



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

[M] 2004 DEHMAS, M.

THESE

**EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES COUPLEES DE L'ALLIAGE
D'ALUMINIUM 3003 AU COURS DE TRAITEMENTS
D'HOMOGENEISATION
ET INFLUENCE D'UN ECROUSSAGE PREALABLE**

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

par

Moukrane DEHMAS

Soutenue le 13 Septembre 2004

Service Commun de la Documentation
INPL Nancy-Brabois

Jury : MessieursMadame
Monsieur

E. Andrieu
A. Deschamps
J.P. Morniroli
C.J. Simensen
P. Archambault
E. Aeby Gautier
C. Sigli

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Directeur de thèse
Co-Directeur de thèse
Invité



AVANT-PROPOS

Le travail expérimental présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de la Métallurgie (LSG2M) à Nancy, en liaison avec différents partenaires académiques et industriels européens. Je remercie Monsieur Jean-Marie Dubois de m'y avoir accueilli et permis ainsi la réalisation de cette thèse.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide et la confiance de Monsieur Pierre Archambault et Madame Elisabeth Aeby-Gautier. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude pour leurs conseils bienveillants et leurs critiques constructives. Leur compétence, leur gentillesse et leur disponibilité à mon égard ont forcément mon admiration et ma reconnaissance. Je tiens à leur témoigner ici mon plus profond attachement.

Je désire exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Christian J. Simensen, qui a su me faire profiter de son expérience et m'apporter de précieux conseils en plus d'un soutien de tous les instants. Je tiens à le remercier de l'intérêt qu'il a toujours témoigné à mon travail et pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse. Qu'il veuille bien recevoir le témoignage de ma sympathie.

Que Messieurs Alexis Deschamps et Jean-Paul Morniroli soient particulièrement remerciés pour avoir accepté de rapporter ce travail avec diligence et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer à ce jury, malgré leurs nombreuses obligations.

Je voudrais également remercier Monsieur Eric Andrieu d'avoir aussi accepté d'examiner ce travail avec bienveillance ainsi que Monsieur Christophe Sigli d'avoir participé à mon jury de thèse en dépit de leurs nombreuses responsabilités.

Que Messieurs Patrick Weisbecker et Guillaume Gendier soient chaleureusement remerciés pour leur contribution dans la réalisation et l'exploitation des analyses synchrotron (ESRF, Grenoble), ainsi que pour les liens d'amitié et de respect qui se sont noués entre nous.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du LSG2M qui ont aussi contribué à la réalisation de cette étude en particulier ceux du Service Administratif, de Dilatométrie et de Microscopie.



Table des matières

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I : Revue bibliographique

I Introduction	7
II Le système Al-Mn-Fe-Si-Cu.....	7
II.1 Solubilité des solutés	7
II.2 Diffusion des solutés	8
II.3 Descriptif des phases en présence	9
III Transformation à l'état solide dans le système AlMnFeSi.....	13
III.1 Introduction	13
III.2 Transformation eutectoïde.....	13
III.3 La précipitation des dispersoïdes	15
III.4 Zone dénudée (PFZ)	16
IV Influence d'un écrouissage	17
IV.1 Phénomène de restauration et de recristallisation au cours d'une mise en solution.....	17
IV.2 Effet de la composition chimique sur les processus de restauration/recristallisation.....	21
IV.3 Influence de l'écrouissage sur la formation des phases d'équilibre	22
V Synthèse	23
VI Références bibliographiques	24

Chapitre II : Procédures expérimentales

I Introduction	31
II Méthodes globales de suivi des transformations de phases.....	31
II.1 Résistivité électrique.....	31
II.1.1 Définition de la résistivité électrique.....	31
II.1.2 Paramètres influençant la mesure de résistivité électrique	31
II.1.3 Dispositif expérimental	32
II.2 Validation des mesures de résistivimétrie	33
II.2.1 Analyse enthalpique (DSC).....	33
II.2.2 Diffusivité thermique	34
III Analyse et suivi des transformations de phases	34
III.1 Microscopie électronique à transmission in situ	34
III.1.1 Préparation des échantillons	34
III.1.2 Dispositif expérimental	34
III.2 Diffraction des rayons X in situ	35
III.2.1 Etude préliminaire	35
III.2.2 Objectif.....	36
III.2.3 Dispositif expérimental	36
III.2.4 Exploitation des résultats.....	37
IV Caractérisation quantitative des particules primaires	38
IV.1 Acquisition MEB.....	38
IV.2 Algorithme utilisé en analyse d'image	38
V Caractérisation quantitative de la précipitation de dispersoïdes	40
V.1 Acquisition MET	40
V.2 Algorithme d'analyse d'image	41

VI	Analyse chimique quantitative.....	43
VI.1	Acquisition des spectres	43
VI.2	Traitements des spectres	43
VI.3	Facteur de sensibilité $k_{A/B}$	43
VI.4	Facteur d'absorption.....	44
VII	Conclusion	44
VIII	Références bibliographiques.....	45

Chapitre III : Etude des transformations de phases dans l'alliage 3003

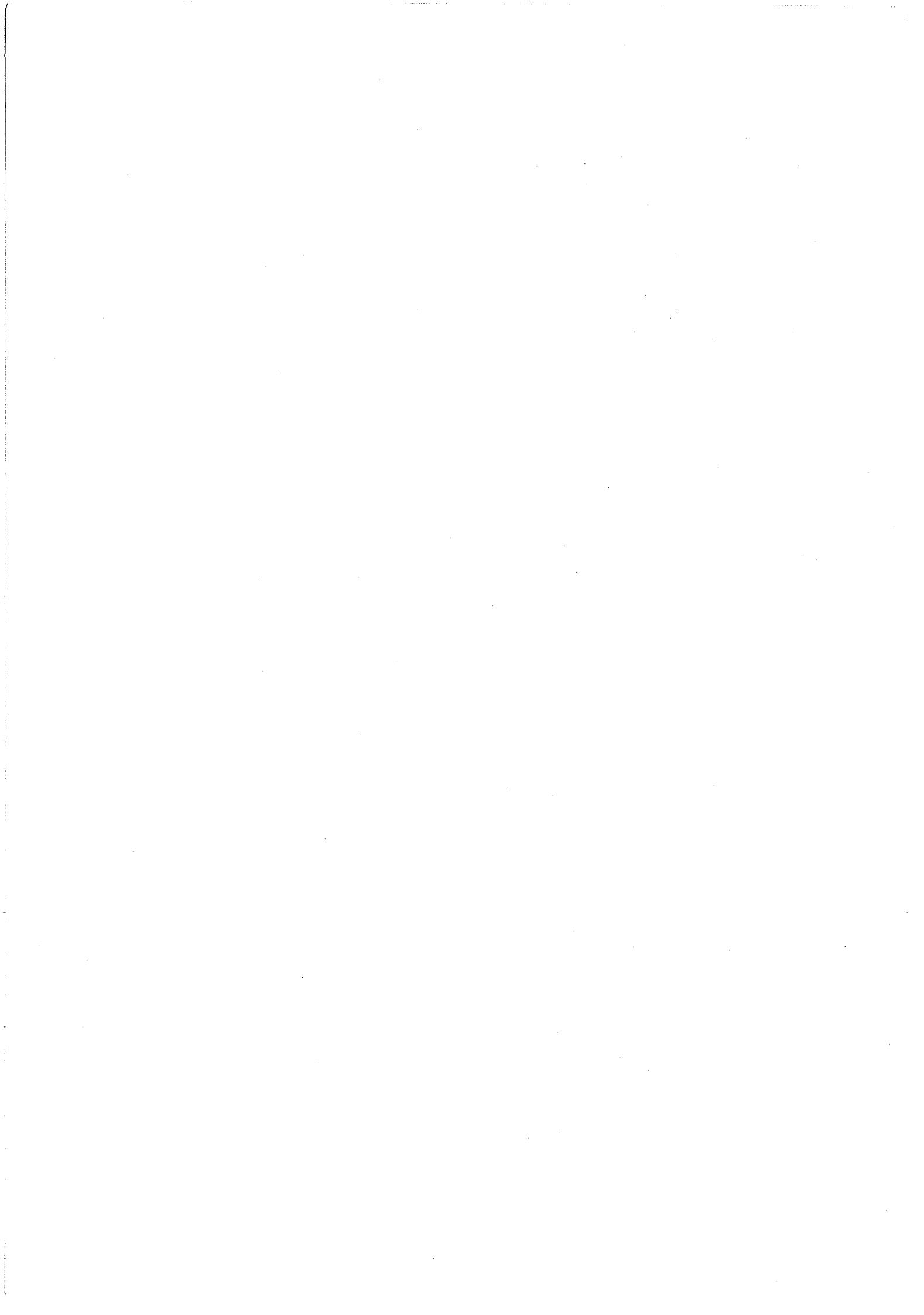
I	Introduction	49
II	Caractérisation de l'état brut de coulée.....	49
II.1	Matériau d'étude	49
II.2	Caractérisation à l'échelle macroscopique	49
II.3	Caractérisation à l'échelle microscopique.....	52
II.3.1	Microstructure	52
II.3.2	Répartition des éléments d'alliage	53
II.3.3	Propriétés structurales	54
II.3.3.1	Etude par diffraction des rayons X	54
II.3.3.2	Etude par microscopie électronique à transmission.....	55
II.3.4	Quantification globale des phases	57
II.3.4.1	Analyse d'image	57
II.3.4.2	Diffraction des rayons X	58
II.4	Synthèse des résultats	59
III	Suivi des transformations de phases en condition anisotherme.....	60
III.1	Etude préliminaire	60
III.2	Identification des transformations de phases	60
III.2.1	Microscopie électronique à transmission <i>in situ</i>	61
III.2.2	Rayonnement synchrotron <i>in situ</i>	63
III.3	Cinétiques de précipitation.....	64
III.4	Synthèse des résultats.....	65
IV	Suivi des transformations de phases en condition isotherme	65
IV.1	Etude des cinétiques de précipitation par mesure de résistivité électrique	66
IV.2	Caractérisation des phases en présence.....	67
IV.2.1	Evolution des particules primaires	67
IV.2.1.1	Mécanisme de transformation	67
IV.2.1.2	Morphologie des particules primaires	69
IV.2.1.3	Fraction surfacique et cinétique de phase transformée	70
IV.2.1.4	Composition chimique	73
IV.2.2	Evolution des dispersoïdes	74
IV.2.2.1	Caractérisation structurale et chimique	74
IV.2.2.2	Caractérisation des dispersoïdes sphériques.....	79
IV.2.2.2.1	Morphologie des dispersoïdes	80
IV.2.2.2.2	Fraction volumique et cinétique de précipitation	82
IV.2.2.3	Caractérisation des dispersoïdes cylindriques	84
IV.3	Validation des fractions volumiques précipitées par diffraction de rayons X	85
V	Synthèse	86
V.1	Evolution des particules primaires - Interaction avec les dispersoïdes	86
V.2	Précipitation intragranulaire	90
V.3	Evolution de la résistivité électrique et couplage aux différents changements de phases.....	94
VI	Références bibliographiques.....	95

Chapitre IV : Etude des transformations de phases dans l'alliage 3003 prédéformé

I	Introduction	99
II	Protocole expérimental	99
III	Etude préliminaire de l'état brut de coulée déformé	100
IV	Cinétiques de précipitation par mesure de résistivité électrique	102
V	Mécanismes mis en jeu	104
V.1	Transformations de phases	104
V.2	Restauration	106
VI	Caractérisation des phases en présence.....	108
VI.1	Evolution des particules primaires	108
VI.1.1	Mécanismes de transformation.....	108
VI.1.2	Morphologie des particules primaires	109
VI.1.3	Fraction volumique et cinétique de transformation.....	110
VI.2	Précipitation des dispersoïdes	113
VI.2.1	Mécanismes de précipitation	113
VI.2.2	Morphologie des dispersoïdes	115
VI.2.3	Fraction volumique et cinétique de transformation	116
VII	Synthèse	118
VIII	Références bibliographiques.....	125
Conclusions et perspectives.....		127

Annexes

I - Affinement de structure par la méthode de Rietveld.....	133
II - Estimation du libre parcours moyen inélastique dans l'alliage 3003	137
III - Mesure d'épaisseur par diffraction en faisceau convergent	140
IV - Influence du prélèvement des échantillons sur la mesure de la résistivité électrique	145
V - In situ precipitation in the Al-Mn-Fe-Si alloy during homogenization treatment.....	147



INTRODUCTION

CONTEXTE DE L'ETUDE

L'élaboration d'alliages d'aluminium est très complexe et requiert de nombreuses étapes de fabrication. Historiquement, les procédés de fabrication ont beaucoup évolué afin d'obtenir les propriétés d'emploi les mieux adaptées avec des coûts de production réduits.

Et pourtant, l'industrie de l'aluminium est convoitée pour de nombreuses raisons, allant de la disponibilité d'un matériau d'avenir à des impacts majeurs sur la création de richesse collective. Il s'agit d'un produit de base dont la consommation est en croissance et généralisée à l'échelle mondiale. A titre d'exemple, l'utilisation de l'aluminium dans le secteur automobile augmente régulièrement du fait notamment de sa faible densité. Cela entraîne une baisse de poids du véhicule qui se traduit par une diminution de la consommation de carburant et donc des émissions de gaz à effet de serre.

Plusieurs pays s'en disputent donc la production et devant les parts de marché grandissantes des industries américaines et de l'Extrême-Orient, les industries européennes doivent relever plusieurs défis : améliorer la productivité – réduire les coûts en terme de matière première et d'énergie – intensifier les activités de recyclage car la refonte de l'aluminium consomme seulement 5 % de l'énergie nécessaire à la production de l'aluminium de première fusion.

Ces défis impliquent une réorganisation de toutes les étapes de la chaîne de production pour assurer une meilleure compétitivité dans le marché mondial de l'aluminium. Dans ce contexte général, un programme européen VIR[*] a été mis en place avec pour ambition d'étudier successivement tous les stades de transformation des produits en alliage d'aluminium en vue de leur modélisation et simulation numérique et selon trois sous-ensembles pour :

- la coulée de lingot : *programme VirCast*
- le laminage à chaud de la tôle : *programme VirFab*
- la mise en forme à froid : *programme VirForm*.

Les deux premières phases conditionnent l'obtention des microstructures avant formage à froid. Nos travaux s'inscrivent dans le cadre du programme VirCast.

LE PROGRAMME VIRCAST

Le programme VirCast est dédié à la compréhension des phénomènes physiques et à leur modélisation dans un souci d'optimisation de la chaîne de production avant le laminage à chaud de la tôle. Fondé sur une collaboration étroite entre partenaires académiques (INPL, INPG, EPFL, NTNU, EPFL...) et industriels (Péchiney, Alcan, Hydro, VAW...), il est composé de 5 groupes de travail (workpackages) avec des objectifs bien ciblés :

WP1 : Modélisation de la fissuration à chaud au cours de la coulée semi-continue – L'objectif est de caractériser le comportement rhéologique en cours de solidification d'alliages Al-Cu afin de déterminer les conditions d'apparition des fissures. A cet effet, un modèle de comportement du matériau aux petites déformations pour différents états de contrainte est développé en vue de son implémentation dans des codes numériques devant simuler la coulée continue.

WP2 : Modélisation de la microstructure à l'état brut de coulée – Ce travail vise à développer un modèle permettant de décrire la formation des phases solides primaires dans un alliage multiconstitué pour une simulation 2D de l'évolution morphologique des grains globulaires ou dendritiques et de la cartographie des microségrégations.

WP3 : Modélisation des transformations de phase au cours de traitement d'homogénéisation – L'objectif de ce travail est de décrire les évolutions microstructurales au cours du traitement d'homogénéisation dans un alliage multiconstitué afin de prédire les paramètres microstructuraux essentiels à l'étape de mise en forme : la nature, la distribution en taille et la fraction volumique des particules primaires et secondaires, la distribution spatiale des particules et l'apparition possible de zones dénudées (PFZ).

WP4 : Couplage des modèles développés avec les codes existants – L'objectif est de regrouper l'ensemble des modèles issus des différents workpackage et de développer une interface graphique permettant de visualiser directement les prédictions de la fissuration à chaud et les microstructures de l'alliage avant et après homogénéisation.

WP5 : Comparaison expérience/modèle – Ce groupe de travail fait intervenir l'ensemble des partenaires industriels. Il a pour objectif principal de synthétiser les résultats expérimentaux nécessaires aux développements et à la validation des différents modèles.

OBJECTIF ET DEMARCHE DE L'ETUDE

Notre étude s'inscrit dans le groupe de travail 3 dont l'objectif est de modéliser les transformations de phase activées lors du traitement d'homogénéisation.

Toutefois, ce projet nécessite, au préalable, la connaissance précise des processus mis en jeu dans les différentes étapes du traitement. A cet effet, plusieurs alliages d'aluminium ont été caractérisés par les différents partenaires. En ce qui nous concerne, nous avons focalisé notre étude sur l'alliage 3003 dont les éléments d'addition principaux sont le manganèse, le fer et le silicium.

L'objectif premier de mon travail porte ainsi sur l'évolution des microstructures associées aux changements de phases à l'état solide par chauffage depuis l'état brut de coulée. En effet, à l'état brut de coulée, la solution solide est sursaturée en manganèse. Un traitement d'homogénéisation est donc nécessaire afin de réduire la concentration en manganèse et contrôler la taille, la densité et la distribution de particules qui sont des éléments très influents sur la recristallisation, la texture et les propriétés mécaniques après mise en forme.

Le deuxième objectif est d'étudier l'influence d'un écrouissage sur les cinétiques et les mécanismes de transformation de phase au cours du traitement thermique à partir de l'état brut de coulée. En effet, lors de la solidification, des contraintes et déformations engendrées par des gradients thermiques apparaissent dans la pièce solidifiée (contraintes résiduelles) et influent sur les propriétés d'utilisation. Il est alors essentiel d'en connaître leur influence en vue de fournir des éléments au développement de modèles de prévision des transformations de phase.

Ce mémoire s'articule sur quatre chapitres. Le premier est consacré à une présentation bibliographique des caractéristiques microstructurales des phases en présence au cours du traitement d'homogénéisation depuis l'état brut de coulée avec et sans sollicitation mécanique.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les techniques d'analyse et de mesure mises en œuvre dans ce travail. Elles concernent notamment les méthodes in-situ par microscopie électronique à transmission et par diffraction des rayons X et, en particulier, par résistivité électrique.

Le troisième chapitre présentera les résultats des études effectuées en fonction des conditions thermiques (température, temps) depuis l'état brut de coulée. Après description de l'évolution de la microstructure au chauffage (vitesse de chauffage, température), nous présenterons et commenterons les résultats obtenus en condition isotherme. Les paramètres microstructuraux déduits de l'expérience, en particulier ceux en condition isotherme à 500°C, sont ensuite confrontés au modèle développé par ailleurs au laboratoire dans le programme VirCast.

Le quatrième chapitre montrera l'effet d'un écrouissage par déformation plastique sur les températures et les cinétiques de transformation de phase, en comparaison avec l'état brut de coulée non déformé.

Enfin, nous terminerons par une synthèse des principaux points dégagés au cours de ce travail et évoquerons en perspective certains aspects susceptibles d'être développés pour améliorer les analyses et quantifications des processus de transformation.

Chapitre I

Revue bibliographique

Sommaire

I	Introduction	7
II	Le système Al-Mn-Fe-Si-Cu.....	7
II.1	Solubilité des solutés	7
II.2	Diffusion des solutés	8
II.3	Descriptif des phases en présence	9
III	Transformation à l'état solide dans le système AlMnFeSi.....	13
III.1	Introduction	13
III.2	Transformation eutectoïde.....	13
III.3	La précipitation des dispersoïdes	15
III.4	Zone dénudée (PFZ).....	16
IV	Influence d'un écrouissage	17
IV.1	Phénomène de restauration et de recristallisation au cours d'une mise en solution.....	17
IV.2	Effet de la composition chimique sur les processus de restauration/recristallisation.....	21
IV.3	Influence de l'écrouissage sur la formation des phases d'équilibre	22
V	Synthèse	23
VI	Références bibliographiques	24

I INTRODUCTION

Ce premier chapitre est consacré essentiellement à une synthèse des travaux sur les transformations de phases à l'état solide dans l'alliage d'aluminium 3003.

Nous nous attacherons tout d'abord à décrire l'ensemble des phases présentes dans le système AlMnFeSiCu afin de bien délimiter leurs domaines d'existence.

Enfin, nous détaillerons les transformations de phases à l'état solide mises en jeu dans ces alliages avec et sans sollicitation mécanique. Nous aborderons donc successivement chacun de ces thèmes dans le but d'établir la terminologie et les bases du problème lié à notre matériau.

II LE SYSTEME Al-Mn-Fe-Si-Cu

Les éléments d'alliage dans l'aluminium conditionnent, pour une part, la nature, la structure, la morphologie, la taille et la répartition des phases susceptibles d'apparaître dans la gamme de température considérée. De plus, la solubilité et la diffusion des éléments d'alliage jouent des rôles importants sur l'amplitude et la cinétique de précipitation dans des proportions considérables.

II.1 Solubilité des solutés

Les alliages de la série 3000 sont principalement constitués de manganèse, de fer, de silicium et de cuivre. Leur limite de solubilité dans l'aluminium (pour des binaires Al-x), est présentée sur le Tableau I.1 pour différentes températures.

Soluté	200	250	300	400	500	600	θ_e	660
Mn								
$\theta_e = 658^\circ\text{C}$	0,35	1,03	1,82	2,0
Fe								
$\theta_e = 655^\circ\text{C}$	0,006	0,025	0,052	2,0
Si								
$\theta_e = 577^\circ\text{C}$	0,05	0,07	0,10	0,29	0,80	1,0	1,65	17,5
Cu								
$\theta_e = 548^\circ\text{C}$...	0,20	0,45	1,50	4,05	2,97	5,65	61

 Limite de solubilité pour l'état solide
 Limite de solubilité à la température eutectique
 Limite de solubilité pour l'état liquide

Tableau I.1: Limite de solubilité dans l'aluminium (% massique) en fonction de la température pour différents alliages binaires, θ_e étant la température eutectique [I.1].

Hormis le cuivre, les éléments principaux présents dans les alliages de la série 3000 ne sont pas totalement solubles dans l'aluminium à la température d'homogénéisation de 600°C. Ceci peut présenter certains avantages lorsque l'on veut éviter la miscibilité totale de l'élément dans la matrice afin d'obtenir des propriétés particulières. Cependant, l'addition de solutés peut jouer considérablement sur la limite de solubilité de chacun. Ainsi par exemple, l'addition de fer et de silicium dans l'alliage Al-Mn réduit la solubilité du manganèse et accélère la précipitation de la phase $Al_6(Mn,Fe)$ au cours de la solidification [I.2] [I.3] [I.4] [I.5] [I.6]. De même, l'addition de cuivre peut favoriser la décomposition de la solution solide sursaturée [I.2].

II.2 Diffusion des solutés

Dans les alliages à base d'aluminium, les transformations de phases, qui sont assurées par un mécanisme diffusionnel, nécessitent le mouvement des atomes, soit simplement pour passer d'une phase à une autre, soit pour fournir des éléments d'alliage vers l'interface d'une nouvelle phase croissante. Pour la solution solide d'aluminium (CFC), la diffusion des solutés s'effectue principalement par un mécanisme d'interaction entre lacunes et solutés, effectif lorsqu'une lacune est présente sur le site voisin. La Figure I.1 représente schématiquement la barrière d'énergie que doit franchir l'atome pour passer d'une position d'équilibre vers une autre¹.

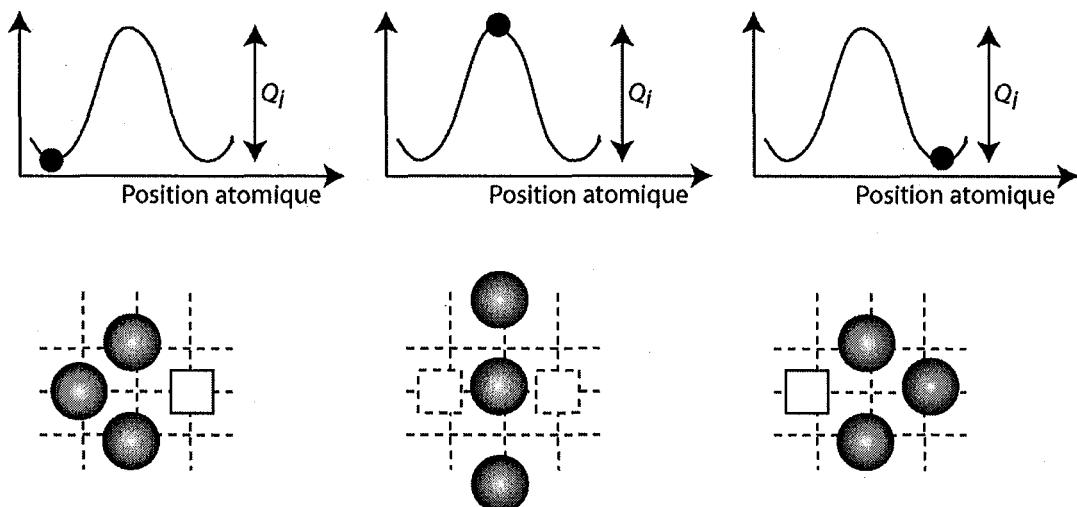


Figure I.1: Représentation schématique des mécanismes d'interaction entre lacunes et solutés.

¹ Cette représentation est symbolique car il est possible que l'atome occupe une position intermédiaire.

La vitesse de diffusion d'un soluté augmente avec la température (vibration du réseau) et s'exprime de la manière suivante :

$$D_i = D_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right)$$

avec D_i^0 : le terme pré-exponentiel en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,

Q_i : l'énergie d'activation en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$,

R : la constante des gaz parfaits en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

T : la température en Kelvin.

Les termes D_i^0 et Q_i , déterminés expérimentalement par de nombreux auteurs, ainsi que les coefficients de diffusion calculés à 600°C sont regroupés dans le Tableau I.2. La comparaison des termes D_i^0 et Q_i expérimentaux pour un élément soluté donné révèle une certaine disparité entre les différents auteurs. Cependant, les valeurs calculées du coefficient de diffusion pour un soluté donné sont relativement proches. Le soluté le plus diffusant est le silicium. Il diffuse approximativement 20 fois plus vite que le fer et 400 fois plus vite que le manganèse.

Elément d'alliage	D_i^0 ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Q_i ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	D_i à 600°C ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Référence
Fe	$4,1 \cdot 10^{-13}$	57,8	$1,42 \cdot 10^{-16}$	Altenpohl, 1965 [I.7]
	$1,35 \cdot 10^{-2}$	192	$4,39 \cdot 10^{-14}$	Alexander et al, 1970 [I.8]
	91	259	$2,90 \cdot 10^{-14}$	Hood, 1970 [I.9]
	1,1	222	$5,74 \cdot 10^{-14}$	Mantl et al, 1983 [I.10]
	$5,3 \cdot 10^{-3}$	183	$5,96 \cdot 10^{-14}$	Beke et al., 1987 [I.11]
Mn	$2,2 \cdot 10^{-5}$	330	$3,96 \cdot 10^{-15}$	Altenpohl, 1965 [I.7]
	$1,04 \cdot 10^{-2}$	211	$2,47 \cdot 10^{-15}$	Hood et al, 1971 [I.12]
	$3,17 \cdot 10^{-2}$	217	$3,29 \cdot 10^{-15}$	Hakonen, 2002 [I.13]
Si	$9 \cdot 10^{-5}$	133	$9,92 \cdot 10^{-13}$	Altenpohl, 1965 [I.7]
	$3,5 \cdot 10^{-5}$	124	$1,33 \cdot 10^{-12}$	Bergner et al, 1973 [I.14]
	$2,02 \cdot 10^{-4}$	136	$1,47 \cdot 10^{-12}$	Fujikawa, 1978 [I.15]

Tableau I.2 : Données de diffusion du fer, manganèse et silicium dans l'aluminium.

II.3 Descriptif des phases en présence

Avant toute investigation microstructurale, il est indispensable d'étudier parfaitement le diagramme d'équilibre entre phases en vue de connaître les phases susceptibles d'être rencontrées. En raison des limites de solubilité des éléments d'alliage et des intervalles de composition de la série 3000, nous limiterons l'étude du diagramme d'équilibre AlMnFeSi à des domaines de composition chimique compris entre 0 et 4 % en poids pour les éléments Mn, Fe et Si. D'après Philips et Varley [I.16], qui ont précisé le diagramme de phase

AlMnFeSi de façon la plus complète, les phases présentes dans le système quaternaire sont totalement décrites à partir des trois diagrammes AlFeMn, AlMnSi et AlFeSi. Une représentation schématique du diagramme AlMnFeSi, faite par Trombör [I.17], est portée sur la Figure I.2. Nous pouvons ainsi distinguer 4 familles de phase, à savoir, $Al_6(Mn,Fe)$, α - $Al(Mn,Fe)Si$, Al_3Fe et β - $AlFeSi$ décrites ci après.

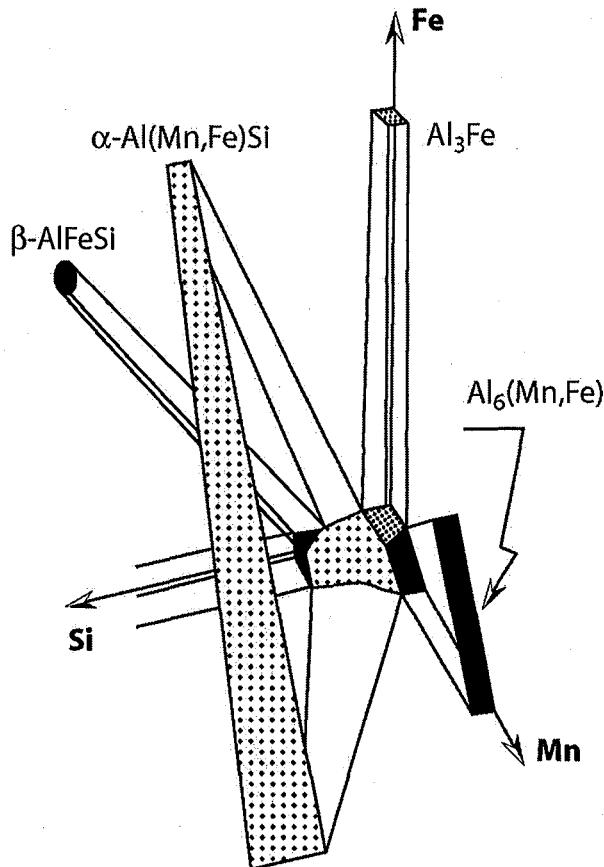


Figure I.2: Représentation schématique du diagramme d'équilibre AlMnFeSi [I.17].

$Al_6(Mn,Fe)$ — dans le système AlMnSi, Philips et Varley [I.16] ont montré que la phase prépondérante est Al_6Mn . Ils ont également supposé que l'ajout de fer pouvait se substituer au manganèse pour former la phase $Al_6(Mn,Fe)$. Cette hypothèse a été confirmée plus tard par Phragmen [I.18], Mondolfo [I.19], Denholm [I.20] et Dons [I.21]. En accord avec Mondolfo, la structure, représentée sur la Figure I.3, est orthorhombique avec un groupe d'espace Ccmm. Les positions atomiques ainsi que les paramètres de maille sont regroupés sur le Tableau I.3. Ces données cristallographiques nous permettront ultérieurement d'identifier et de quantifier cette phase par diffraction des rayons X.

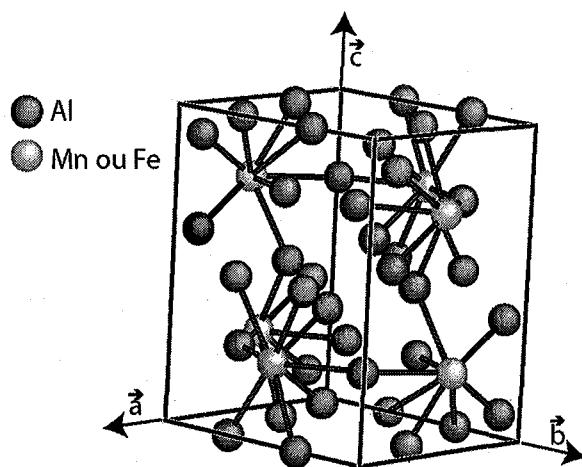


Figure I.3 : Représentation de la maille élémentaire $Al_6(Mn,Fe)$ [I.22].

	a	b	c
Paramètres de maille (\AA)	7,5551	6,4994	8,8724
Atome	x	y	z
Mn	0,4567	0	$\frac{1}{2}$
Al(1)	0	0,3240	0
Al(2)	0,1402	0	0,1020
Al(3)	0,2838	0,3170	$\frac{1}{4}$

Tableau I.3 : Paramètres de maille et positions atomiques de la phase $Al_6(Mn,Fe)$ [I.23] [I.24].

α -Al(Mn,Fe)Si — Cette phase apparaît respectivement dans les systèmes AlFeSi et AlMnSi avec les stœchiométries Al_8Fe_2Si et $Al_{15}Mn_3Si_2$ [I.16]. Lorsque les deux systèmes sont combinés, le manganèse stabilise la phase $Al_{15}Mn_3Si_2$ au détriment de la phase Al_8Fe_2Si [I.25]. Dans l'alliage AlMnFeSi, le fer se substitue au manganèse pour former la phase α -Al₁₅(Fe, Mn)₃Si₁₋₂ [I.26]. Cependant, la stœchiométrie de la phase α -Al(Mn,Fe)Si diffère suivant la composition chimique nominale de l'alliage. Dans un objectif d'indexation et de quantification de cette phase par diffraction des rayons X, nous avons supposé que la description faite par Cooper et Robinson s'applique à notre alliage. La stœchiométrie étudiée par Cooper et Robinson est $Al_{12}Mn_{2,9}Si$. La substitution du fer par le manganèse n'influe pas de façon significative sur la cristallographie de la phase α dont la structure est cubique simple avec un groupe d'espace Pm3 (Figure I.4). Le Tableau I.4 regroupe les paramètres de maille ainsi que l'ensemble des positions atomiques nécessaires à la quantification par diffraction des rayons X.

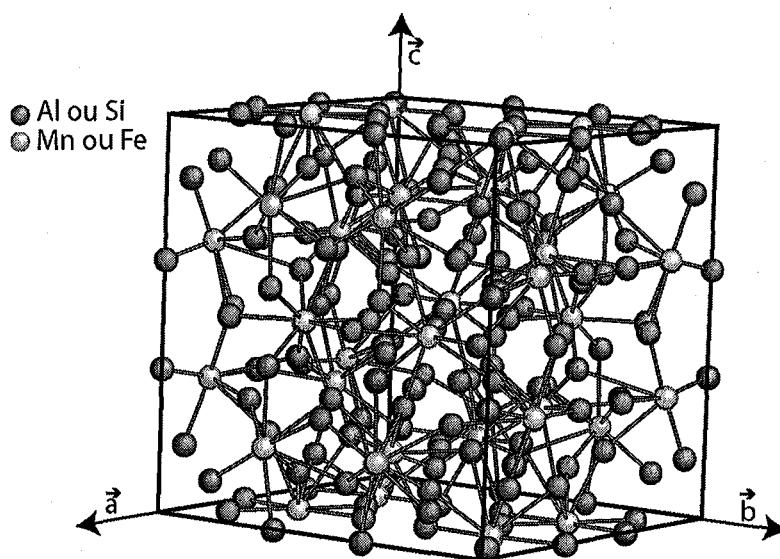


Figure I.4 : Représentation de la maille élémentaire $Al_{12}Mn_{2.9}Si$ [I.22].

	a	b	c
Paramètres de maille (Å)	12,64	12,64	12,64
Atome	x	y	z
Mn(1)	0,3271	0,2006	0
Mn(2)	0,1797	0,3085	$\frac{1}{2}$
Al(1)	0,3638	0	0
Al(2)	0,1216	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Al(3)	0,2897	0	$\frac{1}{2}$
Al(4)	0,1636	0,0997	0
Al(5)	0,3342	0,3990	$\frac{1}{2}$
Al(6)	0,3319	0,4037	0
Al(7)	0,1205	0,1175	$\frac{1}{2}$
Al(8)	0,1185	0,1892	0,2980
Al(9)	0,3897	0,3127	0,1955

Tableau I.4: Paramètres de maille et positions atomiques de la phase $Al_{12}Mn_{2.9}Si$ [I.27].

Al_3Fe — Cette phase, rencontrée dans le système binaire AlFe, est monoclinique centrée C avec $a=15,49$ Å, $b=8,80$ Å, $c=12,48$ Å, $\beta=107,75^\circ$ [I.16]. Le groupe d'espace est C2/m [I.19]. Elle se présente sous forme de cristaux prismatiques lorsqu'elle précipite durant la solidification et sous forme d'aiguilles lorsqu'elle précipite comme dispersoïdes. En présence de manganèse ($\geq 1\%$ poids), la phase $Al_6(Mn,Fe)$ précipite au détriment de la phase Al_3Fe . La phase Al_3Fe est donc très rarement rencontrée dans le cas d'alliages contenant du manganèse.

β -AlFeSi — Cette phase est monoclinique et de stœchiométrie Al_5FeSi [I.16]. Elle est également présente en proportion moindre dans les alliages aluminium-manganèse car elle précipite pour des teneurs en manganèse supérieures à 3 % en poids. Cette phase est peu recherchée car elle amoindrit les propriétés mécaniques de l'alliage du fait notamment de sa fragilité.

III TRANSFORMATION A L'ETAT SOLIDE DANS LE SYSTEME AlMnFeSi

III.1 Introduction

Dans cette partie, nous nous limiterons à l'étude des transformations à l'état solide dans une gamme de composition en Mn, Fe et Si correspondant à l'alliage 3003 (Tableau I.5). La composition chimique de l'alliage étudié dans le cadre de notre étude sera précisée dans le chapitre suivant.

Composition (poids %)	Al	Mn	Fe	Si	Cu
	balance	1-1,7	≤ 0,7	≤ 0,7	0,05-0,2

Tableau I.5: Intervalles de composition définissant l'alliage 3003 à l'état brut de coulée [I.19].

La microstructure est en général caractérisée par une solution solide sursaturée en manganèse, des précipités $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et une faible quantité de précipités $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ [I.28]. La phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ présente une faible solubilité en silicium et n'a aucune relation d'épitaxie avec la matrice. La fraction de chaque famille de précipités dépend essentiellement de la composition chimique et de la méthode d'élaboration. Dans ces conditions, un traitement d'homogénéisation est nécessaire afin de réduire la concentration en manganèse et contrôler la taille, la densité et la distribution de particules qui sont des éléments très influents sur la recristallisation, la texture et les propriétés mécaniques après mise en forme [I.29] [I.30] [I.31]. Au cours du traitement d'homogénéisation effectué après solidification, de nombreux auteurs ont montré une transformation des précipités primaires $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ en précipité $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ (transformation eutectoïde) et une précipitation de dispersoïdes.

III.2 Transformation eutectoïde

Warlimont [I.32] a été le premier à publier des travaux sur les transformations des alliages AlMnFeSi à partir de l'état brut de coulée. Il a observé la formation de $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ au détriment de $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ ainsi qu'une augmentation du ratio $\text{Mn}/(\text{Mn+Fe})$ au cours d'un traitement d'homogénéisation à 640°C.

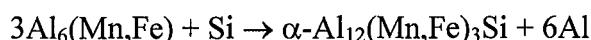
Furrer [I.28] a ensuite décrit cette transformation de la façon la plus complète au cours de traitements d'homogénéisation compris entre 340°C et 640°C, l'alliage étudié contenant 1,21 %Mn, 0,8 %Fe, 0,28 %Si, 0,26 %Ti et 0,5 %Cu (pds %). Ces travaux ont permis de

mettre en évidence que les sites de germination de la phase α -Al(Mn,Fe)Si se situent à l'interface Al₆(Mn,Fe)-matrice avec une relation d'épitaxie entre les phases transformées $[\bar{1}11]_{\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})}/[\bar{1}52]_{\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})}$. Il a également supposé que la diffusion du silicium et du manganèse contrôlent respectivement la précipitation de la phase α -Al(Mn,Fe)Si et le ratio Mn/(Mn+Fe) de la phase Al₆(Mn,Fe). Cette diffusion est très rapide au début de la transformation étant donné que les excès de manganèse et de silicium sont répartis au voisinage des particules primaires.

Watanabe et al [I.33] ont montré par diffraction des rayons X que la transformation est complète après 1 heure à 585°C dans un alliage contenant 0,35 % en masse de silicium et suggèrent que la diffusion du manganèse contrôle le taux de phase transformé. Ils justifient cette théorie par le fait que le manganèse de la phase Al₆(Mn,Fe) doit diffuser vers la phase α -Al(Mn,Fe)Si pour que la transformation puisse être activée. En effet, le pourcentage massique en manganèse de la phase α -Al(Mn,Fe)Si est supérieur à celui de la phase Al₆(Mn,Fe).

Les travaux de thèse de Trombög [I.17], réalisés essentiellement sur un alliage contenant 0,44 %Fe, 0,23 %Si, 1,04 %Mn, 0,07 %Cu (pds %), ont permis d'observer des spots d'aluminium ("Al-spot") dans les zones α -Al(Mn,Fe)Si des particules primaires après transformation. L'observation d'un échantillon traité pendant 16 heures à 585°C a montré que les "Al-spots" sont principalement situés au sein des zones α -Al(Mn,Fe)Si ou entre les deux phases de la particule duplex. Il semblerait que ces "Al-spots" contiennent surtout de l'aluminium avec quelques éléments en solution solide. Après un maintien encore plus long, les particules non transformées et duplex tendent à devenir sphériques.

Récemment, Alexander et al [I.34] [I.35] [I.36] ont examiné pour la première fois les premiers stades de cette transformation par microscopie électronique à transmission associée à un système GIF et EDS. Sur un alliage contenant 0,5 %Fe, 1,1 %Mn et 0,2 %Si (pds %), ils ont ainsi montré que la transformation de α -Al(Mn,Fe)Si au détriment de Al₆(Mn,Fe) (Figure I.5) est eutectoïde avec la stœchiométrie suivante :



Les "Al spots" sont sous forme de lamelles ou de plaquettes avec une orientation proche de celle de la solution solide.

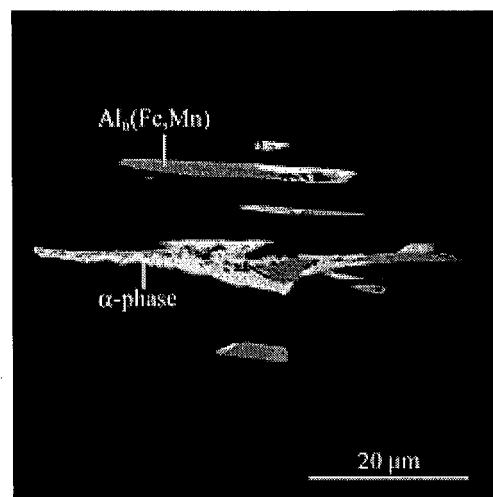


Figure I.5 : Microstructure des particules primaires après traitement d'homogénéisation [I.34].

III.3 La précipitation des dispersoïdes

De nombreux travaux s'accordent à dire que la précipitation des dispersoïdes est favorisée par la sursaturation dans la solution solide.

D'après Furrer [I.28], lorsque l'alliage à l'état brut de coulée est porté à une température inférieure à 400°C, la décomposition de la solution solide sursaturée se traduit par la précipitation d'une phase métastable cohérente, la taille des précipités étant de l'ordre de 50 nm. Au cours du maintien isotherme, cette phase métastable devient semi-cohérente pour atteindre un état stable de composition chimique α -Al₁₂Mn₃Si. Lorsque l'alliage est porté à haute température, les séquences citées précédemment ne sont plus observées : la phase d'équilibre α -Al₁₂Mn₃Si précipite directement dans la matrice, sous forme de précipités de dimension voisine de 150 nm. Cependant, la structure cristalline de cette phase à haute température au premier stade de la précipitation est très mal connue.

Hansen et al [I.37] [I.38] ont étudié la précipitation dans un alliage 1,79 %Mn, 0,33 %Fe et 0,24 %Si (pds %) obtenu par coulée en bande. L'alliage est ensuite laminé à chaud (0,5 mm) avant recuit à 400°C de 2 min à 1000 h. Dans les tous premiers instants du recuit, une phase quasicristalline de composition Al₁₂Mn, identifiée par diffraction des électrons en aire sélectionnée (Figure I.6), précipite majoritairement dans l'alliage. Après un long maintien isotherme (1000 h), d'autres types de particules sont trouvés, suggérant une transformation de la phase quasicristalline en dispersoïdes α -AlMnFe et Al₆Mn.

Cheng et al [I.39] [I.40] [I.41] ont également étudié la précipitation des dispersoïdes dans un alliage AA3003 coulé en bande, de composition 1,01 %Mn, 0,46 %Fe et 0,09 %Si (pds %). Ils montrent, par diffraction des électrons en aire sélectionnée, que deux types de dispersoïdes précipitent dans les premiers instants du recuit, à savoir, une phase α cubique simple et une phase α' trigonale.

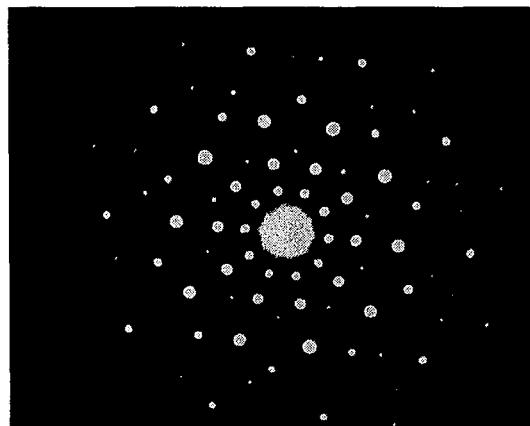


Figure I.6 : Cliché de diffraction des électrons identifiant la phase quasicristalline $Al_{12}Mn$ dans les tous premiers instants du recuit à 400°C [I.37].

III.4 Zone dénudée (PFZ)

Au cours d'un traitement d'homogénéisation, les dispersoïdes, et ce quelle que soit leur nature cristalline, précipitent uniformément en intracellulaire laissant autour des particules primaires des zones sans dispersoïdes (Figure I.7) dites "dénudées" ou "PFZ" (precipitate free zone).

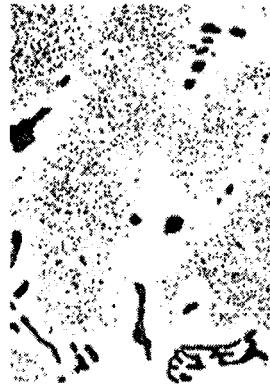


Figure I.7 : Microstructure de l'alliage 3003 après traitement d'homogénéisation [I.19].

La maîtrise de ces PFZ est une problématique très importante en vue de la mise en forme du matériau car la distribution non uniforme des dispersoïdes a une influence sur les cinétiques de recristallisation et l'évolution de la texture au cours d'un laminage. Différentes interprétations sur l'origine des PFZ peuvent être trouvées dans la littérature.

Furrer et al [I.42] attribuent la présence de PFZ autour des particules primaires à la diffusion du manganèse vers les particules primaires au cours du traitement d'homogénéisation. En effet, le ratio Mn/Fe des particules primaires augmente avec la température traduisant la diminution du manganèse autour des particules.

Sanders [I.43], dont les travaux ont porté sur l'alliage AA5456, explique la présence de PFZ par la migration du magnésium autour des particules primaires, entraînant ainsi une diminution de la solubilité du manganèse dans ces zones enrichies en magnésium. Ces zones ségrégées ne contiennent donc pas suffisamment de manganèse pour favoriser la précipitation de dispersoïdes riches en manganèse.

Sigli [I.44] donne une explication alternative. Il explique l'origine des PFZ par une interaction entre le manganèse et le fer au cours de la solidification et du traitement d'homogénéisation, créant ainsi une déplétion en manganèse après solidification pour former l'eutectique $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ ($\text{L} \rightarrow \text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe}) + \text{Al}$). A cet effet, un modèle a été développé pour décrire la transformation dans un alliage ternaire AlMnFe . Ce modèle permet également de quantifier et d'expliquer la formation des PFZ autour des particules primaires au cours d'un traitement d'homogénéisation.

IV INFLUENCE D'UN ECRUISSAGE

IV.1 Phénomène de restauration et de recristallisation au cours d'une mise en solution

Une déformation plastique à basse température conduit à augmenter l'énergie libre des phases. L'énergie stockée dans le matériau augmente avec la densité de défaut et les propriétés physiques et mécaniques en sont modifiées. Bien que la thermodynamique suggère une disparition de ces défauts à basse température ($T < T_{\text{fusion}}/3$), en pratique, seul les défauts ponctuels sont concernés. Pour restaurer les propriétés et la structure du matériau, il est alors nécessaire d'effectuer un recuit au cours duquel on observe deux étapes bien distinctes : *la restauration et la recristallisation*.

La restauration — Dans le cas d'un matériau polycristallin déformé [I.45], les dislocations ont tendance à se regrouper en écheveaux délimitant des cellules dans lesquelles la densité de dislocation est relativement faible. Au cours d'un recuit, la densité de dislocation diminue fortement à l'intérieur des cellules par annihilation mutuelle de dislocations de signe contraire (Figure I.8). La propagation, rendue possible grâce à l'activation thermique, peut s'effectuer par glissement ou montée (Figure I.9). Par la suite, les dislocations de même signe s'auto-organisent pour minimiser l'énergie interne (Figure I.10). On assiste alors à une réorganisation des parois des cellules pour aboutir à la formation de réseaux réguliers de dislocations. La largeur des parois a diminué et les sous-grains ainsi formés ont la même taille que les cellules de l'état pré-déformé. La restauration peut se poursuivre par croissance des cellules formées.

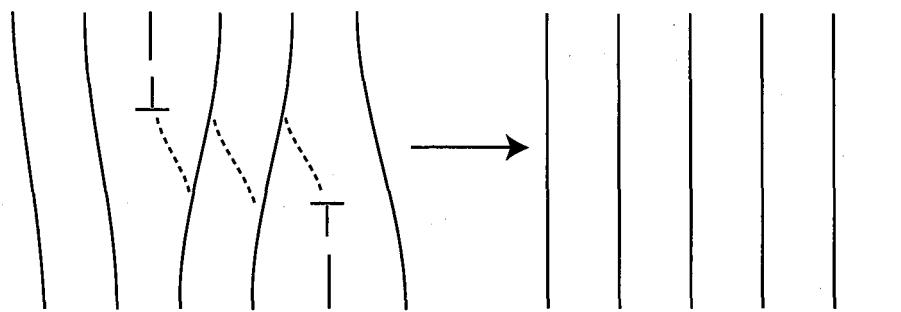


Figure I.8 : Evolution de la microstructure au cours de la restauration : annihilation de dislocations.

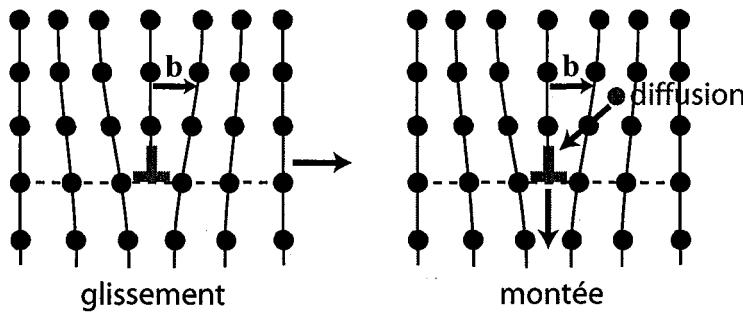


Figure I.9 : Modes de propagation des dislocations.

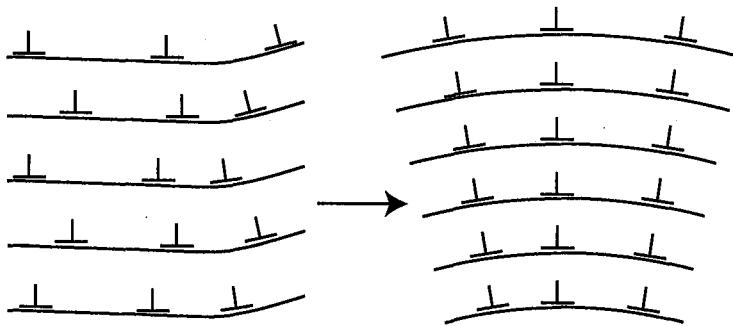


Figure I.10 : Evolution de la microstructure au cours de la restauration : effet de polygonisation.

A titre d'exemple, Trivedi et al [I.46] ont étudié récemment l'influence d'un faible écrouissage sur l'évolution microstructurale dans un alliage 3003. L'alliage est obtenu par laminage à chaud puis recuit par un procédé industriel standard avant d'être déformé à froid (2 % et 10 %). Les champs clairs de la Figure I.11 révèlent la microstructure après déformation à froid. Le diamètre moyen des cellules est de 1 μm dans les deux cas. La fraction de joints de grain de faible désorientation ainsi que l'angle de désorientation augmentent avec le taux de déformation (de 29% à 46% et de 1,4° à 1,9° respectivement).

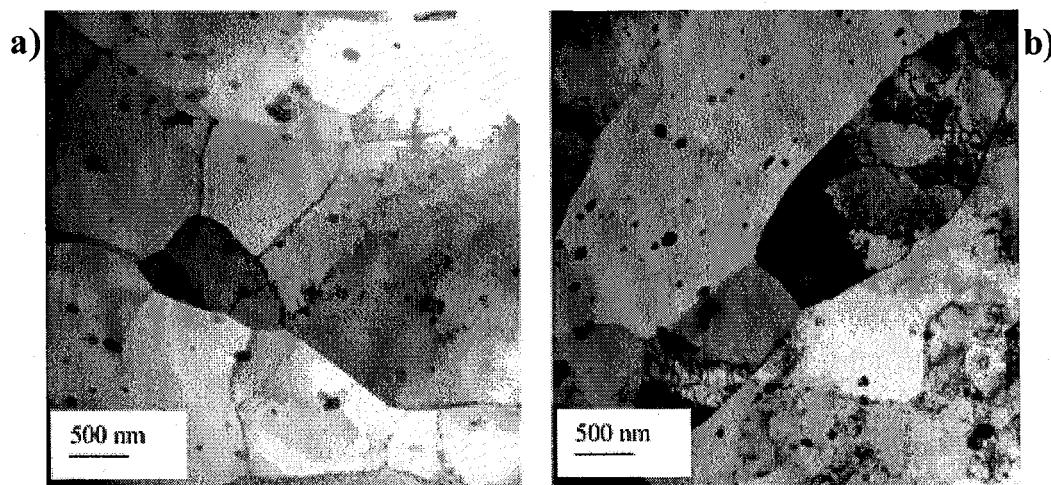


Figure I.11 : Champs clair révélant la microstructure après déformation a) 2 %, b) 10 % [I.46].

La recristallisation — Elle fait suite à la restauration et ne se produit qu'après une déformation minimale, dite "écrouissage critique" (Figure I.12). En effet, l'énergie nécessaire à la recristallisation dépend notamment de l'énergie d'écrouissage. Bien entendu, la température, la taille de grain, la texture, les éléments solutés ainsi que les précipités vont également jouer un rôle important.

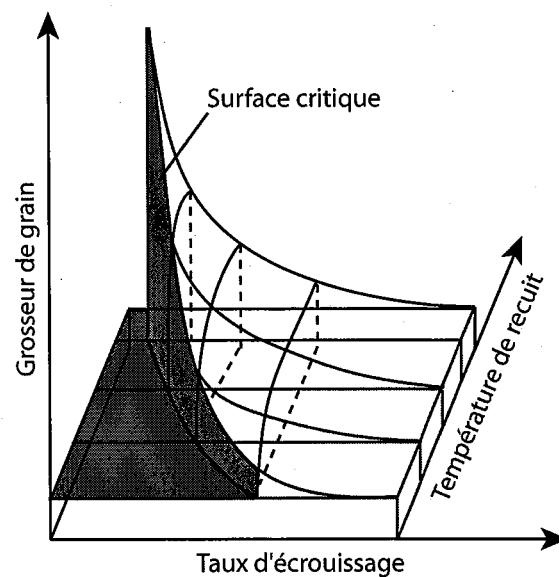


Figure I.12 : Diagramme de recristallisation [I.47].

Les mécanismes de recristallisation sont complexes car en pratique, il est très difficile de dissocier la restauration de la recristallisation. L'étude de ces mécanismes nécessite une observation à fine échelle pour caractériser les paramètres physiques nécessaires tels que la densité de dislocation, la taille des sous-grain, l'énergie d'interface... Jusqu'à présent, les modèles [I.48] [I.49] calculent la croissance des grains recristallisés au cours d'un recuit en faisant des hypothèses sur le nombre et la distribution des "sites" de germination [I.50].

Une description sur l'origine (nucléation) de la recristallisation a récemment été proposée par Humphreys et al [I.51] dans le cadre du projet VirForm. Pour ce faire, des recuits *in situ* au microscope électronique à balayage couplé à l'EBSD ont été réalisés sur un alliage à 0,13 % en masse de magnésium, laminé à froid pour différent taux de déformation. Dans ces travaux, Humphreys et al montrent que dans le cas de cet alliage, le principal mécanisme de recristallisation est fonction essentiellement du taux de déformation.

Pour un taux d'écrouissage faible ($\varepsilon_t < 0,7$), la recristallisation s'effectue par un mécanisme de migration induite des joints de grains par déformation (SIBM : Strain Induced Boundary Migration). Cette migration est rendue possible lorsque l'énergie interfaciale requise par le développement du joint de grain est inférieure à l'énergie d'écrouissage de la zone traversée par le déplacement du joint de grain. En d'autres termes, ce sont les joints de grains qui migrent ($\theta > 15^\circ$) et la migration s'effectue à partir des grains dans lesquels l'énergie stockée est la plus faible. Une représentation schématique de ce mécanisme, extraite du modèle de Hurley [I.52], est proposée sur la Figure I.13.

