



École Nationale Polytechnique d'Alger

Département de Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie des matériaux

*Etude des effets du vieillissement thermique
sur la résistance à la corrosion de l'alliage
d'aluminium EN AW-6060 dans une
solution de NaCl*

BOULACHEB Samir.

CHELOUTI Mounir.

Sous la direction du Dr. Kamel ABADLI
Présenté et soutenu publiquement le: 20/06/2018

Composition du Jury :

Président	Mr. M.E. DJEGHLAL	Professeur	ENP
Rapporteur/ Promoteur	Mr. K. ABADLI	Docteur	ENP
Examineurs	Mr. H. YOUSFI	Professeur	ENP
	Mr. M. KASSER	Professeur	ENP



École Nationale Polytechnique d'Alger

Département de Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie des matériaux

***Etude des effets du vieillissement thermique
sur la résistance à la corrosion de l'alliage
d'aluminium EN AW-6060 dans une
solution de NaCl***

BOULACHEB Samir.

CHELOUTI Mounir.

Sous la direction du Dr. Kamel ABADLI

Présenté et soutenu publiquement le :20/06/2018

Composition du Jury :

Président	Mr. M.E. DJEGHLAL	Professeur	ENP
Rapporteur/ Promoteur	Mr. K. ABADLI	Docteur	ENP
Examineurs	Mr. H. YOUSFI	Professeur	ENP
	Mr. M. KASSER	Professeur	ENP

Dédicace

Dédicace

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse,
leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

*A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien
moral,*

A mes chers frères pour leur appui et leur encouragement,

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours
universitaire,*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit
de votre soutien infailible,*

Merci d'être toujours là pour moi

CHELOUTI Mounir

Dédicace

Dédicace

*À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse,
leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

*À ma chère sœur Houda pour son encouragements permanents, et
son soutien moral,*

*À mes chers frères, Imad et Hamza pour leur appui et leur
encouragement,*

*À toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours
universitaire,*

À tous mes camarades et collègues ;

À tous ceux qui me sont chers

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit
de votre soutien infailible,*

Merci d'être toujours là pour moi

BOULLACHEB Sam

Remerciements

Remerciements

Nous remercions, en premier lieu, Dieu tout puissant qui nous a éclairé le bon chemin.

*Nous tenons vivement à remercier Notre promoteur le Dr. **K. ABADLI**, pour avoir dirigé cette thèse. Merci pour son soutien interromptu, ses précieuses conseils scientifique, sa grande disponibilité, son intérêt pour mes travaux et sa manière inimitable de poser des questions depuis les premiers pas de ce modeste travail.*

*Ainsi, Nous exprimons Nos plus sincères remerciements au Mr. **M. E. DJEGHLAL**, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Nos sincères gratitude vont à Nos enseignants Mr. **H. YOUSFI** et Mr. **M. KASSER** pour avoir accepter de juger ce travail et de faire partie du jury d'examen.*

*Nous remercions chaleureusement Madame **Naima BEDDIAB**, Docteur et enseignante à l'université de Boumerdes pour l'accomplissement des essais électrochimiques.*

*Nous adressons nos remerciements à Madame **Nabila SAIDI**, Responsable du Service Étude Minéralogie à CRD Boumerdes et à tout les membres du laboratoire qui nous ont aidés pour réaliser l'étude de diffraction des rayons X.*

Nous adressons également nos remerciements à Samia, l'ingénieur du département Génie des Matériaux pour sa disponibilité et son soutien durant la réalisation expérimentale.

Un grand remerciements à tous nos enseignants qui nous ont donné cette formation de métallurgiste durant les trois années passées ensemble.

Ainsi Que toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, trouve ici l'expression de nos vifs remerciements et notre profonde gratitude.

Résumé

ملخص:

في إطار هذا العمل ، نحن مهتمون بدراسة سبائك الألمونيوم Al-Mg-Si. هذا النوع من السبائك ذو تصلب هيكلية مطلوب لاستخدامها صناعيا. سبائك ال Al-Mg-Si هي من السبائك ذو تصلب هيكلية ذات أهمية كبيرة في مجال صناعة السيارات , التطبيقات الفضائية....
تهدف هذه المذكرة إلى دراسة حركية الترسيب في الطور " β " أثناء مختلف الأزمنة الحرارية لسبائك الألمونيوم 6060 (Al-Mg-Si) وتأثيرها على تآكل هذه السبائك. لهذا نحن نستند على أداة التوصيف عن طريق استخدام تقنيات تجريبية مختلفة مثل الميكروسكوب البصري ، الصلابة الدقيقة ، حيود الأشعة السينية والاختبارات الكهروكيميائية.
الكلمات الدالة : سبائك الألمونيوم Al-Mg-Si , تصلب هيكلية, الترسيب, الطور " β " , الأزمنة الحرارية, حيود الأشعة السينية, اختبارات كهروكيميائية, التآكل.

Abstract:

Under this work, we are interested in the study of Al-Mg-Si aluminum alloys. Al-Mg-Si alloys are structural hardening alloys and have great interest in the automotive industry, aerospace applications,....

The aim of memory is to study the kinetics of the β " phase precipitation during different thermal treatments of aging and its influence on the corrosion of a 6060 aluminum alloy. For this reason we based ourselves on the characterization tool by using various experimental techniques such as optical microscope, micro-hardness, X-ray diffraction and electrochemical tests.

Key words : Al-Mg-Si aluminium alloys, structural hardening, precipitation, β " phase , thermal aging treatments, X-ray diffraction, electrochemical tests, the corrosion.

Résumé :

Dans le cadre de ce travail, nous sommes intéressés par l'étude des alliages aluminium Al-Mg-Si. Les alliages Al-Mg-Si sont des alliages à durcissement structural et ont un grand intérêt dans l'industrie d'automobile, les applications aérospatiales,....

Ce mémoire a pour objectif d'étudier la cinétique de la précipitation de la phase β '' pendant différents traitements thermiques de vieillissement et son influence sur la corrosion d'un alliage d'aluminium 6060.

Pour cela nous nous sommes basé sur l'outil de caractérisation en utilisant différentes techniques expérimentales telles que le microscope optique, la micro-dureté , la diffraction des rayons X et des essais électrochimiques .

Mots clés : alliages aluminium Al-Mg-Si, durcissement structural, la précipitation, phase β '' , traitements thermiques de vieillissement, la diffraction des rayons X, essais électrochimiques, la corrosion .

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	16
Chapitre.I : Les Alliages Al-Mg-Si	19
I.1 Introduction :	20
I.2 L'aluminium :	20
I.3 Propriétés de l'aluminium :	20
I.3.1 Propriétés physiques :	21
I.3.2 Propriétés mécanique :	22
I.3.3 La tenue à la corrosion:	22
I.3.4 Soudage :	23
I.3.5 Mise en forme :	23
I.3.6 Aptitudes aux traitements de surfaces :	23
I.4 Influence des éléments d'additions.....	24
I.5 Familles d'alliages d'aluminium.....	26
I.5.1 Les alliages de moulage:	27
I.5.2 Les alliages de corroyage	27
I.6 Désignation des alliages d'Aluminium de corroyage	31
I.6.1 Désignation numérique : (NF EN 573-1)	31
I.6.2 Désignation alphanumérique : (NF EN 573-2)	31
I.6.3 Désignation des états de livraison Alliages corroyés :	31
I.7 Les alliages Al-Mg-Si:.....	32
I.7.1 Les alliages d'Aluminium 6060.....	34
Chapitre.II : Le durcissement structural des alliages Al-Mg-Si	36
II.1 Introduction	37
II.2 Traitement thermique de vieillissement	37
II.2.1 Mise en solution	38
II.2.2 La trempe	39
II.2.3 Le revenu (Vieillessement)	39
II.3 Phénomène de précipitation	40
II.3.1 Mécanisme de précipitation	40

Sommaire

II.3.2	Précipitation des alliages Al-Mg-Si.....	48
II.4	Précipitation et comportement mécanique de la série 6000	53
II.5	Influence de la composition de l'alliage	54
II.5.1	Effet de l'addition de cuivre	54
II.5.2	Effet de la présence des éléments de transition.....	55
II.5.3	Effet du rapport Si / Mg.....	55
II.5.4	Rôle des lacunes de trempe	56
II.5.5	Effet des traitements thermiques.....	56
II.6	Le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov	57
II.6.1	Modification du modèle JMA	58
II.6.2	Détermination des paramètres (n) et (k) de la réaction correspondante	58
II.6.3	L'énergie d'activation de la précipitation	60
Chapitre.III : Comportement en corrosion des alliages Al-Mg-Si.....		
III.1	Introduction	63
III.2	Corrosion des alliages d'Aluminium	63
III.2.1	Élément de base	63
III.2.2	Les formes de corrosion des alliages d'aluminium	66
III.2.3	Les milieux de corrosion de l'aluminium	71
III.2.4	Prévention de la corrosion des alliages d'aluminium	73
III.2.5	Influence des éléments d'alliage	73
III.2.6	Influence des traitements thermiques	76
III.3	Tenue a la corrosion des alliages Al-Mg-Si	76
III.4	Courbes de polarisations typiques en milieux chlorurés NaCl 0.5M.....	77
III.5	Conclusion.....	79
Chapitre.IV : Matériaux et techniques expérimentales		80
IV.1	Introduction	81
IV.2	Matériaux étudiés	81
IV.3	Préparation des échantillons :.....	82
IV.4	Traitements thermiques appliqués :.....	83
IV.5	Observation micrographique.....	84
IV.5.1	Enrobage	84
IV.5.2	Polissage mécanique	84
IV.5.3	Attaque chimique	85
IV.6	Microscopie optique.....	85
IV.7	Essais de micro-dureté	86

Sommaire

IV.8	Etude de la précipitation	88
IV.8.1	Cinétique de précipitation	88
IV.8.2	Energie d'activation	89
IV.9	Diffraction des Rayons X.....	89
IV.9.1	Source du rayon X.....	90
IV.9.2	La loi de Bragg	90
IV.9.3	Intensité de raies de diffraction.....	91
IV.10	Analyse électrochimique	92
IV.10.1	Tests électrochimiques.....	92
IV.10.2	Conditions électrochimiques :	93
Chapitre.V	Résultat et interprétation	99
V.1	Introduction	100
V.2	Résultats de l'analyse RX	100
V.3	Analyse micrographique.....	102
V.3.1	Revenu à 175°C.....	103
V.3.2	Revenu à 185°C.....	104
V.3.3	Revenu à 200°C.....	105
V.3.4	Revenu à 220°C.....	106
V.4	Résultats des mesures de micro-dureté	106
V.4.1	La maturation	106
V.4.2	Le revenu.....	107
V.5	Cinétique de précipitation.....	111
V.5.1	Courbes de la fraction transformée.....	111
V.5.2	Détermination des paramètres n et k.....	112
V.6	Energie d'activation.....	113
V.6.1	Energie d'activation de germination.....	114
V.6.2	Energie d'activation de croissance.....	115
V.7	Essai de corrosion électrochimique	116
V.7.1	Evolution du potentiel libre	116
V.7.2	Essais potentiodynamiques	116
V.8	Interprétation générale	122
V.8.1	Evolution structurale	122
V.8.2	Durcissement dans l'alliage d'aluminium 6060	122
V.8.3	Cinétique de précipitation	123
V.8.4	Diffractions des rayons X	123

Sommaire

V.8.5	Comportement en corrosion	123
Conclusion générale	126
Références bibliographiques	128

Liste des figures

Liste des figures :

Figure I.1 : Comparaison des caractéristiques mécaniques des alliages d'aluminium [19]	30
Figure I.2 : Partie du diagramme d'équilibre Aluminium-Mg ₂ Si, coupe pseudo binaire [27]	33
Figure II.1 : Structure micrographique d'alliages d'aluminium 2017 (G340) présentant le phénomène de brûlure.....	38
Figure II.2 : Evolution isotherme de la taille, du nombre et de la fraction volumique des précipités.....	41
Figure II.3 : Variation d'énergie libre causée par la formation de germes de rayon R	43
Figure II.4 : Différents cas rencontrés dans les transformations de phases a) Germination avec un taux constant durant toute la transformation. b) Saturation des sites. c) Transformation cellulaire	45
Figure II.5 : Germe de taille critique pour une germination en joint de grain	45
Figure II.6 : Germe de taille critique ayant une relation d'orientation avec l'un des grains	46
Figure II.7 : Représentation schématique de trois types de précipitation	47
Figure II.8 : Zones G P dans un alliage Al-Mg ₂ Si (aiguilles le long [100] Al)	50
Figure II.9 : Structure monoclinique de la phase β''	51
Figure II.10 : Structure hexagonale de la phase β'	52
Figure II.11 : Structure CFC de la phase β	52
Figure II. 12 : Evolution du durcissement structural en fonction du type de précipité pour la série 6000	54
Figure II.13 : la variation de la courbe de la cinétique suivant la variation de n	59
Figure II.14 : La variation de la courbe de la cinétique suivant la variation de K.....	60
Figure II.15 : Construction graphique pour déterminer l'énergie d'activation d'une transformation en conditions isotherme.....	61
Figure III.1 : Représentation schématique de la formation du film de Al ₂ O ₃ par déprotonation de l'eau : (a) dissolution d'un cation et déprotonation (b) répétition du processus (c) pontage entre sites voisins (d) film partiellement formé (e) film consolidé par déprotonation et	

Liste des figures

formation d'un pont au point de dissolution facile. Le résultat est un film moins hydraté.....	64
Figure III.2 : Diagramme de Pourbaix E-pH de l'aluminium dans l'eau chimiquement pure à 25°C.....	65
Figure III.3 : Corrosion par piqûres de l'alliage 7075 , après 2 h d'immersion dans une solution 0,1 M de Na ₂ SO ₄ + 0,1 M de NaCl.....	68
Figure III.4 : Mécanismes de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium.....	68
Figure III.5 : Micrographie optique de l'interface d'un couple galvanique Al pur / Cu pur après 24 h d'immersion en milieu Na ₂ SO ₄ 10 ⁻³ M.....	69
Figure III.6 : Corrosion inter-granulaire de l'alliage 2024 T351, après 24 h d'immersion dans une solution 0,1 M de Na ₂ SO ₄ + 0,1 M de NaCl.....	70
Figure III.7 : Photomicrographie MEB d'un alliage 2024 T351 développant de la corrosion feuilletant.	70
Figure III.8 : Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion et à la fatigue des alliages d'aluminium.....	73
Figure III.9 : Evolution du potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction de l'enrichissement en éléments d'addition. Les pourcentages atomiques indiquent les limites de solubilité de l'élément.....	75
Figure III.10 : Courbes de polarisation anodique types, Acier inoxydable et aluminium dans NaCl 0.5M.....	79
Figure IV.1 : Structure de l'état brut.....	82
Figure IV.2 : Forme et dimensions des échantillons.....	83
Figure IV.3 : représentation schématiques des séquences des traitements thermiques.....	83
Figure IV.4 : Polisseuse mécanique de type hitech europe.....	84
Figure IV.5 : Polisseuse de finition MECAPOL P300.....	85
Figure IV.6 : Microscope optique de type OPTIKA. (ENP, laboratoire de métallurgie).....	86
Figure IV.7 : Principe de l'essai de micro-dureté.....	87
Figure IV.8 : le micro-duromètre utilisé pour nos essais.....	87

Liste des figures

Figure IV.9 : L'allure de $\ln[\ln(1/1-F)]$ en fonction de $\ln(t)$	89
Figure IV.10 : Principe de la loi de Bragg.....	91
Figure IV.11 : Diffractomètre utilisé dans nos essais.....	92
Figure IV.12 : Modèle d'échantillon pour les analyses électrochimiques.....	94
Figure IV.13 : Schéma d'installation du système de mesure.....	94
Figure IV.14 : Système de mesure électrochimique utilisé.....	94
Figure IV.15 : Interface du logiciel NOVA1.7 avec explication de fonctionnement	95
Figure IV.16 : Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel.....	98
Figure V.1 : Diffractogramme DRX correspondant à différentes durées de revenu à 185°C (a) : 4h, (b) : 8h, (c) : 16h, (d) : 20h.....	101
Figure V.2 : Variation du paramètre de la maille de la solution solide \square en fonction de la durée de revenu à 185°C.....	102
Figure V.3 : microstructure des échantillons vieillis à 175 °C : a)-vieillis 48 h, b)-vieillis 8h.....	103
Figure V.4 : microstructure des échantillons vieillis à 185 °C a) vieillis 20 h, b) vieillis 8h.....	104
Figure V.5 : microstructure des échantillons vieillis à 200 °C a) vieillis 16 h, b) vieillis 4h.....	105
Figure V.6 : microstructure des échantillons vieillis à 220 °C : a) vieillis 5 (h), b) vieillis 2(h).....	106
Figure V.7 : Evolution de la microdureté au cours du revenu naturel.....	107
Figure V.8 : Courbe de la micro-dureté en fonction du temps pendant un vieillissement de 175°C.....	108
Figure V.9 : Courbe de la micro-dureté pendant un vieillissement de 185 °C.....	108
Figure V.10 : Courbe de la micro-dureté pendant un vieillissement de 200 °C.....	109
Figure V.11 : Courbe de la micro-dureté en fonction du temps pendant un vieillissement de 220°C.....	110
Figure V.12 : courbe de microdureté en fonction de temps de maintien.....	111

Liste des figures

Figure V.13 : Fraction transformé en fonction de temps à 175°C, 185°C, 200°C et 220°C.....	112
Figure V.14 : Application du modèle de JMA classique à la précipitation de la phase après les traitements isothermes.....	112
Figure V.15 : droite représentante $\ln(t)$ en fonction de $(1/T)$ pour déterminer l'énergie d'activation de germination Q_i	114
Figure V.16 : détermination de l'énergie d'activation de croissance pour chaque température.....	115
Figure V. 17 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'un échantillon dans une solution de NaCl à 3,5 %.....	116
Figure V.18 : Courbe potentiodynamique obtenues sur l'échantillon vieillis 48 heures à la température 175°C.....	117
Figure V.19 : Courbe potentiodynamique obtenues sur l'échantillon vieillis 24 heures à la température 175°C.....	117
Figure V.20 : Courbe potentiodynamique obtenues sur l'échantillon vieillis 16 heures à la température 175°C.....	118
Figure V.21 : Courbe potentiodynamique obtenues sur l'échantillon vieillis 8 heures à la température 175°C.....	118
Figure V.22 : Courbe potentiodynamique obtenues sur l'échantillon vieillis 4 heures à la température 175°C.....	119
Figure V.23 : Courbe potentiodynamique obtenues sur l'échantillon vieillis 1 heures à la température 175°C.....	119
Figure V.24 : Courbes potentiodynamiques obtenues sur les échantillons vieillis 8, 4, 1 heures à la température 175°C et l'échantillon à l'état brut.....	120
Figure V.25 : La variation de V_{corr} en fonctions du temps de vieillissement.....	121
Figure V.26 : Variation de la densité de courant de corrosion et de du potentiel du corrosion en fonction du temps du vieillissement à 185 °C (3,5% de NaCl).....	121

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Propriétés électriques et thermiques de l'aluminium, du cuivre et de l'acier	21
Tableau I.2 : Propriétés physiques de l'aluminium	22
Tableau I.3 : Coefficient d'écroutissage des métaux industriels	23
Tableau I.4 : Influence des éléments d'alliage	24
Tableau I.5 : Influence d'autres métaux.....	25
Tableau I.6 : Familles d'alliages d'aluminium.....	27
Tableau I.7 : Classement des alliages d'aluminium corroyés.....	28
Tableaux I.8 : Applications des principaux alliages d'aluminium à durcissement par écroutissage.....	28
Tableau I.9 : Désignation des états durcis par traitements thermiques.....	32
Tableau I.10 : Composition moyenne de la série 6000.....	32
Tableau I.11 : Composition moyenne de l'alliage 6060.....	34
Tableau I.12 : Propriétés physiques et élastiques.....	35
Tableau III.1 : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées dans ces alliages.....	75
Tableau III.2 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétallique.....	76
Tableau III.3 : Potentiels et courants de corrosion de l'alliage 6063. Potentiels et courant de corrosion galvanique d'un couple 6063/P130. Mesures électrochimiques effectuées en solution à 0.5M NaCl aérée.....	77
Tableau III.4 : Formes de corrosion des alliages Al-Mg-Si de la série 6000.....	77
Tableau IV.1 : la composition chimique de l'alliage étudié.....	82
Tableau IV.2 : Fourchette de la composition chimique de l'alliage 6060 selon les normes EN 573-1 et 573-2.....	82
Tableau IV.3 : Caractéristiques mécaniques de l'alliage étudié.....	83
Tableau IV.4 : les électrodes de travail utilisé durant les essais électrochimique	99
Tableau V.1 : Paramètres de maille obtenue après l'analyse des résultats de la DRX....	102

Liste des tableaux

Tableau V.2 : évolution des paramètres de transformation en fonction de la température de revenu	113
Tableau V.3 : temps d'incubation pour chaque (T °C) de vieillissement en seconde....	114
Tableau V.4 : l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée.....	115
Tableau V.5 : paramètre de corrosion obtenu par traitement des courbes de Tafel par le logiciel NOVA1.7	120

Introduction Générale

Introduction générale :

De nos jours, les alliages d'aluminium occupent le premier rang dans les matériaux non ferreux du point de vue de production et de consommation. Ils sont généralement reconnus tant pour leur faible densité comparativement aux aciers par exemple, que pour leurs propriétés mécaniques. Ce sont donc des alliages incontournables pour de multiples applications telles que l'industrie automobile, l'aéronautique....

L'aluminium à l'état pur présente de faibles caractéristiques mécaniques rendant impossibles son utilisation dans la construction de structures mécaniques. Cependant, l'ajout d'éléments d'addition et l'application de traitements thermiques provoquent la précipitation de certaines phases dans la matrice d'aluminium. L'alliage est alors généralement plus résistant mais aussi moins ductile que l'aluminium pur. Depuis le développement du premier alliage industriel, le Duralumin en 1916, les alliages d'aluminium durcis par précipitation ont acquis, depuis cette date, une importance pratique considérable grâce aux améliorations continues de leurs caractéristiques physiques et mécaniques spécifiques

La précipitation dans les alliages d'aluminium et le phénomène de durcissement structural sont des exemples types d'une problématique scientifique où l'innovation industrielle, les chercheurs théoriciens, les expérimentateurs et les instruments d'observation et de caractérisation ont progressé ensemble, et progressent encore. Le durcissement structural obtenu est fonction du temps et de la température de maintien. C'est un phénomène de précipitation résultant de la décomposition de la solution solide sursaturée au-cours du maintien isotherme qui est à l'origine du durcissement de l'alliage. Les précipités extrêmement petits ainsi formés ont pour effet de freiner ou de bloquer les dislocations. Le durcissement des alliages d'aluminium par précipitation est caractérisé par la connaissance qualitative de la séquence de précipitation et son influence sur leurs propriétés mécaniques.

En raison de leur poids léger, de leur faible densité, de leur bon comportement mécanique et de leur résistance à la corrosion, les alliages Al-Mg-Si sont considérés comme les matériaux structuraux les plus utilisés dans les industries automobile et aérospatiale. Les alliages d'aluminium série 6000 (alliages Al-Mg-Si et Al-Mg-Si-(Cu)) sont des alliages à durcissement structural et le processus de précipitation qui se produit dans ces alliages a été longuement étudié en raison de son effet drastique sur ses propriétés mécaniques. Ces alliages sont grandement utilisés en tant que pièces extrudées, par ex. dans les applications automobiles, marines et constructions. Cependant, la susceptibilité à la corrosion intragranulaire (CIG) peut résulter d'un traitement thermique inadéquat ou d'un alliage .

Introduction générale

Dans ce travail, nous étudions les réactions de transformation de phase (précipitation et dissolution) lors du durcissement structural et leurs effets sur les propriétés mécaniques dans les alliages d'aluminium, précisément dans les alliages Al-Mg-Si(6060) qui font partie de la série 6000. Nous nous intéressons aussi à l'effet de la précipitation lors du durcissement structural de ses alliages sur la résistance à la corrosion.

Pour étudier l'évolution microstructurale et électrochimique dans ces alliages, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation telles que la micro dureté, l'observation métallographique, la diffraction des rayons X et les tests électrochimiques après différents traitements thermiques.

L'étude a été faite en deux parties :

- La première partie contient trois chapitres, et elle est consacrée à l'étude bibliographique dans laquelle nous présentons des généralités sur les alliages Al-Mg-Si, le mécanisme de durcissement par précipitation dans ces alliages ainsi que leurs comportements en corrosion dans plusieurs milieux, naturel ou industriel.
- la seconde partie est consacrée à décrire l'aspect expérimental qui contient deux chapitres : le premier consacré à la présentation des matériaux et moyens employés, tandis que le deuxième expose les différents résultats obtenus et leurs interprétations.

Chapitre.I :
Les Alliages Al-Mg-Si

I.1 Introduction :

Ce chapitre se propose de rappeler quelques notions générales sur les alliages d'aluminium, leurs propriétés, les traitements thermiques et leurs utilisation dans le domaine de l'industrie. Cette étude se focalise en particulier sur les alliages de la série 6000 (Aluminium-magnésium-Silicium) qui ont des propriétés remarquables grâce aux additions des éléments magnésium et silicium. Ces éléments, même en faibles quantités, permettent aux alliages de subir un durcissement structural par traitements thermiques grâce à la précipitation de phases durcissant.

I.2 L'aluminium :

L'aluminium est le troisième métal le plus abondant de l'écorce terrestre en quantité (7,5%) après l'oxygène et le silicium. Ce métal est malléable et très résistant à l'oxydation, mais ce sont ses propriétés de légèreté et d'inaltérabilité qui le rendent si attractif dans des secteurs comme l'aéronautique et le transport.

L'aluminium est produit à partir des bauxites qui sont des roches riches en aluminium (45 à 60%) sous forme d'alumine. La production d'aluminium se fait en deux étapes :

1. extraction de l'alumine à partir de la bauxite par le procédé Bayer.
2. production de l'aluminium métal par électrolyse d'alumine dans la cryolithe (Na_3AlF_6) fondue, à environ 1000°C [1].

L'aluminium, métal semi-précieux peut être obtenu presque pur ($\text{Al} > 99.99\%$) par raffinage électrolytique suivant le procédé à trois couches en électrolyse ignée. L'aluminium industriel contient généralement environ 0.5 % d'impuretés, dont les principales sont le fer et le silicium.

Avec 25 millions de tonnes de consommation mondiale annuelle, l'aluminium occupe la première place de la métallurgie des métaux non ferreux [2].

Les propriétés mécaniques de l'aluminium non allié (pur) sont faibles. On peut toutefois améliorer ces propriétés par addition d'éléments d'alliage, par traitements thermiques ou par écrouissage selon les cas. Les propriétés des alliages d'aluminium dépendent de la structure métallurgique, qui alternativement dépend de la composition, des processus de solidification et des procédés de déformation.

I.3 Propriétés de l'aluminium :

L'aluminium est aujourd'hui utilisé dans la plupart des grands domaines industriels comme les transports terrestres, maritimes ou aérospatiaux, les emballages, le bâtiment, l'industrie électrique, l'industrie mécanique [3]. Cette large utilisation de l'aluminium est due aux propriétés remarquable de ce métal.

I.3.1 Propriétés physiques :

1) Structure

L'aluminium est un élément du III^{ème} groupe de la classification de Mendeleïev, dont le nombre atomique est $Z = 13$ [7]. L'aluminium est un métal dont la structure cristalline, cubique à faces centrées (CFC) et un groupe spatiale Fm-3m, avec une arête égale à 0,4049 nm à 298 °K. Sa coordinence est égale à 12 et son diamètre atomique est de 0,286 nm.

Contrairement à d'autres métaux usuels, l'aluminium a toujours, à l'état solide, la même structure cristalline CFC quelle que soit la température : de 4 °K à la température de fusion (933 °K). Il n'y a donc aucune variété allotropique de la structure cristalline de l'aluminium. Il en est de même pour ses alliages [7].

2) Légèreté :

L'aluminium est un métal léger (35% de celle de l'acier et 30 % de celle du cuivre), L'allègement obtenu avec une structure en alliage d'aluminium peut atteindre 50% par rapport à une structure équivalente en acier inoxydable [4]. Il est largement utilisé dans les transports terrestres rapides et la fabrication des carrosseries des véhicules.

3) Conductivité électrique et thermique :

L'aluminium non allié a une excellente conductivité après celle du cuivre. C'est pour cela qu'on le retrouve de plus en plus utilisé comme câbles des lignes à haute tension. Il a aussi une excellente conductivité thermique, de l'ordre de 60% de celle du cuivre. La conductivité des alliages dépend de leur composition chimique et de leur état métallurgique [2]. Les propriétés électriques et thermiques de l'aluminium, du cuivre et de l'acier sont présentées dans le tableau I.1

Tableau I.1 : Propriétés électriques et thermiques de l'aluminium, du cuivre et de l'acier

Elément	Conductivité électrique (10^6 Siemens/m)	Résistivité électrique (10^{-8} Ω m)	Conductivité thermique(W/m K)
Aluminium	36.9	2.7	240
Cuivre	58.5	1.6	401
Aciers	1.35	75	16

Dans le tableau suivant, sont exposées les principales caractéristiques physiques de l'aluminium.

Tableau I.2 : Propriétés physiques de l'aluminium [7].

Propriété	Valeur
Paramètre de la maille à 298.15°K (Å)	4.05
Température de fusion (°C)	660.45
Température d'ébullition (°C)	2 056
Pression de vapeur (Pa)	0.0037
Energie interne massique μ (KJ/Kg)	398
Capacité thermique massique C_p à 298.15°K (J kg ⁻¹ k ⁻¹)	897
Conductivité thermique λ à 298.15°K (W m ⁻¹ k ⁻¹)	237-245
Résistivité électrique ρ à 298.15°K (10 ⁻⁹ Ω m)	26.548
Module d'élasticité E (MPa)	67000

I.3.2 Propriétés mécanique :

Les propriétés mécaniques de résistance de l'aluminium pur dans l'état recuit sont faibles. Ces propriétés peuvent être améliorées par écrouissage, par addition d'éléments d'alliage ou par traitements thermiques, selon les cas. Par rapport aux aciers, l'aluminium est un matériau très ductile relativement élastique mais peu malléable. [5], [11]

Ces propriétés font que l'aluminium est très utilisé à l'état pur ou plus exactement à l'état non allié (dans les pays développés plus de 40 % de la consommation d'aluminium se fait à cet état) [12]. Les caractéristiques mécaniques moyennes de l'aluminium sont :

- Limite d'élasticité $R_{p0,2}=20$ à 35 N·mm⁻²
- Résistance à la traction ; 65 à 90 N·mm⁻²
- Allongement à rupture ; 23 à 43 %
- Dureté ; 15HB

I.3.3 La tenue à la corrosion:

L'aluminium possède généralement une bonne tenue à la corrosion (atmosphérique, en milieu marin). L'aluminium est couramment utilisé par les architectes dans les bâtiments publics (La pyramide du Louvre « constituée de verre et de métal »). Cette bonne tenue à la corrosion alliée à sa faible densité a permis un développement des applications de l'aluminium dans le bâtiment. Les utilisateurs disposent ainsi :

- d'une durée de vie des équipements accrue vieux de plusieurs décennies [2], [4] (des toitures, des bardages, des équipements de portes, des bateaux,...).
- d'une esthétique pérenne. Les produits de corrosion de l'aluminium sont blancs et propices aux traitements de coloration [2].

I.3.4 Soudage :

Le soudage est facile si l'on tient compte de la présence de la couche protectrice de l'alumine. Les procédés sont donc des procédés sous gaz protecteur (TIG, MIG) ou sous vide (faisceaux d'électrons).

I.3.5 Mise en forme :

L'aluminium est un métal très malléable et ductile. Il possède une bonne aptitude aux procédés de formage (laminage, filage, tréfilage, emboutissage, profilage, extrusion). En résistance des matériaux, l'aptitude au formage d'un matériau est caractérisée par son coefficient d'anisotropie r et d'érouissage n .

- L'élasticité du matériau conditionne le retour élastique.
- La contrainte d'écoulement d'une tôle déformée évolue avec la déformation, la vitesse de déformation et la température.

Le coefficient n est lié à la consolidation du matériau : l'érouissage augmente la résistance à la rupture et la limite élastique qui se rapproche ainsi de la résistance maximale à la traction. Ce critère détermine la capacité d'une tôle à être mise en forme. Il est obtenu à partir de la courbe rationnelle de traction reliant la relation contrainte = F/S à la déformation rationnelle $e = \ln(S/S_0)$.

L'aluminium se place en bonne position concernant l'aptitude à la mise en forme mécanique (filage, tréfilage, emboutissage, laminage), comme indiqué dans le tableau I.3

Tableau I.3 : Coefficient d'érouissage des métaux industriels

Alliage	Coefficient moyen
Aluminium laminé a froid	1.4 -1.8
Acier laminé à chaud	0.8 - 1.0
Acier laminé à chaud	1.0 – 1.4
Cuivre et laiton	0.6 – 0.9
Acier inoxydable	0.9 – 1.2

I.3.6 Aptitudes aux traitements de surfaces :

L'aluminium à une bonne aptitude aux traitements de surfaces. Ces traitements ont plusieurs objectifs parmi lesquels [5] :

- La protection de certains alliages, quand leur résistance à la corrosion « naturelle » est jugée insuffisante.
- La pérennité de l'aspect en évitant la corrosion par piqûre ou le noircissement.
- La modification des propriétés de surface comme la dureté superficielle.
- La décoration du métal par anodisation puis colmatage pigmentaire

I.4 Influence des éléments d'additions

Pour améliorer les propriétés de résistance mécanique (durcissement, ténacité, résistance à la fatigue) tout en gardant une plasticité et une résilience acceptables, des éléments sont ajoutés à des taux déterminés. Les éléments d'addition pour l'aluminium sont le cuivre, le silicium, le manganèse, le magnésium, le zinc, le nickel, le titane,...

Les principaux éléments augmentant la résistance sont le cuivre, le magnésium, le manganèse, le silicium, et le zinc. Tous ces éléments ont des limites de solubilité maximales supérieures à 1.5% [13].

Les éléments ayant des solubilités inférieures, comme le chrome, le zirconium, et le titane, sont ajoutés à certains alliages pour faciliter le contrôle de la structure métallurgique, par exemple, la taille des grains de l'état de coulée et la nature de la recristallisation et affecter ainsi les caractéristiques des alliages

L'influence des éléments d'alliage sur les propriétés de l'aluminium est indiquée dans le tableau I.4 et tableau I.5.

Tableau I.4 : Influence des éléments d'alliage [2].

Elément d'addition	Influence
Cuivre	<ul style="list-style-type: none">-Alliages à durcissement structural.-Améliore les caractéristiques mécaniques.-Diminue la résistance à la corrosion.-Diminue la conductivité électrique.-Facilite l'usinage.-Rend le soudage très difficile.-Mise en forme possible sur état recuit ou sur trempe fraîche.-Bonne aptitude aux traitements de surface.
Manganèse	<ul style="list-style-type: none">-Alliages à durcissement par écrouissage.-Améliore les caractéristiques mécaniques.-Facilite l'emboutissage.-Bonne tenue à la corrosion.

