43% (a), ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures (b), pendant 22 heures (c) et pendant 69 heures (d)

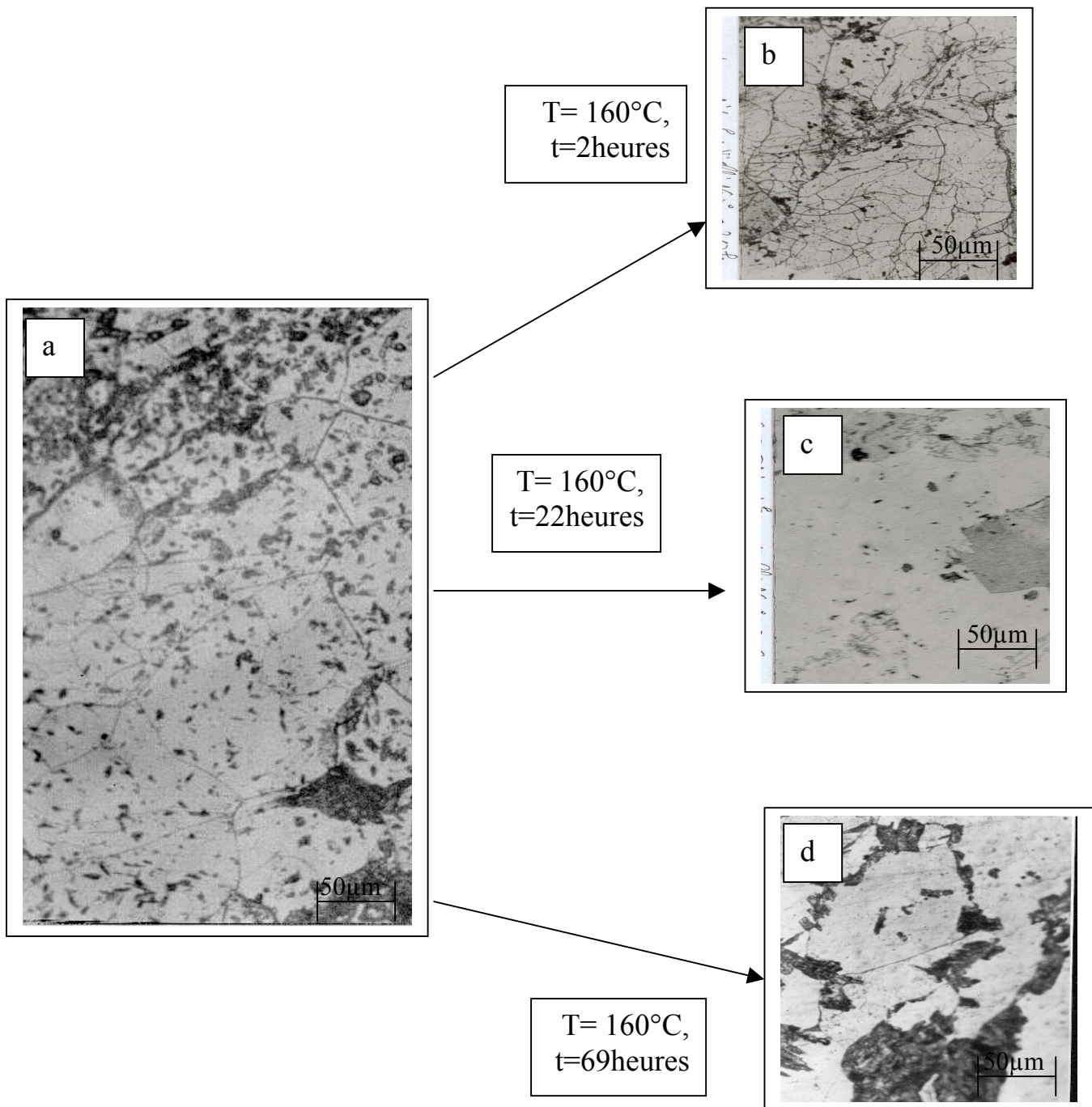


Figure 81. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, déformé de 51% (a), ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures (b), pendant 22 heures (c) et pendant 69 heures (d)

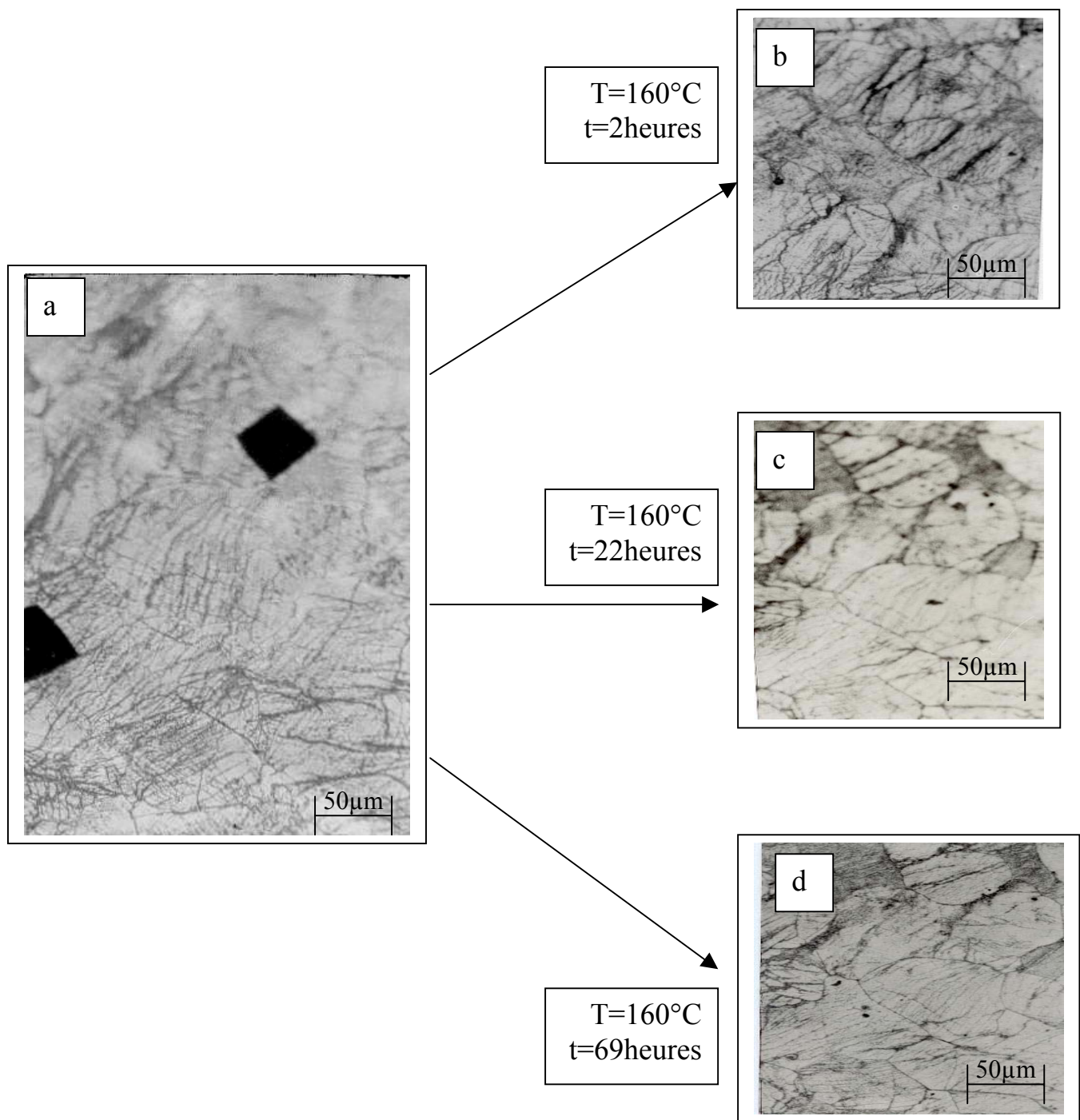


Figure 82. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C , trempé dans la glace, déformé de 55%,(a), ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures (b), pendant 22 heures (c) et pendant 69 heures (d)

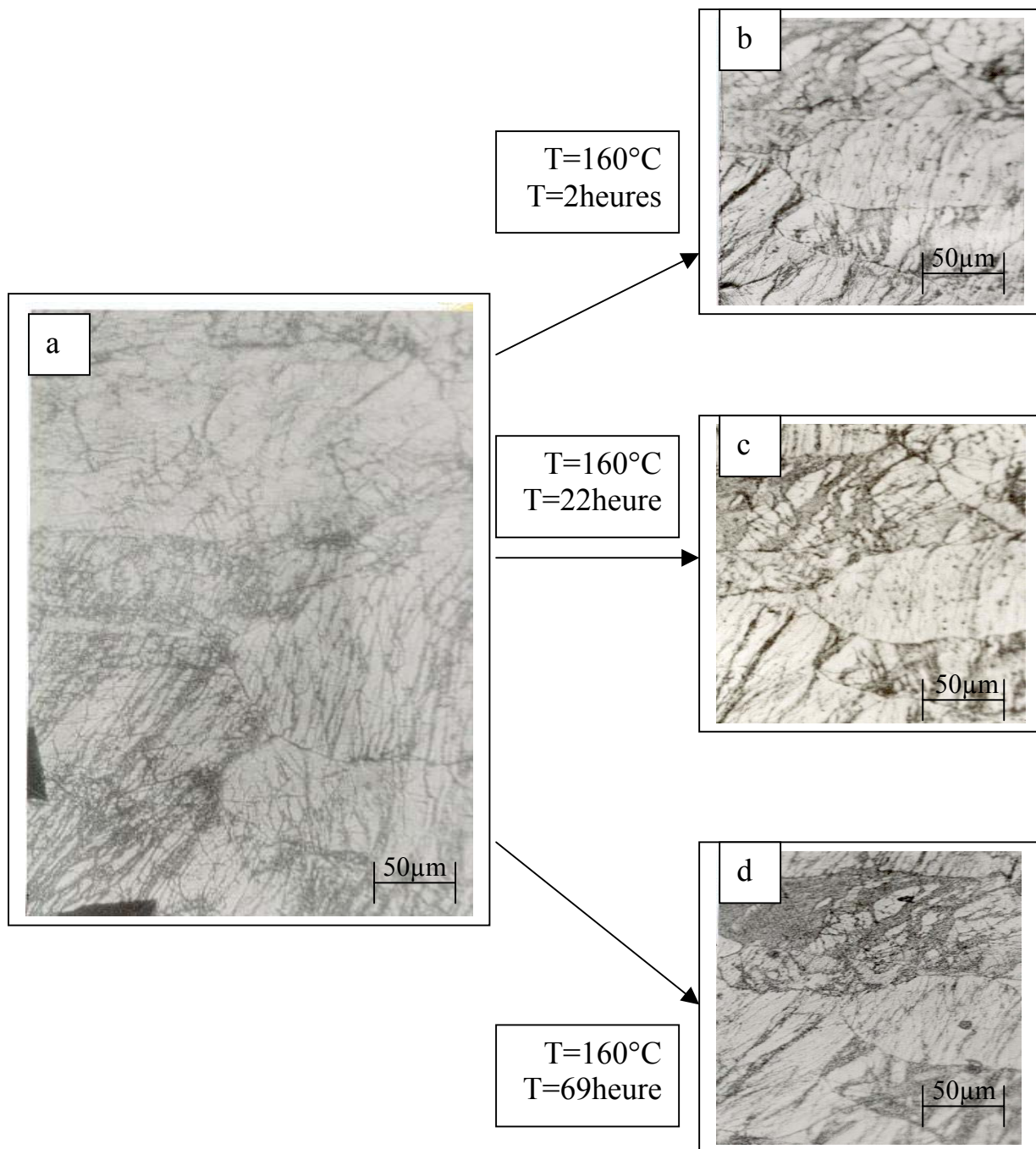


Figure 83. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, déformé de 65% (a), ensuite vieilli à 160°C pendant 2 heures (b), pendant 22 heures (c) et pendant 69 heures (d)

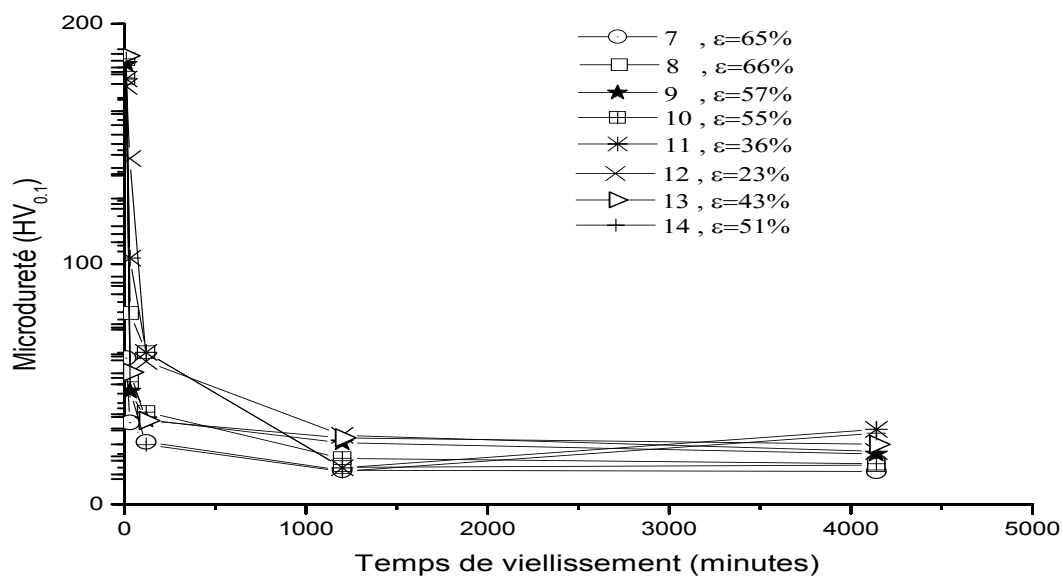
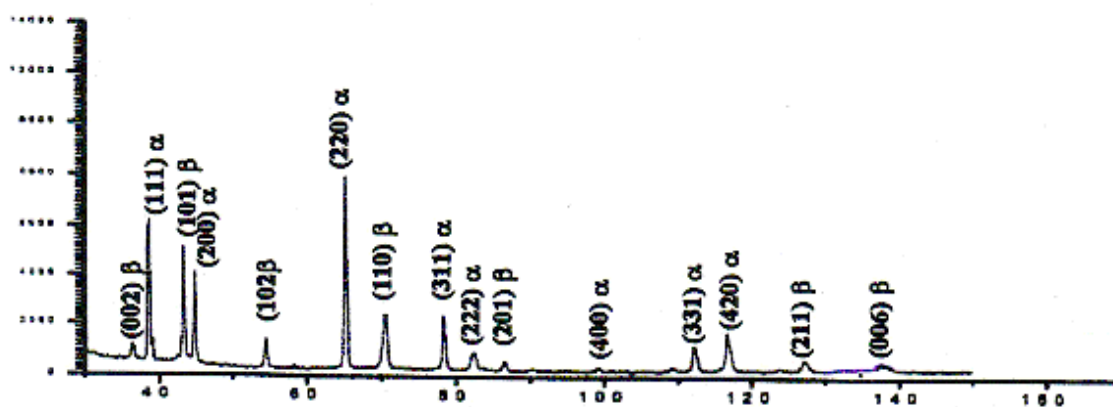


Figure 84. Evolution de la microdureté $HV_{0,1}$ en fonction de la durée de vieillissement de l'alliage Al-30 mass.%Zn, échantillons 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, déformé ensuite vieilli à 160°C

Intensity (arbitrary units)



2θ (degré)

Figure 85. Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Al-30 mass.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C

VI.4.3. Dissolution du précipité lamellaire

Selon les études faite par Pawlowski et Truszkowski [182] sur la réaction de dissolution des précipités cellulaires dans le système d'alliage Al-Zn, cette réaction peut se faire selon deux modes continu et discontinu. Sulonen [183] démontra qu'une dominance continue, par contre la réaction de dissolution se fait d'une façon discontinue dans les échantillon non déformé. La phase dissoute conduit au durcissement de l'alliage, elle augmente la tension du réseau due au précipité riche en soluté, par l'introduction de ce dernier dans la matrice.

Par contre la dissolution continue peut avoir un effet positif sur les propriétés mécaniques des alliages d'une façon générale, car elle peut provoquer l'affinement des grains. En général elle est contrôlée par le processus de diffusion en volume caractérisée par une immobilité du joint de grain. Il a été établi un long recuit d'homogénéisation de plusieurs heures peut donner une complète dissolution des particules de la seconde phase β formée lors de la précipitation discontinue [184].

Les échantillons utilisés pour l'expérimentation ont subi un traitement d'homogénéisation pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace (fig.86a et 86b), vieilli à 160°C pendant 14 heures (fig.87a et 87b) conduisant à la formation de précipité lamellaire. La dissolution est effectuée à une température de 395°C proche de celle de l'homogénéisation. Les résultats obtenus (figures 88a et 88b) montrent clairement que la dissolution après un recuit d'une durée de 10 minutes s'effectue selon le mode discontinu, dont le processus de diffusion en volume est le plus dominant, ce résultat est cohérent avec la bibliographie, car l'alliage en question n'a pas subi de déformation au préalable de la dissolution.

De même aucun affinement du grain n'a été observé, cela est du vraisemblablement à la durée du recuit qui est assez courte, car pour atteindre le stade d'affinement du grain, il faut prolonger la durée de recuit.

La figure 89 montre l'évolution de la microdureté en fonction du temps lors du recuit à 340°C, ou on peut constater que la phase dissoute conduit au durcissement de l'alliage.