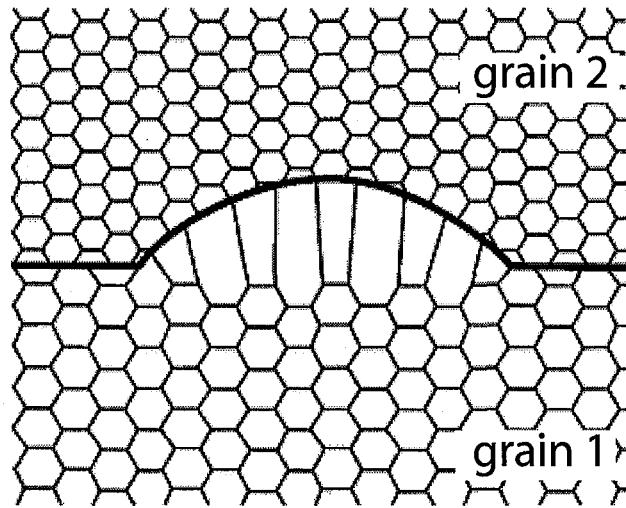


Figure I.13 : Représentation schématique du mécanisme de migration induite (SIBM) [I.52].

Dans le cas d'un taux d'écrouissage plus élevé ($\varepsilon_t > 1,4$), la recristallisation a lieu par croissance et/ou coalescence anormale des cellules préexistantes (migration des sous-joints). Ce mécanisme est similaire au grossissement anormal observé en recristallisation secondaire. Cette croissance anormale, schématisée sur la Figure I.14, a pour effet d'absorber des dislocations et ainsi accroître leur désorientation pour atteindre un seuil de désorientation dit "critique" ($>15^\circ$). Cet effet est facilité par les hétérogénéités locales comme les bandes de

déformation ou de cisaillement. Les "cristallites" qui ont acquis une désorientation critique peuvent ainsi croître sous l'effet de l'énergie élastique libérée par l'annihilation des dislocations de la matrice.

Les observations de tels mécanismes de recristallisation dans les alliages d'aluminium sont cependant peu nombreuses et les conditions nécessaires à leur activation restent encore à être précisées, d'autant plus qu'ils sont influencés par l'addition d'éléments d'alliage.

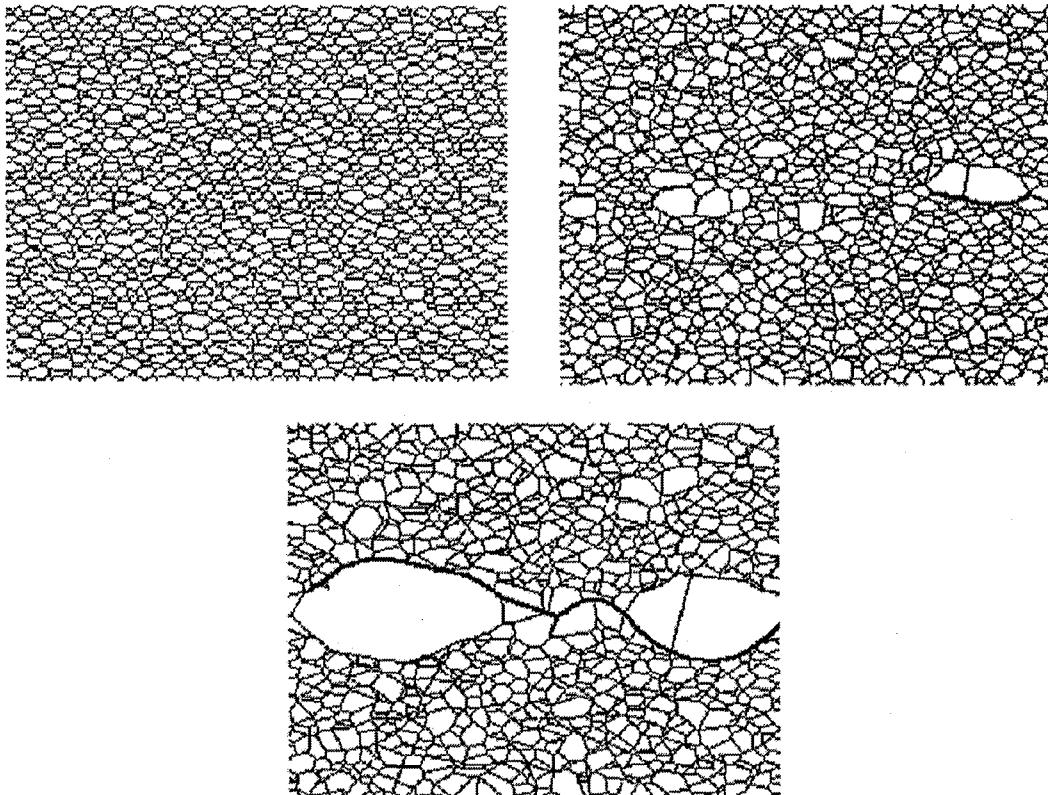


Figure I.14 : Représentation schématique des séquences de croissance anormale au cours d'un traitement de recristallisation [I.52].

IV.2 Effet de la composition chimique sur les processus de restauration/recristallisation

L'étude de l'interaction de la composition chimique avec la recristallisation est complexe et la décrire serait trop long par rapport aux objectifs de ce travail. Cependant, nous pouvons noter que dans le cas de l'alliage 3003, les mécanismes de recristallisation sont fortement influencés par une solution solide sursaturée homogène et par des précipités finement dispersés (épinglage des joints de grains qui est d'autant plus marqué que les précipités sont petits et que leur fraction volumique est élevée). A titre d'exemple, Hasencllever [I.53] a étudié l'influence des éléments silicium et fer dans un alliage Al-1%Mn (pds %) homogénéisé à 610°C puis laminé à froid (4 mm → 0,1 mm) sur les températures de début de restauration/recristallisation par mesure de limite apparente d'élasticité à température ambiante après déformation à froid et recuit d'une heure à différentes températures (Figure I.15). L'addition de fer et de silicium résulte en une diminution plus importante de la limite d'élasticité apparente. Les auteurs attribuent ceci à une décomposition de la solution solide

plus rapide et à plus basse température entraînant ainsi la diminution des températures de restauration/recristallisation et l'obtention d'une taille de grain plus petite.

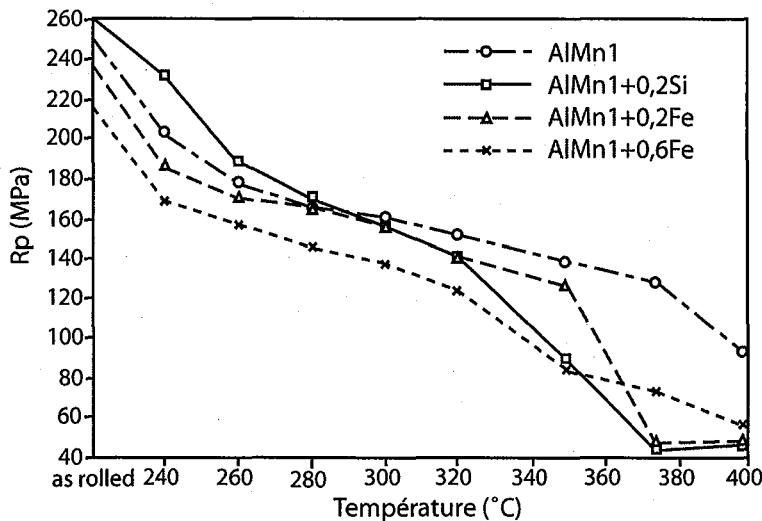


Figure I.15 : Evolution de la limite apparente d'élasticité au cours d'un recuit d'adoucissement à partir d'un état homogénéisé à 610°C puis laminé à froid [I.53].

IV.3 Influence de l'écrouissage sur la formation des phases d'équilibre

Comme nous avons pu le voir dans la description des processus de transformation de phase dans les alliages non déformés Al-Mn et AA3003, la décomposition de la solution solide sursaturée est relativement bien décrite. Par contre, peu de travaux traitent des cinétiques de décomposition de la solution solide à partir d'un état brut de coulée pré-déformé.

Toutefois, Luiggi [I.54] a montré, par mesures de conductivité électrique, que la cinétique de précipitation est plus rapide et que la phase Al_6Mn se forme à plus basse température. Ces travaux ont porté sur un alliage 3003 de composition 1,1 %Mn, 0,67 %Fe, 0,28 %Si et 0,10 %Cu (% massique), laminé à froid à partir d'un état homogénéisé à 600°C pendant 48 heures. Les mesures de conductivité électrique étant insuffisantes pour expliciter seules les mécanismes mis en jeu, Luiggi a corrélé ses résultats à des analyses structurales dans un article non référencé.

La modification des cinétiques de précipitation pour une prédéformation est souvent attribuée à l'augmentation du nombre de dislocations [I.55] [I.56] (augmentation de la densité de sites de germination). Cependant, Chen et al [I.57] ont révélé récemment une élimination des dislocations avant le début de la précipitation dans le cas d'un alliage 3003, ce qui ne permet pas d'expliquer l'effet d'une déformation uniquement à partir de la densité de dislocations. Chen et al ont donc supposé que la microségrégation du manganèse au voisinage des dislocations et/ou des joints de grain pouvait jouer un rôle non négligeable. A cet effet, un modèle prenant en compte le réseau de dislocations ainsi que la microségrégation du manganèse a été développé. Les prédictions du modèle, présentées sur la Figure I.16, donnent un bon accord avec l'expérience uniquement lorsque la densité de dislocation, la microségrégation de manganèse et la restauration sont simultanément prises en compte. De plus, nous pouvons constater que la précipitation débute à plus basse température.

Par ailleurs, plusieurs observations expérimentales ont suggéré que la déformation pouvait causer la redistribution des phases précipitées sur les parois des cellules de dislocations et à l'intérieur des cellules [I.58] [I.59] [I.60]. Ainsi, la ségrégation d'éléments solutés vers les sites de germination potentiels peut contribuer à l'accélération des cinétiques de précipitation dans la structure restaurée.

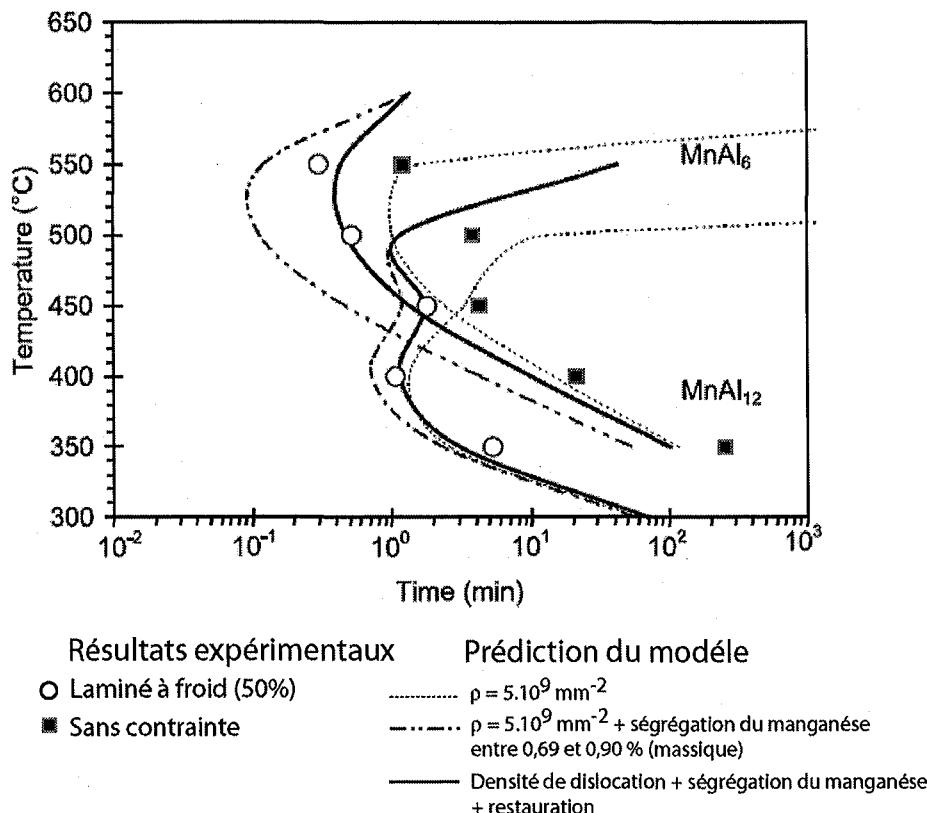


Figure I.16 : Comparaison des prédictions du modèle avec les résultats expérimentaux [I.57].

V SYNTHÈSE

Ce chapitre a fait état des différents travaux réalisés sur les alliages 3003. Nous avons pu ainsi voir au cours de cette revue bibliographique différents points d'ombre liés aux transformations de phases lors d'un traitement d'homogénéisation.

Les phases présentes dans notre alliage ainsi que leurs domaines d'existence sont assez bien définis. Par contre, les premiers stades de la précipitation et l'origine des PFZ sont encore incertains et les cinétiques de précipitation restent à préciser notamment au cours de maintiens isothermes. De plus, les données quantitatives (fraction volumique, distribution en taille, composition chimique...) nécessaires à la validation du modèle développé dans le programme VirCast sont trop incomplètes en condition de traitement thermique.

Different travaux s'inscrivant dans le cadre du projet VirCast ont également été entrepris pour préciser les phénomènes de base et compléter la quantification. Leur approche est

voisine et complémentaire à la nôtre et permettra de comparer les résultats acquis. Ces résultats seront donc présentés lorsque nécessaire dans les chapitres suivants.

L'action d'un écrouissage à partir d'un état brut de coulée sur les mécanismes et les cinétiques de transformation de phase est également méconnue. Les études antérieures ont surtout porté sur les facteurs pouvant influencer les mécanismes de restauration et de recristallisation.

Dans les chapitres à venir, nous décrirons dans un premier temps les moyens que nous avons mis en œuvre pour les besoins de notre étude puis nous aborderons successivement les points cités au-dessus.

VI REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [I.1] R.H. Brown, L.A. Willey. "Aluminium", K.R. Van Horn, A.S.M. **vol. I**, 31-54, (1967).
- [I.2] D.B. Goel, P. Furrer, H. Warlimont. "The course of precipitation in aluminum-manganese (copper, iron) alloys", Aluminium, **50** (8), 511-516, (1974).
- [I.3] G. Hausch, P. Furrer, H. Warlimont. "Recrystallization and precipitation in Al-Mg-Si alloys", Z. Metallkd, **69**, 174-180, (1978).
- [I.4] J.J. Theler. "Interdiffusion and kinetics of precipitation in Al-Mn alloys in the presence of iron", Schweiz. Arch., **38** (12), 422-448, (1972).
- [I.5] P.C.M. de Haan, J. van Rijkom, J.A.H. Söntgerath. "The precipitation behaviour of high-purity Al-Mn alloys", Materials Science Forum, **217-222**, 765-770, (1996).
- [I.6] P. Kolby, C. Sigli, C.J. Simensen. "Solubility limit of Mn and Si in Al-Mn-Si at 550°C", ICCA4, **I**, 508-512, (1994).
- [I.7] D. Altenpohl. "Properties of aluminum alloys, solidification process, casting of wrought and casting alloys", WAA Translation of "Aluminium and Aluminium Alloys", Springer-Verlag, New York, 55, (1965).
- [I.8] W.B. Alexander, L.M. Slifkin. "Diffusion of solutes in aluminium and dilute aluminium alloys", Phys. Rev. B Solid State, **1**, 3240-3282, (1970).
- [I.9] G.M. Hood. "Diffusion of iron in aluminium", Phil. Mag., **21**, 305-328, (1970).
- [I.10] S. Mantl, W. Petry, K. Schroeder, G. Vogl. "Diffusion of iron in aluminum studied by Mossbauer spectroscopy", Physical Review B, Condens. Matter., **27** (9), 5313-5331, (1983).
- [I.11] D.L. Beke, I. Godeny, G. Erdelyi, F.J. Kedves. "On the diffusion of 3d-elements in aluminum", Materials Science Forum, **15-18**, 425-430, (1987).
- [I.12] G.M. Hood, R.J. Schultz. "Diffusion of manganese in aluminium", Phil. Mag., **23**, 1479-1490, (1971).
- [I.13] A. Hakonsen, D. Mortensen, S. Benum, T. Pettersen, T. Furu. "Modelling the metallurgical reactions during homogenisation of an AA3103 alloy", Light Metals, 793-800, (2002).
- [I.14] D. Bergner, E. Cyrener. "Diffusion of impurities in Al solid solutions. Pt. 3. Diffusion of Si in Al", Neue Hutte, **18**, 356-361, (1973).

- [I.15] S.I. Fujikawa, K.I. Hirano, Y. Fukushima. "Diffusion of silicon in aluminium", Metallurgical and Materials Transactions A, **9** (12), 1811-1815, (1978).
- [I.16] H.W.L. Phillips, P.C. Varley. "The constitution of alloys of aluminium with manganese, silicon and iron", J. Inst. Met., **69**, 317-350, (1943).
- [I.17] E. Trombög. "Phase transformation during homogenization of commercial AlMn-alloys", Thèse de doctorat. N.T.N.U., Norway, (1994).
- [I.18] G. Phragmen. "On the phases occurring in alloys aluminium with copper, magnesium, manganese, iron and silicon", J. Inst. Met., **77**, 489-551, (1950).
- [I.19] L.F. Mondolfo. "Aluminium alloy : structure and properties", Butterworth, London, (1976).
- [I.20] W.T. Denholm, J.D. Esdaille, N.G. Sivior, B.W. Wilson. "Crystallization studies in the aluminium-rich corner of the aluminium-iron-manganese system", Metallurgical and Materials Transactions A, **15**, 1311-1317, (1984).
- [I.21] A.L. Dons. "Precipitation of primary particles in Al-Mn-Fe alloys - experiments and simulation", Z. Metallkd., **81** (7), 484-489, (1990).
- [I.22] C. Boudias, D. Monceau. "CaRIne Crystallography", Version 3.1, Divergent SA, France.
- [I.23] A.D.I. Nicol. "The structure of MnAl₆", Acta Crystallogr., **6**, 285-293, (1953).
- [I.24] A. Kontio, P. Coppens. "New study of the structure of MnAl₆", Acta Crystallogr., **B37**, 433-435, (1981).
- [I.25] D. Munson. "A clarification of the phases occurring in aluminium-rich aluminium-iron-silicon alloys, with particular reference to the ternary phase α -AlFeSi", J. Inst. Met., **95** (7), 217-219, (1967).
- [I.26] C.Y. Sun, L.F. Mondolfo. "A clarification of the phases occurring in aluminium – rich aluminium-iron-silicon alloys", J. Inst. Met., **95**, 384, (1967).
- [I.27] M. Cooper, K. Robinson. "The crystal structure of the ternary alloy alpha", Acta Crystallogr., **20**, 614-617, (1966).
- [I.28] P. Furrer. "Structural changes during heat treating of direct chill-cast Al-Mn alloy", Z. Metallkd., **70**, 699-706, (1979).
- [I.29] E. Nes. "The effect of a fine particle dispersion on heterogeneous recrystallization", Acta Metallurgica, **24** (5), 391-398, (1976).
- [I.30] F.J. Humphreys. "The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium", Acta Metallurgica, **25** (11), 1323-1344, (1977).
- [I.31] W.B. Hutchinson, A. Oscarsson, A. Karlsson. "Control of microstructure and earing behaviour in aluminium alloy AA 3004 hot bands", Materials Science and Technology, **5** (11), 1118-1127, (1989).
- [I.32] H. Warlimont. "Structural changes in an AlMn-alloy during processing from the cast to the semi-product condition", Aluminium, **53** (3), 171-176, (1977).
- [I.33] H. Watanabe, K. Ohori, Y. Takeuchi. "Phase change in 3004 base alloys at elevated temperatures", J. Jpn. Inst. Light Met., **33** (3), 149-156, (1983).
- [I.34] D.T.L. Alexander, A.L. Greer. "Solid-state intermetallic phase transformations in 3XXX aluminium alloys", Acta Materialia, **50** (10), 2571-2583, (2002).

- [I.35] D. T. L. Alexander, R.G. Hamerton, H. Cama, A.L. Greer. "Study of intermetallic phase transformations in 3XXX alloys using diffusion couples", Materials Science Forum, 681-686, (2002).
- [I.36] D.T.L. Alexander, R.G. Hamerton, H. Cama and A.L. Greer. "Investigating the Alpha transformation-a solid state phase change of dispersed intermetallic particles from an $Al_6(Mn,Fe)$ phase to an α -Al-(Fe,Mn)-Si phase", Light Metals, 771-776, (2002).
- [I.37] V. Hansen, J. Gjonnes, B. Andersson. "Quasicrystals as part of the precipitation sequence in an industrially cast aluminium alloy", Journal of Materials science, 8, 823-826, (1989).
- [I.38] V. Hansen, J. Gjonnes. "Approximants and intermediate stages during transformation from a quasicrystalline to a crystalline phase in an Al-Mn-Si alloy", Acta Crystallogr., A52, 125-132, (1996).
- [I.39] Y.F. Cheng, V. Hansen, J. Gjonnes, L.R. Wallenberg. "TEM study of the secondary particles in strip-cast Al3003 alloys", Micron and Microscopica Acta, 23 (1-2), 155-156, (1992).
- [I.40] Y.F. Cheng, V. Hansen, J. Gjonnes, L.R. Wallenberg. "TEM study of the early stages of the precipitation process in strip-cast Al 3003 Alloys", Journal of Materials Research, 7 (12), 3235-3241, (1992).
- [I.41] Y.F. Cheng, V. Hansen, B. Berg, J. Gjonnes. "The development of secondary particle distribution in six strip-cast aluminum alloys", ICCA3, 2, 50-54, (1992).
- [I.42] P. Furrer, G. Hausch. "Recrystallization behavior of commercial Al-1% Mn alloy", Metal Science, 13, 155-162, (1979).
- [I.43] T.H. Sanders. "Observation of nonuniform precipitation of Mn in an Al-Mg Ingot", Metallography, 14, 177-189, (1981).
- [I.44] C. Sigli. "Origin of precipitate-free zones in Al-Mn-Fe alloys", ICCA4, 1, 513-520, (1994).
- [I.45] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade. "Métallurgie du minerai au matériau", Ed. Paris : Masson, (1998).
- [I.46] P. Trivedi, D.P. Field, H. Weiland. "Alloying effects on dislocation substructure evolution of aluminum alloys", International Journal of Plasticity, 20 (3), 459-476, (2004).
- [I.47] J. Barralis, G. Maeder. "Précis de métallurgie : élaboration, structures-propriétés, normalisation", Ed. Paris AFNOR : Nathan, (1997).
- [I.48] V. Marx, F.R. Reher, G. Gottstein. "Simulation of primary recrystallization using a modified three-dimensional cellular automaton", Acta Materialia, 47 (4), 1219-1230, (1999).
- [I.49] D. Raabe. "Introduction of a scalable three-dimensional cellular automaton with a probabilistic switching rule for the discrete mesoscale simulation of recrystallization phenomena", Philosophical Magazine A, 79 (10), 2339-2358, (1999).
- [I.50] F.J. Humphreys. "Modelling microstructural evolution during annealing", Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 8 (6), 893-910, (2000).
- [I.51] F.J. Humphreys, P.J. Hurley. "A study of recrystallization in single-phase aluminium using in situ annealing in the scanning electron microscope", Journal of microscopy, 213 (3), 225-234, (2002).

- [I.52] P.J. Hurley, F. J. Humphreys. "Modelling the recrystallization of single-phase aluminium", Acta Materialia, **51** (13), 3779-3793, (2003).
- [I.53] J. Hasenclever. "Recovery and recrystallization behaviour of AlMn1 alloys", Materials Science Forum, **396-402**, 527-532, (2002).
- [I.54] N.J. Luiggi. "Analysis of thermoelectric power measurements in the study of precipitation kinetics in 3003 Al alloy", Metallurgical and Materials Transactions B, **28B**, 149-159, (1997).
- [I.55] B. Dutta, E.J. Palmiere, C.M. Sellars,. "Modelling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels", Acta Materialia, **49** (5), 785-794, (2001).
- [I.56] E.J. Palmiere, C.I. Garcia, A.J. DeArdo,. "Compositional and microstructural changes which attend reheating and grain coarsening in steels containing niobium", Metallurgical and Materials Transactions A, **25A**, 277-286, (1994).
- [I.57] S. P. Chen, N.C. W. Kuijpers, S. Van der Zwaag. "Effect of microsegregation and dislocations on the nucleation kinetics of precipitation in aluminium alloy AA3003", Materials Science and Engineering A, **341** (1-2), 296-306, (2003).
- [I.58] W.C. Liu, M. Yao, Z.L. Chen. "Effect of cold rolling on the precipitation behavior of delta phase in Inconel 718", Metallurgical and Materials Transactions A, **30A**, 31-40, (1999).
- [I.59] I. Weiss, J.J. Jonas. "Dynamic precipitation and coarsening of niobium carbonitrides during the hot compression of HSLA steels", Metallurgical and Materials Transactions A, **11A**, 403-410, (1980).
- [I.60] G. Fitzsimons, K. Taitto, R. Fix, A.J. DeArdo. "Precipitation of Nb(CN) during high-strain rate compression testing of a 0.07% niobium-bearing austenite", Metallurgical and Materials Transactions A, **15A**, 241-243, (1984).

Chapitre II

Procédures expérimentales

Sommaire

I	Introduction	31
II	Méthodes globales de suivi des transformations de phases.....	31
II.1	Résistivité électrique.....	31
II.1.1	Définition de la résistivité électrique	31
II.1.2	Paramètres influençant la mesure de résistivité électrique.....	31
II.1.3	Dispositif expérimental	32
II.2	Validation des mesures de résistivimétrie	33
II.2.1	Analyse enthalpique (DSC)	33
II.2.2	Diffusivité thermique	34
III	Analyse et suivi des transformations de phases	34
III.1	Microscopie électronique à transmission in situ	34
III.1.1	Préparation des échantillons.....	34
III.1.2	Dispositif expérimental	34
III.2	Diffraction des rayons X in situ	35
III.2.1	Etude préliminaire.....	35
III.2.2	Objectif	36
III.2.3	Dispositif expérimental	36
III.2.4	Exploitation des résultats	37
IV	Caractérisation quantitative des particules primaires	38
IV.1	Acquisition MEB.....	38
IV.2	Algorithme utilisé en analyse d'image	38
V	Caractérisation quantitative de la précipitation de dispersoïdes	40
V.1	Acquisition MET	40
V.2	Algorithme d'analyse d'image	41
VI	Analyse chimique quantitative.....	43
VI.1	Acquisition des spectres	43
VI.2	Traitements des spectres	43
VI.3	Facteur de sensibilité $k_{A/B}$	43
VI.4	Facteur d'absorption.....	44
VII	Conclusion	44
VIII	Références bibliographiques.....	45

I INTRODUCTION

Ce chapitre décrit les différents outils de caractérisation utilisés au cours de cette étude. Il n'a pas pour objectif de décrire entièrement l'aspect théorique de chaque méthode, mais seulement d'en rappeler le principe, la mise en œuvre et les principales données que l'on peut obtenir.

Dans un premier temps, nous présenterons les méthodes de caractérisation physique dites "globale" (résistivité électrique, analyse enthalpique, diffusivité thermique). Puis, nous aborderons les méthodes de caractérisation permettant de suivre *in situ* les transformations de phases au cours d'un traitement d'homogénéisation. Enfin, nous décrirons les procédures utilisées afin de caractériser l'évolution des particules primaires, notamment la transformation eutectoïde, et la précipitation des dispersoïdes.

II METHODES GLOBALES DE SUIVI DES TRANSFORMATIONS DE PHASES

II.1 Résistivité électrique

II.1.1 Définition de la résistivité électrique

La résistivité électrique d'un matériau métallique est liée au réseau cristallin et varie avec les vibrations thermiques des ions, les défauts du réseau (dislocations, joints de grain, lacune...), les éléments en solution solide et les précipités. Si nous considérons que ces différentes contributions sont additives, nous pouvons écrire la relation suivante pour les alliages d'aluminium :

$$\rho(T) = \rho_o(T) + \rho_{ss}(T) + \rho_p(T) + \rho_d(T)$$

Avec $\rho_o(T)$: résistivité de l'aluminium (variation linéaire avec la température),

$\rho_{ss}(T)$: contribution des éléments d'alliage en solution solide,

$\rho_p(T)$: contribution des précipités,

$\rho_d(T)$: contribution des dislocations.

II.1.2 Paramètres influençant la mesure de résistivité électrique

Revenons sur ces différentes contributions

Tout d'abord, les éléments en solution solide produisent une variation de résistivité non linéaire en fonction de la concentration et de la nature de l'élément. Cette variation est décrite par la loi de Matthiessen [II.1] qui suppose une concentration en élément *i* faible et aucun effet de couplage entre les différents éléments. Dans ces conditions, nous pouvons considérer que la variation de résistivité électrique due à un élément *i* est proportionnelle à la

concentration X_i de cet élément en solution solide. Dans le cas où plusieurs éléments, en faible concentration, seraient présents en solution solide, la contribution totale des solutés est la somme des contributions individuelles, soit :

$$\rho_{ss} = \sum_i \rho_i X_i$$

Avec ρ_i : contribution spécifique de l'élément i à la résistivité ($\mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{at\%}^{-1}$),

X_i : concentration atomique de l'élément i en solution solide.

Les valeurs de ρ_i , portées sur le Tableau II.1, correspondent à des données obtenues pour des alliages binaires à température ambiante [II.2]. On se reportera à Olafsson et al [II.3] pour une revue de synthèse des différentes valeurs des résistivités spécifiques de la littérature.

	Mn	Fe	Si	Cu
ρ_i ($\mu\Omega \cdot \text{cm} / \text{at\%}$)	5,97	5,30	0,65	0,785

Tableau II.1: Contribution spécifique des éléments principaux de la série 3000 à la résistivité de l'alliage.

Les précipités sont également susceptibles d'influencer la résistivité électrique. Ainsi, les précipités petits et à interface cohérente avec la matrice ont un effet clairement mis en évidence expérimentalement [II.4] [II.5]. Mais dans le cas de précipités incohérents, assez gros, induisant donc peu de contraintes locales et présents en faible quantité, leur effet est négligeable par rapport à l'effet des solutés. Il en résulte que, dans le cas de la précipitation incohérente d'un soluté en faible teneur, la résistivité électrique permet de suivre la transformation via l'appauvrissement en éléments de la solution solide [II.6] [II.7].

Enfin, les dislocations modifient la résistivité électrique de l'alliage qui varie en fonction des paramètres d'écrouissage (comme le taux de réduction et le nombre de passes de laminage), donc probablement en fonction de la densité de dislocation introduite. Dans le cas des alliages d'aluminium, plusieurs auteurs [II.8] [II.9] [II.10] ont montré que l'introduction de dislocations augmente la résistivité électrique.

II.1.3 Dispositif expérimental

La technique de résistivimétrie in situ utilisée ici a été mise au point au laboratoire pour l'étude du comportement des alliages métalliques lors de traitements thermiques ou thermomécaniques [II.11] (Figure II.1). Elle est fondée sur la méthode dite des "quatre points" : l'échantillon ($\varnothing = 3$ mm, $L = 50$ mm) est équipé de 4 fils d'aluminium pur pour le passage d'un courant continu constant (2A) et pour la mesure de la différence de potentiel correspondante. Ce dispositif est placé au sein du four d'un appareil de dilatométrie pour réaliser des cycles thermiques imposés qui sont contrôlés en temps réel grâce à un

thermocouple de type K soudé sur l'échantillon et à une régulation numérique PID. En considérant que la résistivité électrique de l'alliage dépend essentiellement de la température et de la concentration des éléments en solution solide, la résistivité de l'aluminium pur est soustraite du signal expérimental à chaque température. La différence ($\rho_{\text{alliage}} - \rho_{\text{alu pur}}$) traduit ainsi au 1^{er} ordre la seule incidence des éléments solutés restant en solution dans la matrice. Ce mode différentiel, associé à une amplification analogique conséquente (gain d'environ 10^4) permet d'obtenir une grande sensibilité indispensable à la mise en évidence des séquences de transformation dans ces alliages, notamment dans le cas de sollicitations thermiques rapides.

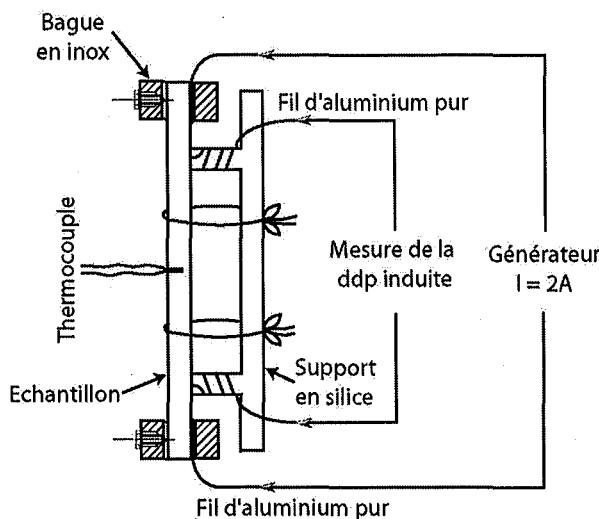


Figure II.1: Dispositif expérimental de résistivimétrie *in situ*.

II.2 Validation des mesures de résistivimétrie

En vue de confirmer les éléments caractéristiques mis en évidence par résistivimétrie, nous avons effectué des analyses thermiques sur un calorimètre différentiel à fluxmètre et des mesures de diffusivité thermique.

II.2.1 Analyse enthalpique (DSC)

L'échantillon est placé dans un creuset de mesure situé dans une enceinte thermique contenant également un creuset de référence. L'appareil mesure en permanence la différence de flux thermique entre les deux creusets. Lors d'une transformation de phases, le dégagement de chaleur (ou l'absorption) se traduit alors par une variation exothermique ou endothermique. Pour notre étude, nous avons utilisé un analyseur DSC 121 de SETARAM avec des échantillons de diamètre 4 mm et de longueur 4 mm. Le balayage en température s'effectue à une vitesse assez lente, 50°C/h, afin d'obtenir un bon équilibre entre la température du creuset et celle de l'échantillon, suffisante cependant pour que les transformations de phase apparaissent nettement.

II.2.2 Diffusivité thermique

La diffusivité thermique a été déterminée sur une installation développée au LSG2M fondée sur la méthode dite "flash arrière" sous argon à pression atmosphérique. L'échantillon ($\phi = 10$ mm ; épaisseur = 4 mm), placé dans un four de forte inertie thermique, reçoit pour chaque mesure une impulsion d'énergie sur sa face avant via un laser pulsé assurant un chauffage uniforme sur la face avant. L'augmentation relative de température sur la face arrière de l'échantillon est mesurée en fonction du temps par une cellule HgCdTe refroidie à l'azote liquide. La diffusivité thermique est alors calculée à partir de ce signal par la méthode dite "des moments" développée par Degiovanni [II.12] avec une incertitude de l'ordre de 5%. Les mesures sont effectuées avec un pas minimum de 10°C.

III ANALYSE ET SUIVI DES TRANSFORMATIONS DE PHASES

III.1 Microscopie électronique à transmission in situ

L'objectif de notre étude en microscopie électronique à transmission in situ est de suivre l'évolution de la microstructure au cours d'un traitement d'homogénéisation. Pour ce faire, nous avons caractérisé qualitativement l'évolution morphologique des particules primaires et la germination-croissance des dispersoïdes à partir d'échantillons brut de coulée. Nous avons également suivi la germination-croissance des dispersoïdes et l'évolution des cellules de dislocations dans le cas d'échantillons pré-déformés à 15%. Cette étude permettra d'expliquer en partie les variations de résistivité observées lors d'un traitement d'homogénéisation.

III.1.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont tout d'abord amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 20 μm puis dans un amincisseur électrolytique à double jet. L'électrolyte est une solution d'acide nitrique (30%Vol) et de méthanol (70%Vol) maintenue à une température de -20°C. Une différence de potentiel de 20V est appliquée entre l'échantillon et les deux cathodes jusqu'à l'obtention d'un trou au centre de la pastille.

III.1.2 Dispositif expérimental

Le microscope utilisé pour ce travail est un Philips CM12 équipé d'une pointe en hexaborure de lanthane (LaB_6) émettant des électrons accélérés à 120 kV. Le dispositif expérimental est schématisé sur la Figure II.2. L'élément chauffant, en forme d'anneau de tungstène, est placé sous l'échantillon. Un anneau de platine est également placé au-dessus de l'échantillon dans le but d'assurer une bonne homogénéité thermique.

De plus, la partie chauffante du porte-objet est consolidée par une isolation thermique en céramique. Le contrôle de la température s'effectue à l'aide d'un thermocouple de type S

placé à proximité de l'échantillon. La sortie analogique du générateur de puissance (image de la ddp du thermocouple) a permis de brancher un enregistreur afin d'obtenir la lecture précise et l'enregistrement de la température. Par contre, ce dispositif n'est pas équipé d'un régulateur de montée en température.

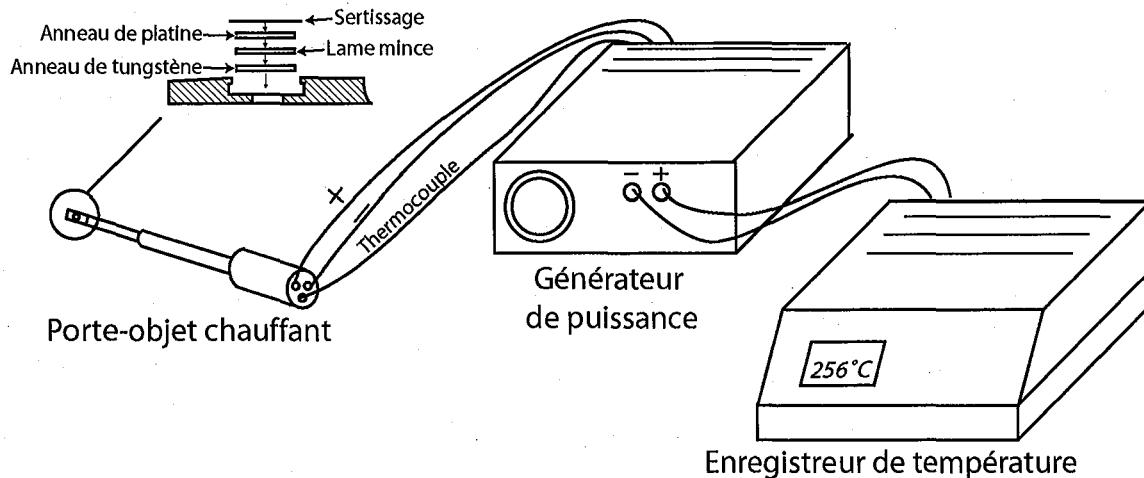


Figure II.2 : Schéma du dispositif utilisé pour le suivi *in situ* par microscopie électronique à transmission.

III.2 Diffraction des rayons X *in situ*

III.2.1 Etude préliminaire

L'opportunité nous a été offerte au cours de cette thèse d'utiliser la technique de diffraction par rayonnement synchrotron. Toutefois, avant toute investigation, nous avons réalisé une étude préliminaire avec les moyens de diffraction par rayons X du laboratoire afin d'identifier la structure cristalline des phases en présence et leurs domaines d'existence en température.

L'identification des structures cristallines des phases après retour à l'ambiante, est effectuée sur un diffractomètre SIEMENS, type D500, monté sur un générateur équipé d'un monochromateur courbe ($\lambda_{Co} = 1,789 \text{ \AA}$). Le temps d'acquisition d'un diffractogramme est de 5 heures sous une tension de 35 kV et un courant de 20 mA pour un domaine angulaire compris entre 15° et 120° (pas de $0,016^\circ$).

Afin d'identifier les phases présentes à haute température, nous avons utilisé un diffractomètre Inel ($\lambda_{Co} = 1,789 \text{ \AA}$) équipé d'un four sous vide (10^{-5} Torr) et d'un détecteur courbe à 120° permettant l'acquisition instantanée d'un diffractogramme de rayons X. Le porte-objet permet de travailler en condition statique ou dynamique afin de s'affranchir d'éventuelles orientations préférentielles.

Cette étude préliminaire a été très concluante et a fait l'objet d'une publication [II.13] (annexe 5). Par conséquent, ces résultats ne seront pas présentés dans les chapitres suivants.

III.2.2 Objectif

L'étude des cinétiques de transformation de phases et des fractions volumiques dans le cas de notre alliage est très difficile à l'aide de rayons X de faible énergie (classique), du fait notamment de la faible fraction volumique de précipités et d'une taille de grain très importante. Une analyse en volume et une statistique de comptage plus importantes sont donc nécessaires pour palier à ces difficultés. A cet effet, nous avons entrepris une campagne d'expérience sur la ligne ID15B (high Energy X-ray Scattering) de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) [II.14] [II.15] [II.16]. Les principaux avantages de cette ligne peuvent être énumérés comme suit :

- Cette ligne offre la possibilité d'utiliser un faisceau monochromatique de haute énergie (90 kV). En raison de la haute énergie du faisceau et de l'absorption des échantillons, ceux-ci peuvent être analysés en transmission (jusqu'à 50 mm d'aluminium ou 20 mm d'acier).
- L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel de type "image plate" sur cette ligne permet l'acquisition rapide et complète d'anneaux de Debye-Scherrer. L'intégration radiale complète de ces anneaux augmente la statistique de comptage et la rapidité d'acquisition permet de suivre en continu les évolutions microstructurales dans le matériau.
- Cette ligne est équipée d'un four en céramique spécialement conçu pour laisser passer le faisceau monochromatique et le cône de diffraction de Debye-Scherrer.

III.2.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est schématisé sur la Figure II.3. L'échantillon cylindrique ($\phi = 4 \text{ mm}$; $L = 25 \text{ mm}$), placé dans un four tubulaire en céramique, est mis en rotation continue sur un axe perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau afin de minimiser les effets d'orientation préférentielle et d'augmenter le volume analysé. Le cycle thermique est contrôlé grâce à un thermocouple de type S placé dans la partie supérieure du four (au-dessus de l'échantillon) et à un régulateur numérique (type Eurotherm 2408). L'ensemble de ce dispositif est positionné dans le trajet du faisceau qui peut être décrit comme suit :

- Le faisceau blanc est tout d'abord rendu monochromatique par une réflexion de Lauë sur un cristal de silicium taillé suivant le plan cristallographique (511). Dans ces conditions, le faisceau sortant est parfaitement monochromatique avec une énergie proche de 90 keV et une longueur d'onde de $0,139411 \text{ \AA}$.
- Des fentes sont ensuite positionnées dans l'axe principal du faisceau pour redéfinir les dimensions du faisceau monochromatique arrivant sur l'échantillon ($100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$).
- Le faisceau traverse enfin l'échantillon sous incidence perpendiculaire à la surface et est diffusé dans un volume pouvant atteindre $30 \mu\text{m}^3$. Un détecteur bidimensionnel (MAR 345, Mar research Hamburg) placé à 1055 mm de l'échantillon enregistre les anneaux de Debye-Scherrer caractéristiques de la structure. L'acquisition complète d'un diagramme de

Debye-Scherrer est de l'ordre de 20 secondes. A titre d'exemple, dans le cas d'un chauffage à 50°C/h, ceci correspond à une discréétisation en température de l'ordre de 2°C.

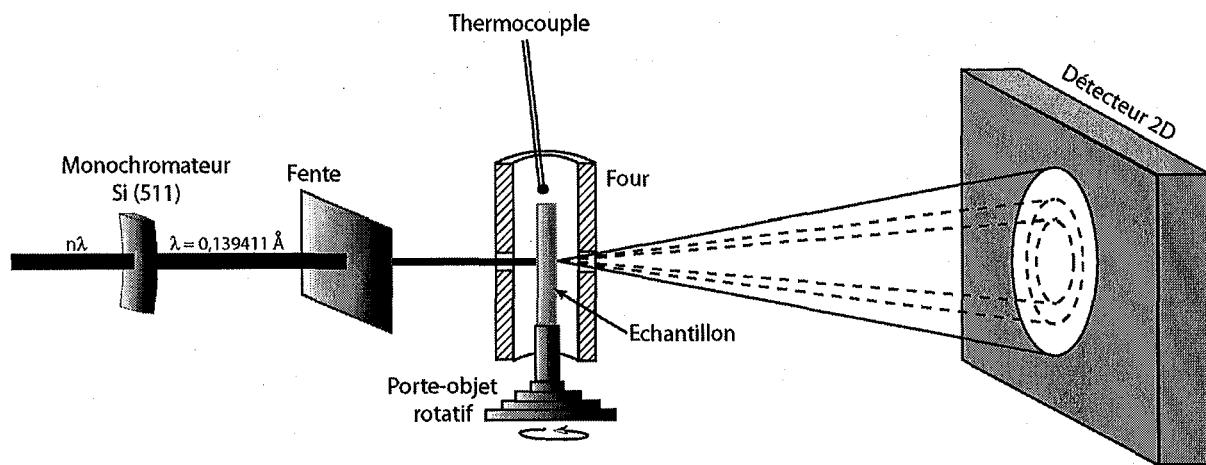


Figure II.3 : Dispositif expérimental utilisé à l'ESRF, Grenoble.

III.2.4 Exploitation des résultats

Les diagrammes de diffraction ont ensuite été traités en utilisant le programme Fullprof, développé par J.R. Carvajal [II.17] et fondé sur la méthode de Rietveld [II.18]. Plutôt que de considérer les intensités intégrées individuelles des pics de Bragg pour l'affinement structural, cette méthode permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales et les paramètres structuraux et microstructuraux du matériau. Le détail de ces paramètres d'affinements est porté en annexe 1.

IV CARACTERISATION QUANTITATIVE DES PARTICULES PRIMAIRES

Dans cette partie, nous présentons les modes d'observations des particules primaires puis nous détaillons l'algorithme utilisé en analyse d'image afin de quantifier l'évolution des particules primaires. Les mesures portent sur la fraction des phases en présence, la morphologie (aspect ratio) et la distribution en taille au cours de traitements anisothermes et isothermes.

IV.1 Acquisition MEB

L'acquisition des images a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champ (Philips XL30 SFEG) en mode rétrodiffusé et sous une tension d'accélération de 10 kV. Les échantillons, préalablement polis jusqu'au drap OPS, sont observés sans attaque chimique. Seule la différence de numéro atomique entre les couples Al-Si et Mn-Fe permet de distinguer la phase $\text{Al}_6(\text{Mn, Fe})$ de la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn, Fe})\text{Si}$. 50 images par échantillon sont nécessaires pour obtenir une bonne statistique de comptage.

IV.2 Algorithme utilisé en analyse d'image

La Figure II.4a montre un exemple d'image en niveau de gris obtenue en mode rétrodiffusé. On voit que la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn, Fe})\text{Si}$, située en périphérie de la particule, présente une teinte plus claire que celle de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn, Fe})$. A partir de ce type d'image, deux images binaires sont alors générées à l'aide du logiciel Aphélion® dans le but d'extraire la totalité des particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn, Fe})$ et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn, Fe})\text{Si}$ (F_G) (Figure II.4b) puis uniquement les particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn, Fe})$ (F_A) (Figure II.4c). L'opération consiste en un seuillage manuel par niveau de gris. La fraction surfacique de phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn, Fe})\text{Si}$ est ensuite déduite comme suit :

$$\% [\alpha\text{-Al}(\text{Mn, Fe})\text{Si}] = \% F_G - \% F_A$$

Dans certains cas, l'image binaire peut contenir des informations sur les dispersoïdes. Nous avons donc systématiquement effectué une érosion (avec un élément structurant de forme octogonale) suivie d'une reconstruction afin d'éliminer ces dispersoïdes. Une fois les images "nettoyées", nous avons utilisé les fonctionnalités du logiciel Aphélion® permettant de suivre l'évolution des particules primaires en fonction des conditions de traitement (temps, température). Les caractérisations ont porté sur différentes grandeurs. D'une part, nous avons déterminé la distribution en taille et le facteur de forme (exprimé par le ratio entre les diamètres de feret minimum et maximum) pour l'ensemble des particules ($\text{Al}_6(\text{Mn, Fe})$ et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn, Fe})\text{Si}$ qui en est issue). En effet, pour certaines particules, il est délicat d'extraire individuellement ces deux grandeurs. D'autre part, nous avons mesuré les fractions surfaciques de chaque famille de précipités. Le synoptique porté sur la Figure II.5 résume l'algorithme utilisé.

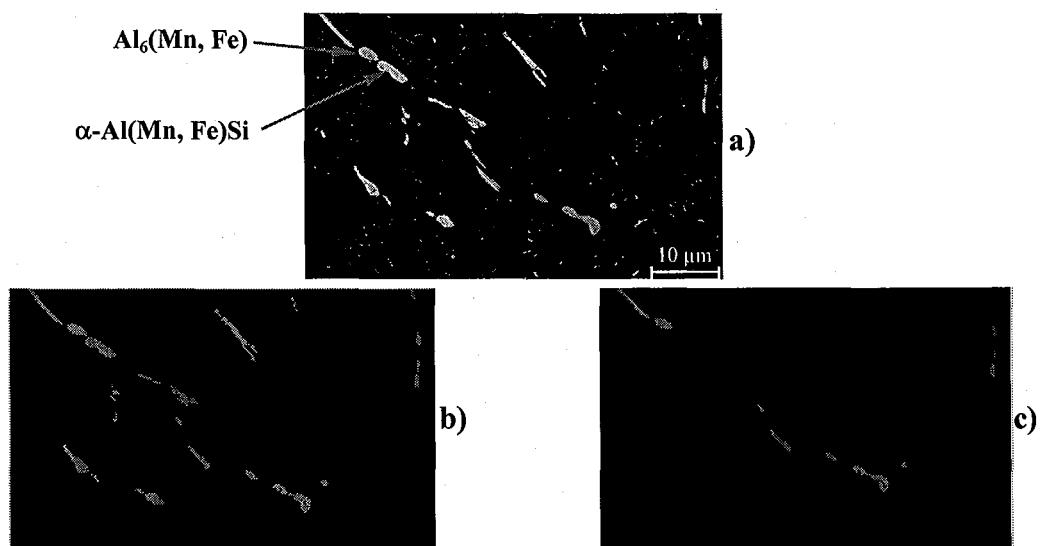


Figure II.4: Illustration de l'identification automatique des phases $\text{Al}_6(\text{Mn, Fe})$ et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn, Fe})\text{Si}$: a) image originale en électrons rétrodiffusés ; b) seuillage de $\text{Al}_6(\text{Mn, Fe})$ et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn, Fe})\text{Si}$; c) seuillage de $\text{Al}_6(\text{Mn, Fe})$.

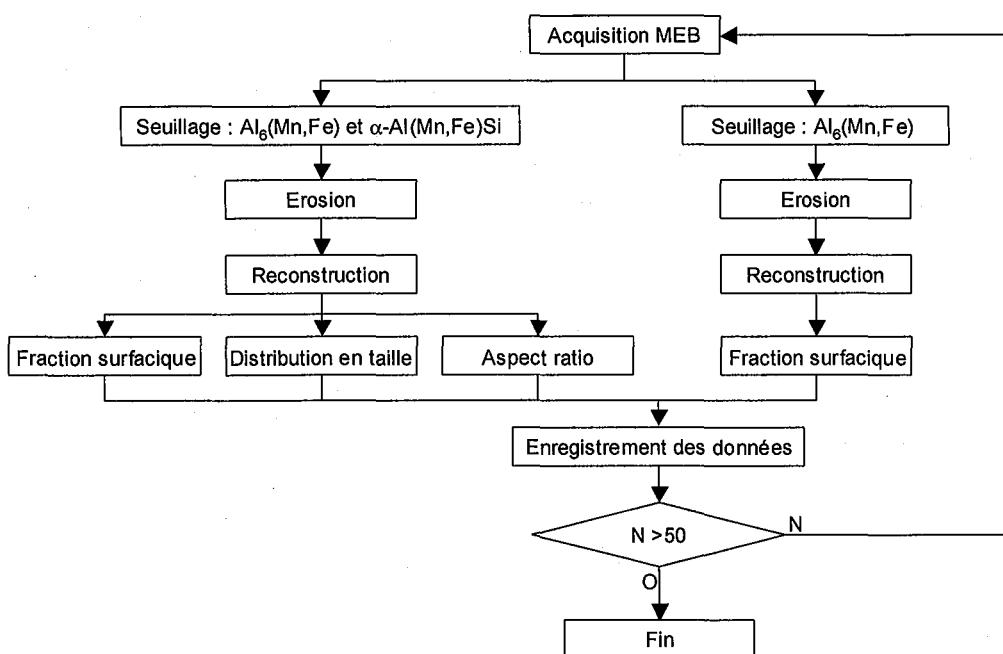


Figure II.5: Synoptique de l'algorithme utilisé en analyse d'image pour la quantification de la transformation des particules primaires.

V CARACTERISATION QUANTITATIVE DE LA PRECIPITATION DE DISPERSOÏDES

Du fait de la taille nanométrique des dispersoïdes, la résolution du MEB ne peut pas satisfaire l'observation à cette échelle. Pour observer finement les dispersoïdes, il est donc essentiel d'utiliser la microscopie électronique à transmission. Le but de ces observations est de suivre quantitativement en fonction des conditions de traitement (temps, température) la précipitation des dispersoïdes en terme de fraction volumique, de densité par unité de volume, de morphologie et de distribution en taille.

V.1 Acquisition MET

L'acquisition des images en fond clair par microscopie électronique à transmission a été menée sur un PHILIPS CM 200 opérant sous une tension d'accélération de 200 kV. La caractérisation des paramètres cités précédemment est évaluée sur 15 images par condition expérimentale. Cependant, la détermination de la densité par unité de volume et de la fraction volumique de dispersoïdes nécessite de mesurer l'épaisseur de la zone analysée. Parmi les techniques possibles de mesure d'épaisseur, nous avons retenu la spectroscopie par pertes d'énergie (EELS). En effet, l'information contenue dans les pertes de faible énergie du spectre nous permet de remonter à la fonction diélectrique mais surtout, dans notre cas, à l'épaisseur locale de la lame mince.

Dans le cas de la diffusion multiple, on peut montrer que l'intensité de la diffusion suit la loi suivante [II.19] [II.20] :

$$I_o = I_t \cdot \exp - \frac{t}{\lambda}$$

Avec λ : le libre parcours moyen de l'électron entre deux collisions,

t : l'épaisseur de l'échantillon,

I_o : l'intégration du pic "zéro loss",

I_p : l'intégration des pics de plasmons.

Les spectres sont acquis sur un PHILIPS CM 200, muni d'un canon LaB₆, et équipé d'un détecteur GATAN 666 (détection en parallèle contrôlée par le logiciel ELP3). L'enregistrement est effectué en mode "diffraction" sous une tension d'accélération de 200 kV, légèrement désaturée, permettant d'obtenir une résolution inférieure à 1,8 eV. Le diamètre du diaphragme d'entrée est de 2 mm et l'angle de convergence 2β varie entre 3 et 8 mrad. Ces paramètres sont indispensables pour le calcul du libre parcours moyen des électrons. Le détail des paramètres influant sur λ est porté en annexe 2.

Afin de vérifier la validité des résultats obtenus par EELS dans les fortes épaisseurs (environ 300 nm), nous avons utilisé une autre méthode, basée sur l'ajustement des profils d'intensité des clichés de diffraction en faisceau convergent (CBED) pour mesurer l'épaisseur locale de la lame mince [II.21].

Les mesures réalisées sur une lame mince en silicium (Figure II.6) donnent des résultats similaires entre les deux techniques (< 5 %). Enfin, pour conforter nos résultats sur l'alliage 3003, nous avons également utilisé la méthode par diffraction en faisceau convergent mais l'exploitation des données étant très laborieuse, nous avons développé un programme d'automatisation de la mesure d'épaisseur par diffraction en faisceau convergent (annexe 3).

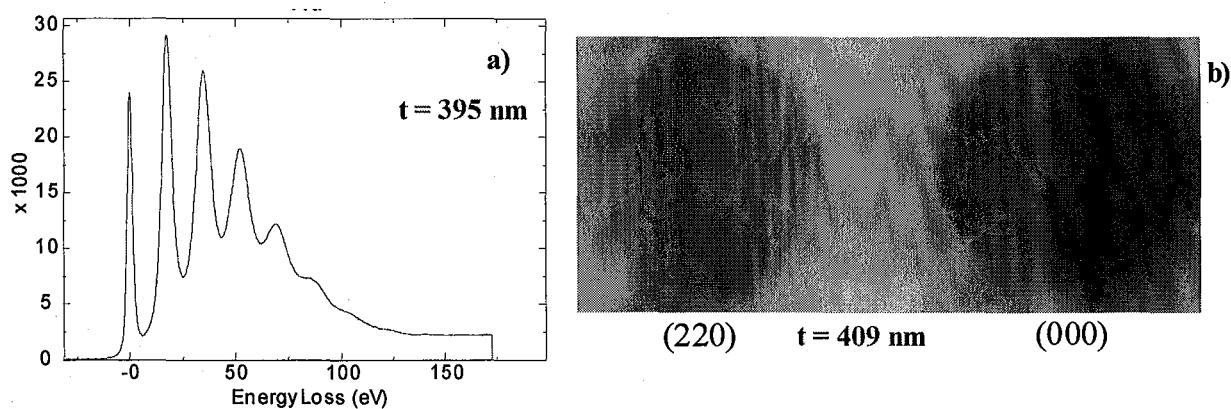


Figure II.6: Mesure de l'épaisseur d'une lame mince en silicium : a) EELS ; b) CBED.

V.2 Algorithme d'analyse d'image

Une fois l'épaisseur de la zone analysée connue, les images sont numérisées pour être traitées par analyse d'image à l'aide d'une macro commande que nous avons développée dans le logiciel Aphélion® (Figure II.7a). Le faible contraste des dispersoïdes avec la matrice nous a amené à effectuer une "attaque rotting" sur l'ensemble des dispersoïdes (Figure II.7b). Les images sont ensuite numérisées, binarisées puis caractérisées à l'aide d'opérateurs morphologiques. Il est à noter que les dispersoïdes en contact avec le bord de l'image sont éliminés pour la détermination du diamètre équivalent moyen, du facteur de forme et de la distribution en taille (Figure II.7c). En ce qui concerne la fraction volumique et la densité par unité de volume, tous les dispersoïdes sont considérés (Figure II.7d). L'algorithme est schématisé sur le synoptique de la Figure II.8.