Chapitre I. Les alliages Al-Mg-Si

Magnésium	<ul style="list-style-type: none"> -Alliages à durcissement par écrouissage. -Améliore les caractéristiques mécaniques. -Améliore la tenue à la corrosion. -Alliages soudables. -Bonne aptitude aux traitements de surface.
Silicium	<ul style="list-style-type: none"> -Alliages à durcissement structural, si présence de 0,3 à 0,6% de Mg. -Améliore la coulabilité de l'aluminium. -Diminue l'usabilité, le silicium étant un élément dur et abrasif. -Diminue le coefficient de dilatation linéique. -Possibilité de soudage de certains alliages de moulage ne contenant pas de cuivre. -Bonne tenue à la corrosion pour les alliages sans cuivre.
Silicium + Magnésium	<ul style="list-style-type: none"> -Alliages à durcissement structural. -Améliorent les caractéristiques mécaniques. -Très bonne tenue à la corrosion. -très bonne aptitude aux traitements de surface.
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> -Améliore les caractéristiques mécaniques. -Les alliages Al-Zn ont les caractéristiques mécaniques les plus élevées de tous les alliages d'aluminium. -Alliages soudable, s'il n'y a pas d'addition de cuivre. -Tenue à la corrosion médiocre.

Tableau I.5 : Influence d'autres métaux [14].

Elément d'addition	Influence
Argent	<ul style="list-style-type: none"> -Dans les alliages aluminium-cuivre (famille 2000), une addition de 0,5 à 2% d'argent, améliore la résistance mécanique. -L'addition de 0,5 % d'argent augmente la dureté après revenu des Alliages aluminium-magnésium-silicium (famille 6000), ainsi que l'ont montré de récentes études. -Dans les alliages aluminium-zinc-magnésium (famille 7000), une addition de 0,1 à 0,5% améliore la résistance mécanique et la tenue à la corrosion sous contrainte.
Etain	<ul style="list-style-type: none"> -L'addition de 0,1% d'étain dans ces mêmes alliages a pour effet de retarder la maturation à l'ambiante et de réduire la dureté de revenu, effet d'autant plus marqué si l'alliage contient du cuivre. -La présence d'étain, même en faible quantité (<0,1%), affecte les processus de précipitation des phases durcissantes dans les aluminium-cuivre (famille 2000).

Fer	<p>-Le fer augmente la résistance mécanique de l'aluminium, mais réduit la ténacité des alliages aluminium-cuivre (famille 2000) et aluminium-zinc-magnésium (famille 7000). C'est la raison pour laquelle le titre en fer est strictement contrôlé dans des alliages à haute ténacité, tels que les 2124, 7475, 7050, 7040.</p> <p>-Quand on en rajoute volontairement dans certains alliages aluminium/cuivre (famille 2000) contenant du nickel tel le 2618 pour améliorer la tenue au fluage, ou ceux de la famille 8000 pour améliorer les caractéristiques mécaniques de la feuille mince.</p>
Nickel	<p>-Il améliore les caractéristiques mécaniques à chaud et la tenue au fluage des alliages aluminium-cuivre dont le 2218A, qui en contient de l'ordre de 1%.</p>
Titane	<p>-Le titane réduit très sensiblement la conductibilité électrique de l'aluminium. Ainsi pour une teneur de 0,01% de titane, la conductibilité chute de 0,75%. C'est la raison pour laquelle le métal destiné aux Applications électriques doit être traité au bore.</p>

I.5 Familles d'alliages d'aluminium

Bien que la plupart des métaux et certains métalloïdes soient capables de former avec l'aluminium des solutions solides, les alliages d'aluminium sont en fait basés sur quelques systèmes seulement [10]:

- Aluminium – Cuivre,
- Aluminium – Manganèse,
- Aluminium - Silicium
- Aluminium – Magnésium
- Aluminium – Magnésium - Silicium
- Aluminium – Zinc.

Selon le procédé de mise en forme, les alliages d'aluminium sont classés en deux groupes : alliages de corroyage (obtenus par des procédés de déformation plastique à chaud ou à froid tels que : le forgeage, le laminage) et les alliages de fonderie (ou de moulage). Les alliages d'une même famille présentent un ensemble de propriétés communes par exemple, l'aptitude au moulage, les caractéristiques mécaniques, la résistance à la corrosion, etc. [9]. Chaque groupe est composé de classes ou familles d'alliages selon les éléments d'additions principaux (tableau I.5).

Chapitre I. Les alliages Al-Mg-Si

Les alliages d'aluminium sont regroupés conformément à une nomenclature rigoureuse et complexe dans 7 grandes familles. Ainsi le métal pur non allié constitue la série 1000 et les autres séries dépendent de la nature de l'élément d'alliage principal (2000 pour le Cu, 3000 pour le Mn, 4000 pour le Si, 5000 pour le Mg, 6000 pour le Mg et le Si, 7000 pour le Zn). D'une famille à une autre les propriétés caractéristiques sont très variables : les alliages de la famille 5000 sont soudables résistants à la corrosion tandis que ceux de la famille 7000 ont des caractéristiques mécaniques plus élevées [6].

Tableau I.5 : Familles d'alliages d'aluminium[9].

Élément d'alliage	Famille des moulés	Famille des corroyés
Aucun	10000	1000
Cuivre	20000	2000
Manganèse	----	3000
Silicium	40000	4000
Magnésium	50000	5000
Magnésium et silicium	-----	6000
Zinc(et cuivre)	70000	7000

I.5.1 Les alliages de moulage:

Les alliages d'aluminium de fonderie sont destinés à être transformés par des techniques de fonderie (moulage sable, coquille, coulée sous pression). La composition de ces alliages est un compromis entre propriétés de mise en forme (coulabilité, retrait volumique...) et propriétés d'usage de la pièce (résistance mécanique, aspect de surface, résistance à la corrosion...). Par ce procédé, on élabore des pièces aux formes plus ou moins complexes: poignées de portes, blocs moteurs, etc.[10].

I.5.2 Les alliages de corroyage

Ces alliages sont coulés en fonderie sous forme de plaques ou de billettes et ensuite transformés en demi-produits : tôles, profilés, ... par laminage ou par filage, les demi-produits ainsi obtenus sont ensuite utilisés dans la construction mécanique où ils sont assemblés par soudage, rivetage, vissage. L'utilisation concerne surtout les domaines du bâtiment, des industries mécaniques et électriques.

Les alliages de corroyage d'aluminium peuvent être partagés en deux groupes: Les alliages à durcissement structural (trempants), et les alliages sans durcissement structural (non trempants). La classification est présentée dans le tableau I.6

Tableau I-6. Classement des alliages d'aluminium corroyés [10]

Alliages	Tremnants (à durcissement structural) (à traitement thermique)	Non trempants (à durcissement par écrouissage) (sans traitement thermique)
Série	2000, 4000, 6000, 7000.	1000, 3000, 5000

I.5.2.1 Les Alliages d'aluminium à durcissement par écrouissage :

Il faut bien retenir que tous les métaux et alliages durcissent par écrouissage. Mais, dans la métallurgie de l'aluminium, cette désignation est réservée aux alliages des familles qui ne sont pas susceptibles de durcissement structural [9]. Le durcissement par écrouissage correspond à une modification de structure provoquée par une déformation plastique. Il se produit lors de la fabrication des demi-produits pendant le laminage, l'étirage, le tréfilage, etc..., mais également au cours de par mise en œuvre par formage, par pliage, chaudronnage [9]. Les familles d'alliages d'aluminium à durcissement par écrouissage sont indiquées dans le Tableaux I.7.

Tableaux I.7. Applications des principaux alliages d'aluminium à durcissement par écrouissage [3].

Familles d'alliages	Principaux alliages de la famille	Principales applications
1000	1199, 1089, 1050A, 1100, 1200, 1370...	La décoration, la bijouterie fantaisie, les réflecteurs, les condensateurs électrolytiques, couverture, bardage, aérosols, tubes, boîtes, papiers, les ustensiles ménagers...
3000	3003, 3004, 3005, 3105 ...	industrie chimique, échangeurs cryogéniques et thermiques, échangeurs automobiles, climatiseurs, ustensiles ménagers, tubes pour irrigation, le panneautage, le boitage, les antennes...

5000	5005, 5050, 5052, 5454, 5754, 5086, 5083...	bardages, le mobilier, la décoration, l'électricité bâtiment, chaudronnage, soudage, véhicules industriels, industrie chimique, caravanes, matériel ménager, bateaux, superstructures, viviers, cuves de stockage et de transport des gaz liquéfiés...
------	---	--

I.5.2.2 Les alliages d'aluminium à durcissement structural :

Le durcissement structural des alliages d'aluminium est dû à des transformations métallurgiques à la suite des traitements thermiques de mise en solution, de trempe et de revenu, aboutissant à la précipitation à l'intérieur des grains ou aux joints de grain de précipités de phase durcissante. Bien que, connu dans son principe depuis de très nombreuses années, le durcissement structural des alliages d'aluminium est toujours l'objet d'études métallurgiques [10]. Le types de précipitations dans les différentes familles sont :

a) Série 2000 (Al-Cu)

Les teneurs en cuivre des alliages de cette série sont comprises entre 2,6 et 6,3 % avec des teneurs en magnésium variant de 0,5 à 1,5 %. Le durcissement structural de ces alliages est dû à la précipitation des phases Al_2Cu et $CuMgAl_2$, ces phases sont durcissantes et elles confèrent d'excellentes propriétés mécaniques.

D'autre part, les alliages de la série 2000 font preuve d'une résistance médiocre à la corrosion, car à l'état trempé et vieilli, la présence de précipités cathodiques crée une pile par rapport à la matrice. Par ailleurs, ces alliages sont difficilement soudables ; en effet, puisque les zones adjacentes aux cordons de soudure subissent un recuit lors du cycle thermique imposé par le soudage [15].

b) Série 4000 (Al-Si)

L'élément d'alliage de cette série est le silicium. Les alliages de la série des 4000 sont nettement moins utilisés que les alliages des autres séries, ces alliages sont principalement des alliages de fonderie. Les teneurs en silicium sont comprises entre (0.6 à 21.5 % de Si) [16].

c) Série 6000 (Al-Mg-Si)

La teneur en magnésium (0,35 à 1%) est maintenue supérieure à celle du silicium (0,25 à 0,8%). Le durcissement structural de ces alliages est dû à la formation des précipités de composé Mg_2Si . Le rapport massique Mg/Si est égale à 1.73, pour la plupart de ces alliages ce rapport est respecté.

Certains de ces alliages comportent des additions de Cu et de Cr. Ces éléments ont pour effet d'augmenter leur résistance mécanique et leur résistance à la corrosion. Une série d'alliages de cette famille est utilisée pour le transport de l'énergie électrique [17].

d) Série 7000 (Al-Zn-Mg)

De tous les alliages d'aluminium, ceux de la série 7000 présentent, après traitements thermiques, les meilleures propriétés mécaniques (figure I-2). Leur teneur en zinc varie de 4 à 8 % et celle en magnésium de 1 à 3 % [9]. Le durcissement structural est dû à la formation des phases durcissantes des composés : $MgZn_2$, la phase T ($Al_2Mg_3Zn_3$) et la phase S (Al_2CuMg). Alors, avec l'augmentation de la teneur en Zn et Mg, la résistance de l'alliage croît, et la tenue à la corrosion diminue [18].

Ces alliages sont utilisés dans les domaines suivants :

- **mécanique générale** : Visserie, boulonnerie, rivets (rivets Pop), moules pour la plasturgie, semelles d'outillage de découpe.
- **Aéronautique et armement** : Munitions, tourelles de char, blindages, structures d'avions, tôles de fuselage.
- **Sport** : Canes de ski, inserts dans les semelles de ski, mousquetons d'alpinisme.

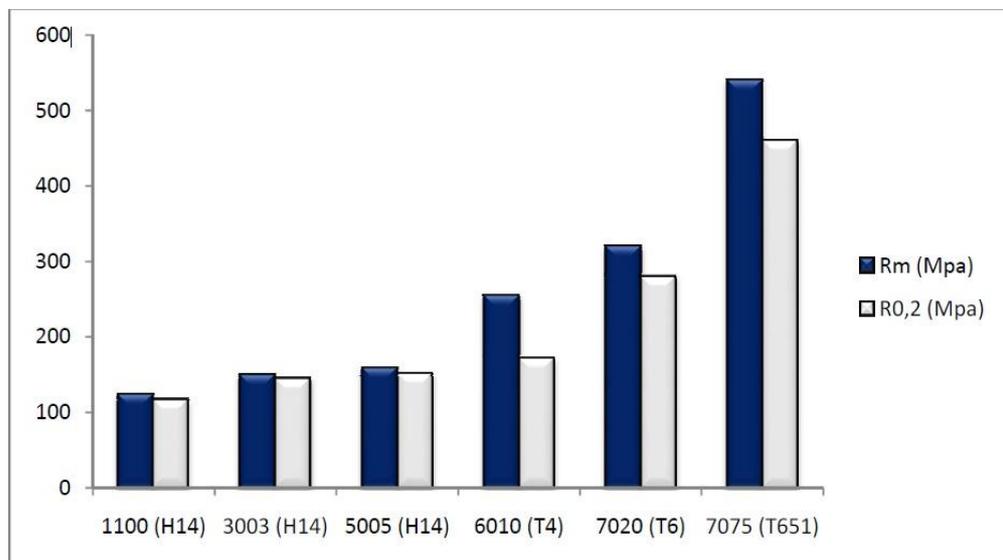


Figure I-2. Comparaison des caractéristiques mécaniques des alliages d'aluminium [19].

I.6 Désignation des alliages d'Aluminium de corroyage

I.6.1 Désignation numérique : (NF EN 573-1)

Derrière les quatre lettres EN AW, on trouve quatre chiffres :

- Le premier indique le groupe d'alliage ; 1 si Al >99%, 2 Al + Cu, 3 Al + Mn
4 Al + Si, 5 Al + Mg, 6 Al + Mg + Si, 7 Al + Zn, 8 Al + autres éléments.
- Le deuxième est égal à 0 s'il s'agit du métal d'origine, et peut prendre les valeurs de 1 à 9 si l'alliage présente des particularités.
- Les 2 derniers chiffres ont une signification; si c'est un aluminium non allié (2 premières décimales de la teneur minimale en aluminium). Si on a un alliage, ils servent à différencier les nuances d'un même groupe. [20,21] Ex: EN AW-1098 (99,98% d'Al) EN AW-4045 (10% de Si) .

I.6.2 Désignation alphanumérique : (NF EN 573-2)

➤ L'aluminium non allié :

La désignation comprend le symbole Al suivi de la teneur minimale du métal (%) Ex: EN AW-Al 99,98 (au moins 99,98% d'Al) correspond à EN AW-1098

➤ Les alliages :

Le symbole Al est suivi des symboles des éléments d'alliage puis de la teneur moyenne arrondie en % des éléments. Ex : Al Si2 Mn (1,8% de Si, 0,9% de Mn) correspond à EN AW-4015

I.6.3 Désignation des états de livraison Alliages corroyés :

La désignation de l'état de livraison des alliages corroyés fait l'objet de la norme NF A 02-006. L'état de livraison est défini par une lettre définissant l'état de base :

- **F** : Fabriqué à chaud. Les opérations de forgeage, filage, laminage effectué à chaud conduisent à l'état F.
- **O**: Recuit ou recristallisé. Les mêmes opérations effectuées à chaud ou à froid suivies d'un recuit conduisent à l'état O.
- **H** : Ecroui par une opération de travail à froid T : Traité thermiquement. La désignation des états durcis par traitements se fait également par 3 chiffres selon le tableau I.8. [21].
- **W** : Trempe fraîche C'est un état métallurgique instable et donc ce n'est pas un état d'utilisation. Les états F, O et W ne comportent pas de subdivision. [21].

Chapitre I. Les alliages Al-Mg-Si

Tableau I.8 : Désignation des états durcis par traitements thermiques. [23]

Traitement de base			Symbole	Traitements spéciaux complémentaire	Symbole	
Avec mise en solution séparée	Sans écrouissage	Muri		T4	Revenu doux Revenu dur Sur-revenu	T61 T66 T7
		Revenu		T6		
	Avec écrouissage	Ecroui	Muri	T3		
			Revenu	T8		
		Revenu et écroui		T9		
Sans mise en solution séparée	Sans écrouissage	Muri		T1	Relaxation Par traction Par compression Par traitement thermique	T51 T52 T53
		Revenu		T5		
	Avec écrouissage	Ecroui	Muri	T11		
			Revenu	T12		
		Revenu et écroui		T13		

I.7 Les alliages Al-Mg-Si:

Les alliages Al-Mg-Si sont des alliages à solution solide type Al-Mg₂Si, de la série 6000 faisant partie de la catégorie des alliages corroyés à durcissement structural. Ces alliages sont généralement livrés après homogénéisation, trempe et vieillissement naturel.

Les éléments d'addition principaux de ces alliages sont le magnésium et le silicium. Ils peuvent aussi contenir du cuivre, du manganèse et d'autres éléments en plus de petite quantité. La composition moyenne des alliages de cette série est donnée dans le tableau I.9 ci-dessous:

Tableau I.9 : Composition moyenne de la série 6000 [24].

Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Cr	Ti	Al
0.5-1.4	0.6-1.5	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	Reste

La famille des alliages Al-Mg- Si-Cu est formée lorsque le cuivre est ajouté à la série 6000, ou réciproquement, quand le silicium est ajouté aux alliages Al-Cu-Mg de la série 2000.

Les alliages Al-Mg-Si sont largement utilisés comme des alliages structuraux de moyenne résistance et ont une grande importance industrielle. Leurs caractéristiques

Chapitre I. Les alliages Al-Mg-Si

mécaniques sont moyennes et sont inférieures à celles des alliages 2000 et 7000. Ces caractéristiques peuvent être améliorées par addition de silicium qui formera avec le Mg, le précipité durcissant Mg_2Si [24]. On peut classer les alliages Al-Mg-Si en deux groupes :

- Un groupe dont les compositions sont plus riches en magnésium et silicium tel que les alliages 6061 et 6082, qui sont utilisés pour des applications de structure (charpente, pylône...) [26].
- Une deuxième catégorie renferme une faible teneur en silicium qui par conséquent aura des caractéristiques mécaniques plus faibles tel que le cas du 6060 qui permettra de grandes vitesses de filage mais qui aura des caractéristiques mécaniques plus faibles [26].

Le diagramme de phase obtenu à l'équilibre peut être relativement simplifié si on le considère comme étant binaire, c'est à dire : aluminium et Mg_2Si .

La température de cet eutectique appelé pseudo binaire est de 595 °C. La composition du liquide eutectique est de 8,15 % poids Mg et de 4,75 % poids Si en équilibre, avec une solution solide d'aluminium contenant 1,13 % poids Mg et 0,67 % poids Si (pour un total d'environ 1,85 % poids Mg_2Si)

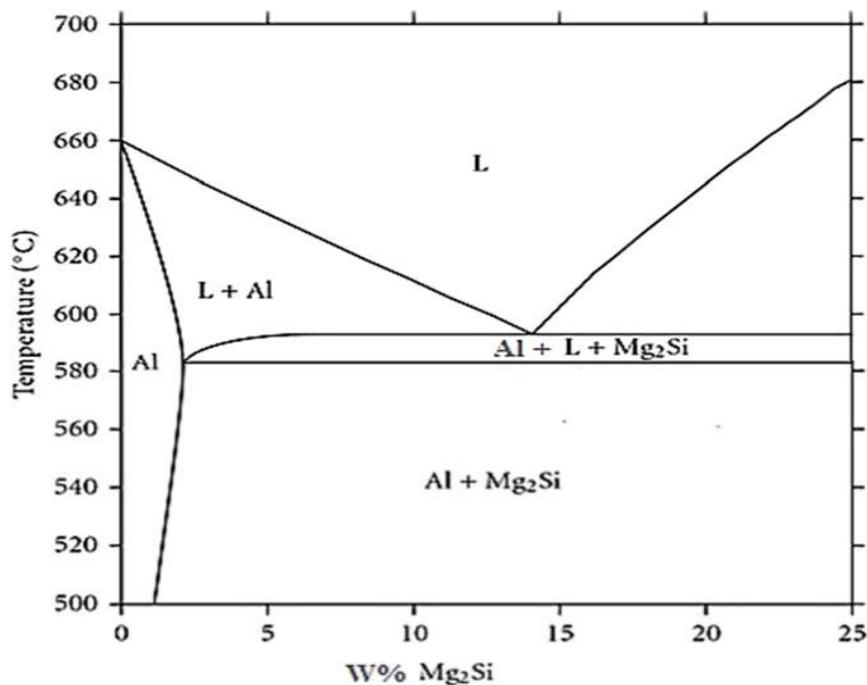


Figure I.3: Partie du diagramme d'équilibre Aluminium-Mg₂Si, coupe pseudo binaire [27].

Selon [9] les alliages de la série 6000 présentent les caractéristiques suivantes :

- Une bonne aptitude à la transformation à chaud par laminage, par filage et par forgeage
- Une bonne résistance à la corrosion, atmosphérique en particulier;
- Un bon niveau de caractéristiques mécaniques qui peut être amélioré, soit par addition de silicium (au-delà de la teneur stœchiométrique dans le précipité durcissant Mg_2Si), soit par addition de cuivre ;
- Une bonne aptitude au soudage à l'arc, ainsi qu'au brasage;
- Une bonne aptitude à la mise en forme à froid (cintrage de profilés, emboutissage de tôles);
- Un bel aspect de surface après brillantage ou anodisation ;

I.7.1 Les alliages d'Aluminium 6060

L'alliage d'aluminium 6060 est un alliage de la famille des aluminium-magnésium-silicium ouvrés (séries 6000 ou 6xxx). Il est beaucoup plus étroitement lié à l'alliage 6063 qu'à 6061. La différence principale entre 6060 et 6063 est que 6063 a une teneur en magnésium légèrement plus élevée. Il peut être formé par extrusion, forgeage ou laminage, mais comme alliage corroyé, il n'est pas utilisé dans la coulée. Il ne peut pas être durci par le travail, mais est généralement traité à la chaleur pour produire des tempéraments avec une résistance plus élevée, mais une ductilité plus faible [1].

L'alliage aluminium 6060 est l'alliage commercial le plus usité. Il convient parfaitement à l'anodisation qui offre une protection supplémentaire si nécessaire, ainsi qu'une finition décorative. Il est particulièrement apprécié dans l'industrie du luminaire et certains domaines de l'architecture. La composition moyenne des alliages 6060 est donnée dans le tableau I.10.

Tableau I.10 : Composition moyenne de l'alliage 6060 [28]

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Autres		Al
								Chaque	Total	
0,3-0,6	0,1-0,3	0,1	0,1	0,35-0,6	0,05	0,15	0,1	0,05	0,15	Reste

Les propriétés physiques de l'alliage 6060 sont présentées dans le tableau I.11

Chapitre I. Les alliages Al-Mg-Si

Tableau I.11 : Propriétés physiques et élastiques :

Etat	Elastique			Physiques							
	E	G	ν	T_{sol}	T_{liq}	C_p	α	ρ	ρ_{el}	λ	EC
	MPa	MPa	-	°C	°C	J kg ⁻¹ K ⁻¹	μm m ⁻¹ K ⁻¹	kg m ⁻³	nW m	W m ⁻¹ K ⁻¹	%IACS
T5	69500	26100	0.33	610	655	898	23.4	2700	32	209	54

Les propriétés (à titre indicatif) des alliages 6060 sont :

- Très bonne résistance à la corrosion;
- Très bonne aptitude à la déformation;
- Très bonne soudabilité par arc, par faisceau électronique et par brasage.

Chapitre.II :
Le durcissement
structural des
alliages Al-Mg-Si

II.1 Introduction

La découverte du phénomène du durcissement par vieillissement remonte à l'an 1906, lorsque Alfred Wilm remarqua qu'un alliage Al-Cu-Mg refroidi rapidement et maintenu à la température ambiante se durcit en se vieillissant, d'où l'appellation durcissement par vieillissement [26]. Du point de vue théorique, la première approche du mécanisme de vieillissement des alliages trempés a été proposée en 1919 par Merica [27] qui expliquait le durcissement par la précipitation d'une phase nouvelle à basse température à partir d'une solution solide sursaturée de composition adaptée.

Mott et Nabarro [28], en 1940, puis Orowan [29], en 1948, ont proposé les premières approches mécaniques du durcissement structural en tenant compte des dislocations dont le concept avait été proposé en 1934 [30,31].

À partir de la fin des années 50, de très nombreux travaux ont alors porté sur la modélisation du durcissement par l'étude des interactions entre les dislocations et les précipités, ainsi que sur les mécanismes de précipitation (principalement par germination et croissance). Les premières études de la précipitation dans le système ternaire Al-Mg-Si datent du milieu du siècle dernier avec les caractérisations par diffraction de rayons X des alliages d'aluminium industriels.

Dans ce chapitre seront d'abord présentés un rappel sur la transformation de phase d'une façon générale qui peut s'effectuer au cours de réaction de précipitation, c'est-à-dire les différentes étapes : germination, croissance et coalescence, suivi d'une description du comportement globale des transformations de phases par la théorie d'Avrami (la cinétique transformation) et puis, une étude bibliographique sur la précipitation dans les alliages Al-Mg-Si.

II.2 Traitement thermique de vieillissement

La résistance et la dureté de certains alliages d'aluminium peuvent être améliorées par une série de traitements thermiques. Cette série de traitements constitue un processus nommé "le durcissement structural" qui a une importance primordiale dans la métallurgie des alliages d'aluminium, car c'est le processus par excellence qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques.

Le durcissement structural des alliages d'aluminium est dû à des transformations métallurgiques à la suite de cette série de traitements thermiques, aboutissant à la formation des particules très fines appelées "précipités" de phases durcissent à l'intérieur des grains ou aux joints de grains.

Le durcissement structural se réalise à l'aide de trois traitements thermiques :

- La mise en solution;
- La trempe;
- Le revenu (vieillessement).

II.2.1 Mise en solution

L'objectif de ce traitement est d'amener dans la solution solide la quantité maximale de l'élément de durcissement soluble ou élément d'alliage (ex. Cu, Mg, Si) dans la matrice. La procédure consiste à maintenir l'alliage à une température suffisamment élevée supérieure à la température de solvus et pour une période de temps assez longue afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique, et donc obtenir une mise en solution totale des atomes de soluté, ce qui signifie d'obtenir une solution solide homogène.

Le choix de la température de mise en solution est un critère très important. Des précautions doivent être prises pour éviter d'atteindre la température de brûlure à laquelle l'alliage commence à fondre localement et plus spécialement aux joints des grains. La figure II.1 donne l'exemple d'une structure micrographique d'alliages d'aluminium 2017 présentant le phénomène de brûlure.

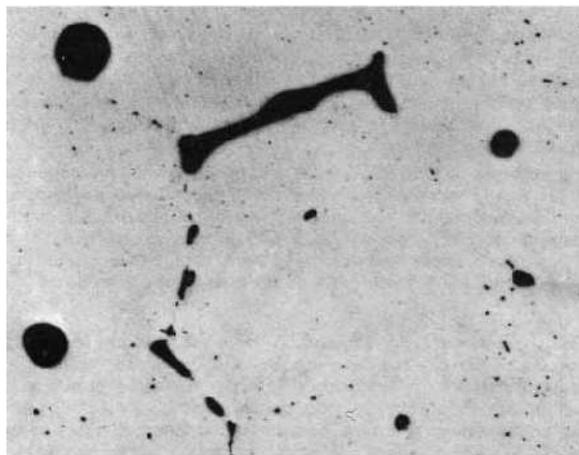


Figure II.1 : Structure micrographique d'alliages d'aluminium 2017 (G340) présentant le phénomène de brûlure [32].

Dans la pratique, les observations au microscope optique et au MEB permettent de vérifier que la température critique de brûlure n'est effectivement pas dépassée. Les domaines des températures de mise en solution s'étendent le plus souvent de 450°C à 500°C pour l'aluminium et de 450°C à 590 °C pour ses alliages [33].

La durée de mise en solution doit être suffisante pour mettre en solution solide la plus grande quantité possible des précipités et des composés. Le choix de durée de mise en solution, dépend essentiellement de la nature et de l'épaisseur de l'échantillon.

II.2.2 La trempe

Cette opération consiste en un refroidissement suffisamment rapide de la solution solide obtenue dans la première étape, pour que les précipités intermétalliques stables n'aient pas le temps d'être formés. Elle ne prend pas de temps, puisqu'elle a une très courte durée. Elle peut être faite à l'eau, à l'air, à l'huile ou dans des métaux en fusion à différents intervalles. Son but est de supprimer la formation de la phase à l'équilibre Mg_2Si pendant le refroidissement et de préserver la solution soluble solide formée lors de la mise en solution, par un refroidissement rapide (~ 260 °C/s) à basse température, habituellement près de la température de la pièce. Le résultat de cette opération est une solution solide sursaturée en éléments d'alliages, et également en lacunes [33].

II.2.3 Le revenu (Vieillessement)

Après la trempe, lorsqu'un maintien en température est réalisé, un important durcissement de l'alliage est observé. Cette étape est appelée étape de revenu. Le durcissement obtenu est fonction du temps et de la température de maintien. C'est un phénomène de précipitation résultant de la décomposition de la solution solide sursaturée au cours du maintien isotherme qui est à l'origine du durcissement de l'alliage.

➤ Vieillessement naturel (maturation)

On parle d'une étape de maturation ou de vieillissement naturel si on consiste à laisser le métal ainsi obtenu après la trempe à la température ambiante. L'état métastable évolue vers une structure plus stable pendant laquelle des précipités peuvent se former. Le taux de vieillissement change selon le type d'alliage et également dans un type d'alliage, de sorte que le vieillissement naturel est stable pouvant durer de quelques jours jusqu'à plusieurs années. Certains alliages de la série 6000 qui sont durcissant peuvent atteindre une dureté maximale après un mois à la température ambiante.

➤ Vieillessement artificiel (revenu)

Il consiste en un chauffage à une température au-dessus de la température ambiante, et en un maintien selon les objectifs désirés et la nature du matériau traité, la précipitation s'accélère et la dureté augmente encore par comparaison au vieillissement naturel et il est effectué à des températures allant jusqu'à 240°C (100 à 240°C dans le cas de la série 6000) Pendant le vieillissement artificiel à une température donnée, la dureté augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale après un temps de maintien donné.

Le but principal des traitements de vieillissement est de modifier les propriétés mécaniques des alliages après trempe. Ces propriétés mécaniques sont convenables pour plusieurs applications.

II.3 Phénomène de précipitation

Pour minimiser son énergie, Tout système hors d'équilibre effectue un réarrangement atomique par la diffusion des atomes et des défauts de structure pour atteindre un état d'équilibre stable ou métastable. L'apparition d'une nouvelle phase au sein d'une matrice sursaturée commence par des fluctuations dans l'arrangement atomique (étape dite de pré précipitation) où il y a regroupement des atomes de mêmes espèces en clusters appelés zones de Guinier et Preston (Z.G.P). L'évolution de ces clusters donne naissance à des embryons de la nouvelle phase instable appelés souvent zones (G.P.2), qui peuvent disparaître ou se développer suite à un traitement de vieillissement. Ces germes (G.P.2) peuvent croître jusqu'à l'état d'équilibre et donner ainsi lieu à la formation directe de la phase d'équilibre ou bien passer d'abord par un état intermédiaire instable dont l'évolution peut conduire à la phase d'équilibre suivant les conditions de vieillissement [34]. Il existe deux types de précipitations : la précipitation discontinue et la précipitation continue.

➤ Précipitation continue

Ce type est une transformation pendant laquelle la concentration en soluté de la phase mère diminue continûment jusqu'à sa valeur d'équilibre. Cette précipitation conduit donc, au moins dans un premier temps, à l'obtention d'un certain nombre de précipités isolés qui grossissent par le drainage des atomes de soluté. Cependant, ces précipités n'ont pas tous, dans des conditions thermiques données, la même probabilité d'apparition.

➤ Précipitation discontinue

On dit qu'il y'a précipitation discontinue quand, pendant la transformation, le cristal est divisé en deux catégories de régions, les unes où la transformation est complète, les autres où la solution solide sursaturée reste inchangée. Elle nécessite donc la germination et la croissance de cellules constituées de produits biphasées (lamelles de la seconde phase noyées dans la matrice d'équilibre). Partant de la solution solide, on obtient donc un mélange d'une solution solide réorientée ou non par rapport à la phase mère qui est appauvrie, et d'une nouvelle phase dispersée dans la matrice.

II.3.1 Mécanisme de précipitation

La décomposition d'une solution solide sursaturée est un processus physique et chimique déterminé par plusieurs facteurs, notamment la présence de défauts de réseau et de distribution dans l'alliage et le type de transformation (précipitation continue et précipitation discontinue). Ceci est principalement dû à des changements dans les propriétés mécaniques des solutions solides qui peuvent être causés par une réaction à

l'importance attachée à l'étude de ces interactions. La décomposition peut être décrite par une succession de trois phases : la germination, la croissance et la coalescence.

- Lors de la première étape (**la germination**), la sursaturation et donc la force motrice sont élevées. La précipitation est suivie à travers deux paramètres, le taux de germination et le rayon de germination ;
- Lorsque la sursaturation diminue, il n'y a plus de nouveaux germes créés. On entre dans le régime de **croissance**, où le rayon des précipités existants augmente, leur nombre restant constant ;
- Enfin, lorsque la sursaturation est proche de zéro, la force motrice de l'évolution de la microstructure est la diminution de la surface totale des précipités : les plus gros précipités croissent au dépend des plus petits. C'est le régime de **coalescence** [35].

La **figure II.2** montre en détail la différence entre ces trois stades :

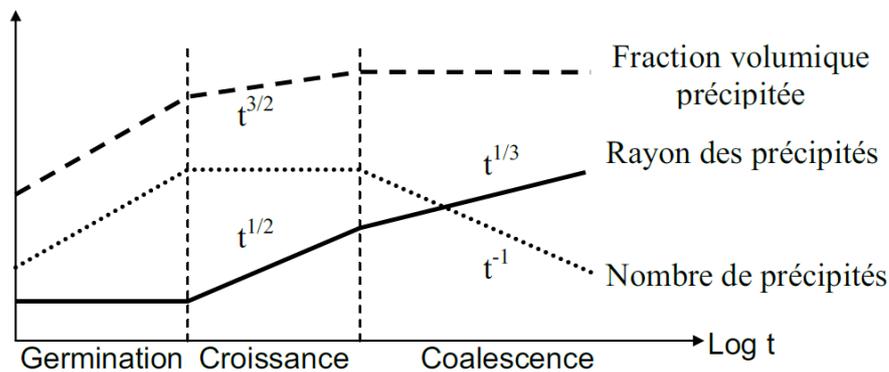


Figure II.2 : Evolution isotherme de la taille, du nombre et de la fraction volumique des précipités [35].

II.3.1.1 La Germination

La germination est l'étape initiale de la précipitation; elle suppose la formation à partir d'une matrice des germes stables, riches en soluté (dans une configuration complètement différente de celle de la solution solide) et l'interface spécifique avec la matrice. La germination est aléatoire, due à des fluctuations naturelles de la concentration de la phase mère. Après mise en solution à haute température et trempe, la germination n'est possible que si elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système constitué initialement par la solution solide homogène.

La germination est essentielle pour la microstructure finale de précipitation, puisque c'est le seul mécanisme qui permet d'augmenter la densité de précipités.

On distingue deux types de germination: germination homogène et hétérogène

a) La germination homogène

Ce type n'existe pas théoriquement que dans un cristal parfait. Les germes peuvent résulter de fluctuations statistiques de composition de taille suffisante (de l'ordre du nanomètre) au sein de la solution solide avec une cinétique de formation très rapide en présence de lacunes en sursaturation.

Pour qu'il y ait germination homogène, il faudrait qu'un élément de petit volume de la phase mère soit structurellement, chimiquement et énergétiquement identique à n'importe quel autre élément de cette phase. Le processus de germination homogène implique la formation d'une interface.

L'enthalpie libre est donnée par l'expression :

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_d \dots \dots \dots (II.1) [36].$$

avec $\Delta G_v \leq 0$, et $\Delta G_s, \Delta G_d \geq 0$.