VI.4.4. Conclusion

La précipitation discontinue dans l'alliage Al-30 mass.%Zn a été étudiée par les techniques d'analyse tels que : La microscopie optique, la microdureté et la diffraction des rayons X et nous avons trouvé :

1. Pour les échantillons déformé avant homogénéisation et trempe.

- Le taux de déformation joue un rôle essentiel dans le développement de La réaction de précipitation discontinue, plus ce taux est élevé, plus la quantité de précipité est importante, vu la basse température de recuit de vieillissement utilisée dans l'expérimentation, aucun changement de la taille des grains n'a été observé.

2. Pour les échantillons déformé après homogénéisation et trempe.

- Les taux inférieurs à 30 % n'ont pratiquement aucune influence sur les mécanismes de la précipitation.
- Dans l'intervalle du taux de déformation situé entre 30 % et 50 %, on a constaté une interaction entre la recristallisation et la précipitation discontinue.
- Au voisinage du taux de déformation de 50 %, la structure est caractérisée par un grain recristallisé fin.
- Et enfin dans les échantillons aux taux de déformation supérieurs à 50 %, il y a absence totale des deux réactions (précipitation et recristallisation), par contre il y a apparition de bandes de déformation.
- Quelques soit le taux de déformation, les valeurs maximales de microdureté HV ont été observées durant les premiers stades du recuit de vieillissement, ensuite avec le prolongement de la durée de recuit l'alliage s'adoucit. Par contre la dissolution du précipité conduit au durcissement de l'alliage.

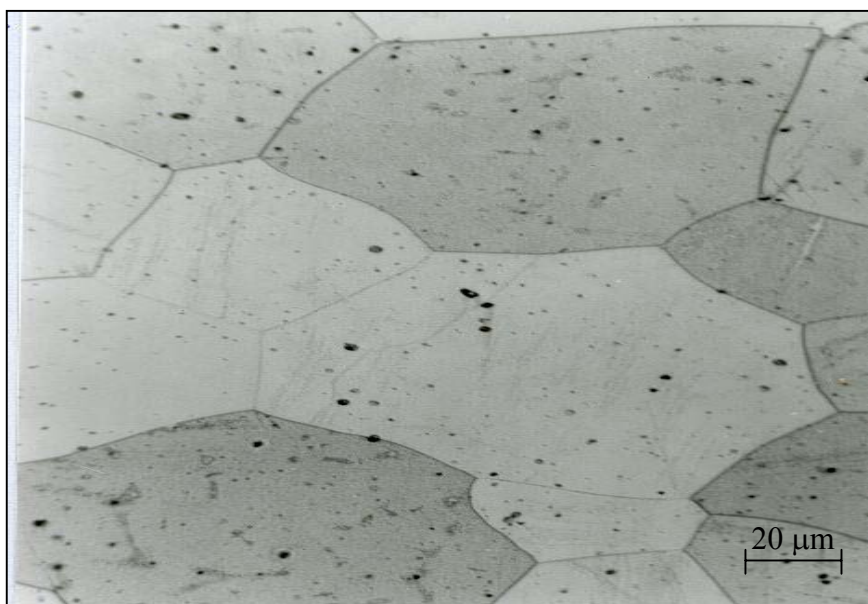
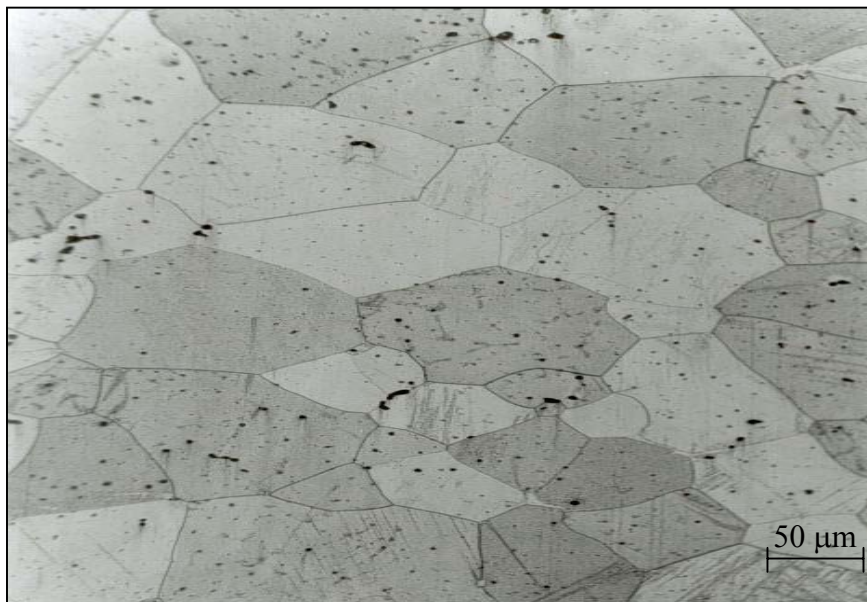


Figure 86. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C , ensuite trempé dans la glace

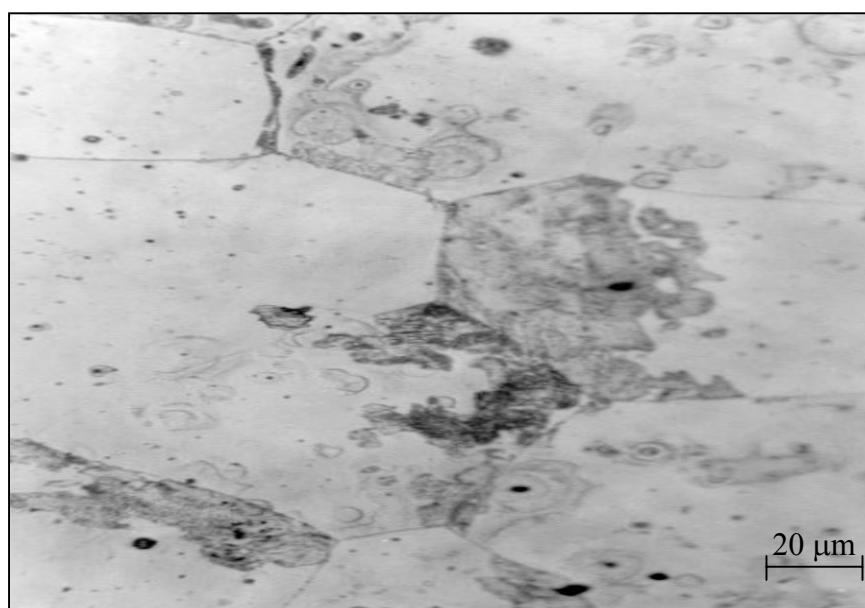
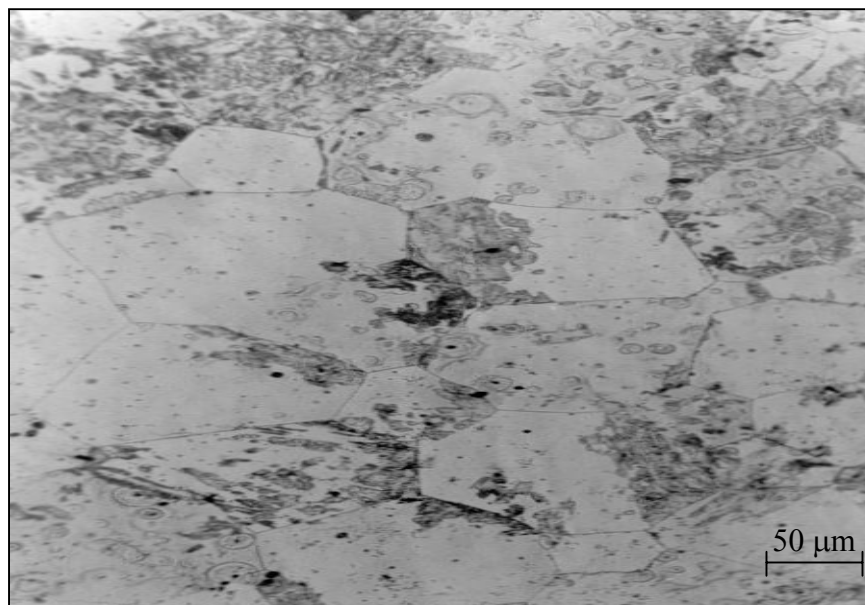


Figure 87. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C , trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C pendant 14 heures

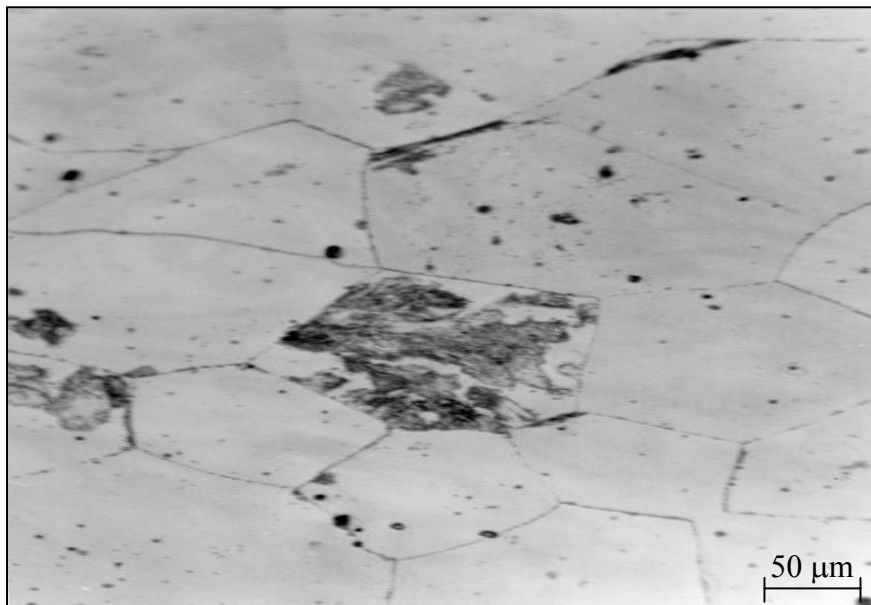
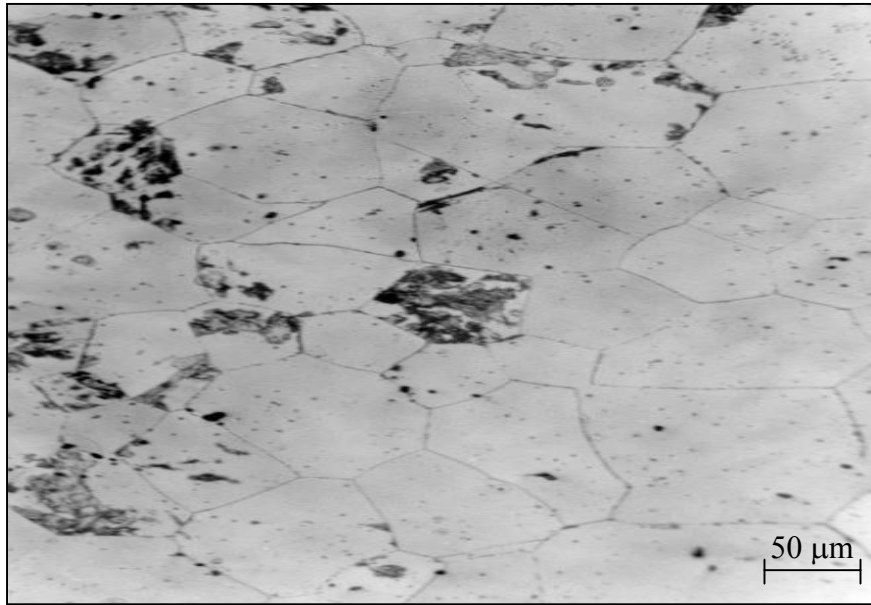
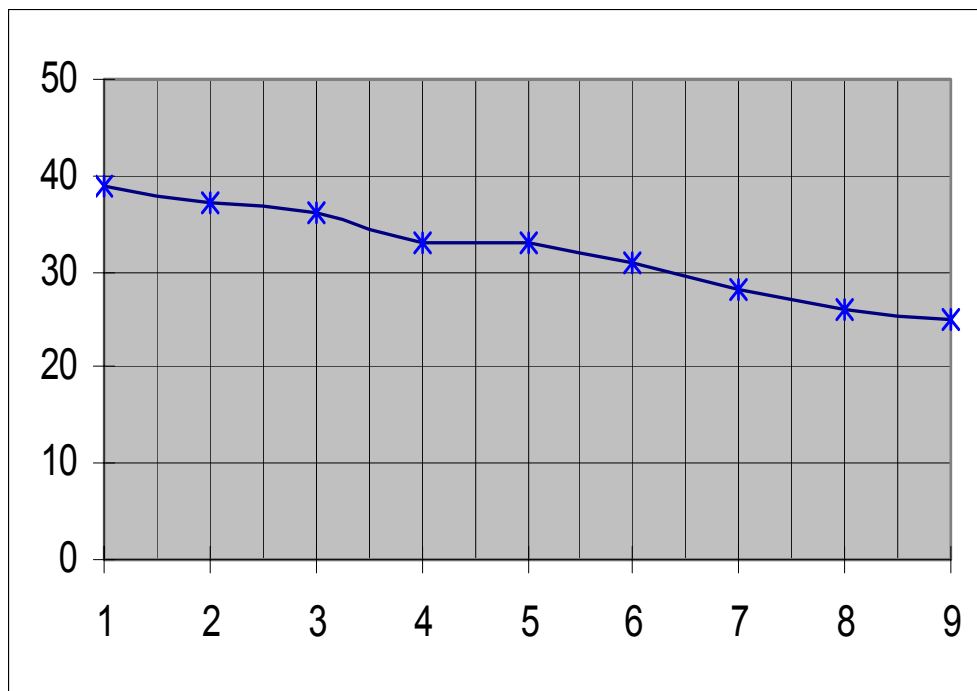


Figure 88. Structure de l'alliage Al-30 mass.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C, trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C pendant 14 heures et recuit à 340°C pendant 10 minutes

$HV_{0,1}$ (Kp/mm²)



Temps en minutes

Figure 89. Evolution de la microdureté $HV_{0,1}$ en fonction de la durée de vieillissement de l'alliage Al-30 mass.%Zn, homogénéisé pendant 21 jours à 450°C , trempé dans la glace, vieilli à 160°C et recuit à 340°C

VI.5. L'alliage Cu- 4,6 at.% In

Les échantillons destinés aux travaux expérimentaux sont homogénéisés pendant 27 jours à la température de 600°C, ensuite trempé dans l'eau glacée. Pour la mise en évidence de l'effet de la déformation sur les mécanismes de la précipitation discontinue on a utilisé différents échantillons déformés par laminage à froid.

Les traitements de vieillissement sont effectués à une température de 400°C, suffisante pour provoquer uniquement la précipitation discontinue. Par contre le traitement de dissolution est effectué à 3 différentes températures de 460°C, 500°C et 600°C et sur les mêmes échantillons vieillis. L'évolution structurale et celle de la microdureté ($HV_{0,1}$) lors des différents stades des traitements ont été suivi par différentes techniques notamment : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), l'analyse thermique différentielle et la microdureté.

VI.5.1. Précipitation discontinue

La température de vieillissement de 400°C a favorisé uniquement la précipitation discontinue (lamellaire) et pas d'autre précipité à autre morphologie et quelque soit le taux de la déformation des échantillons, les précipités sont du type à double ourlets (fig. 90b, fig. 90d et fig. 90f) avec des fronts de réaction possédant une allure ondulée. Le mécanisme de plissement cité en bibliographie a été observé, c'est à dire dans les premiers temps de germination le joint se plisserait localement pour absorber le précipité (fig.95), ce qui confirme une précipitation due à une dynamique du joint de grain.

La figure 91 montre la formation d'une cellule lamellaire à partir d'un joint de grain de la matrice sursaturée α_0 progressant à l'intérieur du grain et elle est constituée des deux phases α et δ , sous forme d'agrégats à structure lamellaire alternée. D'autre part la figure 92 montre la formation de cellules lamellaires plus développées avec une distance interlamellaire variable, tel que A et B zones de petites distances interlamellaires, C et D zones de grandes distances interlamellaires. La formation des lamelles coalescées s'effectue principalement entre deux lamelles fines très proches, ce grossissement commence vraisemblablement lorsque la totalité ou plus moins la grande partie de la structure est précipitée. Pour les lamelles coalescées il s'agit toujours de la même phase comme celle de la précipitation discontinue. Les lamelles conservent au cours de leur croissance leur anisotropie de morphologie, la croissance des lamelles est plus remarquée

dans les échantillons déformés que dans l'échantillon non déformé, c'est une croissance en largeur aboutissant à des ourlets étroits.

Il est généralement admis que seuls les joints de grains à grands angles de la matrice peuvent être les sites préférentiels de la précipitation hétérogène, qui conduit à sa migration lors de la précipitation discontinue. Cependant le problème de la précipitation à partir des joints d'interphase a fait l'objet de nombreuses investigations théoriques. L'idée qu'un joint d'interphase immobile peut fournir des sites favorables pour la germination des particules d'une nouvelle phase à basse température est bien acceptée, la figure 93 met en évidence la localisation de la précipitation discontinue à partir des zones de formation de colonies d'eutectique formées lors de la fusion de l'alliage en question, c'est-à-dire à partir du joint d'interphase (α_0 /colonie d'eutectique). On note aussi que la transformation eutectique est du type discontinu, le joint entre la colonie d'eutectique et α_0 peut-être considéré comme un joint à grand angle capable de développer une réaction discontinue. Récemment il a été mis en évidence que le joint du type interphase peut initier une précipitation discontinue dans l'alliage Cu-12 at. %In [185]. Le prolongement de la durée du vieillissement à 673K n'a aucun effet sur la structure eutectoïdale qui reste inchangée (fig.94). On doit noter aussi que le joint d'interphase possède une structure totalement désordonnée et son énergie est maximale, c'est pourquoi il tend à minimiser son énergie par le développement d'une précipitation discontinue lors du vieillissement.

Cependant la précipitation est beaucoup plus lente sur un joint de grain de petite taille que sur un joint de grain de taille plus importante, une taille critique moyenne des joints de grains mérite d'être mise en évidence pour tels cas. La croissance du grain est illustrée par la figure 95.

L'analyse thermique différentielle (fig.96), dont la courbe est caractérisée par une variation de l'énergie lors de l'élévation de la température et dont le pic exothermique confirme la précipitation d'une nouvelle phase et qui correspond à la phase intermétallique Cu_9In_4 .

Contrairement à la figure 97a, la figure 97b montre une cellule idéale de précipité lamellaire équidistants, parallèles et alignés au plan de migration du front de réaction dans la matrice sursaturée. L'irrégularité de la distance interlamellaire observée dans la figure 97a est due probablement à l'existence de dislocations dans la matrice.

Les observations par microscopie électronique à transmission (MET) (fig.98) montrent l'un des modes de multiplication des lamelles δ , où on a constaté la formation

d'une nouvelle lamelle δ sur le front de réaction par le mécanisme de branchement, (zone indiquée par une flèche). Ce mécanisme favorise le maintien de la distance interlamellaire constante. La régularité de la distance interlamellaire a été observée seulement après un certain stade de croissance. Dans d'autres alliages tels que Fe-Zn [186], il a été observé le mécanisme de germination de nouvelles phases au front de réaction. En accord avec Williams et Butler [187], il y a plusieurs expériences qui confirment le mécanisme de branchement pour expliquer la multiplication des lamelles durant la croissance cellulaire. Nes et Billdal [188], Fournelle et Clark [189] ont observé le phénomène de branchement par microscopie électronique. Tu et Turnbull [190,191] l'ont aussi observé dans le système d'alliage Pb-Sn. Il est apparu que le branchement est le mécanisme principal qui fait que la distance interlamellaire reste constante durant le maintien à une température de revenu constante

La figure 99a illustre le mécanisme de branchement d'une nouvelle lamelle δ dans le but de maintenir la même distance interlamellaire durant le prolongement de la durée du vieillissement (fig. 99b), ce qui confirme nos observations.

L'évolution de la microdureté (fig.100) montre clairement le durcissement structural de tous les échantillons lors de la précipitation discontinue, cependant ce durcissement est relativement important avec l'élévation du taux d'écrouissage.

VI.5.2. Dissolution du précipité lamellaire

La dissolution du précipité dans le cas de l'échantillon 1 ($T=600^\circ$) est extrêmement rapide et accompagnée d'une recristallisation (fig.101b et fig.101c), On peut constater que les germes de recristallisation se forment uniquement dans le domaine des lamelles précipitées, on ne peut pas prédire avec certitude si ce phénomène est lié avec la dissolution ou déjà avec la recristallisation. Le mécanisme de cette dissolution est continu avec diffusion en volume, favorisée par la haute température de dissolution (600°C), cependant la dissolution du précipité a conduit à un adoucissement structural de l'alliage dont la chute de la microdureté est remarquable, diminution de 72 à 46 HV (fig.104a).

Dans le cas de l'échantillon 2 ($T=500^\circ\text{C}$), le mode de la dissolution est discontinue, avec migration inverse du front de réaction, les cellules du précipité se dissolvent à l'intérieur du joint de grain (vers son centre), ce qui confirme la discontinuité de la réaction. Les figures 102b, 102c et 102d montrent clairement la discontinuité de cette réaction. La vitesse de dissolution est relativement faible en comparaison avec l'échantillon 1. ce qui confirme l'effet de la température sur la vitesse de dissolution.

Il existe tout de même une compétition moins importante entre la dissolution et la recristallisation, mais sans qu'il y ait observation de nouvelles macles. Les figures 102d et 103b montrent clairement le mouvement inverse du front de réaction avec rétrécissement du joint de grain. La dissolution du précipité a conduit aussi à un adoucissement structural de l'alliage, caractérisée par une chute de la microdureté de 92 à 53 HV (fig.104b).

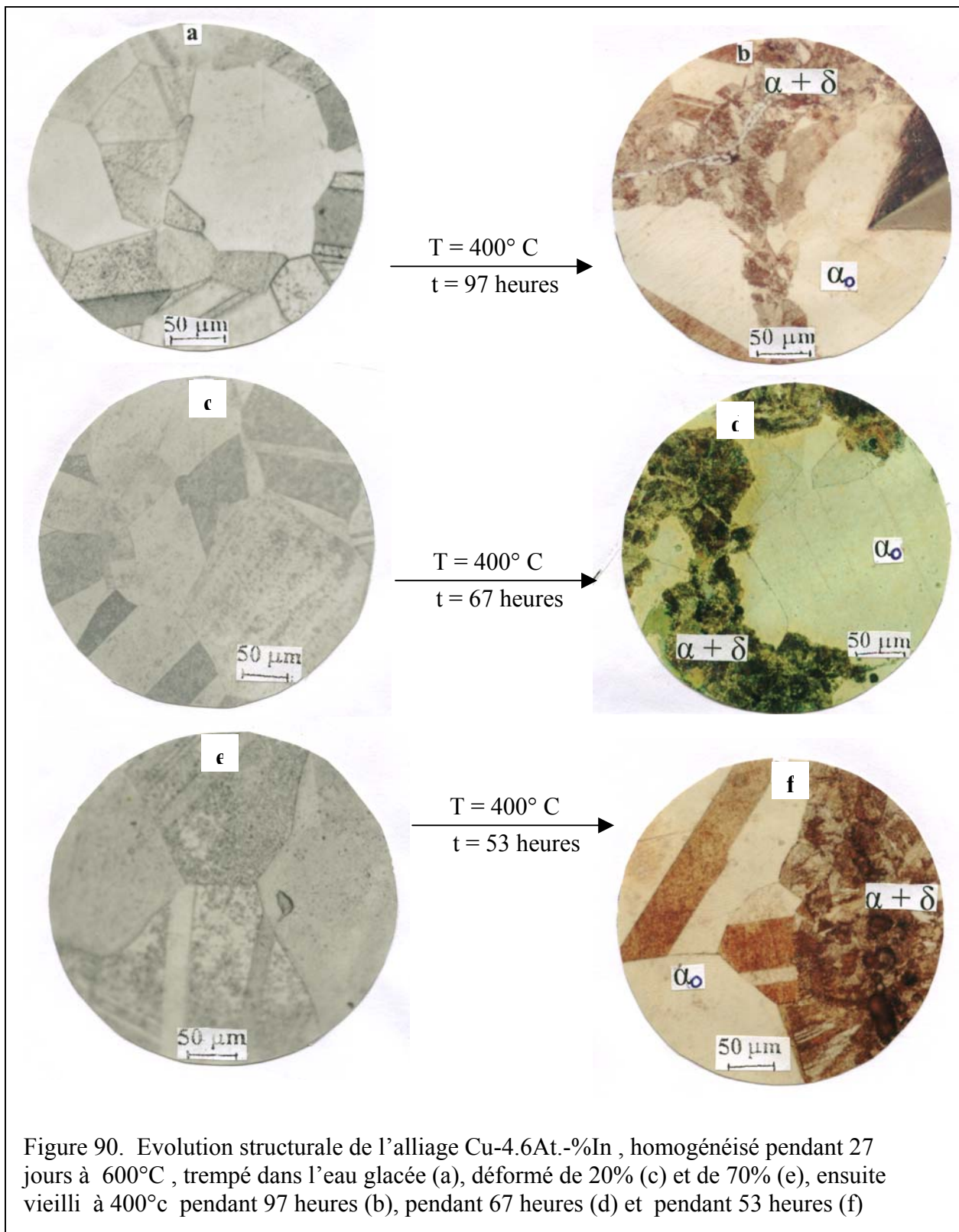
Enfin le cas de l'échantillon 3 ($T=460^{\circ}\text{C}$) le mécanisme de la dissolution est caractérisé par un mouvement inverse du front de réaction, ce qui confirme aussi la discontinuité de la dissolution. Donc on peut en conclure, que le phénomène de dissolution discontinue apparaît à basse température qu'à haute température, qui favorise uniquement la dissolution continue. Ce résultat est en accord avec les théories de la diffusion des atomes dans une solution solide, car les hautes températures favorisent la diffusion en volume, par contre les basses températures conduisent à une diffusion à travers une interface. Cependant l'effet de la température sur la vitesse de dissolution est très remarquable en comparaison avec les 2 premiers échantillons, le processus de dissolution dans ce cas est très lent fig.104b, fig.104c et fig.104d, il est vraisemblablement freiné par le processus de globalisation du précipité lamellaire fig.104e agrandissement de la figure 103d. Outre cela on a pu observer la formation de macles après 232 minutes, ensuite leur disparition après 36 heures de recuit. Aucun processus de recristallisation n'a été observé au cours des traitements de dissolution, qui a conduit aussi à la chute de la microdureté de 105 à 73 HV fig.104c.

VI.5.3 Conclusion

Les résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse utilisées à cet égard sont cohérents entre eux et confirment plusieurs travaux consacrés à l'étude de la réaction de précipitation et de dissolution discontinue dans le système d'alliage Cu-In. Cependant la température de 400°C favorise uniquement la précipitation discontinue et pas d'autres précipités à autre morphologie. Les lamelles sont du type à doubles ourlets avec une allure ondulée. La présence des lamelles fines et coalescées confirme la compétition existante entre ces deux morphologies de lamelles. Les joints de grains sont caractérisés par un plissement pour absorber le précipité lors de leur mouvement. L'effet du taux de déformation est remarquable sur la vitesse la précipitation durant le stade initial, par contre aucun effet n'a été constaté sur la coalescence du précipité. La précipitation s'effectue principalement dans les zones à gros grains, car la taille moyenne

initiale des grains possède une influence sur les mécanismes de la précipitation. L'apparition de la nouvelle phase intermétallique Cu_9In_4 a conduit au durcissement de l'alliage. Les précipités lamellaires sont développés à partir d'un joint d'interphase, qu'à partir d'un joint de grain de la matrice sursaturée. De même le mécanisme de branchement est le mode le plus favorable de multiplication des lamelles de précipité.

L'effet de la température sur le mécanisme de la dissolution du précipité lamellaire a montré d'une part que la dissolution s'effectue suivant deux mécanismes différents, l'un continu pour les températures de 600°C et de 500°C et dont la diffusion s'effectue en volume et accompagnée par la formation de macles. L'autre est du type discontinu pour le cas de la température de 460°C avec diffusion à travers les joints de grains et d'une autre part le processus de dissolution est relativement lent pour la température de 460°C , freiné vraisemblablement par la sphéroidisation du précipité lamellaire. Les courbes de microdureté Vickers ont montré que la dissolution est accompagnée d'une diminution de la dureté.



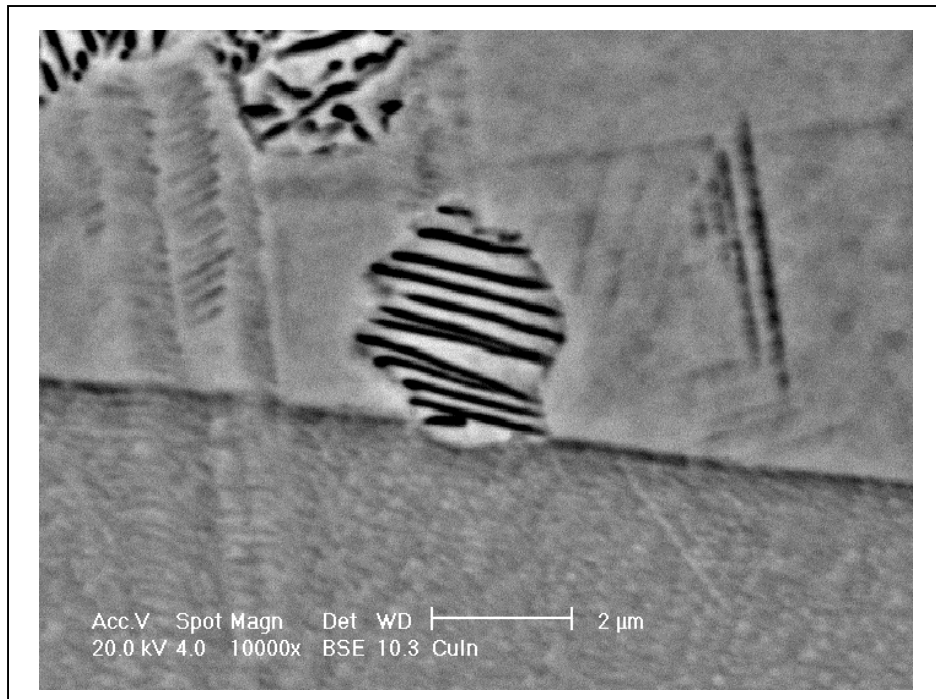


Figure 91. Microstructure par MEB de la formation d'une cellule lamellaire à partir d'un joint de grain, lors du vieillissement à 400°C, pendant 1 heure de l'alliage Cu-4,5 at. % In homogénéisé pendant 27 jours à 600°C , trempé dans l'eau glacée

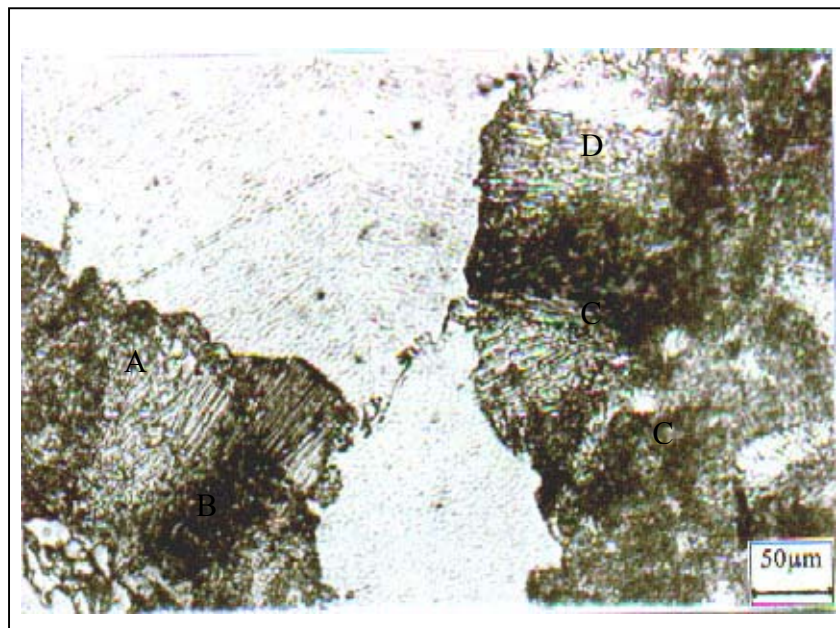


Figure 92. Précipitation cellulaire lors du vieillissement isotherme à 400°C pendant 2 heures de l'alliage Cu-4,5 at. % In homogénéisé pendant 27 jours à 600°C , trempé dans l'eau glacée

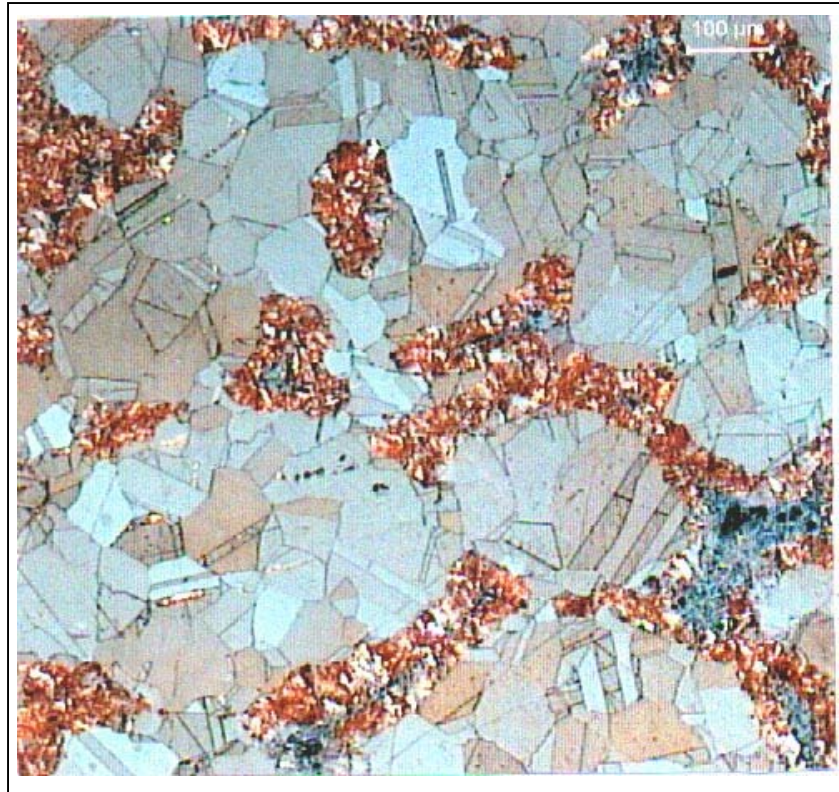


Figure 93. Développement préférentiel de la précipitation cellulaire à partir de colonies d'eutectique lors du vieillissement isotherme de l'alliage à 400°C pendant 1 heures Cu-4,5 at. % In homogénéisé pendant 27 jours à 600°C , trempé dans l'eau glacée



Figure 94. Précipitation lamellaire de part et d'autre de colonies d'eutectique (zones blanches), après Vieillissement à 400°C pendant 10 heures de l'alliage Cu-4,5 at. %In homogénéisé pendant 27 jours à 600°C , trempé dans l'eau glacée

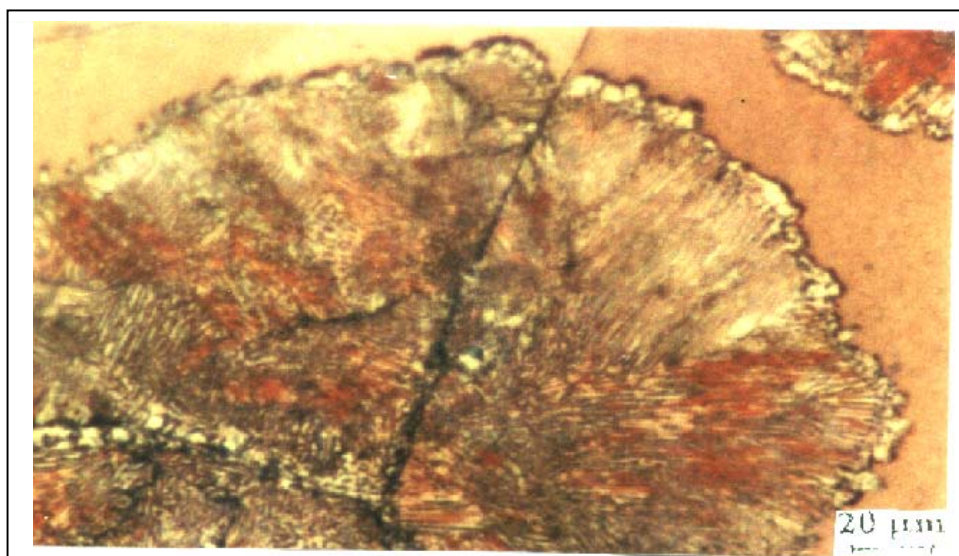


Figure 95. Evolution structurale de l'alliage Cu-4.6At.-%In , homogénéisé pendant 27 jours à 600°C , trempé dans l'eau, déformé de 20%, ensuite vieilli à 400°C pendant 67 heures

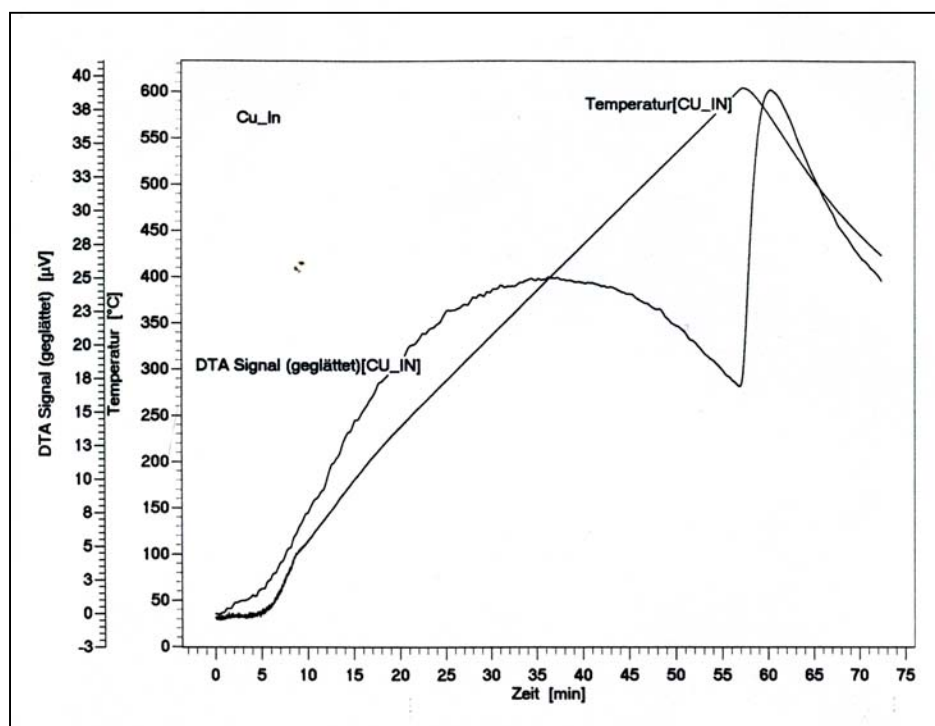


Figure 96. Courbes de l'analyse thermique différentielle de l'alliage Cu-4,6 At.-%In, homogénéisé pendant 27 jours à T=600°C, trempé de l'échantillon 1 non déformé.

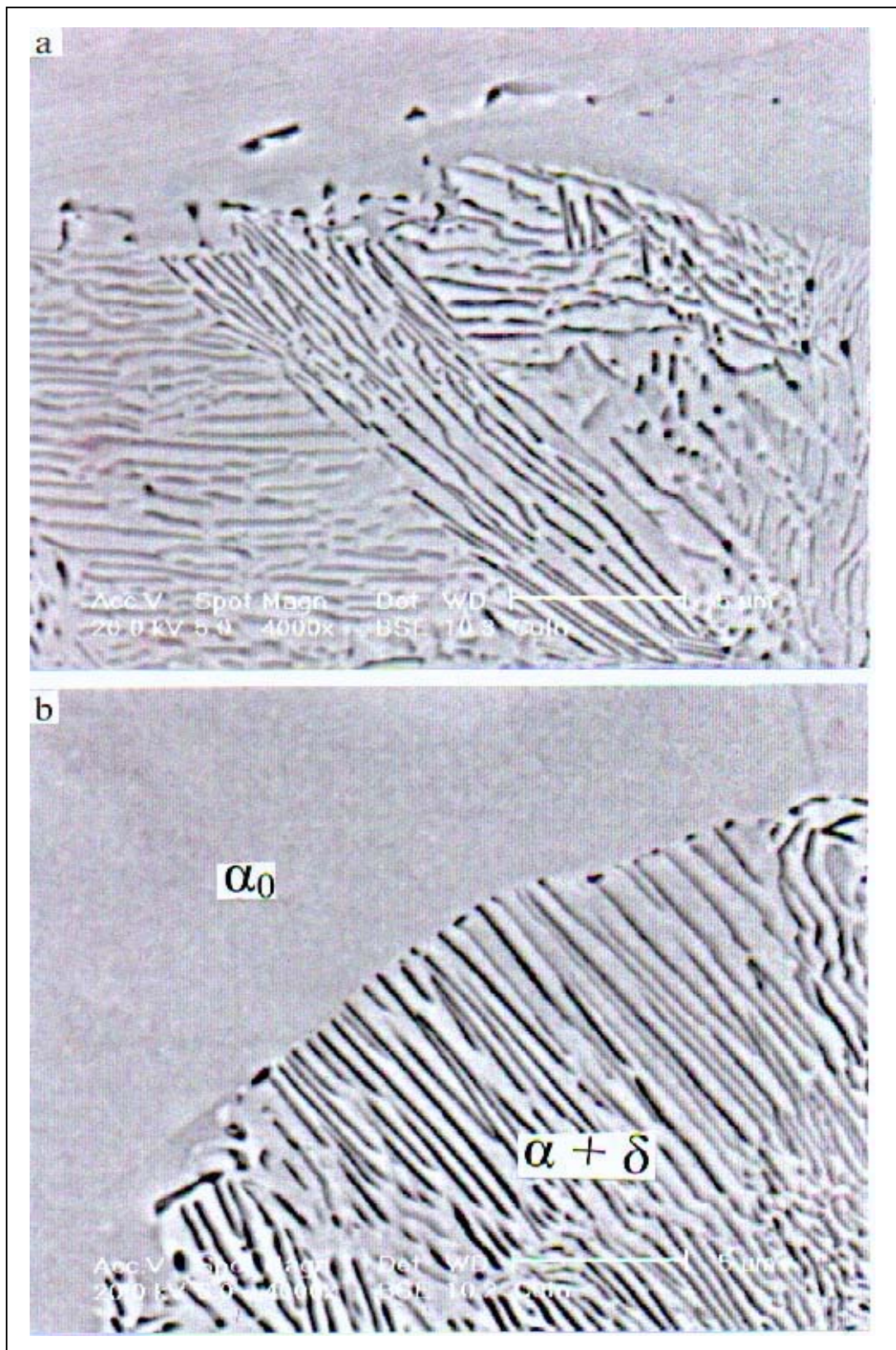


Figure 97. Deux types de cellules: (a) cellules caractérisées par une distance interlamellaire irrégulière (b) colonie idéale de précipité discontinu lors du vieillissement isotherme à 400°C pendant 2 heures de l'alliage Cu-4,5 at. % In homogénéisé pendant 27 jours à 600°C , trempé dans l'eau glacée

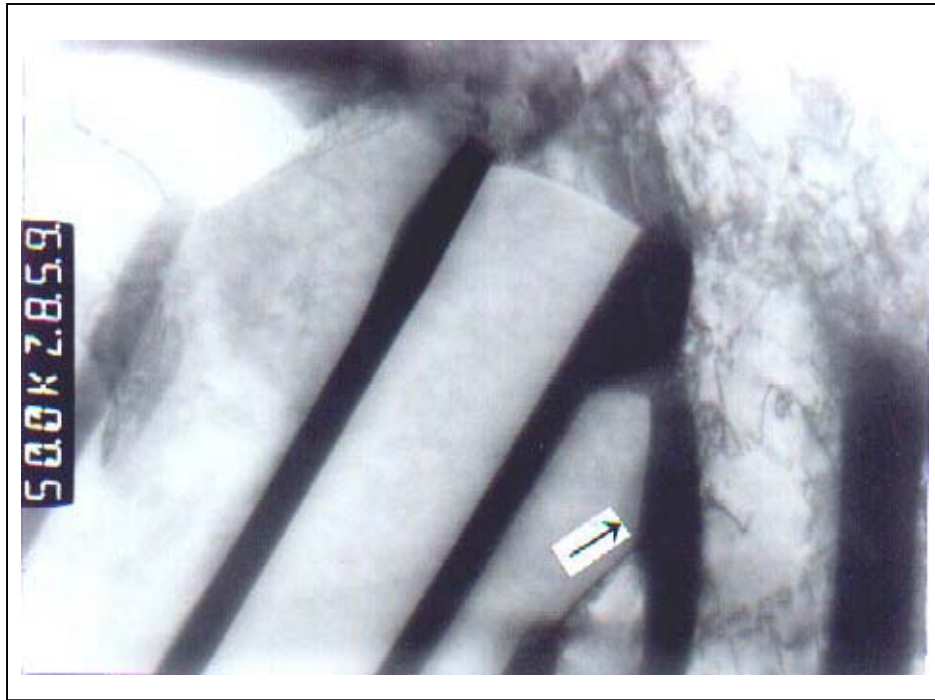


Figure 98. Mécanisme de branchement typique observé par MET lors du vieillissement isotherme 400°C pendant 2 heures de l'alliage Cu-4,5 at. % In homogénéisé pendant 27 jours à 600°C , trempé dans l'eau glacée

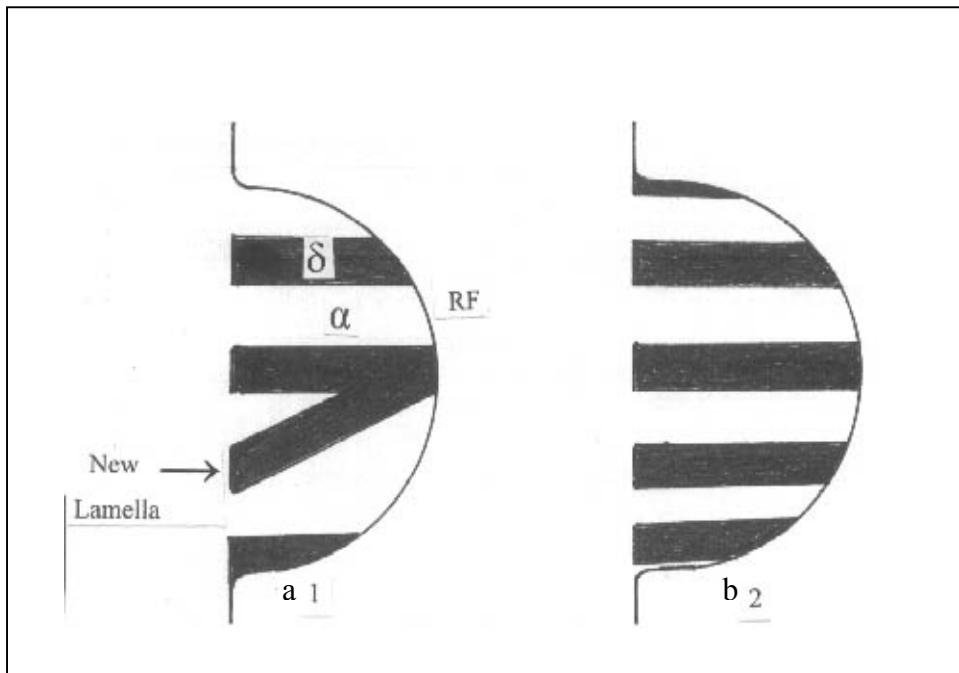


Figure 99. Illustration du mécanisme de branchement observé lors du vieillissement isotherme de l'alliage Cu-4,5 at. % In (1) formation de nouvelles lamelles δ par branchement sur le FR (zone indiqué par la flèche) (2) colonie idéale de précipité discontinu, avec les lamelles équidistants et parallèles [188]

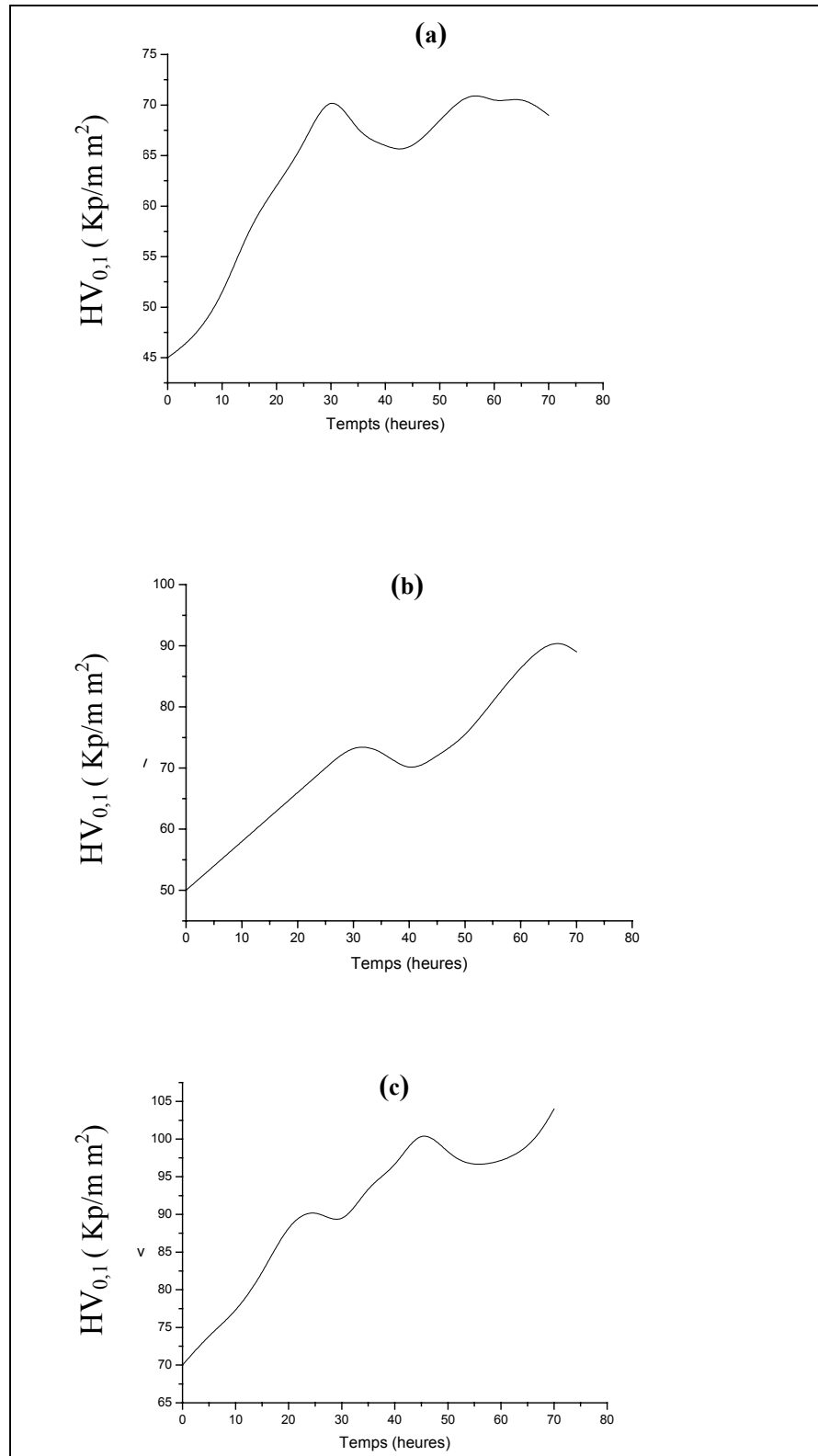


Figure 100. Evolution de la microdureté $HV_{0,1}$ en fonction de la durée de recuit de vieillissement de l'alliage Cu-4.6 at.%In , homogénéisé pendant 27 jours à $T= 600^{\circ}C$, trempé à l'eau, ensuite recuit à $T= 400^{\circ}C$, (a) échantillon 1 non déformé, (b) échantillon 2 déformé ($\epsilon=20\%$) et (c) échantillon 3 déformé ($\epsilon=70\%$)

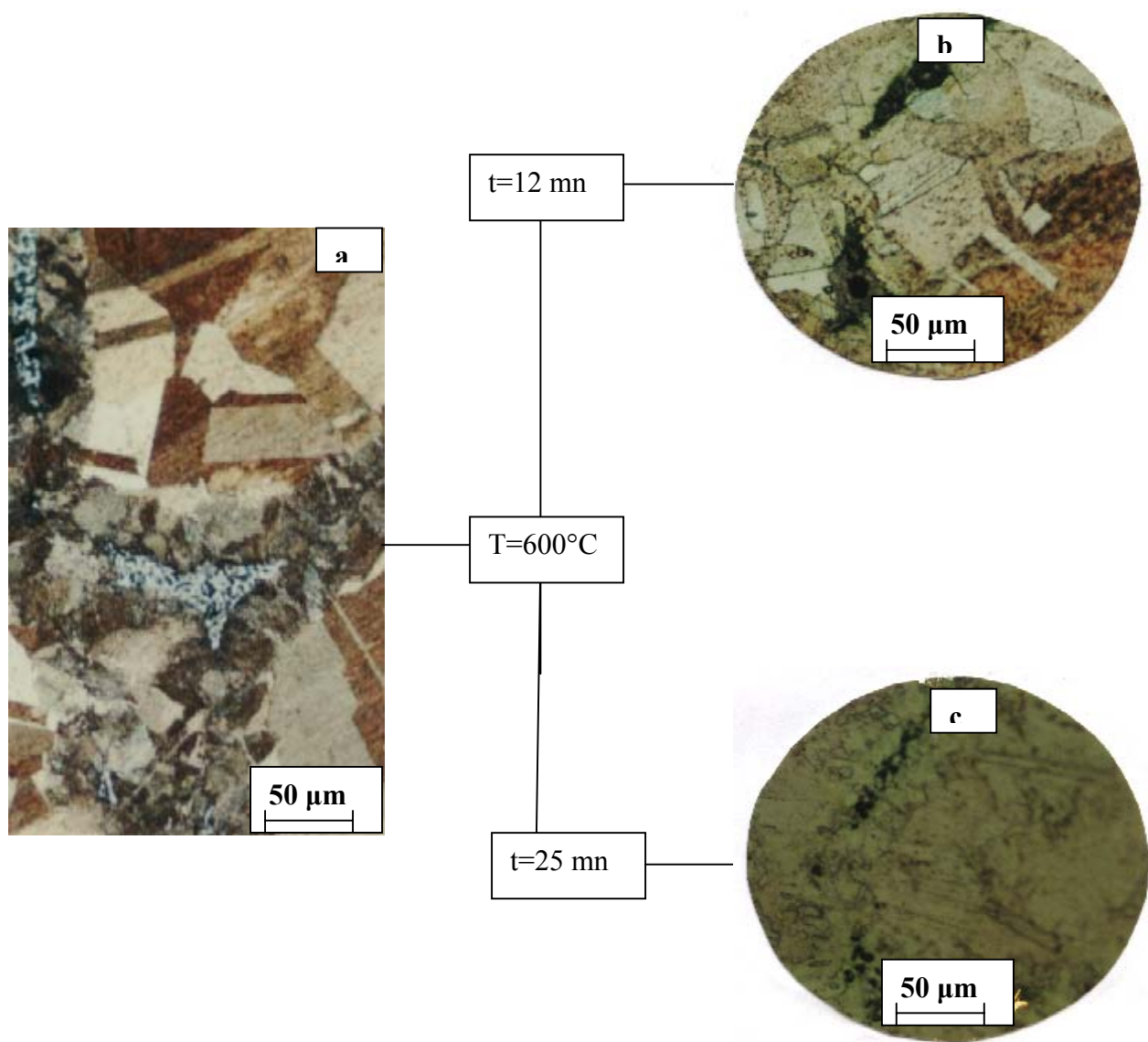


Figure 101. Evolution structurale de l'alliage Cu-4.6 at.-%In , homogénéisé pendant 27 jours à $T= 600^{\circ}\text{C}$, trempé dans l'eau , ensuite vieilli à $T= 400^{\circ}\text{C}$ pendant 97 heures (a), suivi d'une dissolution à $T= 600^{\circ}\text{C}$ pendant 12 minutes (b) et pendant 25 minutes (c) de l'échantillon 1 non déformé

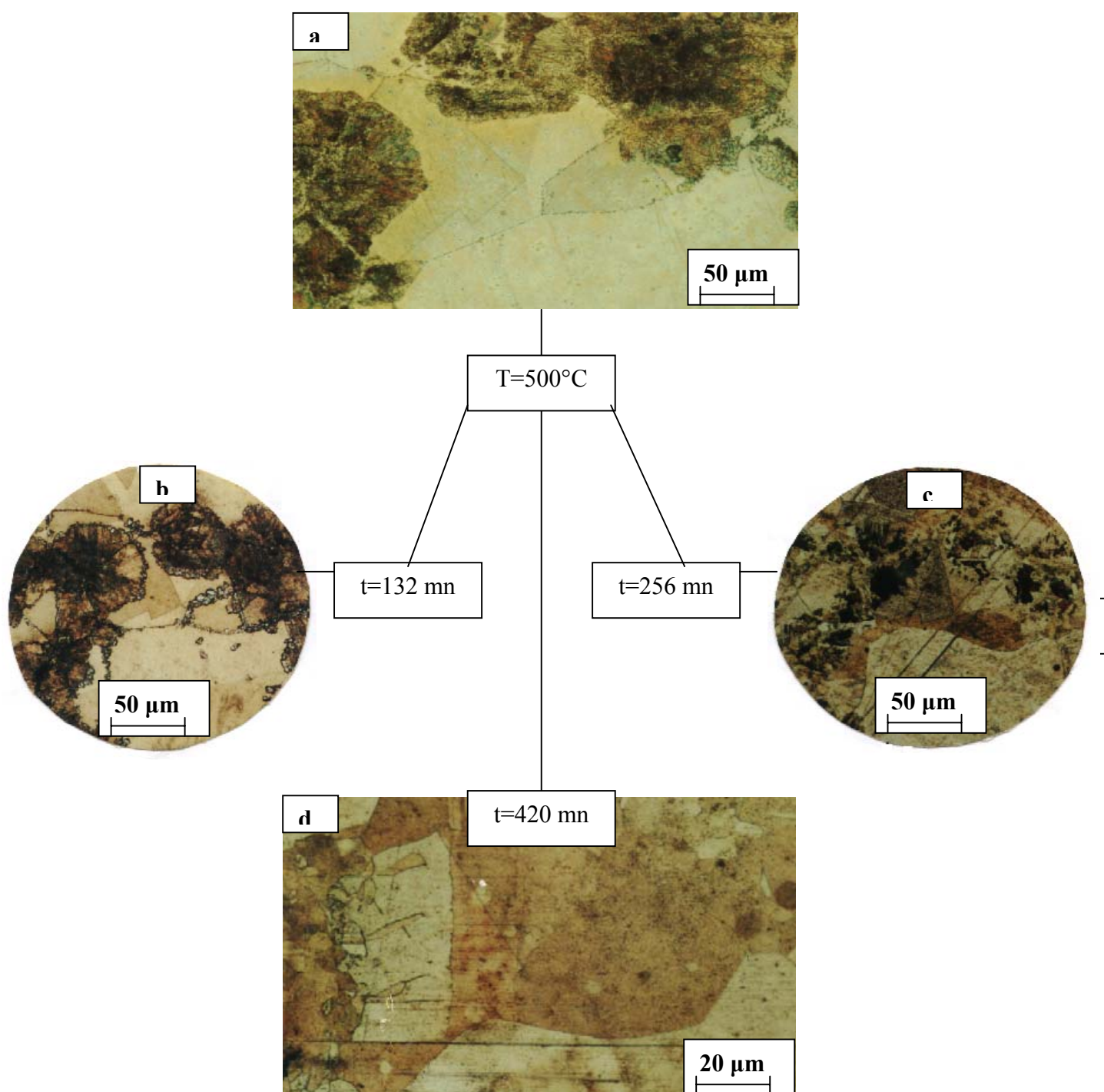


Figure 102. Evolution structurale de l'alliage Cu-4.6 at.-%In , homogénéisé pendant 27jours à $T= 600^{\circ}\text{C}$, trempé dans l'eau , ensuite vieilli à $T= 400^{\circ}\text{C}$ pendant 67 heures (a), suivi d'une dissolution à $T= 500^{\circ}\text{C}$ pendant 132 minutes (b), 256 minutes (c) et 420 minutes (d) de l'échantillon 2 déformé ($\epsilon=20\%$).

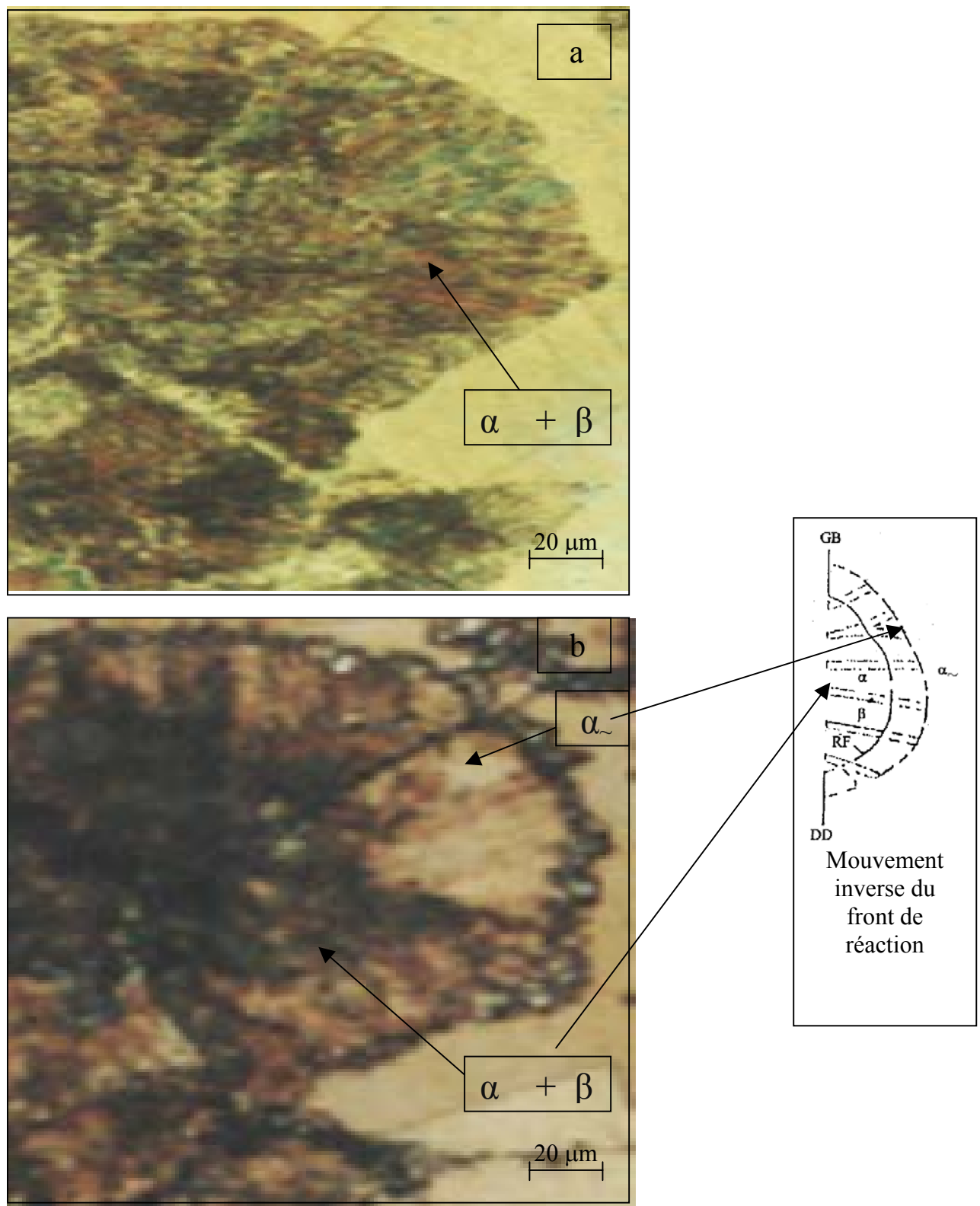


Figure 103. Evolution structurale de l'alliage Cu-4.6at.%In, homogénéisé pendant 27 jours à $T = 600^{\circ}\text{C}$, trempé dans l'eau, ensuite vieilli à $T = 400^{\circ}\text{C}$ pendant 67 heures (a), suivi d'une dissolution à $T = 500^{\circ}\text{C}$ pendant 132 minutes (b) de l'échantillon 2 déformé ($\epsilon = 20\%$).

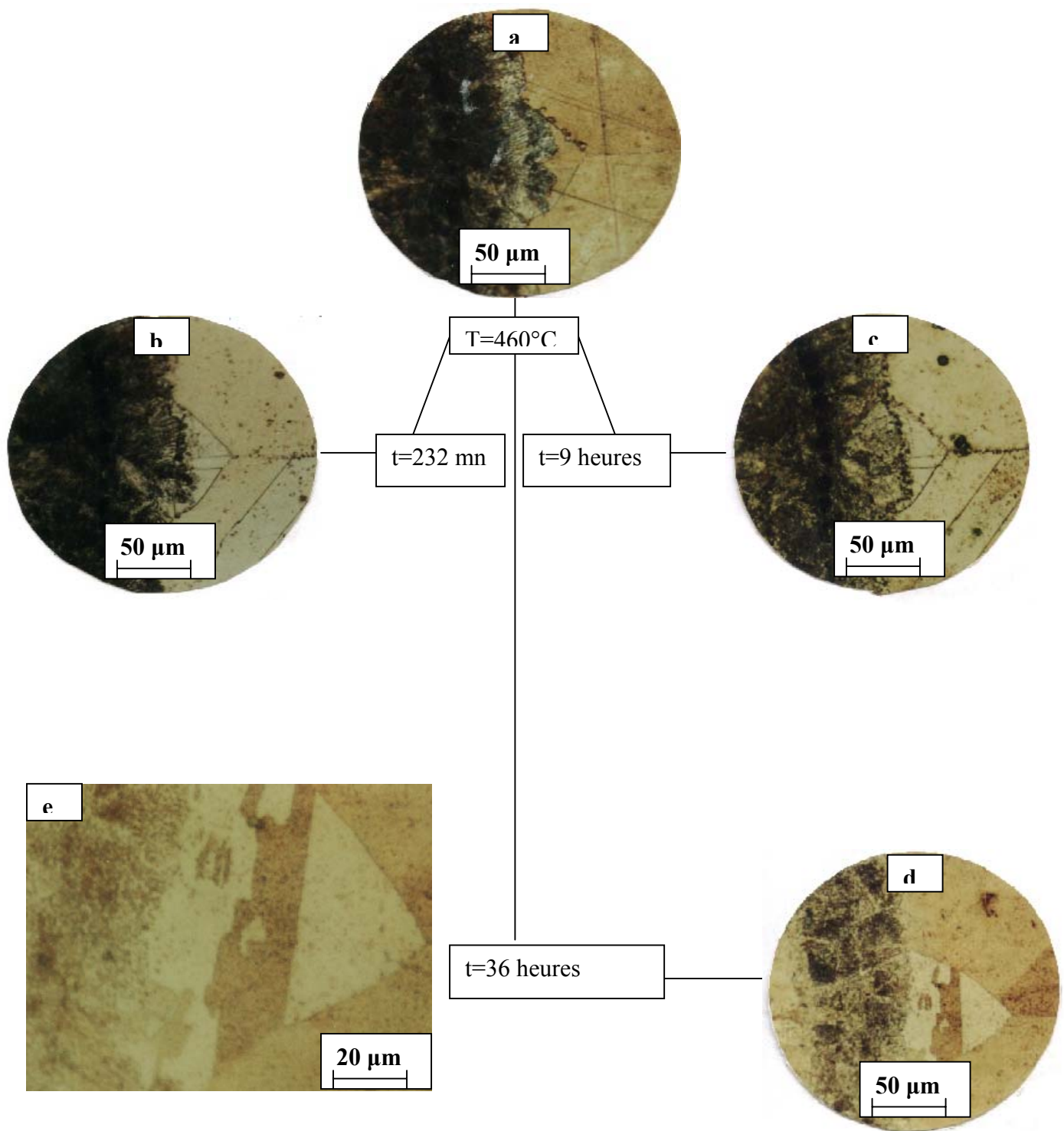


Figure 104. Evolution structurale de l'alliage Cu-4.6at.-%In , homogénéisé pendant 27 jours à $T= 600^{\circ}\text{C}$, trempé dans l'eau , ensuite vieilli à $T= 400^{\circ}\text{C}$ pendant 53 heures (a), suivi d'une dissolution à $T= 460^{\circ}\text{C}$ pendant 232 minutes (b), 9 heures (c) et 36 heures(d) de l'échantillon 3 déformé ($\epsilon=70\%$).

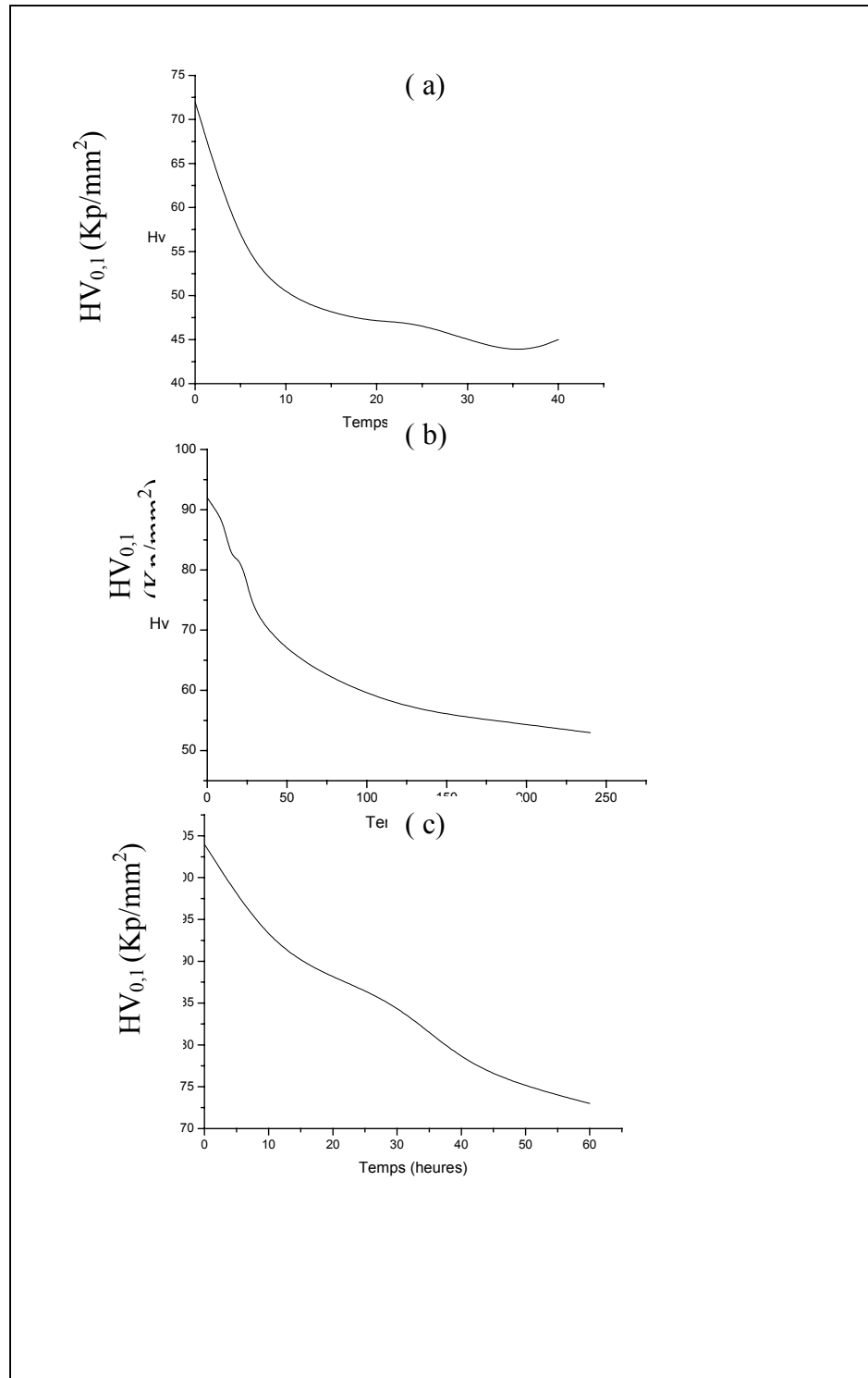


Figure 105. Evolution de la microdureté $HV_{0,1}$ en fonction de la durée de dissolution de l'alliage Cu-4.6at.-%In , homogénéisé pendant 27 jours à $T= 600^{\circ}C$, trempé dans l'eau , ensuite recuit à $T= 400^{\circ}C$, (a) échantillon 1 non déformé, (b) échantillon2 déformé ($\epsilon=20\%$) et (c) échantillon 3 déformé ($\epsilon=70\%$).

VI.6. L'alliage Mg–8 mass.% Al

VI.6.1. Précipitation discontinue

Les lingots obtenus ont été homogénéisés à 440°C pendant 44 heures et trempés dans l'eau glacée. Afin de mettre en évidence l'effet de la température sur les mécanismes de la précipitation, on a choisi trois différentes températures de vieillissement (160°C, 220°C et 270°C) favorables à ce type de transformation

La déformation des échantillons utilisés pour le vieillissement à 160°C a été obtenue par laminage à froid. Les conditions de vieillissement sont obtenues simultanément à partir de la littérature et du diagramme d'équilibre du système d'alliage Mg-Al. La microscopie optique, la diffraction des rayons X et la microdureté Vickers sont les principales méthodes d'analyse.

VI.6.1.1. Vieillessement à 160°C

La caractéristique intéressante de cet alliage c'est que la déformation plastique induit des macles et des dislocations qui peuvent jouer un rôle essentiel pour stimuler le processus de précipitation. Cependant le vieillissement à la température de 160°C est favorable à la précipitation discontinue (fig.106). L'évolution de la microdureté HV lors du vieillissement est représentée par la figure 110a ou nous pouvons remarquer qu'un durcissement maximum est obtenu après une durée de recuit de 90 heures ensuite diminue lors du prolongement de la durée de vieillissement.

VI.6.1.2. Vieillessement à 220°C

Lors du vieillissement à 220°C, la présence du précipité lamellaire est confirmé par microscopie optique comme le montre les figures 107a et 107b, c'est-à-dire cette température est uniquement favorable à la précipitation discontinue se développant sur les joints de grain. La morphologie du précipité varie d'une place à une autre. De même le mécanisme S est le plus dominant figures 108a et 108b. La microdureté augmente à partir de la valeur obtenue à l'état de trempe jusqu'à un maximum correspondant à une durée de maintien de 63 heures pour décroître ensuite (fig.110b). La formation totale de la phase d'équilibre β conduit à la diminution de la dureté. De même la diffraction des rayons X confirme la précipitation dans cet alliage (fig.109).

VI.6.3. Conclusion

L'ensemble des résultats présentés dans ce travail reflète en particulier l'effet de la température sur le mode de la précipitation dans l'alliage Mg-8 mass.%Al. Une prédeformation au vieillissement à 160°C a révélé la structure de widmannstatten, avec une croissance sous forme d'aiguilles et conduisant à une précipitation continue. La précipitation continue est favorisée aux hautes et basses températures, tandis que la précipitation discontinue domine aux températures intermédiaires. Les hautes températures accélèrent relativement le processus de diffusion et le mécanisme S est le plus dominant dans la précipitation discontinue. Le durcissement a été observé à toutes les températures de vieillissement, cependant le prolongement de la durée de maintien de vieillissement a conduit à une chute de la dureté.

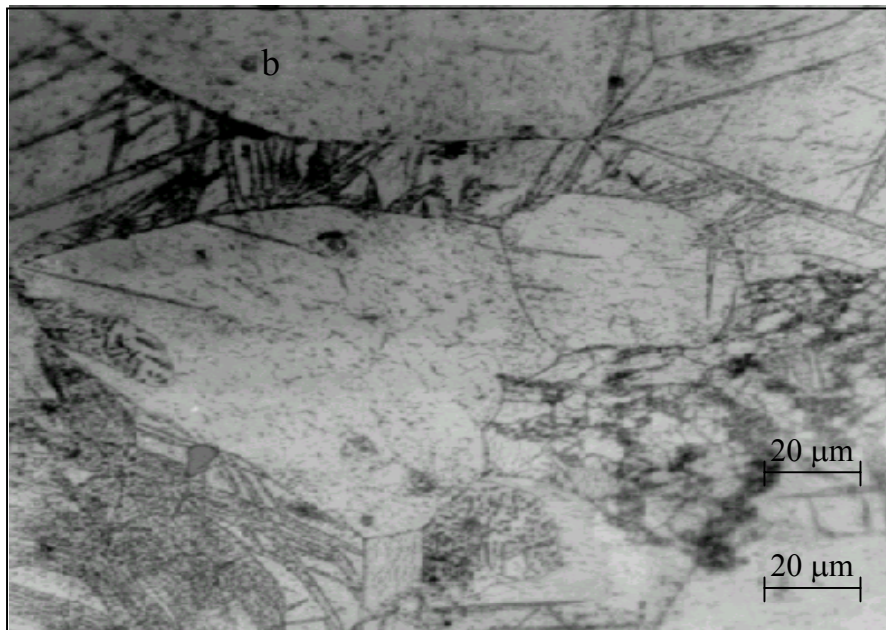


Figure 106. Evolution structurale de l'alliage Mg-8 mass.% Al, homogénéisé à 440°C pendant 44 heures et trempé dans la glace, déformé de 35% ensuite vieilli à 160°C pendant 4 heures (a) et pendant 18 heures (b)

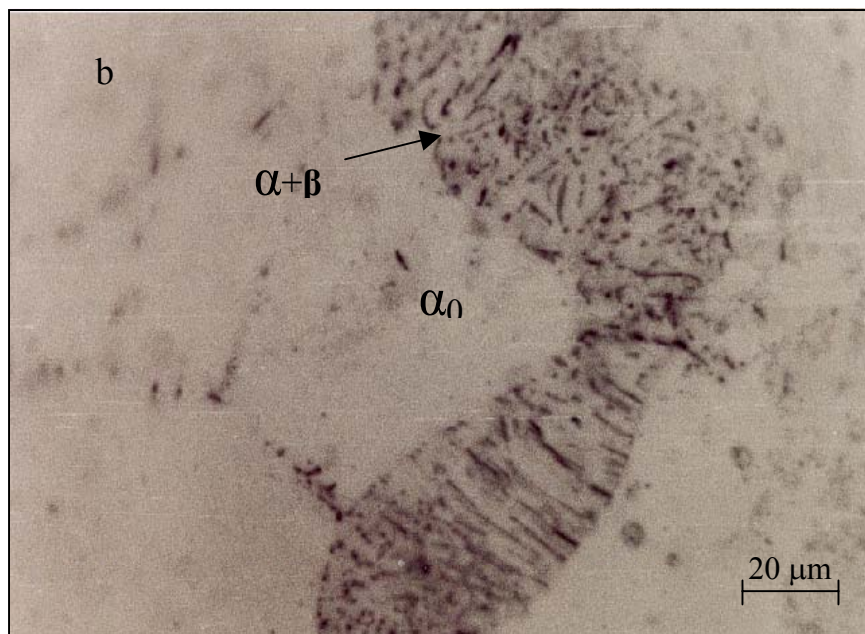
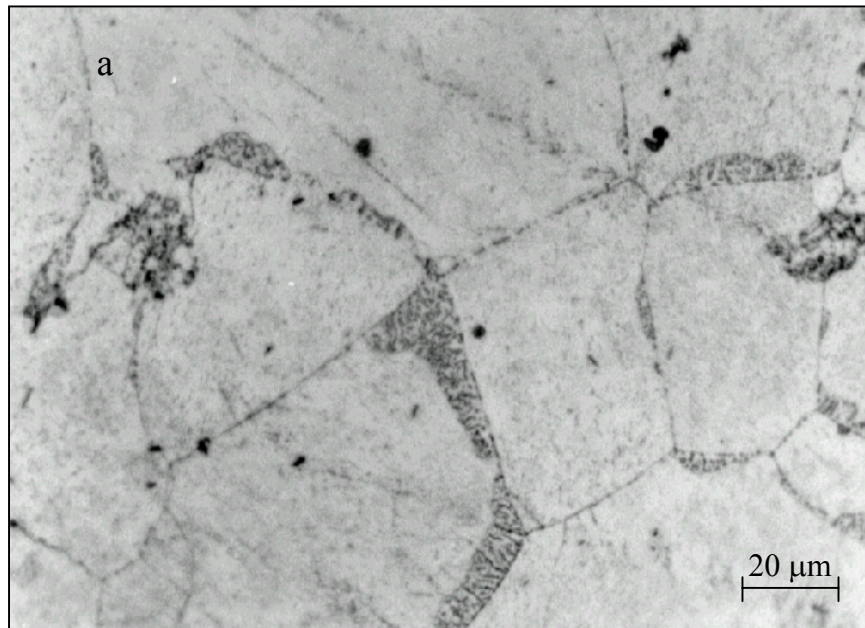


Figure 107. Evolution structurale de l'alliage Mg-8 mass.%Al, homogénéisé à 440°C pendant 44 heures et trempé dans la glace, ensuite vieilli à 220°C pendant 22 heures

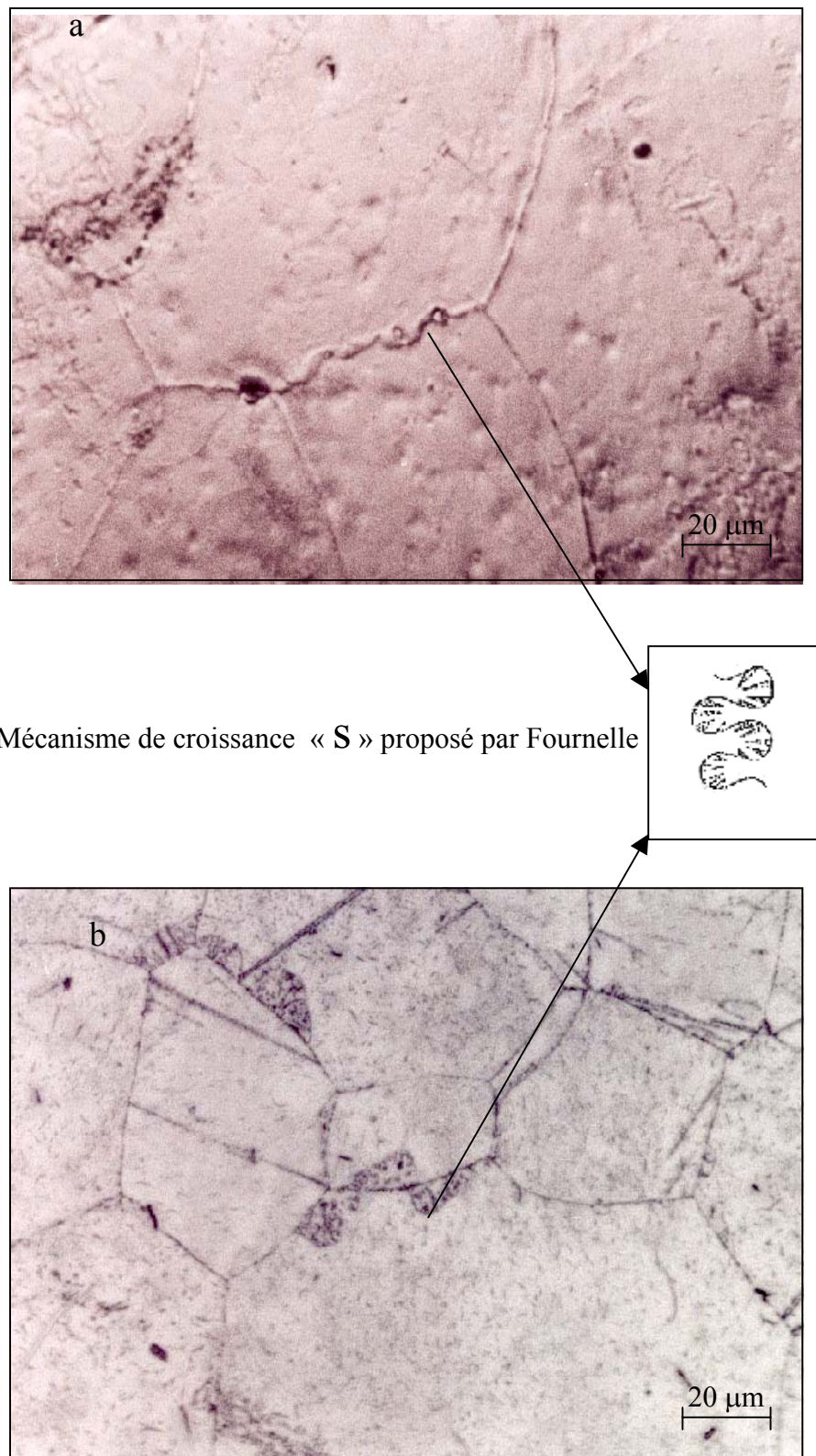
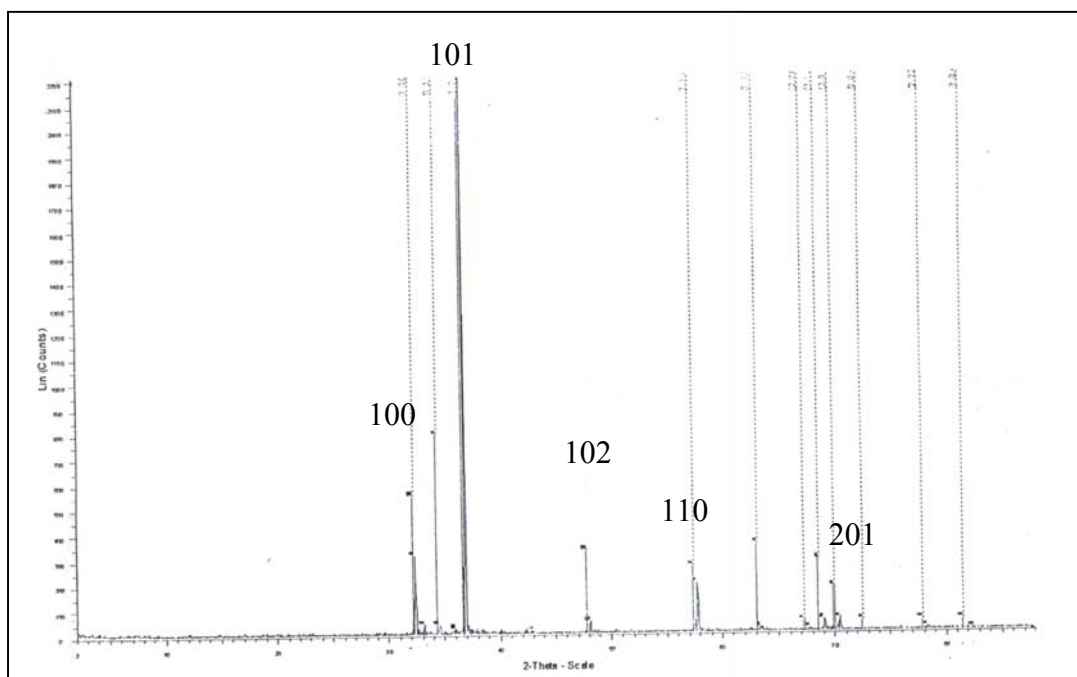


Figure 108. Evolution structurale de l'alliage Al-8% mass.Mg, homogénéisé à 440°C pendant 44 heures et trempé dans la glace, ensuite vieilli à 220°C pendant 22 heures, avec la mise en évidence du mécanisme S



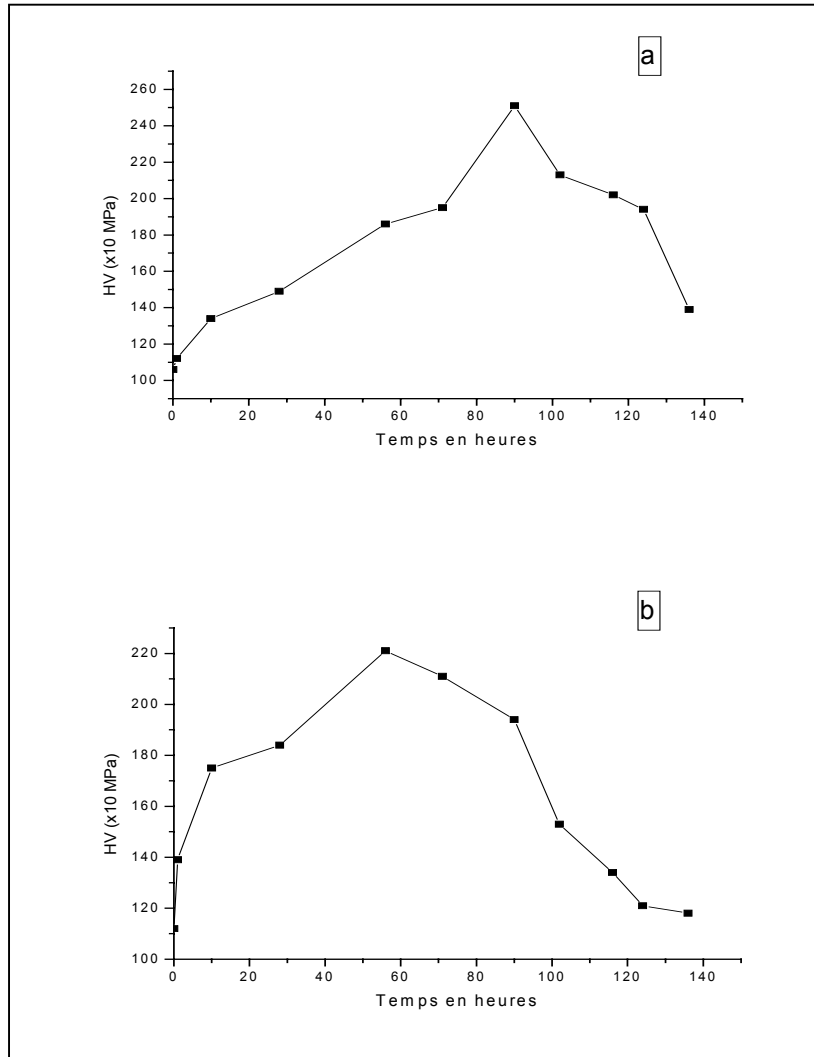


Figure 110 Evolution de la microdureté HV en fonction de la durée de vieillissement l'alliage Mg-8 mass.%Al, homogénéisé à 440°C pendant 44 heures et trempé dans la glace, ensuite vieilli à 160°C (a), à 220°C (b) et à 270°C (c)

CONCLUSION

L'étude des phénomènes de recristallisation, de précipitation et de dissolution discontinue dans les alliages Ni-1,4at.% In, Ni-6,2 at.% In, Al-15 at.% Zn, Al-30 mass.% Zn, Cu-4,6 at.% In et Mg-8 mass.% Al ainsi que l'effet de la température et de la déformation plastique sur les mécanismes qui les gouvernent, nous a permis d'obtenir les résultats suivant :

La formation de nouveaux grains qui remplacent la structure écrouie, observée dans l'alliage Ni-1, 4 at. % In est conditionnée par un taux d'écrouissage critique de 12%, les grains recristallisés à 1000°C se développent avec des distributions de tailles différentes, l'élévation de la température à 1200°C avec prolongement du temps de recuit a conduit à une croissance anormale du grain. L'effet de la déformation plastique au préalable d'un traitement thermique de vieillissement à 600°C des alliages Ni-1, 4 at. %In, Ni-6,2 at.% In a favorisé la formation des dislocations à l'intérieur des grains, empêchant le déclenchement de la réaction de précipitation discontinue, ce qui a conduit à une interaction entre la précipitation et recristallisation. D'autre part le précipité est plus développé sur une structure à grains fins que sur une structure à gros grains. De même la formation du précipité est accompagnée d'une élévation de la dureté de l'alliage.

L'effet de la déformation est très clair lors du vieillissement de l'alliage Al-15 at.%Zn à $T=75^{\circ}\text{C}$, où la précipitation discontinue est localisée principalement sur les joints de grain et uniquement dans les échantillons à taux de déformation compris entre 45% et 55%, par contre les taux de déformation inférieurs à 45% et supérieurs à 55% ont conduit respectivement à une interaction précipitation-recristallisation et à une absence de la réaction de précipitation. Cependant le mécanisme S est le plus dominant dans ce type d'alliage.

Le vieillissement à 150°C a pu stimuler la précipitation discontinue à partir des joints de grain dans tous les échantillons quelque soit leurs taux de déformation, dont le processus est beaucoup plus accéléré pour les taux de déformation élevés, cependant la décomposition spinodale a conduit à un blocage de la croissance du précipité. Pour les deux températures de vieillissement, la meilleure contribution au durcissement de l'alliage s'est avérée celle de la phase intermédiaire et avec l'apparition du précipité d'équilibre l'alliage s'adoucit. La température de 200°C a été uniquement favorable à la précipitation discontinue.

Le vieillissement à 160°C de l'alliage Al-30 mass.%Zn déformé avant homogénéisation et trempe a montré, que le taux de déformation joue un rôle essentiel dans le développement de la réaction de précipitation discontinue, par contre les mêmes conditions de vieillissement appliquées sur des échantillons du même alliage, mais déformées avant homogénéisation et trempe ont révélé que l'effet commence à partir d'un taux de déformation de 30%

Le vieillissement de l'alliage Cu-4,6 at.% In à la température de 400°C a favorisé uniquement la précipitation discontinue et les lamelles sont du type à doubles ourlets avec une allure ondulée. La présence des lamelles fines et coalescées confirme la compétition existante entre ces deux morphologies de lamelles. L'effet du taux de déformation est remarquable sur la vitesse la précipitation durant le stade initial et l'apparition de la nouvelle phase intermétallique Cu_9In_4 a conduit au durcissement de l'alliage. Les précipités lamellaires sont développés à partir d'un joint d'interphase, qu'à partir d'un joint de grain de la matrice sursaturée. De même le mécanisme de branchement est le mode le plus favorable de multiplication des lamelles de précipité.

L'effet de la température sur le mécanisme de la dissolution du précipité lamellaire est remarquable et a montré d'une part que la dissolution s'effectue suivant deux mécanismes différents, l'un continu pour les températures de 600°C et de 500°C et dont la diffusion s'effectue en volume et accompagnée par la formation de macles, l'autre est du type discontinu pour la température de 460°C avec diffusion à travers les joints de grains et d'une autre part le processus de dissolution est relativement lent pour la température de 460°C, freiné vraisemblablement par la sphéroidisation du précipité lamellaire. Les courbes de microdureté Vickers ont montré que la dissolution est accompagnée d'une diminution de la dureté.

L'effet de la température sur le mode de la précipitation dans l'alliage Mg-8 mass.%Al a révélé que la précipitation continue se développe aux hautes et basses températures, tandis que la précipitation discontinue domine aux températures intermédiaires. Les hautes températures accélèrent relativement le processus de diffusion et le mécanisme S est le plus dominant dans la précipitation discontinue. Le durcissement a été observé à toutes les températures de vieillissement, cependant le prolongement de la durée de maintien de vieillissement a conduit à une chute de la dureté.

S O M M A I R E

Introduction.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I

I. Recristallisation.....	3
I.1. Introduction	3
I.2. Restauration.....	4
I.3. Recristallisation primaire et secondaire.....	6
I.3.1. Recristallisation primaire (germination et croissance normale).....	7
I.3.2. Recristallisation secondaire (croissance anormale)	8
I.3.3. Mouvement du joint de grain.....	11

CHAPITRE II

II. Précipitation discontinue.....	13
II.1. Généralités sur les phénomènes de précipitation.....	13
II.2. Types de précipitation.....	15
II.3. Probabilité d'apparition de la précipitation continue et discontinue.....	22
II.4. Systèmes d'alliages à précipitation discontinue	22
II.5. Conditions nécessaires d'apparition de la précipitation discontinue	23
II.6.Types de précipitation discontinue.....	26
II.6.1. Précipitation sur les défauts de réseaux (dislocations)	26
II.6.2.Précipitation sur les joints intracristallins.....	27
II.6.3. Précipitation sur les joints d'interphases	27
II.6.4. Précipitation interfaciale	28
II.7. Mécanisme de germination, de croissance et de coalescence	28
II.7.1. Mécanisme de germination	28
II.7.2.Mécanismes et modèles de croissance.....	30
II.7.2.1. Mécanismes de croissance.....	30
II.7.2.2. Modèles de croissance.....	31
II.7.2.2.1. Modèle de Zener	31
II.7.2.2.2. Modèle de Turnbull	32
II.7.2.2.3. Modèle d'Aaronson et Liu.....	32
II.7.2.2.4. Modèle de Cahn	33
II.7.2.2.5. Modèle de Schapiro et Kirkaldy	33
II.7.2.2.6. Modèle de Peterman et Hornbogen	33

II.7.3. Lois cinétiques de la réaction de précipitation discontinue	34
II.7.4. Coalescence des lamelles ou seconde réaction de précipitation	35
II.8. Effet de la précipitation discontinue sur les propriétés des alliages	35
II.8.1. Effet sur les propriétés mécaniques	37
II.8.2. Effet sur les propriétés physiques.....	38
II.8.3 Effet sur les propriétés chimiques.....	38

CHAPITRE III

III. Dissolution du précipité lamellaire.....	39
III.1 Introduction.....	39
III.2 Mécanismes de la dissolution discontinue.....	42
III.3. Méthode de calcul de la cinétique de la dissolution discontinue.....	43
III.3.1. Vitesse de la dissolution discontinue.....	43
III.3.2. Cinétique de dissolution discontinue.....	43
III.4. Changement des propriétés mécaniques.....	43

CHAPITRE IV

IV. Précipitation discontinue dans le système d'alliages Cu-In, Al-Zn, Mg-Al et Ni-In..	46
IV.1. Précipitation discontinue dans le système d'alliages Cu-In.....	46
IV.2. Précipitation discontinue dans le système d'alliages Al-Zn.....	54
IV.3. Précipitation et dissolution discontinue dans le système d'alliages Mg-Al.....	62
IV.3.1. Précipitation discontinue.....	62
IV.3.2. Dissolution discontinue.....	63
IV.4. Précipitation discontinue dans le système d'alliages Ni-In.....	66

CHAPITRE V

V. Alliages étudiés et méthodes expérimentales.....	71
V.1. Alliages étudiés	71
V.1.1. Alliages Ni-1,4at.% In et Ni-6,2 at.% In.....	71
V.1.2. Alliages Al-15 at.% Zn, Al-30 mass.% Zn.....	71
V.1.3. Alliage Cu-4,6 at.% In.....	71
V.1.4. Alliage Mg-8 mass.% Al.....	71
V.1.5. Traitements thermomécaniques.....	71
V.1.6. Préparation des échantillons	72
V.2. Méthodes expérimentales.....	73
V.2.1. Microscope optique (MO).....	73
V.2.2. Microscopes électronique a balayage (MEB) et a transmission (MET).....	74

V.2.3. Diffraction des rayons X	74
V.2.4. Microdureté Vickers (HV).....	74
V.2.5. Dilatométrie.....	74
V.2.6. Analyse thermique différentielle.....	75

CHAPITRE VI

VI. Résultats et interprétation.....	76
VI.1. L'alliage Ni-1.4 at.% In.....	77
VI.1.1. Recuit à haute température.....	77
VI.1.2. Recuit à basse température.....	77
VI.2. L'alliage Ni-6.2 at.% In.....	88
VI.3. L'alliage Al-15 at. % Zn.....	91
VI.3.1. Vieillissement à 75°C.....	92
VI.3.2. Vieillissement à 150 °C	92
VI.3.3. Vieillissement à 200 °C	93
VI.4. L'alliage Al-30 mass.%Zn.....	101
VI.4.1. Echantillons déformés avant homogénéisation et trempe.....	101
VI.4.2. Echantillons déformés après homogénéisation et trempe.....	110
VI.4.3. Dissolution du précipité lamellaire.....	118
VI.5. L'alliage Cu- 4,6 at.% In.....	124
VI.5.1. Précipitation discontinue.....	124
VI.5.2. Dissolution du précipité lamellaire.....	126
VI.6. L'alliage Mg-8 mass.% Al.....	140
VI.6.1. Précipitation discontinue.....	140
VI.6.1.1. Vieillissement à 160°C.....	140
VI.6.1.2. Vieillissement à 220°C.....	140
VI.6.1.3. Vieillissement à 270°C.....	141
Conclusion générale.....	152

R E S U M E

Ce travail a pour but de mettre en évidence, d'une part l'effet de la déformation plastique et de la température sur les mécanismes de la recristallisation et de la précipitation discontinue et d'autre part l'effet de la température sur les mécanismes et le comportement de la réaction inverse qui est la dissolution du précipité, dans les alliages Ni-1,4at.% In, Ni-6,2 at.% In, Al-15 at.% Zn, Al-30 mass.% Zn, Cu-4,6 at.% In et Mg-8 mass.% Al.

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées à cet égard pour le suivi de l'évolution microstructurale et des propriétés mécaniques lors des différents traitements thermomécaniques tels que :

- La microscopie optique.
- La microscopie électronique a transmission (MET).
- La microscopie électronique a balayage (MEB).
- La diffraction des rayons X.
- La microdureté Vickers (HV).
- La dilatométrie.
- L'analyse thermique différentielle (ATD).

Les résultats obtenus sont cohérents entre eux et confirment plusieurs travaux consacrés à l'étude de ces réactions.

Mots clés : Recristallisation ; précipitation discontinue ; dissolution discontinue ;
Température ; déformation plastique

ص-خلم

Ni-

Ni-6,2 at.% In, Al-15 at.% Zn, Al-30 mass.% Zn, Cu-4,6 at.% In et 1,4at.% In,
Mg-8 mass.% Al

:

- La microscopie optique.
- La microscopie électronique a transmission (MET).
- La microscopie électronique a balayage (MEB).
- La diffraction des rayons X.
- La microdureté Vickers (HV).
- La dilatométrie.
- L'analyse thermique différentielle (ATD)

B I B L I O G R A P H I E

1. V.Novikov, grain growth and control of microstructure and texture in polycrystalline materials, CRC press, Boca Roton, FL.USA, p.24-29, (1977).
2. K.E.Hensger, Strukturveränderung beim erwärmten plastisch verformter metallen, MWT, Bergakademie Freiberg, p.87-95, (1977).
3. R.Jonck, le tréfilé 39, Stuttgart, p.47-54, (1982).
4. B.Bredendick, Fertigungstechnik 2, Verlagstechnik, Leipzig, p.47-54, (1966)
5. F.Abdellioua, Influence de la déformation plastique sur la dilatation thermique des alliages à base de cuivre, mémoire de magistère, p.53-59, (2002).
6. P.G.Schewmon, Transformations in metals, MC.Grow-Hill, New York, p.118, (1969).
7. J.Boiley et P.Hirsch, Proc.Royal soc.A267, p.11, (1962).
8. R.D.Doherty, in Recrystallization of metals, ed.by L.Himmel, New York. Gordon and Breach, p.311, (1963).
9. P.G.Schewmon, Transformations in metals, MC.Grow-Hill, New York, p.118, (1969).
10. C.Zener, private communication to C.S.Smith, ibid., p.15,175, (1949).
11. N.E.Hannerz and F.Deka.Zuisky, J.Iron, Stell Inst., p. 208, 475, (1970).
12. T.Gladman, Proc.Roy.Soc., [A], 294, 298, (1966).
13. T.Gladman and D.Dulieu, Metal.Sci., This vol., p.167, (1970).
- 14..R.D.Doherty,A.Hughes,F.J.Humphreys,J.J.Jones,D.Juul.jensen,ME.Kassner, W.E.Kiny,T.R.Mcvelly,H.J.MC queen and A.D.Rollet ,Materials science and engineering A238, p. 219-274, (1966).
- 15.J.P.Drolet and A.Galibois, Met.Trans., p.2, 53, (1971).
16. E.Grant and all, journal of materials sciences.,13, p.3554-3573, (1984).
17. J.E.Burke, Trans.Amer.Ins.Min.Met.Eng.; p.73 (1949).
18. L.S.Schwindermann and all, Phys.Met.Metall.,35, p.187, (1973).
19. L.S.Schwindermann and E.M.Fridmann, Z.Metallkde., 64, p.458, (1973).
20. L.S.Schwindermann, V.Yu.Aristov and C.V.Kopezsky, Scripta Metall., 11, p.109, (1977).
21. M.Roth and H.Hu, Trans.Aime, 245, p.1577, (1969).
22. M.Roth and J.M.Raynal, J.Appl.Cryst., 7, p.219, (1974).
23. A.Hässner, in “ Diffusion in Metallischen werkstoffen “ Verlag für

- grundstoffindustrie, Leipzig, p.41, (1970).
24. M.Hillert, in „ The Mechanism of phase transformations in Crystalline Solids“, Monograph and Report Series N°33, Institute of Metals, London, P.231, (1969).
 25. T.-H. Chuang, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, (1983).
 26. L.N.Larikov and O.A.Shmatko, “ Cellular Precipitation in Supersaturated Solid Solutions”, Nauk. Dumka, Kiev, (1976).
 27. M.Hillert, Met. Trans.3, p.2729, (1972).
 28. R Wurster-Scheiffele, Diplomarbeit Universität Stuttgart, (1977).
 29. W.Gust, B.Predel and T.Nguyen-Tat, Z. Metallk., 67, p.110, (1976).
 30. Y.C.Liu and H.I.Aaronson, Acta Met., 16, p.1343, (1968).
 31. B.Predel and W.Gust, Mater.Sci.Eng., 17, p.41, (1975).
 32. Ye.S.Kucharenko, Phys.Met.Metallogr., 39 (4), p.121, (1975).
 33. E.Hornbogen, Met.Trans., 3, p.2717, (1972).
 34. T.Muschik, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, (1988).
 35. P.Villiers and L D.Calvert (Hrsg), Pearson Handbook of crystallographic phases 3, Am.Soc for Metals, Metals Park, Ohio, (1985).
 36. D.B.Williams and E.P.Butler, Int.Met.Rev., 26, p1533-1539, (1981).
 37. A.H.Geisler and J.B.Newkirk, Metals Techn., 15, Publ. N° 2444, (1949).
 38. M.P.Puls and J.S.Kirkaldy, Met.Trans., 3, p.2777, (1972).
 39. D.A.Porter, D.B.Williams and J.W.Edington, in “ Electron Microscopy, Vol. I, The Australian Academy of science, Canberra, p.656, (1974).
 40. D.J.H.Corderoy and R.W.K.Honeycombe, J.Inst.Met., 64, p.65, 93, (1963).
 41. N.Ageew and G.Sachs, Z.Phys., 66, p.293, (1930).
 42. N.Ageew, M.Hansen and G.Sachs, Z.Phys., 66, p.350, (1930).
 43. G.B.Gibbs, Phys.Stat.Sol., 16, K27, (1966).
 44. D.B.Williams and J.W.Edington, Acta.Met., 24, p.323, (1976).
 45. W.Gust, B.Predel, et V.Roll, Acta.Met, 28, p.1395, (1980).
 46. R.A.Fournelle, J.B.Clark, Met.Trans., A3, p.1489, (1991).
 47. K.N.Tu and D.Turnbull, Acta. Met., 15, p.369, (1967).
 48. K.N.Tu and D.Turnbull, Acta. Met., 15, p.1317, (1967).
 49. R.A.Fournelle, Acta. Met., 27, p.1135, (1979).
 50. R.A.Fournelle, J.B.Clark, Met.Trans., A3, p.1489, (1991).
 51. M.Elner and J.Less-Common Met., 48, p.21, (1976).

52. K.J.Best and T.Gödecke, Z.Metallkde., 60, p.659, (1969).
53. R.A.Fournelle, J.B.Clark, Met.Trans., A3, p.2754, (1972).
54. A.Bögel, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1985).
55. M.Frebel and J.Schenk, Z.Metllkde, 70, p.230, (1979).
56. C.Zener, Trans.Aime, 167, p.513, (1946).
57. H.I.Aaronson and Y.C.Liu, Scripta Met.,2, p.1, (1968)
58. J.C.Fischer, J.Appli.Phys., 22, p.74, (1951).
59. J.W.Cahn, Acta. Met.7, p.18, (1959).
60. H.I.Aaronson, Mater.Sci.Forum, 3, p.1, (1985).
61. J.M.Schapiro and J.S.Kirkaldy, Acat.Met., 16, p.579, (1968).
62. J.Petermann and E.Hornbogen, Z.Metallkde., 59, p.814, (1968).
63. K.Lücke, Z.Metallkde., 52, p.1, (1961).
64. D.Turnbull and H.N.Treafis, Acta. Met., 3, p.43, (1955).
65. M.Avrami, J.Chem.Phys., 7, p.1103, (1939).
66. W.C.Johnson and all, Met.Trans., 6A, p.911, (1975).
67. D.Turnbull and H.N.Treafis, Trans. Aime, 212, p.33, (1958).
68. J.Nystrom, Arkiv f. fysik, 1, p.359, (1950).
69. W.Gust, and all, Acta.Metal., 28, p.1235-1244, (1980).
70. A.H.Geisler, Phases Transformations in solids, edit.John Wiley, p.387-394, (1951).
71. R.A.Fournelle, Acata. Met., 27, p.1135, (1979).
72. W.Gust and I.Kaur, “ Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion “,
Ziegler Press, Stuttgart, (1989).
73. S.Budurov and W.Boschinov, Z.Metallkde., 71, p.617, (1980).
74. M.Föll, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, (1982).
75. S.Mayer, Doctorarbeit, Universität Stuttgart, (1988).
76. J.M.Schapiro and J.S.Kirkaldy, Acta.Met.,16, p.579, (1968).
77. U.Roll, Doktorarbeit, , Universität Stuttgart, (1978).
78. R.C.Weast, “ Handbook of Chemistry and physics “, Chem.Rubber Co, Boca Raton,
Florida, (1985).
79. I.G.Solarzano, G.R.Purdy and E.C.Weathery, Acat.Met., 32, p.1709, (1984).
80. W.Gust, M.B.Hintz, B.Predel and U.Roll, Acta.Met., vol.28, p.1235-1244, (1980).
81. M.S.Sulonen, Acat.Met., vol.8, p.1924-1929, (1960).
82. K.N.Tu and D.Turnbull, Metallurgical Transaction, Vol.2, p.2511-2515, (1971).
83. T.H.Chuang, R.A.Fournelle, W.Gust and B.Predel, Proceeding of Jimis.4,

- Supplement to Transactions of the Japan Institute of Metals, (1986).
84. W.Scharfenberger, G.Schmitt and H.Borchers, Z.Metallkde., 63, p.553, (1972).
 85. A.Pawlawski, Discontinuous Dissolution in aged Alloys, Archive of Metallurgy, Vol.34, (1989).
 86. T.H.Chuang, Phd Dissertation, University of Stuttgart, (1983).
 87. T.H.Chuang and W.Gust, Anais to 7° CBECIMAT, UFSC, Florianopolis, S.C., p.7-14, (1986)
 88. M.Hansen and K.Anderko, “ Constitution of Binary Alloys “, MvGraw-Hill, NewYork, (1958).
 89. H.Böhm, Z.Metallkde., 50, p.87, (1959).
 90. B.Predel, M.Frebel and W.Gust, “ Untersuchung zur diskontinuirlichen Auscheidung in Metallischen Systemen “, Westdeutscher Verlag Opladen, (1977).
 91. Z.Boumerzoug, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (1992).
 92. H.Böhm, Z.Metallkde., 52, p.518, (1961).
 93. I.J.Polmear, J.Austral.Inst.Metals, 11, p.246, (1966).
 94. R.A.Fournelle, J.B.Clark, Met.Trans., A3, p.1489, (1991).
 95. K.N.Tu and T.Turnbull, Acata Met., 15, p.369, (1967).
 96. M.Frebel and K.Behler, Mater.sci.Eng., 22, p.201, (1976).
 97. J.M.Schapiro and J.S.Kirkaldy, Acata Met., 16, p.579, (1968).
 98. C.W.Spinger and D.J.Mack, J.Inst.Metals, 8, p.258-263, (1981).
 99. B.Predel and W.Gust, Mater.Sci.Eng., 16, p.239, (1974).
 100. B.Predel et W.Gust, Mater.Sci.Eng. 10, p.211, (1972).
 101. P.Barrand, C.R.Tottle, D.Driver and A.B.Michelle, Acta.Met.,15, p.1553-1558, (1967).
 102. M.Frebel, B.Prebel and U.Klisa, Z.Metallkde., 65, p.311, (1974).
 103. H.Borchers, W.Scharfenberg et R.Zurstege, Acta.Met., 22, p.405, (1968).
 104. W.Leo, Z.Metallk, 58, p.456, (1967).
 105. B.Predel and M.Frebel, Metall., 27, p.460, (1972).
 106. G.R.Speich, Trans.Aime, 242, p. 1359, (1968).
 107. M.Frebel and K.Behler, Met.Trans.A., 8A, p.621, (1977).
 108. J.Petermann et E.Hornbogen, Z.Metallk.,59, p.814, (1968).
 109. C.1W.Spenger et D.J.Mack, , J.Inst.Metals, 84, p.7845, (1972).
 110. J.K.Lee and H.I.Aaronson, Acta.Met., 23, p.809, (1975).
 111. D.Chethaum et N.Ridley, J.Inst.Metals., 99, p.371, (1971).

112. W.Gust, M.B.Hintz, B.Predel and U.Roll, *Acta Met.*, 28, p.1235, (1980).
113. W.Gust, B.Predel and U.Roll, *Acta Met.*, 28, p.1395, (1980).
114. S.V.Sudareva, T.P.Krinitcina and Y.P.Romanov, *Fiz.Metal.Meatlloved.*, 3, p.127-131, (1991).
115. D.B.Williams and E.P.Butler, *Int.Met.Rev.*, 26, p.153, (1981).
116. H.Böhm, *Z.Metallkde.*, 52, p.512, (1961).
117. D.J.H.Corderoy and R.W.K.Honeycombe, *J.Inst.Met.*, 92, p.432, (1965).
118. R.A.Fournelle, J.B.Clark, *Met.Trans.*, A3, p.1489, (1991).
119. U.Heubner and G.Wassermann, *Z.Metallkde.*, 53, p.152, (1962).
120. D.Hamana, N.Tabet and A.F.Sirenko, *Mémoires et Etudes Scientifiques, Revue de Metallurgie*, p.97-103, (1985).
121. I.Manna, S.K.Pabi and W.Gust, *Journal of Materials Science*, 26, p.4888-4892, (1991).
122. D.Hamana and R.Halimi, *Scripta Met.*, vol.19, p.941-942, (1985).
123. D.Hamana and H.Choutri, *Scripta Metallurgica and Materialia*, vol.25, p.859-864, (1991).
124. Z.Boumerzoug, *Thèse de Doctorat d'état, Université de Constantine*, (1998).
125. D.Hamana and Z.Boumerzoug, *Z.Metallkde.*, 7, p.85, (1994).
126. D.Hamana and Z.Boumerzoug, *IIB 98, Prague*, (1999).
127. N.Saheb, Z.Boumerzoug, D.Hamana, T.Laoui and O.Van der Biest, *Scripta Metallurgica and Materialia*, vol.32, p.1453-1458, (1995).
128. Z.Boumerzoug and D.Hamana, *Mater.Chem.Phy.*, vol.69, p.10-18, (2001).
129. B.Predel and W.Gust, *Mater.Scie.Eng.*, 19, p.217, (1975).
130. B.Predel and W.Gust, *Met.Trans.A.*, 7A, p.1958, (1975).
131. U.K.Malhotra and K.B.Rundmann, *Met.Trans.*, 3, p.1521, (1972).
132. N.A.Chatanova and M.I.Zacharova, *Phys.Met.Metallogr.*, 26, p.123, (1968).
133. V.Gerald, *Phys.Status.Solid.*, 1, p.37, (1961).
134. J.W.Cahn, *Trans.AIME*, 242, p.166, (1968).
135. J.Delafond, A.Junqua, J.Mimault, J.P.Riviere, *Acta Met.*, 8, p.317, (1974).
136. W.D.Robertson, R.S.Bray, "in *Precipitation from solid solution*", *Amer.Soc.Met.*, Cleveland, p.328, (1959).
137. J.Schelten, *Z.Naturforschg.*, 23a, p.109, (1968).

138. A.Guinier, Solid.State Phys., 9, p.293, (1959).
139. G.D.Preston, Roc.Roy.Soc., A.167, P.526, (1938).
140. W.Gerlah, Z.Metallkde., 40, p.281, (1949).
141. J.Higgins, R.B.Nicholson and P.Wilkes, Acata Met., 22, p.201, (1974).
142. A.Pawlowski, and W.Truszkowski, Acta.Met., 30, p.37-50, (1982).
143. R.Zieba and A.Pawlowski, Mater.Sci.Eng. A.108, p.9-17, (1990).
144. S.E.Bauman, J.Michael and D.B.Williams, Acta Met., 29, (1981).
145. W.Lacom and C.V.Zahra, Scripta Met., 18, p.721, (1975).
146. R.A.Fournelle, J.B.Clark, Met.Trans., A3, p.1489, (1991).
147. Schumann, Metallographie, VEB Deutscher Verlag, (1974).
148. J.Gjønnes and T.Östme, Z.Meatlkkde., 31, p.604, (1970).
149. W.Gust, B.Predel and K.Diekstall, Z.Metalkde., 69, p.75, (1978).
150. P.Zieba and W.Gust, Int.Mater.Rev, 54, p.43, (1998).
151. D.Bradaï and all, Mater.Sci.Eng., 34, p.5431, (1999).
152. M.S.Sulonen, Acta Metal, Vol.8, p. 1924-1929, (1960).
153. K.N.Tu and D.Turnbull, Metallurgical Transaction, Vol.2, p.2511-2515, (1971).
- 154.T.H.Chuang, W.Gust and R.A.Fournelle , Eng. And Sci. of Mat., Universidade Federal, Florianapolis Santa Catarina, p.7, (1986).
155. A.Pawlowski and P.Zieba, Mater.Sci.Eng. A.108, P.9, (1989).
156. D.Bradaï,P.Zieba, E.Bischoff and W.Gust, Mater.Chem. and phys. 72, p.401-404, (2001).
157. A.Dauger, E.K.Boudili and M.Roth, Scripta Met., 24, p.1119, (1976).
158. A.Pawlowski, Arch.of.Met., Vol.34, p.124-130, (1989).
159. W.Gust, U.Leiniger and B.Prebel, Z.Metallkde. 87, p.1542, (1981).
160. C. Zener, Trans.Aime., 167, p.550, (1946).
161. M. Hillert, Jernkont. Ann., 141, p.757, (1957).
162. M. P. Puls and J. S. Kirkaldy, Met. Trans., 3, p.2777, (1972)..
163. N. Ageew, G. Sachs, Z. Phys., 66, p.293, (1930).
164. N. Ageew, M. Hansen and G. Sachs Z. Phys., 66, p.66, (1930).
165. P. Barrand, C. R. Tottle, D. Driver and A. B. Mitchell, Acta Met., 15, p.1553, (1967).
166. D. B. Williams and J. W. Edington, Acta Met., 24, p.323, (1976).
167. S. Budurov, V. Bojinov and K. Russev, Kristall und technik, 13, p.436, (1978).
168. S. Budurov, W. Boshinov, Z. Metallk., 71, p 617, (1980).
169. T.- H. Chuang, Doctorarbeit, Universität Stuttgart, (1983).

170. M. Frebel, G. Duddek, W. Graf, M. N. Faradani and B. Otte, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, p.259, (1978).
171. U. Leininger, *Diplomarbeit, Universität Stuttgart*, (1977).
172. T.-H. Chuang, R.A. Fournelle, W. Gust and B. Predel, *Acta Met.*, 36, p.775, (1988).
173. E. Horbogen, *Trans. AIME*, 227, p.1411, (1963).
174. B. Predel, M. Frebel and W. Gust, *untersuchungen zur DP in metallischen systemen*, west deutscher verlag, Opladen, (1977).
175. J.P. Drolet and A. Galibois, *Met. Trans.*, 12, p.253, (1971).
176. W. Gust, *Habilitationschrift, Universität Stuttgart*, p.8-20, (1980).
177. W. Graf, *diplomarbeit, Universität Munster*, (1976).
178. S. Budurov, V. Bojinov and K. Russev, *Z. Metallk.*, 69, p104, (1978).
179. J. W. Cahn, *Acta Met.*, 7, (1959), p 18.
180. R.A. Fournelle and G.B. Clark, *Acta Met.*, 27, p. 1039, (1979).
181. T.-H. Chuang, *D.Sc. Thesis, University of Stuttgart*, (1983).
182. A. Pawlowski and W. Truszkowski, *Acta Met.*, 30, p.37-50, (1982).
183. M.S. Sulonen, *Ann. Acad. Cient. Fennicar, A. VI4*, (1997).
184. I. Manna, S.K. Pabi and W. Gust, *J. Mater. Sci.*, 13, p.62-64, (1979).
185. M. Hillert, R. Langeborn, *J. Mater. Sci.*, 6, p.208-212, (1971).
186. S.V. Kucharenko, *Phys. Met. Metallogr.*, 39 (4), p.121 (1975).
187. D. B. Williams, E. P. Butler, *Int. Met. Rev.*, 26, pp. 153-183, 1981
188. E. Nes, H. Billdal, *Acta. Met.*, 25, p.1039, (1977)
189. R.A. Fournelle, J.B. Clark, *Met. Trans.*, A3, p.1489, (1991)
190. K.N. Tu, D. Turnbull, *Acta. Met.*, 15, p.361, (1967)
191. K.N. Tu, D. Turnbull, *Acta. Met.*, 15, p.1317, (1967)