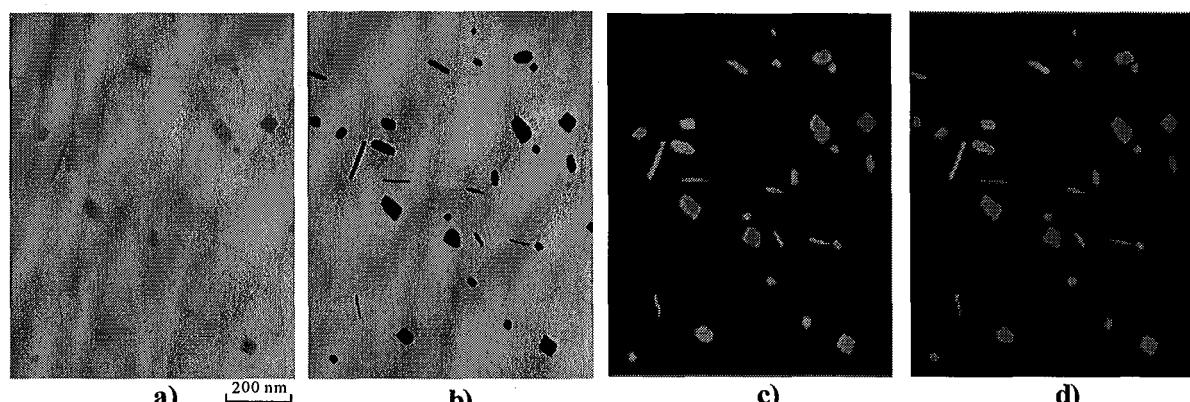


Figure II.7 : Procédure d'identification des dispersoïdes : a) image en fond clair ; b) contraste renforcé ; c) seuillage + borderkill ; d) seuillage.

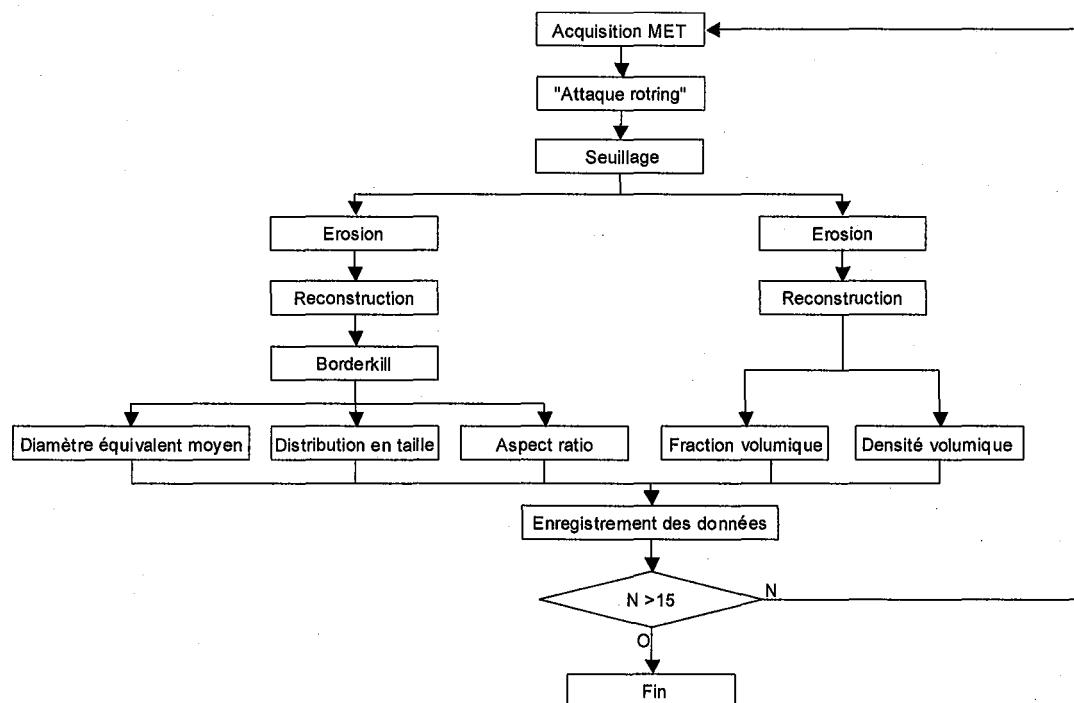


Figure II.8 : Synoptique de l'algorithme utilisé en analyse d'image pour la quantification des dispersoïdes.

VI ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

VI.1 Acquisition des spectres

Etant donné la faible taille des particules primaires et des dispersoïdes, nous avons décidé d'utiliser la microscopie électronique à transmission en mode "faisceau convergent" couplée au système EDS pour suivre l'évolution de leur composition chimique en fonction des conditions de traitement (temps, température). Ainsi, la zone analysée peut atteindre un diamètre de l'ordre de 5 nm. Les spectres EDS sont enregistrés avec un temps d'acquisition de l'ordre de 100 secondes.

VI.2 Traitement des spectres

Le traitement des données acquises consiste tout d'abord à identifier les raies du spectre à l'aide du logiciel "DX4 Material Thin" fourni avec le système EDS. Pour ce faire, le logiciel compare les énergies cinétiques ($K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, \dots$) des raies caractéristiques de chaque élément obtenues expérimentalement avec celles de la table de référence issue de l'analyse des échantillons standards. La quantification repose ensuite sur l'intégration des raies obtenues. Cependant, il faut tenir compte de facteurs correctifs en particulier pour la sensibilité de la chaîne de mesure aux différents éléments et pour l'absorption des photons X dans l'échantillon [II.22] [II.23] [II.24]. Dans ces conditions, la microanalyse EDS quantitative des concentrations relatives C_A/C_B s'exprime selon la relation :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{A/B} \times k_{\text{abs}} \times \frac{I_A}{I_B}$$

avec C_A et C_B les concentrations respectives en éléments A et B,

I_A et I_B les intensités détectées pour les deux éléments,

$k_{A/B}$ le facteur de sensibilité de l'élément A par rapport à l'élément B,

k_{abs} le facteur d'absorption.

L'élément B de référence est l'aluminium étant donné qu'il est l'élément de base dans notre alliage.

VI.3 Facteur de sensibilité $k_{A/B}$

Les facteurs de sensibilité, encore appelés "k-facteurs", sont des constantes dont dépend directement la qualité de l'analyse. Ils permettent de corriger principalement deux sources d'erreurs : la différence d'émissivité des atomes et la sensibilité de la chaîne de détection aux fréquences d'émission des atomes. La détermination des facteurs de sensibilité a été effectuée à partir de la composition chimique moyenne de la solution solide obtenue à la microsonde de Castaing sur état brut de coulée.

Connaissant les rapports d'intensité expérimentale et la composition chimique moyenne de la solution solide, la détermination des k_x/k_{Al} est alors immédiate. Les valeurs obtenues sont :

$$k_{Mn}/k_{Al} = 1,24$$

$$k_{Fe}/k_{Al} = 1,58$$

$$k_{Si}/k_{Al} = 0,22$$

VI.4 Facteur d'absorption

Etant donné que les zones analysées ne sont pas infiniment fines, il faut tenir compte de l'absorption des photons X. L'amplitude de la correction d'absorption est directement fonction de l'épaisseur. En se fondant sur le modèle géométrique de Chanpness et al [II.25], l'intensité I_x est fonction de l'épaisseur de l'échantillon puisque cette épaisseur est en relation directe avec la distance d'absorption e . Si I_o représente l'intensité initiale émise, alors l'intensité détectée I_x est :

$$I_x = I_o \cdot \exp(-\mu \cdot \rho \cdot e)$$

avec e la distance d'absorption (reliée à l'épaisseur de la zone analysée),

μ le coefficient d'absorption linéique (fonction de l'énergie et de la composition chimique de l'échantillon),

ρ la densité de l'échantillon.

La densité de l'échantillon étant connue, les coefficients d'absorption sont calculés par itération successive à l'aide du logiciel fourni par le système EDS. Il suffit donc de déterminer l'épaisseur de la zone analysée par spectroscopie par perte d'énergie pour obtenir les coefficients d'absorption et ainsi quantifier précisément la composition chimique.

VII CONCLUSION

Ce chapitre a fait état des différentes techniques spécifiques de caractérisations physiques structurales et chimiques utilisées au cours de ce travail. Cependant, nous n'avons pas décrit les méthodes de caractérisation utilisées de manière ponctuelle. Celles-ci seront mentionnées dans les chapitres concernés.

VIII REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [II.1] A. Matthiessen, C. Vogt. "Remarques sur l'influence de la formation d'alliages sur le coefficient de température électrique des métaux", Metall., **22**, 1-8, (1968).
- [II.2] W.A. Dean. "Aluminium, K.R. Van Horn, A.S.M", **vol. I**, 163-208, (1967).
- [II.3] P. Olafsson, R. Sandstrom, A. Karlsson. "Comparison of experimental, calculated and observed values for electrical and thermal conductivity of aluminium alloys", J. Mater. Sci., **32**, 4383-4390, (1997).
- [II.4] J.M. Pelletier, G. Vigier, J. Merlin, P. Merle, F. Fouquet, R. Borrelly. "Precipitation effects on thermopower in Al-Cu alloys", Acta Metallurgica, **32** (7), 1069-1078, (1984).
- [II.5] Raynaud, G. M., and P. Guyot. "Coherent precipitation effect on thermo-power of Al-Cu alloys", Acta Metallurgica, **36** (1), 143-147, (1988).
- [II.6] N.J. Luiggi. "Analysis of thermoelectric power measurements in the study of precipitation kinetics in 3003 Al alloy", Metallurgical and Materials Transactions B, **28B**, 149-159, (1997).
- [II.7] N.J. Luiggi. "Characterization by thermoelectric power of a commercial aluminum-iron-silicon alloy (8011) during isothermal precipitation", Metallurgical and Materials Transactions A, **29A**, 2669-2677, (1998).
- [II.8] E. Schafler, F. Sachslehner. "The electrical dislocation resistivity and the deviation from Matthiessen's rule of deformed high-purity aluminium", J. Phys.: Condens. Matter., **12**, 10499-10514, (2000).
- [II.9] R. Zurcher, M. Muller, F. Sachslehner, V. Groger, M. Zehetbauer. "Dislocation resistivity in Cu: dependence of the deviations from Matthiessen's rule on temperature, dislocation density and impurity content", J. Phys.: Condens. Matter, **7**, 3515-3528, (1995).
- [II.10] A.S. Karolik, A.A. Luhvich. "Calculation of electrical resistivity produced by dislocations and grain boundaries in metals", J. Phys. Condens. Matter, **6**, 873-886, (1994).
- [II.11] P. Archambault, D. Godard. "High temperature precipitation kinetics and TTT curve of a 7xxx alloy by in situ electrical resistivity measurements and differential calorimetry", Scripta Materialia, **42** (7), 675-680, (2000).
- [II.12] A. Degiovanni. "Diffusivité et méthode flash", Revue générale de thermique, **185**, 420-442, (1977).
- [II.13] M. Dehmas, P. Archambault, M. Serriere, E. Gautier, Ch. A. Gandin. "In situ precipitation in the Al-Mn-Fe-Si alloy during homogenization treatment", Aluminium, **78** (10), 864-869, (2002).
- [II.14] A. Royer, P. Bastie, M. Veron. "In situ determination of γ' phase volume fraction and of relations between lattice parameters and precipitate morphology in Ni-based single crystal superalloy", Acta Materialia, **46** (15), 5357-5368, (1998).
- [II.15] A. Royer, P. Bastie, M. Veron. "High energy x-ray diffraction measurement of the superstructure reflection (100) for a creep deformed AM1 single crystal superalloy specimen", Scripta Materialia, **37** (8), 1199-1205, (1997).
- [II.16] J. M. Merino, M. Di Michiel, and M. Leon. "Structural analysis of CuInSe₂ and CuIn₃Se₅ at different temperatures with synchrotron radiation", Journal of Physics and Chemistry of Solids, **64** (9-10), 1649-1652, (2003).

- [II.17] J. Rodriguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Diaz, J.L. Martinez. "Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La_2NiO_4 ", J. Phys. Condens. Matter, **3**, 3215-3234, (1991).
- [II.18] H.M. Rietveld. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", Journal of Applied Crystallography, **2**, 65-71, (1969).
- [II.19] R.F. Egerton, "Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope", New York, Plenum Press, (1986).
- [II.20] A. Bardal, K. Lie. "Measuring the thickness of aluminium alloy thin foils using electron energy loss spectroscopy", Materials characterization, **44**, 329-343, (2000).
- [II.21] J.P. Morniroli. "Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (Lacbed) : applications aux défauts cristallins". Ed. Paris : Société française des microscopies, (1998).
- [II.22] G. Cliff, G.W. Lorimer. "The quantitative analysis of thin specimens", Journal of microscopy, **103** (2), 203-207, (1975).
- [II.23] D.B. Williams, C.B. Carter. "Transmission electron microscopy : a textbook for materials science", **1 à 4**, New York, London, Plenum press, (1996).
- [II.24] D.B. Williams, M. Watanabe, A.J. Papworth, J.C. Li. "Quantitative characterization of the composition, thickness and orientation of thin films in the analytical electron microscope", Thin Solid Films, **424** (1), 50-55, (2003).
- [II.25] P.E. Champness, G. Cliff, G.W. Lorimer. "Quantitative analytical electron microscopy of metals and minerals", Ultramicroscopy, **8** (1-2), 121-131, (1982).

Chapitre III

Etude des transformations de phases dans l'alliage 3003

Sommaire

I	Introduction	49
II	Caractérisation de l'état brut de coulée.....	49
II.1	Matériaux d'étude	49
II.2	Caractérisation à l'échelle macroscopique	49
II.3	Caractérisation à l'échelle microscopique.....	52
II.3.1	Microstructure.....	52
II.3.2	Répartition des éléments d'alliage.....	53
II.3.3	Propriétés structurales	54
II.3.3.1	Etude par diffraction des rayons X.....	54
II.3.3.2	Etude par microscopie électronique à transmission	55
II.3.4	Quantification globale des phases.....	57
II.3.4.1	Analyse d'image	57
II.3.4.2	Diffraction des rayons X	58
II.4	Synthèse des résultats	59
III	Suivi des transformations de phases en condition anisotherme.....	60
III.1	Etude préliminaire	60
III.2	Identification des transformations de phases	60
III.2.1	Microscopie électronique à transmission in situ	61
III.2.2	Rayonnement synchrotron in situ.....	63
III.3	Cinétiques de précipitation.....	64
III.4	Synthèse des résultats	65
IV	Suivi des transformations de phases en condition isotherme	65
IV.1	Etude des cinétiques de précipitation par mesure de résistivité électrique	66
IV.2	Caractérisation des phases en présence	67
IV.2.1	Evolution des particules primaires	67
IV.2.1.1	Mécanisme de transformation	67
IV.2.1.2	Morphologie des particules primaires	69
IV.2.1.3	Fraction surfacique et cinétique de phase transformée.....	70
IV.2.1.4	Composition chimique	73
IV.2.2	Evolution des dispersoïdes.....	74
IV.2.2.1	Caractérisation structurale et chimique	74
IV.2.2.2	Caractérisation des dispersoïdes sphériques	79
IV.2.2.2.1	Morphologie des dispersoïdes.....	80
IV.2.2.2.2	Fraction volumique et cinétique de précipitation	82
IV.2.2.3	Caractérisation des dispersoïdes cylindriques	84
IV.3	Validation des fractions volumiques précipitées par diffraction de rayons X	85
V	Synthèse	86
V.1	Evolution des particules primaires - Interaction avec les dispersoïdes	86
V.2	Précipitation intragranulaire	90
V.3	Evolution de la résistivité électrique et couplage aux différents changements de phases.....	94
VI	Références bibliographiques.....	95

I INTRODUCTION

Ce chapitre présente et discute l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à partir de l'état brut de coulée. Dans un premier temps, nous explicitons les spécificités de l'alliage 3003 étudié notamment pour ce qui concerne les effets de ségrégation et de taille de grain car nous avons vu précédemment l'importance de la composition chimique sur la nature des phases en présence. A cet effet, il nous a paru indispensable de caractériser finement la microstructure et la composition chimique à l'échelle macroscopique et microscopique en vue d'une analyse pertinente des résultats ultérieurs.

La compréhension des transformations microstructurales induites au cours d'un traitement d'homogénéisation nécessite d'identifier les principaux mécanismes mis en jeu. Dans cet objectif, nous avons étudié au préalable, l'ensemble des transformations apparaissant depuis l'état brut de coulée jusqu'à la température d'homogénéisation (600°C) ainsi que les cinétiques de ces transformations.

Enfin, nous donnons une analyse en conditions isothermes afin de "séparer" les phénomènes de décomposition mis en jeu lors d'un traitement anisotherme.

II CARACTERISATION DE L'ETAT BRUT DE COULEE

II.1 Matériau d'étude

L'alliage étudié dans le cadre de cette étude nous est fourni par la société Hydro (Norvège). Il s'agit d'un alliage 3003 élaboré par coulée semi-continue afin d'obtenir des billettes de 178 mm de diamètre. La composition nominale délivrée par Hydro est portée sur le Tableau III.1. En raison de sa faible teneur, le cuivre ne sera pas pris en compte dans l'analyse ultérieure des résultats.

Composition (poids %)	Al	Mn	Fe	Si	Cu
	balance	1,18	0,58	0,2	0,08

Tableau III.1 : Composition nominale de l'alliage brut de coulée délivré par Hydro.

II.2 Caractérisation à l'échelle macroscopique

L'état brut de coulée est caractérisé à l'échelle de la billette à l'aide des techniques de caractérisation suivantes :

Diffractomètre 4 cercles – Ce diffractomètre est utilisé ici pour analyser qualitativement d'éventuelles orientations préférentielles des grains dans le matériau à l'état initial (carte de distribution statistique des normales aux plans hkl d'un échantillon polycristallin). Il est

équipé d'une source en cobalt ($\lambda_{Co} = 1,789 \text{ \AA}$) et d'une tête goniométrique permettant d'étudier l'échantillon suivant plusieurs directions. Dans cette étude, nous avons choisi la réflexion (200) dans une gamme angulaire comprise entre 0° et 66° pour α et entre 0° et 360° pour β . L'intervalle de mesure est de 3° pour les deux angles.

Microsonde de Castaing – Les coupes des échantillons polis sont analysées à la microsonde équipée de trois spectromètres à dispersion de longueurs d'onde (WDS) afin de connaître les profils de concentration des éléments en solution solide. Ces profils sont obtenus en mode automatique selon trois séries de mesure, espacées de 5 \mu m , avec un pas de 270 \mu m afin de couvrir le rayon de la billette.

Microscopie optique – L'état brut de coulée a été caractérisé en surface, à mi-rayon et au cœur de la billette. Pour ce faire, la microstructure est révélée par attaque chimique en combinant deux solutions chimiques : $90 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ et $95 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ cm}^3 \text{ HF}$.

L'ensemble des résultats à l'échelle macroscopique (figure de pôle, profil de composition chimique et micrographie optique) est regroupé sur la Figure III.1.

Les éléments Al, Mn, Fe et Si semblent uniformément répartis sur l'ensemble de la billette. Il est également à noter que le niveau moyen en solution solide de la teneur en fer est inférieur à la composition nominale. Cependant, le niveau moyen tenant compte des particules primaires est très voisin de la composition chimique nominale. Cette dernière est vérifiée pour les autres éléments (Tableau III.2).

		Al	Mn	Fe	Si	Cu
Composition	Nominale	balance	1,18	0,58	0,2	0,08
(poids %)	Expérimentale	balance	1,2	0,6	0,17	0,08

Tableau III.2 : Comparaison de la composition nominale avec celle obtenue expérimentalement (solution solide + particules primaires).

Les microstructures à la surface, à mi-rayon et à cœur de la billette révèlent une distribution homogène de fins précipités et une combinaison de grains globulaires et dendritiques. Toutefois, ce dernier effet semble moins marqué à mi-rayon de la billette. Par conséquent, l'ensemble des échantillons nécessaire à l'étude sera prélevé à mi-rayon de la billette.

Les figures de pôles obtenues à la surface, à mi-rayon et à cœur ne révèlent aucun effet d'orientation préférentielle. Par contre, la répartition aléatoire des intensités diffractées est typique d'une taille de grain conséquente.

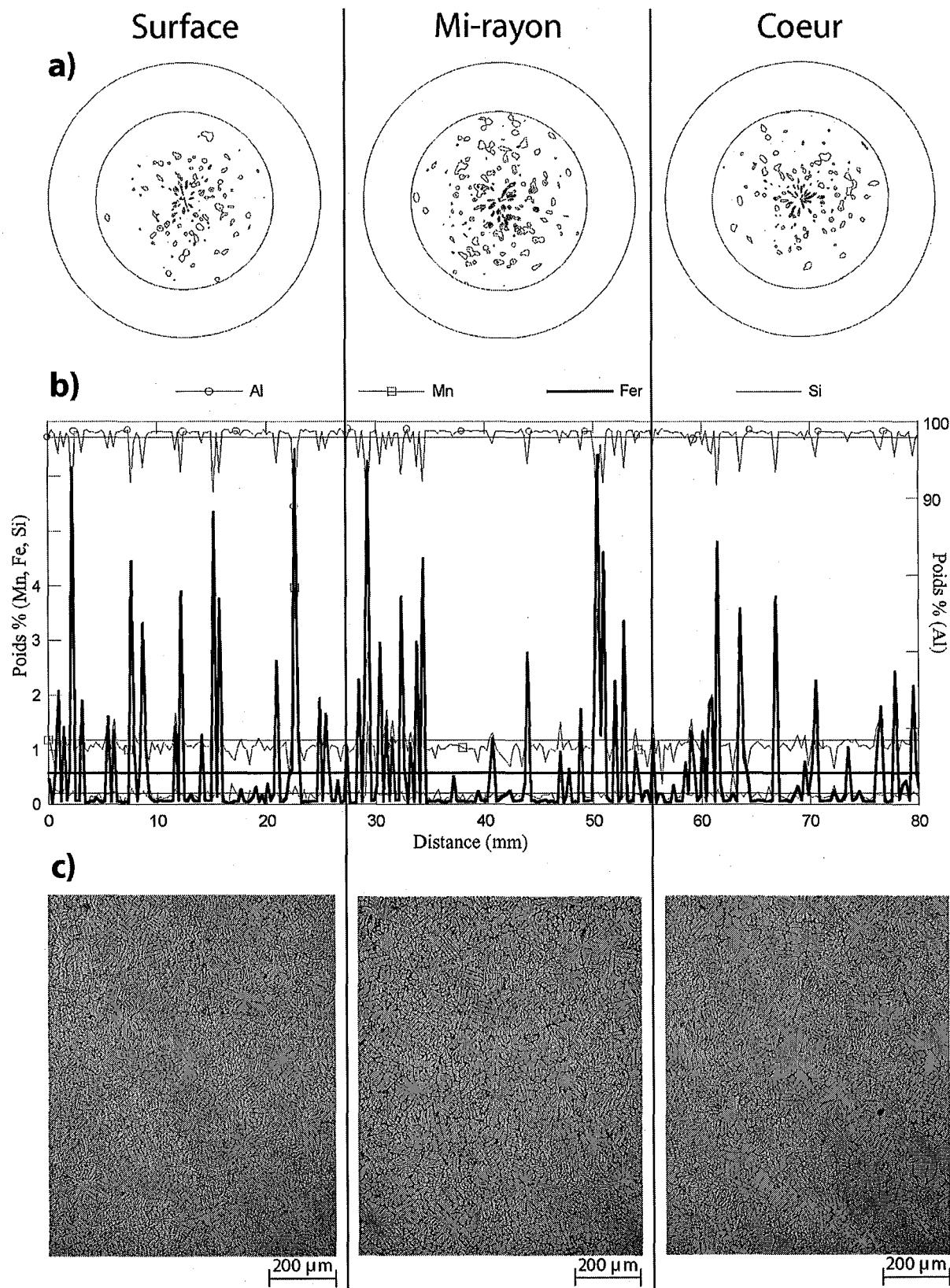


Figure III.1 : Caractérisation de l'état brut de coulée à l'échelle macroscopique : a) figures de pôles ; b) profil de composition chimique des principaux éléments ; c) microographies optiques.

II.3 Caractérisation à l'échelle microscopique

II.3.1 Microstructure

La Figure III.2 représente, à faible grossissement, l'aspect typique de la microstructure à mi-rayon de la billette à l'état brut de coulée, qui est principalement caractérisée par une solution solide et des particules primaires. En première approche, une analyse chimique a été réalisée à l'aide du système EDS sur plus de 20 particules primaires afin de préciser la nature des phases en présence. Toutefois, cette analyse reste semi-quantitative car nous ne pouvons pas prévoir la contribution de la matrice sur la détermination de la composition chimique des particules primaires. Le temps nécessaire à l'acquisition d'un diffractogramme est de 100 secondes. Ainsi, l'intégration des pics caractéristiques des éléments contenus dans les particules primaires révèle majoritairement des précipités $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et en faible quantité $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$. En général, les particules $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ sont situées en intergranulaire avec une forme en "bâtonnet" alors que les particules $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ sont en intragranulaire et de forme sphérique.

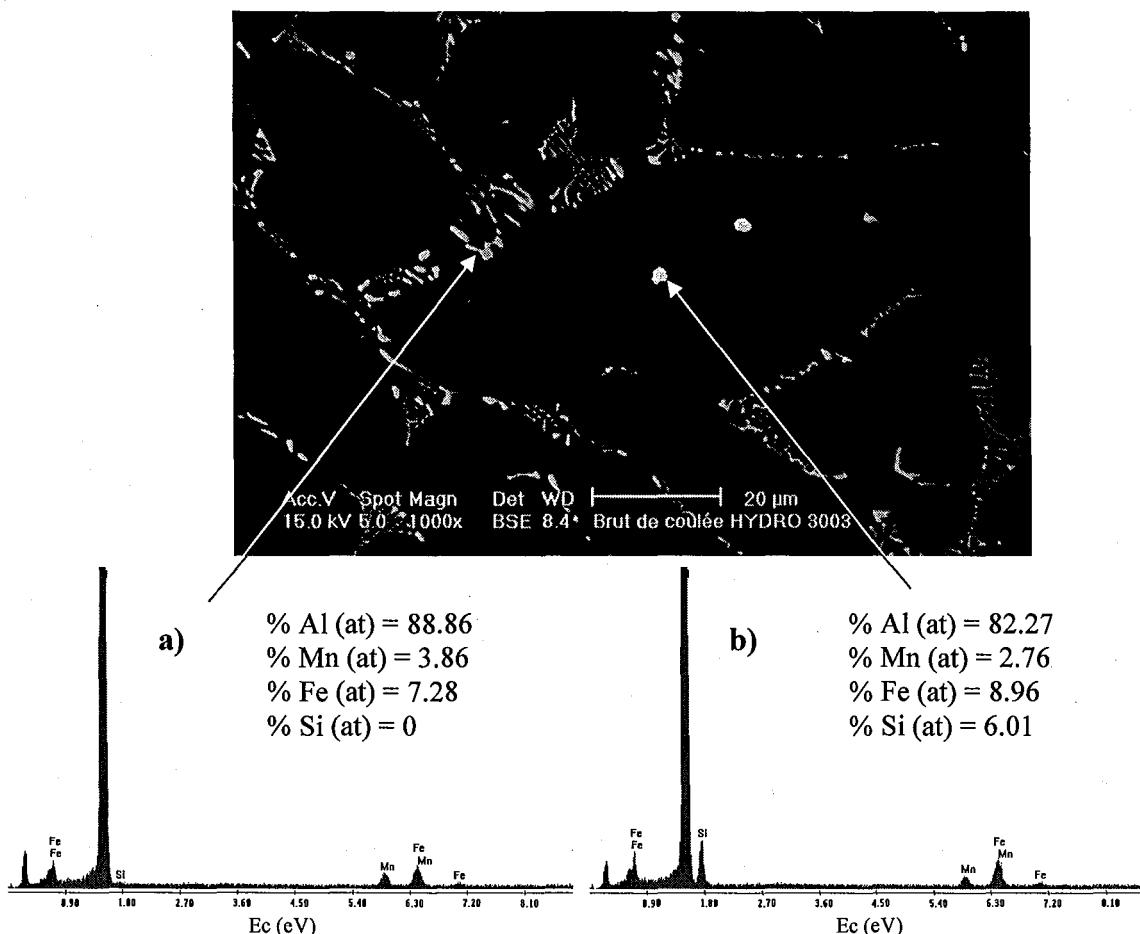


Figure III.2 : Image MEB en mode rétrodiffusé de l'état brut de coulée et analyse EDS sur les particules primaires : a) $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$; b) $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$.

II.3.2 Répartition des éléments d'alliage

Afin d'obtenir la répartition des éléments dans l'alliage, nous avons réalisé des cartographies qualitatives à l'aide de la microsonde de Castaing. Ceci est illustré à la Figure III.3 sur laquelle nous avons également ajouté l'image en électron secondaire de la zone analysée. On observe que les particules primaires contiennent du fer et du manganèse et que très peu de particules contiennent du silicium. Ceci est caractéristique des phases $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$. En solution solide, l'aluminium est uniformément réparti hormis dans les zones affectées aux particules primaires et des dépletions locales en manganèse sont observées au voisinage des particules primaires dans les zones correspondant au liquide eutectique. Ces dépletions sont réparties de façon hétérogène. La teneur en silicium semble augmenter continûment à l'approche des particules primaires. Enfin, le fer n'est pas détectable en solution solide (teneur trop faible vis à vis du courant imposé).

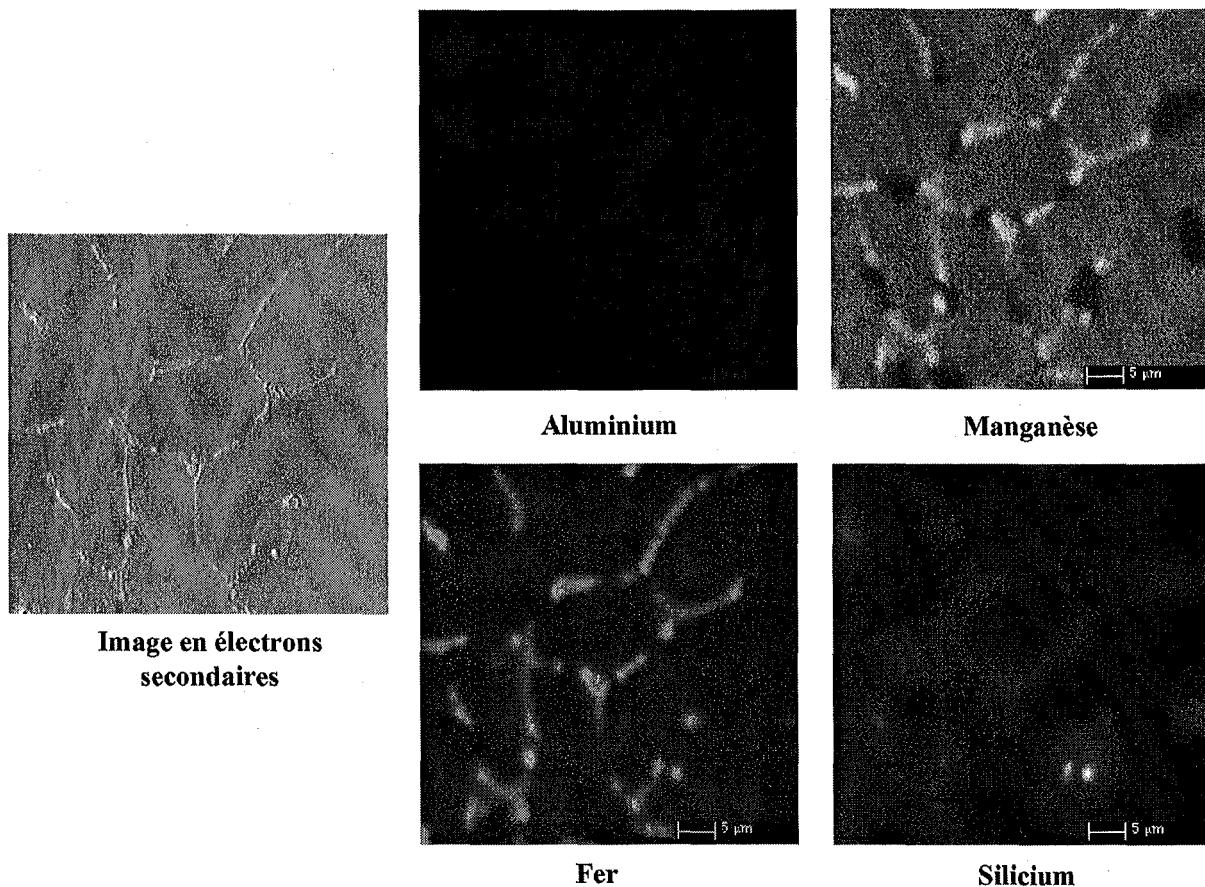


Figure III.3 : Cartographie des principaux éléments de l'alliage à l'état brut de coulée.

Afin de conforter les résultats de ces cartographies, nous avons effectué des analyses quantitatives à l'aide du système EDS sur le MET. Un exemple de profil de composition à travers une particule primaire est montré sur la Figure III.4. On observe dans les particules primaires une teneur relativement élevée en manganèse et en fer au détriment de celle en aluminium. En solution solide, un puit de concentration en manganèse est observé au

voisinage de la particule primaire tandis que la teneur en silicium et en fer ne varient pas de façon significative. Toutefois, on observe un enrichissement progressif en silicium dans la particule primaire, variation certes faible mais également détectable à la Figure III.3. Ainsi, ces observations confortent les cartographies rapportées à la microsonde de Castaing.

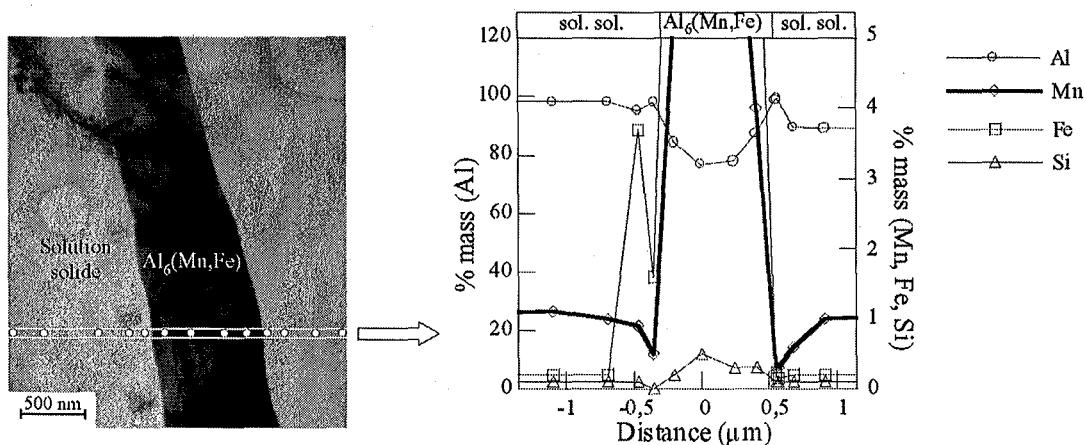


Figure III.4 : Profil de composition chimique des principaux éléments contenus à l'état brut de coulée.

II.3.3 Propriétés structurales

La structure cristalline des phases présentes à l'état brut de coulée a été entreprise par diffraction des rayons X puis complétée par microscopie électronique à transmission.

II.3.3.1 Etude par diffraction des rayons X

Les résultats rapportés ici sont ceux obtenus par la diffraction par rayonnement synchrotron ($\lambda = 0,139411 \text{ \AA}$). La Figure III.5 présente le diffractogramme obtenu sur l'état brut de coulée. Ce diffractogramme s'indexe sur la base d'une structure cubique à face centrée (groupe d'espace : $\text{Fm}3\text{m}$) avec un paramètre de maille $a = 4,042 \text{ \AA}$ et d'une structure orthorhombique de type Al_6Mn (groupe d'espace : Cmcm) avec des paramètres de maille $a = 7,4689 \text{ \AA}$, $b = 6,5084 \text{ \AA}$ et $c = 8,7950 \text{ \AA}$.

L'affinement de la structure cristalline a été conduit en examinant deux hypothèses structurales basées sur le groupe d'espace Cmcm et les structures de type $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et Al_6Mn [III.1] [III.2]. Les deux modèles se correspondent par une simple substitution des sites occupés par les éléments fer et manganèse et fournissent des résultats d'affinement équivalents. Les facteurs de confiance ainsi obtenus sont de 7 % pour Al_6Mn et 7,3 % pour $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$. Nous avons choisi, pour des raisons de simplicité, de continuer cette étude avec la structure de type Al_6Mn .

Il est à noter que la phase minoritaire $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$, identifiée par microscopie électronique à balayage, n'est pas détectée en raison de sa faible fraction volumique.

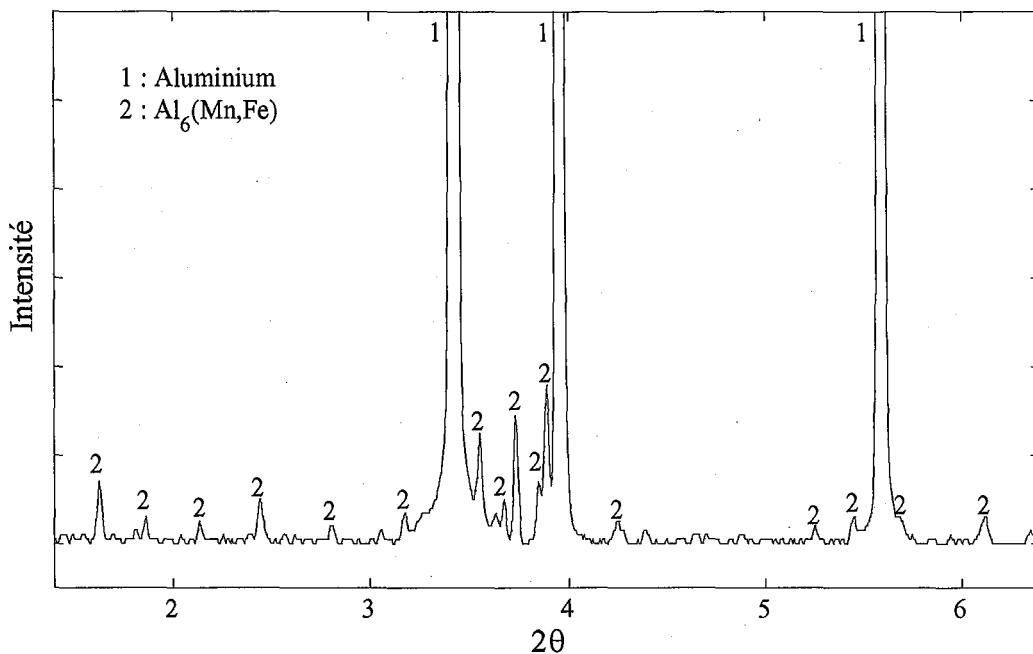


Figure III.5 : Diffractogramme de rayons X de l'état brut de coulée.

II.3.3.2 Etude par microscopie électronique à transmission

L'investigation par microscopie électronique à transmission révèle la présence de deux types de précipités identifiables par diffraction en aire sélectionnée (SAED : Selected Area Electron Diffraction). La Figure III.6 présente un cliché en champ sombre pris au voisinage de l'axe de zone $[-1-10]$ et le cliché de diffraction des électrons associé. Ce diffractogramme, simulé à l'aide du logiciel CaRine® [III.3] est indexable avec la maille orthorhombique (groupe d'espace Cmcm) de paramètres $a = 7,5 \text{ \AA}$, $b = 6,5 \text{ \AA}$ et $c = 8,8 \text{ \AA}$, en accord avec ceux déterminés par diffraction des rayons X. Ces caractéristiques correspondent à la phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et la morphologie est similaire à celle observée par MEB.

La Figure III.7 présente un cliché en champ sombre du deuxième type de précipité pris au voisinage de l'axe de zone $[011]$ et le cliché de diffraction des électrons associé. L'indexation révèle une maille cubique simple (groupe d'espace $\text{P}3\text{m}$) de paramètre égal à $12,4 \text{ \AA}$. Ce résultat est en bon accord avec ceux rapportés par certains auteurs [III.4].

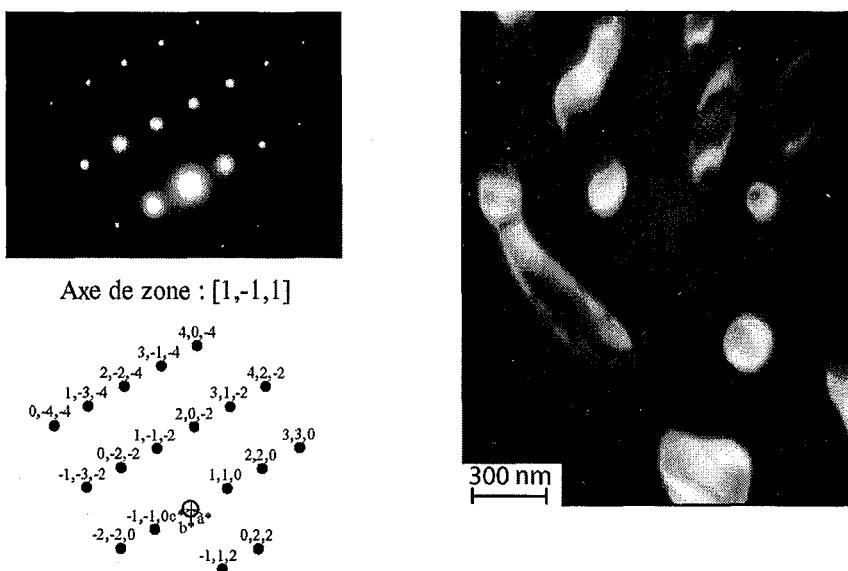


Figure III.6 : Champ sombre pris au voisinage de l'axe de zone $[-1-10]$ et cliché de diffraction associé - Indexation de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$.

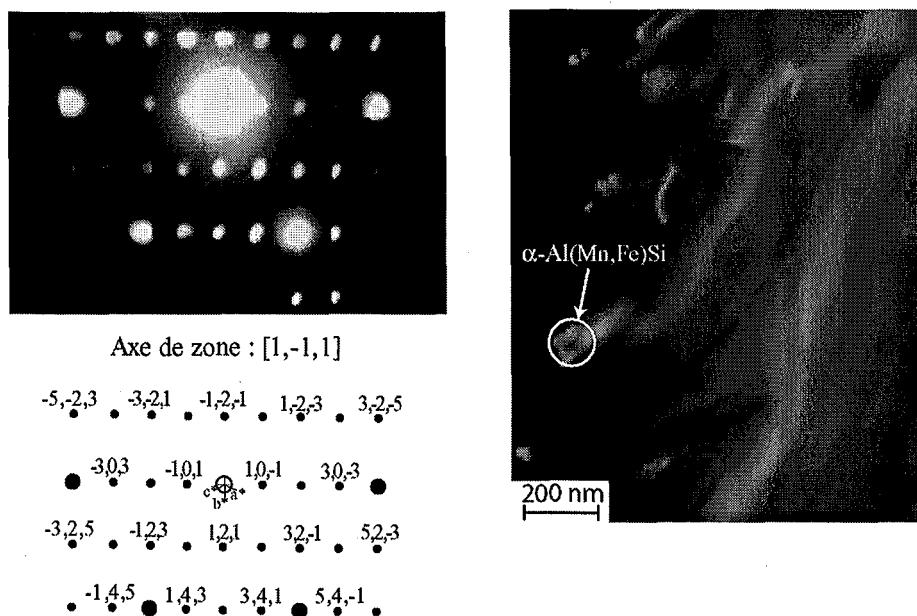


Figure III.7 : Champ sombre pris au voisinage de l'axe de zone $[011]$ et cliché de diffraction associé - Indexation de la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$.

II.3.4 Quantification globale des phases

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que l'alliage à l'état brut de coulée est constitué d'une solution solide et de particules primaires : $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$. Il s'agit maintenant de quantifier ces différentes phases. Pour ce faire, une quantification par analyse d'image et diffraction des rayons X a été entreprise. De plus, la complémentarité de ces deux méthodes nous permettra d'en valider les résultats.

II.3.4.1 Analyse d'image

La principale difficulté rencontrée lors de la quantification par analyse d'image a été de discerner les particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$. La condition essentielle pour obtenir un contraste suffisant nécessaire à cette analyse est l'utilisation d'une tension d'accélération de 10 kV. Parmi la diversité des renseignements que peut offrir l'analyse d'image, nous avons décidé d'extraire les paramètres microstructuraux suivants : la fraction surfacique, le facteur de forme, la densité par unité de surface et enfin la distribution en taille. L'exploitation des résultats, effectuée sur 50 images, révèle que les particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ représentent une fraction surfacique de 2,98 %. Seules des traces de particules primaires $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ sont détectées (0,08 %). La densité par unité de surface et le facteur de forme sont respectivement de l'ordre de 34.10^3 particules/ μm^2 et 0,45. Enfin, comme on peut le voir sur la Figure III.8, la distribution en taille suit une loi lognormale avec un grand nombre de particules compris entre 0,1 μm et 0,7 μm .

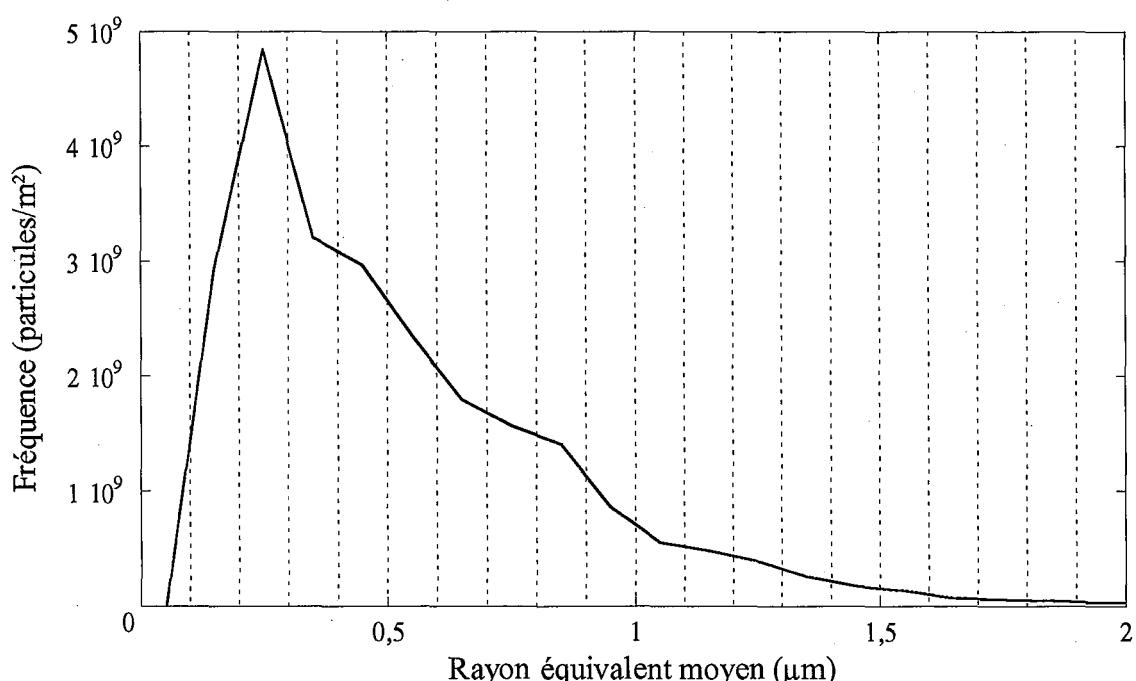


Figure III.8 : Distribution en taille des particules primaires de l'état brut de coulée (distribution surfacique).

II.3.4.2 Diffraction des rayons X

A partir du diffractogramme de la Figure III.5, nous avons quantifié les fractions volumiques des phases présentes à l'état brut de coulée en utilisant la méthode de Rietveld [III.5] et le programme Fullprof [III.6]. La méthode de Rietveld consiste à ajuster un profil calculé au profil expérimental en minimisant l'écart entre les profils par la méthode des moindres carrés. Les données relatives à la structure des phases sont celles reportées dans les paragraphes IV.3 du chapitre I et II.3.3.1 du chapitre III. Les paramètres affinés pour minimiser cet écart sont la largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum), les paramètres relatifs au fond continu (polynôme de degré 5 en 2θ), la forme des raies (η) et enfin le facteur d'échelle (scale).

L'ajustement de Rietveld du diffractogramme de l'état brut de coulée est illustré sur la Figure III.9 et révèle une bonne concordance accréditant la validité des hypothèses et des paramètres structuraux considérés. Une fraction volumique de particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ de 3,2 % a ainsi été trouvée avec un facteur de confiance $R_{wp} = 8,6\%$ (valeur communément considérée comme satisfaisante lorsqu'elle est inférieure à 10 %).

Ce résultat est très légèrement supérieur à celui obtenu par analyse d'image, écart que l'on peut attribuer au plus grand volume analysé par diffraction synchrotron et aux hétérogénéités présentes dans l'alliage.

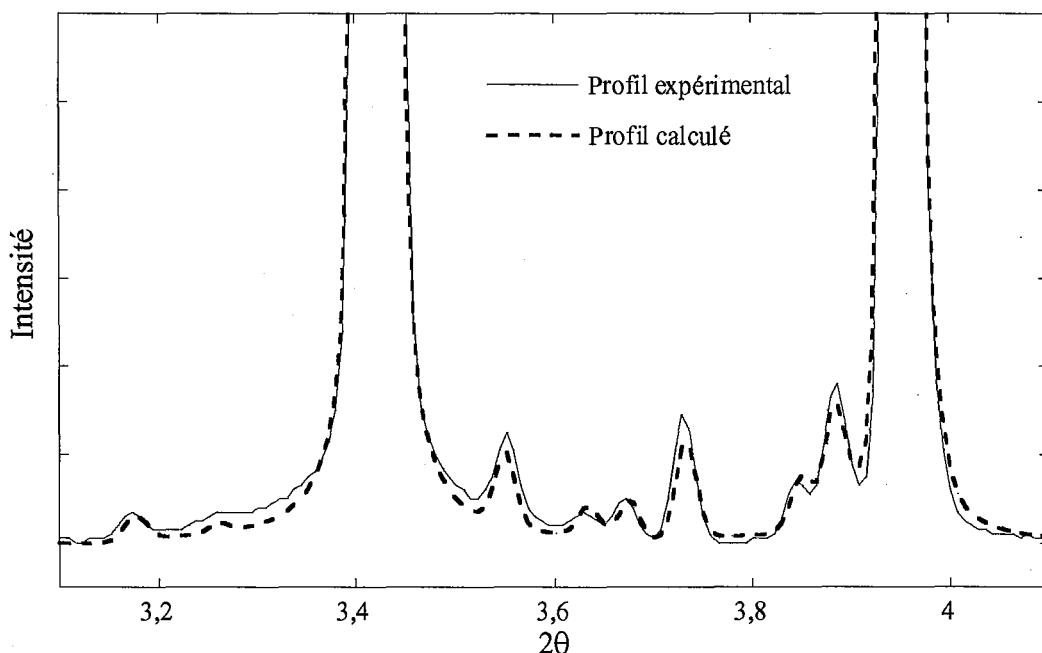


Figure III.9 : Ajustement Rietveld du diffractogramme de rayons X de l'état brut de coulée.

II.4 Synthèse des résultats

L'état brut de coulée de l'alliage 3003 a été caractérisé à l'échelle macroscopique et microscopique.

A l'échelle macroscopique, la microstructure ne semble pas être affectée par des ségrégations majeures. La taille de grain est élevée (de l'ordre de 150 µm) et la combinaison des grains globulaires et dendritiques est moins marquée à mi-rayon. De plus, des mesures de résistivité électrique faites à différents endroits de la billette montrent une bonne reproductibilité lorsque les échantillons sont prélevés à mi-rayon et en surface (annexe 4). Li et al [III.7] ont également caractérisé la structure de solidification et son influence sur l'homogénéisation. Ils ont montré que la différence de structure de solidification le long de la billette a une forte influence sur la taille et la densité des particules primaires après homogénéisation ainsi que sur la décomposition de la solution solide sursaturée et la dissolution des dispersoïdes au cours de l'homogénéisation (plus rapides dans les bras dendritiques). Au travers de l'ensemble de ces résultats, il nous a donc paru nécessaire de prélever les échantillons dans une même zone afin de s'affranchir de ces hétérogénéités de solidification. Nous avons choisi la zone à mi-rayon qui semble la plus homogène.

A l'échelle microscopique, nous avons identifié deux familles de précipités : la phase orthorhombique $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ (2,98%) et la phase cubique simple $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ (0,08%). A l'instar de certains travaux antérieurs [III.8] [III.9] [III.10], les phases Al_3Fe et $\beta\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ n'ont pas été détectées à l'état brut de coulée. En comparant ces proportions de phase à celles rapportées par le calcul d'équilibre ThermoCalc (2,51 % de phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et 2,92 % de phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$), on s'aperçoit que la proportion de phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ présente à l'état brut de coulée est très loin de l'équilibre du fait de la sursaturation de la solution solide, notamment en manganèse. Les profils de concentration autour des particules primaires résultant des transformations issus de la solidification ont également été caractérisés.

Cette étude de l'état brut de coulée nous a également permis de vérifier la validité des mesures grâce à la confrontation des différentes techniques d'investigation et aussi grâce aux résultats rapportés par les autres partenaires.

III SUIVI DES TRANSFORMATIONS DE PHASES EN CONDITION ANISOTHERME

III.1 Etude préliminaire

L'évolution de la résistivité électrique différentielle de l'alliage AA3003 au cours d'un chauffage à 50°C/h, à partir de l'état brut de coulée, est présentée sur la Figure III.10. On observe tout d'abord une variation linéaire de la résistivité électrique avec la température, suivie d'une diminution prononcée entre 350°C et 500°C puis d'une augmentation au-dessus de 500°C. Les évolutions correspondantes en diffusivité thermique et en analyse enthalpique, reportées sur la Figure III.10a et la Figure III.10b respectivement, révèlent des effets de transformation dans les mêmes domaines de température, permettant d'accréditer sans ambiguïté l'hypothèse d'une précipitation entre 350 et 500°C et d'une dissolution au-dessus de 500°C. Il s'agit maintenant d'identifier la nature des différentes séquences de transformation de phases depuis l'état brut de coulée jusqu'à la température d'homogénéisation.

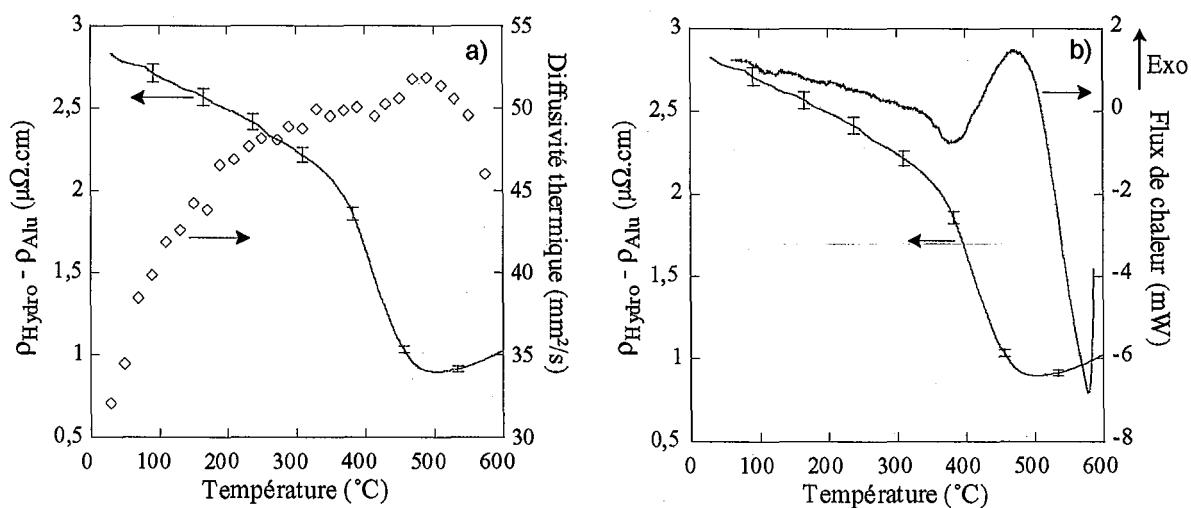


Figure III.10 : Enregistrements expérimentaux obtenus lors d'un chauffage à 50°C/h à partir de l'état brut de coulée par mesure de résistivité électrique *in situ* : a) diffusivité thermique ; b) DSC.

III.2 Identification des transformations de phases

Afin d'expliquer les variations de résistivité électrique depuis l'état brut de coulée, nous nous sommes attachés à utiliser les deux techniques complémentaires que sont la microscopie électronique à transmission *in situ* et la diffraction des rayons X *in situ*. La première est efficace dans l'observation morphologique tandis que la seconde est assez sensible aux propriétés structurales et peut donc nous renseigner sur la nature des phases en présence.

III.2.1 Microscopie électronique à transmission in situ

La microstructure a été observée à température réelle à l'aide d'un porte-objet chauffant monté dans un microscope électronique à transmission. Le suivi des microstructures concerne les particules primaires et la zone intragranulaire.

Evolution des particules primaires – L'objectif de ces observations est de suivre uniquement l'évolution morphologique des particules primaires. Celle de la composition chimique sera entreprise après retour à température ambiante. Les images en champ clair acquises au cours du chauffage étage sont présentées sur la Figure III.11. L'effet de la température ne semble pas affecter la morphologie des particules primaires même après un maintien de 12 mn à 500°C. Par contre, au-dessus de 500°C, la densité de particules primaires diminue et la morphologie tend vers la sphéricité. Ceci montre clairement qu'un régime de coalescence apparaît au chauffage et qu'il est effectif à haute température, pour les conditions de chauffage considérées ici.