- ΔG_v : Énergie libre volumique de formation d'un germe ou d'un précipité.
- ΔG_s : Énergie libre de surface. δ
- ΔG_d : Énergie élastique de distorsion des réseaux (la variation d'enthalpie de déformation).

Le terme ΔG_d est généralement négligeable en première approximation, vu sa faible contribution au premier stade de la germination. A ce stade le germe est de très petite dimension. Les deux autres termes de variations d'enthalpie libre sont étroitement liés aux dimensions du germe Si on suppose que les germes ont une forme sphérique [37, 38], de rayon r on obtient :

$$\Delta G_v = \frac{4}{3}\pi r^3 (G_\alpha - G_\beta) \dots \dots \dots (II.2).$$

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \delta \dots \dots \dots (II.3).$$

Où G_α et G_β , sont respectivement les enthalpies libres et volumiques spécifiques des phases α et β . δ représente l'enthalpie libre superficielle spécifique à les interfaces α/β . Par substitution dans l'équation (1) on a alors :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 (G_\alpha - G_\beta) + 4\pi r^2 \delta \dots \dots \dots (II.4) [39].$$

Elle englobe deux termes, un terme négatif lié au volume créé (ΔG_v) et un terme positif relatif à la résistance à la déformation du réseau (ΔG_s).

Une valeur critique du rayon r_c du germe est déterminée en différentiant l'équation (II.4) et en la mettant égale à zéro. on obtient l'enthalpie libre critique

$$\frac{d\Delta G}{dr} = \frac{d}{dr} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 (G\alpha - G\beta) + 4\pi r^2 \delta \right) = 0 \dots \dots \dots (II.5) [40].$$

On obtient l'enthalpie libre critique d'équation :

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\delta}{(\Delta G_v + \Delta G_s)^2} \dots \dots \dots (II.6).$$

D'où :

$$r_c = \frac{2\delta}{(G\alpha - G\beta)} \dots \dots \dots (II.7) [41].$$

- Si $r < r^*$: le système peut réduire l'énergie libre par la dissolution du germe. Dans ce cas-là, les particules de la nouvelle phase sont instables et sont sous forme d'un amas ou d'embryons ;
- Si $r > r^*$: l'énergie libre du système diminue si le germe croît. Dans ce cas-là, les particules stables sont considérées comme des germes avec un rayon supérieur au rayon critique ;
- Si $r = r^*$: on obtient ce cas si $dG = 0$. Le germe est à l'état d'équilibre [42] (figure II.3) ;

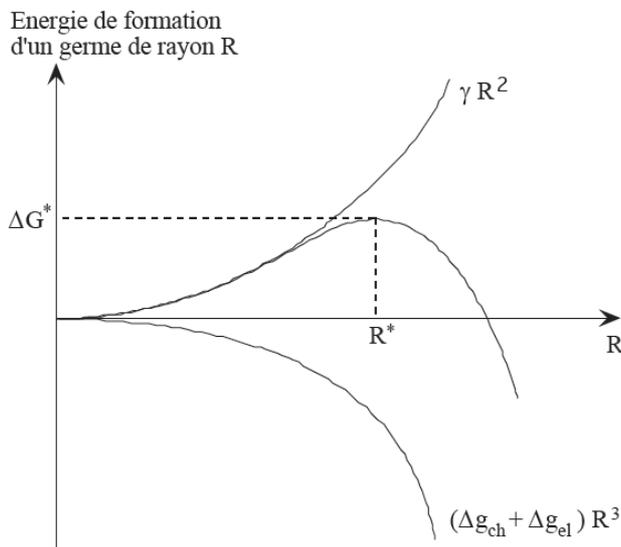


Figure II.3 : Variation d'énergie libre causée par la formation de germes de rayon R [42]

b) La germination hétérogène

La germination débute presque toujours des hétérogénéités sur la phase mère, ce qui diminue l'enthalpie libre de formation de germes, soit en réduisant l'énergie de surface ou une énergie de déformation, ou les deux. Ces défauts peuvent être joints de grains et les surfaces de polygonisation des perturbations isolées, des défauts d'empilement et les défauts points [42].

L'équation (II.4) devient:

$$\Delta Ghét = -V(\Delta Gv + \Delta Gs) + A \frac{\delta\alpha}{\beta} - \Delta Gd \dots \dots \dots (II.8).$$

Pratiquement, Comme illustré dans la figure II.4, la transformation peut se dérouler sous plusieurs formes.

- Après avoir trempé l'échantillon à la température voulue, la phase α contient plusieurs sites de germination, dans un premier cas, on a des germes β qui apparaissent à différents temps (figure II.4.a).
- On obtient donc des germes de tailles différentes tout au long de la transformation, dans ce cas, la transformation dépend du taux de germination et de croissance.
- Dans un autre cas, les germes se forment tous au même temps (figure II.4.b), occupant ainsi tous les sites de germination, ce phénomène est appelé saturation des sites, dans ce cas la transformation dépend seulement du nombre de sites et du taux de croissance.
- Enfin, on a le cas des transformations du type $\alpha \rightarrow \beta$ ou $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$, dans ce cas on a une consommation de toute la phase mère, ce type de transformation est appelé cellulaire (figure II.4.c), il se termine par l'empiètement des différents germes qui croissent et non pas par une diminution graduelle du taux de germination [43].

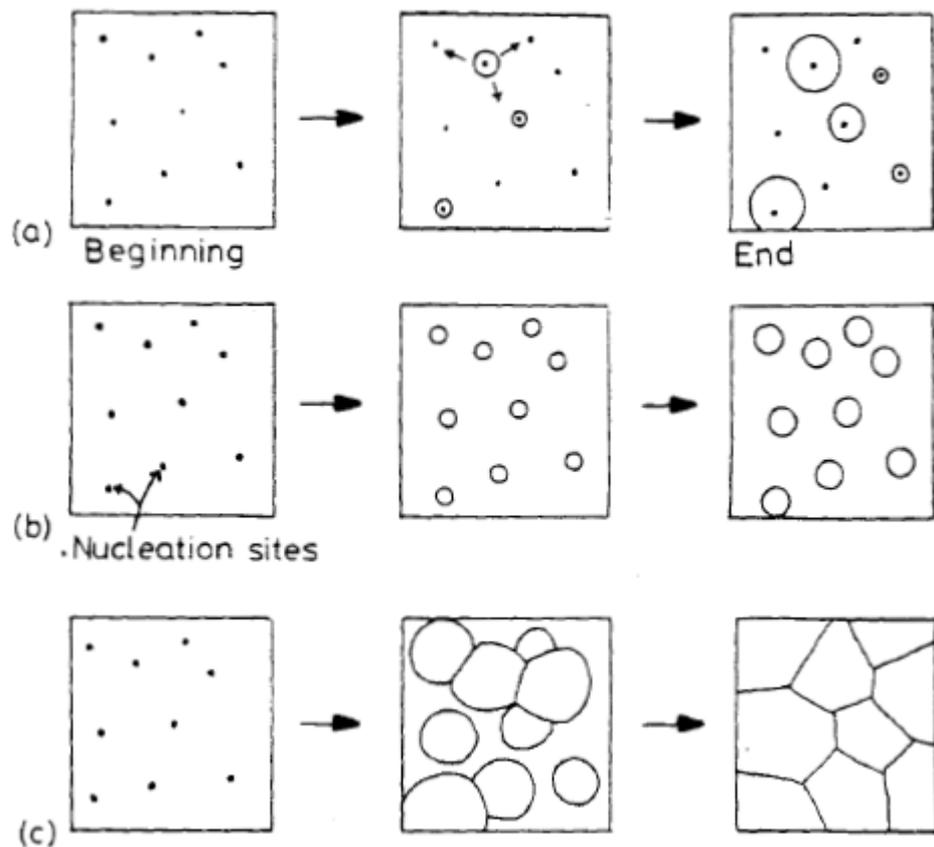


Figure II.4 : Différents cas rencontrés dans les transformations de phases. a) Germination avec un taux constant durant toute la transformation. b) Saturation des sites. c) Transformation cellulaire [43].

➤ **Germination dans les joints de grains**

En ignorant la déformation du réseau, la forme du germe devrait être de façon à minimiser au maximum l'énergie interfaciale; pour ce cas, cette forme est celle d'une calotte sphérique (Figure II.5) [43].

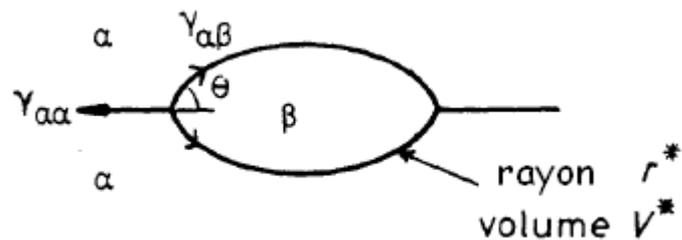


Figure II.5 : Germe de taille critique pour une germination en joint de grain [43].

On peut avoir une réduction plus importante de ΔG^{*het} si l'embryon a une relation d'orientation avec l'un des grains qui l'entourent (figure II.6).

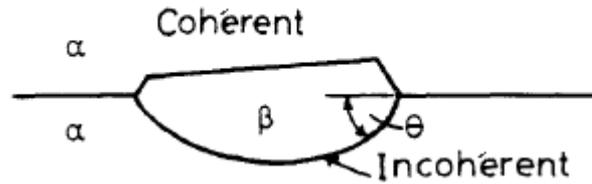


Figure II.6 : Germe de taille critique ayant une relation d'orientation avec l'un des grains [43].

Les autres défauts surfaciques ont un effet de réduction similaire à celui des joints de grains, mais à un degré moindre. Ce qui fait d'eux des sites potentiels de germination [11].

➤ Germination dans les dislocations

Les dislocations facilitent la germination par la diminution de ΔG_s grâce à la distorsion du réseau dans son voisinage. Ce type de germination peut être aussi facilité par une ségrégation qui peut élever la composition de la matrice vers une composition plus proche de celle du précipité. La dislocation peut aussi faciliter la croissance d'un embryon au-delà de la taille critique en fournissant une ligne de diffusion avec ΔG_m plus petit. Les dislocations ne sont pas très efficaces pour abaisser la contribution de l'énergie interfaciale sur ΔG^* . Ceci veut dire que la germination dans les dislocations exige une accommodation entre les précipités et la matrice sur un plan au moins, pour que les précipités cohérents ou semi-cohérents à basse énergie puissent se former [43].

➤ Germination dans les lacunes en excès

Lorsqu'un alliage à durcissement structural est trempé depuis une haute température, les lacunes en excès retenues lors de la trempe peuvent devenir des sites favorables de la germination. En effet, les lacunes peuvent influencer le processus de germination soit en favorisant la diffusion des atomes de soluté, soit en diminuant de façon notable l'énergie de contrainte [43].

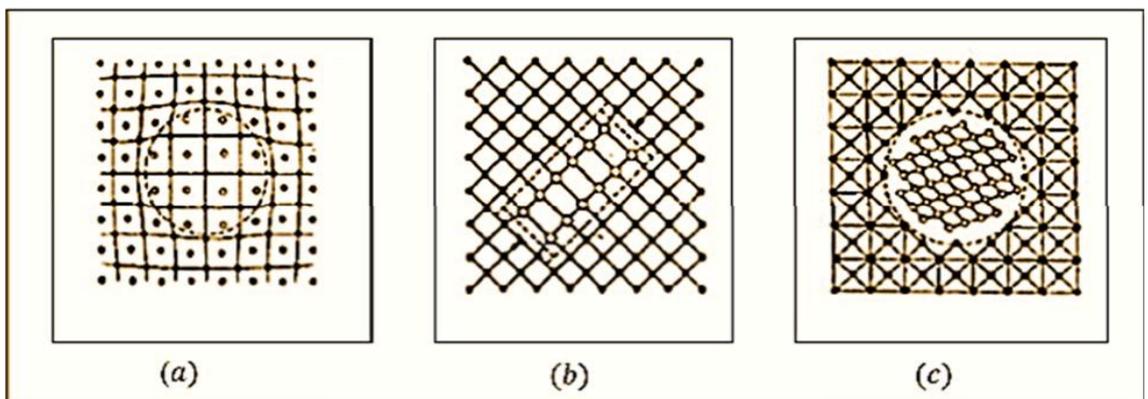
II.3.1.2 Croissance des précipités

La croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction d'atomes ou de molécules au niveau de l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produit un flux d'atomes ou de molécules de la phase mère vers la phase en développement. La différence entre le réseau cristallin de la matrice et celui du précipité va provoquer d'une

part, un changement de volume qui a pour conséquence une déformation élastique dans l'une ou l'autre des deux phases, et d'autre part, l'apparition d'une surface entre le précipité et la matrice, de sorte que la différence entre les énergies de liaison atomique dans deux milieux en cet endroit donne ce qu'on appelle l'énergie d'interface. Les deux termes de l'énergie de déformation et celui de l'énergie d'interface jouent un rôle important sur les différentes interfaces existantes entre la phase mère et le précipité [41].

Les trois types de précipités sont :

1. **Précipités cohérents** : Ces précipités constituent l'interface compatible avec la phase mère, ce qui signifie que le plan qui forme l'interface, quelle que soit la nature chimique de ces dépôts est commun avec les deux phases. Essentiels à la cohésion, la condition que les cristaux ont la configuration des plans cristallographiques et l'espacement des atomes soient identique (figure II.7. a).
2. **Précipités semi cohérents** : Ce type de précipité constitue une interface entre les précipités et la matrice. Il constitue une région de cohérence totale, séparée par des réseaux de dislocation (figure II.7.b).
3. **Précipités incohérents** : Ces précipités forment une interface avec la matrice à travers laquelle il n'existe aucune continuité de réseau cristallin. La structure et la composition changent brusquement d'une phase à l'autre adjacente (figure II.7.c).



a : précipité cohérent. **b**: précipité semi cohérent. **c**: précipité incohérent

Figure II.7 : Représentation schématique de trois types de précipitation [41]

II.3.1.3 Coalescence des précipites

Lorsqu'un système contenant une phase dispersée est maintenu à une température relativement élevée, le nombre de particules de la phase dispersée décroît tandis que la taille moyenne des particules augmente. Pendant cette coalescence, les grosses particules

croissent aux dépend des plus petites [41]. La force motrice derrière ce changement est la tendance du système pour réduire l'énergie libre globale en réduisant la superficie totale des interfaces. Étant donné que la proportion d'atomes dans l'interface locale par incréments réduit également la taille, il en résulte que l'énergie libre de l'atome le plus grand dépôt de particules plus petites. Dans un système contenant des particules de diverses tailles, des gradients de concentration existent dans la matrice, ce qui produit la diffusion du soluté des régions entourant les petites particules vers celles adjacentes aux grosses. La coalescence est généralement accompagnée d'une diminution de la résistance mécanique de l'alliage [44].

II.3.2 Précipitation des alliages Al-Mg-Si

Dans la majorité des cas des alliages binaires et ternaires d'aluminium, le premier stade de décomposition qui prend place immédiatement après trempe à la température ambiante est la formation des zones Guinier-Preston (GP). Il est cru que l'excès de lacunes piégées au cours de la trempe d'un alliage donné à partir d'une région monophasée à une autre biphasée dans le diagramme de phase d'équilibre joue un rôle important dans la formation de petites zones sphériques dans les alliages Al-Mg (zones GP) et la séquence de précipitation [37].

Dans ces alliages, le durcissement est assuré par la phase métastable β'' . Cette phase est présente pour le traitement thermique au pic de dureté. Si l'alliage contient un excès de silicium, on assiste à une précipitation plus fine de cette phase durcissante. Nous allons détailler la séquence de précipitation observée en fonction de la composition en silicium de l'alliage [22].

II.3.2.1 La séquence de précipitation

La séquence de précipitation communément admise pour les alliages pseudo binaires Al-(Mg₂Si) [45, 46] est la suivante :

a) Sans excès de Silicium

Lorsque le rapport atomique Mg/Si est égal à 2 (rapport massique 1.731), la séquence de précipitation est classiquement:



- $\alpha(\text{SSS})$: solution solide sursaturée de la matrice α -aluminium.
- **GP** : zones Guiner Preston apparemment de formes sphériques avec des structures inconnues.
- β'' : Phase métastable sous forme d'aiguilles.

- β' : phase métastable sous forme de bâtonnets
- β : Phase stable, Mg_2Si sous forme de plaquettes

Cependant, des études récentes, notamment en utilisant des sondes atomiques, suggèrent que les premières étapes de la précipitation sont plus complexes. Le premier stade verrait la formation d'amas d'atomes de Si et d'amas d'atomes de Mg. Puis des co-amas de Mg et Si apparaîtraient avec la même composition chimique que les zones GP à qui ils donneraient naissance [11].

b) Avec excès de Silicium

L'excès de silicium par rapport à la stœchiométrie de la phase Mg_2Si change considérablement les phases en présence dans les alliages Al-Mg-Si. Les chercheurs ont observé trois autres phases dans la séquence de précipitation avant l'apparition de la phase β . Ces phases ne sont pas décrites ici, car elles sortent du contexte de notre étude.

Enfin les phases d'équilibre sont soit β si l'excès de silicium n'est pas trop important, soit du silicium le cas échéant [22].

II.3.2.2 Les phases dans la précipitation

Les phases et leur séquence pendant la précipitation sont tout à fait complexes. La tentative est faite ici de systématiser les résultats, prêtant l'attention seulement à ces phases métastables qui se produisent près des pics dans les conditions moyennes et maximales, et les phases stables sont tout à fait complexes.

a) nucléation des zones GP

Durant la maturation à température ambiante après trempe d'un alliage d'aluminium à durcissement structural, la solution solide sursaturée se décompose pour donner naissance à la formation, à partir de la matrice, de germes stables de petits amas d'atomes de soluté (les zones de Guinier-Preston (figure II.8), en très grande densité (de l'ordre de 10^{17} à $10^{18}/cm^3$), dont la taille supposée comprise entre 1 et 5 nm de diamètre. L'observation en microscopie électronique en transmission conventionnelle d'objets de telle taille est rendue presque impossible par les valeurs très proches des facteurs de diffusion électroniques de l'aluminium, du magnésium et du silicium. Des récents travaux utilisant des techniques de caractérisation modernes et mieux adaptés à l'étude de ces objets, telle la sonde atomique ont été menés par différents auteurs. Ces amas d'atomes sont toujours situés aux nœuds du réseau de la matrice aluminium et sont constitués de petites portions de plans cristallographiques du réseau d'aluminium enrichis en atomes de soluté. A cette étape, ces amas d'atomes sont plus ou moins sphériques contiennent en majorité des atomes d'aluminium en plus des atomes de Mg et/ou Si et orientées selon les directions $[100]_{Al}$,

sont d'abord désordonnées puis organisées en alternance de couches d'atomes de silicium entourés de deux couches d'atomes de magnésium[45].

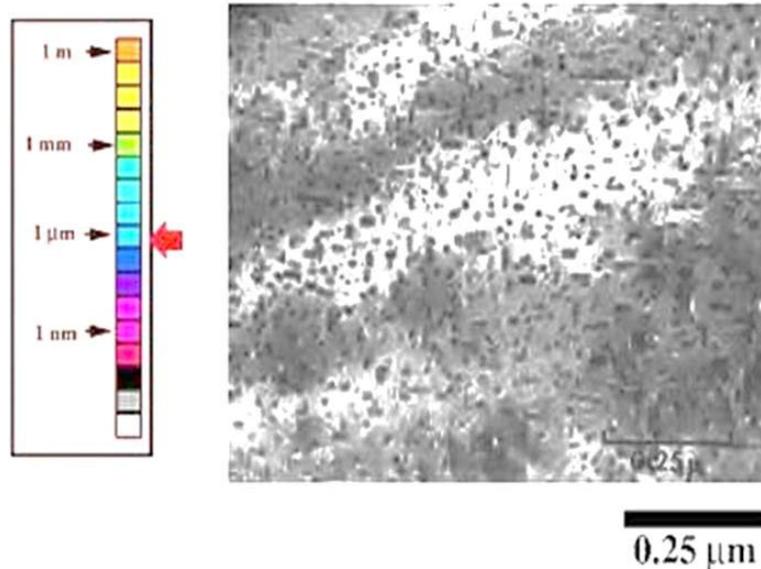


Figure II.8 : Zones GP dans un alliage Al-Mg₂Si (aiguilles le long [100] Al) [45].

b) La Phase durcissant β''

La phase β'' a longtemps été considérée dans la littérature comme une zone GP-II [8], car elle donne lieu dans un cliché de diffraction électronique à des traînées diffuses perpendiculaires aux directions $[001]^*$ du réseau réciproque de la matrice d'aluminium. Cette phase spécifique du courtier β'' est cohérente avec la matrice et la présence d'une morphologie similaire à ceux des amas de soluté les zones (GP) [32]. Elle précipite au dépens des ces précurseurs qui sont des amas contenant autant de Mg que de Si, s'étendant le long des directions $\langle 100 \rangle$ Al. La forte contribution de la phase β'' au durcissement structural s'explique par sa cohérence avec la matrice qui provoque un champ de contrainte important. Celui-ci rend difficile le mouvement des dislocations.

La structure de β'' a été déterminée par Sagalowicz et al [50], suite à une étude par diffraction des rayons X d'un alliage Al-Mg-Si [45]. Cette phase précipite sous la forme d'aiguilles, le long de la direction $\langle 100 \rangle$, mesurant entre 1 et 5 nm de diamètre et 10 et 50 nm de longueur, et elle a une structure monoclinique avec $a = b = 0.616$ nm, $c = 0.71$ nm et $\beta = 82^\circ$ (figure II.9). Selon [47] le groupe spatial phase β'' est C2/m et sa composition chimique est Mg_5Si_6 .

Le rapport stœchiométrique Mg : Si des précipités, qui est le rapport correspondant à la phase stable Mg_2Si , est inférieur à 2. Ces rapports sont mesurés entre 1 et 1,7 et semblent

dépendre fortement de la composition nominale de l'alliage (autour de 1,7 pour des alliages Al-Mg₂Si et autour de 1 dans des alliages à excès de Si).

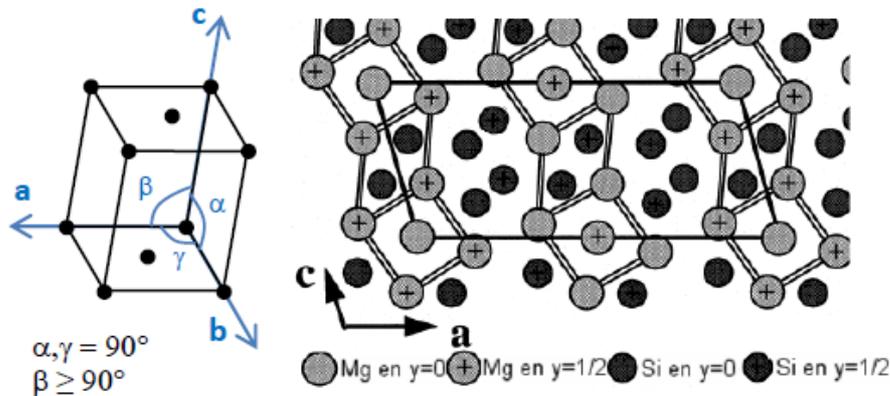


Figure II.9 : Structure monoclinique de la phase β'' [48].

c) La Phase durcissant β'

La phase β' se précipite sous la forme de bâtonnets cohérents avec la matrice d'aluminium le long de leur grand axe $\langle 100 \rangle$, mesurant entre 5 et 15 nm de diamètre. La structure de cette dernière a été bien déterminée en diffraction électronique par celles proposées par ces auteurs [45]. Il s'agit d'une maille hexagonale de groupe spatial P63 et de paramètres (figure II.10):

- $a = 0,705$ nm, $c = 0,405$ nm, rapport Mg/Si: 1.73;
- $a = b = 0,407$ nm, $c = 0,405$ nm, rapport Mg/Si : 1.54;

Cette phase intermédiaire a un rapport Mg/Si plus faible que celui de la phase d'équilibre. Les rapports Mg/Si trouvés dans la littérature sont pratiquement identique à celles mesurés de la phase β' (varie entre 1 et 1,7 dépendant de la composition de l'alliage).

Une étude récente menée par Anderson et al. [48], propose la stœchiométrie suivante Mg₁₈Si₁₀. Des récents travaux (Cayron et Buffat) de MET à haute résolution ont montré que cette phase pouvait co-exister avec β'' dans un même précipité [45].

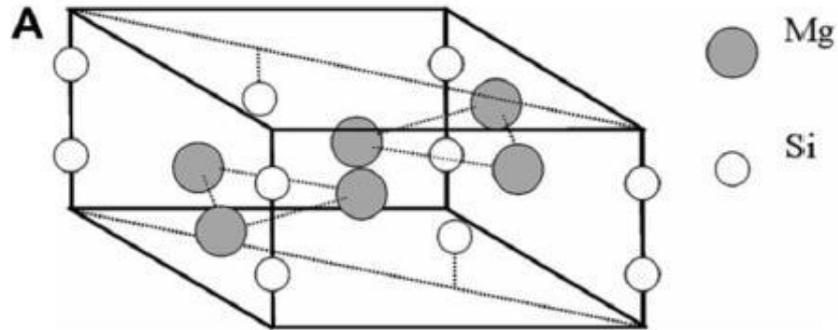


Figure II.10 : Structure hexagonale de la phase β' [48].

d) La phase d'équilibre β -Mg₂Si

la phase d'équilibre β -Mg₂Si précipite sous forme de plaquettes carrées d'épaisseur proche de la dizaine de nm et de quelques centaines de nm de côté. Il convient de noter que la nucléation de cette phase se fait après dissolution de la phase intermédiaire β' et ne correspond pas à la transformation de cette dernière, ceci peut être argumenté par le fait que ces deux phases ont des structures cristallographiques entièrement différentes. Sa structure est cubique à faces centrées ordonnée comme CaF₂ de groupe spatial Fm-3m (figure II.11). Elle ne contient pas d'aluminium. Son paramètre de maille est $a = 0,639\text{nm}$ [45]. Cette phase (β -Mg₂Si) est incohérente avec la matrice, mais conserve toutefois des relations d'orientations :

$$(001)\beta \parallel (001)Al \text{ et } [110]\beta \parallel [100]A.$$

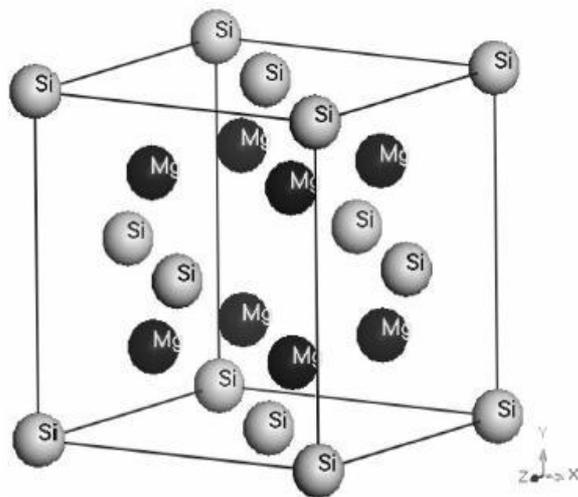


Figure II.11 : Structure CFC de la phase β [50].

II.4 Précipitation et comportement mécanique de la série 6000

La faible précipitation dans les alliages d'aluminium de la série 6000 n'influence pas le comportement linéaire élastique du matériau. Cependant, la valeur de la limite d'élasticité dépend de la présence de ces précipités durcissant, puisqu'ils constituent des obstacles au mouvement des dislocations.

Dans les alliages de la série 6000, la microstructure et la précipitation influencent directement la contrainte d'écoulement (point à partir duquel les dislocations peuvent se déplacer), et ensuite la capacité d'érouissage. Selon la nature des obstacles à franchir : la nature de la solution solide qu'est la matrice, les dislocations générées par l'érouissage, les contraintes résiduelles, les joints de grains et les précipités, les mécanismes seront différents. Par exemple, deux mécanismes de durcissement structural peuvent intervenir dans le cas des précipités [51]:

- Le franchissement de l'obstacle par cisaillement, qui concerne en général les précipités cohérents ou semi-cohérents avec la matrice de petite taille et le contournement de l'obstacle par le mécanisme d'Orowan, qui concerne les précipités incohérents ou de taille élevée.
- Le durcissement structural permet d'obtenir une limite d'élasticité élevée ; leur vieillissement donne à l'alliage une capacité d'érouissage satisfaisante pour obtenir un bon niveau de ténacité. Toutefois, la présence de ces précipités, en plus des dispersoïdes au manganèse, introduit des sites potentiels de germinations de cavités en rupture ductile, qui seront retrouvés lors des examens fractographiques des éprouvettes [51].

La **figure II.12** présente l'évolution de la résistance mécanique en fonction de type de précipité :

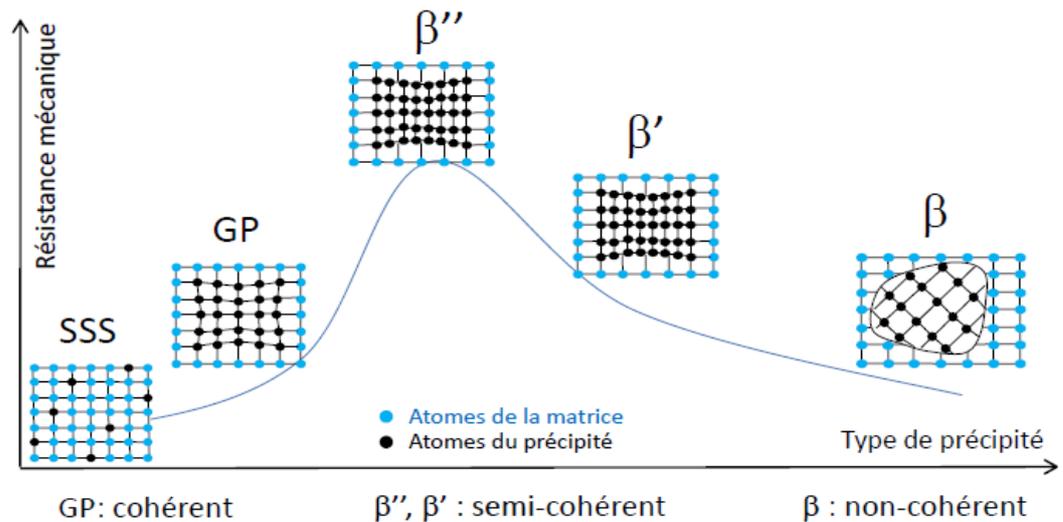


Figure II. 12 : Evolution du durcissement structural en fonction du type de précipité pour la série 6000[52].

II.5 Influence de la composition de l'alliage

La composition de l'alliage joue un rôle principal, elle régit considérablement la précipitation dans les alliages Al-Mg-Si. En effet, la modification des propriétés mécaniques est principalement due à la diversité des phases métastables qui se forment et leurs compositions qui sont différentes à celle de la phase stable β -Mg₂Si [45]. Les écarts à la stœchiométrie ainsi que la présence d'autres éléments d'addition vont favoriser l'apparition de certaines phases. Outre les deux principaux éléments Si et Mg, les alliages de la série 6000 renferment des additions secondaires en particulier le cuivre, le chrome, le manganèse et des impuretés tel que le fer.

II.5.1 Effet de l'addition de cuivre

Les études de la précipitation dans le système Al-Mg-Si(Cu) ont longtemps considéré que le cuivre ne changeait pas la séquence de précipitation s'il était présent dans l'alliage comme élément d'addition secondaire. Il est en général admis que l'effet d'une faible teneur en cuivre (0.1%) est d'affiner la précipitation et d'augmenter le durcissement après revenu [45]. Ceci pourrait provenir d'une forte interaction avec les lacunes. La présence du cuivre en forte teneur dans l'alliage conduit à des modifications remarquables de la séquence de précipitation. En effet, il a été justifié la disparition de la phase β' au profit de la phase Q' dans un alliage 6061 chargé en cuivre [45]. Outre les modifications sur la séquence de précipitation, le cuivre modifie également la composition chimique des précipités. Certaines études ont montré que l'influence du cuivre sur la précipitation des phases durcissantes est surtout avérée sur les alliages qui n'ont pas subi de traitement de pré revenu [53]. Il semble que le cuivre améliore la cinétique de vieillissement à

température ambiante faisant suite à la trempe [54].

II.5.2 Effet de la présence des éléments de transition

Les alliages Al-Mg-Si corroyés renferment des éléments de transition secondaires en faible quantité (0.05 à 0.8 % en masse), qui sont introduits pour affiner le grain de coulée (Ti, Zr) et à inhiber ou retarder la recristallisation des demi-produits (pièces non finies) lors de leur mise en forme à chaud ou lors de la mise en solution ultérieure (Mn, Cr et Zr) [55]. Il s'agit toujours d'éléments à faible solubilité et à très faible diffusivité dans l'aluminium à l'état solide.

Les éléments de transition, tels que Cr ou Mn forment des dispersoïdes assez grossiers [56]; leur interface avec la matrice constitue un site de germination préférentielle qui provoque la phase durcissante. La cinétique de précipitation à basse température n'est cependant pas affectée par la présence de ces éléments secondaires, notamment par la fraction de ceux-ci restant en solution dans la matrice, en raison de la faible énergie d'interaction entre les lacunes et les atomes de ces éléments de transition.

II.5.3 Effet du rapport Si / Mg

Les alliages dont le rapport Si/Mg est égal à 2 sont dits "stœchiométriques". Leur élaboration industrielle veille à ce qu'il y ait ce rapport, (soit 1.73 :1 en %at.) entre la concentration de Mg et celle de Si de façon à former la phase Mg_2Si . Selon les écarts à la stœchiométrie, on distingue deux groupes d'alliages : alliages avec excès de silicium dont le rapport Mg : Si se trouve entre 0.8 et 1.8 et alliages avec excès de magnésium avec Si/Mg supérieur à 2 [45].

La présence de magnésium en excès aurait tendance à favoriser la phase stable Mg_2Si au dépend des phases durcissantes dont le rapport Si/Mg est < 2 [50], donc l'excès en Mg est indésirable du point de vue des propriétés mécaniques. Alors que l'excès de silicium améliore les propriétés mécaniques, mais peut affecter la ductilité de l'alliage. Aussi, l'excès de Si augmente le durcissement par maturation à l'ambiante, mais n'influe pas sur la cinétique de précipitation.

Gupta [45], déduit que les alliages à excès de Si présentent un pic de dureté supérieur aux alliages dits stœchiométriques. D'une manière générale, l'excès de Si favorise les phases métastables (dont le rapport $Si/Mg < 2$) au dépend de la phase stable d'équilibre, en affectant la composition des précipités durcissants [45]. Pour les alliages contenant une faible teneur de cuivre, l'excès de Si modifie également la séquence de précipitation [57], c'est-à-dire l'apparition de la phase quaternaire Q et son précurseur Q'.

II.5.4 Rôle des lacunes de trempe

C'est aux lacunes de trempe qu'on attribue généralement le rôle principal dans le durcissement. Ce rôle a été précisé par Girifalco et al. [44] par un processus appelé pompe à lacunes, citons un exemple typique d'un alliage AB à durcissement structural, on peut avoir ainsi 1020 atomes de B transférés vers les zones au cours du durcissement par l'intermédiaire d'environ 1017 lacunes trempées pour $1022 /\text{cm}^3$, chaque lacune dans ce mécanisme, opère d'environ 1000 atomes.

La cinétique de pré précipitation est régie par la sursaturation en lacunes de trempe créées selon mécanismes activés thermiquement. Egalement, La formation des amas sous forme d'homo amas et/ou d'hétéro amas et des zones GP dans les alliages durcis par maturation à l'ambiante s'explique par la présence d'un nombre élevé de lacunes en sursaturation après mise en solution à haute température et trempe rapide[45].