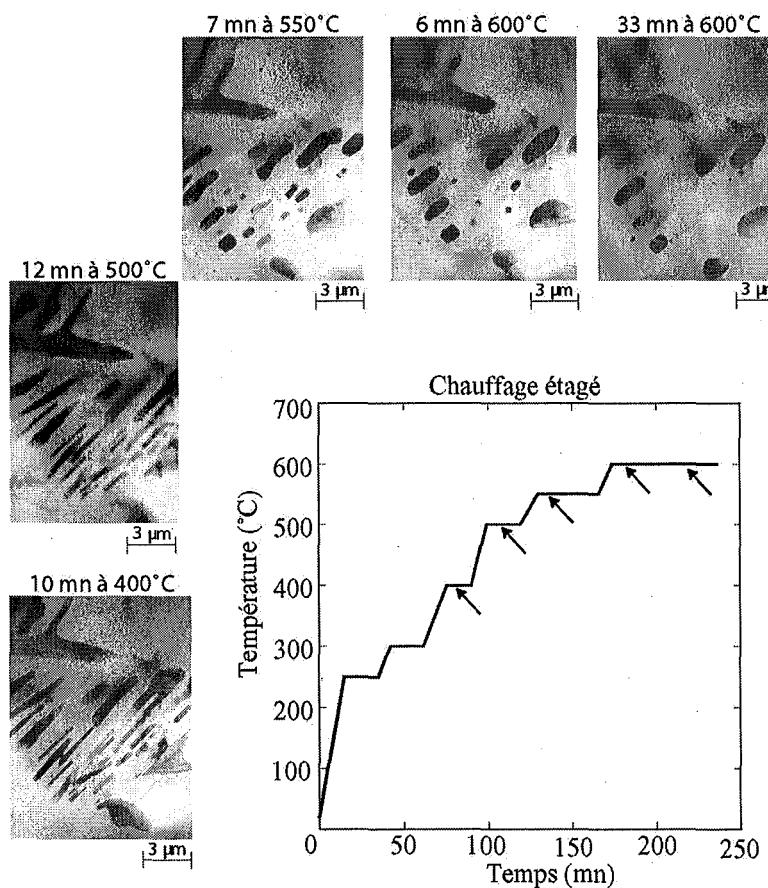


Figure III.11 : Images en champ clair des particules primaires obtenues au cours d'un chauffage étage depuis l'état brut de coulée.

Précipitation intragranulaire - Les images en champ clair, présentées sur la Figure III.12, ne révèlent aucun changement structural jusqu'à environ 300°C. A 300°C, une fine précipitation de dispersoïdes sphériques apparaît proche des précipités primaires suivie par une précipitation intracellulaire à 400°C. La densité de ces dispersoïdes diminue et leur taille augmente lors des maintiens à 500°C et 600°C. Ces observations à différentes températures permettent d'associer en partie la forte diminution de résistivité électrique (350°C-500°C) à l'augmentation de la fraction volumique de dispersoïdes et d'associer également l'augmentation de la résistivité électrique au-dessus de 500°C à leur dissolution.

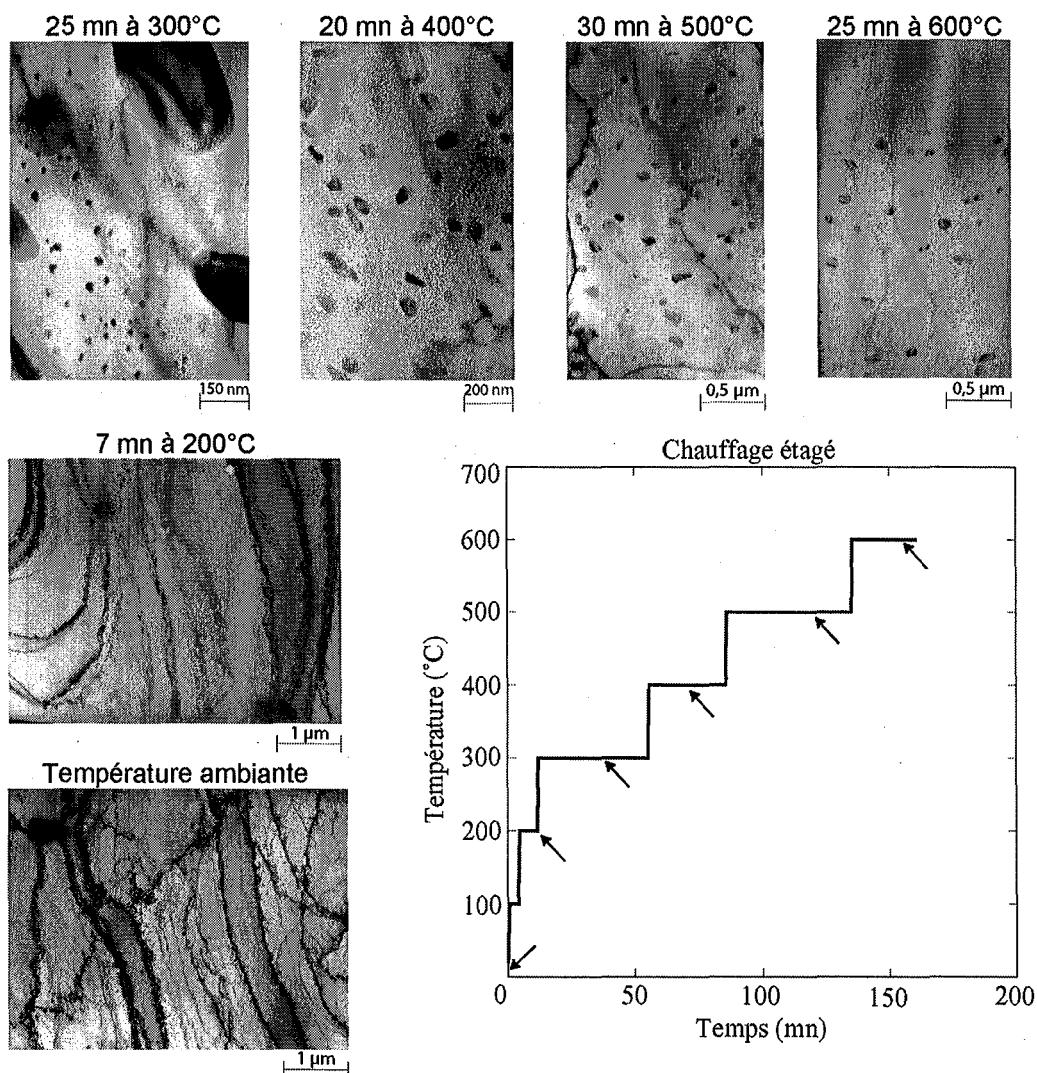


Figure III.12: Images en champ clair en intragranulaire obtenues au cours d'un chauffage étagé depuis l'état brut de coulée.

III.2.2 Rayonnement synchrotron *in situ*

Nous avons ensuite cherché à connaître la nature cristallographique des phases précipitées. Pour ce faire, nous avons adopté la diffraction des rayons X *in situ*. A partir de l'état brut de coulée, nous avons effectué un chauffage continu à environ 50°C/h jusqu'à la température de 550°C. Le temps nécessaire à l'acquisition d'un diffractogramme est de l'ordre de 20 secondes, ce qui correspond à une discréétisation en température de l'ordre de 2°C. Ces acquisitions sont présentées sur la Figure III.13 (juxtaposition de 270 diffractogrammes). Au cours du chauffage jusqu'à 345°C, seules les positions angulaires des phases aluminium et $Al_6(Mn,Fe)$ sont modifiées à cause de la dilatation thermique (aucune présence de nouveaux pics). A 345°C, la précipitation d'une nouvelle phase est détectée. Cette phase est indexée comme étant de structure cubique simple et contenant du silicium. Il s'agit donc de la phase α - $Al(Mn,Fe)Si$. Dans le même temps, la fraction volumique de phase $Al_6(Mn,Fe)$ diminue, ce qui suggère la précipitation de la phase α - $Al(Mn,Fe)Si$ au détriment de la phase $Al_6(Mn,Fe)$. A partir de 500°C, la fraction volumique de phase α - $Al(Mn,Fe)Si$ diminue légèrement avec la température. Cette technique vient donc confirmer les mesures de résistivité électrique et l'analyse MET *in situ* en identifiant la précipitation d'une nouvelle phase à partir d'environ 350°C suivie d'une dissolution au-dessus de 500°C.

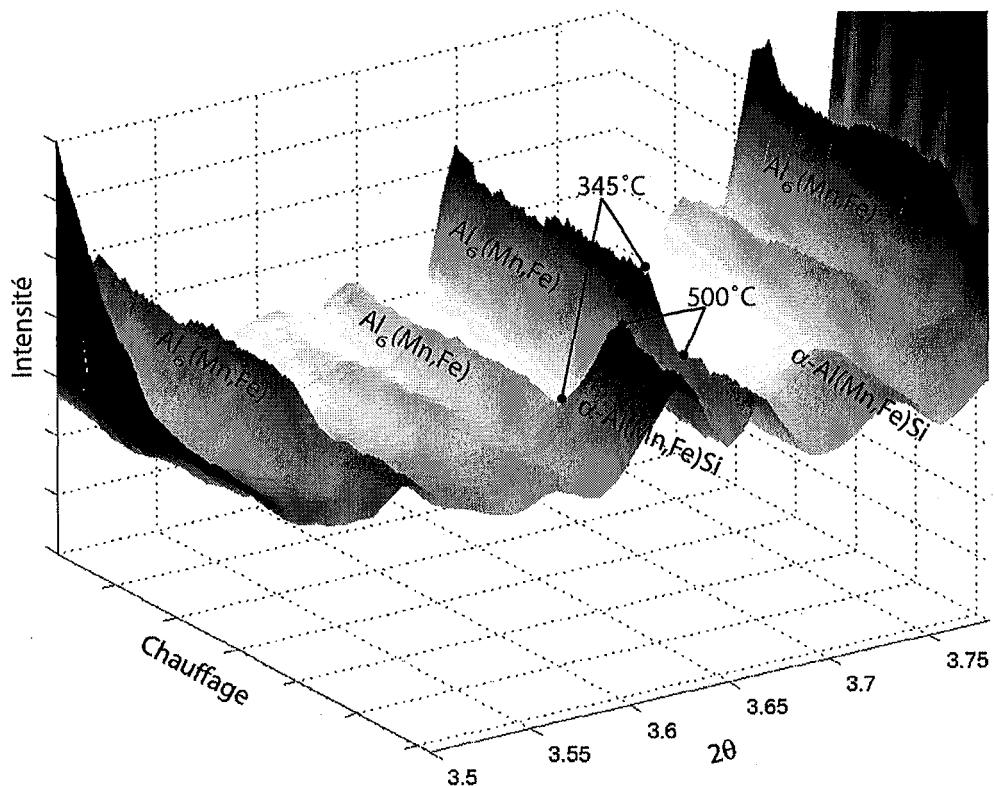


Figure III.13 : Diffractogramme de rayons X : chauffage continu à 50°C/h depuis l'état brut de coulée jusqu'à 550°C.

III.3 Cinétiques de précipitation

Nous avons montré précédemment que les variations de résistivité électrique au cours du chauffage sont associées à des transformations de phases bien caractérisées. Nous avons donc cherché à évaluer l'effet de la vitesse du chauffage sur ces transformations. Les courbes de la Figure III.14a (résistivité in situ en chauffage continu entre 50°C/h et 20°C/s à partir de l'état brut de coulée) montrent que les températures de début et de fin de précipitation augmentent significativement avec la vitesse de chauffage. Ces températures sont reportées à la Figure III.14b ce qui permet de déterminer un domaine de précipitation par analogie à un diagramme TCC (Transformation en Chauffage Continu).

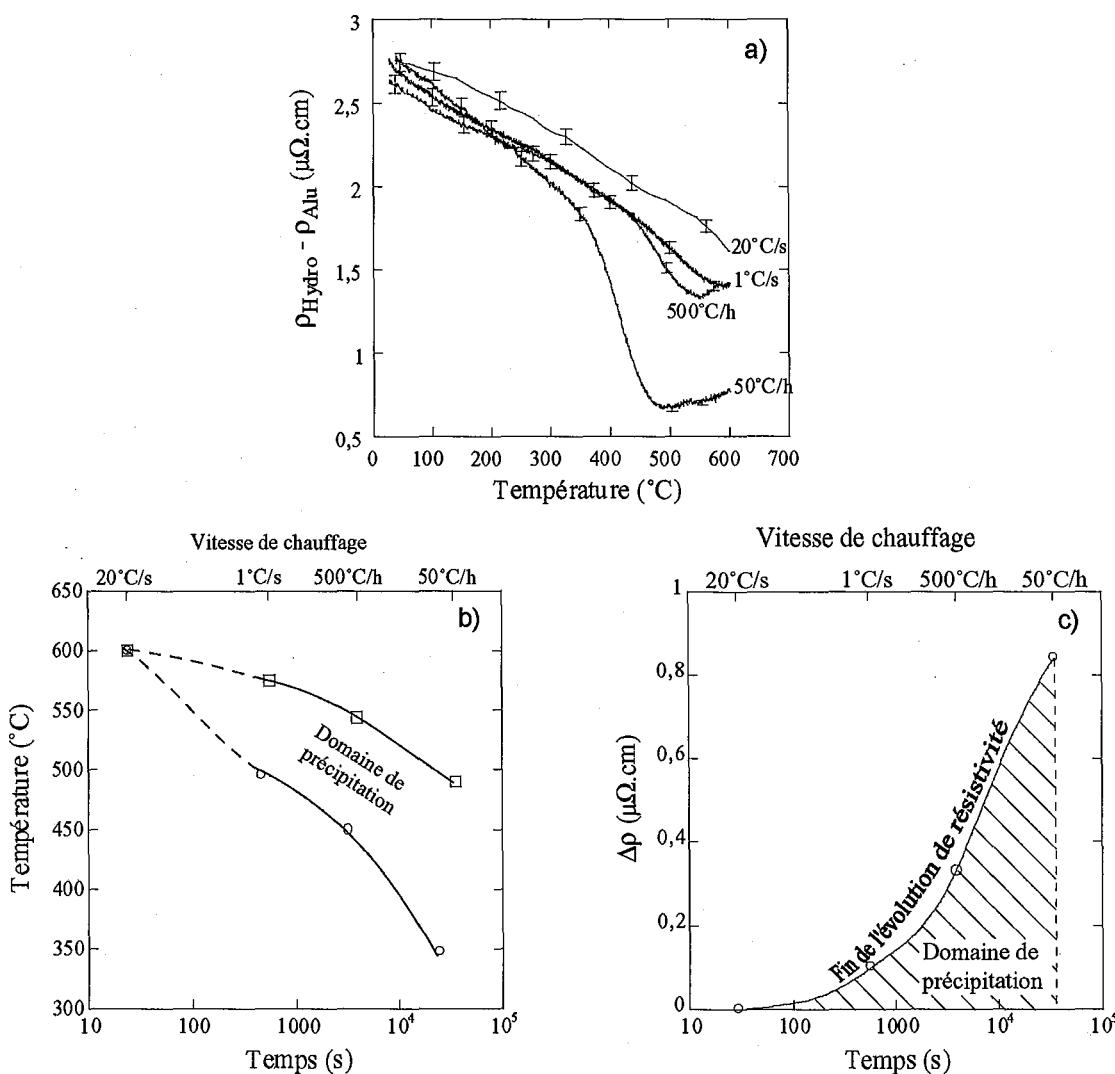


Figure III.14 : Incidence de la vitesse de chauffage sur l'évolution de la résistivité (a), domaine de précipitation (b) et amplitude de transformation (c).

Les courbes expérimentales de résistivité montrent également que l'amplitude du phénomène observé entre 350°C et 500°C est très sensible à la vitesse de chauffage. Si l'on suppose que la phase qui précipite conserve une même stœchiométrie, on peut considérer que

cette amplitude en résistivité est l'image de la fraction volumique précipitée (Figure III.14c). Ce phénomène n'est pas observé lorsque la vitesse de chauffage atteint 20°C/s. Des essais ultérieurs ont montré que la variation de la résistivité est réversible dans le cas où ce chauffage rapide est suivi d'une trempe, ce qui suggère qu'aucune transformation de phases n'a eu lieu lors de ce chauffage rapide.

III.4 Synthèse des résultats

L'association de différentes techniques expérimentales *in situ*, a permis de montrer que la résistivité électrique est un traceur pertinent pour le suivi des transformations mises en jeu lors du traitement d'homogénéisation des alliages 3003. Ceci est particulièrement intéressant pour caractériser les températures et cinétiques de ces transformations en relation avec les conditions thermiques des traitements de chauffage et maintien isotherme d'homogénéisation. Il est ainsi apparu, lors du chauffage à partir de l'état brut de coulée, deux mécanismes bien distincts : la précipitation de dispersoïdes au-dessus de 300°C puis la dissolution de ces mêmes dispersoïdes au-dessus de 500°C avec, dans le même temps, la transformation des particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ en phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$.

IV SUIVI DES TRANSFORMATIONS DE PHASES EN CONDITION ISOTHERME

L'intérêt de l'étude des transformations de phases en condition isotherme ne réside pas seulement dans l'observation de la cinétique de ces transformations. Elle réside aussi dans la caractérisation et la quantification des structures obtenues à chacune des températures ainsi que dans la connaissance des constituants pouvant en résulter et des domaines de température dans lesquels ils apparaissent.

Dans cet objectif, nous avons effectué des essais en condition isotherme après chauffage rapide interrompu à différentes températures. Le chauffage est effectué à 20°C/s et le refroidissement par trempe à l'azote hydrogénée pour ne pas induire de transformation avant et après le maintien isotherme. Les températures concernées sont 400°C, 500°C et 600°C.

IV.1 Etude des cinétiques de précipitation par mesure de résistivité électrique

Les évolutions de résistivité électrique enregistrées lors des paliers isothermes à 300°C, 400°C, 500°C et 600°C sont présentées à la Figure III.15a. A 300°C, la résistivité électrique reste sensiblement constante. Ce résultat corrobore ceux de la microscopie électronique à transmission in situ et de la diffraction des rayons X in situ, confirmant ainsi qu'aucune transformation n'a lieu à cette température. Pour les autres températures de maintien isotherme, les mesures de résistivité électrique révèlent une décroissance très rapide dès les premiers instants. On n'observe pas de temps d'incubation, ce qui suggère que la précipitation débute très rapidement du fait de la forte sursaturation induite par le chauffage rapide jusqu'à ces températures. Les cinétiques de précipitation déduites de ces courbes sont reportées sur la Figure III.15b. Comme attendu, on voit qu'elles sont très fortement dépendantes de la température de maintien isotherme, l'équilibre étant plus facilement atteint à plus haute température par un effet de diffusion plus rapide.

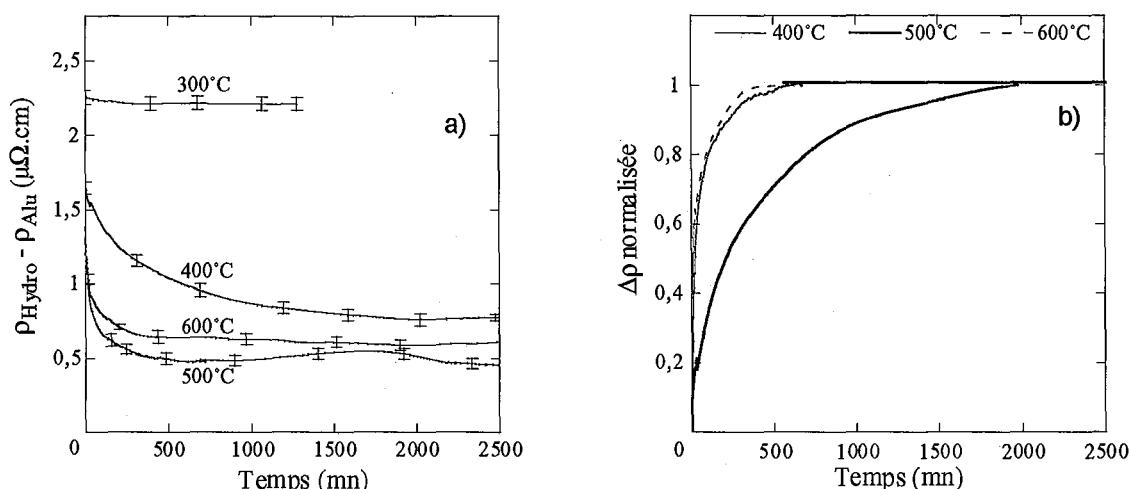


Figure III.15 : Evolution de la résistivité électrique au cours de maintiens isothermes après chauffage à 20°C/s (a) et courbes cinétiques résultantes (b).

IV.2 Caractérisation des phases en présence

Pour compléter les investigations précédentes et quantifier l'évolution microstructurale et chimique des particules primaires et la précipitation de dispersoïdes, nous avons interrompu les traitements isothermes par trempe à l'azote hydrogénée pour des temps de maintien de 10 mn, 30 mn, 1 heure, 7 heures et 47 heures.

IV.2.1 Evolution des particules primaires

IV.2.1.1 Mécanisme de transformation

L'observation au microscope électronique à balayage en mode rétrodiffusé, des structures résultant du traitement isotherme interrompu après 1 heure à 500°C (chauffage à 20°C/s), révèle la présence de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et de la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$, qui apparaissent respectivement en gris sombre et en clair sur la Figure III.16. Ce fort contraste provient de la différence de numéro atomique entre les couples Al-Si et Mn-Fe. En comparaison avec l'état brut de coulée, nous observons une augmentation considérable de la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ au détriment de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$.

En règle générale, la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ se situe dans l'ancien précipité $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et croît à partir de l'interface $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ – matrice par mécanisme diffusionnel très rapide du silicium. Des "spots noirs" sont également observés au sein de la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$.

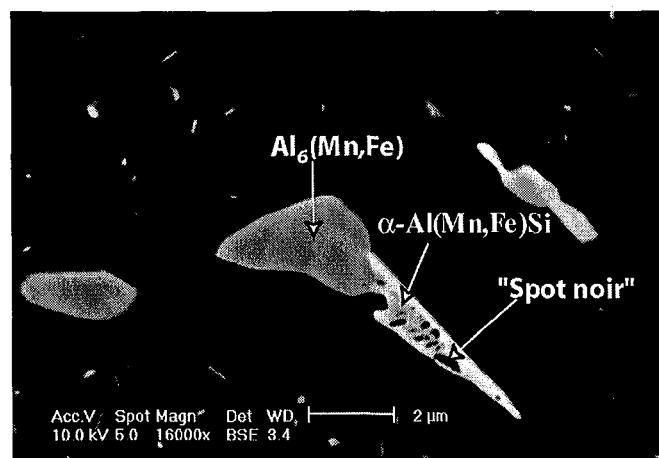


Figure III.16 : Cliché MEB en mode rétrodiffusé après 1 heure de maintien à 500°C (20°C/h)

Afin de déterminer la nature de ces "spots noirs" et la stoechiométrie de la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$, une analyse de composition chimique en mode "nanosonde" a été réalisée sur le système EDS du microscope électronique à transmission (CM200). La zone considérée pour cette analyse est très mince (estimée à 80 nm par EELS) afin de limiter l'incidence de la matrice sur la quantification et de pouvoir atteindre une taille de sonde voisine de 5 nm. Ainsi, l'intégration des pics caractéristiques des diffractogrammes EDS de la Figure III.17 révèle que

les "spots noirs" contiennent essentiellement de l'aluminium et que la stœchiométrie de la phase α -Al(Mn,Fe)Si est proche de $\text{Al}_{12}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}$. La phase α -Al(Mn,Fe)Si se forme donc par un mécanisme de transformation eutectoïde décrite comme suit [III.11] :

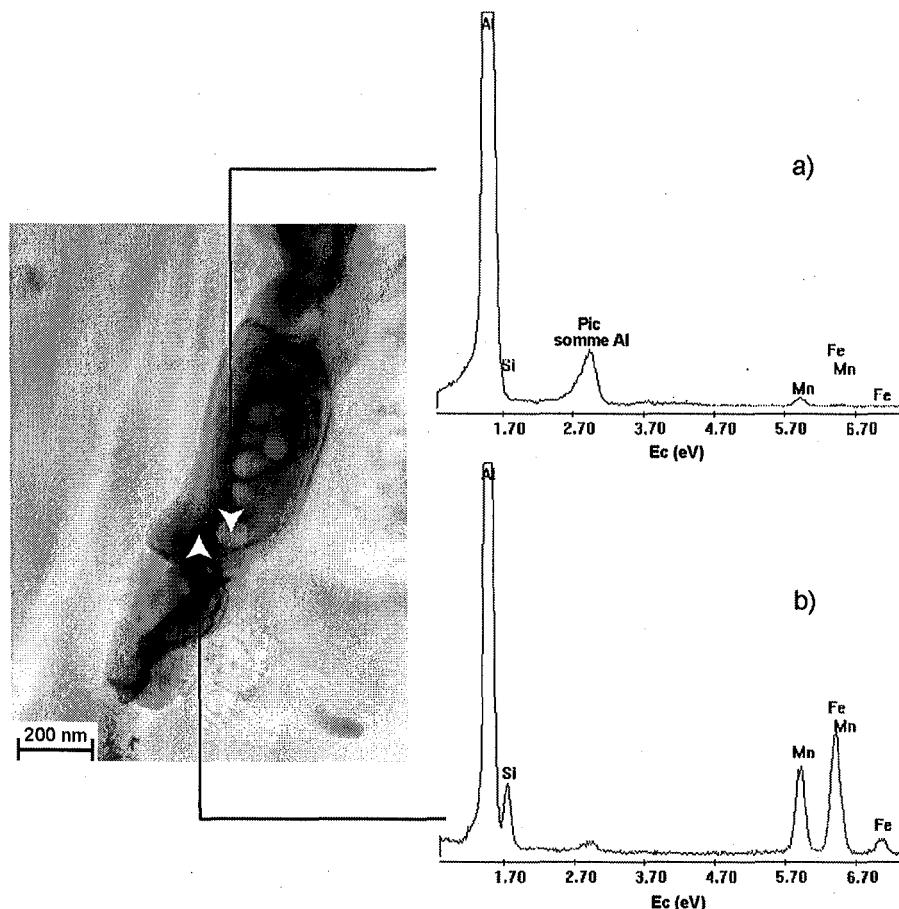
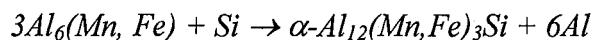


Figure III.17 : Image MET en champ clair après 1 heure de maintien à 500°C (20°C/h) et analyse EDS : a) "spots noirs"; b) α -Al(Mn,Fe)Si.

Il s'agit maintenant de suivre la cinétique de cette transformation (fraction surfacique), son évolution morphologique (distribution en taille, densité de particules et facteur de forme), ainsi que son évolution en composition chimique au cours des maintiens isothermes.

Les moyens d'investigations employés sont la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse d'image (cinétique et morphologie) et la spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS) du microscope électronique à transmission (composition chimique).

IV.2.1.2 Morphologie des particules primaires¹

Les distributions en taille des particules obtenues au cours des maintiens isothermes à 400°C, 500°C et 600°C sont portées sur la Figure III.18. Pour des raisons de lisibilité, seules les distributions en taille de l'état brut de coulée et après 47 heures de maintien sont représentées. Pour les maintiens isothermes à 400°C et 500°C, la distribution en taille des particules suit une loi lognormal et la majorité de ces particules est comprise entre 0,1 µm et 0,7 µm. Cette distribution ne varie pas de façon significative avec le temps de maintien (et peu avec la température), ce qui conduit à considérer que la morphologie des particules n'est pas significativement affectée par ces maintiens isothermes.

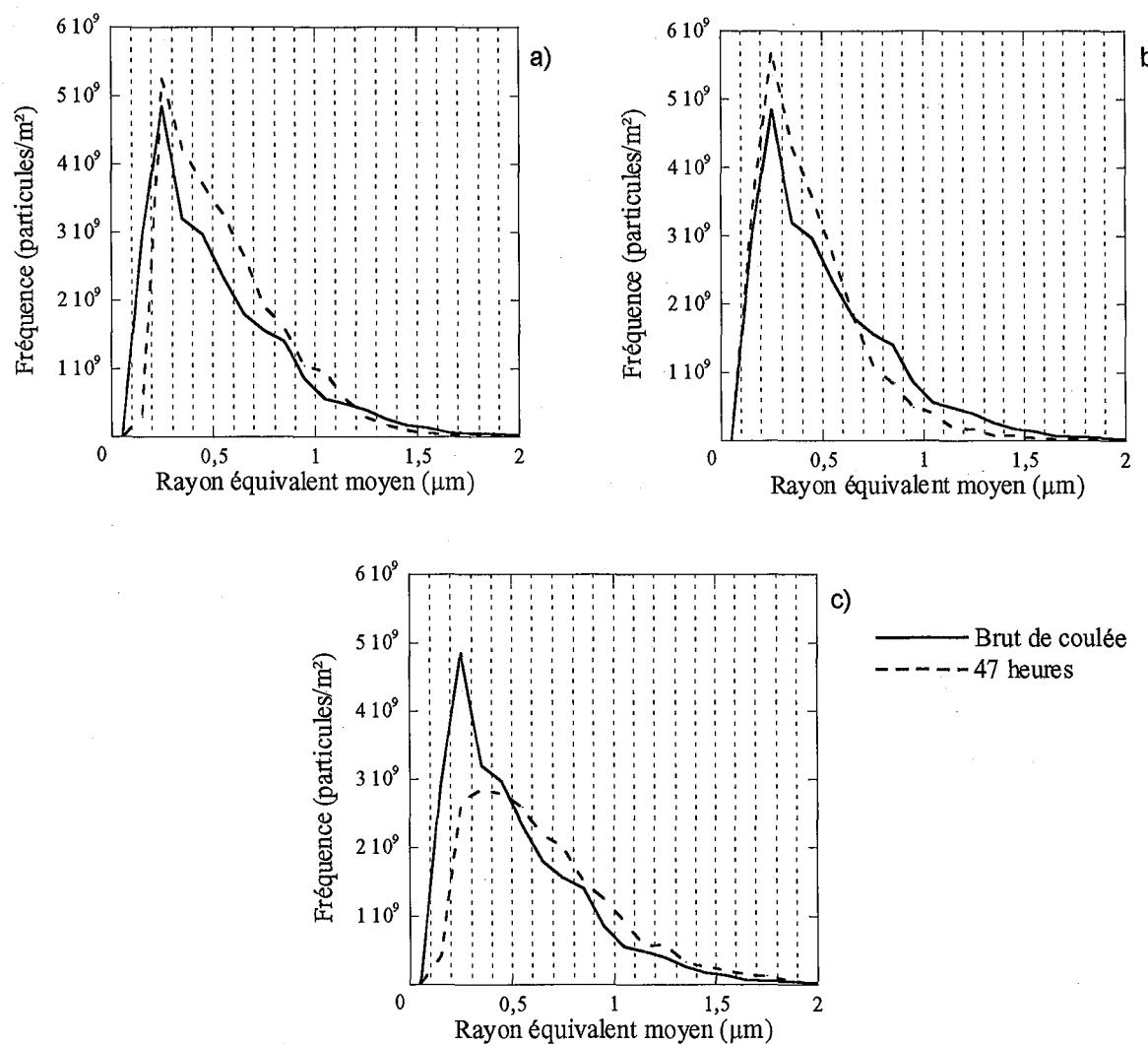


Figure III.18 : Distribution en taille des particules primaires au cours des maintiens isothermes : a) 400°C ; b) 500°C ; c) 600°C.

¹ Les paramètres morphologiques concernent l'ensemble des deux phases : Al₆(Mn,Fe) et α -Al(Mn,Fe)Si.

A 600°C, la distribution en taille des particules primaires est en loi lognormal uniquement dans les premiers instants du maintien isotherme. Lorsque le temps de maintien augmente, on observe progressivement un étalement de la distribution qui tend vers des tailles de particules plus élevées.

En ce qui concerne la densité de particules (Figure III.19a) et le facteur de forme (Figure III.19b), nous n'observons pas de variation significative de ces deux paramètres microstructuraux au cours des maintiens isothermes à 400°C et 500°C en comparaison avec l'état brut de coulée. La densité de particules et le facteur de forme sont respectivement de l'ordre de 34.10^3 particules/ μm^2 et de 0,45.

A 600°C, la densité de particules diminue tandis que le facteur de forme augmente avec le temps de maintien. De plus, nous avons observé à cette température une augmentation continue de la fraction totale de particules primaires (paragraphe suivant). Ainsi, ces résultats confortent les observations par MET *in situ* en montrant que la densité de particules diminue par coalescence et que la morphologie des particules tend vers une forme sphérique.

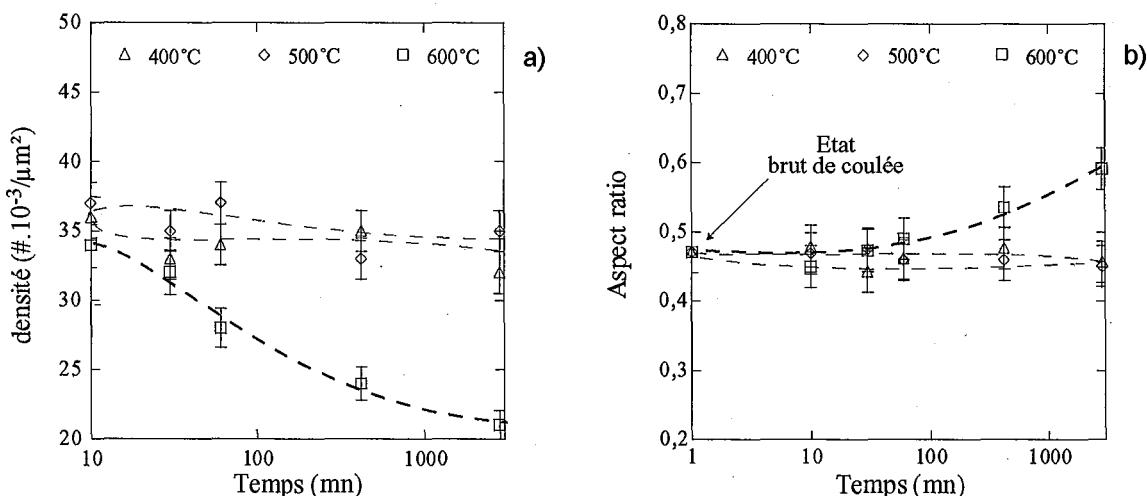


Figure III.19 : Evolution morphologique des particules primaires au cours des maintiens isothermes à différentes températures : a) densité par unité de surface ; b) facteur de forme.

IV.2.1.3 Fraction surfacique et cinétique de phase transformée

Le Tableau III.3 regroupe pour chaque condition isotherme les données expérimentales relatives aux fraction surfaciques des particules primaires : fractions totales et fractions des phases Al₆(Mn,Fe) et α -Al(Mn,Fe)Si. Nous avons également reporté sur ce tableau la fraction de phase α -Al(Mn,Fe)Si relative à la fraction totale de particules primaires en vue de comparer les cinétiques de transformation eutectoïde. A 400°C et 500°C, les faibles variations de la fraction totale de particules primaires sont uniquement associées aux variabilités dues aux prélèvements des échantillons, alors qu'à 600°C on observe une augmentation continue de la fraction totale de particules primaires avec le temps de maintien isotherme.

400°C						
Temps (mn)	Initial	10	30	60	420	2820
% Total	2,98	2,8	2,8	2,7	3,0	3,1
% Al ₆ (Mn,Fe)	2,90	2,7	2,5	2,3	2,2	1,7
% α -Al(Mn,Fe)Si	0,08	0,1	0,3	0,4	0,8	1,4
Ratio (%)	2,70	2,7	9,8	15,3	28,0	45,5
500°C						
Temps (mn)	Initial	10	30	60	420	2820
% Total	2,98	2,5	2,5	2,9	2,6	2,5
% Al ₆ (Mn,Fe)	2,90	1,8	1,5	1,5	1,1	1,0
% α -Al(Mn,Fe)Si	0,08	0,7	1,0	1,4	1,5	1,5
Ratio (%)	2,7	27,7	39,5	48,4	55,5	58,5
600°C						
Temps (mn)	Initial	10	30	60	420	2820
% Total	2,98	2,7	3,0	3,1	3,5	3,4
% Al ₆ (Mn,Fe)	2,90	2,4	2,0	1,8	1,7	1,6
% α -Al(Mn,Fe)Si	0,08	0,3	1,0	1,3	1,8	1,8
Ratio (%)	2,70	12,5	32,9	41,9	50,3	52,0

Tableau III.3 : Récapitulatif des données relatives aux fractions surfaciques des particules primaires au cours des différents maintiens isothermes.

Les variations de fraction de phase α -Al(Mn,Fe)Si relative à la fraction totale de particules primaires au cours des trois maintiens isothermes sont portées sur la Figure III.20. Nous pouvons constater que le taux de phase α -Al(Mn,Fe)Si augmente rapidement avec le temps de maintien au détriment de la phase Al₆(Mn,Fe) et atteint un état d'équilibre après environ 7 heures à 600°C, 10 heures à 500°C et 40 heures à 400°C.

Après normalisation, ces évolutions peuvent être comparées aux mesures de résistivité électrique en terme de cinétique de phase transformée. Cette comparaison, portée sur la Figure III.21, révèle clairement une corrélation sans équivoque pour chaque condition isotherme, ce qui suggère que les variations de résistivité électrique sont en partie associées à l'apparition de la phase α -Al(Mn,Fe)Si au détriment de la phase Al₆(Mn,Fe).

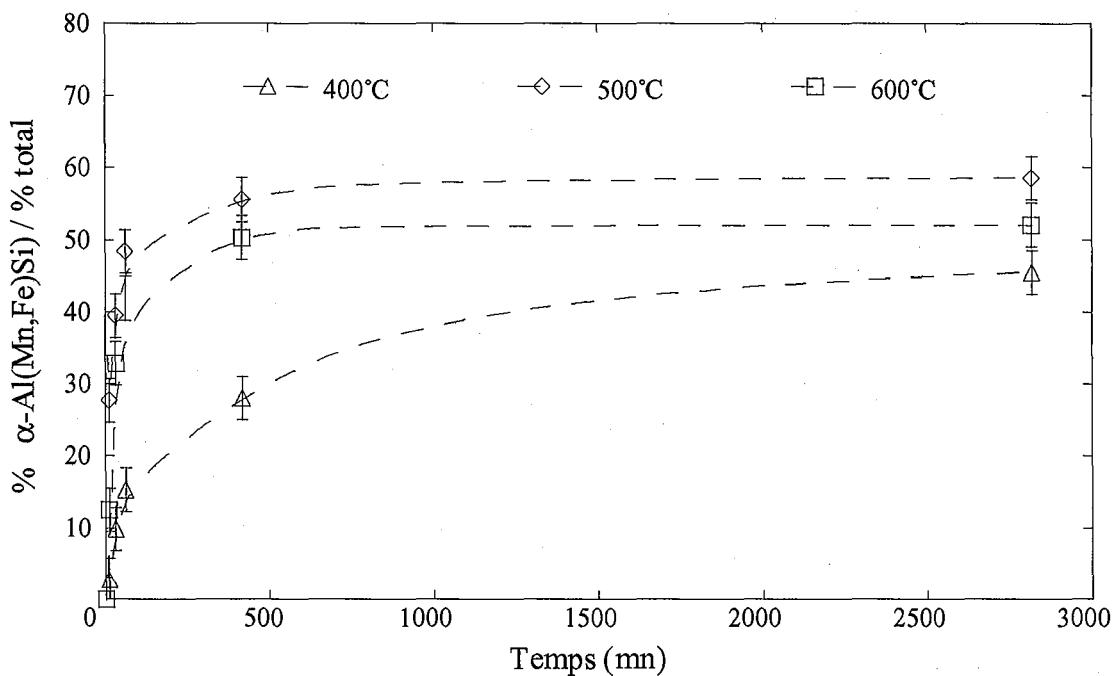


Figure III.20 : Evolution de la fraction surfacique de particules $\alpha\text{-Al(Mn,Fe)Si}$ relative à la fraction totale de particules primaires au cours des maintiens isothermes à différentes températures.

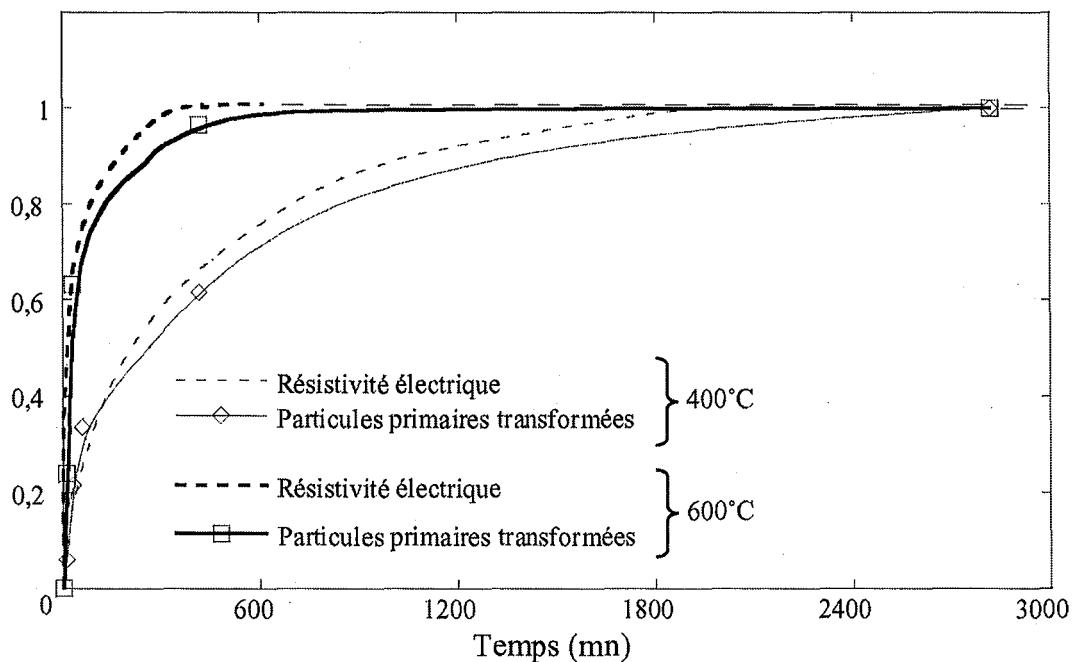


Figure III.21 : Courbes cinétiques de résistivité électrique et de fraction surfacique des particules primaires transformées au cours des maintiens isothermes à différentes températures.

IV.2.1.4 Composition chimique

Parallèlement à l'étude des paramètres microstructuraux, nous avons effectué des mesures de composition chimique sur plus de 20 particules par condition isotherme. L'incertitude est estimée à partir de la statistique de comptage et ne prend pas en compte les incertitudes inhérentes aux mesures. Ces résultats sont ensuite comparés aux compositions chimiques d'équilibre calculées avec ThermoCalc [III.12].

Pour les trois températures de maintien, les évolutions en fonction du temps de maintien isotherme de la teneur en manganèse et en fer de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ sont portées sur la Figure III.22. Dans les premiers instants, et quelle que soit la température considérée, la phase $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ présente une concentration plus élevée en fer qu'en manganèse. Lors des maintiens isothermes, la concentration en fer de cette phase diminue progressivement tandis que celle du manganèse augmente. Après 47 heures de maintien, les concentrations en fer et en manganèse sont très voisines de celles calculées avec ThermoCalc.

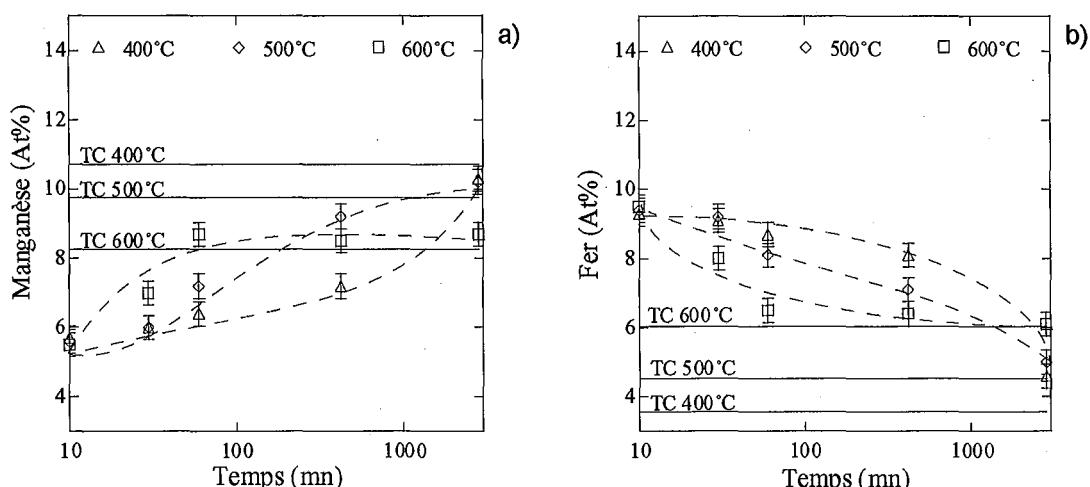


Figure III.22 : Evolution de la composition chimique de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ au cours des maintiens isothermes à différentes températures : a) manganèse ; b) fer.

En ce qui concerne la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$, les évolutions en silicium, en manganèse et en fer sont présentées sur la Figure III.23. Sur la Figure III.23a, on voit que la teneur en silicium est indépendante du temps et de la température de maintien isotherme et est légèrement supérieure aux résultats issus de ThermoCalc. Ainsi, nous pouvons suggérer que la diffusion du silicium en solution solide est suffisamment rapide pour atteindre la limite de solubilité dès les premiers instants à haute température.

Les évolutions en fer et en manganèse sont similaires à celles observées dans la phase $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$, à savoir, une diminution et une augmentation respective des concentrations en fer et en manganèse avec le temps. On observe que ces valeurs tendent vers les valeurs d'équilibre issues de ThermoCalc. Par ailleurs, la comparaison des concentrations dans les deux phases montre que la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ est plus riche en fer et que la concentration d'équilibre en manganèse est plus élevée à 600°C.

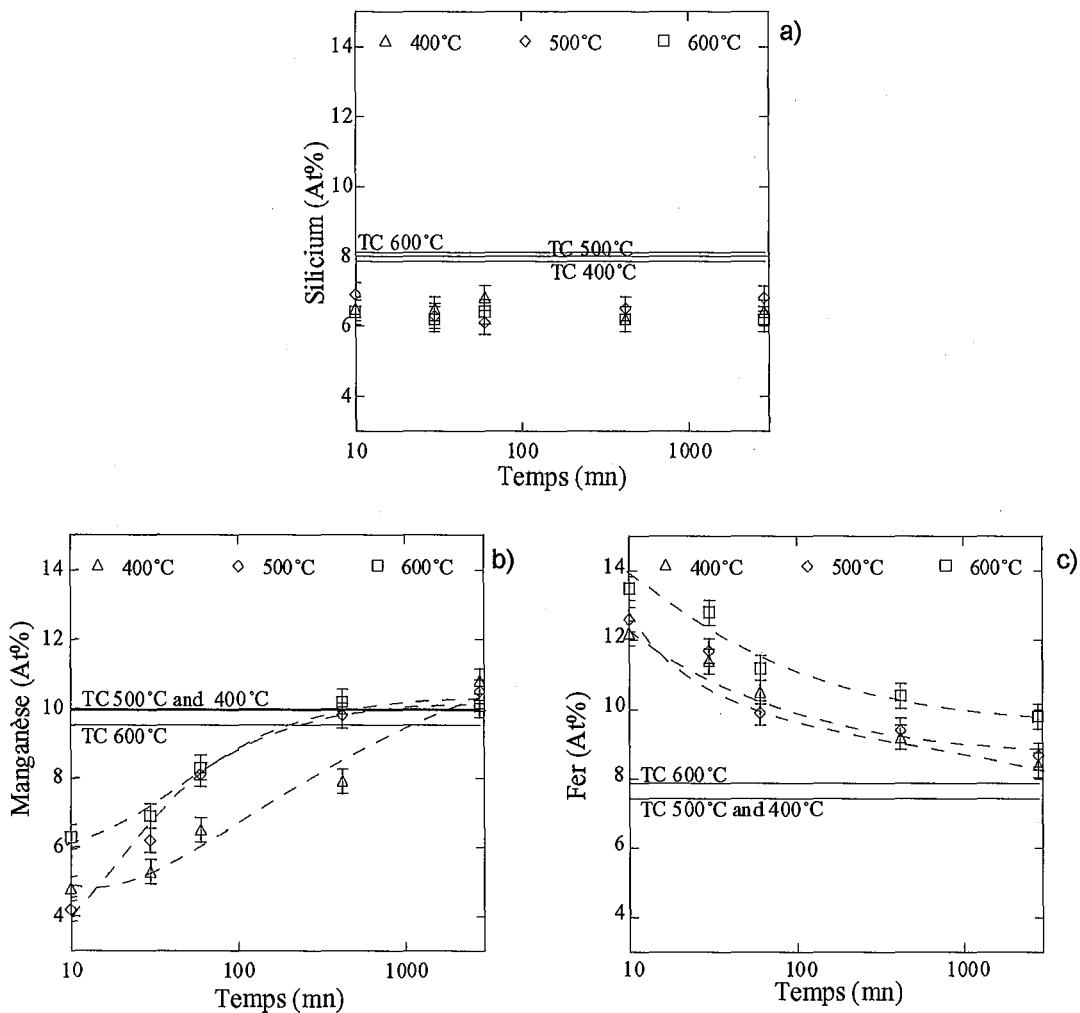


Figure III.23 : Evolution de la composition chimique de la phase α -Al(Mn,Fe)Si au cours des maintiens isothermes à différentes températures : a) silicium ; b) manganèse ; c) fer.

IV.2.2 Evolution des dispersoïdes

IV.2.2.1 Caractérisation structurale et chimique

La morphologie des dispersoïdes a été observée dans les zones intracellulaires par MET en mode "nanosonde". La microstructure après 1 heure à 500°C, portée sur la Figure III.24, est caractérisée par des cellules de dislocations et des dispersoïdes "sphériques" ou "cylindriques" qui germent préférentiellement sur les dislocations.

Ainsi, la germination est hétérogène et la cinétique est en partie contrôlée par la densité de dislocations. Par ailleurs, afin de discerner les deux morphologies en vue d'une étude des cinétiques de précipitation, nous avons utilisé un critère de circularité qui correspond au rapport entre le feret min et le feret max. Par conséquent, les dispersoïdes dont le "facteur de forme" est supérieur à 0,4 seront considérés sphériques tandis que ceux inférieurs à 0,4 seront considérés cylindriques.

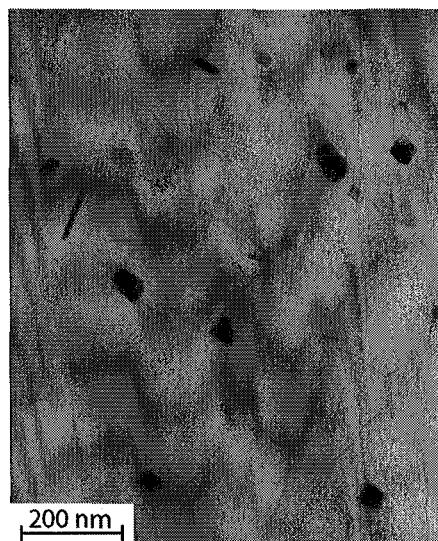


Figure III.24 : Champ clair en mode "nanosonde" montrant les cellules de dislocation et les dispersoïdes après 1 heure à 500°C (chauffage à 20°C/s).

Afin d'approfondir l'étude de ces précipités, des observations complémentaires ont été réalisées pour un temps de maintien de 1 heure à 500°C.

Sur la Figure III.25 est représentée la microstructure en champ clair des dispersoïdes après 1 heure à 500°C. Ces dispersoïdes ne présentent pas de contraste de déformation associé à une distorsion de la matrice autour des précipités typique d'une interface cohérente ou semi-cohérente.

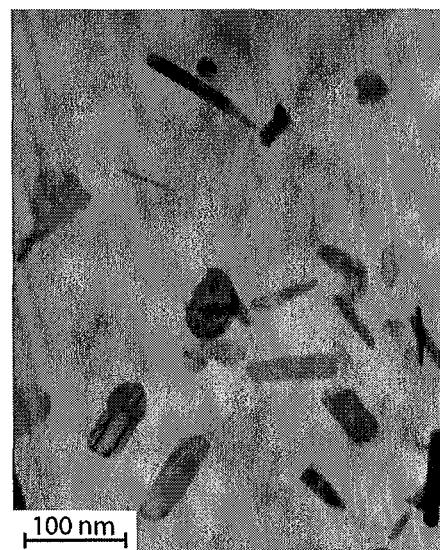


Figure III.25 : Champ clair montrant la microstructure en zone intracellulaire après 1 heure à 500°C.

Nous avons donc cherché d'éventuelles relations d'orientation entre la matrice et les précipités. Pour ce faire, une analyse cristallographique a été entreprise par diffraction des électrons en sélection d'aire. Ceci est illustré à la Figure III.26 sur laquelle sont portées les clichés de diffraction obtenus sur la matrice (axe de zone [101]) et sur les dispersoïdes (avec une faible désorientation). L'indexation de ces clichés a été simulée à l'aide du logiciel CaRIne® en considérant l'arrangement atomique décrit par Cooper et Robinson et la stoechiométrie $Al_{12}Mn_{2,9}Si$. Nous avons ensuite adapté ce modèle en modifiant les sites d'occupation afin de coïncider au mieux avec la composition chimique des dispersoïdes dans l'alliage. La composition chimique des dispersoïdes (Figure III.26b), déterminée sur plus de 20 particules, est proche de $Al_{15}(Mn,Fe)_2Si$ et diffère de celle décrite pour les particules primaires $\alpha-Al_{12}(Mn,Fe)_3Si$. Cette composition correspond à la composition d'équilibre de la phase $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ à cette température. L'écart observé entre la composition des dispersoïdes et celle de la phase $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ formée à partir des particules primaires peut être attribué au fait que l'épaisseur de la lame est telle que l'incidence de la matrice devient significative pour les dispersoïdes (environ 50 nm) en comparaison à la taille des particules primaires $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ (environ 700 nm) ou alors au fait que la phase $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ hérite de la teneur en manganèse et en fer issue de la phase $Al_6(Mn,Fe)$.

Les dispersoïdes sont de structure cubique simple avec un groupe d'espace P3m. En reportant les clichés de diffraction sur une projection stéréographique (Figure III.26e), on observe que les dispersoïdes possèdent une relation d'orientation avec la matrice telle que :

$$(-1,-1,1)_{Al} // (-2,5,3)_{\alpha-Al(Mn,Fe)Si}.$$

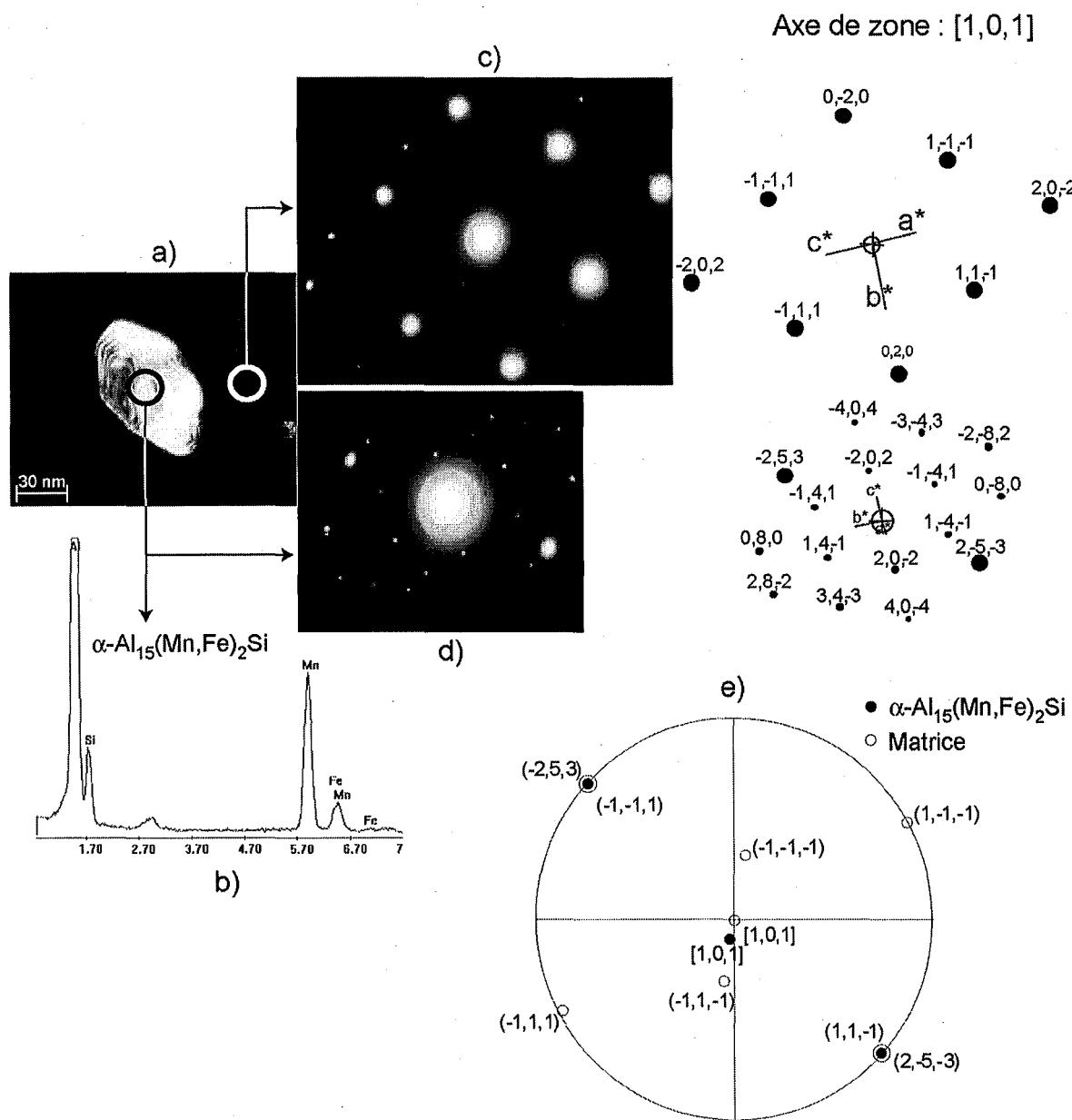


Figure III.26: Cristallographie des dispersoïdes après 1 heure à 500°C : Champ sombre (a), spectre EDS (b), EDP de la matrice (c), EDP des dispersoïdes (d), projection stéréographique (e).

Parallèlement aux mesures de composition chimique effectuées sur les particules primaires, nous avons également suivi l'évolution des teneurs en manganèse, fer et silicium dans les dispersoïdes sphériques au cours des maintiens isothermes à 400°C, 500°C et 600°C. Les dispersoïdes cylindriques sont de même composition chimique et structure cristalline et ne font pas l'objet d'une présentation spécifique. Il faut mentionner que la composition chimique pour des temps de 10 mn et 30 mn à 400°C et 500°C n'a pas pu être déterminée en raison de la trop faible dimension des précipités.

Les évolutions des teneurs en manganèse, fer et silicium au cours des maintiens isothermes sont portées sur la Figure III.27. Contrairement aux particules primaires

Al₆(Mn,Fe) et α -Al(Mn,Fe)Si, l'évolution du manganèse et du fer dans les dispersoïdes ne varie pas avec le temps de maintien isotherme. Ceci traduit la formation d'un précipité pour lequel l'équilibre chimique local est respecté ou encore par le fait que la diffusion est très rapide à courte distance. Toutefois, les teneurs en manganèse et fer varient notablement avec la température : la teneur en manganèse diminue tandis que la teneur en fer augmente avec la température. Par contre, la teneur en silicium ne semble pas affectée par la température.

La confrontation avec les résultats à l'équilibre calculés par calcul ThermoCalc montre une bonne corrélation pour le manganèse et le fer malgré un léger écart entre les deux approches. Pour le silicium, l'ordre de grandeur est également similaire. Par contre, le calcul par ThermoCalc prévoit une augmentation de la teneur en silicium avec la température, phénomène qui n'est pas significativement observé expérimentalement.

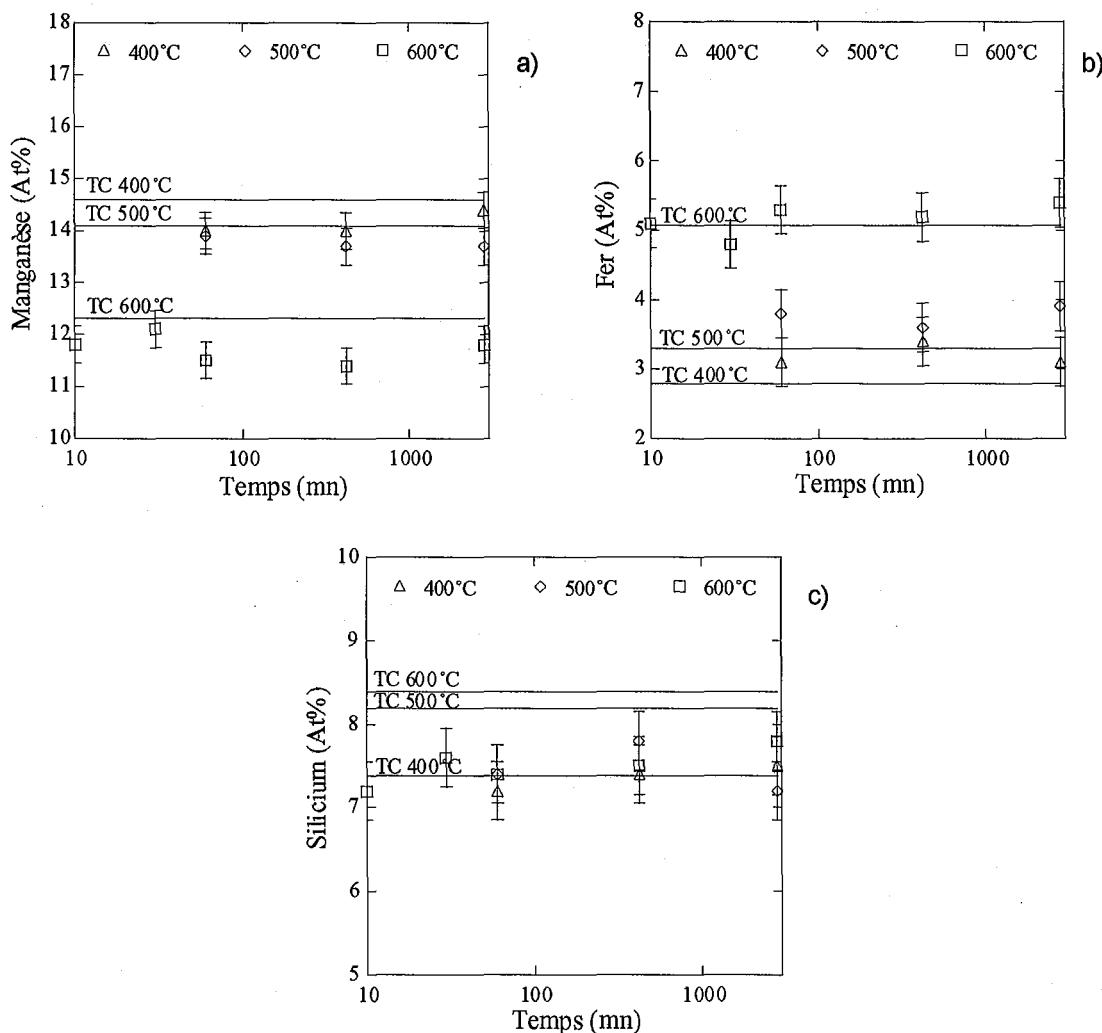


Figure III.27: Evolution de la composition chimique des dispersoïdes au cours des maintiens isothermes à différentes températures : a) manganèse ; b) fer ; c) silicium.

IV.2.2.2 Caractérisation des dispersoïdes sphériques

Contrairement aux particules primaires, la caractérisation quantitative des dispersoïdes est plus complexe car elle nécessite un fort grandissement. Par conséquent, la démarche à suivre doit tenir compte de la statistique de comptage, de l'épaisseur de la zone analysée, des zones dénudées en dispersoïdes (PFZ) et des hypothèses faites sur la forme des dispersoïdes.

Pour chaque condition de traitement thermique, la statistique de mesure est menée sur une population de plusieurs centaines de dispersoïdes à partir d'une quinzaine d'images en champ clair à fort grandissement [III.13]. L'épaisseur de la zone analysée est mesurée à partir des spectres de pertes d'énergie des électrons [III.14]. La fraction volumique des dispersoïdes est estimée en supposant une morphologie sous forme de disque avec une épaisseur égale à $0,5d$ [III.15]. Dans ces conditions, elle peut être calculée comme suit :

$$V\% = \frac{\pi}{8} \cdot d^3 \cdot N_v \cdot 100\%$$

avec d , le diamètre équivalent moyen et N_v , la densité de dispersoïdes par unité de volume.

Le dernier point essentiel pour cette caractérisation concerne les zones dénudées en dispersoïdes. En effet, ces PFZ peuvent représenter une fraction volumique très importante et donc fausser les mesures car les images prises en MET sont situées en zone intracellulaire, comme illustré sur la Figure III.28. Par conséquent, la fraction volumique (supposée égale à la fraction surfacique) de PFZ est systématiquement mesurée à partir de clichés MEB pour chaque condition de traitement. Ainsi, la densité de particules devient :

$$N_v = N_{int\ ra} \cdot (1 - P)$$

avec $N_{int\ ra}$, la densité de dispersoïdes par unité de volume en zone intracellulaire et P , la fraction volumique de zone dénudée en dispersoïdes incluant les particules primaires.

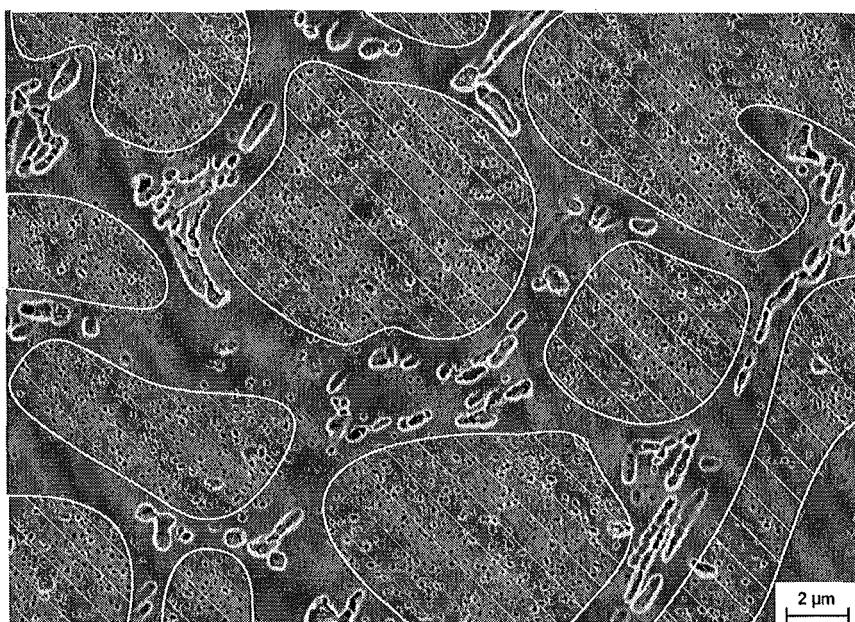


Figure III.28 : Cliché MEB illustrant l'importance des PFZ (surface non hachurée) et la zone analysée sur le MET (surface hachurée) : 1 heure de maintien à 500°C (chauffage à 20°C/s).

IV.2.2.2.1 Morphologie des dispersoïdes

Dans ces conditions, les distributions en taille, qui correspondent au nombre de dispersoïdes par unité de volume pour chaque diamètre équivalent moyen (forme des dispersoïdes ramenée à un disque), sont présentées sur la Figure III.29 pour différents maintiens isothermes à 400°C, 500°C et 600°C. Dans chaque cas, la distribution en taille suit une loi lognormale dans les premiers instants du maintien isotherme. Lorsque le maintien se prolonge, le maximum de la distribution est décalé vers un diamètre plus élevé et un effet de dispersion en taille est observé, la distribution tendant vers une gaussienne. Par ailleurs, le décalage de ces distributions en fonction du temps de maintien isotherme est plus rapide lorsque la température augmente.

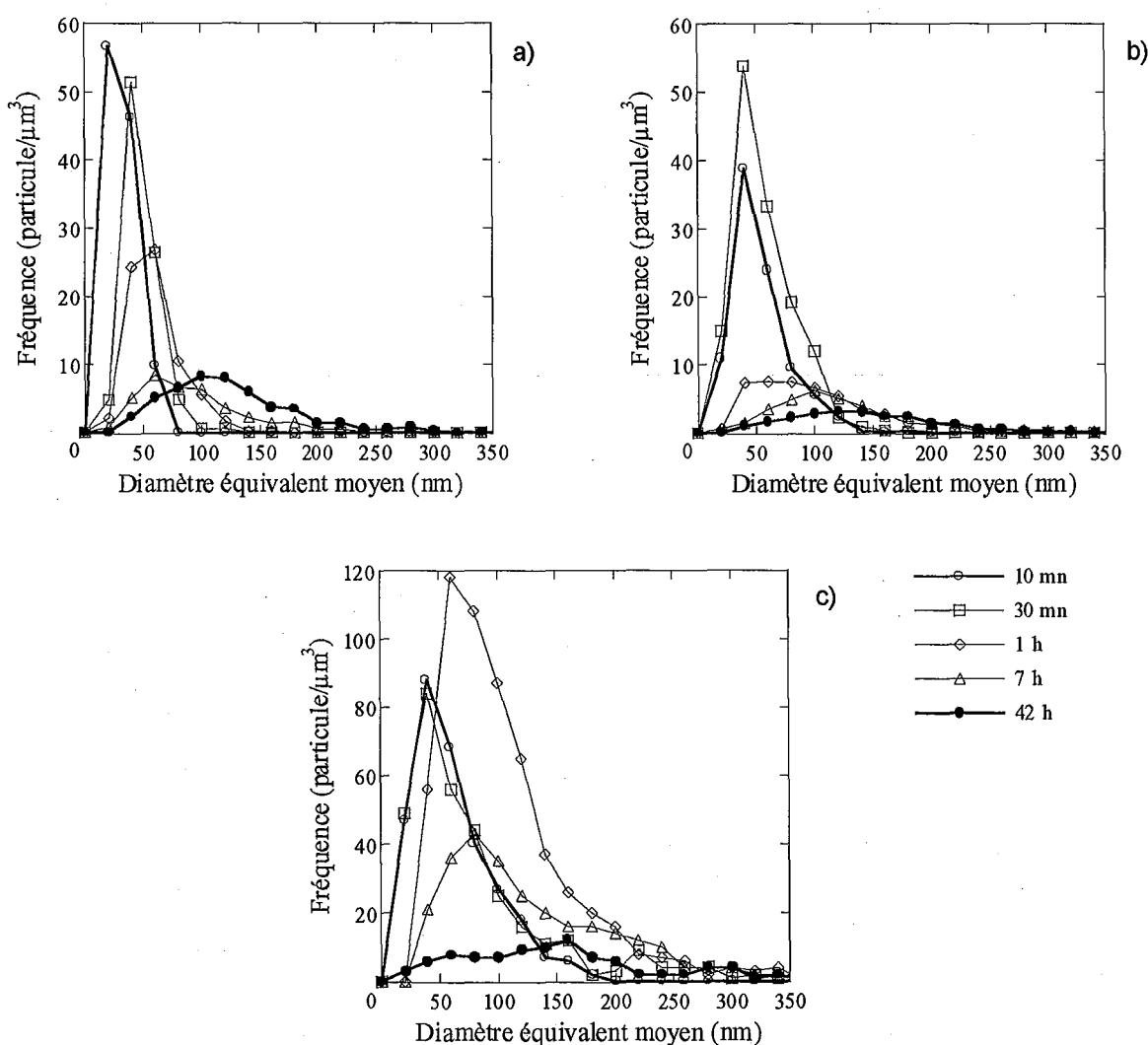


Figure III.29 : Evolution de la distribution en taille des dispersoïdes sphériques lors des maintiens isothermes : a) 400°C ; b) 500°C ; c) 600°C.

La Figure III.30 présente l'évolution du diamètre équivalent moyen (obtenu en moyennant l'ensemble de la distribution en taille) après différents maintiens isothermes à 400°C, 500°C et 600°C et révèle une augmentation continue de la taille des dispersoïdes avec le temps et la température. A titre d'exemple, le diamètre équivalent moyen après 10 mn à 400°C est d'environ 22 nm et il augmente continuellement pour atteindre 113 nm après 47 heures de maintien. Une augmentation de la température (600°C) résulte en une augmentation d'ensemble du diamètre équivalent moyen (52 nm → 147 nm).

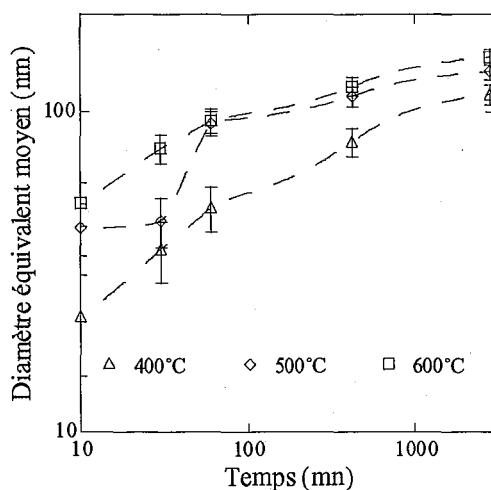


Figure III.30 : Evolution du diamètre équivalent moyen des dispersoïdes sphériques lors des maintiens isothermes à 400°C, 500°C et 600°C.

Les évolutions de la fraction volumique de PFZ et de la densité par unité de volume ont ensuite été évaluées et sont reportées respectivement sur la Figure III.31a et la Figure III.31b. Après un temps de maintien court, la fraction de PFZ est du même ordre de grandeur pour les trois conditions isothermes (environ de 25 %). Elle augmente avec le temps de maintien et la température, cet effet étant plus marqué à haute température.

La densité de dispersoïdes est élevée en début de maintien suggérant ainsi que la nucléation est très rapide. Elle diminue progressivement et semble se stabiliser pour des temps très longs. Cependant, il faut noter que l'erreur expérimentale aux temps les plus courts est élevée du fait de la petite taille des dispersoïdes : un fort grandissement est alors nécessaire, ce qui augmente fortement l'erreur statistique.

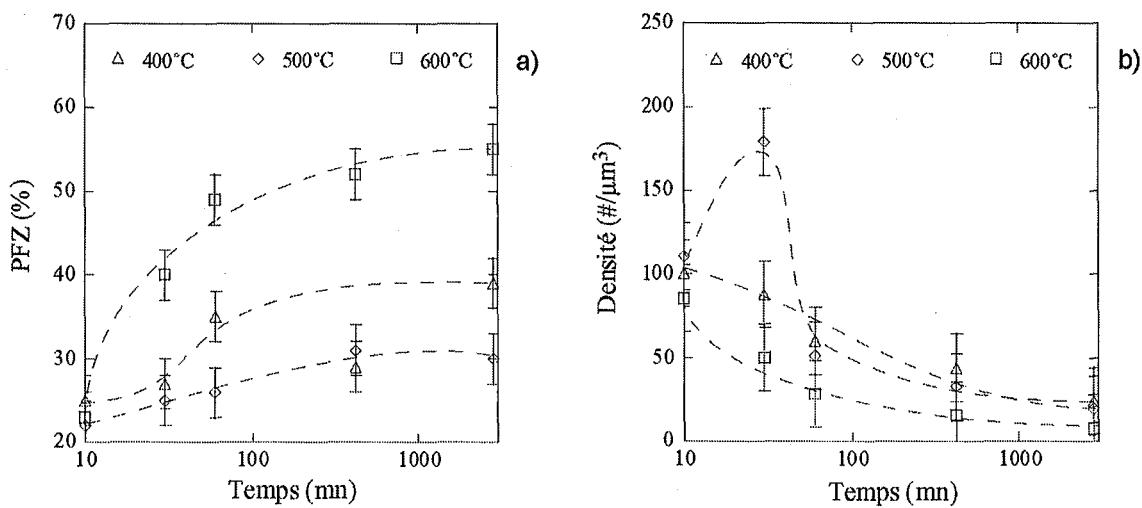


Figure III.31 : Evolution de la fraction volumique de PFZ (a) et de la densité de dispersoïdes sphériques par unité de volume au cours de maintiens isothermes à différentes températures.

IV.2.2.2.2 Fraction volumique et cinétique de précipitation

Les fractions volumiques de dispersoïdes résultant des maintiens à 400°C, 500°C et 600°C sont portées sur la Figure III.32. Au même titre que la transformation des particules primaires, la fraction volumique de dispersoïdes augmente très rapidement dès les premiers instants du fait de la forte sursaturation induite par le chauffage jusqu'à ces températures. De plus, nous pouvons constater que la fraction volumique après un long maintien est plus importante à 500°C : ceci est en adéquation avec les mesures de résistivité électrique en anisotherme qui conduisent à taux de phase précipitée maximal à cette température. A 400°C, la diffusion des éléments solutés étant plus faible, la cinétique est plus lente et la taille des dispersoïdes est plus faible. Il est fort probable que la transformation ne soit pas finie après 47 heures de maintien à cette température. A 600°C, l'évolution du taux de dispersoïdes est rapide et la fraction volumique de dispersoïdes est plus faible qu'à 500°C.

En complément à la fraction volumique totale de dispersoïdes, on peut s'intéresser à la fraction volumique de dispersoïdes à l'intérieur des cellules (Figure III.34). Dans tous les cas, nous voyons qu'à 600°C, la fraction volumique intracellulaire est proche des valeurs obtenues à 500°C. Ainsi, les évolutions globales de fraction volumique de dispersoïdes à 600°C (Figure III.32) sont principalement liées à la dissolution des dispersoïdes dans la PFZ, dont la taille augmente lorsque la température augmente.

Par ailleurs, nous avons normalisé, au même titre que pour les particules primaires, les variations de résistivité électrique et de fraction volumique de dispersoïdes obtenues lors des maintiens isothermes. Les courbes résultantes (Figure III.33) révèlent une corrélation satisfaisante pour permettre d'accréditer sans ambiguïté que les variations de résistivité électrique traduisent à la fois la précipitation de dispersoïdes et la transformation eutectoïde.

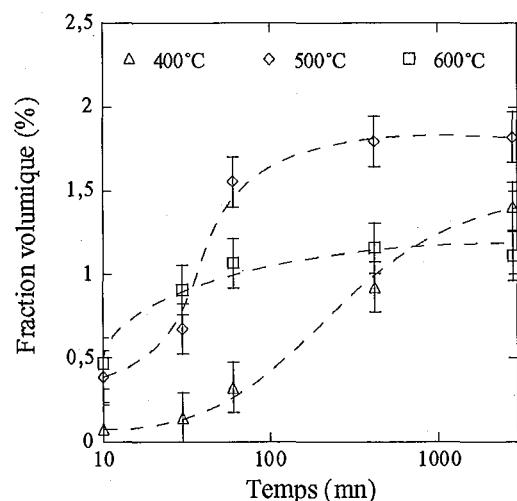


Figure III.32 : Evolution de la fraction volumique globale de dispersoïdes sphériques au cours des maintiens isothermes à différentes températures.

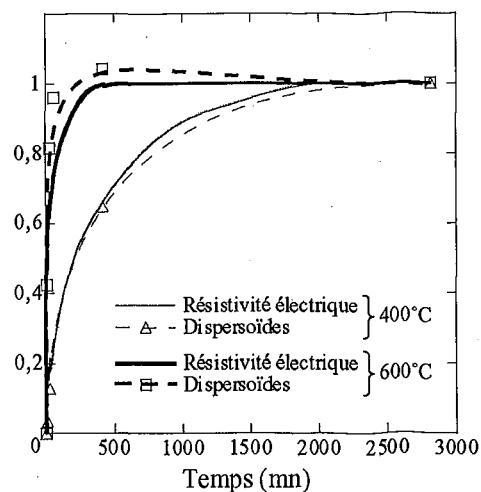


Figure III.33 : Courbes cinétiques de résistivité électrique et de fraction volumique de dispersoïdes sphériques lors des maintiens isothermes à 400°C et 600°C.

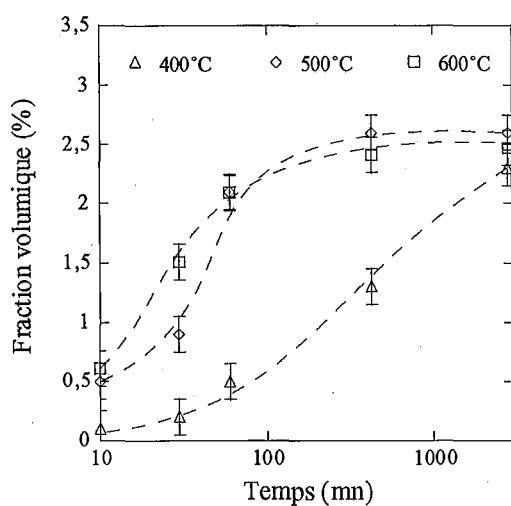


Figure III.34 : Evolution de la fraction volumique de dispersoïdes sphériques en zone intracellulaire au cours des maintiens isothermes à différentes températures.

IV.2.2.3 Caractérisation des dispersoïdes cylindriques

La précipitation des dispersoïdes cylindriques a été caractérisée sur la même base que pour les dispersoïdes sphériques. Les évolutions de la fraction volumique, de la densité par unité de volume, du feret et du facteur de forme au cours des maintiens isothermes sont représentées sur la Figure III.35. Comme pour les dispersoïdes sphériques, la fraction volumique et les ferets augmentent tandis que la densité par unité de volume diminue avec le temps de maintien. Le facteur de forme reste constant avec le temps de maintien, ce qui suppose que la croissance est isomorphe. Par ailleurs, la forme de ces variations est similaire à celle observée pour les dispersoïdes sphériques, ce qui suppose que les processus de transformation sont identiques pour les deux morphologies. Par contre, la proportion de dispersoïdes cylindriques relative à la quantité de dispersoïdes totale étant très faible (environ 10 % de la fraction totale), la distribution en taille n'a pas pu être évaluée.

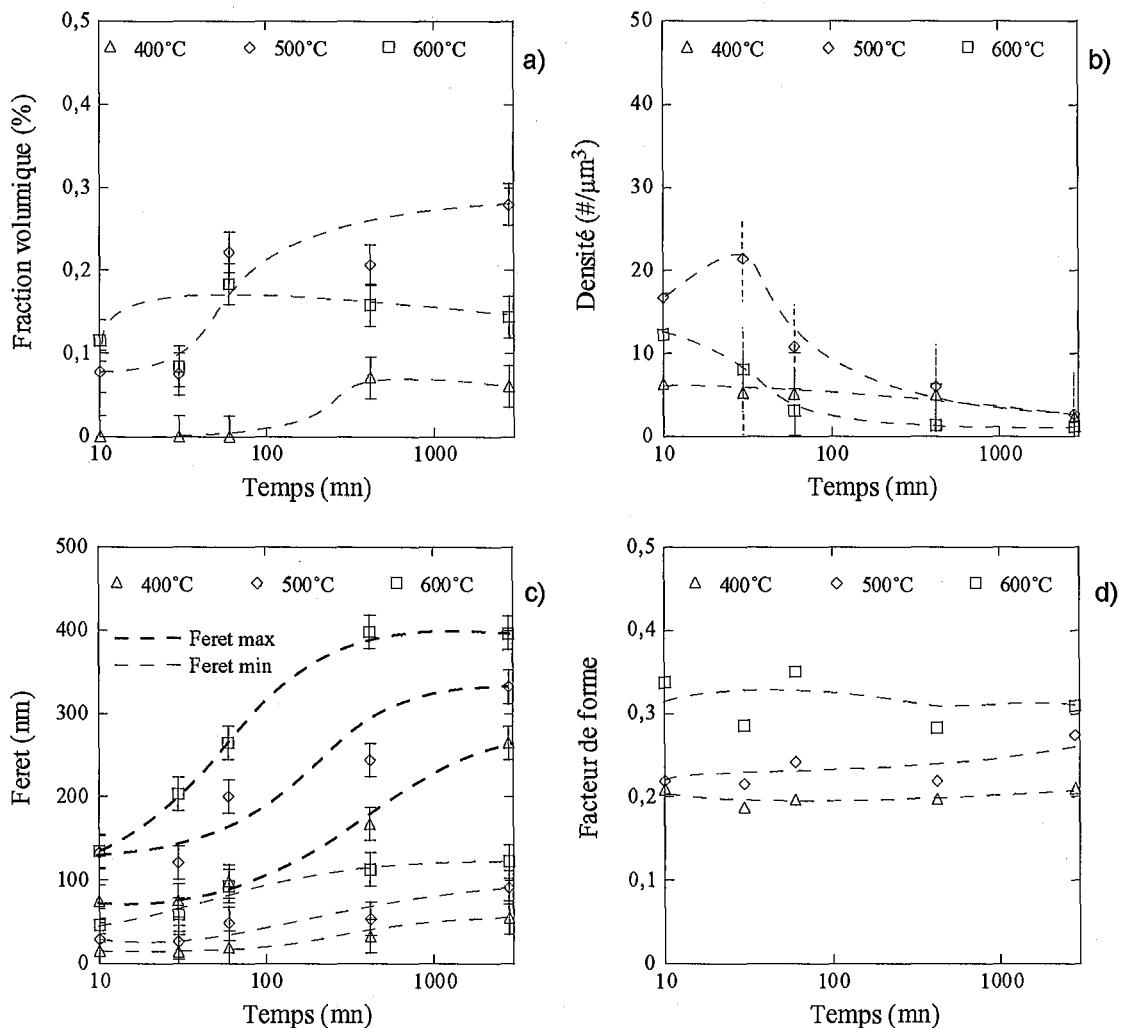


Figure III.35 : Evolution des paramètres microstructuraux des dispersoïdes cylindriques au cours des maintiens isothermes à différentes températures : a) fraction volumique ; b) densité par unité de volume ; c) feret ; d) facteur de forme.

IV.3 Validation des fractions volumiques précipitées par diffraction de rayons X

Les valeurs de fraction volumique précipitée au cours des maintiens isothermes estimées par analyse d'image présentent une incertitude difficilement quantifiable, essentiellement à cause d'éventuelles hétérogénéités structurales. La possibilité qui nous a été offerte de pouvoir estimer ces fractions volumiques par la technique de diffraction synchrotron nous est apparue suffisamment importante pour procéder à sa comparaison avec celle fournie par analyse d'image.

Notre temps de faisceau étant limité, nous avons comparé uniquement les fractions volumiques précipitées après 47 heures de maintien à 400°C, 500°C et 600°C. Un exemple d'ajustement Rietveld est porté sur la Figure III.36 pour un diffractogramme obtenu après 47 heures à 500°C. L'identification préalable des structures cristallines des phases en présence nous permet de constater l'apparition d'une nouvelle phase (indice 3) en comparaison avec l'état brut de coulée. Cette nouvelle phase, en accord avec la microscopie électronique à transmission, est identifiée comme étant de structure cubique simple et de paramètre de maille $a = 12,64 \text{ \AA}$. D'après les observations microstructurales antérieures, nous savons que la microstructure est caractérisée par l'apparition de la phase $\alpha\text{-Al(Mn,Fe)Si}$ au détriment de la phase $\text{Al}_6\text{(Mn,Fe)}$ et la précipitation de dispersoïdes. La présence d'une seule nouvelle phase cristalline nous permet donc d'affirmer que les dispersoïdes et la phase $\alpha\text{-Al(Mn,Fe)Si}$ sont de structure cristalline identique.

Les résultats obtenus par analyse d'image et par diffraction synchrotron, regroupés dans le Tableau III.4, sont du même ordre de grandeur, ce qui montre que les hétérogénéités structurales affectent peu la mesure par analyse d'image grâce certainement à une bonne statistique de comptage.

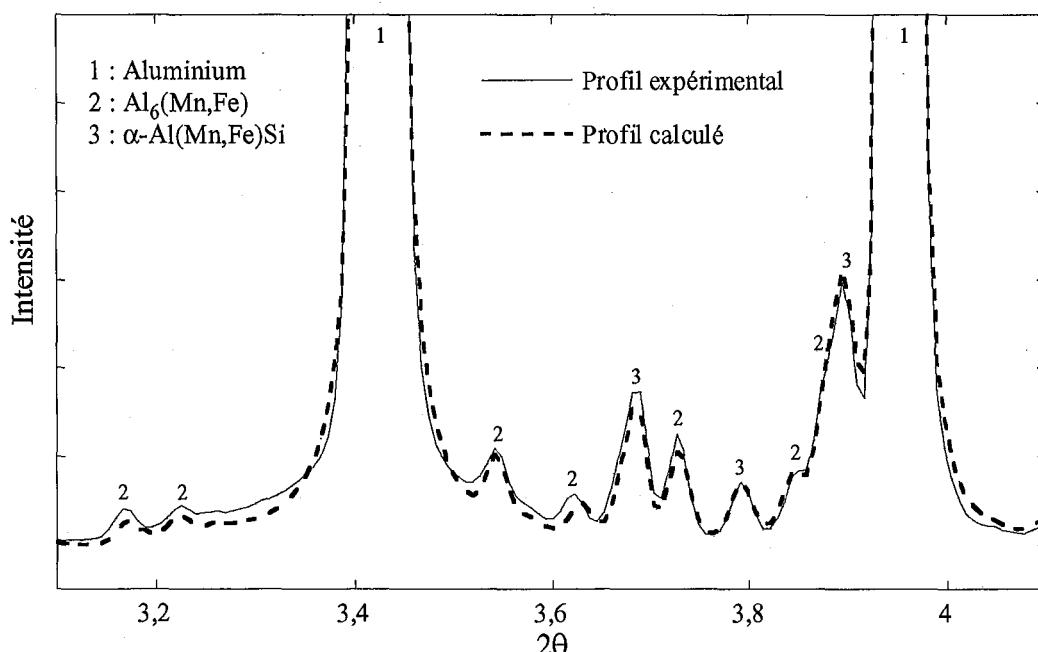


Figure III.36 : Exemple d'affinement Rietveld du diffractogramme obtenu après 47 heures de maintien à 500°C.

°C	Fraction	Analyse d'image	XRD
400	Al ₆ (Mn,Fe)	1,7	1,9
	α-Al(Mn,Fe)Si	1,4	
	Dispersoïdes	1,4	2,8
500	Al ₆ (Mn,Fe)	1,1	1,3
	α-Al(Mn,Fe)Si	1,5	
	Dispersoïdes	2,1	3,6
600	Al ₆ (Mn,Fe)	1,6	1,5
	α-Al(Mn,Fe)Si	1,8	
	Dispersoïdes	1,25	3,05
			2,6

Tableau III.4 : Comparaison des fractions obtenues par analyse d'image et par diffraction de rayons X (XRD).

V SYNTHESE

La complémentarité des techniques in situ au chauffage permettant l'observation microstructurale (MET) et l'identification des structures cristallines (diffraction des rayons X) a permis de mettre en évidence les principaux mécanismes des transformations de phases. Ainsi, nous pouvons souligner que l'on observe simultanément :

- La transformation de la phase Al₆(Mn,Fe) en phase α-Al(Mn,Fe)Si. La formation de cette phase se fait par un mécanisme eutectoïde avec une addition de silicium. Cette phase α-Al(Mn,Fe)Si issue des particules primaires hérite de la composition initiale en manganèse et en fer, composition appauvrie en manganèse par rapport à la composition d'équilibre. Au cours des maintiens, les particules primaires Al₆(Mn,Fe) et α-Al(Mn,Fe)Si s'enrichissent en manganèse et leur composition tend vers la composition d'équilibre.
- La formation de dispersoïdes α-Al(Mn,Fe)Si dont la composition chimique est voisine de la composition chimique d'équilibre.

Il est donc nécessaire de considérer ces deux transformations pour discuter les évolutions de chacune d'entre elle.

V.1 Evolution des particules primaires - Interaction avec les dispersoïdes

La transformation des particules primaires Al₆(Mn,Fe) en phase α-Al(Mn,Fe)Si démarre très rapidement pour les trois températures étudiées. La cinétique dépend fortement de la température.

Par ailleurs, les mesures des évolutions de composition chimique de ces deux phases montrent que la transformation eutectoïde se fait uniquement par addition de silicium. La phase α-Al(Mn,Fe)Si hérite de la composition en manganèse et en fer. Ainsi, c'est la diffusion en silicium qui va principalement contrôler la cinétique de transformation Al₆(Mn,Fe) en

phase α -Al(Mn,Fe)Si. L'évolution très rapide observée en début de palier peut alors être attribuée à la plus forte sursaturation en silicium au voisinage des particules primaires.

Par la suite, les fractions volumiques de particules primaires α -Al(Mn,Fe)Si augmentent moins rapidement avec le temps de maintien. Pour analyser ce point, il est nécessaire de tenir compte de l'évolution simultanée de fraction de dispersoïdes, du changement de composition chimique des particules primaires et de l'existence de la PFZ dont la taille évolue au cours du maintien.

La formation très rapide de dispersoïdes à l'intérieur des dendrites conduit à une diminution de la teneur en manganèse, en fer et en silicium dans la matrice. La diminution en silicium va donc conduire à limiter la transformation de Al₆(Mn,Fe) en phase α -Al(Mn,Fe)Si.

À cours du temps, la composition des phases Al₆(Mn,Fe) et α -Al(Mn,Fe)Si varie et tend vers la composition d'équilibre pour chaque température considérée. Ceci indique une diffusion du manganèse à longue distance. L'enrichissement en manganèse des phases Al₆(Mn,Fe) et α -Al(Mn,Fe)Si s'accompagne par une augmentation de la largeur de la PFZ, traduisant ainsi une dissolution des dispersoïdes et une déplétion en manganèse dans la PFZ. L'évolution des teneurs en manganèse au cours du maintien est schématisée sur la Figure III.37.

Après formation rapide de la phase α -Al(Mn,Fe)Si issue des particules primaires et des dispersoïdes, on obtient un profil de composition en manganèse complexe, présentant deux minima aux interfaces avec la phase α -Al(Mn,Fe)Si. L'existence du gradient de composition dans (Al) conduit à une diffusion du manganèse vers les particules primaires et une modification du profil de composition en manganèse. Dans le cas de la Figure III.37c, la composition de la matrice autour des dispersoïdes devient supérieure à la composition moyenne dans la matrice, ce qui a pour conséquence d'inverser le flux de diffusion et donc de dissoudre ces dispersoïdes (Figure III.37d). Ceci a également pour conséquence d'augmenter la taille de la PFZ et de remettre en solution du manganèse et du silicium. Ce dernier peut ensuite diffuser vers les particules primaires pour continuer le processus de transformation de la phase Al₆(Mn,Fe) en phase α -Al(Mn,Fe)Si.

Nous avons montré que la teneur en manganèse augmente dans les particules primaires, et en conséquence celle en fer diminue. Sachant que la limite de solubilité du fer dans la solution solide est très faible, on peut s'interroger sur la distribution de cet élément dans les phases. La diminution en fer dans ces particules peut s'expliquer soit par une augmentation de la fraction volumique totale de particules primaires, soit par un gradient de composition chimique au sein de ces particules.

Les mesures par analyse d'image et la complexité d'évolution des deux phases n'a pas permis de révéler de faibles variations de fraction volumique. De plus, la nécessité de prélever un échantillon par condition isotherme en vue d'une quantification par analyse d'image empêche de traiter de telles variations. En ce qui concerne l'éventualité d'un gradient de composition chimique à l'intérieur des particules primaires, aucune variation notable n'a pu être observée.

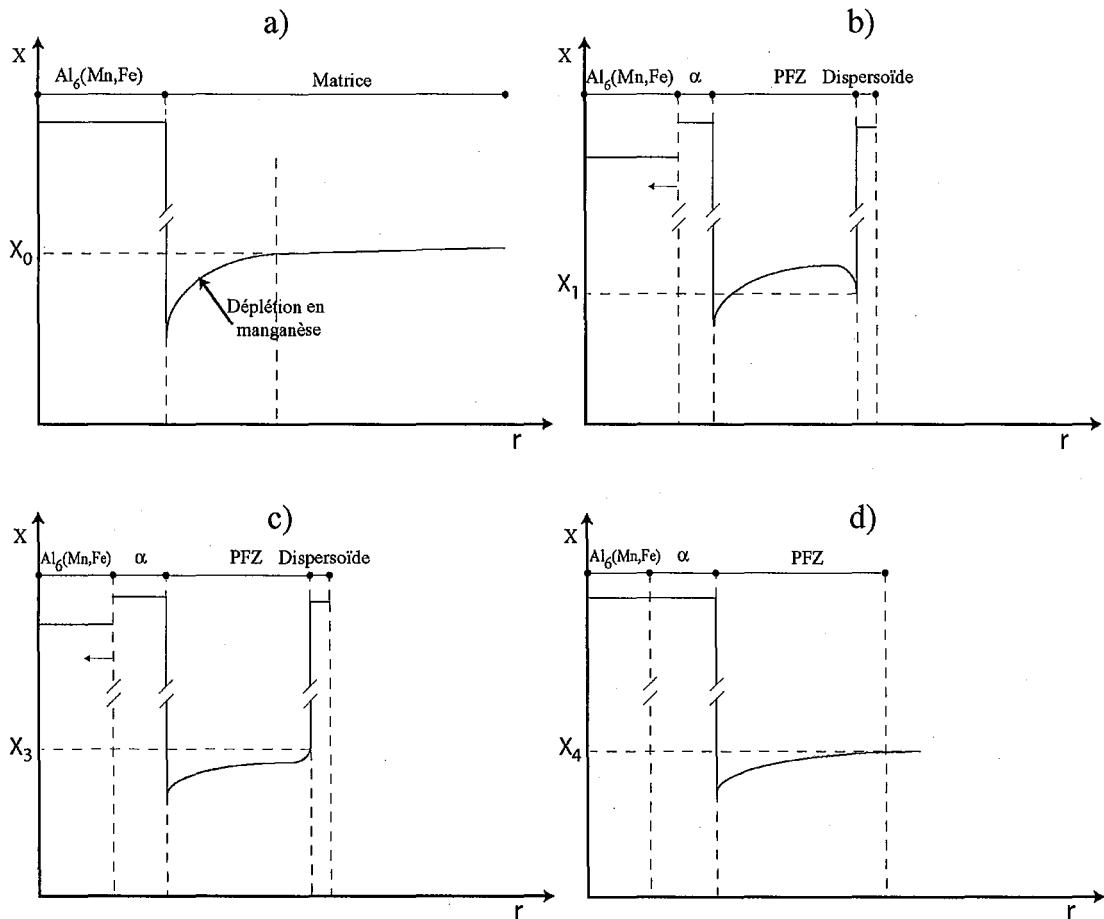


Figure III.37 : Profil de concentration au cours d'un maintien isotherme : a) état initial ; b) précipitation de dispersoïdes au voisinage des particules primaires partiellement transformées en phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$; c) inversion du flux de diffusion ; d) dissolution des dispersoïdes et augmentation de la PFZ.

Nous avons également souhaité comprendre la présence importante de PFZ dès les premiers instant du maintien isotherme et ce quelle que soit la température. A cet effet, nous avons effectué des cartographies à l'aide de la microsonde de Castaing. Ces cartographies, obtenues avant et après traitement d'homogénéisation industriel, sont prises sur la même zone d'un échantillon pour suivre la répartition des éléments d'alliage et comprendre les mécanismes mis en jeu (Figure III.38).

La microstructure après homogénéisation est caractérisée par des particules primaires, des dispersoïdes et des PFZ. Nous n'observons aucun changement significatif de la morphologie des particules primaires. Par contre, une large fraction de ces particules contient du silicium. Ainsi, le silicium en solution solide, en teneur plus importante au voisinage des particules primaires à l'état brut de coulée, a diffusé vers les particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ pour former la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$. Ceci atteste encore que la diffusion du silicium est essentielle à la transformation de $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ en $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$. Concernant la PFZ, on note une étroite corrélation entre les dépletions en manganèse issues de la solidification et la formation de PFZ. En effet, les PFZ sont situées autour des particules primaires, zones dont la teneur en manganèse est la plus faible.

Ainsi, l'évolution des PFZ peut être décrite par deux mécanismes bien distincts :

- Dans les premiers instants d'un maintien isotherme, la taille de PFZ est associée à celle des zones pauvres en manganèse en solution solide (Figure III.37a et III.38b).
- Au cours du maintien isotherme, on assiste ensuite à une forte dissolution des dispersoïdes au voisinage des particules primaires (Figure III.37c), induisant ainsi une augmentation de la fraction volumique de PZF et la formation de α -Al(Mn,Fe)Si au détriment de $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ (Figure III.37d).

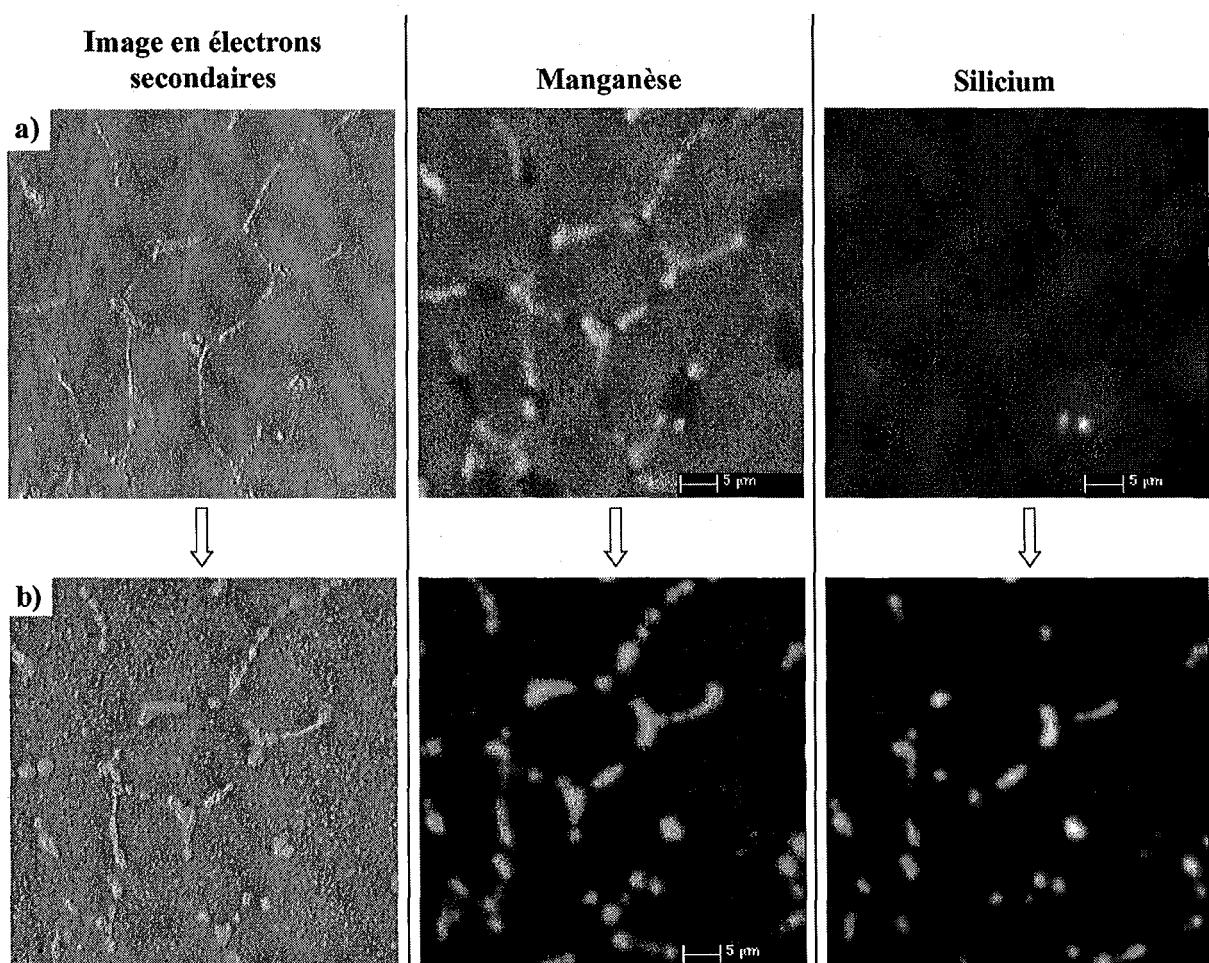


Figure III.38 : Cartographies obtenues sur la microsonde de Castaing :
a) état brut de coulée ; b) après traitement d'homogénéisation industriel.

V.2 Précipitation intragranulaire

Les mécanismes de précipitation des dispersoïdes ont été caractérisés à l'aide des même outils d'investigation mis en œuvre pour la caractérisation des particules primaires.

Ainsi, la germination est hétérogène et se fait préférentiellement sur les dislocations. Aucune germination sur des phases métastables préexistantes n'a été observée.

Au même titre que pour les particules primaires α -Al(Mn,Fe)Si, on peut considérer que la fraction volumique de dispersoïdes est tributaire de la teneur en silicium contenu en solution solide. La cinétique de la transformation est par contre principalement contrôlée par la diffusion du manganèse (sursaturation en début de maintien isotherme).

Ensuite, la taille des dispersoïdes augmente et la densité, très importante initialement, diminue fortement tandis que la fraction volumique est proche de celle d'équilibre. De plus, dès nos premières caractérisations, les dispersoïdes ont la composition chimique d'équilibre. Cette composition varie uniquement avec la température.

Ces résultats montrent que la formation des dispersoïdes se fait très rapidement par germination et croissance. L'existence d'un grand nombre de dispersoïdes se traduit par une surface d'échange importante entre les dispersoïdes et la matrice et entraîne une perte importante d'énergie au sein du matériau. De plus, du fait de l'effet Gibbs-Thomson, les concentrations d'équilibre de la matrice et des précipités sont modifiées par la courbure de l'interface. Il apparaît donc un gradient de concentration entre les dispersoïdes comme le schématise la Figure III.39. Ceci induit un flux de diffusion des petits précipités (qui se dissolvent) vers les plus gros (qui croissent) conduisant à une augmentation de la taille des dispersoïdes et une diminution de la densité volumique caractéristique de la coalescence.

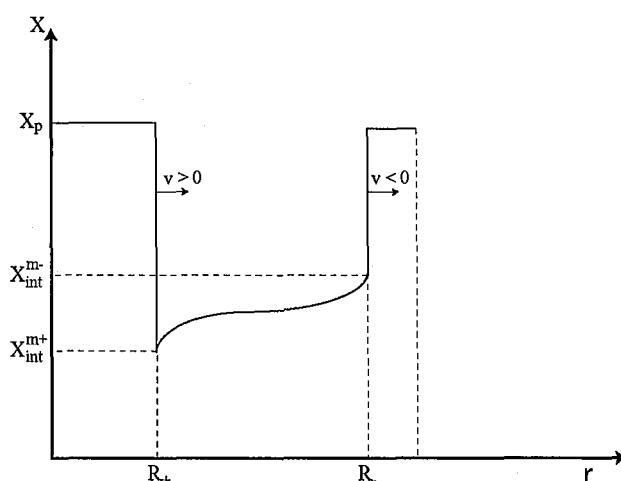


Figure III.39 : Profil de concentration entre deux dispersoïdes de taille différentes pendant la coalescence.

Pour appuyer nos interprétations, nous avons comparé nos résultats au modèle numérique de précipitation développé au sein du laboratoire dans le cadre du programme VirCast afin de prédire l'évolution de la distribution en taille des dispersoïdes au cours du traitement d'homogénéisation [III.16] [III.17] [III.18]. Nous ne tenterons pas ici de décrire l'ensemble de ce modèle mais seulement d'en énumérer les hypothèses en vue d'une comparaison pertinente avec les résultats expérimentaux.

Ce modèle a pour objectif de prédire les étapes de *germination*, *croissance* et *coalescence* en condition isotherme et anisotherme dans les alliages multiconstitués.

La germination – Elle est supposée hétérogène en zone intragranulaire afin d'éviter les interactions avec les joints de grain. L'énergie élastique associée à la germination est négligée. Le nombre de sites de germination et l'énergie d'interface sont des paramètres variables pour rendre compte d'une germination préférentielle sur les dislocations et sur d'éventuelles phases métastables. Les dispersoïdes sont considérés sphériques et une fonction de mouillage est introduite pour traiter la germination hétérogène.

La croissance – La vitesse de croissance doit être déterminée pour chacune des classes de la distribution en taille. Pour ce faire, comme on considère un alliage multiconstitué, il faut considérer que l'interface entre la matrice et le précipité est à l'équilibre local. Cet équilibre est calculé par un couplage direct au logiciel de calcul ThermoCalc et prend en compte l'effet Gibbs Thomson pour tenir compte de la courbure de l'interface. De même, la composition chimique des dispersoïdes est homogène et varie avec la température (diffusion infinie des éléments dans les dispersoïdes). Le profil de concentration autour des précipités est défini avec l'approximation de Laplace.

La coalescence – Ce modèle ne nécessite aucune équation spécifique pour décrire la coalescence car la prise en compte de l'effet Gibbs-Thomson couplé au suivi de la distribution en taille de particules permet de décrire implicitement ce phénomène.

De part les hypothèses de ce modèle, il ressort trois paramètres physiques essentiels qui sont ajustés pour coïncider au mieux avec les résultats expérimentaux. Il s'agit du nombre de sites de germination N_{tot} , de l'énergie d'interface $\sigma^{m/p}$ et de l'angle de mouillage θ .

L'affinement de ces paramètres a conduit pour une discréétisation de 3000 classes et un pas de temps de 1 seconde aux valeurs suivantes :

$$N_{tot} = 8.10^{23} \text{ m}^{-3} \quad \sigma^{m/p} = 300 \text{ mJ.m}^{-2} \quad \theta = 43^\circ$$

Dans cette partie, nous avons choisi de traiter uniquement l'évolution de la fraction volumique normalisée de dispersoïdes, de la densité par unité de volume et du diamètre équivalent moyen lors d'un traitement isotherme à 500°C. Bien entendu, ce modèle permet de décrire les mêmes évolutions quelle que soit la température considérée. D'ailleurs, la thèse de M. Serrière traite en détail les hypothèses et la validation de ce modèle pour différentes conditions isothermes et anisothermes.

A cet effet, nous avons confronté, sur la Figure III.40, les fractions volumiques normalisées de dispersoïdes obtenues par le calcul et l'expérience. Le calcul prévoit parfaitement les différents processus gouvernant la cinétique de transformation des dispersoïdes. Elle est gouvernée par la germination jusqu'à 200 secondes puis principalement par la croissance entre 200 et 3000 secondes. La corrélation entre les valeurs calculées et mesurées est satisfaisante.

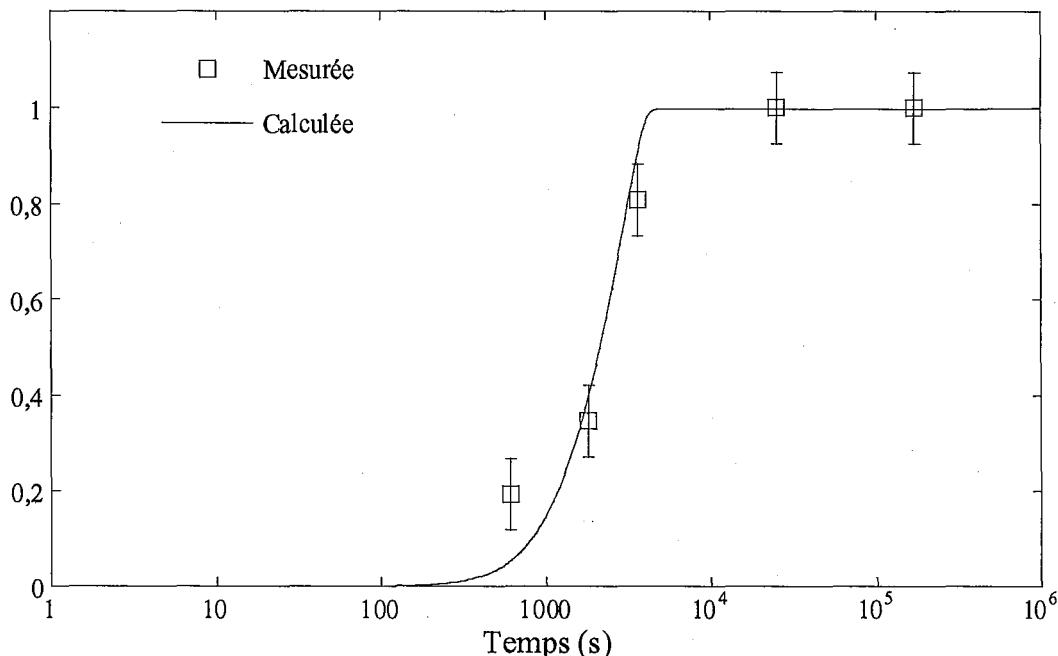


Figure III.40 : Evolution de la fraction volumique de dispersoïdes calculée (thèse de M. Serrière) et mesurée au cours d'un maintien isotherme à 500°C.

Le diamètre équivalent moyen et la densité par unité de volume de dispersoïdes calculés et mesurés sont présentés respectivement sur la Figure III.41 et la Figure III.42. On observe un écart relativement important entre les valeurs calculées et mesurées. Les diamètres calculés sont surestimés d'environ un facteur 2 tandis que les densités calculées sont sous-estimées d'environ un ordre de grandeur. Ainsi, pour coïncider aux valeurs expérimentales, on pourrait augmenter le nombre de site de germination ou augmenter l'angle de mouillage. Ces deux paramètres interagissent fortement l'un sur l'autre. De plus, la densité maximale de sites de germination n'est pas atteinte. M. Serrière attribue ces écarts au fait que son modèle ne permet pas de décrire le passage d'une interface cohérente dans les premiers instants du maintien isotherme vers une interface incohérente, ce qui nécessiterait la prise en compte dans le modèle de l'évolution de l'énergie d'interface et de l'énergie élastique associée.

De plus, cette différence peut également être due à la formation de germes précurseurs supplémentaires métastables (phase riche en cuivre [III.19]) qui serviraient de sites de germination préférentielle pour les dispersoïdes.

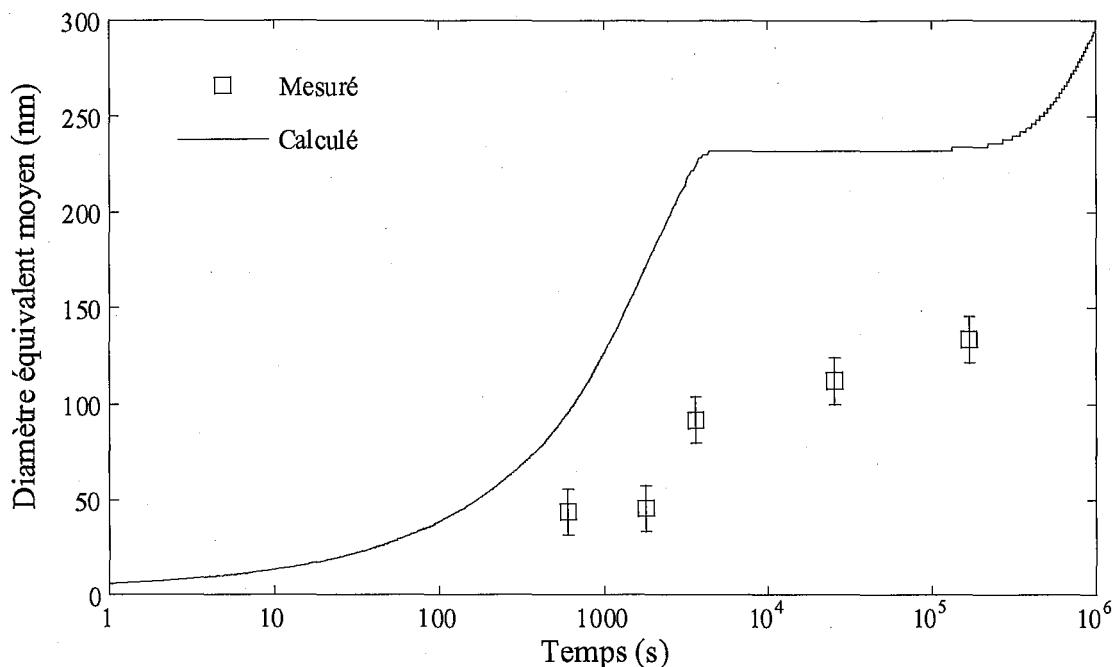


Figure III.41 : Evolution du diamètre équivalent moyen de dispersoïdes calculée et mesurée au cours d'un maintien isotherme à 500°C.