La formation des paires lacunes-solutés ou complexes lacunes-solutés résultent de l'interaction entre les deux. F. Geuser [45] rapporte que les complexes lacunes-Mg dans les alliages Al-Mg-Si vont se diriger vers les puits de lacunes (dislocations et joints de grains) afin de permettre aux lacunes en sursaturation de s'éliminer. Ceci va résulter en ségrégation des solutés autour des puits de lacunes. En effet, il a été proposé que la ségrégation du Mg et du Cu sur les dislocations provoque un durcissement des alliages Al-Cu-Mg aux premiers temps de vieillissement qui s'apparente à l'effet de Proveton-le Chatelier. Un autre effet important résultant de l'interaction lacunes solutés sur le vieillissement de l'alliage est la précipitation hétérogène sur les boucles de dislocations Ces boucles sont observées dans les alliages contenant du Mg et Cu et dans les alliages contenant du Si, elles servent de germination préférentielle pour les précipités [45].

II.5.5 Effet des traitements thermiques

Des études sur le traitement thermique sur la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium Al-Mg-Si révèle que l'influence de la microstructure apparaît pourtant comme un facteur prédominant des processus de corrosion. Ajouter du magnésium et du silicium à l'aluminium série 6000 incitent à la précipitation de Mg_2Si dans l'alliage. Le traitement thermique peut modifier la répartition des éléments dans le métal et donc le comportement à la corrosion [58] :

- La mise en solution du magnésium, suivie d'un refroidissement de l'alliage 6063 réduit la possibilité d'alliages à la corrosion, ce qui entraîne une augmentation de la corrosion de la mobilité.
- Le vieillissement des alliages Al-Mg₂Si précipite des particules, et réduit la corrosion générale en faveur de la corrosion localisée.

II.6 Le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

L'application de cette théorie à une transformation donnée nécessite le regroupement de trois phénomènes physiques qui sont la germination, la croissance et la coalescence des précipités jusqu'à leur empiètement. Les travaux de Kolmogorov, Johnson et Mehl et Avrami ont concerné le suivi des mécanismes des transformations hétérogènes qui se produisent à la suite de la variation d'un paramètre tel que la température, le temps, la concentration ... etc.

L'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) est du type:

$$y = 1 - \exp(-(kt)^n) \dots \dots \dots (II.9)$$

Avec :

y: fraction transformée,

t: temps de maintien isotherme (en secondes),

k: constante de vitesse dépendant essentiellement de la température,

n: coefficient de JMAK

Dans le cas de transformations pour lesquelles un seul mécanisme gouverne la transformation, les paramètres n et k peuvent être significatifs pour des mécanismes de croissance ou de germination et croissance. Sous cette forme, y varie bien entre 0 et 1 suivant une forme caractéristique dite sigmoïdale [50].

Le développement de l'équation de JMAK conduit à :

$$\ln \ln (1/1 - y) = n \ln K + n \ln t \dots \dots \dots (II.10)$$

La dérivation de l'équation (II.11) donne la vitesse de la transformation au cours du temps :

$$\frac{dy}{dt} = nK^n t^{1-n} (1 - y) \dots \dots \dots (II.11)$$

Ainsi on peut obtenir le temps et la fraction qui correspondent à la cinétique maximal (t_m, y_m) en utilisant les équations (II.12) et (II.13).

$$t_m = \frac{1}{K} \sqrt[n]{\frac{n-1}{n}} \dots \dots \dots (II.12)$$

$$y_m = 1 - \exp\left(\frac{1-n}{n}\right) \dots \dots \dots (II.13)$$

II.6.1 Modification du modèle JMA

Le modèle de JMA ne tient pas compte de l'effet de la morphologie et de l'interaction des précipités entre eux. En fait au bout d'un certain temps de croissance, les précipités se trouvent confrontés l'un à l'autre et la croissance n'est plus libre. De ces remarques certains auteurs ont été amenés à modifier le modèle de JMA en introduisant le concept d'empiètement « c » de la fraction non transformée $(1 - y)$ qui remplace $\exp(-kt)^n$ dans l'équation (II.11) [59].

Ce paramètre tient compte des effets morphologiques ou chimiques de la transformation :

- Une création de front de croissance directe entre germes en croissance.
- Un épuisement en sites de germination
- Une déplétion du soluté dans la matrice non transformée due à la croissance compétitive des produits de la transformation.

Dérivons l'équation de JMA en ajoutant l'exposant d'empiètement « c ». Ainsi le dérivé s'écrit sous la forme :

$$\frac{dy}{dt} = Kn(1 - y)^{c+1}(Kt)^{n-1} \dots\dots\dots (II.14)$$

En choisissant une valeur convenable du paramètre c , les résultats expérimentaux de la cinétique se rapprochent le mieux possible à la droite théorique du modèle de KJMA.

L'intégration de l'expression donne finalement [59]:

$$y = \left(\frac{1}{1+c(Kt)^n} \right)^{\frac{1}{c}} \dots\dots\dots (II.15)$$

Après modification de l'équation (II.14) on obtient l'équation linéaire (II.15) qui a comme pente l'indice d'Avrami « n » et « $n \ln(k)$ » comme intersection avec l'origine :

$$n \ln(k) + n \ln(t) = \ln \left(\frac{(1-y)^{-c}-1}{c} \right) \dots\dots\dots (II.16)$$

II.6.2 Détermination des paramètres (n) et (k) de la réaction correspondante

Le coefficient n est caractéristique du mécanisme de transformation qui contrôle la réaction de précipitation. Afin de mieux comprendre l'interprétation que l'on peut donner à la valeur des coefficients caractéristiques à la réaction de transformation (et en particulier du coefficient n caractéristique du mécanisme lui-même), il est intéressant de rappeler

brièvement les hypothèses et les principes de calculs aboutissant à l'approximation de JMAK pour les différents mécanismes simples de transformation de phase. La précipitation peut être gouvernée soit par la germination soit par la croissance:

- ✓ La réaction de précipitation est gouvernée par le mécanisme de germination sur les joints de grains, si celle-ci est assez rapide, les sites de nucléation sur la surface du joint sont saturés bien avant que le volume du grain ne soit rempli de précipités. L'exposant est alors caractéristique de la croissance et conduit généralement à un coefficient de JMAK autour de 1.
- ✓ La croissance est le processus dominant dans la transformation, la croissance d'un précipité peut être gouvernée soit par une réaction d'interface, soit par la diffusion. On observe généralement que pour des petits germes, la diffusion se fait plus vite que la traversée de l'interface (que peu d'atomes de soluté peuvent traverser simultanément); lorsque la taille des précipités devient assez grande l'inverse pourra se produire.
- ✓ Si la réaction est contrôlée par une réaction d'interface, la fraction volumique transformée augmente proportionnellement à $(t)^{1/3}$. Compte tenu d'une interaction faible entre précipités, un coefficient de JMAK autour de $n=3$ est généralement trouvé. Les réactions contrôlées par la diffusion présentent quant à elles des coefficients variant de 1 à 2 en fonction de la morphologie des précipités développés [60].

Sur la **figure II.13** apparaît l'effet de « n » qui modifie l'allure de la fraction transformée.

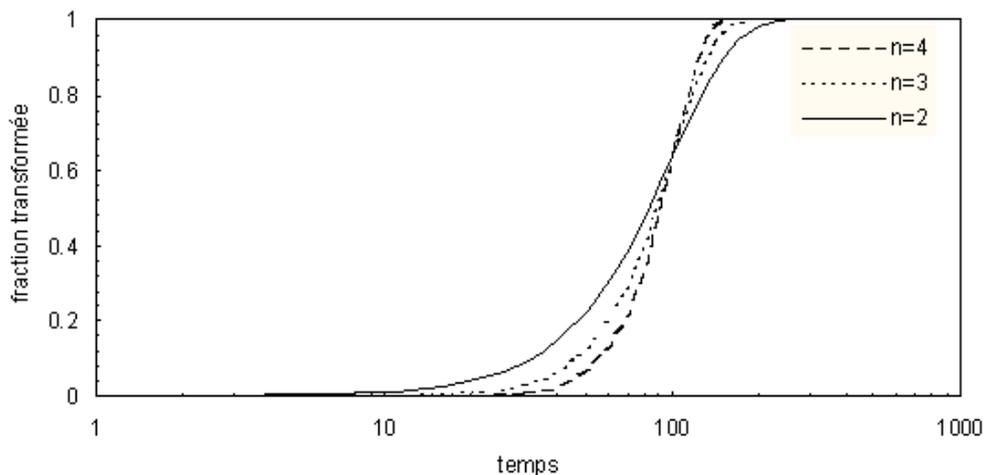


Figure II.13 : la variation de la courbe de la cinétique suivant la variation de n [61].

L'effet du coefficient K est plus appréciable. Plus K est petit plus la cinétique diminue (déplacement de la courbe $y=f(t)$ à droite sur la figure. II.14, donc K exprime une constante de vitesse.

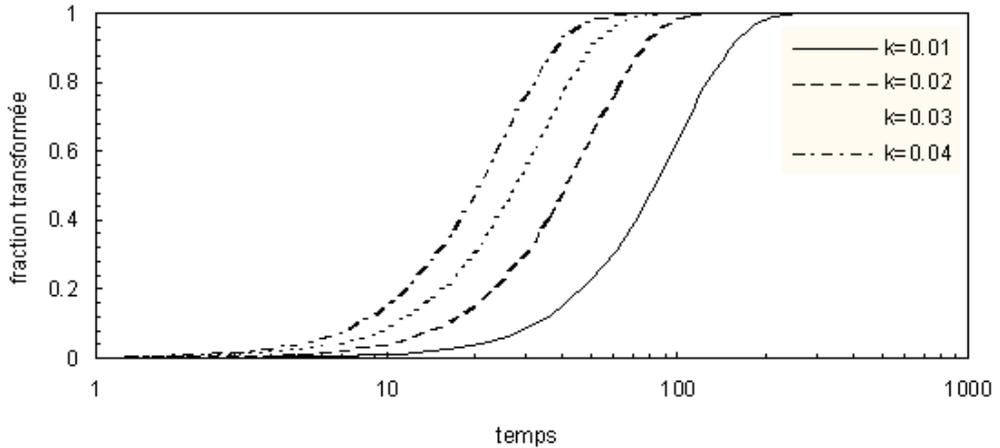


Figure II.14 : La variation de la courbe de la cinétique suivant la variation de K [61].

II.6.3 L'énergie d'activation de la précipitation

La cinétique de croissance peut être écrite sous la forme de la relation d'Arrhenius:

$$\frac{dy}{dt} = A(y) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \dots \dots \dots (II.17)$$

Où A(y) est un facteur de fréquence qui dépend de la fraction transformée y, Q(y) est une énergie qui dépend de y. A partir d'un taux transformé donné y_a on peut calculer l'énergie d'activation si l'on connaît t_{y_a} à différentes températures.

Le logarithme est une droite de pente $-Q/R$ [20]. Puis on détermine Q graphiquement (figure II.15). En faisant varier y_a on peut trouver la relation Q(y) [60].

$$\ln\left(\frac{dy}{dt}\right)_{y_a} = -\frac{Q(y_a)}{RT} + \ln A(y_a) \dots \dots \dots (II.18)$$

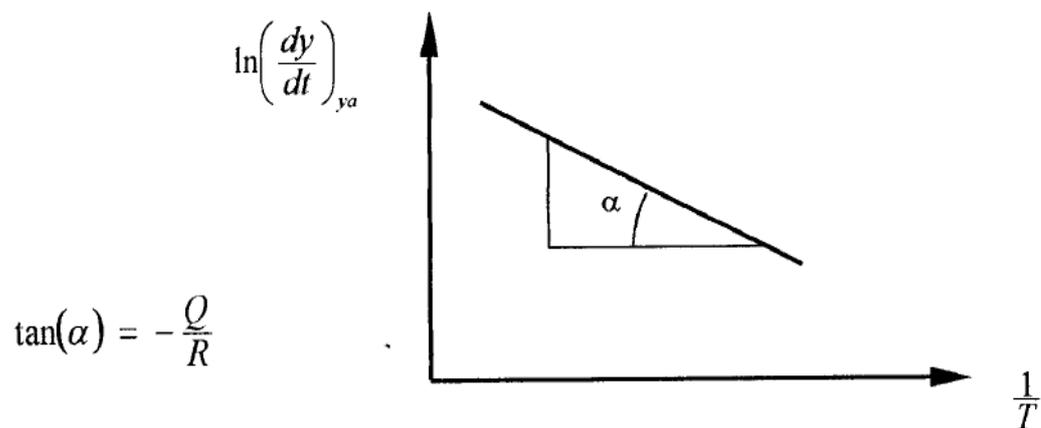


Figure II.15 : Construction graphique pour déterminer l'énergie d'activation d'une transformation en conditions isotherme [61].

Chapitre.III :
Comportement en
corrosion des alliages
Al-Mg-Si

III.1 Introduction

Comparé à l'acier non allié, l'aluminium non allié présente une très bonne résistance à la corrosion en milieux naturels, mais des caractéristiques mécaniques plus faibles. De ce fait, l'addition des éléments d'alliage dans l'aluminium a pour objectif d'augmenter les caractéristiques mécaniques et non pas d'améliorer la résistance à la corrosion. Une exception à cette règle pourrait être l'addition de magnésium dans les alliages de la série 5000 pour les applications marines qui donne le meilleur compromis tenue mécanique résistance à la corrosion dans ce milieu [62].

III.2 Corrosion des alliages d'Aluminium

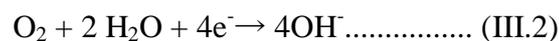
III.2.1 Élément de base

Les réactions fondamentales électrochimiques de la corrosion de l'aluminium en milieu aqueux ont fait l'objet de nombreuses études. De manière simplifiée, l'oxydation de l'aluminium dans l'eau a lieu suivant la réaction :



L'aluminium sous forme de métal, à la valence 0, passe en solution sous forme d'ion trivalent Al^{3+} en perdant trois électrons. Cette réaction est équilibrée par une réduction simultanée des ions présents pour capter les électrons ainsi libérés. Dans les milieux aqueux habituels dont le pH est voisin de la neutralité : eau douce, eau de mer, humidité de l'atmosphère, des considérations thermodynamiques montrent que seulement deux réactions sont possibles :

La réduction de l'oxygène dissous :



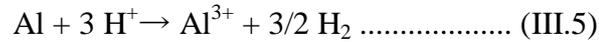
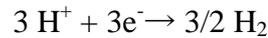
La réduction des protons H^+ en milieu acide :



Les protons H^+ proviennent de la dissociation de l'eau :



Globalement, la corrosion de l'aluminium dans un milieu aqueux est la somme des deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction :



Cette corrosion se traduit par la formation d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui est insoluble dans l'eau et précipite sous forme d'un gel blanc que l'on peut observer sur la surface de l'aluminium sous forme de flocons gélatineux blancs [2].

L'aluminium est thermodynamiquement très instable (oxydable) et la tendance naturelle de ce métal est de retourner à son état d'oxyde, mais il peut présenter en pratique une excellente résistance à la corrosion. Ce comportement est dû au fait que, comme tous les métaux passifs, l'aluminium est recouvert d'un film naturel continu et uniforme, de formule chimique Al_2O_3 qui se forme spontanément en milieu oxydant. La figure III.1 donne une représentation schématique de la formation du film par déprotonation de l'eau.

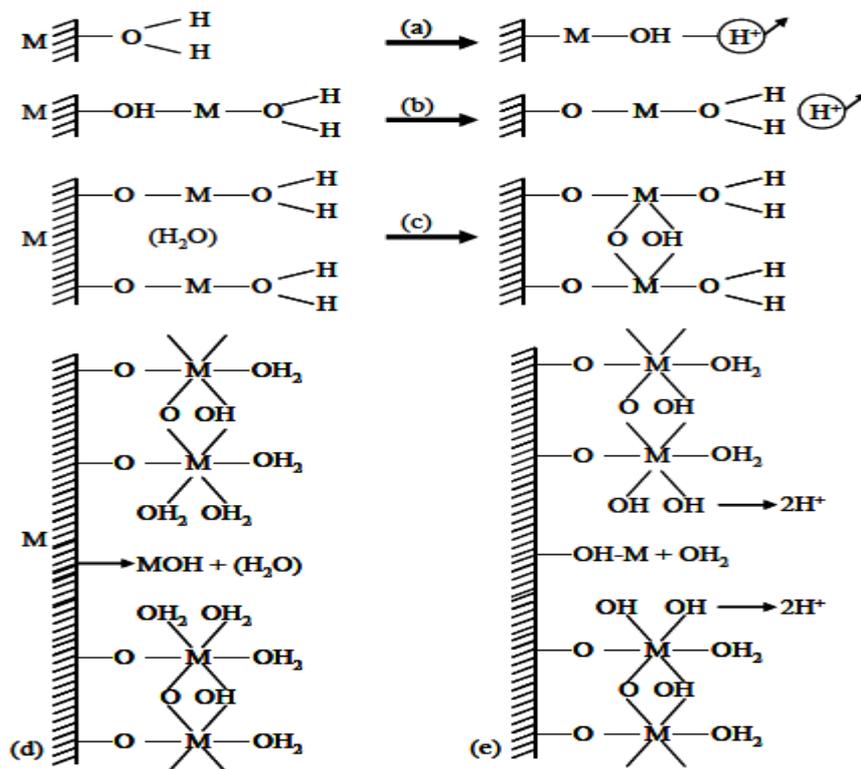


Figure III.1: Représentation schématique de la formation du film de Al_2O_3 par déprotonation de l'eau : (a) dissolution d'un cation et déprotonation; (b) répétition du processus; (c) pontage entre sites voisins; (d) film partiellement formé; (e) film consolidé par déprotonation et formation d'un pont au point de dissolution facile. Le résultat est un film moins hydraté [63].

Chapitre III. Comportement en corrosion des alliages Al-Mg-Si

L'énergie libre de cette réaction d'oxydation, -1675 kJ, est l'une des plus élevées qui soit, ce qui explique la très grande réactivité de l'aluminium vis-à-vis de l'oxygène. Le rôle prépondérant de ce film d'oxyde est connu depuis 1896 [64].

Le film mince qui recouvre l'aluminium contient habituellement un nombre important de défauts mécaniques ($104/\text{cm}^2$), le plus souvent sous forme de microfissures [65].

Le film d'oxyde s'hydrolyse en milieu humide. De ce fait, l'aluminium est habituellement protégé par une couche double d'oxyde : une couche d'oxyde anhydre et amorphe côté métal et une couche d'oxyde hydratée côté environnement. La couche hydratée est moins protectrice que la couche anhydre, cette perte de protection sera automatiquement compensée par une oxydation du métal formant une couche d'oxyde plus épaisse correspondant au nouvel équilibre entre le métal et l'environnement humide.

Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau présenté sur la figure III.2 définit les domaines de stabilité en fonction du pH et du potentiel.

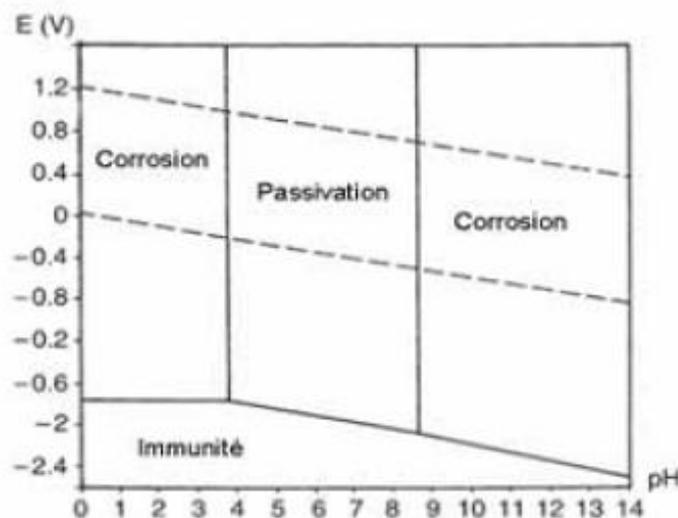


Figure III.2 : Diagramme de Pourbaix E-pH de l'aluminium dans l'eau chimiquement pure à 25°C [45]

Ce diagramme illustre la nature amphotère de l'aluminium : il est attaqué aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. Pour des milieux avec un pH proche de la neutralité (de 4 à 9), l'aluminium est passif c'est-à-dire qu'un film insoluble d'oxyde ou d'hydroxyde s'est formé à sa surface. Ce dernier influence le comportement électrochimique de l'aluminium et gouverne sa résistance à la corrosion, il est bien connu que l'aluminium est un métal réactif qui forme facilement une couche d'alumine Al_2O_3 à l'air et un film d'hydroxyde lorsqu'il est exposé à un milieu aqueux à température ambiante [45].

Le film d'oxyde naturel est composé de deux couches dont l'épaisseur totale est comprise entre 4 et 10 nm [45] :

- la première couche compacte et amorphe est appelée couche barrière à cause de ses propriétés diélectriques. Elle se forme en quelques millisecondes quelle que soit la température, à partir du moment où le métal est en contact avec le milieu oxydant ou l'air ; la température joue un rôle sur l'épaisseur finale ;
- la seconde couche croît sur la première en réagissant avec l'environnement extérieur. L'épaisseur finale de cette couche, poreuse et moins compacte que la couche barrière, ne sera pas atteinte avant des semaines voire des mois, en fonction des conditions physico-chimiques. De plus, elle réagit avec l'environnement extérieur au cours des différentes étapes de mise en forme du matériau ou pendant son service formant ainsi une couche de contamination superficielle ;

La composition de la surface est donc complexe. Lors d'un contact prolongé avec l'eau, la couche externe croît et se transforme en bayérite ou böhmite en fonction de la température du milieu. Il convient de noter qu'en plus de l'aluminium, les alliages contiennent des impuretés et des éléments d'addition en solution solide et sous forme de composés intermétalliques. Les éléments plus nobles que l'aluminium comme le cuivre vont s'accumuler à l'interface métal/oxyde au cours de l'oxydation. Ils ne passeront dans l'oxyde qu'au-delà d'un certain seuil variable en fonction de l'élément considéré. En outre, en ce qui concerne le comportement à la corrosion, les hétérogénéités de la surface vont localiser l'adsorption des ions Cl sur la surface du film. La présence de particules à la surface du matériau peut engendrer la formation de défauts dans le film passif lors des étapes de mise en forme pouvant faciliter sa rupture (défauts dus à la différence de ductilité entre la matrice et les particules). On notera également que, au vu des différences de densité de l'alumine avec l'aluminium sous-jacent, le film d'oxyde se trouve en compression (il peut donc supporter des déformations sans se rompre) [45].

III.2.2 Les formes de corrosion des alliages d'aluminium

Les diverses formes de corrosion localisée peuvent être classées en trois groupes selon qu'elles sont liées à des hétérogénéités intervenant au niveau :

- ✓ Du milieu : un effet de couplage galvanique se produit lorsqu'il y a une variation locale de composition du milieu ;
- ✓ Des conditions physico-chimiques à l'interface : corrosion par crevasse ;
- ✓ Du matériau : corrosion galvanique, corrosion intergranulaire et corrosion par piqûres;

De manière générale, il n'existe pas de forme de corrosion spécifique de l'aluminium ou de ses alliages. La prépondérance d'un certain type de corrosion dépendra des propriétés du métal, du milieu et des conditions d'utilisation. Cependant, la présence d'espèces agressives spécifiques (au-delà d'une concentration limite) est nécessaire tels que les ions halogénures et plus particulièrement les ions chlorures (agressivité plus élevée que celles des bromures et des iodures). Deux grandes formes de corrosion peuvent être distinguées : la corrosion généralisée et la corrosion localisée. La corrosion généralisée (ou uniforme) se traduit par une diminution uniforme et régulière d'épaisseur de toute la surface. Les principales formes de corrosion des alliages d'aluminium sont énumérées ci-après :

III.2.2.1 La corrosion par piqûres

L'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion par piqûres dans les milieux dont le pH est proche de la neutralité (milieux naturels tels que l'eau de mer) (Figure III.3 et Figure III.4). Cette forme de corrosion se développe suivant une phase d'amorçage pendant laquelle les ions Cl^- sont adsorbés sur le film d'oxyde entraînant sa rupture aux points faibles. A l'endroit des ruptures du film, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloruré intermédiaire AlCl_4^- . Une partie des piqûres initiées va se propager grâce à deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. La formation d'ions OH^- ou la consommation d'ions H^+ modifie le pH vers un pH alcalin. En fond de piqûre, la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} crée un champ électrique qui déplace des ions Cl^- vers le fond de la piqûre. Ces ions neutralisent chimiquement la solution et forment des chlorures d'aluminium. L'hydrolyse des chlorures d'aluminium AlCl_4^- provoque une acidification du fond de piqûre à $\text{pH} < 3$ causant l'auto-propagation de la piqûre. En diffusant vers l'ouverture de la piqûre, les ions Al^{3+} vont rencontrer un milieu de plus en plus alcalin et vont précipiter sous forme d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les microbulles d'hydrogène produites par la réaction de réduction des ions H^+ poussent l'hydroxyde vers l'ouverture de la piqûre où il se dépose. L'accumulation des produits de corrosion en surface peut obstruer l'ouverture de la piqûre et ainsi ralentir ou arrêter le processus. La corrosion par piqûres peut être caractérisée par trois paramètres principaux à savoir la densité de piqûres par unité de surface, la vitesse de propagation et la probabilité de piqûres.

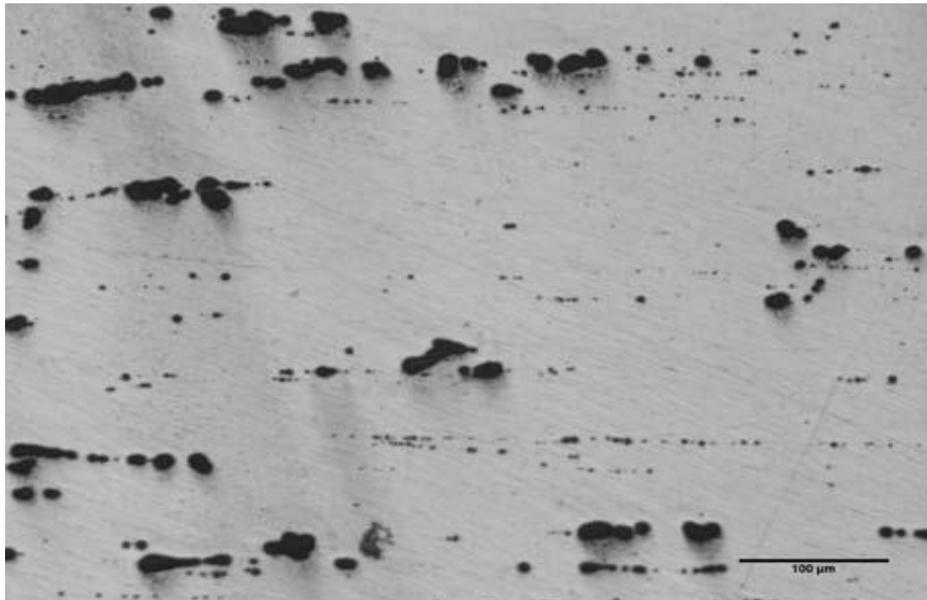


Figure III.3 : Corrosion par piqûres de l'alliage 7075, après 2 h d'immersion dans une solution 0,1 M de Na₂SO₄ + 0,1 M de NaCl [66].

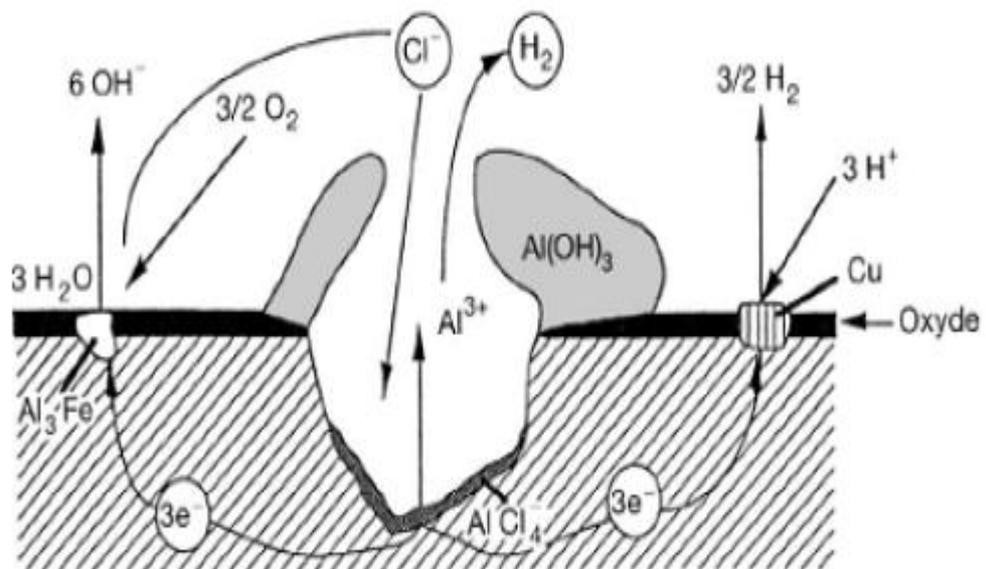


Figure III.4 : Mécanismes de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [45]

III.2.2.2 La corrosion galvanique

Ce type de corrosion se produit lorsque deux métaux différents sont en contact électrique dans le même milieu électrolytique engendrant la formation d'un couple galvanique (Figure III.5).

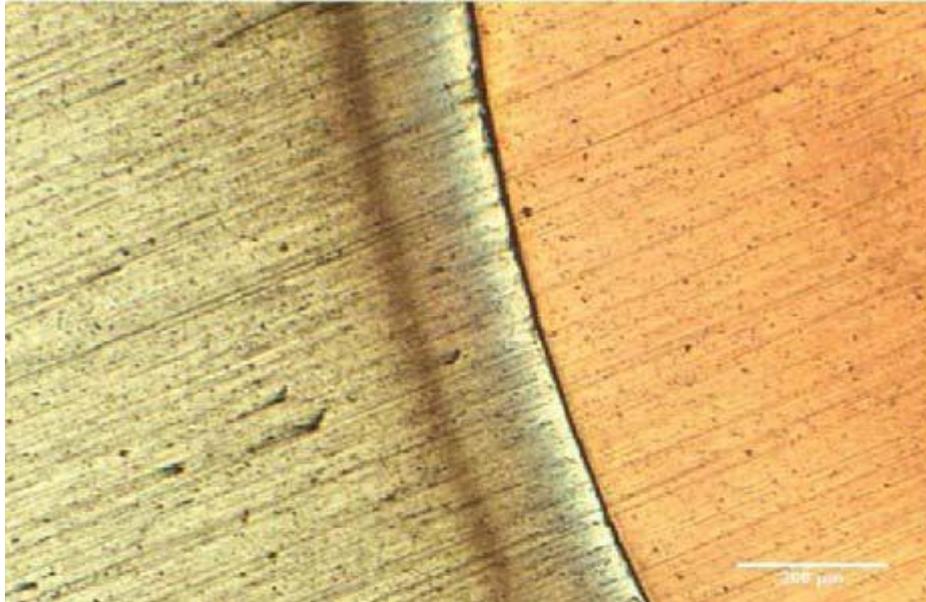


Figure III.5 : Micrographie optique de l'interface d'un couple galvanique Al pur / Cu pur après 24 h d'immersion en milieu Na₂SO₄ 10⁻³ M [67].

III.2.2.3 La corrosion inter-granulaire

Il s'agit d'une forme de corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les zones associées aux joints de grains (Figure III.6). Elle peut être liée à la structure atomique et à la composition des joints de grains en l'absence de précipitation (corrosion inter-granulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion inter-granulaire liée à la précipitation d'une seconde phase). Les alliages de la série 2000 sont particulièrement sensibles à ce type de corrosion.

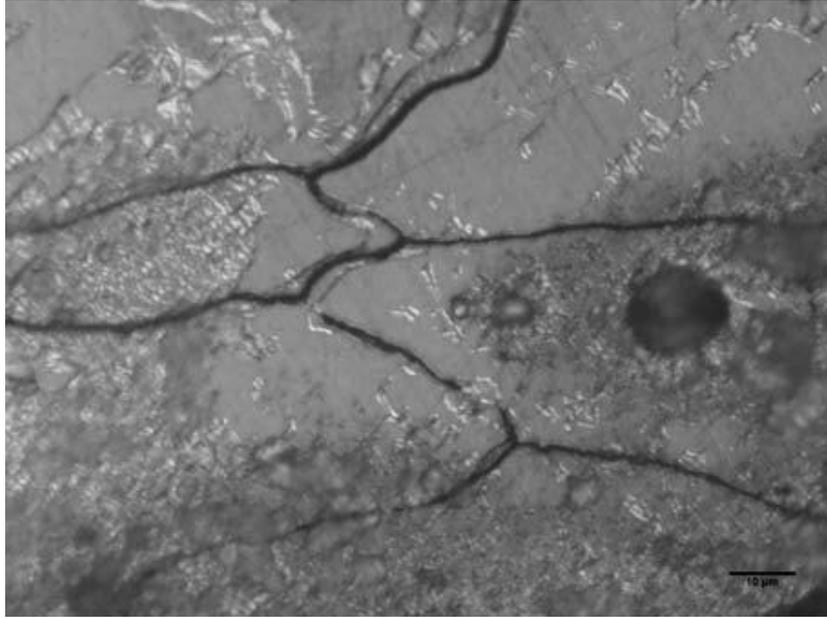


Figure III.6 : Corrosion inter-granulaire de l'alliage 2024 T351, après 24 h d'immersion dans une solution 0,1 M de Na₂SO₄ + 0,1 M de NaCl [66].

III.2.2.4 La corrosion exfoliante ou feuilletante

C'est également une forme de corrosion inter-granulaire qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction de transformation (Figure III.7). Des feuillettes de métal inattaqués très minces subsistent entre ces plans et sont repoussés par le gonflement des produits de corrosion et s'écartent de la surface du métal comme les feuilles d'un livre.



Figure III.7 : Photomicrographie MEB d'un alliage 2024 T351 développant de la corrosion feuilletante [68].

III.2.2.5 La corrosion sous contrainte

Elle résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée) et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure.

III.2.3 Les milieux de corrosion de l'aluminium

III.2.3.1 Corrosion d'aluminium dans l'eau et la vapeur

Il est connu que l'aluminium subit une corrosion par piqure dans l'eau contenant Cl⁻ et en particuliers près des fissures ou de zones stagnantes où la passivité s'interrompt à cause de l'action de piles d'aération différentielle.

Des traces de Cu^{+2} ou de Fe^{+3} réussissent également à interrompre la passivité des cellules galvaniques qui se forment entre Al et Cu ou Fe et qui stimulent la dissolution de Al sur les zones localisées.

III.2.3.2 Influence du PH

L'aluminium se corrode beaucoup plus rapidement dans les acides et les alcalis que dans l'eau distillée, les vitesses de corrosion dans les acides dépendent de la nature de l'anion.

La vitesse minimale lorsqu'on utilise H₂SO₄ pour ajuster le pH dans la région acide, se produit pour un pH compris entre 4.5 et 7. A température ambiante, la vitesse minimale se produit dans un domaine légèrement moins acide ou plus alcalin se situant approximativement entre 5.5 et 8.5. Les vitesses de corrosion dans la région alcaline augmentent énormément avec le pH. Contrairement au comportement du fer et de l'acier qui présente une bonne résistance à la corrosion pour ces pH.