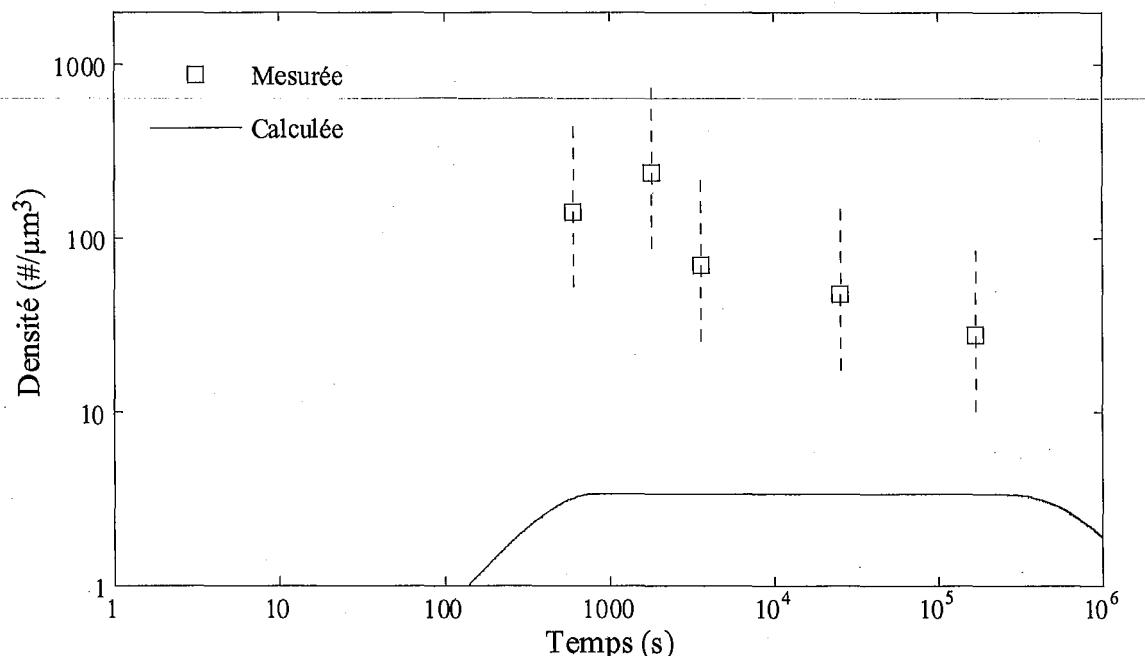


Figure III.42 : Evolution de la densité par unité de volume de dispersoïdes calculée et mesurée au cours d'un maintien isotherme à 500°C.

Malgré ces écarts, le modèle permet de décrire les évolutions de l'alliage au cours du traitement industriel. Ce traitement est composé d'un chauffage à 50°C/h depuis l'état brut de coulée, d'un maintien isotherme à 600°C pendant 7 heures et d'un refroidissement à 50°C/h jusqu'à l'ambiente. Ainsi, la Figure III.43 et la Figure III.44 présentent respectivement les évolutions calculées de la conductivité électrique et de la teneur en manganèse dans la

solution solide au cours du traitement industriel et la comparaison aux évolutions de conductivité électrique obtenues expérimentalement par A.L. Dons [III.20]. La conductivité électrique est calculée en implémentant dans le modèle la règle de Matthiessen [III.21] qui permet de calculer la conductivité électrique de l'alliage en ne tenant compte que de la teneur des solutés dans la solution solide. Ces résultats comparés révèlent une assez bonne concordance si l'on considère l'ensemble des hypothèses et incertitudes mis en jeu, tant dans la modélisation que pour l'expérimentation. Ceci traduit le fait que la concentration résiduelle dans la matrice est raisonnablement calculée et que la conductivité électrique traduit essentiellement la teneur en manganèse dans la solution solide.

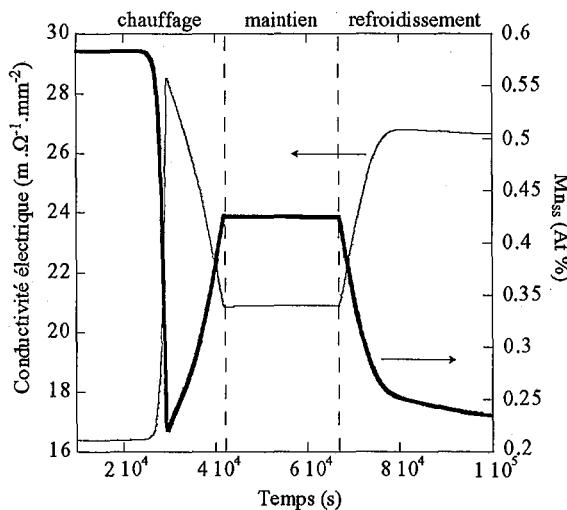


Figure III.43 : Evolution calculée de la conductivité électrique et de la teneur en manganèse dans la solution solide au cours du traitement industriel.

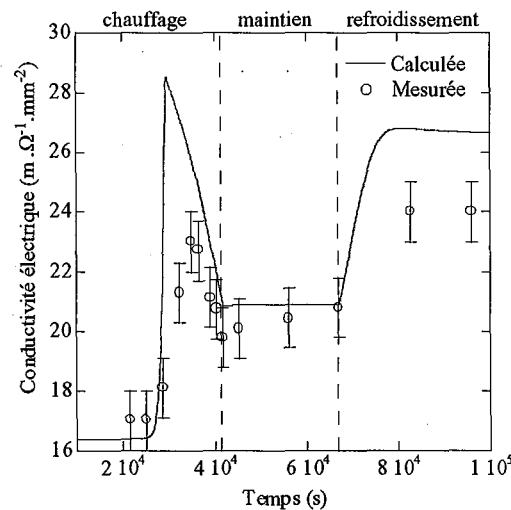


Figure III.44 : Evolution comparée de la conductivité électrique calculée et mesurée expérimentalement au cours du traitement industriel.

V.3 Evolution de la résistivité électrique et couplage aux différents changements de phases

Les résultats expérimentaux nous ont montré que les variations de résistivité électrique et celles de taux de phase α -Al(Mn,Fe)Si issues des particules primaires et de dispersoïdes étaient corrélées.

Pour expliquer ces variations étonnamment simultanées de résistivité électrique et de taux de chaque phase, nous pouvons nous appuyer sur les calculs de cinétique de précipitation. En effet, au cours du chauffage ou des premiers instants de maintien isotherme, la variation de résistivité électrique peut être essentiellement due à la formation des dispersoïdes qui se traduit par une diminution du manganèse en solution solide et une chute de la résistivité électrique.

Au cours du prolongement du maintien, les variations de résistivité électrique traduisent l'enrichissement en manganèse des particules primaires et ainsi indirectement la dissolution des dispersoïdes et la transformation des particules primaires en phase α -Al(Mn,Fe)Si.

VI REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [III.1] A.D.I. Nicol. "The structure of MnAl₆", Acta Crystallogr., **6**, 285-293, (1953).
- [III.2] A. Kontio, P. Coppens. "New study of the structure of MnAl₆", Acta Crystallogr., **B37**, 433-435, (1981).
- [III.3] C. Boudias, D. Monceau. "CaRIne Crystallography", Version 3.1, Divergent SA, France.
- [III.4] M. Cooper, K. Robinson. "The crystal structure of the ternary alloy alpha", Acta Crystallogr., **20**, 614-617, (1966).
- [III.5] H.M. Rietveld. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", Journal of Applied Crystallography, **2**, 65-71, (1969).
- [III.6] J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, J L Martinez. "Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La₂NiO₄", J. Phys.: Condens. Matter, **3**, 3215-3234, (1991).
- [III.7] Y. Li, L. Arnberg. "Solidification structure of DC-Cast AA3003 alloy and its influence on homogenization", Aluminium, **78**, 834-839, (2002).
- [III.8] A.L. Dons. "Precipitation of primary particles in Al-Mn-Fe alloys - experiments and simulation", Z. Metallkd., **81** (7), 484-489, (1990).
- [III.9] H.W.L. Phillips, P.C. Varley. "The constitution of alloys of aluminium with manganese, silicon and iron", J. Inst. Met., **69**, 317-350, (1943).
- [III.10] L.F. Mondolfo. "Aluminium alloy : structure and properties", Butterworth, London, (1976).
- [III.11] D.T.L. Alexander, A.L. Greer. "Solid-state intermetallic phase tranformations in 3XXX aluminium alloys", Acta Materialia, **50** (10), 2571-2583, (2002).
- [III.12] Al-Data, Version 2.0 release date March 1998, N. Saunders, Thermotech Ltd, Surrey GU2 5YG, U.K.
- [III.13] J.W. Cahn, J. Nutting. "Transmission quantitative metallography", Transaction of the metallurgical society of aime, **215**, 526-528, (1959).
- [III.14] R.F. Egerton, S.C. Cheng. "Measurement of local thickness by electron energy-loss spectroscopy." Ultramicroscopy, **21**, 231-244, (1987).
- [III.15] Y. Li, L. Arnberg. "Quantitative study on the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization", Acta Materialia, **51** (12), 3415-3428, (2003).
- [III.16] M. Serriere, Ch. A. Gandin, E. Gautier, P. Archambault, M. Dehmas. "Modelling of precipitation coupled with thermodynamic calculations", ICAA8, 747-752, (2002).
- [III.17] M. Serriere, Ch. A. Gandin, M. Dehmas, E. Gautier, P. Archambault. "Modelling of precipitation in multicomponent alloys. Application to an industrial AA3003 aluminium alloy", Accepté dans Aluminium.
- [III.18] M. Serrière. "Modélisation des processus de transformation des dispersoïdes dans un alliage d'aluminium 3003. Influence de la description des équilibres thermodynamiques locaux", Thèse de doctorat, I.N.P.L., France, (2004).

- [III.19] S. Johnsen. "Vircast WP3 technical meeting presentation", Nancy, 2003.
- [III.20] A.L. Dons. "A simple diffusion model for precipitation and dissolution of Mn and Fe during homogenization of AA3xxx-alloys", Aluminium, **78**, 839-842, (2002).
- [III.21] P. Olafsson, R. Sandstrom, A. Karlsson. "Comparison of experimental, calculated and observed values for electrical and thermal conductivity of aluminium alloys", J. Mater. Sci., **32**, 4383-4390, (1997).

Chapitre IV

Etude des transformations de phases dans l'alliage 3003 prédéformé

Sommaire

I	Introduction	99
II	Protocole expérimental.....	99
III	Etude préliminaire de l'état brut de coulée déformé.....	100
IV	Cinétiques de précipitation par mesure de résistivité électrique	102
V	Mécanismes mis en jeu	104
V.1	Transformations de phases	104
V.2	Restauration	106
VI	Caractérisation des phases en présence.....	108
VI.1	Evolution des particules primaires	108
VI.1.1	Mécanismes de transformation	108
VI.1.2	Morphologie des particules primaires	109
VI.1.3	Fraction volumique et cinétique de transformation.....	110
VI.2	Précipitation des dispersoïdes	113
VI.2.1	Mécanismes de précipitation.....	113
VI.2.2	Morphologie des dispersoïdes	115
VI.2.3	Fraction volumique et cinétique de transformation.....	116
VII	Synthèse	118
VIII	Références bibliographiques.....	125

I INTRODUCTION

Au cours du chapitre précédent, nous avons souligné l'importance des hétérogénéités structurales et chimiques engendrées par la solidification sur les températures et les cinétiques de transformation au cours d'un traitement d'homogénéisation. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'influence additionnelle d'un écrouissage dont les conséquences (croissance de grain, orientation préférentielle, formation d'amas de dislocations...) peuvent avoir de grands effets sur les propriétés de l'alliage et par conséquent, sur les étapes de la chaîne de production.

A cet effet, nous avons appliqué une déformation plastique par une contrainte uniaxiale à un échantillon à l'état brut de coulée. Ainsi, nous avons étudié au préalable l'effet d'une déformation sur la microstructure initiale en nous intéressant plus particulièrement à la répartition des dislocations dans la solution solide.

Ensuite, nous avons analysé, en comparaison avec l'état brut de coulée, l'évolution de la microstructure associée aux changements de phase et aux réarrangements des dislocations à l'état solide. Dans cette optique, les mécanismes, les cinétiques, les températures de transformation de phases et la répartition des dislocations sont abordés au chauffage en condition anisotherme depuis l'état brut de coulée déformé plastiquement jusqu'à la température d'homogénéisation, par le biais de plusieurs techniques *in situ*.

Nous terminons ce chapitre par une comparaison des paramètres microstructuraux au cours d'un chauffage jusqu'à la température d'homogénéisation entre l'état brut de coulée sans et avec déformation plastique.

II PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés à l'aide d'un dispositif VidéoTraction conçu au Laboratoire de Physique des Matériaux à Nancy. Le principe est de suivre la déformation à partir de la distance entre 2 marqueurs disposés dans l'axe de traction de l'échantillon. Cette méthode est similaire à un essai avec extensomètre et permet ainsi d'effectuer des essais normalisés.

Les échantillons (Figure IV.1) sont de diamètre 4 mm et de longueur utile 40 mm. Ils sont déformés à température ambiante (sur état brut de coulée) à une vitesse de déformation constante de 10^{-3} s⁻¹. Les essais sont interrompus pour différents taux de déformation : 5%, 10% et 15%. La courbe contrainte – déformation de l'alliage 3003 jusqu'à la rupture est présentée Figure IV.2. Les taux de déformation que nous avons retenus pour l'étude sont schématisés sur cette courbe.

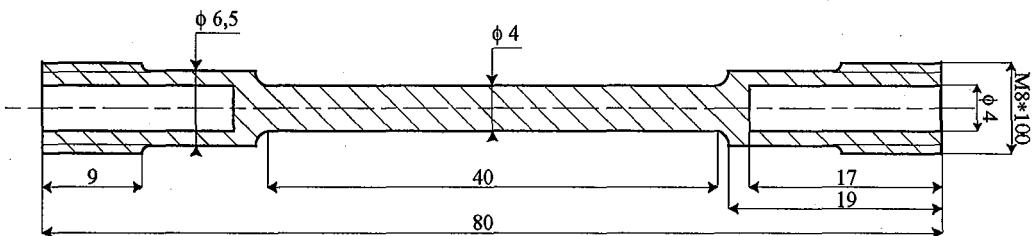


Figure IV.1 : Schéma de l'éprouvette de traction.

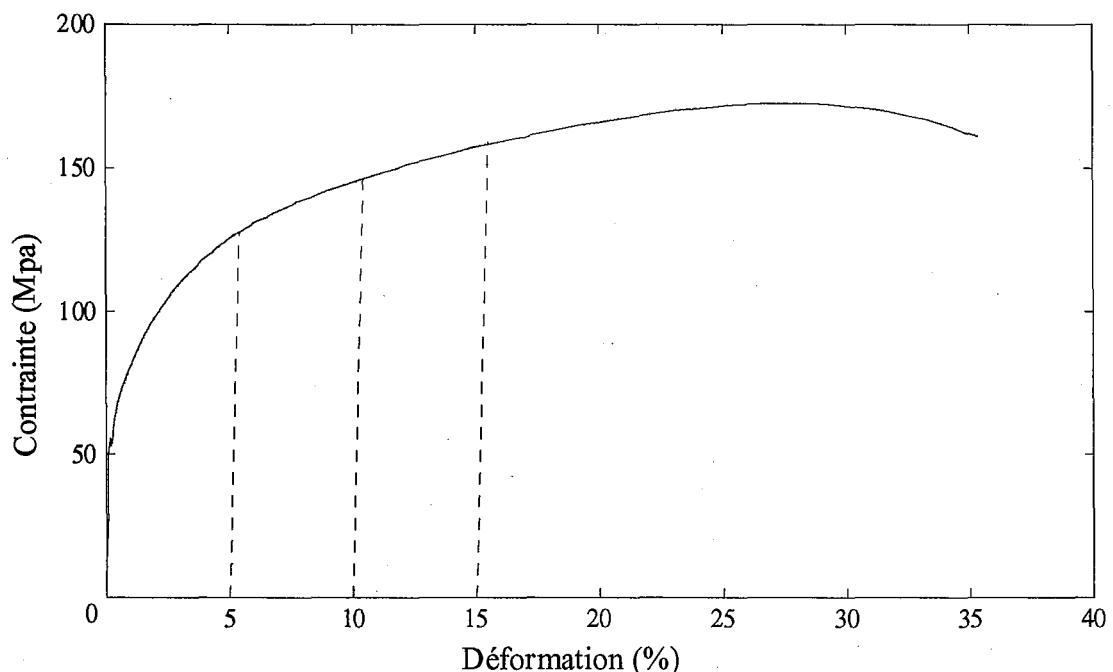


Figure IV.2 : Courbe de traction uniaxiale obtenue pour l'alliage 3003 à l'état brut de coulée (température ambiante ; vitesse de déformation : 10^{-3} s^{-1}).

III ETUDE PRELIMINAIRE DE L'ETAT BRUT DE COULEE DEFORME

Afin de mieux mettre en évidence l'incidence de la déformation sur les mécanismes de transformation, nous avons focalisé l'analyse structurale sur l'état déformé à 15 %, en comparaison avec l'état brut de coulée initial.

A cet effet, la microstructure est caractérisée par microscopie optique et par microscopie électronique à transmission. La Figure IV.3 confronte les microstructures observées aux deux échelles.

A l'échelle macroscopique, la morphologie des grains globulaires et dendritiques ne semble pas affectée par une traction uniaxiale de 15 %.

A l'échelle microscopique, la microstructure après déformation a uniquement été caractérisée dans le sens longitudinal. On distingue deux zones différentes : la première est une bande, dans laquelle on distingue une forêt de dislocations distribuée de façon aléatoire. Aucune désorientation cristallographique n'a été observée dans une même bande. La seconde, plus sombre, est constituée de parois denses en dislocations. Une légère désorientation cristallographique est mesurée entre deux bandes successives. Ces parois sont approximativement parallèles aux plans de glissement de type {111} et séparées d'environ 400 nm. Par comparaison, la microstructure de l'état non déformé présente une densité de dislocations beaucoup plus faible avec une répartition totalement aléatoire. Il est également à noter qu'aucune désorientation cristallographique associée aux dislocations n'a été observée à l'état non déformé.

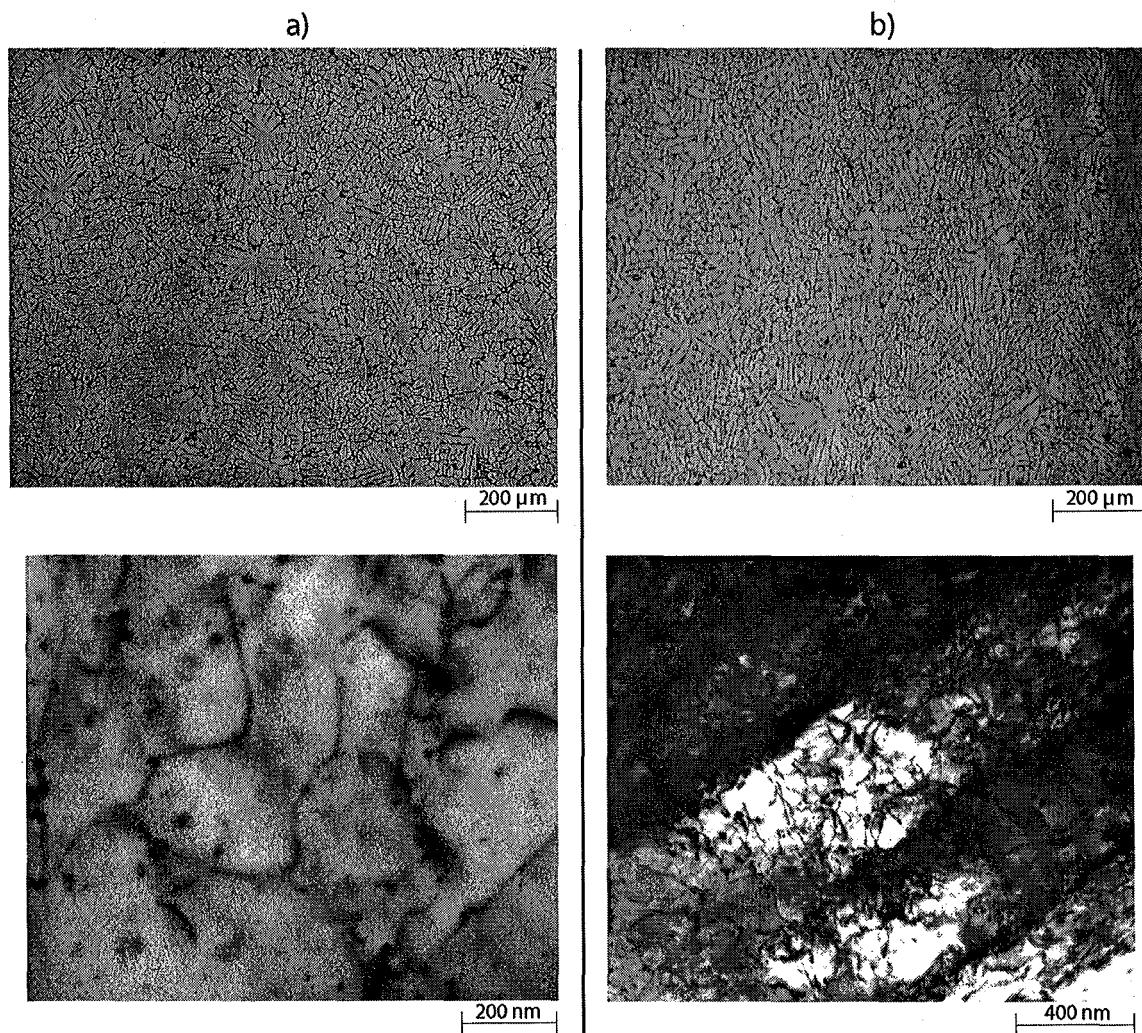


Figure IV.3 : Micrographie optique et image MET en champ clair :
a) état brut de coulée initial ; b) état brut de coulée déformé à 15 %.

Afin de conforter ces observations microstructurales, nous avons comparé les diagrammes Debye-Scherrer issus des expériences en rayonnement synchrotron pour les états brut de coulée initial et déformé à 15 % (Figure IV.4). Chaque point d'un même anneau traduit une orientation cristallographique d'une grain de solution solide d'aluminium.

A l'état brut de coulée initial, on observe des anneaux discontinus du fait d'une taille de grain importante (de l'ordre de 150 μm). A l'état déformé, les anneaux apparaissent plus continus, ce qui indique que cet état est caractérisé par une augmentation des désorientations, confortant ainsi l'observation microstructurale de bandes de déformation désorientées.

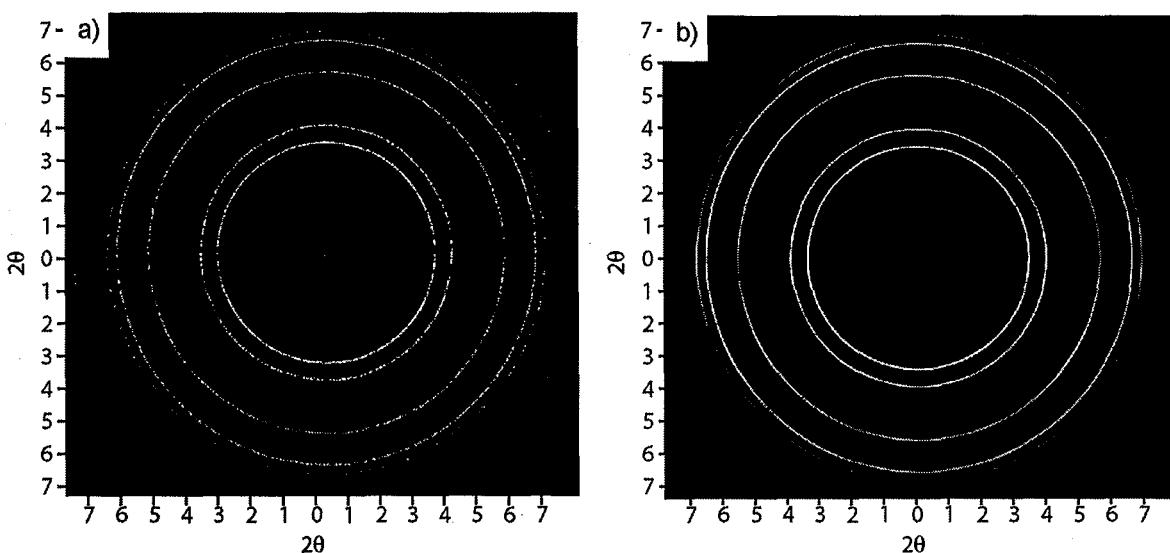


Figure IV.4 : Diagrammes Debye-Scherrer issus des expériences en rayonnement synchrotron : a) état brut de coulée initial ; b) état brut de coulée déformé à 15 %.

Enfin, à l'échelle des particules primaires, nous avons vérifié que la morphologie et la composition chimique ne sont pas affectées par la déformation plastique.

IV CINETIQUES DE PRECIPITATION PAR MESURE DE RESISTIVITE ELECTRIQUE

A partir de plusieurs états déformés (5 %, 10 % et 15 %), nous avons cherché à évaluer l'incidence de la déformation sur les températures et les cinétiques de transformations lors du chauffage (50°C/h) avant homogénéisation par rapport au cas non déformé initial. Les enregistrements de résistivité électrique différentielle au chauffage correspondants sont portés sur la Figure IV.5.

A température ambiante, on observe une augmentation (faible mais significative) de la résistivité électrique avec le taux de déformation qui traduit la sensibilité de la résistivité électrique à l'augmentation de la densité de défauts dans l'alliage.

Au cours du chauffage, nous obtenons des comportements différents suivant le taux de déformation.

- Pour tous les cas, un premier domaine est observé pour lequel les variations de résistivité électrique sont faibles et sont fonctions du taux d'écrouissage, la pente $d(\Delta\rho)/dT$ diminuant lorsque le taux d'écrouissage augmente.

- Une forte chute de résistivité électrique est observée dans un domaine de température variable avec l'écrouissage, puis la résistivité électrique augmente à nouveau.

Par analogie aux résultats obtenus précédemment, on peut définir les "températures de début et de fin de précipitation" comme étant celles correspondant à la chute de la résistivité électrique. Cependant, autant la température de fin de précipitation est facile à estimer, autant celle correspondant au début de la précipitation est plus délicate à obtenir.

En effet, si on considère que la diminution de résistivité électrique est principalement associée à la précipitation pour l'état non déformé (§ III.2.1. du chapitre III), on s'aperçoit que la précipitation semble débuter à plus basse température et qu'elle devient de moins en moins prononcée lorsque le taux de déformation augmente. Par contre, dans le domaine de transformation, la cinétique de précipitation suit une tendance similaire à celle de l'état brut de coulée initial.

Par conséquent, nous pouvons suggérer que la mesure de résistivité électrique traduit deux processus lors du chauffage avant homogénéisation :

- Le premier concerne la transformation induite par le chauffage qui se traduit par une diminution prononcée vers 350°C suivie d'une augmentation aux plus hautes températures ($480^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$).

- Le second concerne un mécanisme de restauration et/ou de recristallisation qui se traduit par une diminution progressive de la résistivité électrique lors du chauffage. Ce mécanisme est probablement effectif pendant toute la montée en température. Cependant, cette hypothèse est difficilement vérifiable dès que la diminution associée à la précipitation est effective.

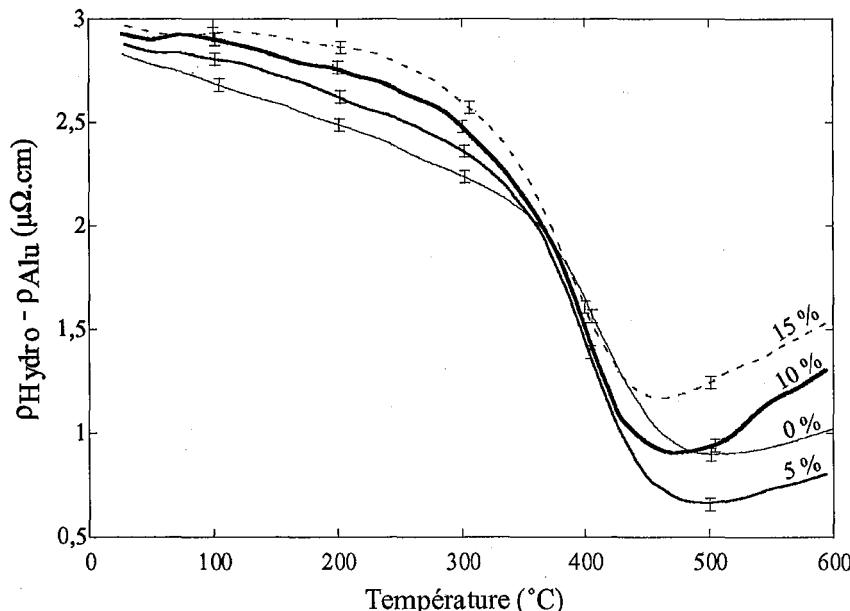


Figure IV.5 : Evolution de la résistivité électrique différentielle (chauffage à $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$) à partir de différents taux de déformation appliqués à l'état brut de coulée.

V MECANISMES MIS EN JEU

La combinaison probable de deux mécanismes dynamiques (transformation de phases et restauration) au cours d'un chauffage depuis l'état brut de coulée déformé ne peut être précisée par le seul suivi de la résistivité électrique qui ne fournit qu'une information "globale". De plus, les études post-mortem sont souvent biaisées par des réarrangements se produisant lors du refroidissement, et, en tout cas, laissent généralement échapper des aspects cruciaux pour la compréhension des phénomènes. En fait, seule l'observation à température réelle est susceptible de nous renseigner sur la nature exacte des mécanismes mis en jeu.

Ceci nous a conduit à utiliser la microscopie électronique à transmission in situ pour observer la microstructure et son évolution à fort grandissement. Ainsi, nous avons pu analyser séparément les séquences de transformation et de restauration lors du chauffage avant homogénéisation. Ces observations ont été menées sur un échantillon brut de coulée ayant subi une déformation de 15 % et perpendiculairement à la direction principale de déformation.

V.1 Transformations de phases

Les images en fond clair obtenues par chauffage in situ sont présentées sur la Figure IV.6. Comme pour l'état non déformé, la précipitation des dispersoïdes apparaît vers 350°C. Ensuite, la densité des dispersoïdes diminue et leur taille augmente lors des maintiens à 500°C et 600°C. Comme précédemment, ces observations permettent en partie d'associer : (1) la forte diminution de résistivité électrique dans l'intervalle 350°C - 500°C à l'augmentation de la fraction volumique de dispersoïdes et (2) l'augmentation de la résistivité électrique au-dessus de 500°C à leur dissolution. Par contre, la diminution progressive de résistivité électrique jusqu'à 350°C ne peut être attribuée à la précipitation d'une nouvelle phase.

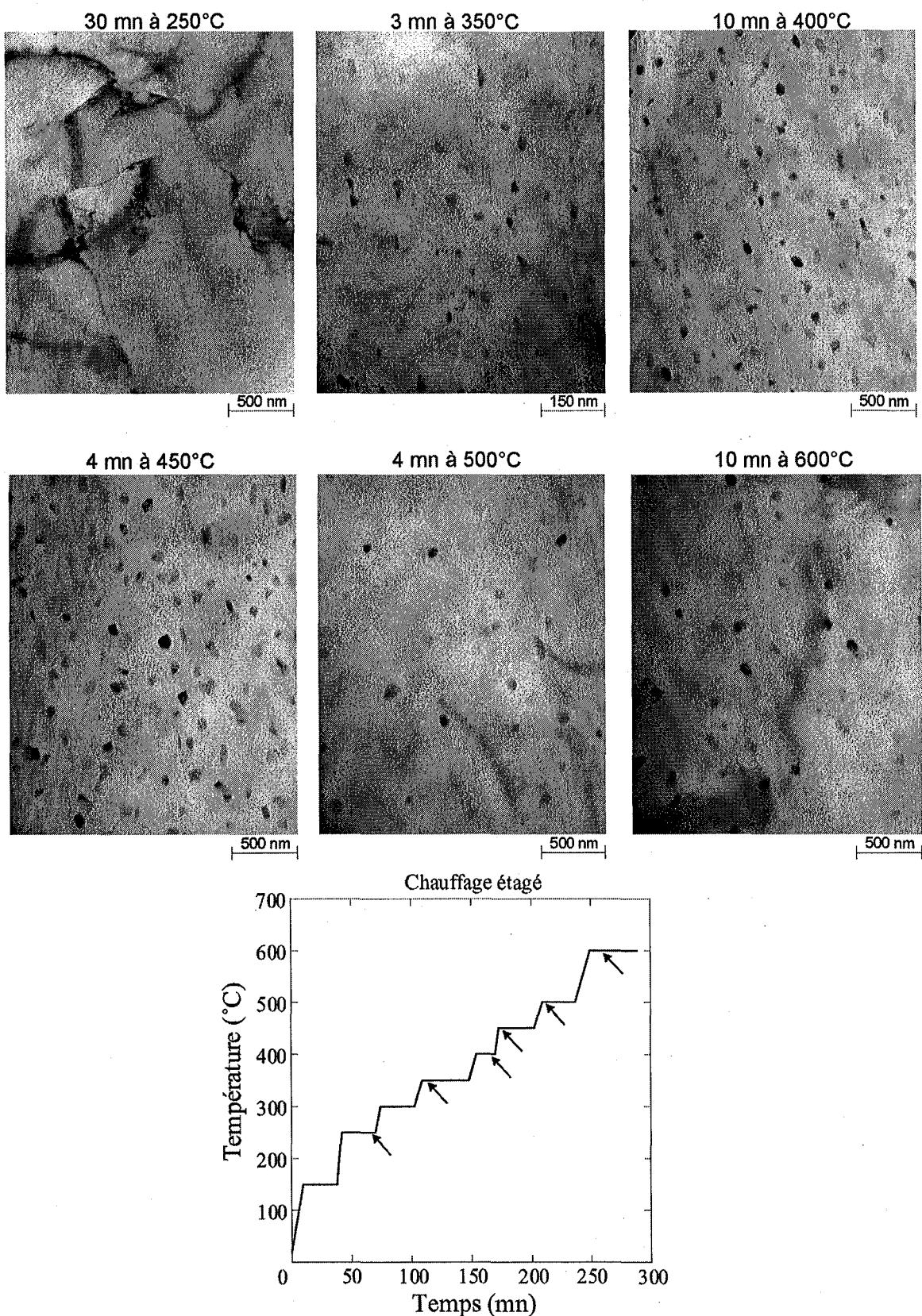


Figure IV.6 : Images en champ clair de la zone intracellulaire obtenues au cours d'un chauffage étagé depuis l'état brut de coulée déformé à 15 %.

V.2 Restauration

Afin de suivre l'évolution des dislocations au chauffage, les observations sont faites en fond clair, de type deux ondes, qui consiste à mettre en position de Bragg une toute petite région déformée. La condition dynamique a été choisie pour obtenir un contraste fort qui induit un élargissement de contraste autour de la dislocation (la déformation élastique provoquée par la dislocation s'étend loin du cœur). Il est à noter que la méthode dite des faisceaux faibles (condition cinématique en deux ondes) qui donne une image en fond sombre d'une dislocation très fine et très proche de la position réelle, n'a pu être mise en œuvre en raison de la dilatation thermique.

Les images en fond clair des dislocations au chauffage depuis l'état brut de coulée déformé à 15 % sont présentées sur la Figure IV.7. Initialement, la microstructure est caractérisée par des parois de cellule épaisses et par un fort contraste de déformation à l'intérieur des cellules. A partir d'environ 200°C, la densité de dislocations diminue significativement à l'intérieur des cellules, l'augmentation de la température se traduisant par un "nettoyage" progressif de l'intérieur des cellules et par des réseaux de dislocations de faible densité qui sont plus ou moins bien formés dans les parois.

Par ailleurs, nous pouvons également observer que la taille des cellules évolue peu jusqu'à 600°C. Ainsi, un chauffage jusqu'à 600°C depuis l'état déformé à 15 % se traduit essentiellement par un processus de restauration effectif à partir de 200°C (hormis les transformations de phases). Peu de migration des joints ou sous-joints est observée. Ceci est certainement lié à la présence des particules primaires et des dispersoïdes qui se forment.

Ces observations permettent donc d'associer la variation de pente et diminution de résistivité électrique avant précipitation (350°C) à un processus de restauration, ce mécanisme étant effectif pendant toute la montée en température. Par conséquent, la mesure de résistivité électrique au-dessus de 350°C traduit à la fois la précipitation de dispersoïdes et la fin de la restauration dont la contribution doit cependant être très faible.

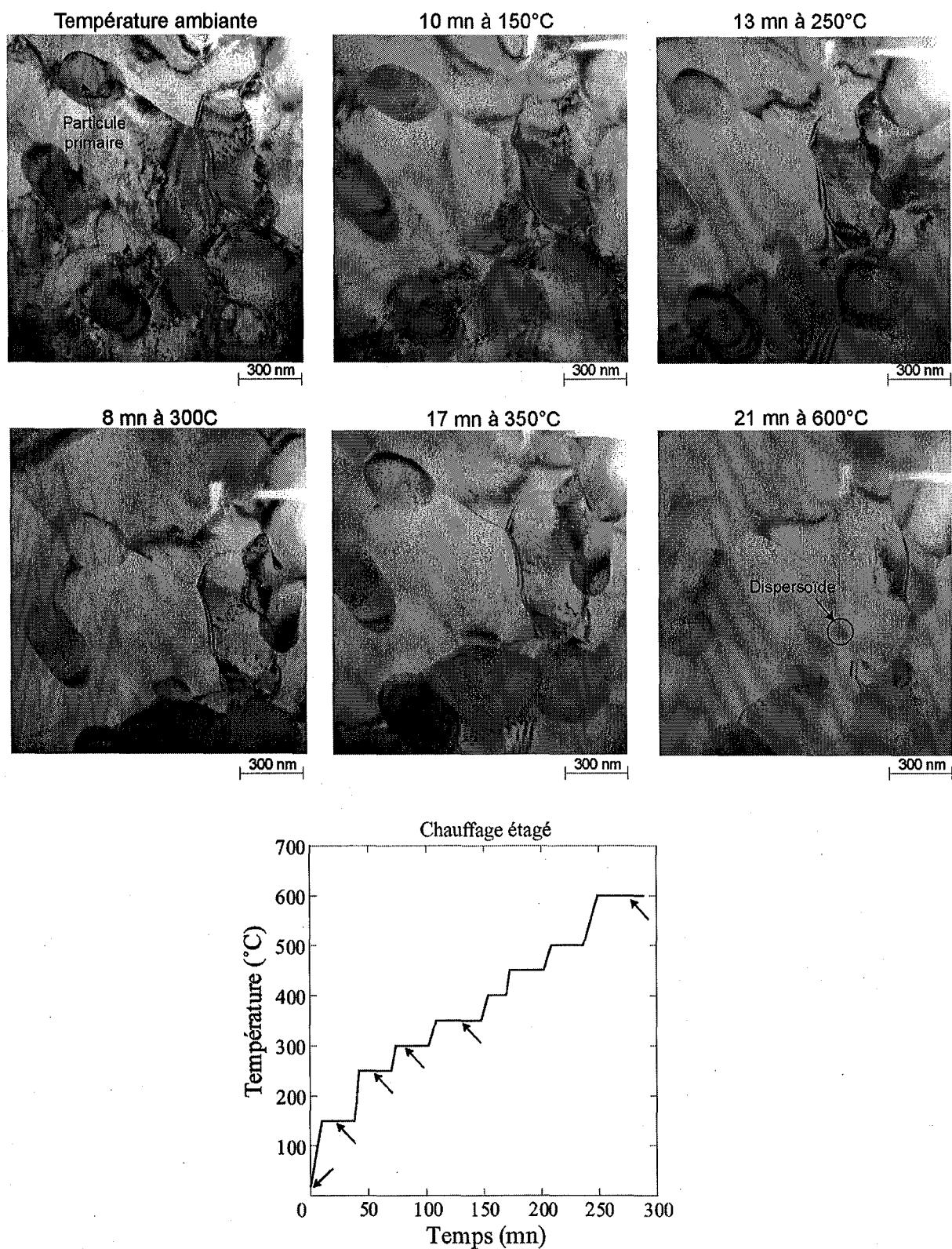


Figure IV.7 : Images en champ clair des cellules de dislocations obtenues au cours d'un chauffage étagé depuis l'état brut de coulée déformé à 15 %.

VI CARACTERISATION DES PHASES EN PRESENCE

Nous venons de montrer que les variations de résistivité électrique au chauffage depuis l'état brut de coulée prédéformé sont dues aux effets simultanés de transformation et de restauration. Par conséquent, l'interprétation des cinétiques de transformation de phases à partir des seules mesures de résistivité électrique peut être biaisée par l'effet de la restauration.

Ainsi, pour cerner l'impact de la déformation sur les cinétiques de transformation de phases, nous avons entrepris successivement des études complémentaires par analyse d'image et par diffraction des rayons X. Ceci permet de s'affranchir de l'effet de la restauration et d'accéder directement à l'influence de la déformation sur les cinétiques de transformation des différents types de précipités rencontrés.

VI.1 Evolution des particules primaires

VI.1.1 Mécanismes de transformation

Comme attendu, les mécanismes de transformation de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ en phase α - $\text{Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ sont similaires à ceux établis lors de maintiens isothermes. La Figure IV.8 compare respectivement les microstructures résultant d'un chauffage à 600°C (50°C/h) depuis l'état brut de coulée initial (a) et prédéformé de 15 % (b). Là encore, on observe la transformation eutectoïde des particules primaires avec une germination préférentielle de la phase α - $\text{Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ à l'interface matrice - $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$. Nous pouvons également ajouter en première approximation, que la morphologie des particules primaires n'est pas significativement affectée par la déformation.

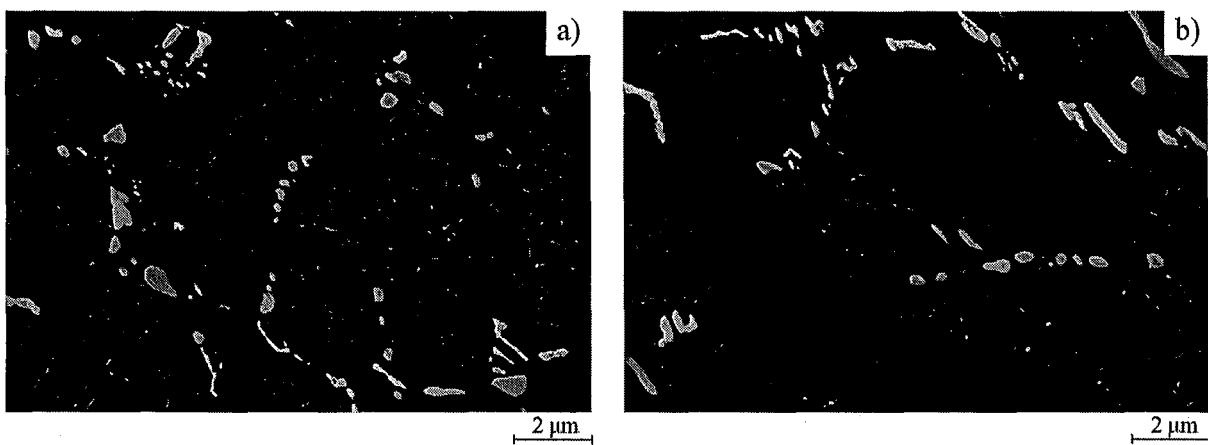


Figure IV.8 : Cliché MEB en mode rétrodiffusé montrant la microstructure des particules primaires après chauffage interrompu à 600°C (50°C/h) depuis : a) l'état brut de coulée initial ; b) l'état brut de coulée prédéformé à 15 %.

VI.1.2 Morphologie des particules primaires

Afin de mettre en évidence une éventuelle incidence de la prédéformation sur la morphologie des particules primaires, nous avons reporté sur les mêmes figures les paramètres morphologiques mesurés pour les deux états initiaux (brut de coulée et prédéformé de 15 %).

Les distributions en taille après chauffage à 50°C/h interrompu à 400°C et 600°C sont ainsi présentées sur la Figure IV.9. On voit que quels que soient la température et l'état initial, les distributions en taille suivent une loi en lognormale, la majorité des particules primaires se situant entre 0,1 µm et 0,7 µm. De plus, la distribution en taille n'est pas significativement modifiée par la prédéformation initiale et est voisine de celle du matériau non chauffé.

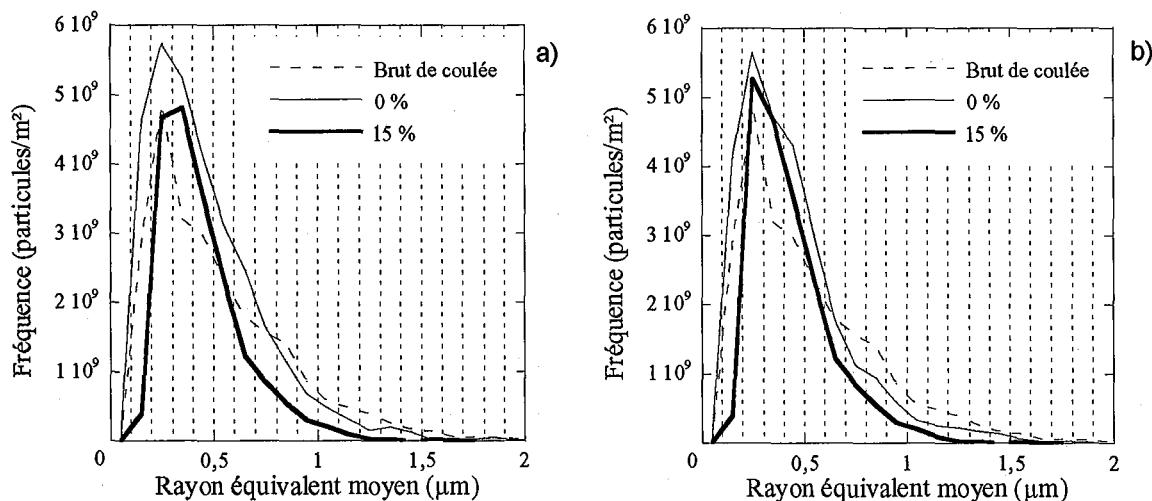


Figure IV.9: Distribution en taille des particules primaires au cours d'un chauffage à 50°C/h avec et sans déformation interrompu à : a) 400°C ; b) 600°C (comparaison avec l'état initial brut de coulée).

Par contre, l'évolution morphologique des particules primaires (Figure IV.10) révèle une variation significative mais limitée entre 400°C et 600°C. En effet, lorsque l'alliage est chauffé à haute température (600°C), la densité des particules primaires diminue tandis que le facteur de forme augmente avec la température, traduisant un mécanisme de coalescence qui est similaire à celui observé en condition isotherme à 600°C depuis l'état brut de coulée non déformé [IV.1].

Par ailleurs, on observe des résultats similaires entre les deux états initiaux, les faibles écarts provenant certainement du prélèvement des échantillons. Ces résultats nous permettent de supposer que la contrainte engendrée par la déformation plastique ne semble pas affecter l'amplitude de la coalescence des particules primaires pendant la montée en température.

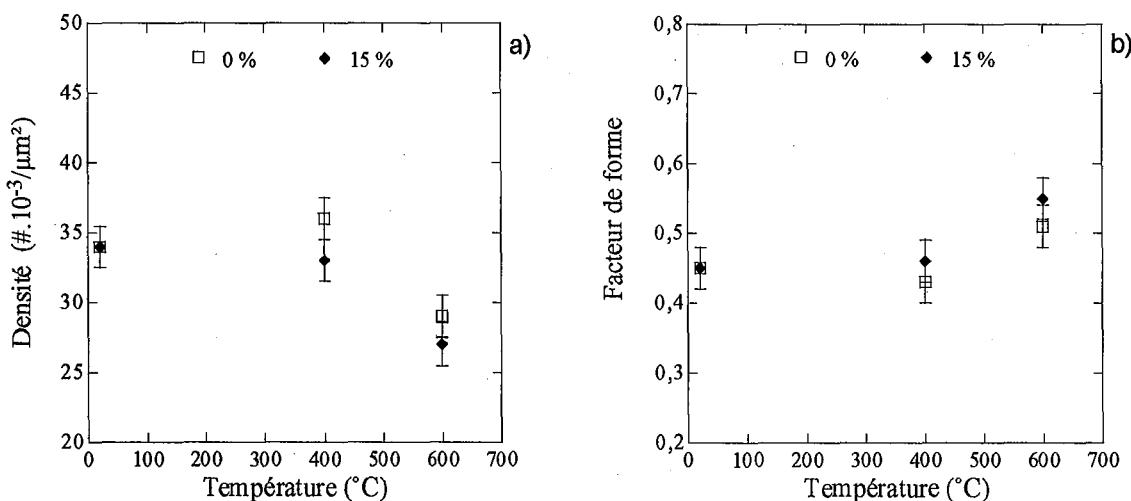


Figure IV.10 : Evolution morphologique des particules primaires au cours d'un chauffage à 50°C/h : a) densité par unité de surface ; b) facteur de forme.

VI.1.3 Fraction volumique et cinétique de transformation

Pour évaluer l'influence de la déformation plastique sur les cinétiques de transformations au chauffage, nous avons comparé les fractions volumiques de phase transformée α -Al(Mn,Fe)Si pour l'état brut de coulée initial et prédéformé à 15 %.

Toutefois, cette analyse ne peut être menée uniquement à partir des données expérimentales obtenues par analyse d'image aux deux températures considérées. Nous avons volontairement limité notre investigation par analyse d'image (20°C, 400°C et 600°C) car ceci a été abordé en détails par d'autres partenaires (notamment par Y. Li [IV.2] [IV.3]). Nous avons préféré mettre l'accent sur un suivi plus "continu" et *in situ* des fractions volumiques $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et α -Al(Mn,Fe)Si à l'aide de la diffraction par rayonnement synchrotron.

Les fractions volumiques de particule primaire au chauffage sont déterminées à partir de l'affinement Rietveld des diffractogrammes obtenus à chaque température. Les paramètres d'affinement sont similaires à ceux rapportés dans le chapitre précédent. Cependant, du fait de la montée en température, un paramètre supplémentaire doit être ajusté pour chaque température considérée. Il s'agit du facteur de Debye-Waller qui relie l'amplitude du déplacement moyen de chaque atome (agitation thermique) au facteur de diffusion. En d'autre terme, lorsque la température augmente, l'agitation thermique se traduit par une diminution relative de l'intensité des raies diffractées aux angles les plus élevés et inversement pour les angles les plus faibles.

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, que les dispersoïdes et les particules primaires α -Al(Mn,Fe)Si sont de même nature cristallographique (structure cubique simple). Seules les particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ peuvent être identifiées séparément (structure orthorhombique). Par conséquent, il est impossible de dissocier les pics caractéristiques de la phase α -Al(Mn,Fe)Si issue des particules primaires et des dispersoïdes sur le diffractogramme en vue d'obtenir leur fraction volumique respective.

Toutefois, nous savons, par le biais des données rapportées par analyse d'image, que la fraction totale de particules primaires reste constante au chauffage jusqu'à 600°C (Tableau IV.1) et que la phase α -Al(Mn,Fe)Si se forme au détriment de la phase Al₆(Mn,Fe).

0 %			
Température (°C)	20	400	600
% Total	2,98	3,07	3,05
% Al ₆ (Mn,Fe)	2,90	2,71	2,10
% α -Al(Mn,Fe)Si	0,08	0,36	0,95

15 %			
Température (°C)	20	400	600
% Total	2,98	2,94	3,02
% Al ₆ (Mn,Fe)	2,90	2,53	1,97
% α -Al(Mn,Fe)Si	0,08	0,41	1,05

Tableau IV.1 : Récapitulatif des données relatives aux fractions surfaciques des particules primaires au chauffage depuis l'état brut de coulée initial et prédéformé à 15 %.

Ainsi, comme illustré sur la Figure IV. 11, il suffit de connaître la fraction volumique initiale (état brut de coulée) de particule primaire Al₆(Mn,Fe) pour en déduire celle de particule primaire α -Al(Mn,Fe)Si. Lors du chauffage, la fraction volumique de particule primaire Al₆(Mn,Fe) est obtenue en traitant les pics caractéristiques de cette phase par affinement Rietveld à la température considérée.

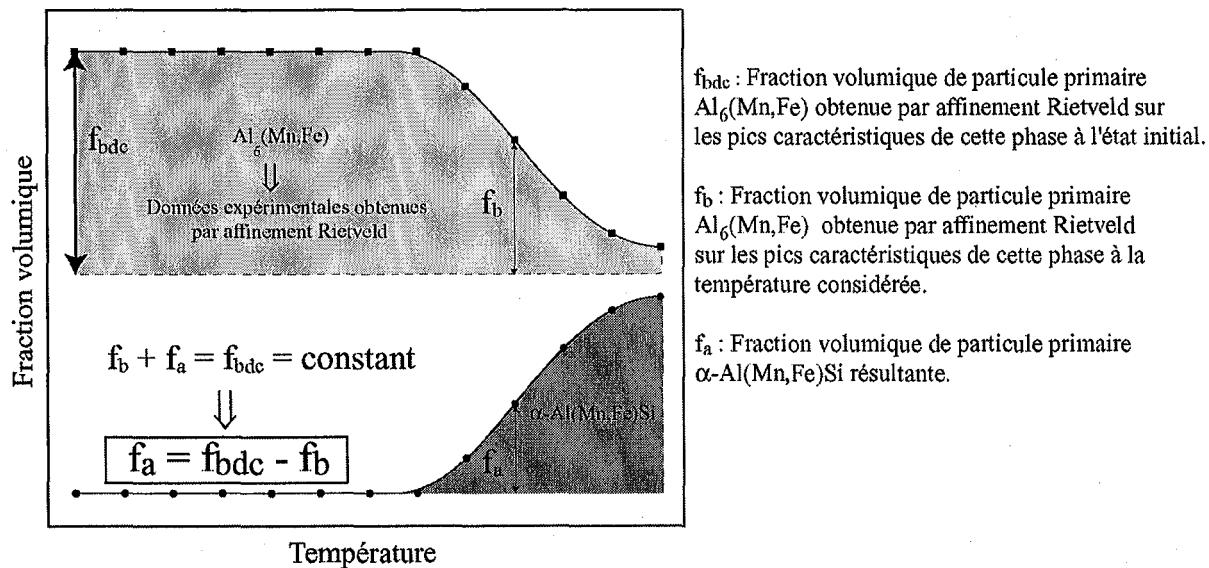


Figure IV. 11 : Illustration de la méthode utilisée pour déterminer la fraction de phase α -Al(Mn,Fe)Si à partir des fractions de phase Al₆(Mn,Fe) obtenues par affinement Rietveld.

Dans un premier temps, nous avons cherché à valider la procédure d'affinement Rietveld sur les diffractogrammes de diffraction des rayons X. A cet effet, nous avons regroupé, sur la Figure IV.12, les valeurs des fractions surfaciques de phase α -Al(Mn,Fe)Si rapportées par Y. Li (analyse d'image) ainsi que nos valeurs obtenues par analyse d'image (400°C et 600°C) et par affinement Rietveld (jusqu'à 560°C) depuis l'état brut de coulée non déformé.

Comme attendu, lors du chauffage à 50°C/h, la phase α -Al(Mn,Fe)Si apparaît au détriment de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ vers 350°C, la fraction transformée de phase α -Al(Mn,Fe)Si augmentant continuellement avec la température. Les résultats obtenus par les trois méthodes sont en bonne concordance jusque vers 450°C et présentent ensuite des écarts significatifs mais relativement limités que l'on peut attribuer au prélèvement des échantillons ou à la statistique de comptage moins élevée pour l'analyse d'image.