Cette différence provient du fait que Al^{+3} est immédiatement complexé par OH^{-} pour former AlO_2^{-} - suivant la réaction :



III.2.3.3 Réaction avec CCl₄

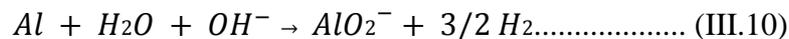
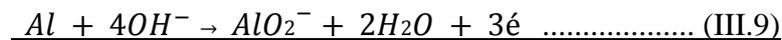
De graves accidents ont été provoqués par la vitesse de réaction importante de l'Al avec des solvants chlorés comme dans le cas de dégraissage de pièces de fonte d'Al, le broyage de flacons d'Al avec CCl₄ de même que dans le cas d'Al utilisé comme récipient pour des solvants chlorés à température ambiante. La réaction avec CCl₄ par exemple donne :



Formation de l'hexachloréthane C_2Cl_6 avec dégagement de chaleur. La vitesse de corrosion pour une teneur en aluminium de 99.99% dans CCl_4 anhydre bouillant est très élevée, de l'ordre de 37500 mg/ dm².jour (500mm/an). Si la température atteint le point de fusion d'Al, la réaction devient alors explosive. Une période d'incubation de l'ordre de 55 minutes, au cours de laquelle la corrosion est négligeable ; précède la forte vitesse. Cette période d'incubation est augmentée soit à cause de la présence d'eau dans CCl_4 (480mn) soit à cause de certain additions d'éléments d'alliages, par exemple Mn ou Mg (30heurespour type 5052). D'autre part, l'addition de $AlCl_3$ ou $FeCl_3$ à CCl_4 diminue la période d'incubation jusqu'à la faire disparaître sans produire d'effet important sur la vitesse de corrosion.

III.2.3.4 La corrosion de l'aluminium dans un milieu alcalin

En milieu alcalin, s'aluminium se dissout sous forme d'aluminate AlO_2^- avec dégagement d'hydrogène suivant les réactions :



III.2.3.5 La corrosion de l'aluminium dans un milieu acide

Le film d'oxyde naturel qui recouvre l'aluminium est soluble en milieu acide, et sa solubilité augmente très rapidement à partir du pH 5.

III.2.3.6 La corrosion de l'aluminium dans l'eau de mer

La forme de corrosion la plus répandue est la corrosion par piqures, le pH de l'eau de mer (8 à 8.5) étant situé dans la plage où l'aluminium et ses alliages sont sensibles à cette forme de corrosion, la vitesse de la corrosion par piqure de l'aluminium a tendance à se ralentir dans le temps.

III.2.3.7 Corrosion de l'aluminium dans le sol

L'aluminium et ses alliages subissent une légère attaque dans le sol, la raison pour laquelle l'aluminium allié est rarement utilisé comme agent de protection cathodique dans le sol.

III.2.3.8 Corrosion atmosphérique de l'aluminium

L'aluminium possède une excellente résistance en atmosphère rurale, urbaine et industrielle, moins grande résistance à l'atmosphère marine[69].

III.2.4 Prévention de la corrosion des alliages d'aluminium

La corrosion des alliages d'aluminium ne présente pas en générale de réels problèmes en atmosphère, eau douce, eau de mer et pour la plupart des sols. Une «bonne résistance à la corrosion» sous-entend que l'aluminium peut être utilisé de façon durable sans protection de surface. En fonction de l'agressivité de l'environnement et des conditions d'utilisation, des mesures doivent néanmoins parfois être prises afin de limiter ou d'empêcher la dégradation. Il existe divers moyens de prévention focalisée sur le matériau ou le milieu comme nous pouvons voir le dans la [70, 71].

III.2.5 Influence des éléments d'alliage

L'aluminium ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous diverses formes selon des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu, lors de son utilisation.

Il est souvent attribué à l'aluminium le comportement électrochimique de l'alliage (caractère passivable, sensibilité à la corrosion localisée....) [72]. Cependant pour certains éléments la résistance à la corrosion peut être influencée. Ainsi la figure III.8 présente schématiquement la baisse de la résistance à la corrosion d'échantillons d'aluminium en milieu chloruré en fonction de la série. Il est toutefois à noter que cet effet défavorable s'accompagne de propriétés mécaniques accrues [73].

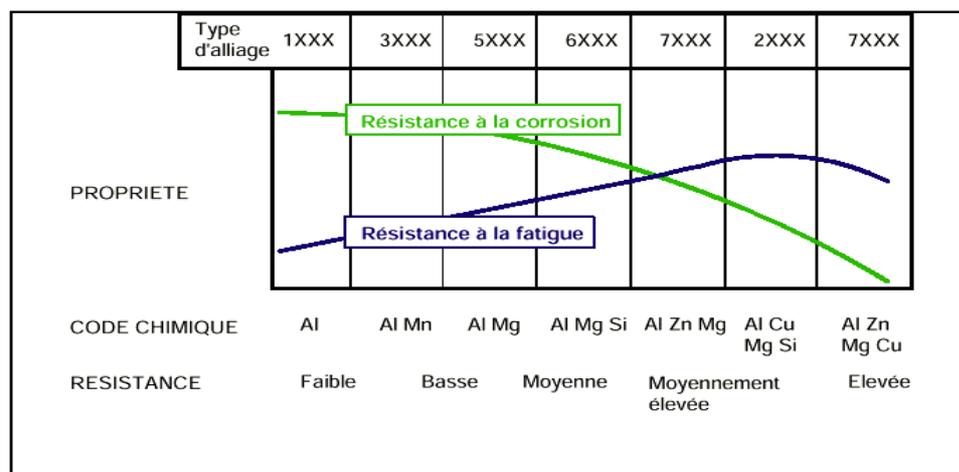


Figure. III.8 : Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion et à la fatigue des alliages d'aluminium [74]

Chapitre III. Comportement en corrosion des alliages Al-Mg-Si

La tenue à la corrosion des alliages d'aluminium est classifiée en fonction des éléments additionnés au métal. Depuis le début du XXe siècle, de nombreuses études ont porté sur l'influence de la plupart des éléments chimiques sur les propriétés, notamment de corrosion, de l'aluminium. Du point de vue des propriétés électrochimiques bénéfiques il peut être retenu d'une manière générale que les éléments: Cr, Mg, Mn apportent un effet bénéfique, tandis que les éléments: Cu, Fe, Ni, Sn, Pb, Co sont néfastes. Si, Ti, Zn, Sb, Cd, Zr sont sans effet [45].

Le tableau III.1 montre le classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion ainsi que leurs différents éléments d'additions

Tableau III.1 : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées dans ces alliages [45].

Série	Eléments d'alliage	Particules Intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées
5000	Mg	Al_3Mg_2 , Al_8Mg_5	Piqûres, généralisée, sous contrainte (pour les forts taux en magnésium)
1000	Aucun	Al_3Fe , Al_6Fe $Al_{12}Fe_3Si_2$	Piqûres, généralisée dépend de la quantité de secondes phases
6000	Si, Mg	$FeSiAl_5$, Fe_2SiAl_8 $Al_8Si_6Mg_3Fe$, Mg_2Si	Piqûres, généralisée
3000	Mn	Al_6Mn , Al_6MnFe	Piqûres, généralisée
4000	Si	Si	
7000	Zn, Mg Ajout de Cu	$MgZn_2$	Piqûres, généralisée, sous contrainte, feuilletante, intergranulaire (avec Cu)
2000	Cu	$CuFeMnAl_6$, Al_2Cu Al_2CuMg	Piqûres, généralisée, sous contrainte (sans traitement thermique), intergranulaire, feuilletante

Les éléments d'alliages existent sous deux formes dans l'aluminium :- en précipités intermétalliques avec les autres éléments présents dans le métal.- en solution solide, suivant leur solubilité dans le métal.

Les particules intermétalliques ont un comportement plus ou moins noble par rapport à l'aluminium, selon leur composition (tableau III.2). La corrosion des alliages est fortement liée aux potentiels de corrosion de ces composés, car ils sont une source de micro-galvanisme et influent sur la piqûration de l'aluminium [45]. La mesure des potentiels de corrosion des particules intermétalliques est cependant difficile en raison de leur petite taille ($<100 \mu m$).

Tableau III.2 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétallique [45]

Particule intermétallique / Seconde phase		E_{CORR} (mV _{ECS})
{	particules cathodiques	Si
	Al ₃ Ni	-430
	Al ₂ Cu	-440
	Al ₃ Fe	-470
	Al ₆ Mn	-760
{	particules anodiques	Al
	Al ₂ CuMg	-910
	MgZn ₂	-960
	Al ₃ Mg ₂	-1150
	Mg ₂ Si	-1190
	Al ₈ Mg ₅	-1240

L'addition d'éléments d'alliage modifie ainsi fortement le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique [75]. Pour chacun, les principales variations sont fonction de la teneur de l'élément dans l'alliage (Figure III.9).

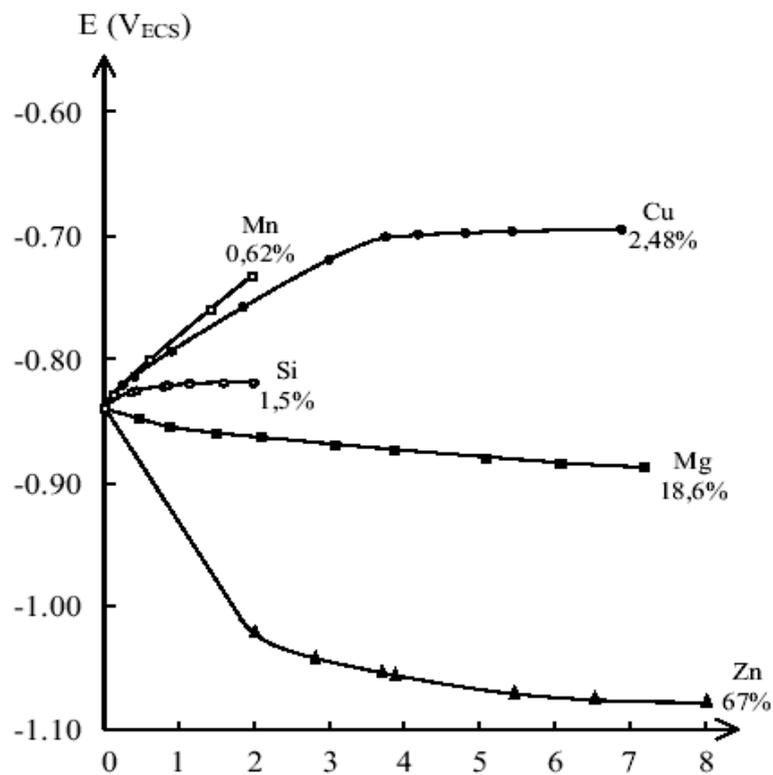


Figure III.9 : Evolution du potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction de l'enrichissement en éléments d'addition. Les pourcentages atomiques indiquent les limites de solubilité de l'élément [72].

III.2.6 Influence des traitements thermiques

Des études portant sur l'influence des traitements thermiques sur la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium Al-Mg-Si révèle que la microstructure apparaît pourtant comme un facteur prédominant des processus de corrosion, notamment de la piqûration. L'addition de magnésium et de silicium à l'aluminium série 6000 induit la précipitation de Mg₂Si dans l'alliage. Des traitements thermiques peuvent modifier la répartition des éléments dans le métal, et donc son comportement à la corrosion (tableau III.3) [58] :

- la mise en solution du magnésium, suivie d'une trempe de l'alliage 6063, diminue le potentiel de corrosion de l'alliage (tableau III.3), ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de corrosion.
- le sur-vieillessement précipite des particules intermétalliques Mg₂Si, ce qui diminue la corrosion généralisée au profit d'une corrosion localisée.

Les cinétiques de corrosion de la matrice 6063 et de corrosion galvanique avec le carbone augmentent avec l'importance des traitements thermiques appliquées à l'alliage. Cet exemple illustre l'intérêt de l'étude de la microstructure de la matrice, et des traitements thermiques qui la modifient, pour comprendre et améliorer le comportement à la corrosion des matériaux composites à renforts de carbone [58].

Tableau III.3 : Potentiels et courants de corrosion de l'alliage 6063. Potentiels et courant de corrosion galvanique d'un couple 6063/P130. Mesures électrochimiques effectuées en solution à 0.5M NaCl aérée [58].

Traitement thermique	Alliage 6063		Alliage 6063/fibres de carbone	
	E _{CORR} mV/ECS	i _{CORR} μA. cm ⁻²	i GAL.V μA.cm ⁻²	E GAL.V mV/ECS
Sans	-798	0.37	-	-
Mise en solution/trempe	- 751	15.1	250	-730
Survieillessement	- 766	41.1	350	-760

III.3 Tenue a la corrosion des alliages Al-Mg-Si

La tenue à la corrosion des alliages d'aluminium dépend essentiellement des éléments d'alliage, c'est-à-dire de leur famille. Les formes de corrosion auxquels les alliages Al-Mg-Si de la série 6000 peuvent être sensibles sont indiquées dans le tableau III.4 [2].

Chapitre III. Comportement en corrosion des alliages Al-Mg-Si

Tableau III.4 : Formes de corrosion des alliages Al-Mg-Si de la série 6000 [2].

Famille	Piquiers	Généralisée	Trans-cristalline	Inter-cristalline	Feuilletante	CSC
6000	X	X	X	X		

S'ils sont légèrement sensibles à la corrosion inter-granulaire, en général sur une très faible rangée de grains, ils ne le sont pas à la corrosion sous contrainte. Tous ces alliages laminés ou filés ont une bonne résistance à la corrosion atmosphérique.

Svenningsen et al [76] ont étudié des alliages extrudés de la série 6000, ils ont constaté que des les alliages contenant un bas cuivre (approx. 0.02 % en at.) étaient résistants à la corrosion localisée tandis que les alliages renfermant des additions de cuivre 0.17% en poids étaient sensibles à l'attaque inter-granulaire. L'étude par microscopie électronique a montré la présence des précipités contenant du cuivre ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$) aux joints de grain des alliages susceptibles à la corrosion inter-granulaire.

La phase $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ ayant un potentiel noble par rapport à la matrice et par conséquent l'apparition de cette phase accélère la dissolution de matrice.

Les alliages corroyés Al-Mg-Si présentent habituellement une certaine sensibilité à la corrosion inter-granulaire. Avec une composition stœchiométrique, menant à la formation du constituant d'équilibre Mg_2Si , l'attaque inter-granulaire est mineure, et faible à celle observée dans les alliages (2000) et les alliages (7000). Pour les alliages Al-Mg-Si à excès de silicium, la corrosion inter-granulaire augmente à cause de la nature fortement cathodique du silicium insoluble [48]. Le comportement en corrosion et microstructural des tôles en alliages 6061 et 6013 a été étudié dans des conditions de vieillissement naturel et de vieillissement au pic de dureté. Les potentiels de corrosion des alliages 6061 et 6013 étaient déplacés vers des valeurs plus actives avec l'étalement du vieillissement. Pour l'alliage 6013 avec Cu, la différence des potentiels entre les états T4 et T6, était plus prononcée. Dans une solution aqueuse de chlorure de peroxyde, l'alliage 6061 a subit notamment de la corrosion inter-granulaire et par piqûres pour T4 et T6, respectivement.

Contrairement, l'alliage 6013 vieilli naturellement a été sensible aux piqûres, et à la corrosion inter-granulaire pour le cas du matériau vieilli au pic de dureté. Les deux alliages 6061 et 6013 présentaient une résistance à la fissuration par corrosion sous contrainte pour les états T4 et T6 [45].

III.4 Courbes de polarisations typiques en milieux chlorurés NaCl 0.5M

Le comportement à la corrosion de l'alliage Al-Mg-Si dans une solution de NaCl à 3,5% dans H₂O en fonction du temps d'immersion a été étudié et évalué au moyen de

techniques électrochimiques. Celles-ci comprenaient des courbes de polarisation potentiodynamique, des mesures de résistance de polarisation linéaire (LPR), de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et de mesure de bruit électrochimique (EN). La vitesse de corrosion exprimée en termes de densité de courant de corrosion de l'alliage Al-Mg-Si est supérieure à celle de l'aluminium pur. La précipitation de la phase Mg_2Si et la formation du couple galvanique Al-Mg induisent un déplacement de la densité de courant vers des valeurs plus élevées. Selon les mesures de bruit électrochimique, l'alliage à base d'aluminium a subi un type de corrosion localisé pratiquement à tout moment de l'exposition. Les films d'hydroxyde ou d'oxyde formés sur la surface de l'alliage Al-Mg-Si n'étaient pas totalement protecteurs. Le comportement électrochimique de la corrosion a été expliqué en termes de stabilité du film formé par les produits de corrosion.

Dans des solutions neutres chlorurées, les courbes de polarisation anodique (ASTM-G61) [62] sont différentes pour les aciers inoxydables et pour l'aluminium (figure III.10). La courbe de polarisation sur métal passif (pour les deux métaux en milieux neutres) présente une rupture de passivité au potentiel de piqûres à partir duquel des piqûres se forment sur le métal. Si on trace la courbe retour, la courbe ne passe pas exactement sur le trajet allé, car la courbe de polarisation est différente sur métal localement dépassivé et piqué. La courbe retour coupe l'axe des potentiels à E_{pp} le potentiel de repassivation aussi appelé potentiel de protection.

Les piqûres s'amorcent à partir et au-dessus du potentiel de piqûres E_p . Les piqûres se repassivent en dessous du potentiel de protection E_{pp} . Entre E_p et E_{pp} les piqûres amorcées continuent de se propager, mais il ne s'amorce pas de nouvelle piqûre. Dans les solutions chlorurées, dans lesquelles l'aluminium se pique également, on peut tracer sur aluminium une courbe de polarisation anodique et obtenir une courbe analogue à celle obtenue sur aciers inoxydables, avec potentiel de piqûres et potentiel de protection. La différence est que, pour l'aluminium, la position du potentiel de piqûres sur l'échelle des potentiels n'est pas corrélée à la sensibilité à la corrosion par piqûres des alliages. Ceci est évident si on compare des alliages d'aluminium contenant ou non du cuivre. L'addition de cuivre dans l'aluminium déplace le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûres vers des valeurs plus nobles, ce qui devrait correspondre à une amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres d'après le modèle des aciers inoxydables, mais tout le monde sait que l'addition de cuivre dans l'aluminium diminue sa résistance à la corrosion par piqûres.

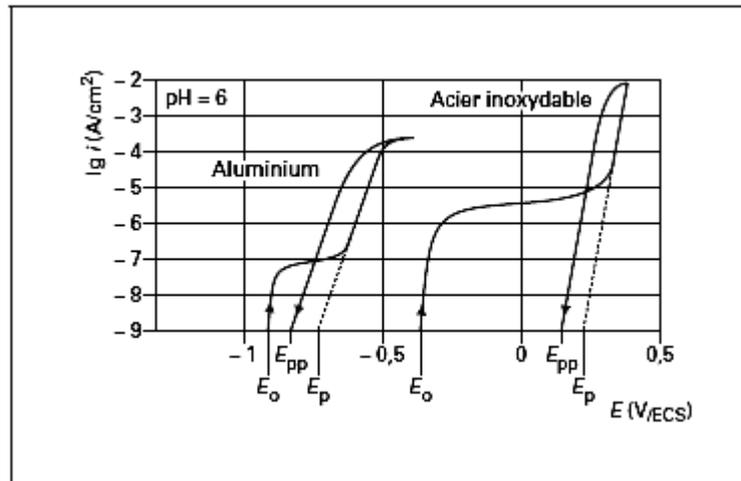


Figure III.10 : Courbes de polarisation anodique types, Acier inoxydable et aluminium dans NaCl 0.5M [62]

III.5 Conclusion

Les traitements thermiques de mise en solution de trempe et de revenu des alliages Al-Mg-Si ont une incidence sur la sensibilité de ces alliages à certaines formes de corrosion, en particulier la corrosion inter-granulaire et par piqûration.

Les alliages corroyés Al-Mg-Si présentent habituellement une certaine sensibilité à la corrosion inter-granulaire. Cette corrosion est causée par une différence de potentiel électrochimique entre le grain et la zone des joints de grains ou se produisent des précipitations de composés intermétalliques. Le précipité Mg_2Si est plus anodique que la solution solide et lorsqu'il y a corrosion inter-granulaire, il est attaqué. Tous ces alliages laminés ou filés ont une bonne résistance à la corrosion atmosphérique.

Chapitre.IV :
Matériaux et
techniques
expérimentales

IV.1 Introduction

Les objectifs de nos travaux sont doubles : étude du comportement structural de l'alliage d'aluminium 6060 au cours du vieillissement à différentes températures, d'une part, et étude des effets du vieillissement sur le comportement à la corrosion dans une solution de chlorure de sodium, d'autre part. Pour mener cette étude, nous avons adopté le programme expérimental suivant :

- réception et analyse chimique de l'alliage.
- préparation des échantillons
- traitements thermiques de vieillissement
- caractérisation structurale
- essais de micro-dureté
- Analyse radio-cristallographique
- Essais de corrosion

IV.2 Matériaux étudiés

Le matériau étudié est l'alliage industriel aluminium-magnésium-silicium (Al-Mg Si-EN AW-6060). C'est un alliage à durcissement structural de la série 6000. Les pièces fournies sont sous forme de barres de dimensions 10 x 30 x 100 mm.

L'analyse chimique a été réalisée au sein du laboratoire de fonderie d'El Harrach par spectrométrie de fluorescence X. Le résultat de l'analyse moyenne est donné dans le tableau suivant (tableau IV.1) :

Tableau IV.1 : la composition chimique de l'alliage étudié.

Elément	Si	Mg	Mn	Cu	Fe	V	Zn	Cr	Ti
Qte (%)	0.464	0.455	0.014	0.023	0.266	0.008	0.012	0.005	0.011

La fourchette de composition chimique imposée par les normes européennes EN 573-1 et EN 573-2 est présentée dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 : Fourchette de la composition chimique de l'alliage 6060 selon les normes EN 573-1 et 573-2

Elément	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti
Qte (%)	0.3/0.6	0.35/0.60	0.1/0.3	0.1	0.1	0.05	0.015	0.1

Nous constatons que les analyses effectuées sont conformes avec les deux normes citées et confirment la nature de l'alliage étudié.

La structure de l'alliage brut de coulée, obtenue par microscopie optique, est présentée dans la figure IV.1. Elle révèle un alliage monophasé de structure granulaire. Les grains sont de taille variable et leur forme ne présente pas d'anisotropie.

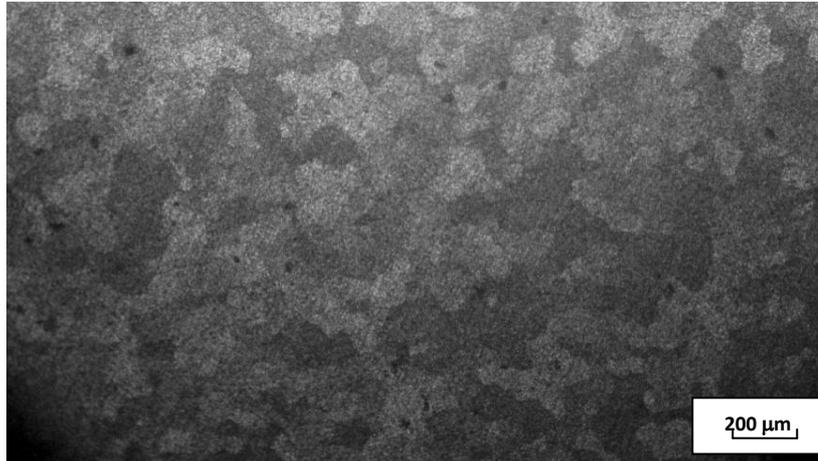


Figure IV.1 : Structure de l'état brut.

Les caractéristiques physiques et mécaniques de l'alliage sont présentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Caractéristiques mécaniques de l'alliage étudié

Caractéristique	$R_{e0.2}$	R_m	A	Dureté
Unité	MPa	MPa	(%)	HB
Valeur	165	228	15	82

IV.3 Préparation des échantillons :

Les échantillons qui ont servi à nos travaux sont prélevés à partir des barreaux d'une forme parallépipédique et ont la dimension 5x10x10 mm .

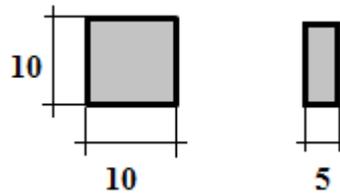


Figure IV.2 : Forme et dimensions des échantillons

IV.4 Traitements thermiques appliqués :

Les traitements thermiques appliqués sont le traitement de vieillissement naturel (T4) et le vieillissement artificiel (T6). Les conditions de ces deux traitements sont :

- Homogénéisation à 550C pendant 1 heure, avec une vitesse de chauffage de 5C/min pour permettre la dissolution totale des éléments d'addition et d'obtenir une phase homogène α .
- trempe à l'eau (refroidissement rapide), où on obtient une solution solide sursaturée à la température ambiante.
- Vieillissements artificiels à différentes températures 175, 185, 200 et 220 C pendant les différentes durées suivantes: 0,5 - 01 - 02 - 04 - 08 - 16 - 20 -24 - 48 et 72 heures.(T6)
- Vieillissements naturels à la température ambiante pendant 3 mois (T4)

La séquence de ces traitements thermiques est représentée schématiquement dans la figure IV.3.

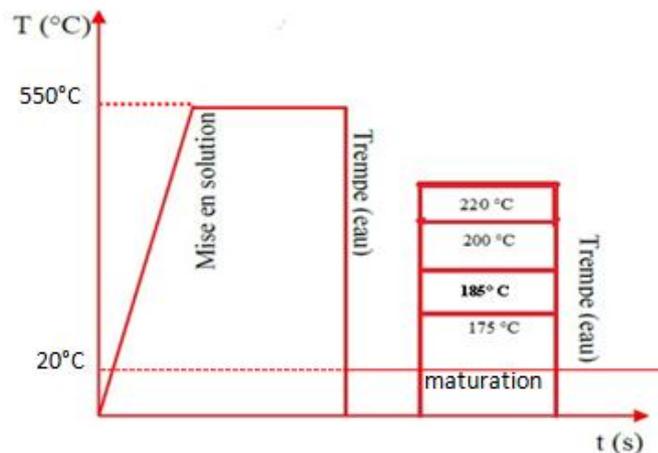


Figure IV.3 : Représentation schématique des séquences des traitements thermiques

Pour chaque traitement thermique T6, on a consacré 10 échantillons qui sont traité pendant des durées allant de 30 min à 72 heures, ceci permet d'obtenir des courbes représentatives.

IV.5 Observation micrographique

Pour l'étude métallographique, l'observation en microscope optique nécessite une bonne préparation de la surface. Les échantillons traités ont subi un polissage mécanique et ensuite une attaque chimique selon les étapes suivantes :

IV.5.1 Enrobage

L'enrobage se fait pour faciliter le polissage manuel des échantillons et l'observation microscopique. Nous avons utilisé l'enrobage à froid pour éviter toutes transformations et changements structuraux. Il consiste à mettre les échantillons dans des petits moules en plastique puis remplir ces moules par une résines époxyde qui se solidifie par polymérisation à l'ambiante.

IV.5.2 Polissage mécanique

Le polissage a pour but principal l'obtention d'une surface plane et d'une qualité de S miroir. Les échantillons subissent un polissage à l'aide d'une polisseuse mécanique (de type hitech europe) à vitesse maximum de 600 tr/min (figure IV.4) avec des papiers abrasifs en carbure de silicium, avec une granulométrie croissante (180, 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 et 2000), sous l'utilisation de l'eau comme lubrifiant, pour éviter le chauffage de la surface et pour permettre aussi d'éliminer les débris causés par l'abrasion.



Figure IV.4 : Polisseuse mécanique de type hitech europe,

L'échantillon est rincé à l'eau à chaque changement de papier pour éviter que des particules de grand diamètre n'affectent le stade de polissage à plus faible taille de grain. L'échantillon subit une rotation de $\pi/2$ à chaque fois que la granulométrie est changée afin d'éviter les rayures produites par le papier abrasif précédent.

Un polissage de finition est effectué par une polisseuse de finition (MECAPOL P300) (figure IV.5) sur un papier feutre avec la pâte diamantée à granulométrie de 0.3 et 0.1 microns sous une lubrification appropriée. Les échantillons sont nettoyés à l'eau distillée puis avec du méthanol et séchés à l'air avant d'être attaqués. Une solution d'alumine pour la lubrification.



Figure IV.5 : Polisseuse de finition MECAPOL P300,

IV.5.3 Attaque chimique

L'observation des échantillons en microscope optique ou électronique nécessite une attaque chimique pour révéler sa structure. La méthode la plus répandue consiste à tremper la face à attaquer dans le réactif choisi pendant un temps convenable. L'attaque a lieu à la température ambiante et le réactif utilisé est du type Keller, dont la composition chimique est :

- Acide fluorhydrique (HF) dilué à 40 : 1ml;
- Acide chlorhydrique (HCl) : 1,5 ml;
- Acide nitrique (HNO₃) : 2,5ml;
- Eau distillée (H₂O) : 95 ml

IV.6 Microscopie optique

Le microscope optique est utilisé pour déterminer où observer l'échantillon microscopique (forme des grains, des précipités, etc.).

Les microscopes optiques métallographiques permettent l'observation par réflexion d'une surface métallique parfaitement polie et attaquée. Pour l'étude de la structure, nous avons utilisé un microscope optique de type OPTIKA muni d'un logiciel d'analyse « OPTIKA View » qui permet de lire, de traiter et de sauvegarder les images sur le micro-ordinateur (figure IV.6).



Figure IV.6 Microscope optique de type OPTIKA. (ENP, laboratoire de métallurgie).

IV.7 Essais de micro-dureté

L'utilisation la micro dureté Vickers permet de caractériser les constituants micrographiques (phases de la matrice et précipités) par la détermination de leur dureté respective.

Le principe de l'essai consiste à exercer sur la surface de l'échantillon à étudier une force constante pendant un temps (t) donné à l'aide d'un poinçon en diamant très dur appelé pénétrateur. Le pénétrateur est une pyramide en diamant, à base carré et d'angle au sommet entre faces opposées égal à 136°. L'empreinte est une pyramide en creux de diagonal moyen d_m (en mm, moyenne des deux diagonales du carré de base). La dureté Vickers est alors définie par le quotient de la charge appliquée F par la surface de l'empreinte permanente S et elle se calcule par la formule suivante :

$$\text{dureté (Hv)} = \frac{0,189 \times F}{d_m^2} \dots\dots\dots (IV.1)$$

Où F est le niveau de la charge appliquée ; d est le diamètre de l'empreinte et d_m est la moyenne des deux diagonales de l'empreinte.

$$d_m = \frac{d_1 + d_2}{2} \dots\dots\dots (IV.2)$$

La figure IV.7 montre la dimension de l'empreinte et formule de calcul de la dureté selon Vickers :

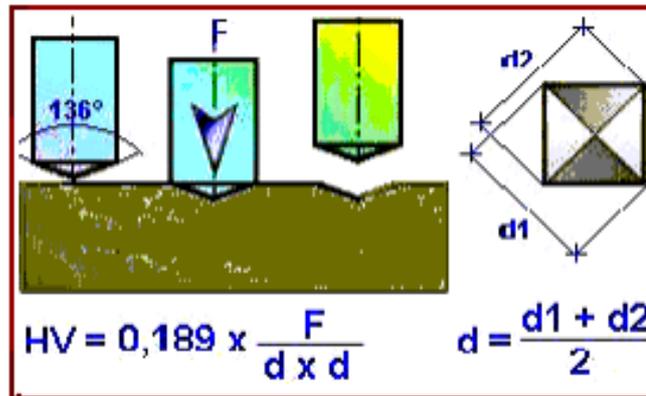


Figure IV.7 : Principe de l'essai de micro-dureté.

La charge choisie est de 300 g, l'objectif est de maximiser les écarts de tailles d'empreintes entre les différents états. Le test s'effectue pendant une durée de 20 secondes. L'appareil utilisé est un micro-duromètre semi-automatique du type ZWICK lié à un micro-ordinateur (Figure IV.8).



Figure IV.8 : le micro-duromètre utilisé pour nos essais.

IV.8 Etude de la précipitation

Les méthodes telles que la microscopie électronique à transmission, conventionnelle (MET), ou à haute résolution (METHER), la diffraction des rayons X permettent une mesure directe de la fraction transformée tandis que d'autres méthodes basées sur des mesures de dureté permettent de quantifier indirectement la fraction transformée. Dans la pratique, les changements de phase (précipitations) provoquent des variations des propriétés physiques et mécaniques. Dans notre cas, les précipitations de phases durcissantes provoquent une variation de la dureté de l'alliage. La dureté est proportionnelle à la fraction précipitée.

IV.8.1 Cinétique de précipitation

Dans notre étude, nous avons mesuré la micro-dureté pour différents temps et différentes températures (20°C, 175°C, 185°C, 200°C et 220°C). Selon Merle, au cours de la précipitation, la dureté d'un alliage contenant une fraction transformée F est donnée par l'équation (IV.3) :

$$F = \frac{Hv(t) - Hv_0}{Hv_{max} - Hv_0} \dots\dots\dots (IV.3)$$

- $Hv(t)$: Dureté de l'alliage, après un traitement thermique durant un temps t ,
- Hv_0 : Dureté de l'alliage trempé,
- Hv_{max} : Dureté de l'alliage pour une précipitation maximale [43].

La fraction transformée obéit à la loi (JMA), comme suit :

$$y = 1 - \exp(-(kt)^n) \dots\dots\dots (IV.4)$$

k et n sont des constantes qui caractérisent respectivement la cinétique de la précipitation et la forme des précipités. La détermination des constantes n et k à partir des courbes $\ln[\ln(1/(1-F))]$ en fonction de $\ln(t)$ permet d'écrire les équations JMA correspondantes aux précipitations étudiées (Figure IV.9).

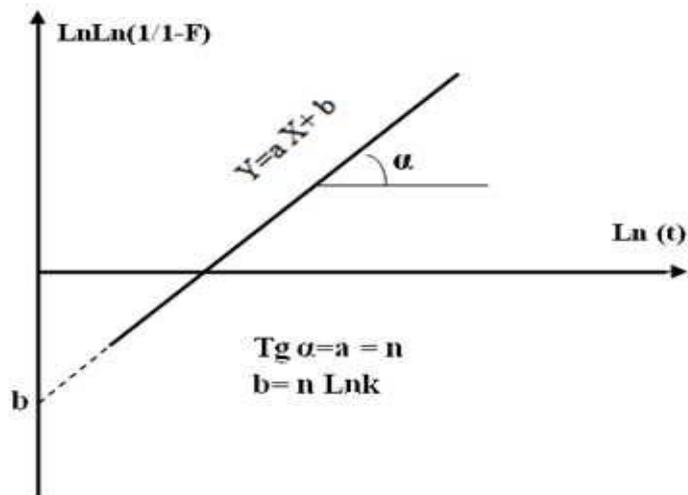


Figure IV.9 : L'allure de $\ln[\ln(1/(1-F))]$ en fonction de $\ln(t)$

IV.8.2 Energie d'activation

Pour calculer l'énergie d'activation on utilise la loi d'Arrhenius.

$$t = A \exp\left(\frac{Q_i}{RT}\right) \dots \dots \dots (IV.4)$$

$$\ln(t) = \ln(A) + \frac{Q_i}{RT} \dots \dots \dots (IV.5)$$

Il suffit de tracer $\ln(t)$ en fonction de $(1/T)$:

- Pour l'énergie d'activation de germination on prendra les temps d'incubation pour chaque traitement thermique a partir des graphes de la fraction transformée $F=f(t)$.
- Pour l'énergie d'activation de croissance on prendra les temps nécessaire pour atteindre les fractions (0.2,0.4, 0.6 et 0.8) pour chaque traitement thermique.