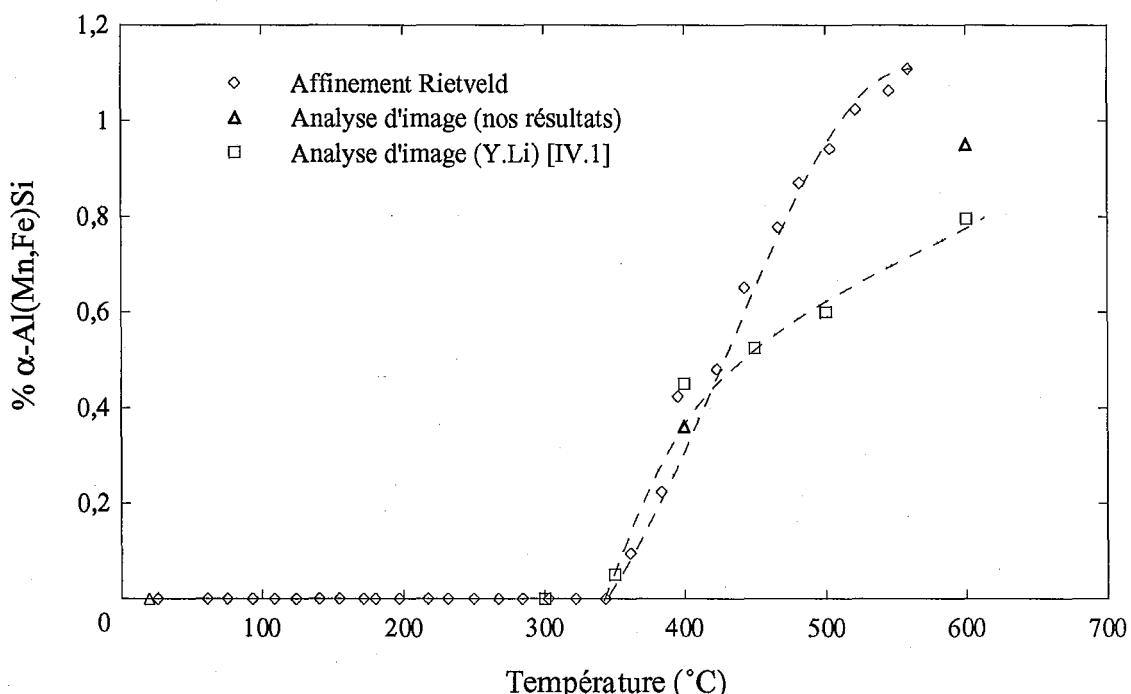


Figure IV.12 : Comparaison des fractions volumiques de phase α -Al(Mn,Fe)Si au chauffage (50°C/h) depuis l'état brut de coulée initial pour différents méthodes de caractérisation.

Ces résultats confortent nos procédures de dépouillement par analyse d'image ainsi que l'ajustement Rietveld effectué pour engager la comparaison entre les deux états initiaux (avec et sans déformation plastique).

Ainsi, les évolutions des fractions volumiques de particule primaire α -Al(Mn,Fe)Si et $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ au chauffage depuis l'état brut de coulée initial et prédéformé à 15 % sont tracées sur la Figure IV.13.

A la température ambiante, on constate un écart entre les deux états, vraisemblablement dû pour une part à des hétérogénéités structurales subsistant à mi-rayon de la billette et à une statistique de comptage plus faible pour l'état initial non déformé du fait de la discontinuité des anneaux de Debye-Scherrer (Figure IV.4) et de l'intégration circulaire du diagramme.

Pour les deux états initiaux, l'allure générale des courbes au chauffage est similaire. Par contre, on observe un effet de l'écrouissage sur la température d'apparition de la phase α -Al(Mn,Fe)Si qui est plus faible d'environ 20°C pour un taux de déformation de 15 %.

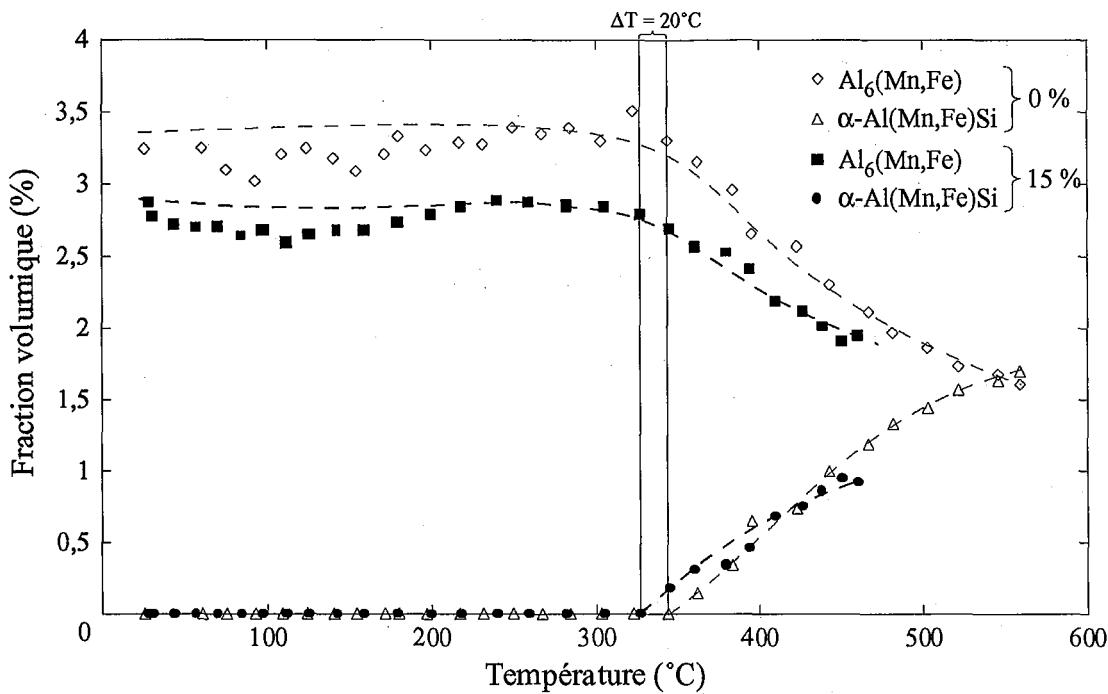


Figure IV.13 : Evolution de la fraction volumique de phase α -Al(Mn,Fe)Si et de phase $Al_6(Mn,Fe)$ au chauffage depuis l'état brut de coulée initial et prédéformé à 15 %.

VI.2 Précipitation des dispersoïdes

VI.2.1 Mécanismes de précipitation

La Figure IV.14 présente des images MET en fond clair prises dans le sens transversal et longitudinal après chauffage à 600°C et trempe depuis l'état brut de coulée prédéformé à 15 %. La structure de déformation est restaurée et on obtient des structures de déformation dans le sens transversal et longitudinal présentant respectivement des structures en bandes dans deux directions (sens transversal) et principalement dans une direction (sens longitudinal). Les tailles des bandes sont voisines de celles à l'état prédéformé avant chauffage mais présentent une densité de dislocations interne moindre. On observe que la plupart des dispersoïdes germent sur les parois des bandes, ce qui suggère que la germination est hétérogène et que la cinétique est en partie contrôlée par les dislocations dans les parois (étant donné que d'après les observations in situ, l'annihilation des dislocations à l'intérieur des bandes est effective avant le début de la précipitation).

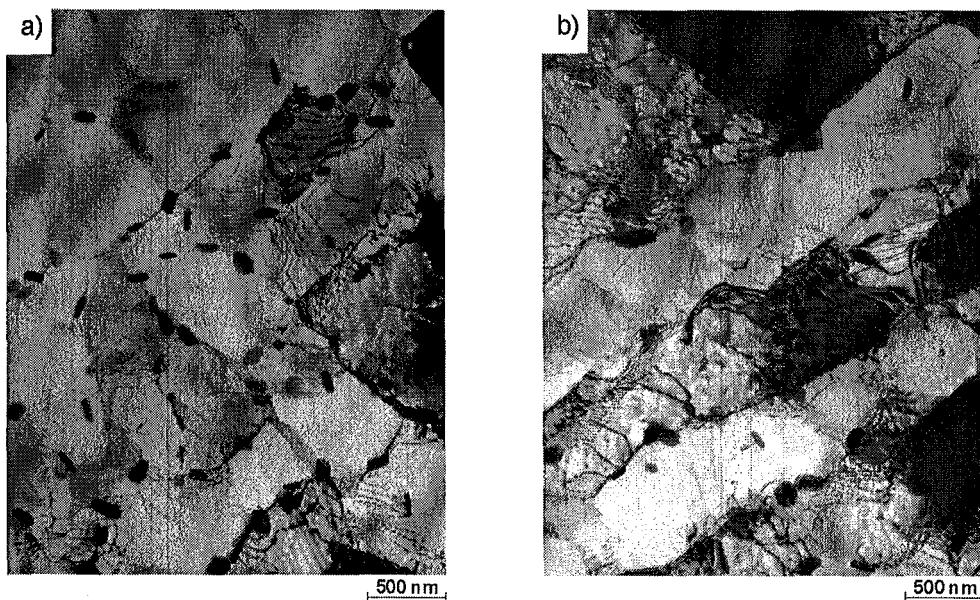


Figure IV.14 : Images MET en fond clair de la solution solide après chauffage à 600°C (50°C/h) depuis l'état brut de coulée prédéformé à 15 % : a) sens transversal ; b) sens longitudinal.

A plus fort grossissement, et en orientant la structure de façon à faire "disparaître" les dislocations, nous avons comparé la morphologie des dispersoïdes après chauffage à 600°C depuis l'état brut de coulée initial et celui prédéformé à 15 % (Figure IV.15). On observe que dans le cas prédéformé, les dispersoïdes ont une morphologie plus régulière de type "hexagonal" (voire "sphérique"), les précipités de type "cylindrique" n'apparaissant que dans l'échantillon non déformé. L'étude de la morphologie tridimensionnelle de ces dispersoïdes serait certainement très intéressante mais à cette échelle, une telle analyse n'est possible qu'avec des méthodes d'investigation peu développées (ex : tomographie X).

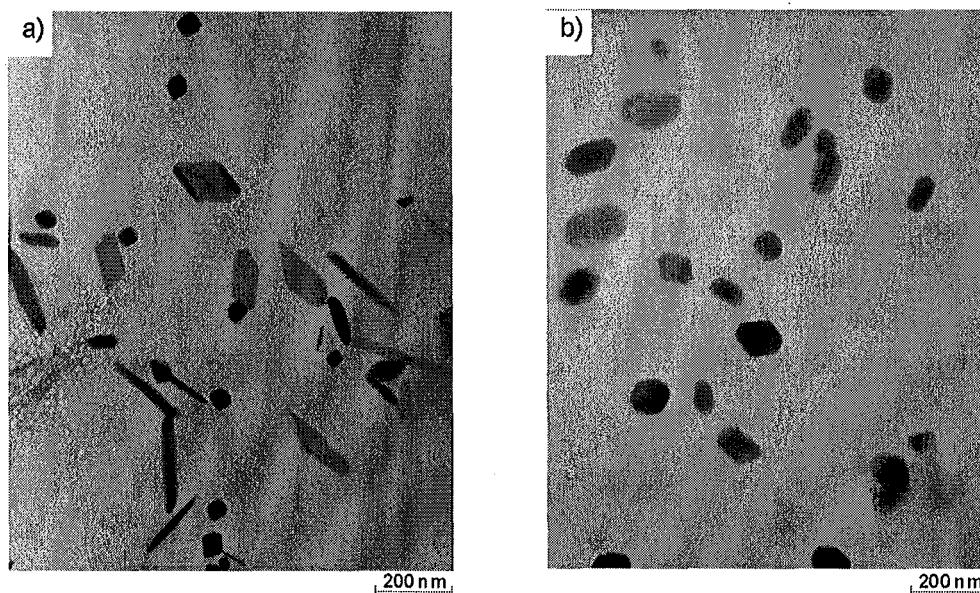


Figure IV.15 : Images en fond clair révélant la morphologie des dispersoïdes après chauffage à 600°C (50°C/h) depuis : a) l'état brut de coulée initial ; b) l'état brut de coulée prédéformé à 15 %.

VI.2.2 Morphologie des dispersoïdes

La démarche suivie pour caractériser les dispersoïdes reste identique à celle établie précédemment en condition isotherme. Il s'agit de prendre en compte la fraction de zone dénudée et de faire un hypothèse sur la forme des dispersoïdes (disque). Il est à noter qu'aucun dispersoïde avec un critère de circularité inférieur à 0,4 ("cylindrique") n'a été identifié.

Dans ces conditions, les distributions en taille après chauffage interrompu à 400°C et 600°C depuis l'état brut de coulée initial et prédéformé à 15 % sont portées sur la Figure IV.16. Quelle que soit la température, on n'observe pas d'effet notable de la déformation sur la distribution en taille des dispersoïdes. L'augmentation de la température (400°C → 600°C) se traduit par une diminution de la fréquence maximum et un élargissement de la distribution, le diamètre moyen étant nettement supérieur. Ce résultat est similaire à celui obtenu en condition isotherme (coalescence des dispersoïdes).

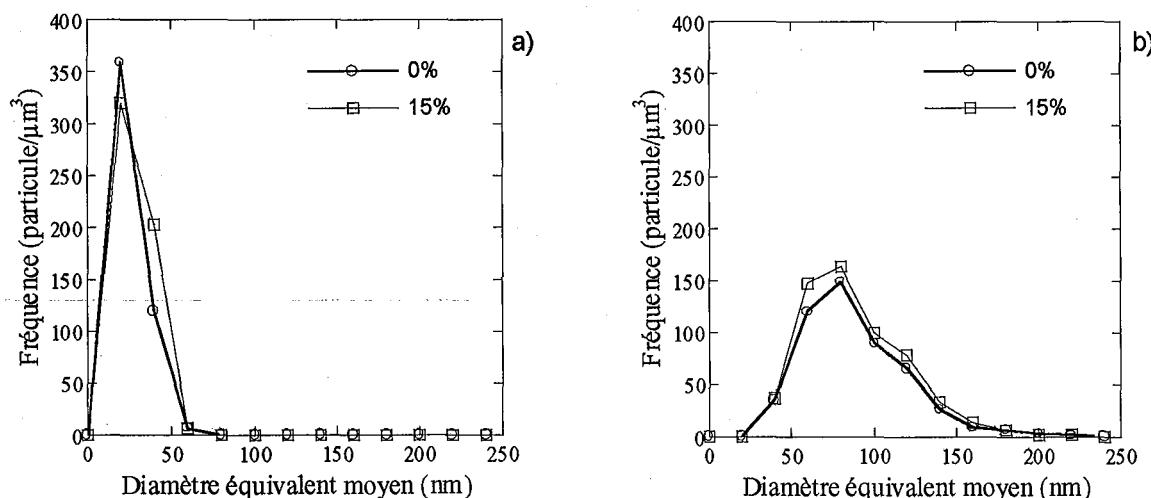


Figure IV.16 : Distribution en taille des dispersoïdes au cours d'un chauffage à 50°C/h interrompu à : a) 400°C ; b) 600°C.

L'analyse du diamètre équivalent moyen et de la densité par unité de volume, portées sur le Tableau IV.2, confirme ces observations. En effet, le diamètre équivalent moyen augmente avec la température tandis que la densité par unité de volume diminue.

Température (°C)	400		600	
ϵ (%)	0	15	0	15
Densité/ μm^3	1530	1220	40	48
Diamètre (nm)	17	19	73	78

Tableau IV.2 : Valeurs des densités de dispersoïdes par unité de volume et des diamètres équivalents moyens après chauffage interrompu à 400°C et 600°C depuis l'état brut de coulée initial et prédéformé à 15 %.

VI.2.3 Fraction volumique et cinétique de transformation

Comme nous l'avons vu précédemment, les pics caractéristiques des dispersoïdes et des particules primaires α -Al(Mn,Fe)Si ne peuvent pas être dissociés sur le diffractogramme de rayons X. Par conséquent, la fraction volumique déterminée à partir de ces pics par affinement Rietveld à chaque température considérée somme les deux contributions.

Toutefois, la contribution de la fraction volumique de particule primaire α -Al(Mn,Fe)Si est connue car déterminée par affinement sur les pics caractéristiques des particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ (§ VI.1.3). On peut alors aisément en déduire, par soustraction, la fraction volumique des dispersoïdes comme le schématise la Figure IV.17.

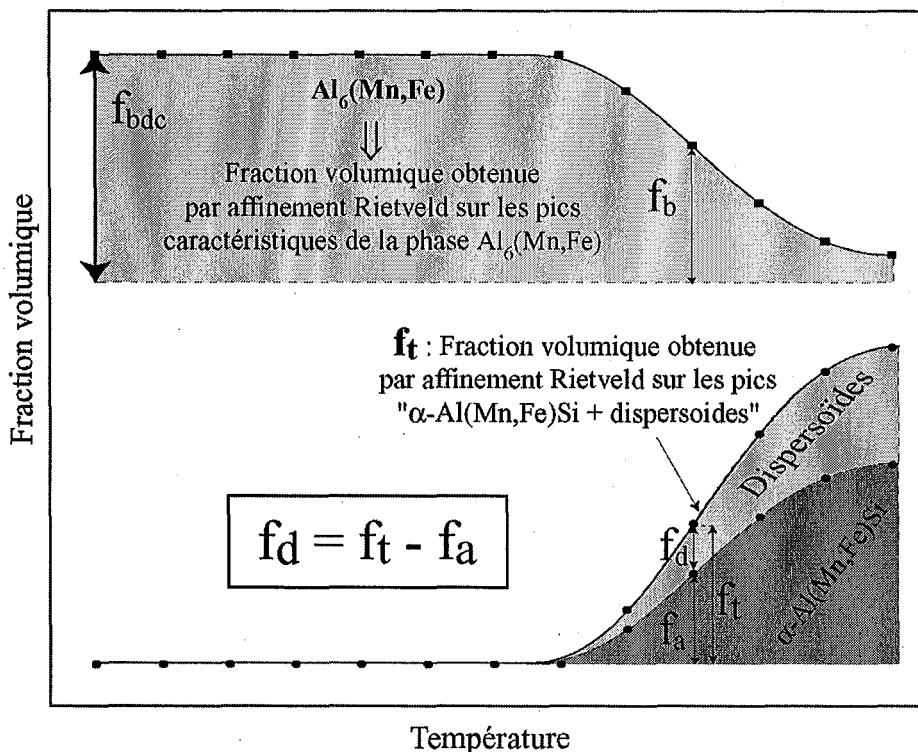


Figure IV.17 : Illustration de la méthode pour déterminer la fraction volumique des dispersoïdes à partir des données expérimentales obtenues par affinement Rietveld sur les pics caractéristiques α -Al(Mn,Fe)Si + dispersoïdes.

Au même titre que pour la transformation des particules primaires, nous avons tout d'abord cherché à valider cette méthode par comparaison à d'autres résultats. A cet effet, nous avons regroupé, sur la Figure IV.18, les valeurs de fraction volumique de dispersoïdes que nous avons obtenues par analyse d'image et par affinement Rietveld ainsi que celles rapportées par Y. Li (analyse d'image) [IV.5].

Cette comparaison révèle une très bonne adéquation des différentes techniques de caractérisation, ce qui permet de valider sans ambiguïté notre procédure d'affinement Rietveld.

De plus, nous pouvons constater que la précipitation des dispersoïdes commence à la même température que celle de transformation des particules primaires en phase α -Al(Mn,Fe)Si. La fraction volumique des dispersoïdes augmente continuellement jusqu'à 500°C puis diminue significativement comme observée précédemment.

Au travers de ces résultats, nous pouvons constater que les protocoles expérimentaux d'analyse d'image et d'affinement Rietveld sont bien adaptés à la caractérisation quantitative des dispersoïdes.

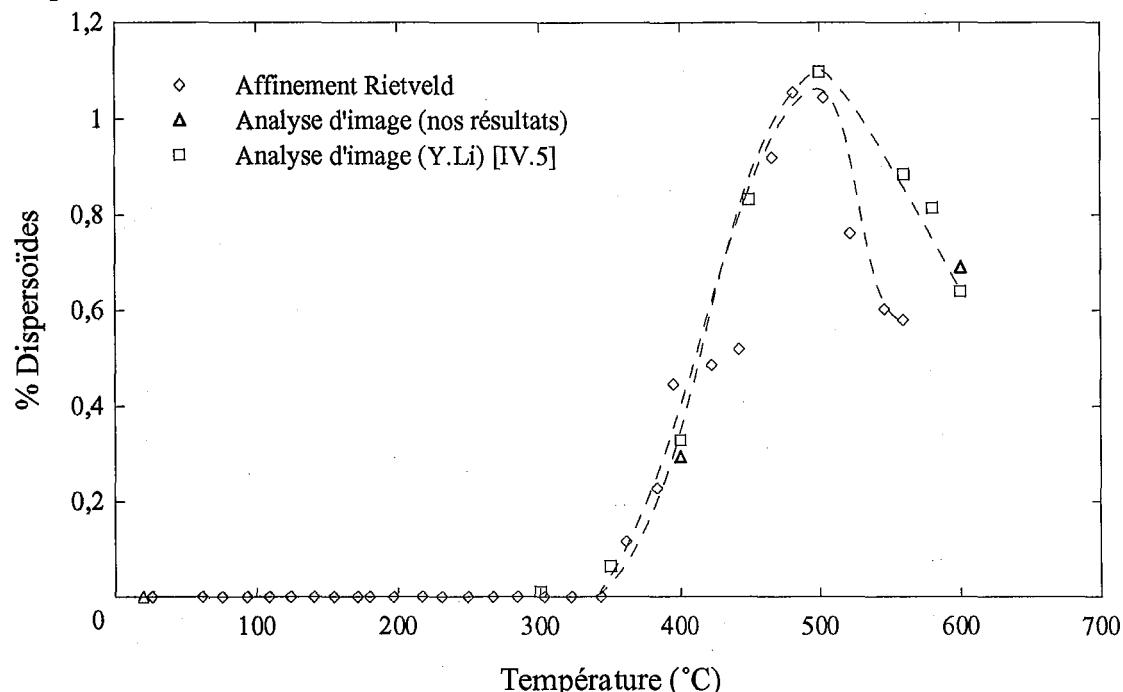


Figure IV.18 : Evolution de la fraction volumique de dispersoïdes au chauffage depuis l'état brut de coulée initial pour différents méthodes de caractérisation.

En ce qui concerne l'étude de l'influence de la déformation sur les températures et la cinétique de précipitation, nous avons reporté, sur la Figure IV.19, les fractions volumiques de dispersoïdes obtenues par affinement Rietveld au chauffage depuis l'état brut de coulée initial et prédéformé à 15 %. Nous pouvons constater un effet notable de la déformation sur la température de début de transformation (diminution d'environ 20°C). L'allure des courbes est similaire, ce qui suggère que la déformation plastique initiale affecte peu les mécanismes de croissance des dispersoïdes.

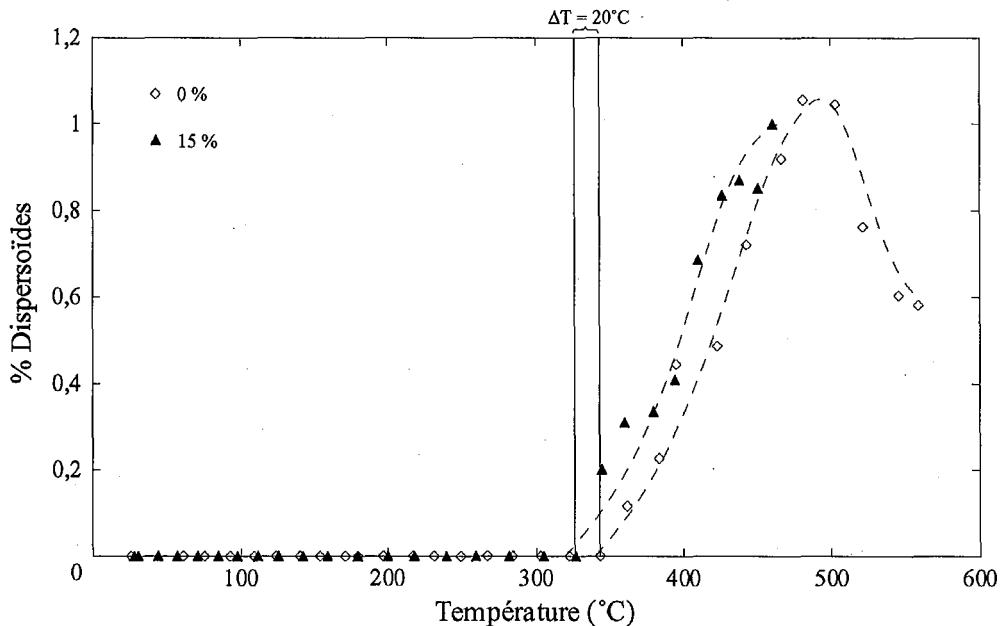


Figure IV.19 : Evolution de la fraction volumique de dispersoïdes au chauffage depuis l'état brut de coulée initial et prédéformé à 15 %.

VII SYNTHESE

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence d'une déformation plastique à l'état brut de coulée sur les mécanismes de transformation au cours d'un chauffage à 50°C/h jusqu'à la température d'homogénéisation.

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence une incidence notable de l'écrouissage sur la microstructure à l'état initial prédéformé de 15 %. En effet, elle est principalement différenciée par une structure de déformation hétérogène (structure en bandes) contenant une forte densité de dislocations réparties aléatoirement, en comparaison avec l'état initial non déformé.

En terme de mécanismes de transformation au chauffage, nous n'avons pas observé d'effet notable de la déformation sur l'évolution des paramètres microstructuraux des particules primaires, ce qui suggère que la déformation affecte principalement la température de début de formation de la phase α -Al(Mn,Fe)Si. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, par une augmentation continue de la fraction volumique de phase α -Al(Mn,Fe)Si avec la température et par un régime de coalescence des particules primaires au-dessus de 500°C.

Pour les dispersoïdes, seule la morphologie après chauffage depuis l'état déformé est différente, caractérisée par une forme "hexagonale" ou "sphérique". En effet, les évolutions de taille et de densité au chauffage sont similaires pour les deux états initiaux et se traduisent respectivement par une augmentation et une diminution. Malgré le manque de points de mesure au chauffage de ces deux paramètres, nous pouvons dégager une brève discussion sur les mécanismes d'évolution des dispersoïdes au chauffage.

Après germination hétérogène en partie contrôlée par la densité de dislocations, les dispersoïdes croissent au dépend de la sursaturation en manganèse et en silicium dans la solution solide. A cause de la faible vitesse de diffusion du manganèse ($1,65 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{h}$ à 400°C [IV.6]), sa diffusion à longue distance est impossible. Par conséquent, l'influence d'une coalescence sur les dispersoïdes est faible. A basse température (400°C), la précipitation de dispersoïdes est donc principalement contrôlée par germination et croissance.

Lorsque la température augmente (600°C), la vitesse de diffusion et la solubilité du manganèse dans la solution solide augmentent, ce qui se traduit respectivement par un mécanisme de dissolution des dispersoïdes et de la diffusion du silicium et du manganèse vers les particules primaires (augmentation de la fraction volumique de PFZ [IV.5] et chute brutale de la fraction volumique dans ce domaine de température).

Malgré un processus de restauration effectif avant le début des transformations de phases, la comparaison des températures de début de transformations de phases pour les deux état initiaux révèle une diminution de ces températures d'environ 20°C lorsque l'alliage est déformé de 15 %, engendrant ainsi un décalage des cinétiques de précipitation et des fractions volumiques précipitées.

Le décalage de ces cinétiques peut avoir plusieurs origines :

- la diffusion des solutés, qui peut être accélérée par la présence de dislocations,
- les conditions de germination, notamment l'énergie d'interface entre les phases α - $\text{Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ et $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ peuvent être modifiées,
- l'énergie de Gibbs des phases en présence peut être modifiée, dues aux contraintes internes générées par la déformation plastique. Ceci peut conduire à une force motrice de transformation plus élevée, résultant d'une distorsion du réseau cristallin des phases en présence.

En s'appuyant sur les diffractogrammes de rayons X à température ambiante et à 330°C , nous avons cherché à évaluer l'énergie élastique emmagasinée dans les particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ à partir de la distorsion du réseau cristallin de cette phase, en considérant en première approche que la structure est isotrope.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord déterminé les paramètres de maille de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ avec et sans déformation à l'aide des diffractogrammes respectifs à température ambiante et à 330°C (Figure IV.20). Les paramètres de maille, portés sur le Tableau IV.3, révèlent une expansion suivant les axes a et c et une contraction suivant l'axe b . La variation de volume résultant de la modification de ces paramètres de maille montre que la phase $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ est en traction. Au cours du chauffage, on observe une diminution de la déformation élastique moyenne de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$. Cependant, les contraintes ne sont pas relaxées lorsque la transformation démarre.

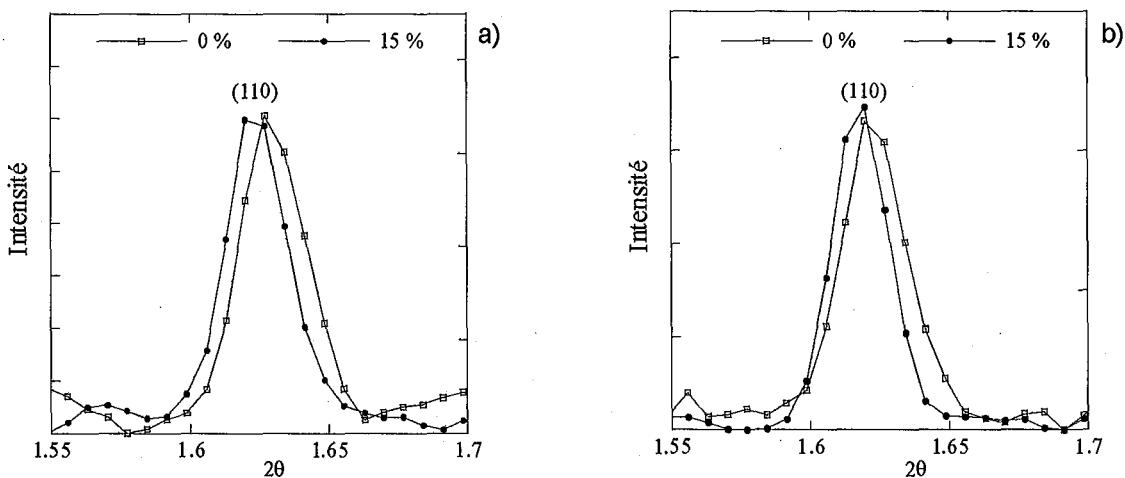


Figure IV.20 : Influence de la déformation sur la position angulaire du pic (110) de la phase $Al_6(Mn,Fe)$: a) à l'ambiante ; b) à 330°C.

		a	b	c	V(\AA^3)
20°C	Sans déformation	Paramètres de maille (\AA)	7,4689	6,5084	8,7950
	Déformation de 15 %	Paramètres de maille (\AA)	7,4796	6,4805	8,8448
330°C	Sans déformation	Paramètres de maille (\AA)	7,5082	6,5423	8,8428
	Déformation de 15 %	Paramètres de maille (\AA)	7,5160	6,5243	8,8828

Tableau IV.3 : Paramètres et volume de la maille $Al_6(Mn,Fe)$ avec et sans déformation à l'ambiante et à 330°C.

On en déduit les taux de déformation (ε_a , ε_b , ε_c) suivant les trois directions (a, b, c) :

à 20°C :

$$\varepsilon_a = \frac{da}{a} = 0,14\% \quad \varepsilon_b = \frac{db}{b} = -0,43\% \quad \varepsilon_c = \frac{dc}{c} = 0,57\%$$

à 330°C :

$$\varepsilon_a = \frac{da}{a} = 0,10\% \quad \varepsilon_b = \frac{db}{b} = -0,28\% \quad \varepsilon_c = \frac{dc}{c} = 0,45\%$$

et l'énergie élastique associée à la distorsion du réseau donnée par :

$$E_l = \frac{1}{2} (\lambda + 2\mu) \sum_i \varepsilon_i^2$$

avec λ et μ : les fonctions de Lamé :

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1 - \nu)(1 - 2\nu)} \quad \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

et E : le module d'élasticité de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$: 112000 MPa [IV.4],
 ν : le coefficient de poisson : $0,3$.

L'énergie élastique associée à la distorsion du réseau de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ à température ambiante est de $5,4 \cdot 10^6 \text{ J.m}^{-3}$ et celle à 330°C est de $3 \cdot 10^6 \text{ J.m}^{-3}$. Pour estimer correctement l'impact de cette valeur sur la cinétique de transformation, elle doit être comparée à la force motrice chimique de transformation dont nous ne disposons pas. Cette grandeur reste néanmoins faible. Il est fort probable que les grandeurs locales (au voisinage des interfaces $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ – solution solide d'aluminium) soient plus élevées du fait des incompatibilités de déformation. Ceci engendre une contribution plus élevée à la force motrice de transformation.

S'intéressant à la formation des dispersoïdes, nous pouvons considérer l'énergie élastique stockée dans la solution solide d'aluminium après déformation plastique.

La Figure IV.21a montre la modification de la position angulaire du pic (222) de la matrice à température ambiante, et les évolutions du paramètre de maille et du volume de la maille sont reportées dans le Tableau IV.4.

Les résultats obtenus montrent que la matrice est en compression. L'énergie moyenne emmagasinée est très faible et ne peut expliquer le décalage de la température de début de précipitation. S'agissant d'une germination hétérogène, il faut considérer la force motrice associée au champ de contrainte due aux dislocations, qui peut être plus élevée dans le cas de la structure de dislocations en parois.

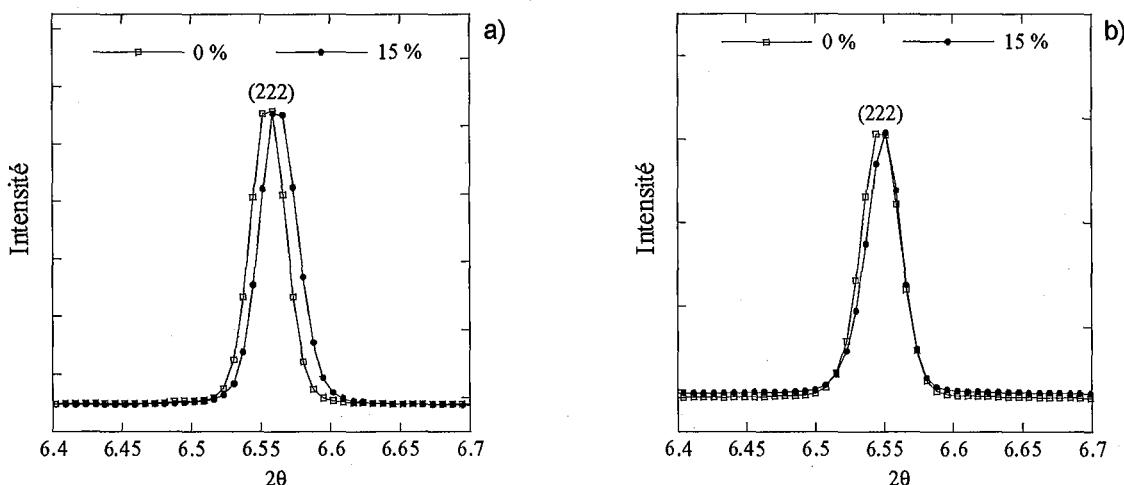


Figure IV.21 : Influence de la déformation sur la position angulaire du pic (222) de la matrice à température ambiante:
a) état initial ; b) après chauffage interrompu à 600°C ($50^\circ\text{C}/\text{h}$).

		a	V(Å ³)	ε (%)
Sans déformation	Paramètre de maille (Å)	4,0432	66,09	
Déformation de 15 %	Paramètre de maille (Å)	4,0394	65,91	- 0,3

Tableau IV.4 : Paramètre et volume de la maille CFC aluminium avec et sans déformation à température ambiante après chauffage à 600°C (50°C/h).

Nous pouvons caractériser les modifications de position angulaire de la solution solide d'aluminium et celles de la phase α -Al(Mn,Fe)Si après chauffage interrompu à 600°C (50°C/h) et retour à température ambiante.

Pour la solution solide d'aluminium (Figure IV.21b), on observe une relaxation des contraintes qui se traduit par un retour aux paramètres de maille proche de ceux observés initialement (en faisant l'hypothèse que la composition chimique est la même dans les deux cas). Pour la phase α -Al(Mn,Fe)Si (Figure IV.22), nous observons une modification des paramètres de maille dont les valeurs sont reportées dans le Tableau IV.5. Ce pic représente les dispersoïdes et la phase α -Al(Mn,Fe)Si issue des particules primaires. Nous n'observons pas nettement de comportement traduisant deux populations distinctes. Cette phase α -Al(Mn,Fe)Si est en traction comme pour la phase Al₆(Mn,Fe). Ce résultat devrait conduire à une contrainte de compression de la solution solide.

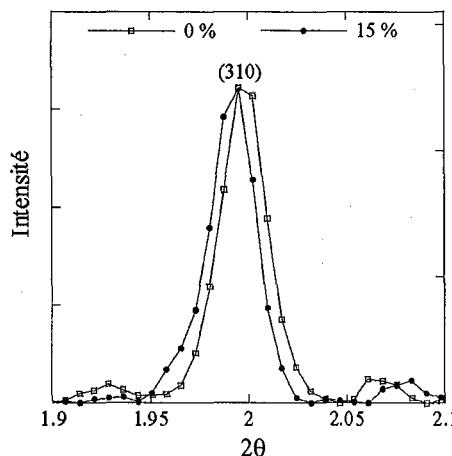


Figure IV.22 : Influence de la déformation sur la position angulaire du pic (310) de la phase α -Al(Mn,Fe)Si à température ambiante après chauffage à 600°C (50°C/h).

		a	V(Å ³)	ε (%)
Sans déformation	Paramètre de maille (Å)	12,6414	2020,16	
Déformation de 15 %	Paramètre de maille (Å)	12,6791	2038,29	0,9

Tableau IV.5 : Paramètre et volume de la phase α -Al(Mn,Fe)Si avec et sans déformation à température ambiante après chauffage à 600°C (50°C/h).

Comme pour les cinétiques de transformation établies en condition isotherme, nous pouvons comparer les résultats d'évolution normalisée de résistivité électrique et celle de la phase α -Al(Mn,Fe)Si issue des particules primaires, ou celle des dispersoïdes.

Pour comparer les résultats d'un point de vue cinétique, nous avons normalisé, par rapport à la température correspondant à l'amplitude maximale de résistivité électrique (ex : 500°C pour l'état non déformé (Figure IV.5)), les variations de résistivité électrique et de fraction volumique de phase α -Al(Mn,Fe)Si au chauffage depuis l'état brut de coulée initial et prédéformé à 15 % dans le même domaine de température. Pour ce faire, nous avons considéré que les variations de résistivité électrique associées à la transformation sont effectives à la même température que celle observée par diffraction des rayons X, ce qui suppose que les variations de résistivité électrique à plus basse température sont associées à de la restauration.

On observe sur la Figure IV.23 que, pour un état initial donné, les courbes obtenues par diffraction des rayons X et résistivité électrique sont très voisines entre la température de début de précipitation et 500°C. ce qui est tout à fait remarquable si l'on considère les origines très différentes de ces résultats. De plus, les deux techniques révèlent très bien l'effet de la déformation sur la température de début de transformation. Pour le cas non déformé, les résultats obtenus par affinement Rietveld au-delà de 500°C (température choisie pour la normalisation) révèlent une augmentation alors que l'évolution de la résistivité électrique traduit une diminution.

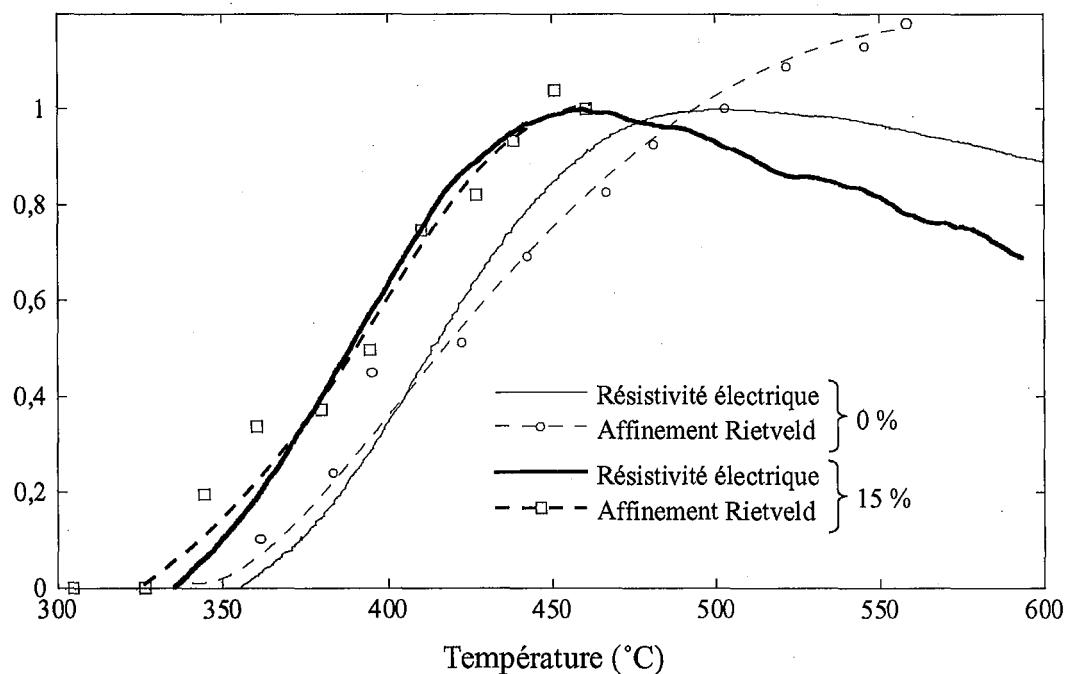


Figure IV.23 : Courbes cinétiques de résistivité électrique et de fraction volumique de phase α -Al(Mn,Fe)Si au cours d'un chauffage continu à 50°C/h.

Nous pouvons également comparer les variations de résistivité électrique et de fraction volumique de dispersoïdes au chauffage depuis l'état brut de coulée initial et prédéformé à 15 % (Figure IV.24).

Là encore, les variations de résistivité électrique traduisent parfaitement celles de fraction volumique de dispersoïdes jusqu'à 500°C et rendent compte de l'effet de la déformation sur les températures de début de transformation de phases.

Au-dessus de 500°C, l'évolution normalisée de la fraction volumique de dispersoïdes issue de l'affinement Rietveld diminue plus fortement en comparaison de celle de la résistivité électrique. Ce résultat s'explique encore par le fait que les variations de résistivité électrique globalisent l'ensemble des deux transformations. En effet, au-dessus de 500°C, la fraction volumique de phase α -Al(Mn,Fe)Si issue des particules primaires continue à augmenter avec la température tandis que celle des dispersoïdes diminue (Figure IV. 25).

Pour confirmer ces analyses, nous avons de nouveau reporté, sur la Figure IV. 26, les variations normalisées de résistivité électrique et celles résultant de l'ensemble des fractions volumiques précipitées, à savoir, la phase α -Al(Mn,Fe)Si (issue de la transformation eutectoïde) et les dispersoïdes. Ainsi, la comparaison des courbes cinétiques résultantes révèle une bonne corrélation, ce qui permet d'attribuer, au même titre qu'en condition isotherme, les variations de résistivité électrique à l'appauvrissement en manganèse dans la solution solide et indirectement à la fraction volumique de dispersoïdes dans les premiers instants et à celle de phase α -Al(Mn,Fe)Si issue des particules primaires pour des temps prolongés.

Cependant, les courbes de résistivité électrique résultantes ne suffisent pas à donner une interprétation complète des mécanismes mis en jeu car cette technique globalise l'ensemble des processus mis en jeu. La compréhension et la déconvolution de l'ensemble des transformations nécessite donc le couplage à d'autres techniques de caractérisation.

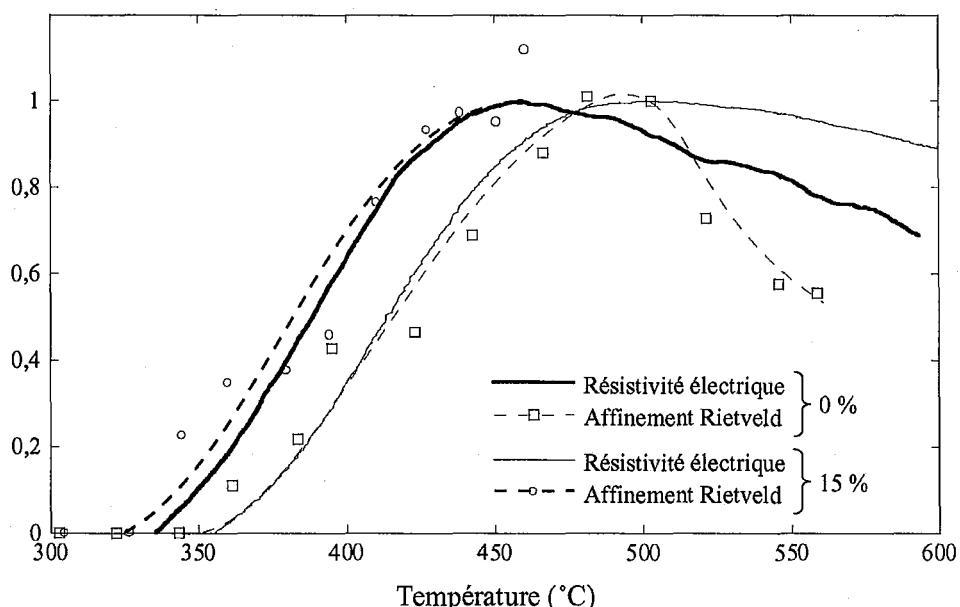


Figure IV.24 : Courbes cinétiques de résistivité électrique et de fraction volumique de dispersoïdes au cours d'un chauffage continu à 50°C/h.

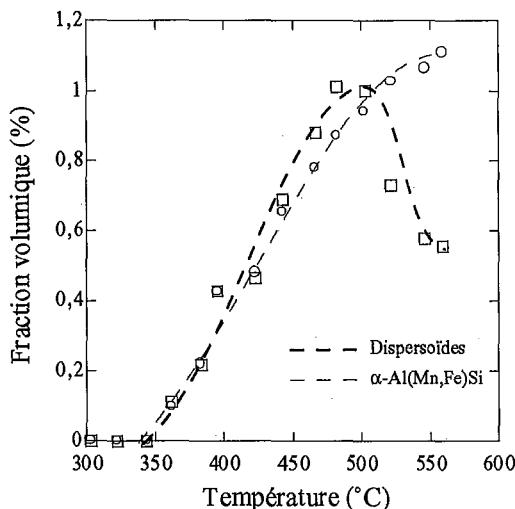


Figure IV. 25 Evolution de la fraction volumique des dispersoïdes et des particules primaires obtenue par affinement Rietveld au cours d'un chauffage continu à 50°C/h depuis l'état non déformé.

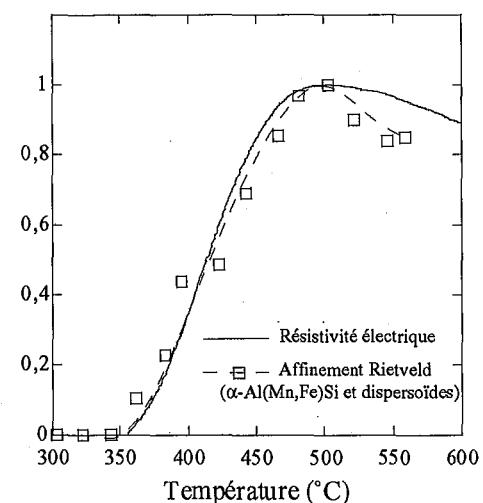


Figure IV. 26 : Courbes cinétiques de résistivité électrique et de fraction volumique de phase α -Al(Mn,Fe)Si et de dispersoïdes au cours d'un chauffage continu à 50°C/h depuis l'état non déformé.

VIII REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [IV.1] Y. Li, L. Arnberg. "Precipitation of dispersoids in DC-cast 3003 alloy", Materials Science Forum, 875-880, (2002).
- [IV.2] Y. Li, L. Arnberg. "Evolution of primary particles in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization", Light Metal 2002, 765-770, (2002).
- [IV.3] Y. Li, L. Arnberg. "Evolution of eutectic intermetallic particles in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization", Materials Science and Engineering A, 347 (1-2), 130-135, (2003).
- [IV.4] H. Zogg, E. Torok, G. Hausch, H. Warlimont. "Physical properties of some Al-rich intermetallic phases", Aluminium, 55 (5), 332-333, (1979).
- [IV.5] Y. Li, L. Arnberg. "Quantitative study on the precipitation behavior of dispersoids in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization", Acta Materialia, 51 (12), 3415-3428, (2003).
- [IV.6] A. Hakonsen, D. Mortensen, S. Benum, T. Pettersen, T. Furu. "Modelling the metallurgical reactions during homogenisation of an AA3103 alloy", Light Metals, 793-800, (2002).

Conclusions et perspectives

Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme européen VirCast. L'ossature du programme européen VIR[*] a été mise en place dans l'objectif d'optimiser la chaîne de production de produits en alliage d'aluminium depuis l'élaboration jusqu'aux étapes de transformation à froid. La pluridisciplinarité requise par une telle étude a conduit à faire collaborer de nombreux laboratoires de recherche et d'industriels pour développer des modèles numériques prédisant les stades de transformation des produits et d'établir leur domaine de validité par le biais d'études expérimentales.

Dans cette étude nous avons porté nos efforts sur l'étude expérimentale des microstructures associées aux changements de phases dans l'alliage 3003 mis en jeu lors de traitements d'homogénéisation effectués après solidification du métal et avant les étapes de mise en forme.

Dans cette optique, nous avons mis en œuvre différentes techniques de caractérisation et d'analyse pour étudier et caractériser quantitativement les évolutions structurales. De plus, notre étude a été réalisée en parallèle à un travail dont l'objectif était la modélisation de la précipitation des dispersoïdes (thèse de M. Serrière).

Nous avons donc conduit des études et des analyses à plusieurs échelles et pour différents modes de chauffage (anisotherme et isotherme) en tentant à chaque étape d'expliquer les processus mis en jeu et d'extraire de nos expérimentations les données quantitatives pertinentes.

Ainsi, nous avons tout d'abord suivi par méthodes in-situ (macro et microscopique), les séquences de transformations de phases au chauffage depuis l'état brut de coulée. La complémentarité de ces expérimentations a permis de décrire les transformations mises en jeu : pour les vitesses les plus lentes, précipitation de dispersoïdes effective vers 350°C puis dissolution de ces mêmes dispersoïdes au-dessus de 500°C ; simultanément, transformation des particules primaires $Al_6(Mn,Fe)$ en phase α - $Al(Mn,Fe)Si$ avec un régime de coalescence au-dessus de 500°C. Ce travail en condition anisotherme nous a également permis d'apprécier toute l'importance de la vitesse de chauffage sur les températures et cinétiques de ces transformations. Ceci nous a conduit à la détermination du domaine de précipitation au chauffage dans un diagramme TCC (Transformation en Chauffage Continu).

Ces transformations ont ensuite été étudiées au cours de maintien isotherme. Les changements de phases sont effectifs dès les premiers instants et se traduisent, au même titre que lors d'un chauffage continu, par l'apparition de la phase α - $Al(Mn,Fe)Si$ et la précipitation de dispersoïdes. La cinétique de ces transformations est très rapide du fait de la forte sursaturation et comme attendu, très fortement dépendante de la température de maintien.

Des études structurales ont également été menées pour identifier l'origine des mécanismes de transformation. La germination de la phase α - $Al(Mn,Fe)Si$ se situe à

l'interface $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ – matrice du fait de l'enrichissement de la matrice en silicium. Celle des dispersoïdes est effective principalement sur les dislocations.

Après avoir caractérisé ces deux transformations, une partie importante du travail a porté sur la quantification en condition isotherme. La diversité des techniques employées pour cette caractérisation (résistivimétrie, analyse d'image et diffraction par rayonnement synchrotron) a permis de confronter les résultats obtenus par ces différentes techniques et de les comparer aux résultats obtenus par modélisation des processus de précipitation de dispersoïdes. Ainsi, nous avons montré que la formation de phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ issue des particules primaires est associée à une forte sursaturation en silicium au voisinage des particules primaires et hérite de la composition initiale en manganèse et en fer de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$. Au cours des maintiens, les particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ et $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ s'enrichissent en manganèse par diffusion à longue distance. Ceci s'accompagne par une augmentation de la largeur de la PFZ traduisant ainsi une déplétion en manganèse dans la PFZ et une dissolution des dispersoïdes (remise en solution des éléments manganèse, fer et silicium). Ce dernier peut ensuite diffuser vers les particules primaires pour continuer le processus de transformation de la phase $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ en phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$.

La formation des dispersoïdes est également associée à la forte sursaturation en silicium dans la solution solide et la cinétique est contrôlée par la diffusion du manganèse. Elle se fait très rapidement par germination et croissance puis par coalescence. L'augmentation de la taille se fait ensuite par coalescence. De plus, dès nos premières caractérisations, les dispersoïdes ont la composition chimique d'équilibre. Cette composition varie uniquement avec la température.

De part ces résultats, nous avons pu attribuer, de manière générale, les variations de résistivité électrique à l'appauprissement en manganèse dans la solution solide et indirectement à la fraction volumique de dispersoïdes dans les premiers instants et à celle de phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ issue des particules primaires pour des temps prolongés. Dans tous les cas, ces fractions volumiques sont tributaires de la teneur en silicium contenu en solution solide et leur cinétique est contrôlée par la diffusion du manganèse initialement sursaturé en solution solide.

Le deuxième volet de ce travail a concerné l'influence d'un écrouissage sur les cinétiques et les températures caractéristiques des transformations au chauffage jusqu'à la température d'homogénéisation. Nous avons ainsi montré que les températures de début et de fin de transformation diminuent d'environ 20°C pour une déformation plastique de 15 %. Il en résulte un décalage des cinétiques de transformation, la cinétique n'étant pas affectée pour une déformation de 15 %. Ceci peut provenir du fait que la cinétique de transformation est principalement contrôlée par la diffusion des solutés ou que la restauration des structures est bien avancée avant le début des transformations.

Par ailleurs, il est intéressant de signaler que seules des morphologies "sphériques" ou "hexagonales" ont été observées pour l'état déformé, en comparaison avec l'état non déformé où les dispersoïdes sont sphériques ou "cylindriques". Toutefois, l'origine de cette différence n'a pas été abordée plus avant.

Tout au long de cette étude, nous avons proposé des pistes pour approfondir certains aspects, développer des dispositifs ou étendre les investigations. Nous rappelons ci-dessous les points principaux qui, à notre sens, mériteraient un examen ou un développement complémentaire.

- L'évaluation de la structure de solidification, notamment l'influence de l'écart à l'équilibre, sur les cinétiques d'évolution structurale permettrait d'étayer nos hypothèses quant aux rôles respectifs des solutés. De plus, cette étude permettrait de déterminer les fractions volumiques des phases en présence et les profils de concentration au voisinage des particules primaires (responsables de la PFZ) en fonction de l'écart à l'équilibre. Pour ce faire, ceci nécessite l'obtention d'états bruts de coulée différents tant en terme de composition chimique de la matrice que de fraction volumique de particules primaires. Pour y parvenir, on peut utiliser différents chemins de solidification pour un même alliage ou plusieurs alliages de compositions complémentaires du 3003.

- L'analyse tridimensionnelle des particules primaires permettrait d'approfondir les changements de morphologie des particules précipitées associés aux conditions thermiques. L'utilisation d'un dispositif permettant de reconstruire la morphologie tridimensionnelle est ici indispensable. A cet effet, on peut envisager une reconstruction 3D à partir de coupes 2D séries (microtome associé à la microscopie électronique et à un logiciel de reconstruction tel que Surf Driver) ou une analyse plus "directe" par tomographie d'absorption X.

- Enfin, il serait intéressant d'approfondir, suivant la méthodologie que nous avons mise en place, l'effet d'une déformation supérieure à 15 % sur les cinétiques de transformations de phases, notamment en condition isotherme, ainsi que sur les processus de restauration et/ou de recristallisation en vue de se rapprocher des conditions de "grandes" déformations rencontrées dans la pratique industrielle.

Annexes

Sommaire

I - Affinement de structure par la méthode de Rietveld.....	133
II - Estimation du libre parcours moyen inélastique dans l'alliage 3003	137
III - Mesure d'épaisseur par diffraction en faisceau convergent.....	140
IV - Influence du prélèvement des échantillons sur la mesure de la résistivité électrique	145
V - In situ precipitation in the Al-Mn-Fe-Si alloy during homogenization treatment.....	147

Annexe I

Affinement de structure par la méthode de Rietveld

PRINCIPE DE LA METHODE

La méthode de Rietveld consiste à ajuster un profil calculé via des données instrumentales et structurales, au profil expérimental par la minimisation des écarts entre les profils au sens des moindres carrés :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

avec w_i : le poids assigné à l'intensité de chaque réflexion égal à $w_i = 1/S_i^2$ (S_i étant la variance assignée à l'observation y_i),
 y_i : l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$,
 y_{ci} : l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$.

Cette méthode a été développée par H.M. Rietveld en 1968 [A.1] pour la diffraction de neutrons et a été adaptée pour la diffraction des rayons X.

Les informations extraites de l'ajustement sont multiples : *paramètres de maille, quantification, tailles de cristallites, microdéformations, occupations des sites, positions des atomes dans la maille et facteur de température.*

PROFIL INSTRUMENTAL ET STRUCTURAL

Le calcul d'intensité à chaque position angulaire 2θ sur le diffractogramme fait intervenir le fond continu ainsi que la somme des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes. Cette intensité est décrite par :

$$y(2\theta) = \sum_{i=1-N} \sum_{(hkl)i} \left[|F_{(hkl)i}|^2 \Omega_{(hkl)i}(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)i}) \cdot P_{(hkl)i} \cdot A_{(hkl)i} \cdot L(2\theta) \right] + y_b(2\theta) \quad (2)$$

avec N : le nombre de phases considérées,
 $(hkl)i$: les indices de Miller hkl d'une réflexion de Bragg de la phase i ,
 S_i : le facteur d'échelle de la phase i ,
 L : le facteur de Lorentz-polarisation,
 $F_{(hkl)i}$: le facteur de structure,
 $\Omega_{(hkl)i}$: la fonction analytique modélisant un pic,
 $P_{(hkl)i}$: le facteur d'orientation préférentielle,
 $A_{(hkl)i}$: le facteur d'asymétrie,
 y_b : l'intensité du fond continu.

- Le facteur d'échelle S_i est relié à la fraction massique x_i de la phase i dans le mélange par :

$$x_i = \frac{(S_i \cdot ZM_i \cdot V_i) / t_i}{\sum_i (S_i \cdot ZM_i \cdot V_i) / t_i} \quad (3)$$

avec ZM : la masse de la maille élémentaire,

V : le volume de la maille élémentaire,

t : le coefficient de Brindley prenant en compte les différences d'absorption.

La **fraction volumique** f_i de la phase i peut ensuite être calculée à partir de la fraction massique x_i résultante, comme suit :

$$f_i = \frac{x_i / \rho_i}{\sum_i x_i / \rho_i}$$

avec ρ_i : la masse volumique de la phase i .