IV.9 Diffraction des Rayons X

La caractérisation par diffraction des rayons X est la caractérisation la plus complémentaire à l'analyse calorimétrique. Elle est essentiellement utilisée pour identifier et mettre en évidence la nature des phases précipitées, les composés intermétalliques présents, et de suivre leur évolution en différents états de traitement de vieillissement et de maturation appliqués aux échantillons étudiés, et par conséquent à l'appréciation de l'état mécanique (texture, contraintes internes) des alliages.

La diffractométrie X permet de déterminer les distances inter atomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. De nombreuses applications ont ainsi été développées permettant, par exemple, d'identifier les formes cristallographiques ou phases, de déterminer les contraintes internes et les textures, ou encore de caractériser la surface d'un matériau.

Lorsqu'un faisceau de rayons X tombe sur la matière, une partie de l'énergie est absorbée et l'autre transmise ou diffusée : c'est celle qui nous intéresse. La matière va émettre un rayonnement de même longueur d'onde que le rayonnement incident mais dans des directions différentes de celle du faisceau initial. Chaque atome va être la source d'un rayonnement diffusé et l'onde observée dans une direction donnée sera la résultante de la superposition des ondes provenant de chaque atome. L'intensité des ondes élémentaires émises par chaque atome est très faible. Pour qu'elle soit suffisante, il faut que les ondes diffusées par les atomes d'un même cristal soient en concordance de phase.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de nature ondulatoire. Ils résultent du choc d'électrons rapides contre une cible métallique appelée anticathode mais seulement 1% de l'énergie est transformée en énergie de radiation X, le reste donne naissance à une grande quantité de chaleur.

IV.9.1 Source du rayon X

La source des rayons X est un tube contenant deux électrodes, l'une est le filament (cathode) est chauffé par l'impact de Joule et l'autre est une plaque de cuivre pour la plus grande partie du diffractomètre appelée l'anode.

Une tension de plusieurs kilovolts est appliquée entre le filament chauffé et l'anode en cuivre pour arracher des électrons et les projeter sur l'anode. Le ralentissement de ces particules dans le cuivre va produire un spectre de rayonnement X par émission de photons de désexcitation de ce matériau. Un monochromateur permet ensuite de sélectionner une plage d'énergie. Pour notre étude, les raies utilisées sont les raies les plus énergétiques $K \alpha_1$ et $K \alpha_2$ du cuivre, correspondant respectivement à 8,049 et 8,018 keV. La longueur d'onde λ est donc de l'ordre de 1,54 Å. Ce monochromateur, ainsi qu'un système de fentes d'ouvertures, permettent de focaliser le faisceau sur un échantillon.

IV.9.2 La loi de Bragg

On place un cristal sur le trajet d'un faisceau de rayons X parallèles et monochromatiques; Les rayons X diffusés dans toutes les directions de l'espace par les atomes du cristal doivent parcourir des chemins égaux ou qui diffèrent d'un nombre entier de longueurs d'onde.

D'autre part, ces rayons ne sont en phase que pour $\delta = n\lambda$. Bragg a ainsi montré que pour que l'intensité réfléchi soit maximum, les rayons X incidents doivent rencontrer le plan réticulaire sous l'angle θ (figure IV.10). Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots (IV.6)$$

- n : Ordre de la diffraction,
- λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X,
- d_{hkl} : Distance réticulaire
- θ : Angle d'incidence des rayons X.

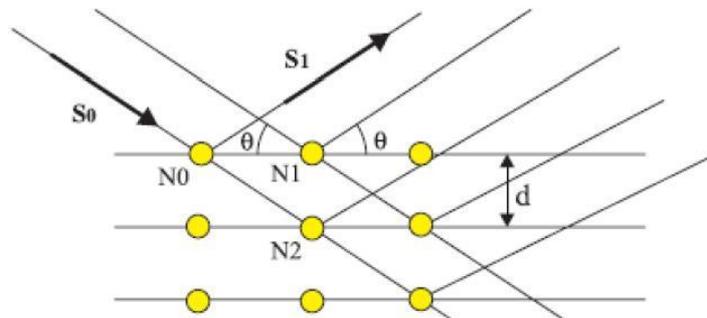


Figure IV. 10 : Principe de la loi de Bragg.

IV.9.3 Intensité de raies de diffraction

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiés et sont répertoriés dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans ce travail, l'enregistrement de nos spectres a été effectué à l'aide du diffractomètre automatisé Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO opérant en géométrie Bragg-Brantano (figure IV.11), suivant les conditions suivantes :

- la source des rayons X est produite par une anticathode cuivre $CuK\alpha$ avec une longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ et qui est séparé à l'aide d'un monochromateur au Germanium, alimentée par une génératrice tension-courant de 45kV- 40mA;
- L'échantillon est placé sur une tête goniométrique ;

- Les spectres de DRX des échantillons ont été enregistrés pour 2θ compris entre 20° à 120° avec un pas de 0.02° ;
- L'identification des phases présentes dans les spectres de DRX a été faite en utilisant les fiches ASTM ;
- Logiciel pour l'acquisition des données : DataCollector de PANalytical
- Logiciel pour traitement des données : HighScorePlus de PANalytical
- Angle de départ [2θ .]: 2,0000
- Angle final [2θ .]: 70,0000 pour la roche totale
- Taille du pas [2θ .]: 0,0170
- Temps du pas [s]: 87,2256



Figure IV.11 : Diffractomètre utilisé dans nos essais

IV.10 Analyse électrochimique

IV.10.1 Tests électrochimiques

Le comportement à la corrosion des échantillons, a été étudié par les méthodes électrochimiques suivantes :

- Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion.
- Courbes potentiodynamiques et la mesure de la résistance de polarisation (R_p).

Ces tests ont été réalisés au sein du laboratoire de traitements et mise en forme des polymères de l'université M'HAMED BOUGERRA Boumerdès.

IV.10.2 Conditions électrochimiques :

Dispositif d'essai constitué d'une cellule d'essai et d'un appareillage permettant les caractérisations électrochimiques; les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage classique à trois (03) électrodes.

- la contre électrode, elle permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques.
- l'électrode de référence permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée. C'est une électrode au calomel saturée (ESC) dont le potentiel est de 241mV/ENH
- électrode de travail (L'échantillon à analyser) : Les échantillons sont enrobés à froid dans une résine acrylique et ont subi le protocole de polissage classique jusqu'à 0,25 μm . Tous les échantillons doivent avoir une surface d'environ 1 cm^2 Pour la réalisation des expériences, chaque échantillon est relié à un fil conducteur en cuivre.



Figure IV.12 : Modèle d'échantillon pour les analyses électrochimiques

Une vérification des électrodes de travail à l'aide d'un multimètre est effectuée pour le contrôle de l'intensité et le passage du courant. Les trois électrodes sont reliées au système par des câbles de connexion et immergées dans une cellule de corrosion en pyrex à double paroi, à température ambiante, aérée et avec agitation modérée (Figure IV.13).

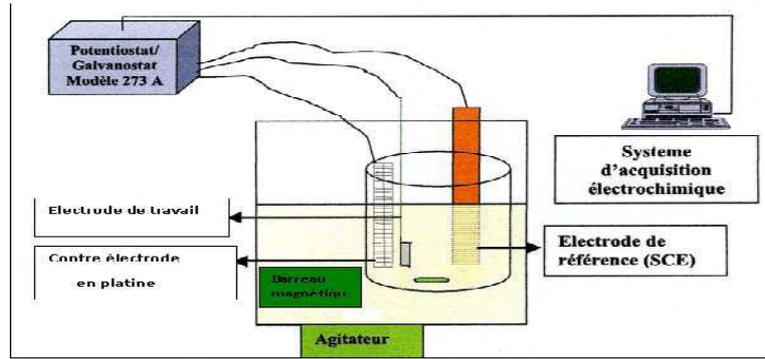


Figure IV.13 : Schéma d'installation du système de mesure.

IV.10.2.1 Système de mesure électrochimique

Les mesures électrochimiques sont effectuées à l'aide un potentiostat/galvanostat de type (AUTOLAB 302 N), piloté par un micro-ordinateur et un logiciel de corrosion (NOVA1.7) comme nous montre la figure (figure IV.14).

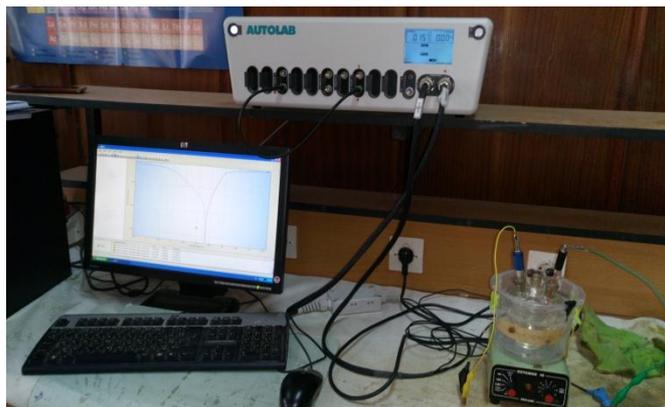


Figure IV.14 : Système de mesure électrochimique utilisé.

Pour l'ensemble des essais électrochimiques, le milieu étudié est une solution saline : eau distillée à 3.5 % NaCl, à température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), aérée et avec agitation modérée, et avec une vitesse de balayage égale à 1 (mv/s), ce qui nous a permis de réaliser courbe $I=f(E)$.

Les transformés semis logarithmique $\log(I)=f(E)$, la vitesse de corrosion et la densité du courant sont obtenues et calculées directement par le logiciel **NOVA.1.7**.

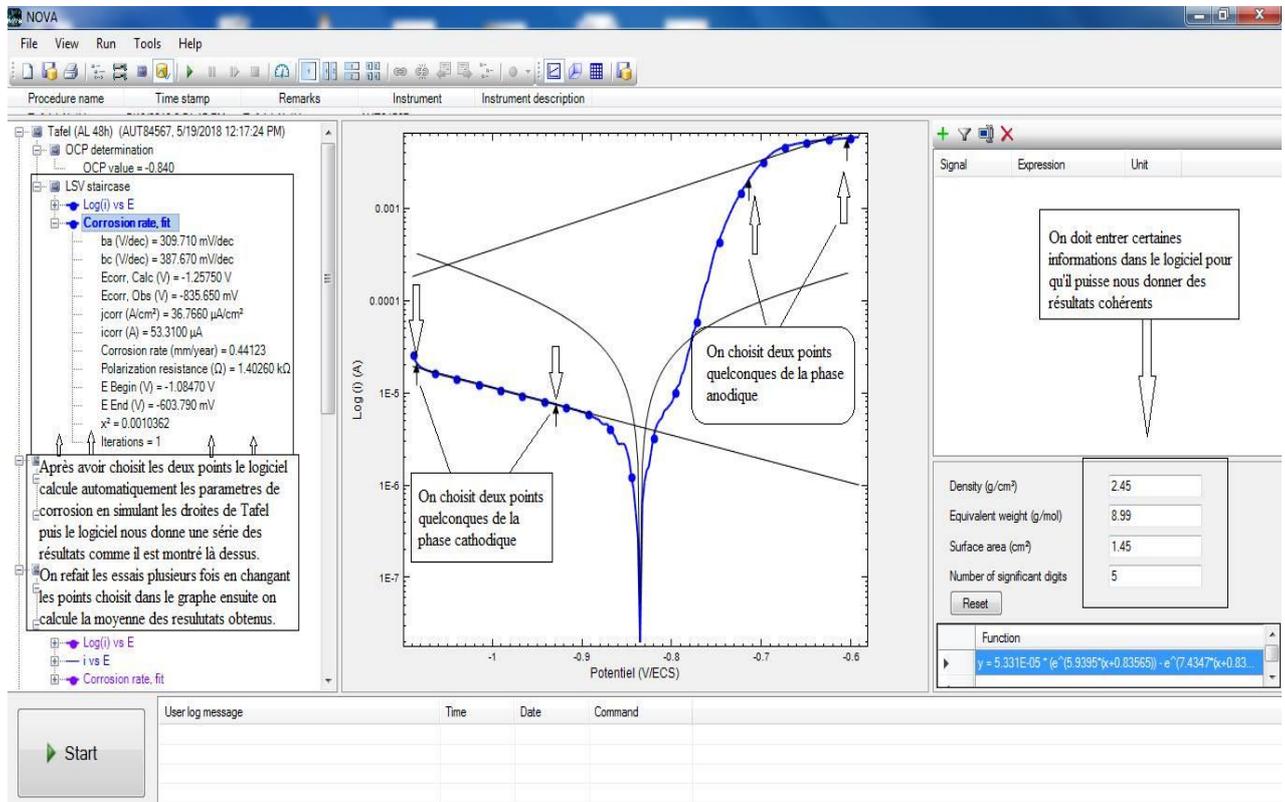


Figure IV.15 : Interface du logiciel NOVA1.7 avec explication de fonctionnement

IV.10.2.2 Procédures

Pour étudier le comportement en corrosion des différents matériaux, alliages commerciaux ou alliages modèles, un certain nombre de techniques électrochimiques a été mis en place, certaines classiques et d'autres moins. Nous ne présenterons ici que les principales méthodes que nous avons utilisées :

➤ Chronopotentiométrie

La Chronopotentiométrie est la mesure du potentiel à l'abandon (suivi du potentiel en circuit ouvert) ou plus couramment appelée mesure d'OCP (Open Circuit Potential), ou de potentiels libres, consiste à mesurer le potentiel du matériau dans un électrolyte au cours du temps.

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée sur le comportement de la surface en contact avec le milieu corrosif, et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention

d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédances [77].

La répartition des charges électriques sur la surface d'un métal plongé dans un électrolyte qui est son milieu corrosif, crée une DDP entre la surface du métal et la solution. Le potentiel de corrosion du métal est mesuré par rapport à une électrode de référence qui a un potentiel stable et invariable ; elle représente le potentiel mixte résultant de l'interaction d'un ou de plusieurs systèmes électrochimiques. C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique et des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps $E = f(t)$ [70].

➤ Voltampérométrie

La voltampérométrie est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel **E** à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant **I**. Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail.

La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant $\log(I)$ exprimé en A/cm², en fonction du potentiel appliqué E, exprimé en mV/ECS.

La vitesse de balayage doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire. Pour l'ensemble de l'étude elle a été fixée à 1 (mV/s).

➤ Détermination de la vitesse de corrosion :

❖ Droites de Tafel :

Le tracé des droites de Tafel est effectué loin de l'équilibre, dans ce cas on peut écrire :

$$\eta_a^A = b_a \log \frac{i}{i_0} \text{ et } \eta_c^A = -b_c \log \frac{i}{i_0} \dots \dots \dots (IV.7, IV.8)$$

Où :

η_a^A, η_c^A : La surtension anodique et cathodique : $\eta = E - E_{\text{corr}}$ (V)..... (IV.9)

b_a : La pente de Tafel anodique (V/décade).

b_c : La pente de Tafel cathodique (V/décade).

i : La densité de courant.

i_0 : La densité de courant d'échange.

Si nous traçons $E=f[\log(i)]$ (figure IV.5), nous mettons en évidence des parties linéaires correspondant à η_a^A et η_c^A dont les pentes sont b_a et b_c en rabattant le demi plan (E, I_a) sur le demi plan (E, I_c) , nous obtenons l'intersection des droites de Tafel donnant i_{corr} et E_{corr} .

On peut déterminer la densité du courant de corrosion à partir de la relation suivante :

$$i_{corr} = \left[\frac{b_a \cdot b_c}{2,3 (b_a + b_c)} \right] \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right) \dots \dots \dots (IV.10)$$

La vitesse de corrosion exprimée en perte de matière sur une période donnée est alors calculée à partir de i_{corr} selon :

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot W_a}{10 \cdot F} \text{ (mg. dm}^{-2} \cdot \text{jours}^{-1}) \dots \dots \dots (IV.11)$$

Avec :

i_{corr} : la densité du courant de corrosion

t : la durée de l'essai.

W_a : l'équivalent électrochimique du métal.

F : constante de faraday [78].

La figure (IV.17) montre schématiquement la détermination de I_{corr} et E_{corr} par les droites de Tafel:

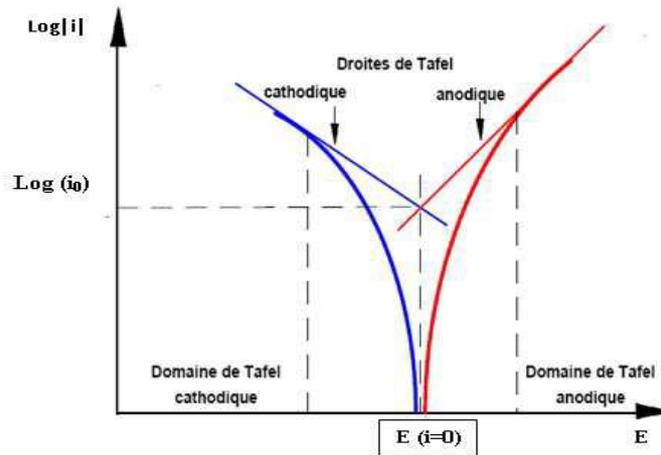


Figure IV.17: Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel [79].

➤ **Résistance de polarisation**

Le principe de cette mesure consiste à tracer les courbes «intensité-potentiel» au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon concerné, la mesure de la pente au voisinage immédiat du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \text{ en } (\Omega \cdot \text{cm}^2) \dots\dots\dots (\text{IV.12})$$

La théorie électrochimique montre qu'en première approximation, cette résistance de polarisation (R_p) est inversement proportionnelle à la vitesse de la corrosion (i_{corr}) on a :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 (\beta_a + \beta_c) \cdot i_{\text{corr}}} \dots\dots\dots (\text{IV.13})$$

β_a et β_c Sont respectivement les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique.

Concernant Notre travail, nous allons mesurer le potentiel libre en fonction de la durée d'immersion et tracer les courbes potentiodynamiques pour déterminer le potentiel et l'intensité de corrosion (E_{corr} , i_{corr}) et la résistance de polarisation R_p . Le tableau IV.4 montre l'états des échantillons choisis pour les essais:

Température de vieillissement	175° C						X
Les pièces traitées thermiquement pendant :	1h	4h	8h	16h	24h	72h	Une pièce non traitée thermiquement (vierge)

Chapitre.V :
Résultat et
interprétation

V.1 Introduction

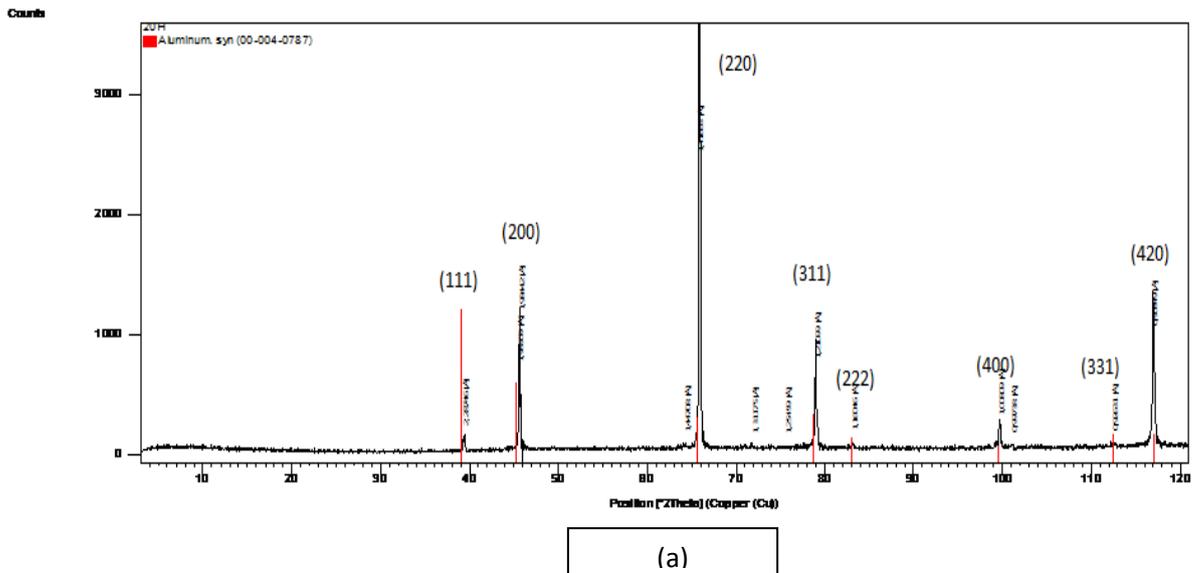
Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus à l'aide de différentes techniques expérimentales et leurs interprétations. Les résultats sont organisés de la manière suivante :

1. Analyse structurale RX
2. Analyse micrographique
3. Etude du durcissement par précipitation
4. Cinétique de précipitation
5. Energie d'activation
6. Etude du comportement électrochimique.

V.2 Résultats de l'analyse RX

Les résultats des analyses RX des échantillons vieillis à 185 °C pendant les durées 4h, 8h, 16h et 24h sont présentés dans la figure V.1. Les raies présentes avec les niveaux d'intensité sont celles de la matrice cubique à faces centrées α .

Les valeurs du paramètre de la maille correspondante aux différentes durées de revenu sont illustrées dans le tableau V.1. Les résultats montrent une légère variation du paramètre de la maille au cours du revenu (figure V.2).



Chapitre V. Résultat et interprétation

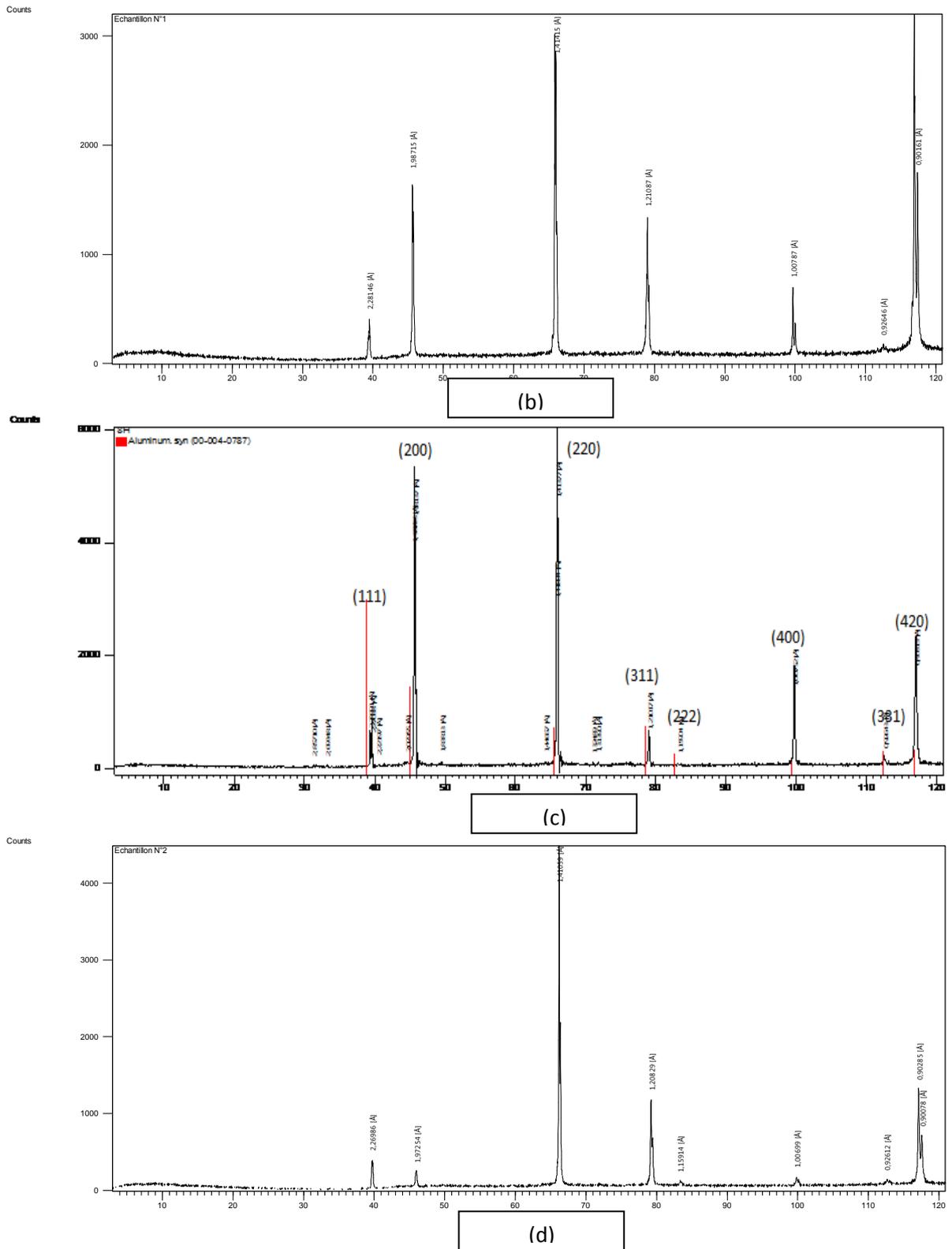


Figure V.1: Diffractogramme DRX correspondant à différentes durées de revenu à 185°C (a) : 4h, (b) : 8h, (c) : 16h, (d) : 20h.

Tableau V.1: Paramètres de maille obtenue après l'analyse des résultats de la DRX.

Durée de vieillissement (h)	Paramètre cristallin (Å)
4	4.033
8	4.072
16	4.095
20	4.107

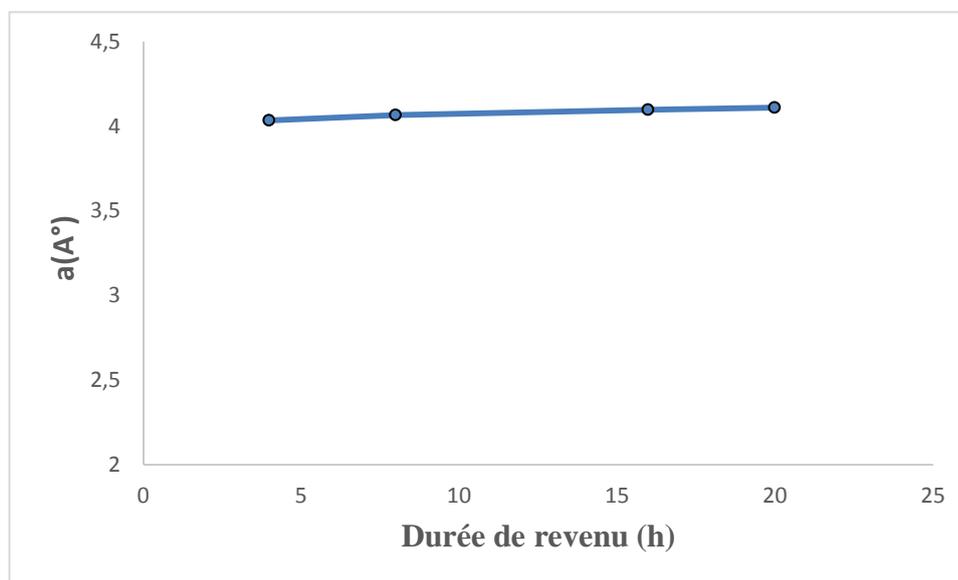


Figure V.2 : Variation du paramètre de la maille de la solution solide α en fonction de la durée de revenu à 185°C.

V.3 Analyse micrographique

L'étude micrographique a été faite sur les échantillons vieillis à 175°C, 185 °C, 200 °C et 220 °C où on a choisit deux échantillons avec des temps de vieillissement différents, et éloignés pour chaque température afin de bien distinguer les différences et l'évolution de la microstructure en fonction du temps et de la température de vieillissements. Les résultats de l'observation par microscope optique sont donnés dans les figures V.3 à V.6

V.3.1 Revenu à 175°C

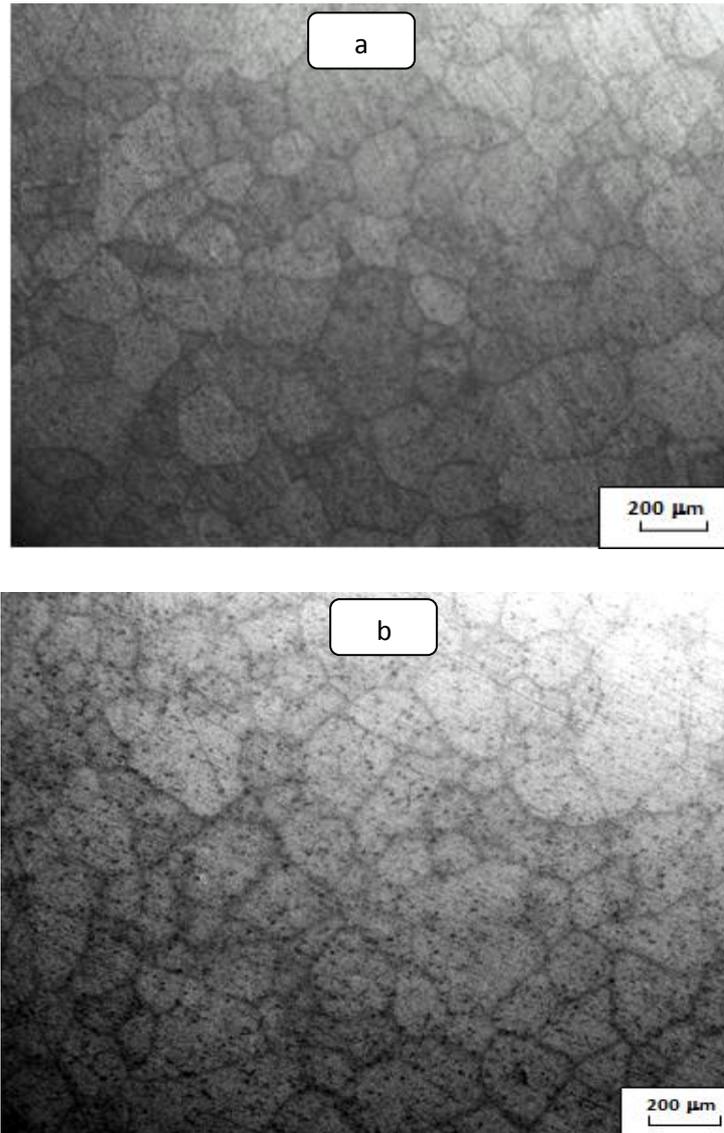


Figure V. 3: microstructure des 'échantillons vieillis à 175 °C :
a)-vieillis 48 (h), b)-vieillis 8 (h)

V.3.2 Revenu à 185°C

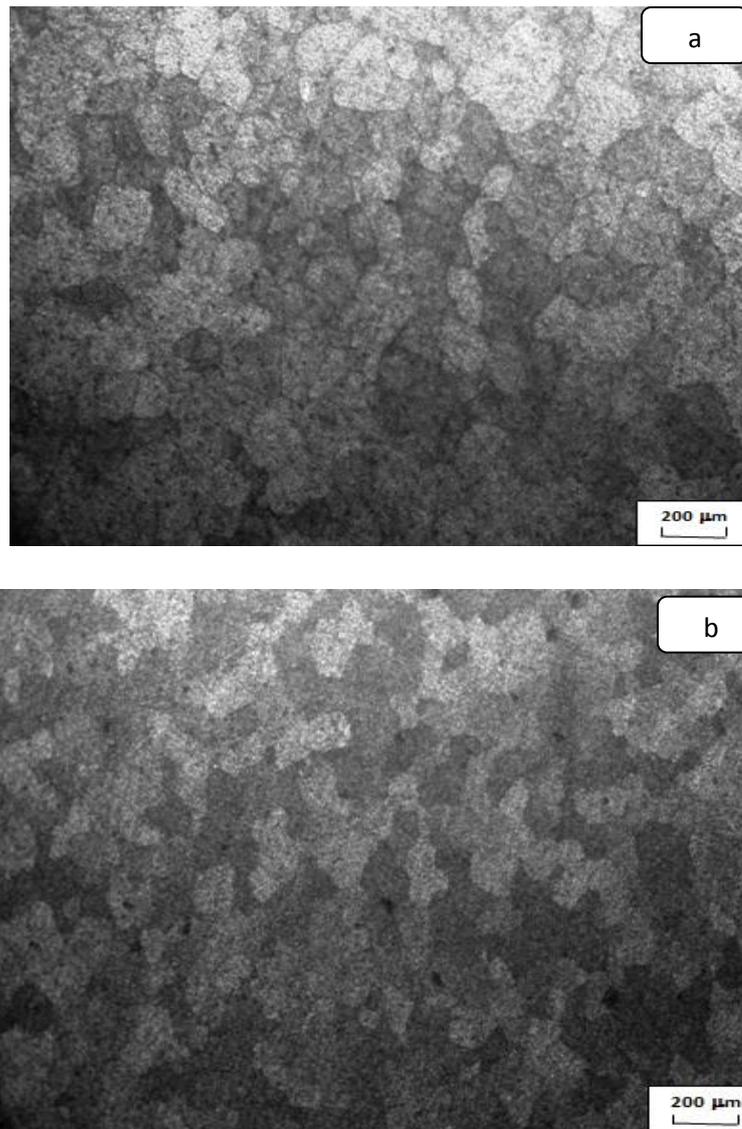


Figure V.4 : microstructure des échantillons vieillis à 185 °C :
a) vieillis 20 (h), b) vieillis 8 (h)

V.3.3 Revenu à 200°C

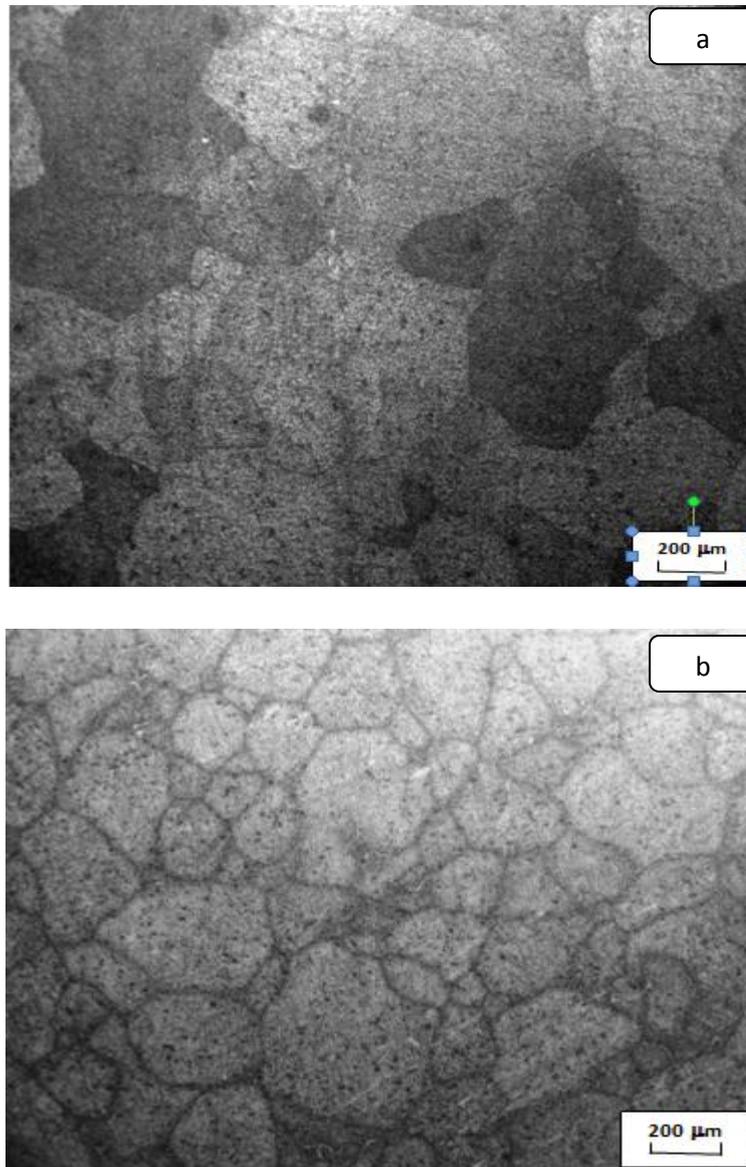


Figure V.5 : microstructure des échantillons vieillis à 200 °C :
a) vieillis 16 (h), b) vieillis 4 (h).

V.3.4 Revenu à 220°C

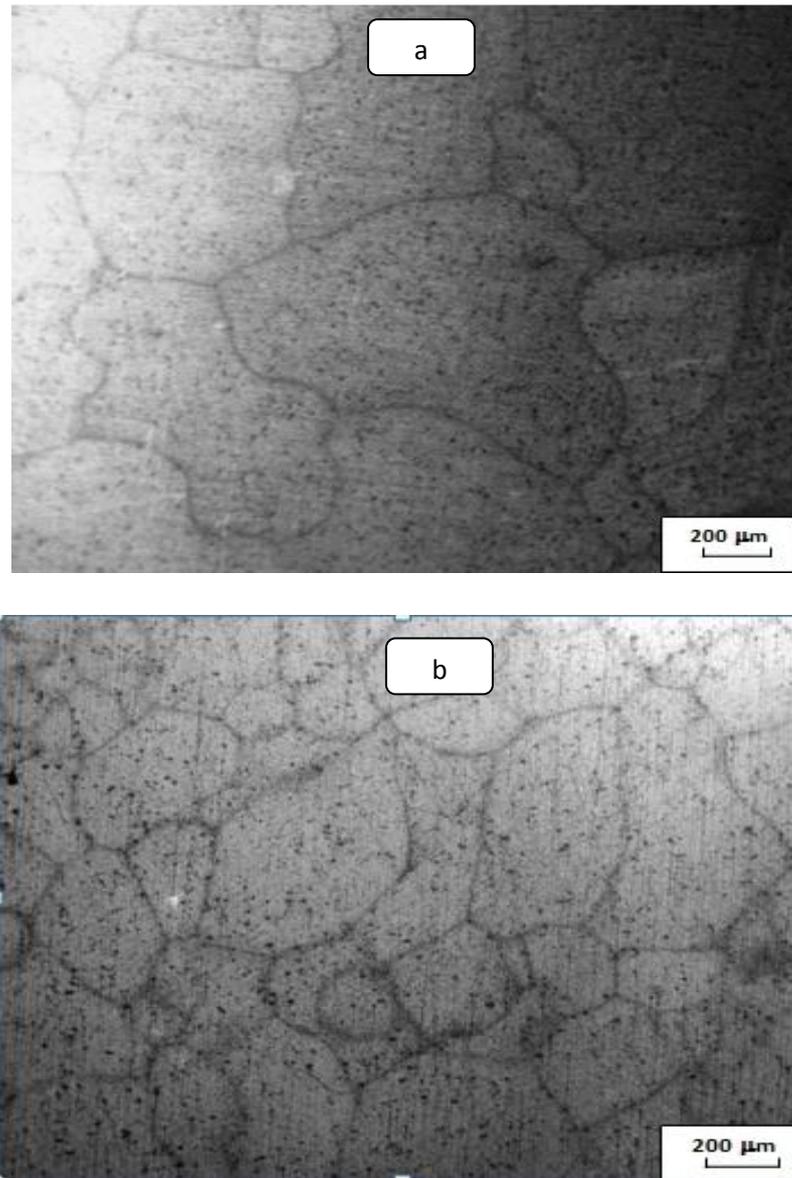


Figure V.6 : microstructure des échantillons vieillis à 220 °C :
a) vieillis 5 (h), b) vieillis 2 (h)

V.4 Résultats des mesures de micro-dureté

V.4.1 La maturation

L'étude de l'évolution de l'alliage à l'ambiante après un traitement de mise en solution à 550 °C pendant 60 minutes et trempe à l'eau a été réalisée par les mesures de la micro dureté à différentes durées. La dureté de l'alliage après homogénéisation à 550 °C pendant 60 minutes et trempe à l'eau est 41.25 Hv.

L'évolution de la microdureté de l'alliage au cours de la maturation est décrite par la figure V.7. La figure montre que l'échantillon après trempe subvient un durcissement à 20°C. La dureté augmente pour atteindre une valeur maximale de 70,16 Hv après 29 jours. Le taux de croissance de la dureté ($Hv_{max} - Hv_0 / Hv_0$) est de 72 % tel que Hv_0 est la dureté minimale mesurée et elle est égale 40,6 Hv. A partir du jours ou la dureté maximale est atteinte la dureté décroît.

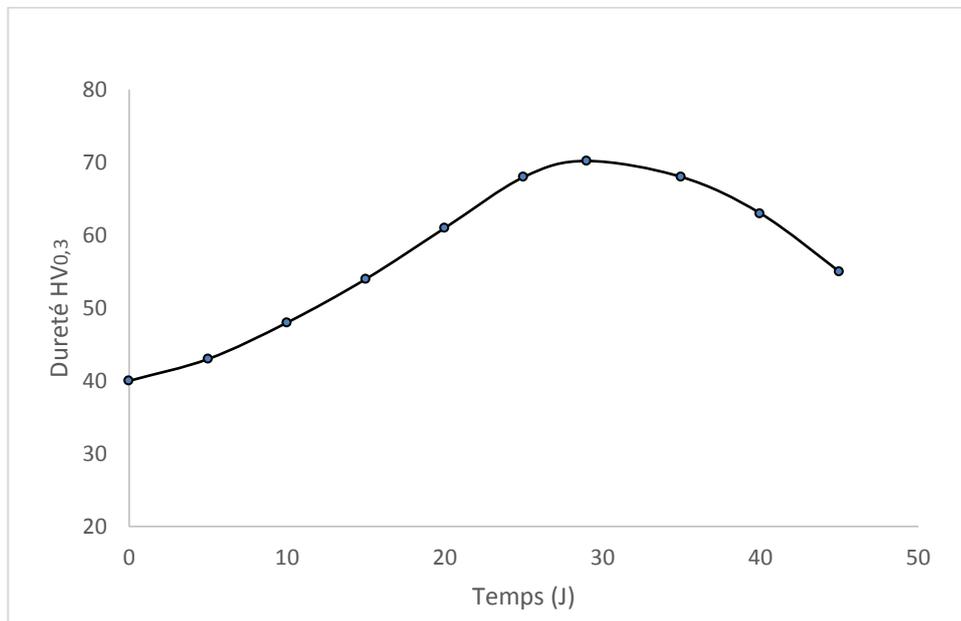


Figure V.7 : Evolution de la microdureté au cour du revenu naturel

Après l'homogénéisation des l'alliages à 550° C pendant une heure suivi d'une trempe à l'eau à la température ambiante, les échantillon subissent un vieillissement à des températures différentes 175°C, 220 °C, 185°C et 200°C.

V.4.2 Le revenu

V.4.2.1 Revenu à la température 175°C

La courbe de micro-dureté présentée dans la figure V.8 montre une évolution régulière de la dureté en fonction du temps jusqu'à une valeur de 104,2 Hv à un temps de vieillissement autour de 48h suivi d'une diminution de la dureté.

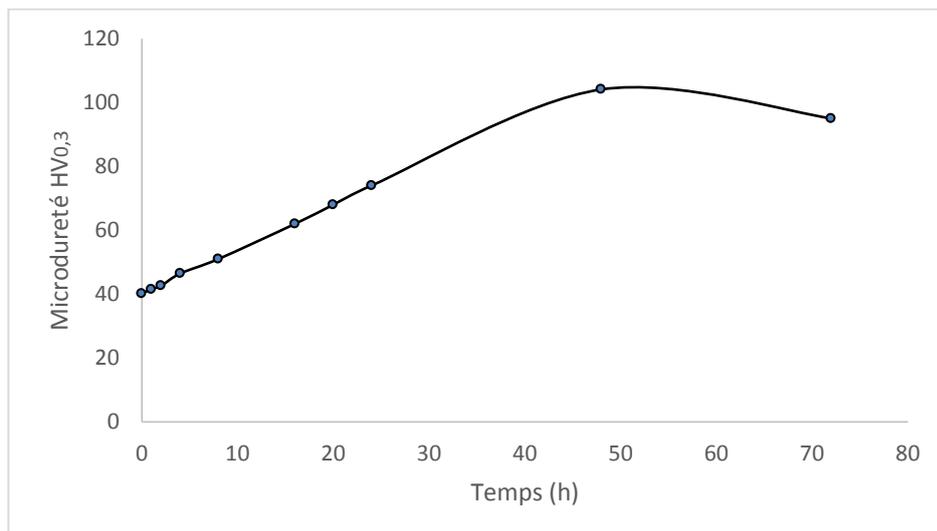


Figure V.8 : Courbe de la micro-dureté en fonction du temps pendant un vieillissement de 175°C

V.4.2.2 Revenu à la température 185 °C

De même, D'après la figure V.9 on remarque une augmentation de la dureté jusqu'à 95,72 Hv pendant 20 heures de vieillissement suivie d'un adoucissement de ce matériau après.

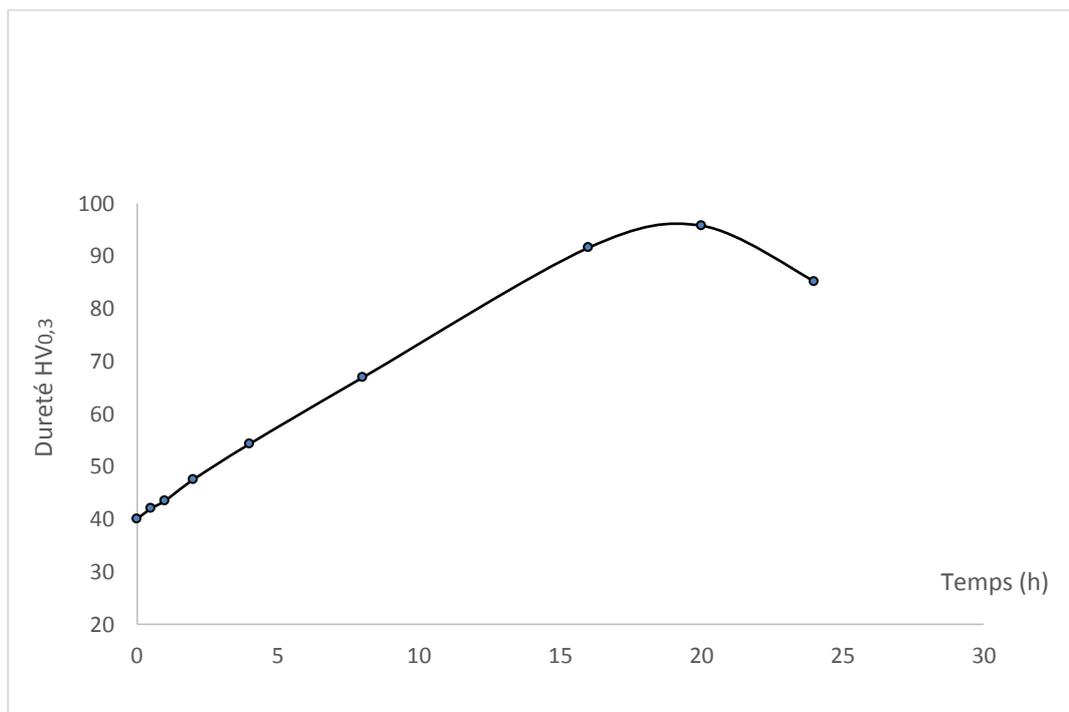


Figure V.9 : Courbe de la micro-dureté pendant un vieillissement de 185 °C.

V.4.2.3 Revenu à la température 200 °C

D'après la figure V.10, on constate une augmentation de la dureté en fonction de temps de vieillissement. La valeur maximale de dureté est égale à 88,525 Hv et elle est obtenue après 16 heures de vieillissement.

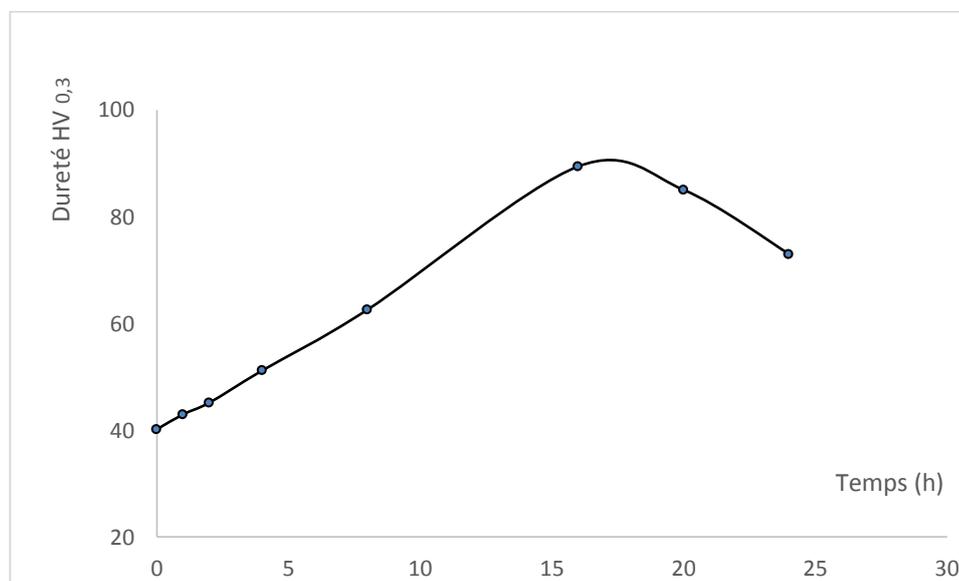


Figure V.10 : Courbe de la micro-dureté pendant un vieillissement de 200 °C.

V.4.2.4 Revenu à la température 220°C

Au cours du maintien à 220°C, se produit un durcissement rapide jusqu'à une valeur de 80,5 Hv en 8h de vieillissement suivie d'une diminution de la dureté après 5h (figure V.11).

Nous remarquons aussi que la vitesse de croissance de la dureté à cette température est plus grande que celle des autres températures.

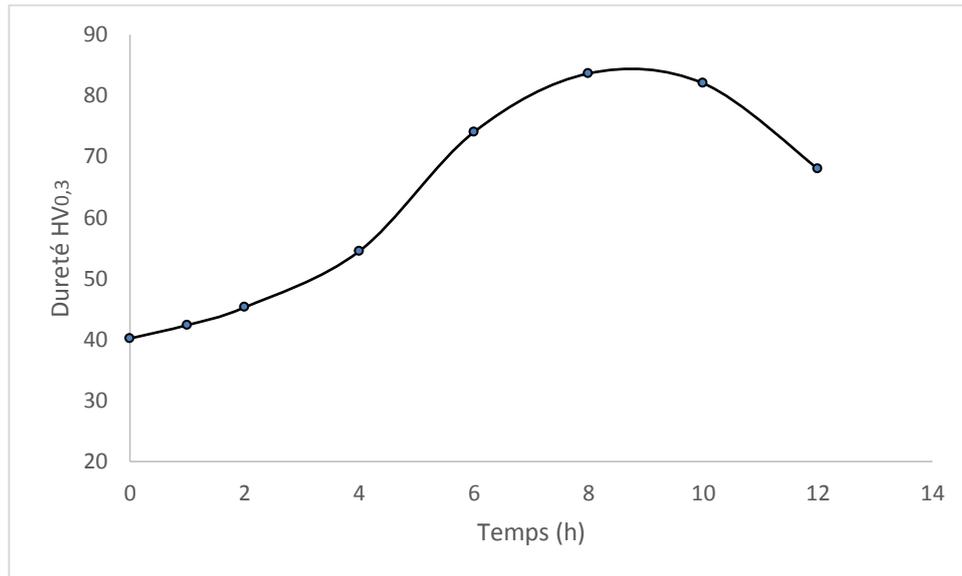


Figure V.11 : Courbe de la micro-dureté en fonction du temps pendant un vieillissement de 220°C.

La figure V.12 montre la superposition des courbes de micro-dureté des 4 températures de vieillissements. On remarque que l'augmentation de la température de vieillissement de 175 °C à 185 à 200 °C et à 225°C, réduit le temps de vieillissement nécessaire pour l'obtention de la dureté maximale.

La figure indique également que la valeur de dureté maximale est obtenue au pic de dureté de la température de vieillissement 175 °C puis elle diminue par ordre croissant des températures de vieillissements 185°C, 200 °C, jusqu'à atteindre une valeur minimal au pic de dureté à 220 °C.

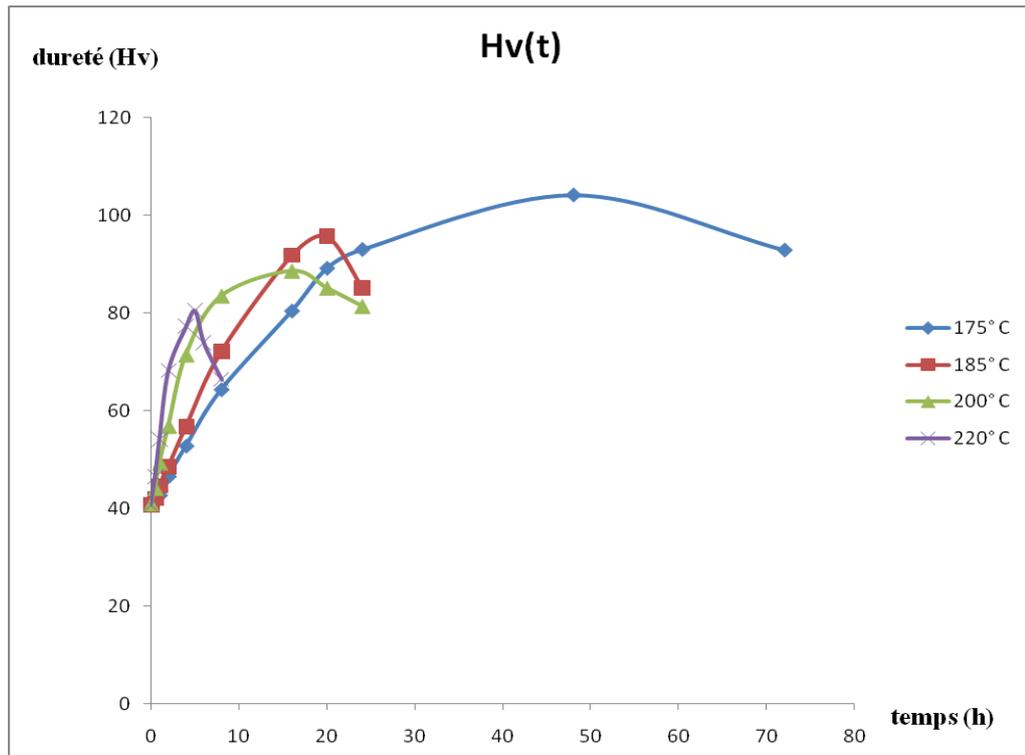


Figure V.12 : courbe de microdureté en fonction de temps de maintien

V.5 Cinétique de précipitation

Pour étudier la cinétique de précipitation, nous avons appliqué la relation de Merle qui nous permet de calculer la fraction transformée F , après nous avons calculé les paramètres de croissance n et k . en utilisant l'équation (II. 6) qui nous a permis de tracer les variations de $\ln(\ln(1/(1-F)))$ en fonction de $\ln t$ pour les quatre traitements de vieillissements. Les résultats obtenus sont indiqués dans les figures V.13 et V.14.

V.5.1 Courbes de la fraction transformée

La (figure V.13) montre que la température de vieillissement isotherme, influe sur la cinétique de précipitation. On remarque que le taux de transformation augmente par augmentation de la température de revenu. L'interprétation de ces résultats peut être faite sur la base que la quantité de la phase formée à 175 °C est plus grande par rapport à 185°C, 200°C et 220°C.

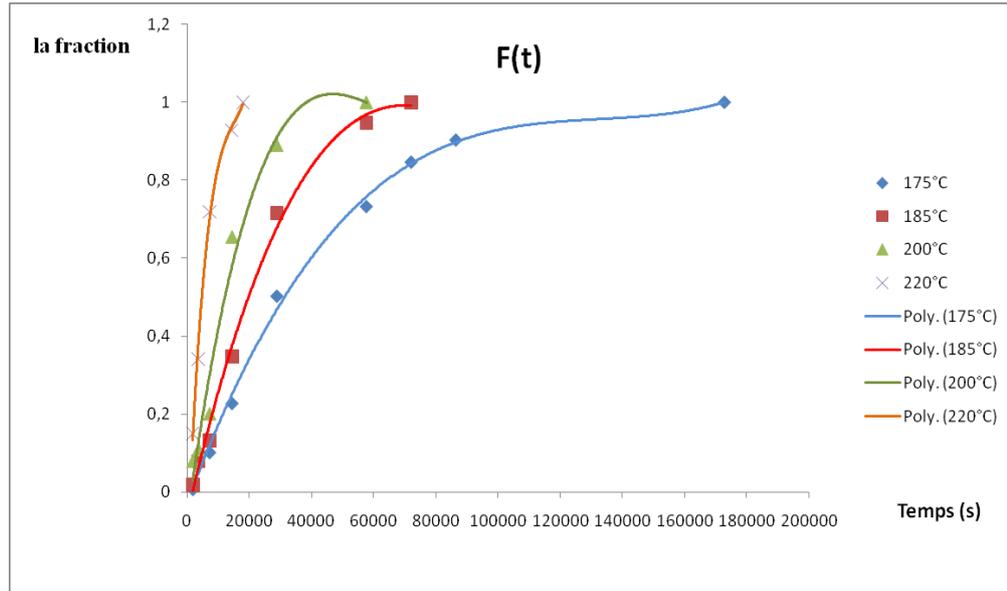


Figure V.13 : Fraction transformée en fonction de temps à 175°C, 185°C, 200°C et 220°C.

V.5.2 Détermination des paramètres n et k

Les courbes $\ln[\ln(1/(1-F))]$ en fonction de $\ln(t)$ sont des droites qui permettent de calculer les valeurs des constantes n et K de l'équation JML (figure V.14).

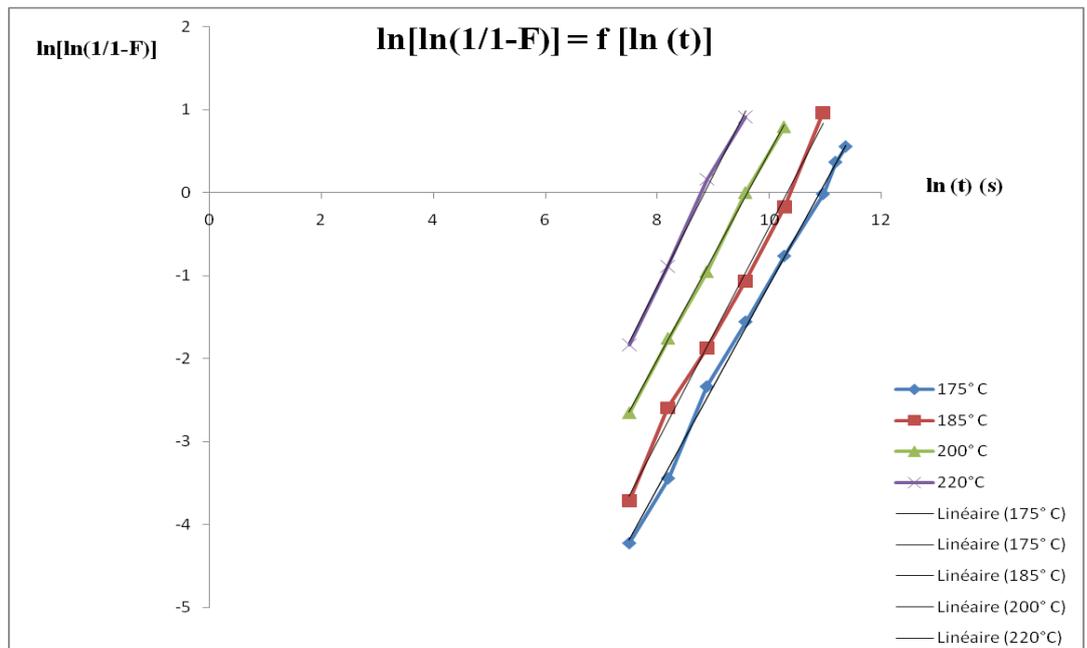


Figure V.14 : Application du modèle de JMA classique à la précipitation de la phase après les traitements isothermes.

Chapitre V. Résultat et interprétation

On voit que les quatre droites sont presque parallèles, elles sont ordonnées par ordre croissant selon la température de revenu.

les paramètres n et k retirés par les courbes précédentes sont regroupés dans le tableau V.2 suivant :

Tableau V.2 : évolution des paramètres de transformation en fonction de la température de revenu.

T °C	N	k
175	1,229	$1,85 \times 10^{-5}$
185	1,298	$3,33 \times 10^{-5}$
200	1,250	$6,71 \times 10^{-5}$
220	1,342	$1,44 \times 10^{-4}$

Il apparaît clairement que la valeur de la constante "k" augmente lorsque la température de revenu est augmentée, et on remarque aussi que les valeurs de l'exposant "n" sont proches et sont autour de ≈ 1.3

puisque on a les paramètres "n" et "k" correspondants à chaque température, on peut alors établir l'équation de la fraction transformé pour chacune de ces températures:

$$F = \begin{cases} 1 - \exp(1,85 \times 10^{-5} \cdot t)^{1,229} & \dots\dots\dots 175 \text{ } ^\circ\text{C} \\ 1 - \exp(3,33 \times 10^{-5} \cdot t)^{1,290} & \dots\dots\dots 185 \text{ } ^\circ\text{C} \\ 1 - \exp(6,71 \times 10^{-5} \cdot t)^{1,25} & \dots\dots\dots 200 \text{ } ^\circ\text{C} \\ 1 - \exp(1,44 \times 10^{-4} \cdot t)^{1,342} & \dots\dots\dots 220 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases}$$

V.6 Energie d'activation

L'énergie d'activation de la précipitation est calculée graphiquement de la courbe $\ln(k)=f(1/T)$, où la pente de la droite ainsi construite est égale à « - Q/R » d'après la relation d'Arrhenius :

$$t = A \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right)$$

D'où :

$$\ln(t) = \ln(A) + \frac{Q_i}{RT}$$

V.6.1 Energie d'activation de germination

pour calculer l'énergie d'activation de germination on prend les temps d'incubation des courbes de la fraction transformée en fonction de temps pour les quatre températures de vieillissement puis on trace la courbe d'équation $\ln(t)=f(1/T)$. les valeurs de t d'incubation trouvés et la courbe obtenue sont montrées dans le tableau V.3 et la figure V.15

Tableau V.3 : temps d'incubation pour chaque (T °C) de vieillissement en seconde.

T °C	175 °C	185°C	200°C	220 °C
Temps d'incubation (s)	3640,95	2980,95	2440,60	1808,04

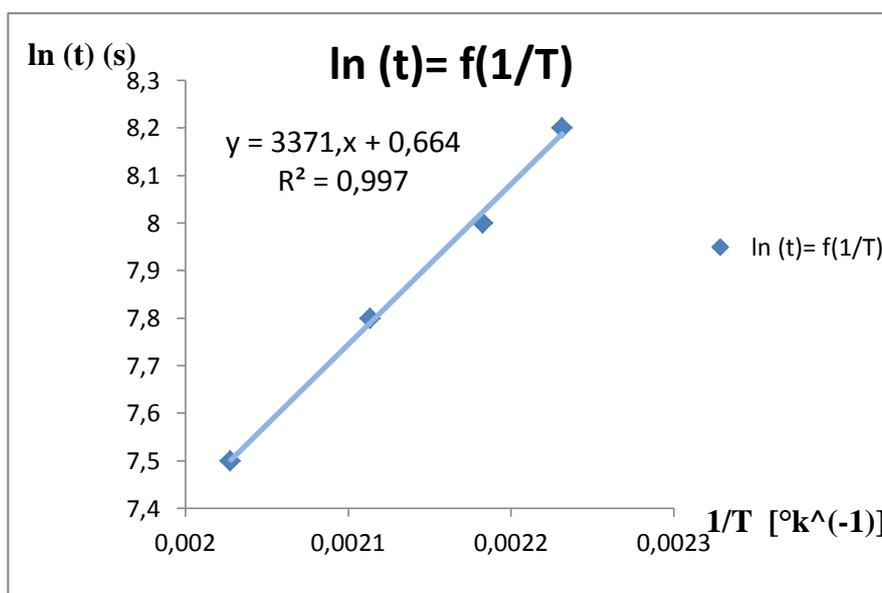


Figure V.15 : droite représentante $\ln(t)$ en fonction de $(1/T)$ pour déterminer l'énergie d'activation de germination Q_i .

Donc :

$$\frac{Q_i}{R} = 3371$$

$$Q_i = 28,046 \text{ KJ/mole}$$

V.6.2 Energie d'activation de croissance

Pour déterminer l'énergie d'activation de croissance Q_j , on tire à partir des courbes de la fraction transformée en fonction du temps pour les différentes températures de vieillissement les temps nécessaires pour atteindre les fraction transformées de 0.2, 0.4, 0.6, et 0.8 pour chaque températures puis on trace la droite $\ln(t) = f(1/T)$ pour chaque fraction transformée (figure V.16).

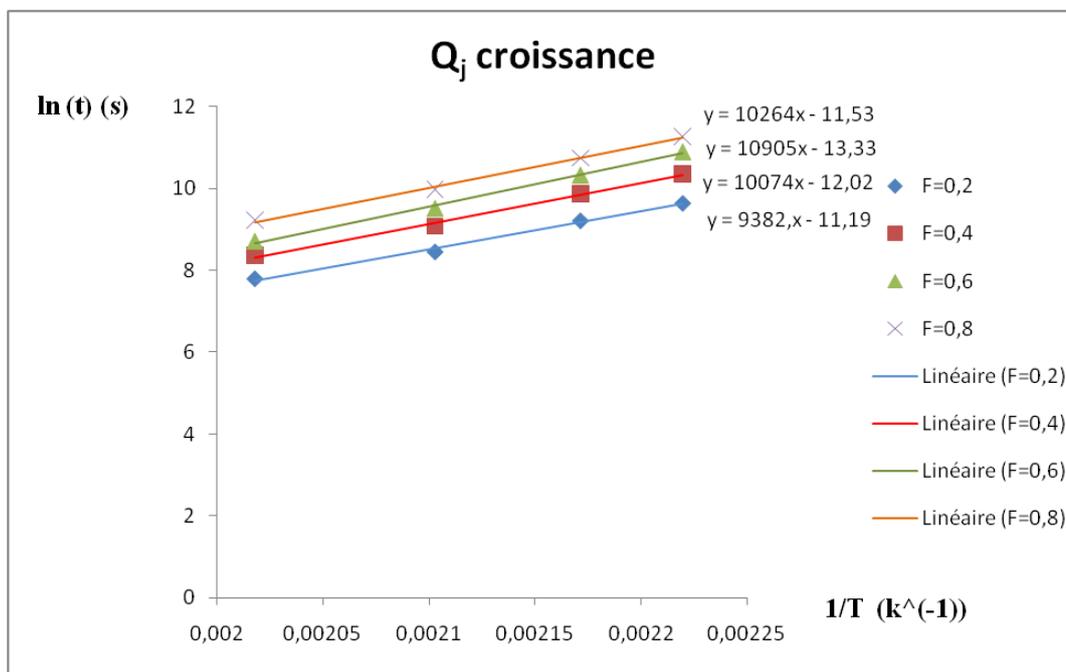


Figure V.16 : détermination de l'énergie d'activation de croissance pour chaque température

Les valeurs de Q_j retirés de ces droites sont présentées dans le tableau V.4 suivant :

Tableau V.4 : l'énergie d'activation en fonction de la fraction transformée.

Fraction transformée F	0,2	0,4	0,6	0,8
Energie d'activation de croissance Q_j (KJ/mole)	78,058	83,815	90,79	85,39

L'énergie d'activation de la croissance augmente avec la fraction transformée jusqu'à $F = 0.6$ puis décroît. On remarque que l'énergie d'activation de germination est inférieure à celle de croissance.

V.7 Essai de corrosion électrochimique

V.7.1 Evolution du potentiel libre

L'évolution du potentiel libre est représentée dans la figure V.17. Le potentiel libre augmente au début de l'immersion ce qui traduit une attaque corrosive. On assiste ensuite à une stabilisation du potentiel libre au bout d'une minute, ce qui indique que le matériau se couvre d'une couche protectrice. On a donc une tendance à la passivation. Cette évolution montre une performance électrochimique assez élevée. Le potentiel libre mesuré pour les échantillons indique une valeur autour de 0,82 (V/ECS). Cette valeur sera menée pour toutes les expériences ultérieures.

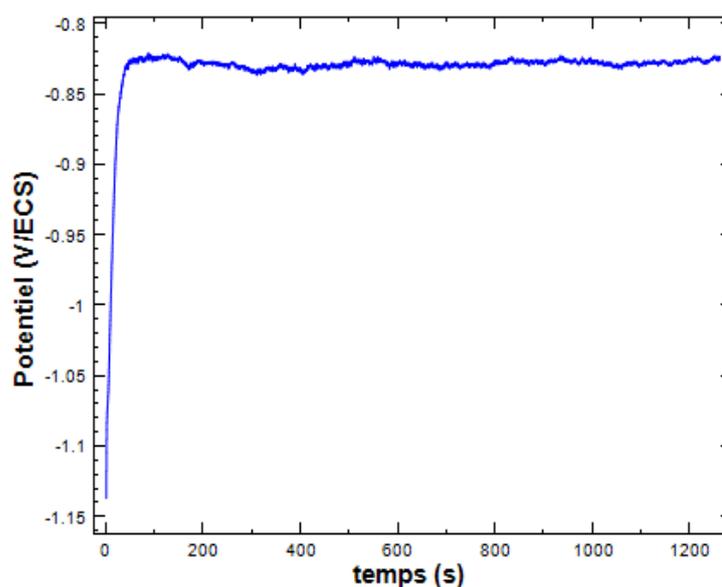


Figure V. 17 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'un échantillon dans une solution de NaCl à 3,5 %

V.7.2 Essais potentiodynamiques

Les courbes de polarisation potentiométrique dans une solution de NaCl à 3,5% M pour les échantillons vieillis à 175 °C à différents temps de vieillissement sont montrés dans les figures V.18, V.19, ... V.23 et les paramètres de corrosion sont présentés dans le tableau V.5.

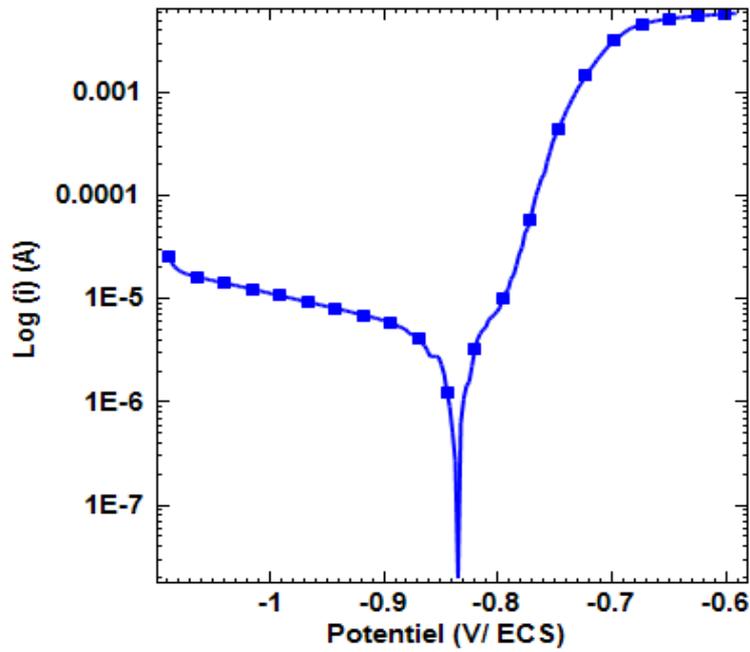


Figure V.18 : Courbe potentiodynamique obtenue sur l'échantillon vieilli 48 heures à la température 175°C

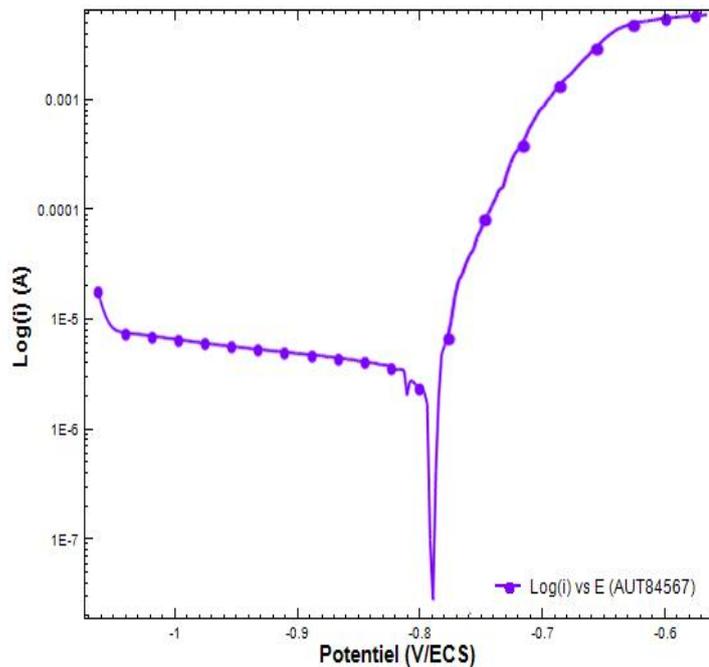


Figure V.19 : Courbe potentiodynamique obtenue sur l'échantillon vieilli 24 heures à la température 175°C

3) 16h:

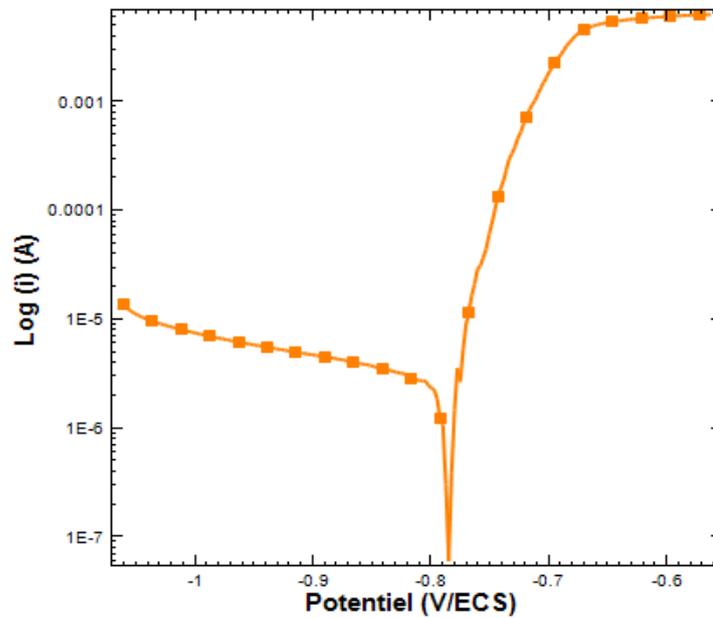


Figure V.20 : Courbe potentiodynamique obtenue sur l'échantillon vieilli 16 heures à la température 175°C

4) 8h:

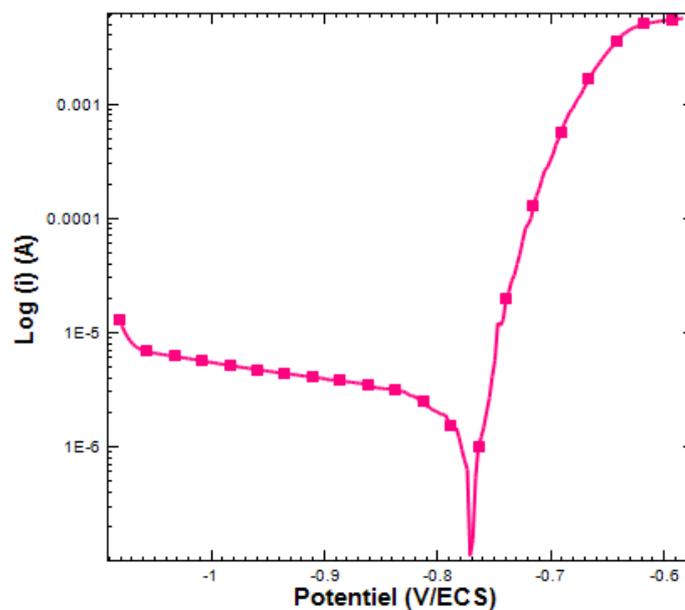


Figure V.21 : Courbe potentiodynamique obtenue sur l'échantillon vieilli 8 heures à la température 175°C

5) 4h:

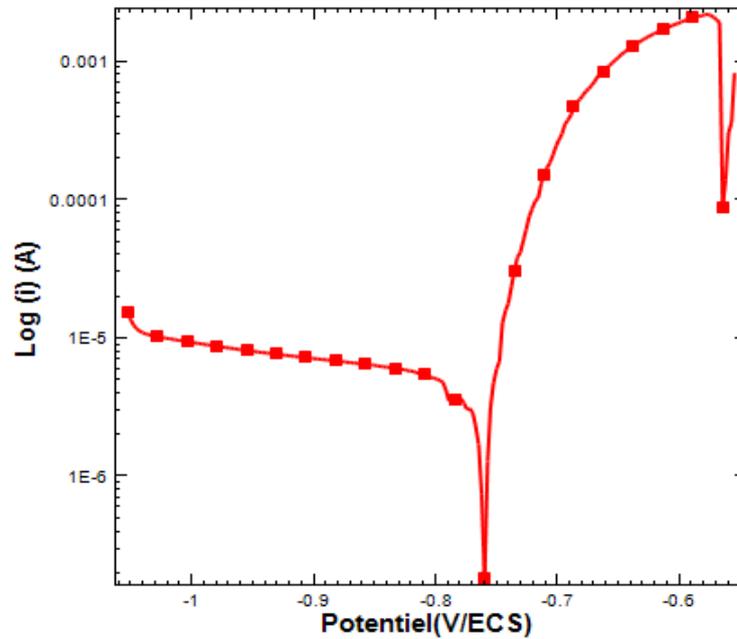


Figure V.22 : Courbe potentiodynamique obtenue sur l'échantillon vieilli 4 heures à la température 175°C

6) 1h:

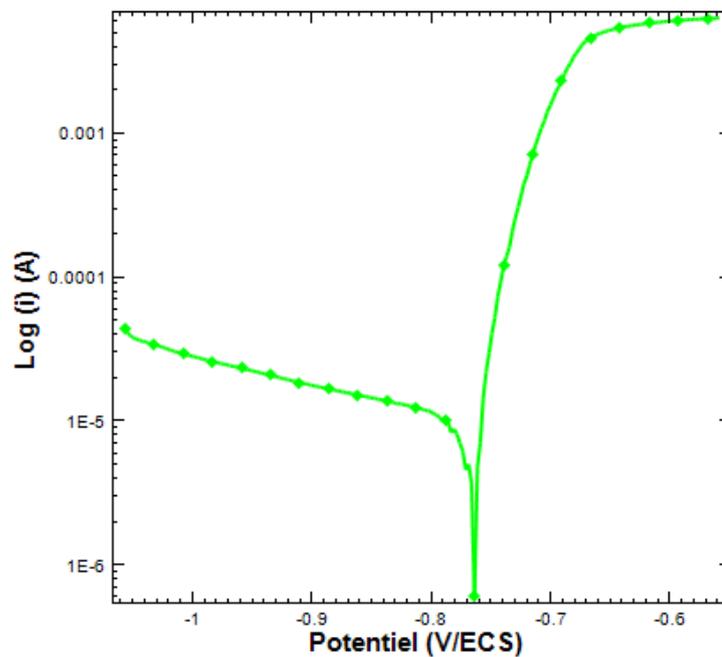


Figure V.23 : Courbe potentiodynamique obtenue sur l'échantillon vieilli 1 heures à la température 175°C

Chapitre V. Résultat et interprétation

La superposition de ces courbes sont présentées dans la figure V.24:

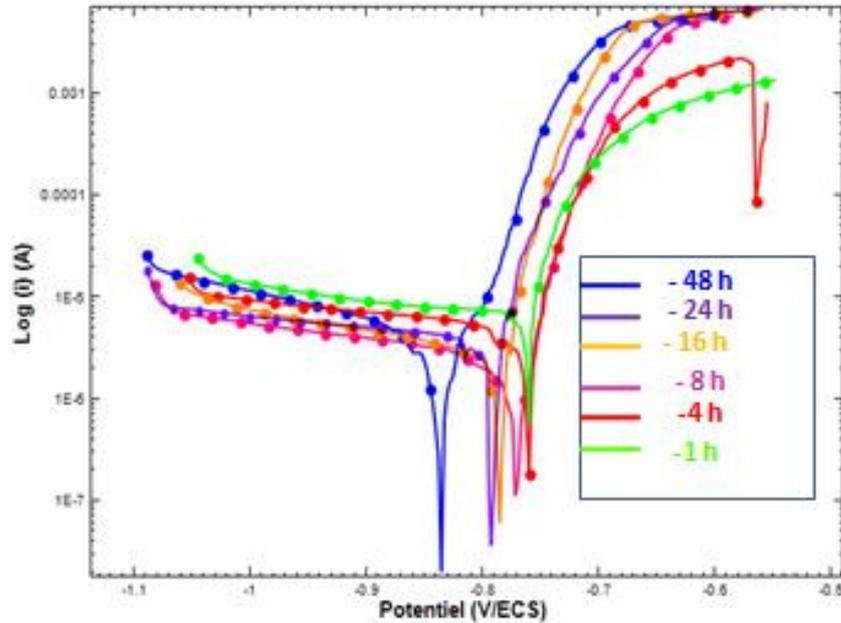


Figure V.24 : Courbes potentiodynamiques obtenues sur les échantillons vieillissants 48, 24, 16, 8, 4, 1 heures à la température 175°C.

Tableau V.5 : paramètre de corrosion obtenu par traitement des courbes de Tafel par le logiciel NOVA 1.7

Les échantillons	E_{corr} (mV)	ba (mv/dec)	bc (mv/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/an)	Rp (K Ω)	OCP (V)
48(h)	-835,65	309,710	387,60	36,766	0,44123	1,40260	-0,84
24 (h)	-785,19	428,14	690,76	24,5860	0,29506	2,01490	-0,814
16 (h)	-771,08	155,0	537,60	17,883	0,21462	3,2200	-0,807
8 (h)	-764,19	670,520	250,68	10,1460	0,12177	5,38630	-0,803
4 (h)	-760,830	138,670	521,89	6,03900	0,072475	5,43370	-0,811
1 (h)	-759,490	80,825	649,80	2,5024	0,030032	8,6037	-0,832

Pour les échantillons vieillissants à 175 °C, toutes les courbes présentent la même allure aussi bien dans la partie cathodique que dans la partie anodique. La densité de courant et la vitesse de corrosion croissent avec l'augmentation du temps de vieillissement pour l'échantillon vieillissant à 175 °C. Le potentiel de corrosion diminue avec la durée de vieillissement. La résistance de polarisation subit une diminution avec l'augmentation de temps de vieillissement. La figure V.25 montre la variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps de vieillissement.

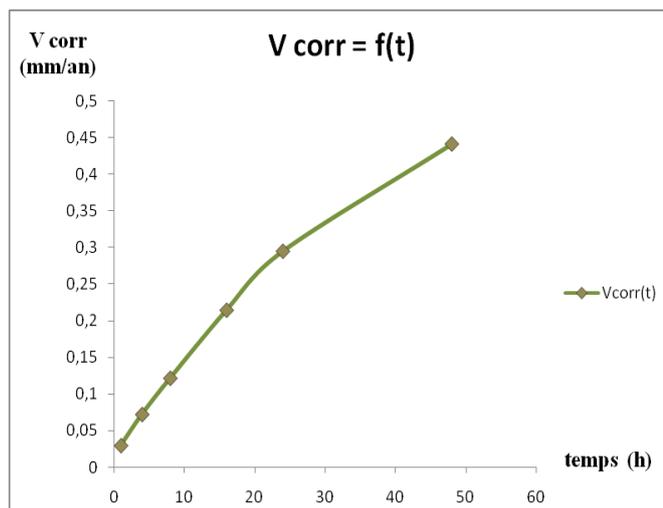


Figure V.25 : La variation de V_{corr} en fonctions du temps de vieillissement.

La variation de i_{corr} et E_{corr} pour les échantillons testés dans la solution de NaCl à différents temps de vieillissement est montrée sur la figure V.26. Les valeurs de i_{corr} augmentent avec le temps de vieillissement atteignant la valeur de pointe pour l'échantillon vieilli à 48h qui correspond a la valeur maximal de dureté, tandis que les valeur de E_{corr} diminuent jusqu'a atteindre une valeur minimal pour l'échantillon vieilli 48 h.

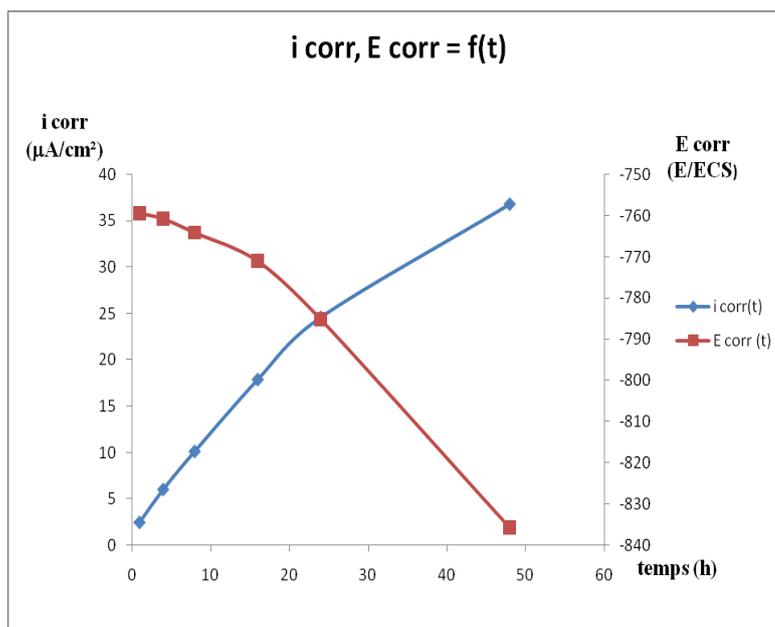


Figure V.26 : Variation de la densité de courant de corrosion et de du potentiel du corrosion en fonction du temps du vieillissement à 185 °C (3,5% de NaCl).

V.8 Interprétation générale

V.8.1 Evolution structurale

L'observation au microscope optique montre que:

- les précipités dans l'alliage 6060, ont des tailles à l'échelle nanométrique, qu'ils ne sont pas détectables par le microscope optique.
- la taille des grains augmente en augmentant la température de vieillissement

V.8.2 Durcissement dans l'alliage d'aluminium 6060

Les mesures des duretés montrent que notre alliage subit un durcissement au cours des différents traitements de revenu 20°C, 175°C, 185°C, 200°C et 220°C.

L'étude qualitative de diagramme TTT de l'alliage 6060 nous permet d'avoir une idée sur les natures des phases qui peuvent exister pendant le maintien aux températures de revenu. pour faciliter l'exploitation des résultats obtenus.

Le durcissement qui se produit pendant la maturation à la température ambiante est attribué à une interaction entre les divers défauts (dislocations, lacunes, etc.). En effet, les précipités ont pour effet de freiner ou de bloquer les dislocations. d'après le diagramme TTT, à 20°C, l'augmentation de la dureté est expliquée par la précipitation des zones GP seulement. Cela se fait par décomposition de la solution sursaturée pour donner naissance à ces zones GP, mais la cinétique de la précipitation est très lente car la température est basse.

Pour les traitements de revenu artificiel, la micro-dureté augmente au cours du temps pour atteindre un maximum pour chaque température. Le pic de la micro-dureté correspond à la précipitation maximale des phases β'' qui se forme à des températures supérieures à 100 °C. lorsque les germes de la phase β'' se forment, les zones de GP se dissolvent pour alimenter les particules de la phase β'' en atomes de soluté. La croissance des particules de la phase β'' est responsable du durcissement observé à l'issue du pic. L'adoucissement est attribué à la coalescence des particules de la phase β'' et à la précipitation des particules des phases β' et β .

L'augmentation de la température de vieillissement de 175 °C à 185 °C, 200 °C et à 220°C, réduit le temps de vieillissement nécessaire pour l'obtention la dureté maximale. Parce que le taux de diffusion de Mg et Si à 220°C est plus rapide que 200°C, 185 °C et 175 °C.

La valeur de dureté maximale obtenue à la température de vieillissement 175 °C s'explique par une précipitation maximal de la phase β'' a cette température par rapport aux autres températures de revenu.

V.8.3 Cinétique de précipitation

Les courbes de la fraction transformée en fonction de temps $F(t)$ obtenues pour les différentes températures de revenu ont approximativement la même forme S, cela est bien conforme avec la relation JMA. On remarque que plus la température de revenu augmente plus la cinétique de la réaction de précipitation augmente. La cinétique de la réaction est gouvernée par le mécanisme de diffusion qui est thermiquement activée.

Il apparaît clairement que les valeurs de l'exposant "n" sont proches et sont autour de 1.3 pour toutes les températures de revenu ce qui traduit une forme sphérique des précipités.

Pour le constant de vitesse de la croissance "k", les valeurs croissantes de ce paramètre montre que la vitesse de la précipitation de la phase β'' croit avec l'augmentation des températures des traitements de revenu.

V.8.4 Diffractions des rayons X

On peut voir de la figure V.6 que toutes les raies correspondent toujours à la structure C.F.C. de la matrice α -aluminium, et ceci est causé par la faible concentration de la fraction transformée des phases précipitées (autrement dis que le diffractomètre utilisé n'est pas sensible à cette quantité des précipités).

La seule différence existe entre les spectres enregistrées est la variation de l'intensité des pics à cause de l'anisotropie du matériau.

D'autre part d'après les résultats obtenus dans le tableau v.7 la légère augmentation du paramètre cristallin est due au phénomène de croissance des germes de précipités a l'intérieur de la maille CFC .

V.8.5 Comportement en corrosion

Dans une solution aqueuse en milieu Chloruré (NaCl), les alliages acquièrent leur stabilité à travers un film d'oxyde- hydroxyde qui se forme à la surface. Cependant les ions chlorures (Cl^-) ont la possibilité de pénétrer ce film donc de le détruire et par conséquent de former des complexes solubles. Le mécanisme de passivation de l'aluminium et de ses alliages a été étudié par Bockris, pour des valeurs de pH allant de 8 à 11, il y a formation d'une couche poreuse constituée par $Al(OH)_3$ de structure amorphe et par Al_2O_3 cristallisé.

Le traitement thermique de vieillissement artificiel à 175 °C effectué sur les différents échantillons pendant des temps de maintien différents semble produire une dégradation de la performance électrochimique. La densité de courant de corrosion (i_{corr}) a augmenté d'abord avec le temps de vieillissement en raison de l'augmentation de fraction volumique des précipités cathodiques agissant comme sites de réaction cathodique sur la surface de l'alliage. La présence de plus de particules cathodiques sur la surface augmente la vitesse de réaction cathodique qui à son tour dérivera la réaction anodique à un taux plus élevé donnant les valeurs i_{corr} les plus élevées. A la dureté maximale, le processus de précipitation est complet pour la phase β'' . Ceci, probablement, peut expliquer le fait d'observer que le maximum en valeurs de i_{corr} est vu pour l'échantillon vieilli pendant 48h qui correspond au pic maximal de la dureté.

De la même manière, on peut attribuer le changement de E_{corr} vers des valeurs moins nobles pour les échantillons vieillis selon un temps de vieillissement croissant dans une solution neutre de NaCl à l'augmentation de fraction de surface cathodique sur la surface de l'échantillon avec le temps de vieillissement. L'augmentation de la fraction volumique des précipités avec le temps de vieillissement augmentera leur population dans ou près de la surface des échantillons, et cela va retarder la cinétique de réparation du film passif ce qui conduit à une corrosion par piqûre plus rapide.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire a pour objectif d'appréhender les réactions de transformation de phase (précipitation) dans les alliages d'Aluminium 6060, et d'étudier l'influence des traitements thermiques (vieillissements) sur la cinétique de précipitation, l'évolution structurale et le durcissement de l'alliage. D'autre part, on a essayé d'étudier le rôle important des paramètres de vieillissement sur le comportement à la corrosion de l'alliage 6060 dans un milieu chloruré (eau de mer). Pour cela, plusieurs techniques expérimentales ont été mises en œuvre, dont essentiellement la microscopie optique, la diffraction des rayons X, les mesures de la micro dureté et les analyses électrochimiques.

Les résultats obtenus sont appréciables et en bon accord avec les travaux de recherche menés par d'autres auteurs et peuvent se résumer comme suit :

- Les résultats de la métallographie optique des échantillons au cours des traitements thermiques n'ont pu permettre de visualiser les précipités. Elle nous permet juste de voir les grains et les joints de grains.
- Les Spectres de diffraction des rayons X obtenus à partir des alliages Al-Mg-Si montrent la présence des pics correspondent à la structure C.F.C de la matrice α -Aluminium. Ces résultats montrent aussi que la précipitation dans l'alliage 6060 n'a pas une influence sur le paramètre de la maille.
- Les essais de micro-dureté sur les échantillons vieillis présentent une augmentation de la dureté en fonction du temps de maintien isotherme, ce qui nous a permis de mettre en évidence la précipitation de la phase β'' qui est responsable de ce phénomène qui est proportionnelle au temps et à la température.
- Le temps de maintien suffisant pour la précipitation de la phase β'' est situé dans l'intervalle de 4 à 50 heures pour les alliages vieillis à 175, 185, 200 et 220 °C.
- Le taux de précipitation maximal de la phase β'' est atteint au cours du vieillissement à 175°C au bout de 48 heures de maintien isotherme.
- Le durcissement qui se produit pendant la maturation à la température ambiante est attribué à une interaction entre les divers défauts (dislocations, lacunes, etc.). En effet, les précipités ont pour effet de freiner ou de bloquer les dislocations.
- L'exploitation des valeurs de la dureté pour tracer les courbes de fraction transformée et pour calculer les paramètres de croissance n et k de la précipitation des zones.
- L'indice d'Avrami trouvé ($n \approx 1,3$), caractérise une transformation contrôlée par la diffusion, et une croissance sous forme d'aiguilles. La valeur de la constante de vitesse k est proportionnelle à la température du maintien isotherme.

Conclusion général

- Les valeurs des énergies d'activation obtenues pour les différents alliages indiquent par conséquent les mécanismes de croissance et de germination.
- Dans une solution aqueuse en milieu Chloruré (NaCl) les échantillons des tôles étudiées acquièrent leur stabilité à travers un film d'oxyde-hydroxyde qui se forme à la surface. Cependant les ions chlorures (Cl^-) ont la possibilité de pénétrer ce film, donc de le détruire, et par conséquent de former des complexes solubles.
- Les tests électrochimiques révèlent que la précipitation de la phase durcissant β'' dû au vieillissement dans les alliages 6060 à un effet néfaste sur la résistance à la corrosion en milieu Chloruré (NaCl). Cela se traduit par l'augmentation de densité de courant de corrosion " i_{corr} " vers des valeurs plus élevées, et le décalage du potentiel de corrosion " E_{corr} " vers une direction plus active (plus négative) en fonction du temps de maintien isotherme.
- La densité de courant de corrosion " i_{corr} ", la vitesse de corrosion " V_{corr} " atteignent des valeurs maximales pour le temps de maintien qui correspond au pic de la dureté et qui représente la fraction de précipité maximal de la phase β'' . ce qui confirme la conclusion déjà citée au-dessus.

Perspective

Le travail entrepris a abouti à un certain nombre de résultats accompagnés des interprétations des expériences réalisées, mais il n'en demeure pas moins que cette étude demande des affinements qui font l'objet de nos perspectives de recherche. Ce travail sera plus complet avec l'utilisation des moyens suivants:

- La microscopie électronique pour pouvoir mieux analyser la microstructure et distinguer les phases transformées.
- On élargit notre travail sur les analyses électrochimiques et la diffraction des rayons x en variant le temps et les températures de vieillissement pour avoir une idée plus complète sur le comportement des alliages 6060 dans ces conditions de travail.

Au final, on peut dire que notre sujet de travail est très intéressant et vaste, et peut même s'orienter vers un sujet de recherche doctoral.

Références Bibliographique

Références Bibliographiques:

- [1] A. Hadouche. Mémoire de mastère. Université de Beskra (2014).
- [2] C.Vargel. "Corrosion de l'aluminium".Dunod. Paris (1999).
- [3] M.COLOMBIER et COLL."Matériaux Métalliques". Dunod, Paris (2001).
- [4] V. C, « Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages. », *Tech. Ing.*, 2005.
- [5] Elena DIN-STIRBU, thèse de doctorat Université de Pitesti Roumanie (2005).
- [6] J.E. Hatch, Metals Park, p319,(1984).
- [7] J.P Baillon, J.M.Dorlot, troisième édition, Montréal . Ecole Polytechnique de Montréal, p480(2000).
- [8] G.MURRY. " Aide-mémoire métallurgie ".Dunod. Paris (2004).
- [9] F. Habashi, Alloys: Preparation, Properties, Applications, Wiley-Vichy (1998) 166.
- [10] C.VARGEL. "Métallurgie de l'aluminium". Technique de l'ingénieur. M4663, (Année 2010).
- [11] C. VARGEL, « Généralités sur l'aluminium et ses alliages », in *Le comportement de l'aluminium et de ses alliages*, 1979.
- [12] C. VARGEL, « Les propriétés physiques de l'aluminium », in *Corrosion de l'Aluminium*, Dunod, 2004.
- [13] E.LuminiNa. Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage" . Doctorat de L'université de PITESTI, (26 novembre 2005).
- [14] H.DELEIRIS."Métaux et Alliages tome III ". Masson, Paris (1971).
- [15] K.BENYELLOUL." Application du Datamining pour la prédiction et l'optimisation d'un nouvel alliage d'Aluminium de la série 7xxx".Magister, L'université Abou-Bakr Belkaid De Tlemcen, (Mai 2005).
- [16] J.Barralis, et G.Maeder."Précis Métallurgie".Edition Nathan. Paris (2002).
- [17] S.Bensaada, et D.Feliachi. "Technologie (Première Partie)".OPU. Alger (2007).
- [18] B.DUBOST, et P.SAINFORT." Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium". Technique de l'ingénieur, fac. M240, (Année 2005).

Références Bibliographique

- [19] DAVIS, J. R., et autres. *Aluminum and Aluminum Alloys*, Material Parks, Ohio, ASM International, 1993, 784 p.
- [20] HESSE, Werner. *Aluminium-Schlüssel/Key to Aluminium Alloys*, 8e éd., Düsseldorf, Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH, 2008, 650 p.
- [21] KAUFMAN, J. Gilbert. *Properties of Aluminum Alloys : Tensile, Creep & Fatigue Data*, Materials Parks, Ohio, ASM International, 1999, 400 p.
- [22] D. FABREGUE, « Microstructure et fissuration à chaud lors du soudage laser d'alliages d'aluminium 6000 », Doctorat, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2004.
- [23] R. Develay, *Techniques de l'ingénieur*, M 1290 (1991).
- [24] J. Zhang, Z. Fan, Y. Q. Wang and B. L. Zhou, *materials sciences and technology* 17 p 494-497(2001).
- [25] <http://www.euralliage.com/6060.htm>
- [26] I. J. Polmear, *A century of age hardening materials forum* Vol.28 (2004) 1- 14.
- [27] P. D. Merica, R.G Wattenburg R. Scott. *Heat treatment of duralumin*. Science paper USBureau of standards, 15 (1919) 271-316.
- [28] N. F. Mott et F. R. N. Nabarro. *Proc.Phys. Soc.*, 52 (1940) 86.
- [29] E. Orowan. *Institute of metals*. London, (1948) 451.
- [30] E. Orowan . *Z. Phys.*, 89 (1934) 634.
- [31] G. J. Taylor. *Proc. Royal Soc. A.*, 145(1934) 362-372.
- [32] M.COLOMBIE, et COLL. "Matériaux Industriels, Matériaux Métalliques". DUNOD, Paris (2000).
- [33] S. Vyazovkin, D. Dollimore, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 36 p42-55(1996).
- [34] F. Serradj, *Mémoire de magister*, Université de Constantine, (2005).
- [35] D.ALEXIS. "Influence de la pré-déformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu". Doctorat d'Institut national polytechnique de GRENOBLE (12 juin 1997).
- [36] S. P. Ringer, K. Hono., *Acta Mater*, vol.44, p. 1883, (1996).

Références Bibliographique

- [37] S. Mecheri, Mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie, (2007).
- [38] R. Kaibyskov, F. Musin, , *Metals. Trans.*, vol. 43-10, p. 2392, (2002).
- [39] M. J. Starink, A. Cerezo, J. L. Yan, , *Phil Mater*, vol. 39, p. 243, (2006).
- [40] S. P. Ringer, S. K. Caralrer, *Scripta Mater*, vol. 39, p. 1559, (1998).
- [41] E. Hornbgen, *Nucleation*; M. Becker, Inc New-york p309-378 , (1969).
- [42] Z. C.Y et Z. AM, « THE PERKIN-ELMER 1020-SERIES THERMAL-ANALYSIS SYSTEM », *Thermochim. Acta*, vol. 276, p. 161-174, 1996.
- [43] M. BOUABDALLAH, *Microstructure et Propriétés aux Interfaces Métalliques*. 2004.
- [44] J. Mercier, *Introduction à la science des matériaux*, Lausanne, (2002).
- [45] T. ABID , thèse de doctorat, Université CONSTANTINE 1 (2014).
- [46] G. Kow Quainoo, PhD Thesis, the University of Saskatchewan (2004).
- [47] C. D. Marioara, H. Nordmark, S. J. Andersen, et R. Holmestad, « Post- β " phases and their influence on microstructure and hardness in 6xxx Al-Mg-Si alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no 2, p. 471-478, janv. 2006.
- [48] P. Zieba, « Committee of Metallurgie, Archives pf Metallurgy », in *Committee of Metallurgie, Archives pf Metallurgy*, Polish Academy of Sciences., 1991, p. 655-662.
- [49] S. J. Andersen, C. D. Marioara, A. Froseth, R. Vissers et H. W. Zandbergen. *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 390 (2005) 127–138.
- [50] J. Chakrabarti, Y. Peng, et D. E. Laughlin, « Precipitation In Al-Mg-Si Alloys with Cu Additions and the Role of the Q' and Related Phases », *Mater. Sci. Forum*, 2002.
- [51] A. Zaoui, A. Pineau, et D. François, « Comportement mécanique des matériaux, Tome: Elasticité et Plasticité, Ed », *Hermes*, 2000.
- [52] E. Sarrazin, « Modélisation du soudage d'alliages d'aluminium », Doctorat, Ecole Polytechnique, 1995.
- [53] J. E. Janse, L. Zhuang, P. De. Smet, *Mater. Sci. Forum*, Vols. 396-402 (2002) 607–612.
- [54] S. Esmaili et D.J. Lloyd, W.J. Poole, *Mater. Lett.*, Vol. 59 (2004) 575–577.
- [55] R. Guemini, Thèse d'état, Université Mentouri, Constantine (2002)

Références Bibliographique

- [56] G. Rebai, A. Boubertakh, W. Lorimer, J. Alloys and Compounds, 486 (2009) 451-457.
- [57] V. Massardier et T. Epicier, Mater. Sci. Forum, Vols. 396-402, (2002) 851–856.
- [58] I. Dutta, L. R. Elkin, J. Electrochem. Soc, 138 (11) p3199-3208(1991).
- [59] R. BADJI, « Influence des traitements thermiques à haute température sur l'évolution de la texture et de la microstructure des soudures d'acier inoxydable duplex 2205 », Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique Alger, Paris 13, Alger, 2008.
- [60] M. J. Starink et A.-M. Zahra, « An analysis method for nucleation and growth controlled reactions at constant heating rate », *Thermochim. Acta*, vol. 292, no 1–2, p. 159-168, mai 1997.
- [61] H. CHENITI, « Alliage à Mémoire de Forme type Cu-Al-Ni », Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2010.
- [62] M. Reboul, Techniques de l'ingénieur (2005) Doc. COR325
- [63] F. Dabosi, G. Béranger, B. Baroux : Corrosion localisée. Les Editions de Physique, p.92 (1994)
- [64] Richards J.W. its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and application, including its alloys, Philadelphie, (1996).
- [65] G. Thompson, L. Zhang, C. Smith P. Skeldon : Boric/sulfuric acid anodizing of aluminum alloys 2024 and 7075: Film growth and corrosion resistance. *Corros. Sci*, 55, 1052–1061 (1982).
- [66] Wolfgang José PRIETO YESPICA . thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse) (2012).
- [67] J. Jorcin, C. Blanc, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier : Galvanic coupling between pure copper and pure aluminum. *J. Electrochem. Soc.*, 155 C46–C51(2008).
- [68] Kuntz-Laguerrre, C : Contribution à l'étude de la compréhension des phénomènes chimiques engendrant la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium et de la quantification de cette corrosion. Thèse de doctorat : Univ. Paris VI, (1997).
- [69] R.D.KANE, S.SRINIVASAN, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.” *CLI International, INC, HOUSTON, TX*.
- [70] Handbook of chemistry and physics. 63rd edition, E78, 1982-1983.

Références Bibliographique

- [71] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, tome 2. Paris : Masson, 1993, 611p.
- [72] M. Hval, R.H. Johnsen, and C. Thaulow. Strength and deformation properties of welded aluminium structures with reference to local design and material properties. pages 167–182. American Welding Society, 3–5 Apr. 1995.
- [73] R. Braun, C. Dalle Donne, and G. Staniek. Laser beam welding and friction stir welding of 6013-T6 aluminium alloy sheet. *Materialwissenschaft und Werkstofftech.*, 31:1017–1026, 2000.
- [74] F. Bron, J. Besson, A. Pineau, and J.C. Ehrstrom. Ductile rupture of 2024 aluminum thin sheets - experimental study of damage growth and crack initiation. In *Proc. ECF14*, volume I, pages 369–376, 2002.
- [75] J-L. CROLET. Métaux et alliages passivables - Règles de choix et emplois types, *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques*, 1994, vol. M 153, pp. 2–12.
- [76] T. H. Muster, A. E. Hughes et G. E. Thompson, New York (2009) 31-33.
- [77] P. BOUMERSBACH, C. DUMONT, J.P. MILLET, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” *207th meeting of the electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec City (Canada)*,
- [78] F. H. KARMAN, I. FELHOSI, E. KLIMAN. *Electrochemical*, Acta 43, 1988.
- [79] T. CHIEB, mémoire de magistère, « étude de l'inhibition de la corrosion des métaux par des composés organiques azotés-oxygénés, 2003, Skikda