- L'intensité du fond continu y_b est estimée soit par interpolation entre des points judicieusement sélectionnés, soit par affinement des paramètres d'une fonction polynomiale.

- La fonction de forme normalisée $\Omega_{(hkl)i}$ modélise la répartition de l'intensité autour du pic " $(hkl)i$ " à la position angulaire $\theta_{(hkl)i}$. La fonction de profil la plus utilisée à ce jour dans le cas de la diffraction des rayons X sur poudre est la fonction Pseudo-Voight, combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne :

$$\theta_{(hkl)i}(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H) \quad (4)$$

avec

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi \cdot H_{(hkl)i}} \left[1 + 4 \left(\frac{2\theta - 2\theta_{(hkl)i}}{H_{(hkl)i}} \right)^2 \right]^{-1}$$

et

$$G(2\theta) = \frac{2}{H_{(hkl)i}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \cdot \ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_{(hkl)i}}{H_{(hkl)i}} \right)^2 \right]$$

Cette fonction simule la fonction Voigt normalisée, qui résulte du produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne et dont le traitement algorithmique est trop complexe pour être développé dans cette annexe.

- La largeur à mi-hauteur $H_{(hkl)i}$ est fonction de la position angulaire 2θ et de la forme des cristallites. Une expression analytique empirique couramment utilisée est fournie par la loi de Caglioti, Paleotti et Ricci qui conduit à l'affinement de trois paramètres U, V et W [A.2].

$$H_{(hkl)i}^2 = Utg^2 2\theta + Vtg 2\theta + W \quad (5)$$

La minimisation de la fonction (1) conduit à l'affinement des paramètres regroupés dans le Tableau A.1. Pour effectuer l'ajustement des diffractogrammes, nous avons utilisé le logiciel Fullprof dans sa version 2001 [A.3].

Paramètres ajustables affinement	Paramètres structuraux	Paramètres cristallins (a, b, c) Positions atomiques (X, Y, Z) Taux d'occupation des sites (Occ) Facteurs d'agitation thermique (Bov)
	Paramètres de profils des raies	Facteur d'échelle (Scale) Décalage à l'origine Forme des raies (η) Largeur à mi-hauteur (U, V, W) Asymétrie des raies
	Paramètres relatifs au fond continu	Polynôme de degré 5 en 2θ

Tableau A.1 : Paramètres ajustables utilisés pour l'affinement des diffractogrammes par la méthode de Rietveld.

FACTEURS DE CONFIANCE

Lors de l'ajustement entre le profil expérimental et le profil calculé, on cherche à minimiser la différence :

$$D = \sum_{2\theta} w(2\theta) |y_{\text{exp}}(2\theta) - y_{\text{calc}}(2\theta)|^2 \quad (6)$$

La qualité de l'ajustement est mesurée par différents facteurs de confiance (le facteur de profil R_p , le facteur de profil pondéré R_{wp} , le facteur "expected" R_{exp} et le "Goodness Of Fit" χ ou χ^2) qui sont décrits ci-après.

Dans ces expressions, $y_{\text{exp}}(2\theta)$ est la valeur de l'intensité expérimentale au point 2θ , $y_{\text{cal}}(2\theta)$ est la valeur calculée, $I_{\text{exp}}(hkl)$ et $I_{\text{calc}}(hkl)$ sont les intensités intégrées expérimentales et calculées correspondant au plan (hkl) de la phase i.

- Facteur de profil R_p :

$$R_p = \frac{\sum_{2\theta} |y_{\text{exp}}(2\theta) - y_{\text{calc}}(2\theta)|}{\sum_{2\theta} |y_{\text{exp}}(2\theta)|}$$

- Facteur de profil pondéré R_{wp} , avec en diffraction de poudre classique $w(2\theta) = 1/y_{\text{exp}}(2\theta)$:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{2\theta} w(2\theta) |y_{\text{exp}}(2\theta) - y_{\text{calc}}(2\theta)|^2}{\sum_{2\theta} w(2\theta) |y_{\text{exp}}(2\theta)|^2}}$$

- Facteur de Bragg R_{Bragg} pour la phase i (utilise les intensités intégrées au lieu des intensités pas à pas) :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{(hkl)i} |I_{\text{exp}}(hkl)i - I_{\text{calc}}(hkl)i|}{\sum_{hkl} |I_{\text{exp}}(hkl)i|}$$

- Facteur R "expected" : $R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w(2\theta) y_{\text{exp}}(2\theta)^2}}$

avec N : le nombre de points expérimentaux,

P : le nombre de paramètres ajustés.

- Facteur "Goodness of Fit" :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 \text{ ou } \chi = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}}$$

Ces facteurs de confiance permettent de suivre la qualité de l'affinement après chaque cycle. En ce qui concerne notre étude, nous avons choisi d'utiliser le facteur de confiance R_{wp} dont la valeur communément admise pour l'obtention d'un ajustement satisfaisant doit être inférieure à 10 %. Néanmoins, l'examen visuel du diffractogramme calculé par rapport au diffractogramme expérimental reste le meilleur moyen de détection d'anomalies et d'indication sur les corrections à apporter.

Annexe II

Estimation du libre parcours moyen inélastique dans l'alliage 3003

RAPPEL

La détection d'électrons diffusés inélastiquement s'effectue avec un spectromètre couplé à un microscope électronique en transmission (MET). Les électrons diffusés sont collectés en sortie d'échantillon et dispersés en énergie grâce à un champ magnétique.

La détection se fait en parallèle, avec un scintillateur YAG couplé, via des fibres optiques, à une barrette de photodiodes. Le schéma de principe est donné sur la Figure A.1.

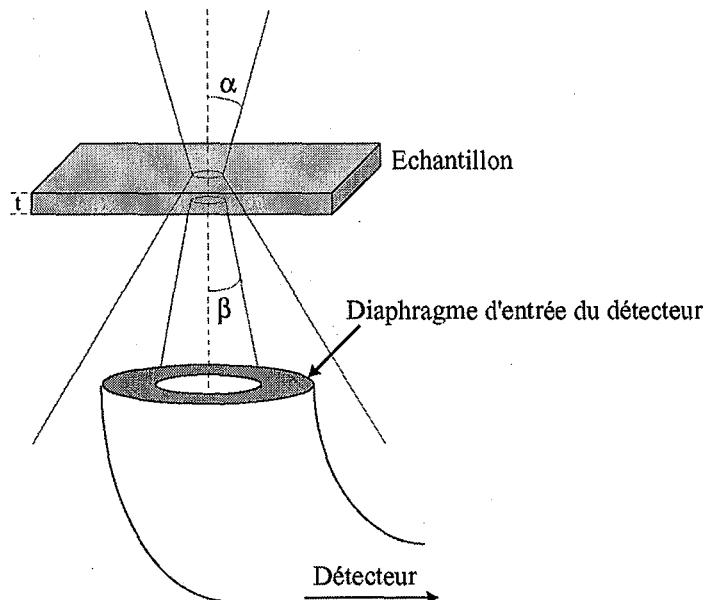


Figure A.1 : Schéma de principe de la mesure EELS, avec α le demi-angle de convergence, β le demi-angle de collection et t l'épaisseur de l'échantillon.

ANALYSE DES PERTES FAIBLES

L'information concernant l'épaisseur de l'échantillon est contenue dans le domaine du spectre correspondant aux pertes faibles. Nous résumons ci-après les bases théoriques permettant de remonter du signal EELS à l'épaisseur de la lame. Nous expliquons ensuite la méthode d'exploitation mise en oeuvre.

Aspect théorique [A.4]

Un spectre EELS est caractérisé par des effets de diffusion multiple. Chaque processus d'interaction (plasmon, ionisation,...) est caractérisé par une section efficace à laquelle on peut associer un libre parcours moyen λ qui est inversement proportionnel à la section efficace. Il s'ensuit que pour un échantillon d'épaisseur donnée t , la probabilité d'excitations

multiples devient importante dès que $t \geq \lambda$. En particulier, pour les épaisseurs usuelles en microscopie électronique à transmission, la probabilité de pertes d'énergie sur les électrons de valence est très élevée (pour une énergie incidente fixée) et donc le libre parcours moyen petit.

Ainsi, il est possible d'accéder au poids de la diffusion multiple sur le spectre à partir du comportement aux faibles pertes d'énergie. Lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente, la fraction des électrons n'ayant subi aucune perte d'énergie décroît exponentiellement, ce que l'on caractérise par un libre parcours moyen inélastique λ . Si $I_0(E)$ est l'intensité du pic de perte nulle, on a alors la relation :

$$\int I_0(E) \cdot dE = \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \int I_p(E) \cdot dE$$

où l'intégrale du membre de gauche représente l'intensité totale du spectre. On en déduit une simple et utile expression de l'épaisseur relative de l'échantillon par :

$$\frac{t}{\lambda} = \ln \left[\frac{\int I_p(E) dE}{\int I_0(E) dE} \right] \quad (1)$$

Le libre parcours moyen inélastique dépend donc de l'énergie cinétique des électrons compensée par un facteur de correction relativiste (tension d'accélération élevée), de l'angle de collection (focalisation) ainsi que de la nature de l'alliage [A.5]. Il est donné par l'expression empirique :

$$\lambda = \frac{106 \cdot F \cdot E_0}{\left\{ Em \times \ln \left(\frac{2 \cdot \beta \cdot E_0}{Em} \right) \right\}} \quad (2)$$

avec E_0 : la tension d'accélération (keV),

β : l'angle de collection (mrad),

Em : la perte d'énergie moyenne (eV), calculée par $Em = 7.6 \cdot \left(\sum_i x_i Z_i \right)^{0.36}$

où Z_i et x_i sont respectivement le numéro atomique et le titre atomique de l'élément considéré.

F : le facteur de correction relativiste, déterminé par la relation suivante :

$$F = \frac{\left(1 + \frac{E_0}{1022} \right)}{\left(1 + \frac{E_0}{511} \right)^2}$$

Aspect pratique

Pour notre étude, nous avons utilisé le mode "diffraction coupling", qui utilise le plan focal image (image en fond clair sur l'écran). Dans ce mode opératoire, l'angle de collection β est déterminé par le diaphragme objectif et le contrôle de la sélection de la surface analysée se fait grâce au diaphragme d'entrée du spectromètre qui est situé juste au-dessous de l'écran de visualisation. Pour nos conditions, l'angle de collection est :

$$\beta = \frac{\phi_{obj}}{2f} = \frac{40 \cdot 10^{-3}}{2 \times 2,3} = 8,69 \text{ mrad}$$

avec ϕ_{obj} : le diamètre du diaphragme objectif = 40 μm ,
 f : la distance focale = 2,3 mm (donnée spécifique au MET CM200).

Connaissant la tension d'accélération appliquée, nous pouvons facilement remonter au libre parcours moyen inélastique. Comme la tension d'accélération influence fortement le calcul du libre parcours moyen pour l'alliage 3003 (Figure A.2), nous avons décidé d'acquérir et d'analyser l'ensemble des spectres de faible perte d'énergie avec les mêmes conditions opératoires : diaphragme objectif de 40 μm et tension d'accélération de 200 kV pour chaque acquisition. Ainsi, le libre parcours moyen inélastique vaut 130 nm.

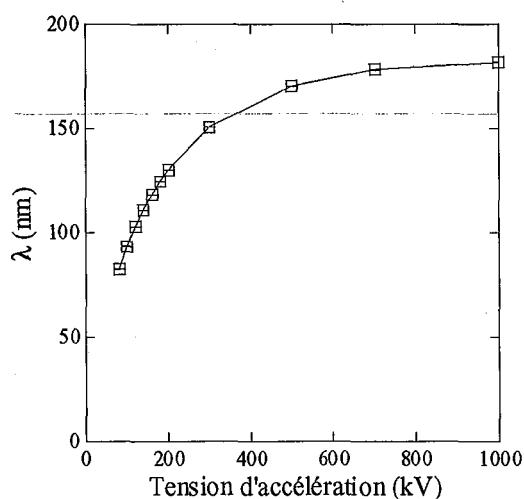


Figure A.2 : Variation du libre parcours moyen inélastique dans l'alliage 3003 avec la tension d'accélération.

Annexe III

Mesure d'épaisseur par diffraction en faisceau convergent

En illuminant la lame mince avec un faisceau convergent, les points de diffraction se transforment en disques dont chaque point correspond à une direction d'incidence différente. Dans les conditions d'excitation "deux ondes" et pour des épaisseurs élevées (théorie dynamique) [A.6], le faisceau diffracté ($k_o \rightarrow k$) peut subir de nouvelles diffractions de moins en moins intenses pendant la traversée de l'échantillon et le nombre de diffraction augmente avec l'épaisseur de la zone analysée. Ainsi, le faisceau diffracté ($k_o \rightarrow k$) subit une seconde diffraction en donnant un faisceau transmis ($k \rightarrow k$) dans la direction du faisceau diffracté et un faisceau diffracté ($k \rightarrow k_o$) dans la direction du faisceau transmis (Figure A.3).

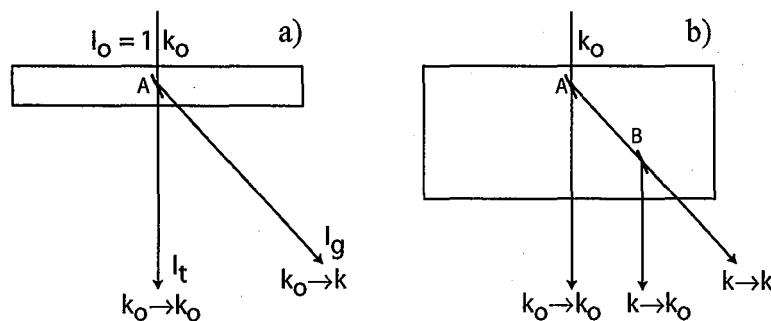


Figure A.3 : Schéma des processus d'interaction pendant la traversée du faisceau d'électrons dans la lame : a) théorie cinématique ; b) théorie dynamique [A.6].

Dans le cas de la théorie dynamique [A.7] [A.8], l'intensité diffractée oscille avec l'écart à la condition de Bragg et avec l'épaisseur selon la relation :

$$I_g = \frac{I}{(s' \xi_g)^2} \cdot \sin^2(\pi s' t) \quad (1)$$

$$\text{avec } s' = \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \quad (2)$$

où t : l'épaisseur;

ξ_g : la profondeur d'extinction pour la réflexion particulière opérante.

La Figure A.4 schématise les disques de diffraction en faisceau convergent, avec dans le disque (hkl), la fonction d'interférence (frange d'égale inclinaison) relative à l'intensité diffractée.

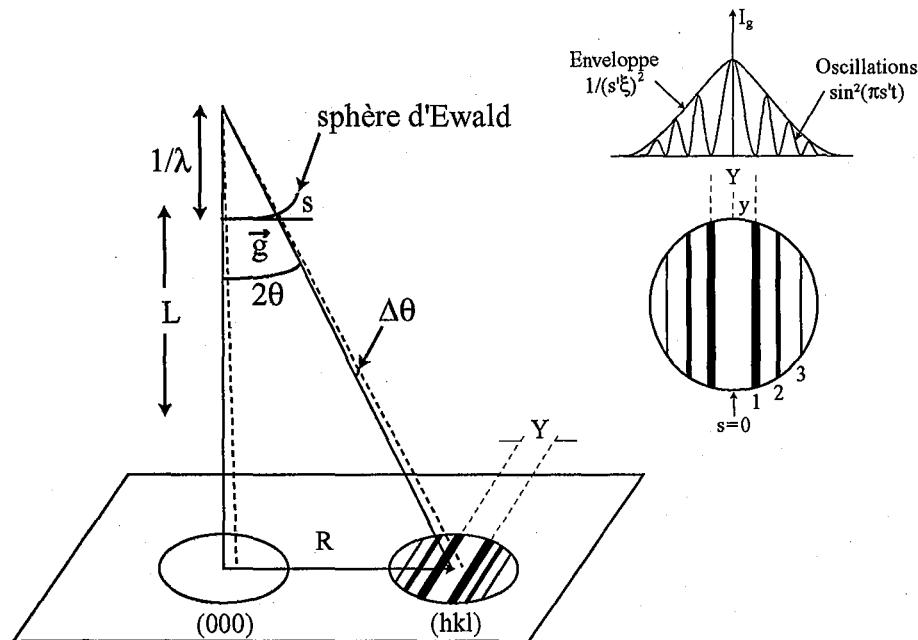


Figure A.4 : Représentation schématique des disques de diffraction en faisceau convergent et des franges d'égale inclinaison.

Dans la plupart des cas, la profondeur d'extinction n'est pas connue. Il est donc nécessaire d'appliquer une méthode graphique itérative pour la détermination de l'épaisseur de la zone considérée, soit pour :

le premier minimum....($I=0$) $s^2 t = 1$

le deuxième " " $s^2 t = 2$

le $n^{\text{ième}}$ " " $s^2 t = n$

le $n^{\text{ième}}$ minimum conduit alors à $s^2 t = n \Rightarrow s^2 t^2 = n^2$

En remplaçant s^2 dans l'équation (2) $s^2 t^2 = n^2$, on obtient :

$$\left(\frac{s}{n}\right)^2 = -\left(\frac{1}{\xi_g^2}\right) \cdot \left(\frac{1}{n}\right)^2 + \frac{1}{t^2} \quad (3)$$

où s est la déviation minimum du $i^{\text{ème}}$ minimum par rapport à la position exacte de Bragg, ξ_g est la profondeur d'extinction pour la réflexion particulière opérante, n est un entier, qui vaut 1 pour le premier minimum puis augmente pour chaque minimum successif et t est l'épaisseur de la lame.

Ainsi, la détermination de t à partir de la relation (3) nécessite la connaissance des écarts de Bragg s correspondant aux franges d'ordre n .

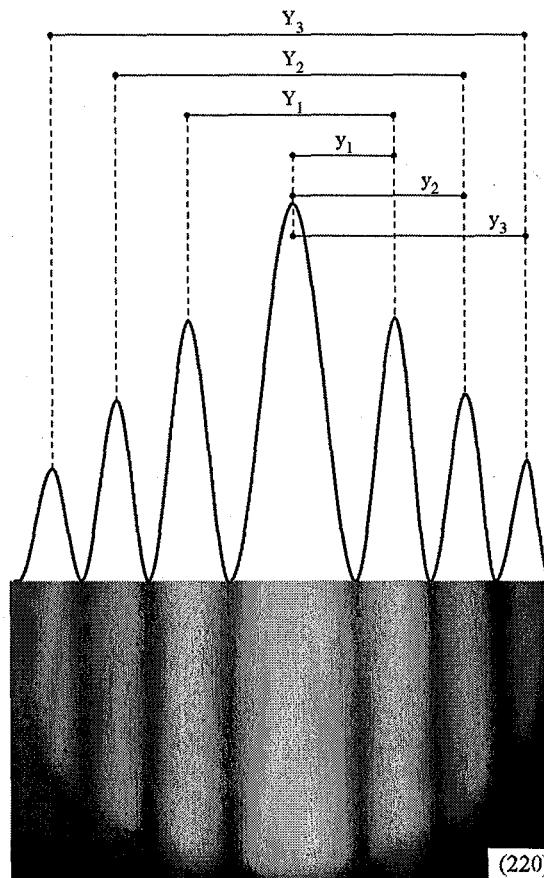


Figure A. 5 : Franges de type Kossel-Möllenstedt d'un diagramme CBED obtenu sur une lame de silicium dans les conditions deux ondes avec le disque de type {200}.

La Figure A. 5 présente un exemple de diagramme de diffraction en faisceau convergent obtenu sur une lame en silicium. La frange brillante centrale du disque de diffraction correspond aux trajectoires électroniques en position exacte de Bragg où $s = 0$. Les espaces inter-franges y dépendent des angles $\Delta\theta$ comme schématisé sur la Figure A.4. A partir de ces espacements, on peut obtenir une déviation s correspondant à la i -ème frange via la relation :

$$s = g_{hkl} \cdot \Delta\theta = \frac{\Delta\theta}{d_{hkl}} \quad (4)$$

$$\text{avec } 2\theta \cdot L = R \quad \text{et} \quad \Delta\theta \cdot L = y$$

où R et L sont respectivement la distance entre les deux disques et la longueur de caméra (Figure A.4).

$$\text{On obtient ainsi :} \quad \frac{\Delta\theta}{2\theta} = \frac{y}{R} = \frac{Y}{2R} \quad (5)$$

La longueur d'onde associée aux électrons accélérés étant très faible ($\lambda = 0,025 \text{ \AA}$), les angles de Bragg sont très petits et la relation de Bragg peut s'écrire simplement :

$$\lambda = 2\theta \cdot d_{hkl} \quad (6)$$

En combinant les équations (4) et (5), on obtient la relation suivant :

$$\Delta\theta = \frac{2\theta \cdot Y}{2R} = \frac{\lambda \cdot Y}{2R \cdot d_{hkl}} \quad (7)$$

Ainsi, l'écart à la position de Bragg correspondant au i ème minimum s'obtient en remplaçant (7) dans la relation (4) :

$$s = \frac{\lambda \cdot Y}{2 \cdot d_{hkl}^2 \cdot R} \quad (8)$$

Pour appliquer cette méthode au diagramme CBED, nous calculons d'abord les valeurs de s pour l'ensemble des franges sombres ($I = 0$). En considérant la première série des valeurs n ($n = 1, 2, 3, \dots$), le tracé de la fonction $(s/n)^2 = f(1/n)^2$ doit donner une droite avec une ordonnée à l'origine et une pente qui correspondent respectivement à $1/t^2$ et $1/\xi^2$ (Figure A.6). Si tel est le cas, l'affection arbitraire de chaque n est bonne. Par contre, si la courbe est incurvée, il faut répéter l'opération en affectant $n = 2$ pour la première frange, l'objectif étant, par itération successive, d'obtenir une droite.

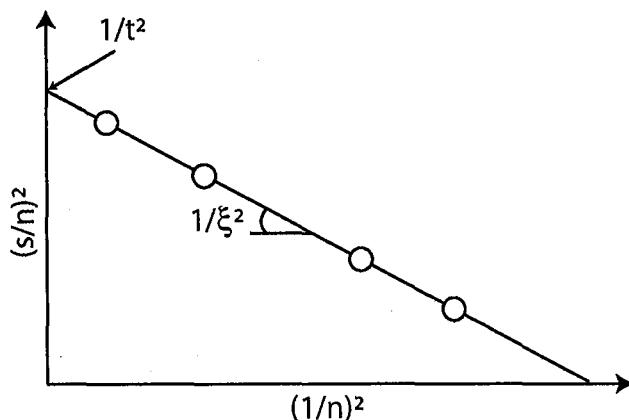


Figure A.6 : Représentation schématique de la courbe $(s/n)^2 = f(1/n)^2$.

Incertitude de la mesure

Dans cette partie, nous estimons l'incertitude faite sur la mesure des espaces interfranges y . Ainsi, nous avons vu précédemment que la loi de Bragg peut s'exprimer simplement dans le cas de faible longueur d'onde par la relation $2\theta \cdot d = \lambda$. Par conséquent, l'incertitude relative de cette relation est obtenue en divisant l'incertitude absolue par la valeur. On obtient alors la relation suivante :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\theta}{\theta} + \frac{\Delta d}{d}$$

En considérant que le faisceau d'électron est monokinétique, nous avons :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0$$

$$\text{Par conséquent : } \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta\theta}{\theta}$$

Dans cette expression, d est la distance interréticulaire égale à l'inverse de la norme du vecteur de diffraction g . On obtient ainsi la relation suivante :

$$g \cdot \Delta d = \left| \frac{\Delta\theta}{\theta} \right|$$

$$\text{avec } \Delta\theta = [g \cdot \theta] \cdot \Delta d \quad (9)$$

L'incertitude étant reliée à $\Delta\theta$, on obtient (Figure A.4) :

$$yi = \Delta X = L \cdot \Delta\theta \quad (10)$$

et, en combinant les relations (9) et (10) :

$$\Delta X = [L \cdot g \cdot \theta] \cdot \Delta d \quad (11)$$

Le terme $L \cdot g \cdot \theta$ étant très élevé, du fait notamment de la longueur de caméra, le moindre écart sur la mesure de la distance interréticulaire d va se manifester par un fort déplacement de X et inversement. Par conséquent, il est conseillé d'utiliser un logiciel permettant le tracé des profils en intensité afin de limiter l'incertitude de la mesure des espaces inter-franges Y (ex : Digital Micrograph).

Annexe IV

Influence du prélèvement des échantillons sur la mesure de la résistivité électrique

L'objectif de cette annexe est de montrer la sensibilité de la mesure de résistivité électrique à d'éventuelles hétérogénéités structurales. A cet effet, nous avons prélevé des échantillons à différents endroits de la billette pour en mesurer la résistivité électrique lors de chauffages à 50°C/h.

L'analyse des enregistrements de résistivité électrique différentielle (Figure A.7) révèle une bonne reproductibilité des mesures lorsque les échantillons sont prélevés en surface (Figure A.7a) et à mi-rayon (Figure A.7b). Ainsi, l'écart de résistivité électrique à l'état brut de coulée sur plusieurs prélèvements est très faible, ce qui suggère que les éléments en solution solide, notamment en manganèse, sont relativement homogènes à mi-rayon et en surface.

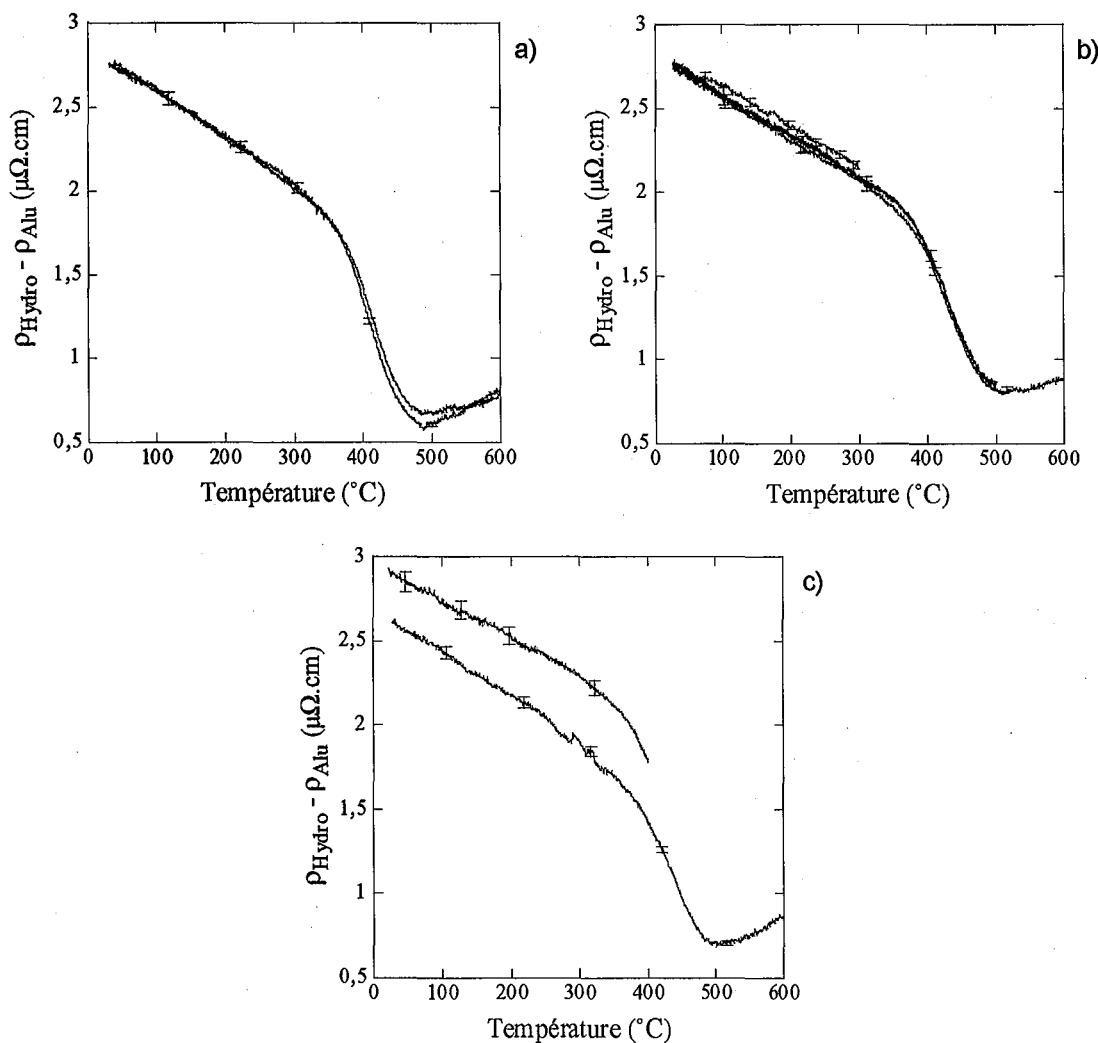


Figure A.7 : Incidence du prélèvement sur l'évolution de la résistivité électrique au chauffage à 50°C/h : a) surface ; b) mi-rayon ; c) cœur.

On peut également constater sur ces figures que les transformations de phases décrites dans le chapitre III sont effectives aux même températures quelle que soit la zone de prélèvement, confirmant ainsi un fort degré d'homogénéité globale en surface et à mi-rayon.

Par contre, au cœur de la billette (Figure A.7c), un écart de résistivité électrique relativement important est observé à température ambiante traduisant une hétérogénéité structurale et de composition significative. En considérant que la résistivité électrique traduit au 1^{er} ordre l'incidence des éléments solutés dans la matrice, nous pouvons supposer que la résistivité électrique est relative à la teneur en élément soluté dans la matrice. Ainsi, pour des teneurs en soluté élevé (résistivité électrique élevée), on observe une transformation de phases effective à plus basse température. Par conséquent, il est essentiel de prélever les échantillons hors de cette zone afin de limiter l'incidence de ces hétérogénéités sur les analyses ultérieures.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DES ANNEXES

- [A.1] H.M. Rietveld. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", Journal of Applied Crystallography, **2**, 65-71, (1969).
- [A.2] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci. "Choice of collimator for a crystal spectrometer for neutron diffraction", Nucl. Instrum. Methods, **3**, 223-228, (1958).
- [A.3] J. Rodriguez-Carvajal, "Fullprof", Version 2001, LLB-CEA, Saclay, France.
- [A.4] R.F. Egerton. "Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope", New York : Plenum Press, (1986).
- [A.5] R.F. Egerton, S.C. Cheng. "Measurement of local thickness by electron energy-loss spectroscopy", Ultramicroscopy, **21**, 231-244, (1987).
- [A.6] J.P. Morniroli. "Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle (Lacbed) : applications aux défauts cristallins", Ed. Paris : Société française des microscopies, (1998).
- [A.7] P.M. Kelly, A. Jostsons, R.G. Blake, J.G. Napier. "Determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy", Phys. Status Solidi (a), **31** (2), 771-780, (1975).
- [A.8] F.R. Castro-fernandez, C.M. Sellars, J.A. Whiteman. "Measurement of foil thickness and extinction distance by convergent beam transmission electron microscopy", Phil. Mag., **52A** (3), 289-303, (1985).

Annexe V

In situ precipitation in the Al-Mn-Fe-Si alloy during homogenization treatment

M. Dehmas, P. Archambault, M. Serriere, E. Gautier, C.A. Gandin.

Aluminium, **78** (10), 864-869, (2002).

LSG2M, Ecole des Mines, UMR CNRS-INPL 7584, F-54042 NANCY Cedex, France

Keywords: AA3003 alloy, homogenization, electrical resistivity, phase transformation.

Abstract. The precipitation kinetics of a commercial as cast AA 3003 alloy has been studied during the heating to the homogenization temperature thanks to three different in-situ methods, i.e. differential electrical resistivity, X-ray diffraction and TEM. Precipitation is pointed out and the overall kinetics are obtained by electrical resistivity measurement. The comparison of the different results allowed to precise the precipitation sequences and their dependency on temperature and heating rate.

Introduction

Aluminium alloys with manganese as the main alloying element are among the most produced alloys in the world today. The alloy studied here is a commercial as cast AA 3003 provided by Hydro as 180 mm in diameter rods. In the as cast state, it is characterized by an inhomogeneous matrix with primary $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ particles and a few $\text{Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ particles. The aim of the present work is to study the sequences and kinetics of the phase transformations involved in this alloy on heating to the homogenization temperature. Microstructural investigations performed in previous studies [1-4] pointed out the transformation of primary $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$ into $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ and the precipitation of intragranular secondary precipitates (dispersoids) identified as $\alpha\text{-Al}(\text{Mn},\text{Fe})\text{Si}$ [5]. Precipitation kinetics were determined by PTE measurements [6,7] or by electrical conductivity measurements [5]. In all cases, these investigations were carried out after homogenization and at room temperature. The specificity of our work is to study the phase transformations and the overall kinetics of precipitation in in-situ heating conditions up to the homogenization treatment. In order to explain the electrical resistivity variations, microstructural and crystallographic investigations were performed on heating by in-situ TEM analysis and X-ray diffraction.

Experimental procedures

The in-situ electrical resistivity measurement is based on the four points method as described on **figure 1**: a constant current of 2A is sent through the sample with pure aluminium wires. The resulting potential difference between the two inner points is amplified ($\sim \times 10^4$) and sent to the computer. The whole device is put into our dilatometer cell in order to perform the heat treatment. The temperature is real time controlled with the aid of a K thermocouple welded on the sample and a numerical PID regulator. The heating rate is then easily changed for the purpose of the study (between 50°C/h and 20°C/s). Considering that the electrical resistivity of the alloy depends mainly on temperature and concentrations of elements in solid solution, and in order to increase the sensitivity of the measurement, the electrical resistivity of pure aluminium (versus temperature) is subtracted from the experimental signal of the 3003 sample at each temperature [8].

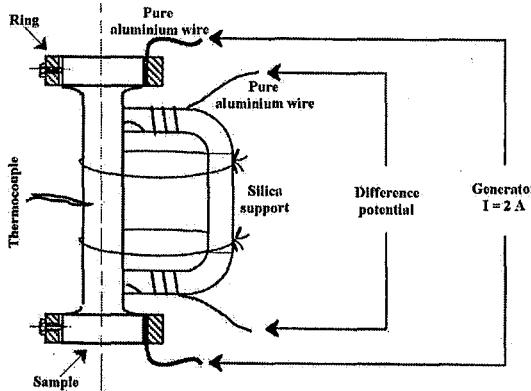


Figure 1: Experimental system for in situ electrical resistivity [9].

In situ X-ray diffraction was used in order to determine the phases present in the alloy at different temperatures. The diffractometer (Inel) is associated with a vacuum furnace (10^{-5} Torr) and a curved detector (120° in 2θ). The Cobalt radiation ($\lambda_{Co} = 1,789 \text{ \AA}$) is given by a primary monochromator. The sample-holder was used in dynamic condition (constant rotation of the sample holder) in order to take into account the effect of the large size of the matrix grains. In order to get a good counting statistics, the acquisition is performed during 2 hours at each temperature step.

The phase transformations have also been observed by Transmission Electron Microscopy (TEM Philips CM12) with a heating holder and operating at 120 kV. Thin foil specimen were prepared by conventional electro polishing with a tension of 20V and a mixed solution of nitric acid (30vol%) and methyl alcohol (70vol%), followed by ion beam thinning in order to avoid any possible chemical interaction between the electrolyte and the precipitates.

Experimental results and discussions

Phase transformations

The differential electrical resistivity variations of the AA3003 alloy on heating at $50^\circ\text{C}/\text{h}$ from the as-cast condition are shown on figure 2. During the heating, a linear variation of the electrical resistivity is first observed followed by a significant decrease between 350°C and 500°C due to a phase transformation (precipitation). Then, the resistivity increases again (which reveals a dissolution process) above 500°C . These characteristic temperatures increase with the heating rate. For a $20^\circ\text{C}/\text{s}$ heating, no transformation is detected and the resistivity variations with temperature are reversible on a subsequent rapid cooling, immediately after this rapid heating.

Bright field images at different heating steps are shown figure 3 (intragranular zone) in order to explain electrical resistivity variations. No changes are observed up to 300°C . At 300°C , a fine precipitation of spherical dispersoids appears close to primary precipitates, followed by an intracellular fine precipitation of dispersoids at 400°C . Maintaining at 500°C , the density of dispersoids decreases and the size increases. At 600°C , a further decrease in the density of dispersoids is also observed. The estimated density and size of dispersoids are shown on figure 4. At 600°C , the size of dispersoids is about 110 nm with a surfacic density of 6 dispersoids per μm^2 . These observations at different temperatures allow to associate the large decrease in the electrical resistivity from 350°C to 500°C with the increase of volume fraction of dispersoids, and the increase of the electrical resistivity above 500°C with their dissolution.

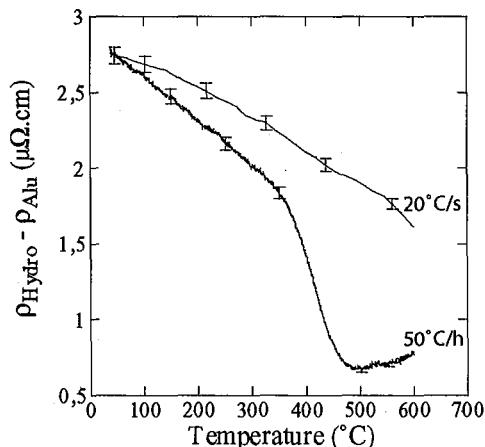


Figure 2: In situ electrical resistivity variation on heating at $50^\circ\text{C}/\text{h}$ and $20^\circ\text{C}/\text{s}$ from the initial as-cast condition.

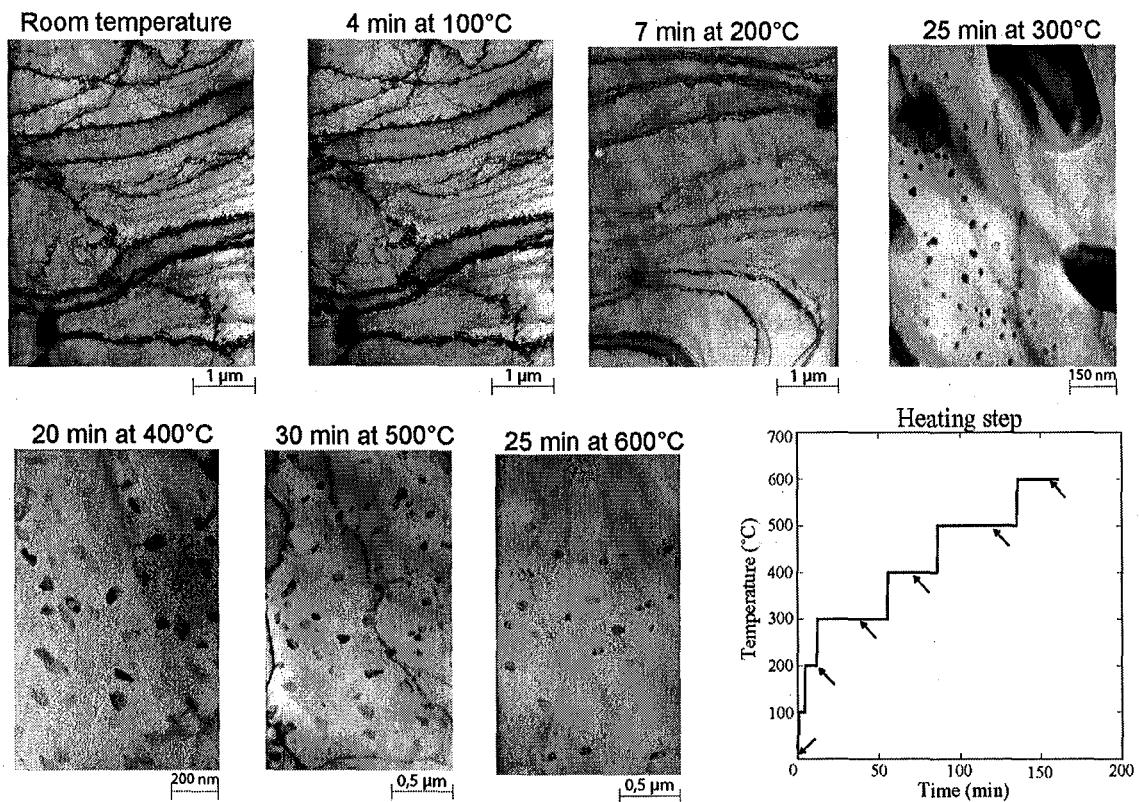


Figure 3: In situ TEM analysis. Bright field images at different heating steps.

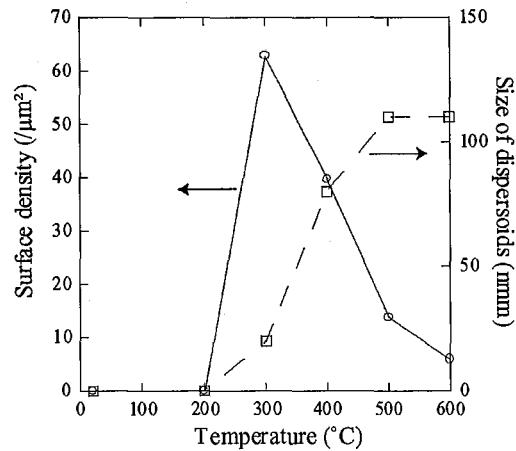


Figure 4: Surface density and size of dispersoids evaluated on images from in situ TEM analysis.

The crystallographic nature of the precipitating phase is determined with in situ X-ray diffraction. From room temperature, the heating (at 50°C/h) is interrupted by isothermal holdings during which the X-ray diffraction patterns are obtained. These are shown on figure 5. At room temperature, two phases are identified as the solid solution of aluminium and $\text{Al}_6(\text{Mn},\text{Fe})$. Determination of unit cell parameters is consistent with literature results. On heating, the angle positions, where diffraction peaks are observed, are modified due to the thermal dilatation. At 300°C, no additional peak is observed. At 400°C, the precipitation of a new phase is detected as shown on figure 5 (phase 2). This phase is indexed as simple cubic and contains silicon. At higher temperatures, no significant modifications are detected mainly because of technical limits. This technique confirms the precipitation from 350°C revealed by in situ TEM analysis and by electrical resistivity measurement. A quantitative analysis of the amount of phases is rather difficult to perform accurately; indeed longer acquisition times would be needed, leading to changes in the microstructure.

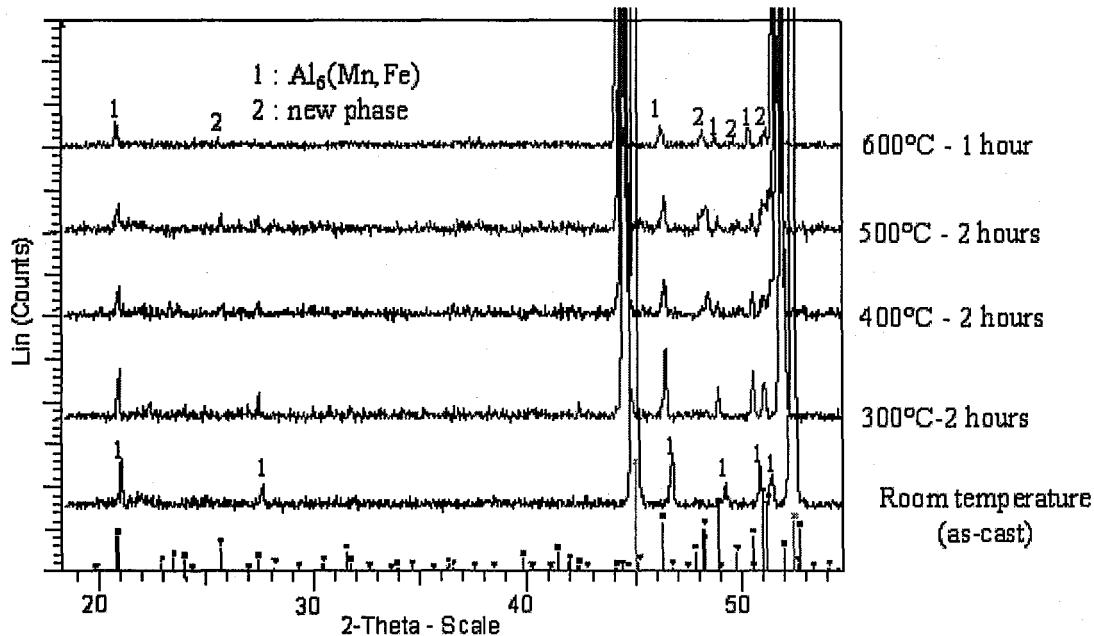


Figure 5: In situ X-ray diffraction: heating at 50°C/h interrupted by isothermal holding steps.

Precipitation kinetics

As electrical resistivity variations are associated with the precipitation evolution, the effect of heating rate, temperature and time of isothermal holding can be studied. At first, the effect of the heating rate is shown on **figure 6a**¹.

The obtained results show that the temperature, at which a departure from the linear variation of electrical resistivity is observed, increases as the heating rate increases. This temperature varies from 350°C at 50°C/h to 475°C at 1°C/s. The temperature at which the electrical resistivity increases again is also increased. These results are summarised **figure 6b**, on a Continuous Heating Transformation diagram (CHT). At the highest heating rate, the transformation is no more detected.

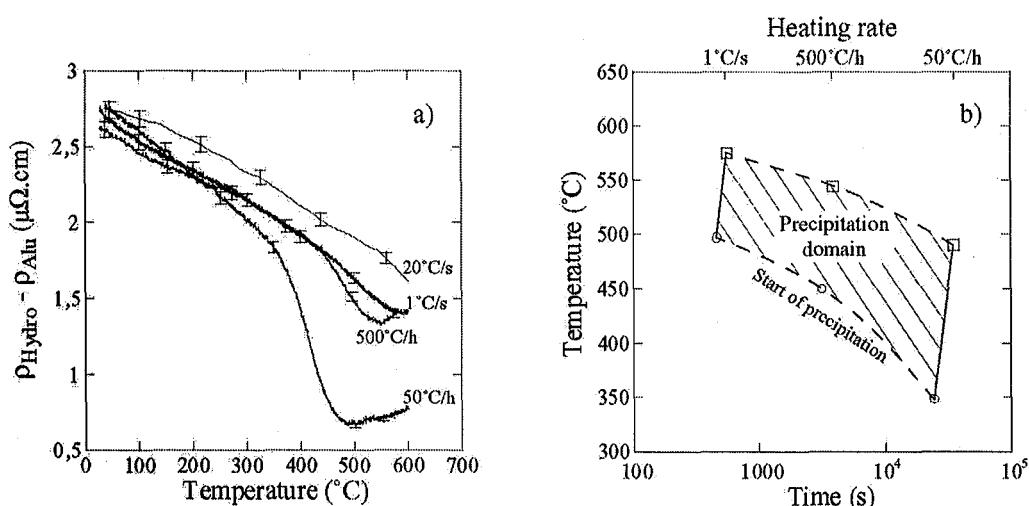


Figure 6: Electrical resistivity evolution during continuous heating and associated Continuous Heating Transformation diagram.

¹ A difference between the electrical resistivity values at room temperature can be noticed, as in the variation in slope of electrical resistivity variations with temperature. This is due to differences in the initial microstructure of the sample (size of the dendritic cells, chemical heterogeneities).

A similar approach can be used to precise the precipitation kinetics in isothermal conditions leading to Time Temperature Transformation diagrams. In this following, we have chosen to present the case of two heating conditions ($50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ and $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$) interrupted at different temperatures for isothermal holding (300°C , 400°C , 500°C and 600°C). The electrical resistivity evolutions registered during these holdings after heating at $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ are shown on **figure 7**. At 300°C , the transformation is not yet started and the resistivity remains nearly constant. At 400°C , the transformation just began during the heating (between 350°C and 400°C) and goes on during the isothermal holding, which is revealed by the significant decrease in the resistivity. At 500°C , the first step of the transformation is nearly completed during the heating, which only promotes a low variation during the holding. For such a low heating rate, and as shown on **figure 6**, the transformation starts before reaching the holding temperature. This implies that the “start of precipitation” cannot be defined while the “end of resistivity evolution” decreases with increasing temperature.

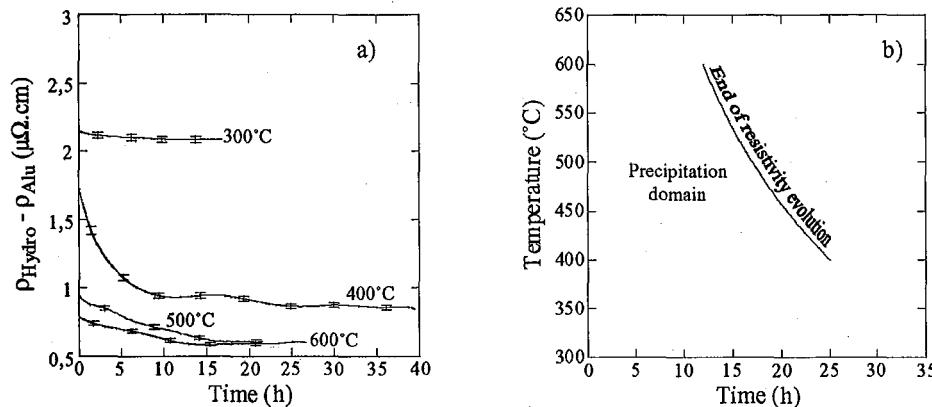


Figure 7: Isothermal electrical resistivity variations and associated TTT diagram.
Continuous heating at $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ interrupted for isothermal holding at different temperatures.

Results obtained during isothermal holdings after heating at $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ from the initial as cast state is presented on **figure 8a**. It is worth noting that no precipitation occurs during the heating step. As in the previous case, no significant variation is observed for holding at 300°C . For temperature ranging from 400°C to 600°C , electrical resistivity decreases immediately when holding at temperature. No incubation time is detected, suggesting that the precipitation starts very fast due to the high supersaturation. The kinetics of electrical resistivity decrease is dependent on the holding temperature. Results are summarised **figure 8b**. Comparing **figure 7b** and **figure 8b** reveals that the time at which electrical resistivity is nearly constant (end of resistivity evolution) depends on the heating rate. Indeed, this time is longer at the lowest temperature and shorter at the higher. These differences can be interpreted in term of competitive processes as the time to reach equilibrium at each isothermal holding temperature depends on the available solute content and the thermal history. Such differences will be interesting to further analyse by modelling the microstructure evolution during the heating [10].

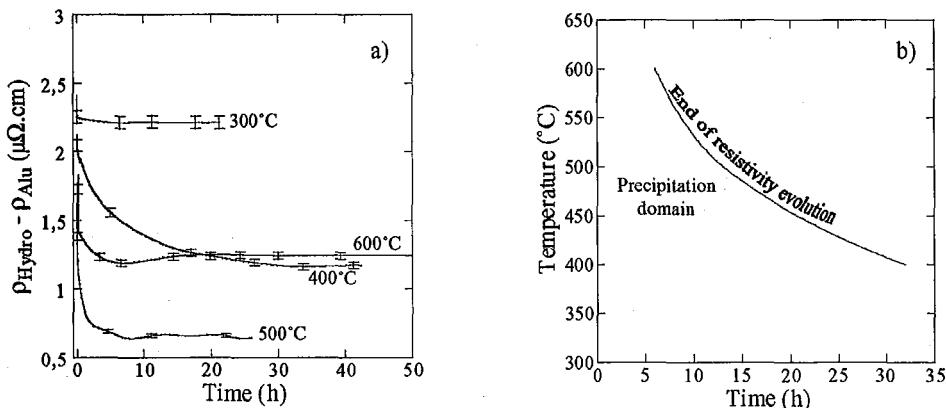


Figure 8: Isothermal electrical resistivity variations and associated TTT diagram.
Continuous heating at $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ interrupted for isothermal holding at different temperatures.

Conclusions

The main conclusions of this work are:

- In situ electrical resistivity variations allow to follow continuously the solid solution evolution (i.e precipitation evolution) on heating and isothermal holding.
- The correlation between the large decrease in electrical resistivity and the secondary precipitates has been established:
 - In-situ TEM analysis confirm precipitation and dissolution during heating for low heating rates.
 - In-situ X-ray diffraction shows that the phase appearing over 300°C is simple cubic and contains Si.
- For a high heating rate (20°C/s), no transformation is detected during the heating itself. This induces different transformation kinetics on subsequent isothermal holding (compared to lower heating rates).
- Precipitation domains and kinetics can be defined for various heating conditions and through CHT and TTT diagrams.

Acknowledgements

This work was carried out as part of the Fifth Framework Competitive and Sustainable Growth programme project GRD1-1999-10921 VIRCAST (Contract N° G5RD-CT-2000-00153). It included the partners: Alusuisse Technology & Management Ltd., Switzerland, Calcom SA, Switzerland, Elkem Aluminum ANS, Norway, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, Hoogovens Corporate Services, The Netherlands, Hydro Aluminum AS, Norway, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, Norwegian University of Science and Technology, Norway, Péchiney S.A., France, VAW aluminum AG, Germany, and IFE, Norway and SINTEF, Norway, as major subcontractors. Funding by the European Community and by the Office Fédéral de l'Education et de la Science (Bern) for the Swiss partners is gratefully acknowledged.

References

- [1] P. Furrer: Z. Metallkunde, Vol. 70, 1979, p. 699.
- [2] E. Trømborg: PhD. Thesis, February 1994, p34-66.
- [3] D.T.L. Alexander, R.G. Hamerton, H. Cama, A.J.E. Flemming and A.L. Greer: EMAG 2001, p175-178.
- [4] D.T.L. Alexander, R.G. Hamerton, H. Cama and A.L. Greer: submitted to light metal 2002.
- [5] Y. Li and L. Arnberg: submitted to ICAA8.
- [6] N.J. Luiggi: Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 28B, 1997, p125-133.
- [7] N.J. Luiggi: Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 28B, 1997, p149-159.
- [8] P. Archambault, D. Godard, Scripta Materialia, Vol. 42, 2000, p675-680.
- [9] D. Godard: PhD. Thesis, January 1999.
- [10] M. Serriere, Ch.-A. Gandin, E. Gautier, P. Archambault, M. Dehmas: ICAA 8 to be published.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

000

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Jean-Paul MORNIROLI, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
Villeneuve d'Ascq**

Monsieur Alexis DESCHAMPS, Maître de Conférences, LTPCM/ENSEEG, Saint Martin d'Hères

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur DEHMAS Moukrane

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANOEUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Evolutions microstructurales couplées de l'alliage d'aluminium 3003 au cours de
traitement d'homogénéisation et influence d'un écrouissage préalable"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 06 septembre 2004

Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER



SCD INPL BRABOIS

OUVERT DU LUNDI AU VENDREDI
8h30-18h30
tel : 03 83 59 60 20

DATE limite du pret :

10 MAI 2007

14 MAI 2007

14 MAI 2008

Résumé

Ce travail est consacré à l'évolution des microstructures associées aux changements de phases à l'état solide dans l'alliage AA3003 avec et sans sollicitations mécaniques. Dans cette optique, le suivi des séquences de transformations de phases à partir de l'état brut de coulée jusqu'à la température d'homogénéisation en condition isotherme et anisotherme a été entrepris à l'aide de plusieurs techniques in situ (résistivimétrie électrique, analyse enthalpique, diffusivité thermique, MET et rayonnement synchrotron). Ces analyses aux résultats concordants ont permis de préciser les mécanismes, les températures et les cinétiques des transformations ainsi que les morphologies, les fractions volumiques des phases précipitées et leur cristallographie (paramètre de maille, relation d'épitaxie...). Au chauffage depuis l'état brut de coulée, on observe la transformation des particules primaires $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ en phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ et la précipitation intragranulaire de dispersoïdes. Des données quantitatives obtenues en fonction du temps et de la température par traitement isotherme et anisotherme ont permis de valider les données rapportées par rayonnement synchrotron et par le modèle de précipitation développé au laboratoire. On a également montré par analyse EDS couplée au MET que la composition chimique des phases varie avec le temps et la température et tend vers une composition d'équilibre proche de celle calculée avec ThermoCalc. Par une démarche similaire, nous avons révélé la diminution des températures de transformations associée au taux d'écrouissage ainsi que la précipitation préférentielle des dispersoïdes sur les parois des cellules issues de la déformation. L'incidence de la densité de défauts sur la morphologie des précipités et sur le taux et la cinétique de précipitation a également été quantifiée. La croissance de ces cellules et l'évolution de la densité de dislocations lors de traitement anisotherme sont analysées qualitativement.

Mots-clés: alliage d'aluminium 3003, cinétique de transformation de phases, homogénéisation, écrouissage, techniques de caractérisation in situ.

Abstract

This work is dedicated to the structure evolutions associated with phase transformations at solid state in the 3003 alloy with and without mechanical stresses. The phase transformations sequences are studied from the as-cast state and up to the homogenization temperature thanks to several in situ experimental techniques (electrical resistivity, DSC, thermal diffusivity, TEM and synchrotron radiation). These analysis have allowed to precise the mechanisms, temperatures and kinetics of phase transformations, the morphologies and volume fraction of precipitated phases and their crystallography (unit cell parameter, orientation relationship...). The transformation of primary precipitates $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ into $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ phase and the intragranular precipitation of dispersoids are observed on heating from the as-cast state. The quantitative values obtained versus time and temperature in isothermal and anisothermal conditions have allowed to validate the results obtained by synchrotron radiation and with the precipitation model developed in the laboratory. We have also showed by EDX analysis coupled with TEM that the chemical composition of the phases varies with time and temperature and tend towards the equilibrium composition given by ThermoCalc. Using a similar approach, we have revealed the decrease of the transformation temperatures associated with strain hardening and the preferential precipitation of dispersoids on the walls of the cells provided by the deformation. The incidence of the dislocation density on the morphology of the precipitates and on the rate and kinetics of precipitation has also been quantified. The cell growing and the evolution of the dislocation density during the anisothermal treatment are also qualitatively analysed.

Keywords: 3003 aluminum alloy, kinetics of phase transformations, homogenization, strain hardening, in situ characterization techniques.

L.S.G.2M., E.N.S.M.N., Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex.