HAL
open science

Etude des modifications de composition d'alliages de zinc cuivre titane : conséquences sur l'aptitude au formage

Michèle Diot

To cite this version:

Michèle Diot. Etude des modifications de composition d'alliages de zinc cuivre titane : conséquences sur l'aptitude au formage. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1996. Français. NNT : 1996METZ013S . tel-01777120

HAL Id: tel-01777120

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777120v1

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

No d'ordre = 368

ISGMP

INSTITUT SUPERIEUR DE GENIE MECANIQUE
ET PRODUCTIQUE

THESE

Présentée à

UNIVERSITE DE METZ

PAR

Michèle DIOT

Pour l'obtention du grade de :
DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ de METZ

SPECIALITE : Sciences de l' Ingénieur
OPTION : Sciences des Matériaux

Etude des modifications de composition d'alliages de :

Zinc Cuivre Titane.

Conséquences sur l'aptitude au formage.

Mme	M. J. PHILIPPE	Prof. à l'Université de Metz	Directeur de thèse
MM.	F. DELANNAY	Prof. à l'Université de Louvain la Neuve	Rapporteur
	J. FOCT	Prof. à l'Université de Lille I	Rapporteur
MM.	J. J. FUND	niversité de Metz	Examinateur
	P. VAN HO	ven	Examinateur
	J. WEGRIA	ce	Examinateur

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ
022 420583 8

Ecole doctorale PROMEN

S | M3 96 | 26
VB 100261

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
METZ

N° inv	19960265
Cote	S/M3 96/13
Loc	Magasin

A mes parents

A Fred

A Sophie et à ceux que j'aime

Ce travail s'est déroulé à l'Institut Supérieur de Génie Mécanique et Productique de l'Université de Metz au Laboratoire d'Etudes des Textures et Applications aux Matériaux (URA 2090)

Que Monsieur le Professeur C. Esling soit ici remercié pour avoir bien voulu m'accueillir au sein du Groupe de Métallurgie des Matériaux Polycristallins.

Je voudrais remercier Madame le Professeur M. J. Philippe pour ses conseils avisés, ses idées originales et son ouverture d'esprit.

Que Monsieur J. Wégria, pour sa grande disponibilité, sa gentillesse et les longues discussions scientifiques que nous avons eues, soit ici chaleureusement remercié.

Je remercie Messieurs les Professeurs F. Delannay, J. Foct et P. Van Houtte d'avoir bien voulu accepter de se joindre à mon jury de thèse.

Un remerciement particulier revient de droit à J. J. Fundenberger, qui non seulement a accepté de participer au jury, mais qui a toujours su me conseiller et m'éclairer lors de ces trois années.

Je tiens à remercier cordialement Monsieur J. L. Pineau (Laboratoire d'Environnement et de Minéralurgie, Nancy) pour la patience et la tolérance qu'il a su me montrer lors des analyses statistiques.

Que Messieurs F. Hoffer, pour m'avoir autorisé l'accès à la SDL du Laboratoire Central d'Analyse de Sollac et M. Mathouillot, pour m'avoir réalisé les analyses de SDL soient ici remerciés.

Je voudrais remercier aussi Messieurs S. Weber (Ecole des Mines, Nancy) et R. Michelangelo (IPCMS, Strasbourg) pour m'avoir réalisé respectivement les analyses SIMS et les travaux en ESCA.

Je tiens à remercier vivement, L. Lamm, N. Niclas, T. Grosdidier et M. Stosse pour la patience et l'amitié qu'ils ont su me prodiguer depuis que je suis à Metz.

Enfin, je voudrais remercier tous les autres membres du laboratoire pour leur grande sympathie.

TABLE DES MATIERES

1) INTRODUCTION GENERALE 1

2) LES PRINCIPALES PROPRIETES DES ALLIAGES DE ZINC-CUIVRE-TITANE 3

Introduction 3

I. Les alliages de Zinc-Cuivre-Titane 3

A) Influence des éléments d'addition sur la macrostructure et la microstructure de solidification 3

1) La zone basaltique 4
a) Influence du cuivre 4
b) Influence du titane 5

2) La zone équiaxe 7
a) Influence du cuivre 7
b) Influence du titane 7

B) Influence des conditions d'élaboration des alliages sur : 9

1) La texture 9
2) Les modes de déformation et de rupture 10

C) Influence des éléments d'addition sur : 12

1) La microstructure 12
2) La texture 13
3) L'orientation des grains 15

II. Les modes de déformation des alliages de Zinc-Cuivre-Titane 16

A) Les principaux modes de déformation des alliages de Zinc-Cuivre-Titane 16

1) Les modes de glissement et leurs principales activités 16
2) Le maclage 19
3) Le clivage 20

Conclusion 21

3) LES MOYENS TECHNIQUES MIS EN OEUVRE 23

Introduction 23

I. Détermination des propriétés mécaniques 23

A) Le pliage à froid 23
B) Le temper test 24
C) Les autres propriétés mécaniques et la détermination du module d'Young 25

1) Les caractéristiques mécaniques 25
2) Détermination du module d'Young : principe 25

II. Etude microstructurale des alliages 27

A) Préparation classique 27
B) Préparation utilisée pour l'étude du gradient de texture 27

III. Analyse de texture 28

A) La fonction de texture 28
B) Les figures de pôles 30
C) Les corrections à effectuer sur les figures de pôles 32

1) Le bruit de fond 32
2) La défocalisation 33

IV. Etude de dilatométrie 35

Conclusion 36

4) DESCRIPTION DES ALLIAGES ETUDIES 37

Introduction 37

I. Composition chimique des alliages 37

II. Conditions d'élaboration des échantillons 40

Conclusion et évolution du travail 42

5) ANALYSE CHIMIQUE ET REPARTITION DES ELEMENTS D'ADDITION DANS LES TOLES 43

Introduction 43

I Analyse chimique 43

II. Les analyses SDL 45

A) Analyse de la première série d'alliages 45
B) Influence des différents paramètres 46
C) L'analyse de la brame 49

III. Les analyses SIMS 51

A) La SIMS statique 51

1) Le zinc 51
2) Le magnésium et l'aluminium 51

B) SIMS et SNMS dynamiques 54

1) Le zinc, le cuivre et le titane 54
2) Le magnésium et l'aluminium 55

IV. Les analyses ESCA 55

Conclusion 59

6) ANALYSE DE MICROSTRUCTURE ET DE TEXTURE 61

Introduction 61

I. Analyse de microstructure 61

A) Influence des conditions d'élaboration des alliages 61
B) Influence des éléments d'addition 64

1) Influence du titane et du cuivre 64

2) Influence du magnésium et de l'aluminium 67
II. Evaluation du gradient de texture 71

A) Synthèse des résultats antérieurs 71
B) Etude du gradient de texture 72

1) Résultats 73
2) Influence des éléments d'addition 76

C) Modélisation de l'évolution de texture 78

1) Approche théorique 78
2) Résultats de la modélisation de l'évolution de texture 82

Conclusion 87

7) PROPRIETES MECANIQUES ET THERMIQUES DES ALLIAGES 89

Introduction 89

I. Le pliage à différentes températures 89

II. Le temper test 91

III. Les autres propriétés mécaniques 92

A) Les données des essais de traction 92
B) Le module d'Young 94

IV. Les mesures de dilatométrie 95

Conclusion 97

8) ANALYSE STATISTIQUE DES RELATIONS PROPRIETES/COMPOSITION CHIMIQUE DANS LES ALLIAGES DE ZINC-CUIVRE-TITANE 99

Introduction 99

I. Principe de l'Analyse en Composantes Principales 100

A) Présentation de ce type d'analyse 100
B) Mise en oeuvre de l'analyse 100

II. Résultats de l'ACP et exploitation graphique 107

A) Résultats de l'ACP 107
B) Exploitation graphique 108

1) Principe de l'exploitation graphique 108
2) Corrélations existant entre variables et échantillons 110

Conclusion 113

9) INTERPRETATION DES RESULTATS 115

I. Interprétation des analyses de surface 115

II. Interprétation des analyses de microstructure et de texture 119

III. Interprétation des propriétés mécaniques et des résultats de l'ACP 121

10) CONCLUSION GENERALE 123

ANNEXES : A1 : Présentation des techniques d'analyses de surface i

I) SDL iii

1) Principe iii
2) Applications et avantages iii
a) Applications iii
b) Avantages iv
3) Limites iv

II) SIMS v

1) Principe v
2) Applications et avantages vi
a) Applications vi
b) Avantages vii
3) Limites vii

III) ESCA vii

1) Principe vii
2) Applications et avantages viii
a) Applications viii
b) Avantages viii
3) Limites viii

A2 : Présentation des résultats de l'analyse de texture xi

A3 : Présentation des résultats de dilatométrie xiii

A4 : Les analyses statistiques xv

I) L'analyse en composantes principales (ACP) xvii

1) Représentation des observations xvii
2) Recherche des composantes principales xviii
3) Représentation des variables xix

II) Régression simple et modèle linéaire xx

III) Les plans d'expériences xxi

A5 : Approche théorique de la fonction de texture et des figures de pôles xxv

I) Calcul de la fonction de distribution des orientations xxvii

II) Les figures de pôles complètes et la méthode de positivité xxix

1) Les figures de pôles complètes xxix
2) La méthode de positivité xxx

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1) Introduction générale

1) INTRODUCTION GENERALE

Les alliages de zinc contenant du cuivre et du titane sont employés plus particulièrement dans l'industrie du bâtiment pour leur excellent comportement en pliage et pour leur résistance à la corrosion.

En ce qui concerne ce type d'alliage, leur utilisation est parfois délicate lorsque la température extérieure se refroidit. Des microfissures apparaissent à la surface de ce matériau et le rendent alors fragile.

Différents auteurs ont montré qu'il était possible de relier l'aptitude au pliage à basse température et la texture cristallographique. Il s'est avéré, à ce propos, qu'une texture marquée d'axes $\bar{c}$ à 20° de DN dans DL-DN est corrélée à de bons résultats de pliage. Ceci est associé avec une petite taille de grains ayant une faible désorientation entre eux. Toutes ces conditions sont réunies lorsque le taux d'écrouissage est assez élevé, ceci étant combiné à une température de laminage suffisamment élevée afin d'éviter la présence de grains totalement inclinés dans DL, ce qui est néfaste pour l'aptitude en pliage.

L'ajout de magnésium dans des alliages de zinc-cuivre-titane élaborés en laboratoire [Beaujean (1992)] a permis d'obtenir de bonnes caractéristiques de pliage ce qui a été expliqué par le fait que cet élément influe sur l'acuité de la texture, la taille de grains et la température de recristallisation.

D'après ces premières constatations, le magnésium semblait être réparti dans tout le volume de l'alliage, mais plus particulièrement aux joints de grains, puisque cet élément contribue à la variation de la température de recristallisation.

Cependant, les études de Microscopie Electronique à Transmission et en Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires dans le coeur des alliages n'ont pas donné de résultats probants quant à la mise en évidence de la répartition du magnésium.

Ainsi, après avoir déterminé la teneur en magnésium optimale afin d'obtenir les meilleurs résultats en pliage sur des échantillons pilote, le passage au stade industriel de l'étude devenait nécessaire.
Il était important de confirmer ces résultats sur des alliages industriels.

Différents alliages, de teneurs variables en éléments d'addition, ont été élaborés dans des conditions thermomécaniques de laminage les plus proches possibles. Cependant, les températures de laminage des différents alliages ont dû être modifiées au cas par cas. En effet, lorsque la composition change, il est nécessaire d'optimiser le cycle thermomécanique afin que les alliages possèdent un taux de recristallisation élevé.

L'objectif de ce travail est donc de déterminer la manière et la raison pour lesquelles certains éléments d'addition influencent l'aptitude au pliage des alliages de zinc contenant du cuivre et du titane. Des analyses de surface et des essais de détermination des états de liaison des différents éléments seront réalisés en vue de déterminer la localisation de ces éléments.

L'influence de la répartition des éléments d'addition sur l'aspect des microstructures, sur l'évolution de la texture et sur les propriétés mécaniques sera étudiée.

Enfin, une analyse statistique des données sera effectuée afin de dégager les relations liant les caractéristiques mécaniques à la composition chimique des alliages.

2) *Les principales propriétés des alliages de zinc-cuivre-titane*

2) LES PRINCIPALES PROPRIETES DES ALLIAGES DE ZINC-CUIVRE-TITANE.

Introduction

Dans ce chapitre, nous résumerons tout d'abord les principaux facteurs qui influencent les caractéristiques des alliages "zinc-cuivre-titane".

Ensuite, nous décrirons les modes de déformation et de rupture opérant dans ces alliages.

I. LES ALLIAGES DE ZINC-CUIVRE-TITANE.

A) INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION SUR LA MACROSTRUCTURE ET LA MICROSTRUCTURE DE SOLIDIFICATION.

La structure de coulée d'un lingot ou d'une brame d'un alliage de zinc-cuivre-titane présente trois parties bien distinctes :

- à la surface, la peau présente une structure à grains très fins qui correspond à un refroidissement instantané dans la lingotière.
- en-dessous de la structure de peau, se situe la zone basaltique qui présente une structure à grains allongés.
- au coeur de la brame se situe la zone équiaxe qui est constituée de grains ronds. C'est la zone de surfusion : des grains solides croissent dans le liquide [Burden et Hunt (1974 et 1975), Fredrikson et Hillert (1972)].

Il faut noter dès maintenant que la structure de solidification d'une brame d'alliage zinc-cuivre-titane est variable en fonction des teneurs en cuivre et titane. Lorsque les teneurs de ces éléments sont

élevées, la structure basaltique fait place peu à peu à la structure équiaxe. D'autre part, les grains s'affinent de façon notable.

1) *La zone basaltique*.

a) Influence du cuivre.

Les remarques ultérieures proviennent de l'observation d'alliages de zinc-cuivre-titane.

Il est clair que, pour prévoir l'influence des éléments d'addition sur le processus de solidification, la connaissance des diagrammes de phase ZnCu, ZnTi et ZnCuTi [Heine et Zwicker (1962a)] est intéressante, même si les composés se forment dans un système hors équilibre.

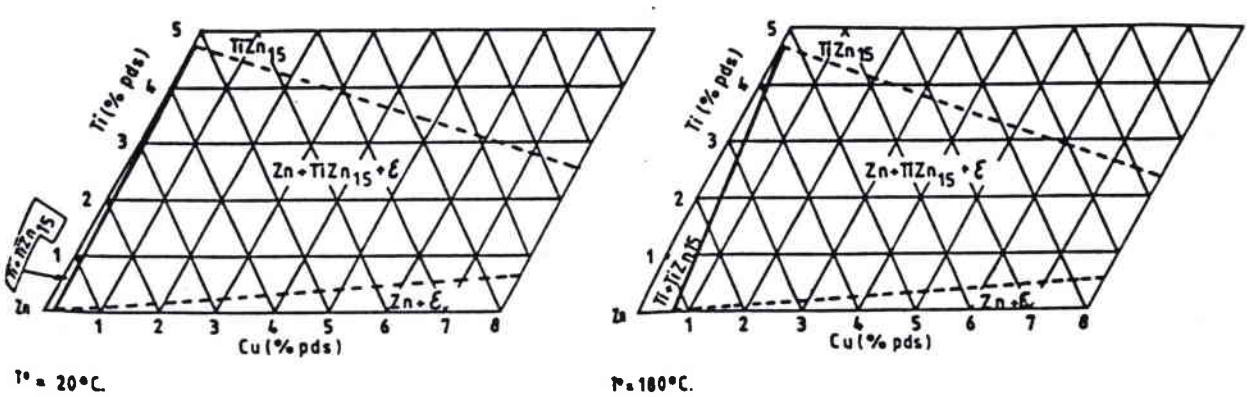


Diagramme ternaire ZnCuTi. Coupes isothermes à 20 et 180°C

Si on observe la partie riche en zinc du diagramme binaire zinc-cuivre [Peltzel (1969), Heubner et Petzel (1975)], il apparaît que pour une teneur en cuivre inférieure à 0,8 % dans le zinc, la structure formée est une matrice de zinc où le cuivre est en solution solide de substitution.

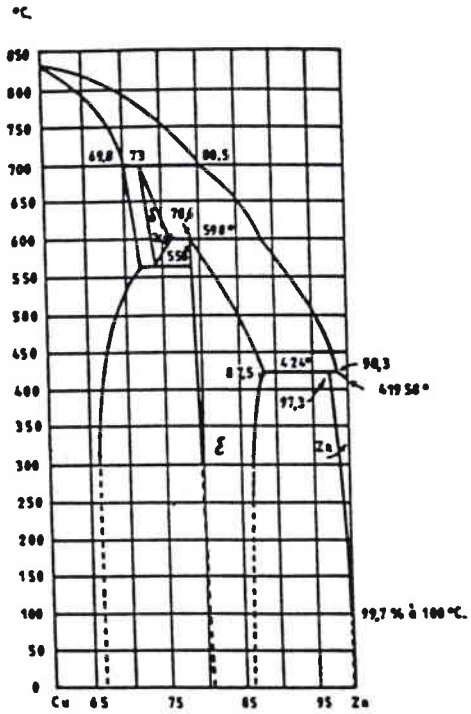


Diagramme d'équilibre zinc-cuivre

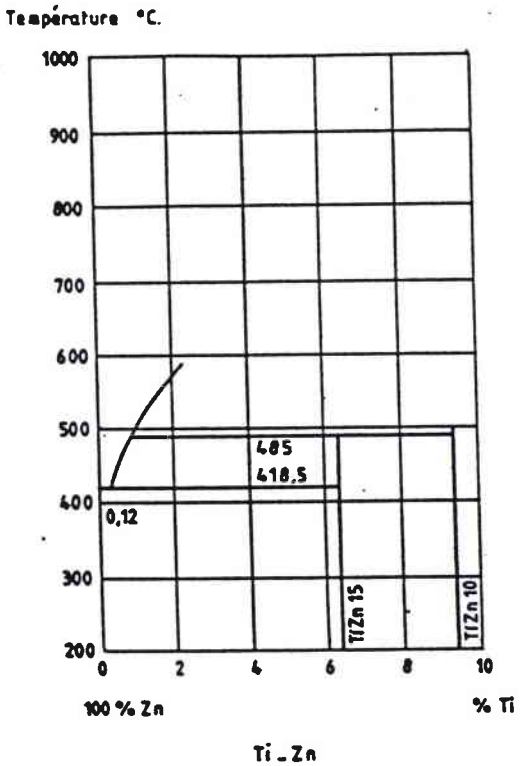
D'après Wégria (1984), l'observation des échantillons à l'échelle de la macrostructure montre que la taille des grains basaltiques n'est pas beaucoup influencée par la teneur en cuivre dans la limite des teneurs qui ont été étudiées (0,05 à 0,8 % de cuivre). Seul un léger affinement de la taille du grain basaltique peut être noté lorsque la teneur en cuivre est la plus élevée.

b) Influence du titane.

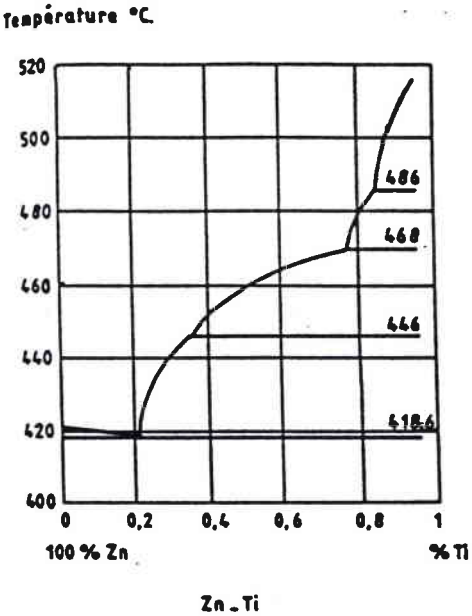
D'après le diagramme binaire zinc-titane établi par Murray (1984), il apparaît que la solubilité du titane dans le zinc est très faible. Anderson et Boyle (1944) ont estimé la solubilité du titane dans le zinc entre 0,01 et 0,02% alors que Heine et Zwicker (1962b) l'ont estimée inférieure à 0,006%. Aux teneurs de titane utilisées classiquement dans les alliages de zinc-cuivre-titane (inférieures à 2000 ppm de titane), il

s'avère que seul le composé $TiZn_{15}$ peut se former, consommant donc la quasi-totalité du titane.

Lorsque l'on augmente la teneur en titane, l'étendue de la zone basaltique diminue et les grains s'affinent [Wégria (1984)].



Ti - Zn (Anderson et all (1944))



Zn - Ti (Heine et Zwicker (1962))

Un grain basaltique (grain allongé dans le sens du flux de chaleur) est une structure cellulaire qui est composée de petits grains séparés par une couche d'eutectique (solution solide de zinc / composé intermétallique $TiZn_{15}$). La solidification d'un tel système eutectique se décrit par la solidification d'une phase facettée ($TiZn_{15}$) et d'une phase non facettée (solution solide de zinc) qui n'ont pas la même vitesse de solidification [Spittle (1972)]. Lors de la solidification, dans les conditions habituelles de gradient de température et de vitesse de solidification, le rejet de soluté en excès se fait entre les cellules et cette accumulation peut donner lieu à un dépôt eutectique. Ces

caractéristiques sont généralement observées dans les zones basaltiques des brames d'alliages de zinc-cuivre-titane.

2) *La zone équiaxe*.

La zone équiaxe remplace peu à peu la zone basaltique au fur et à mesure que les teneurs en éléments d'addition augmentent. De plus, les grains s'affinent.

a) Influence du cuivre.

Il ne semble pas que le cuivre ait une grande influence sur la variation de l'étendue de la zone équiaxe. On peut juste noter que les grains équiaxes s'affinent légèrement lorsqu'on augmente la teneur en cuivre [Wégria (1984)].

b) Influence du titane.

L'augmentation de la teneur en titane semble accroître l'étendue de la zone équiaxe au détriment de la zone basaltique [Wégria (1984)].

Spittle (1972) a montré que la structure d'un lingot est complètement équiaxe dès lors que la teneur en titane dépasse 0.05% en poids. En supposant que tout le liquide soit en surfusion, il est logique de penser que le degré de surfusion sera plus élevé dès lors que l'on sera le plus éloigné des parois du moule. Cet auteur a montré qu'un lingot était constitué de trois zones :

-zone 1 : proche de la surface du moule. Cette zone est constituée de dendrites de solution solide de zinc et d'eutectique. Les dendrites de

solution solide de zinc primaire vont croître, préférentiellement par rapport au composé intermétallique primaire $TiZn_{15}$.

- zone 2 : cette zone est située en dessous de la zone 1. Elle est constituée de cristaux primaires de $TiZn_{15}$, de solution solide de zinc et d'eutectique. Cette zone diffère des deux autres, car elle contient beaucoup de cristaux de $TiZn_{15}$. Le composé intermétallique va croître initialement à une vitesse plus grande que celle de la solution solide de zinc. La largeur de la zone 2 est variable, mais elle s'accroît avec l'augmentation de la teneur en titane. Ceci peut expliquer le fait que lorsque la teneur en titane augmente, le coeur de la brame s'enrichit en titane.

- zone 3 : cette région est similaire de la première zone, mais elle est plus grossière. Elle correspond à la zone de la croissance des cristaux d'intermétalliques. C'est la zone où la surfusion est la plus importante. Pour une vitesse de solidification identique, lorsque la teneur en titane croît, le pourcentage des grains équiaxes augmente. Quand la teneur en titane s'élève, la quantité de $TiZn_{15}$ entre les grains équiaxes augmente aussi. En effet, lors de la solidification d'un liquide hypoeutectique, la croissance des cristaux basaltiques s'accompagne d'une macroségrégation qui enrichit la zone équiaxe en titane. De plus, l'eutectique est réparti de façon hétérogène autour des grains équiaxes, car ceux-ci se déplacent dans le liquide avant de se figer.

Enfin, il est important d'ajouter que les structures de solidification des alliages, que l'on soit dans le cas hypo- ou hyper eutectique, dépendent et de la composition et de la vitesse de refroidissement. En effet, Spittle (1972) a montré que dans les alliages de zinc-titane hypereutectiques obtenus par un refroidissement rapide, la solidification commence par la formation de dendrites de solution solide de zinc et se poursuit par la formation d'intermétallique. La structure métastable qui en résulte est assez similaire à celle obtenue pour des alliages hypoeutectiques refroidis de façon plus "conventionnelle".

B) INFLUENCE DES CONDITIONS D'ELABORATION DES ALLIAGES SUR :

1) *La texture*.

Une étude antérieure [Galledou (1992)] a été menée sur deux alliages de zinc-cuivre-titane élaborés dans des conditions différentes. La composition chimique de ces deux alliages, ainsi que le taux de réduction en dernière passe étaient identiques, seule la température de laminage de dernière passe était plus élevée pour l'échantillon Zn3 que pour le Zn6.

Une différence assez marquée entre les textures de ces deux échantillons a pu être observée. La figure de pôles (00.2) de l'alliage Zn3 montre des axes $\bar{c}$ très étalés autour de 20° de DN dans DN-DL de faible intensité (caractéristiques d'une texture de recristallisation) (Fig. a). D'autre part, la figure de pôles (00.2) de l'échantillon Zn6 montre une texture d'axes $\bar{c}$ d'une intensité élevée centrée sur la même couronne que celle de l'échantillon Zn6, mais avec des axes $\bar{c}$ dans DL. Cette distribution des axes $\bar{c}$ est typique d'une texture de laminage à froid (Fig. b).

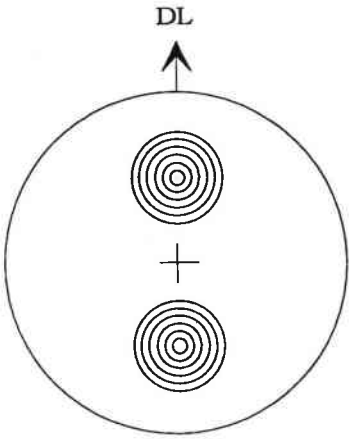


Fig. a : Texture de recristallisation

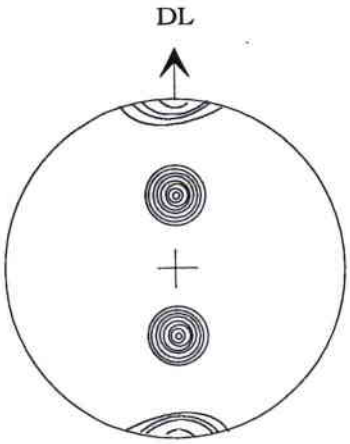


Fig. b : Texture de laminage à froid

Ces observations réalisées sur la texture sont à relier à l'aptitude au pliage à froid. Galledou a ainsi démontré qu'un bon résultat en pliage (peu de fissures apparaissent lors de l'essai mécanique de pliage)

était lié au fait que la figure de pôles (00.2) présentait des orientations préférentielles à 20° de DN intenses. Par contre, une texture moins marquée engendre des résultats en pliage beaucoup moins bons.

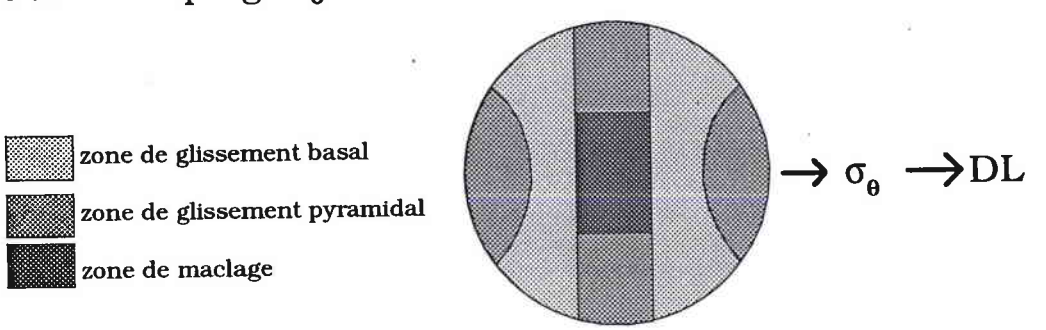
D'autre part, des essais de laminage à froid réalisés au cours de cette étude sur des tôles recristallisées des mêmes alliages ont montré l'apparition d'axes $\bar{c}$ intenses sur la figure de pôles (00.2) situés à 20° de DN dans DN-DL, accompagnés d'axes $\bar{c}$ dans DL assez intenses, qui sont caractéristiques d'une texture de laminage à froid. Ces essais n'ont pas donné de bons résultats en pliage à froid (Fig. b). Ceci démontre donc bien la nécessité d'obtenir une texture intermédiaire entre une texture de recristallisation complète et une texture de laminage à froid.

Ainsi, les conditions d'élaboration (température de laminage et taux d'écrouissage) ont donc une importance non négligeable sur la texture et donc sur différentes propriétés qui en découlent directement [Piccinin et al. (1975) Piccinin et al. (1976), Wégria et al. (1979), Messien et Wégria (1981), Wégria et Piccinin (1981), Wégria (1984), Philippe et al. (1994a), Philippe et al. (1994b)].

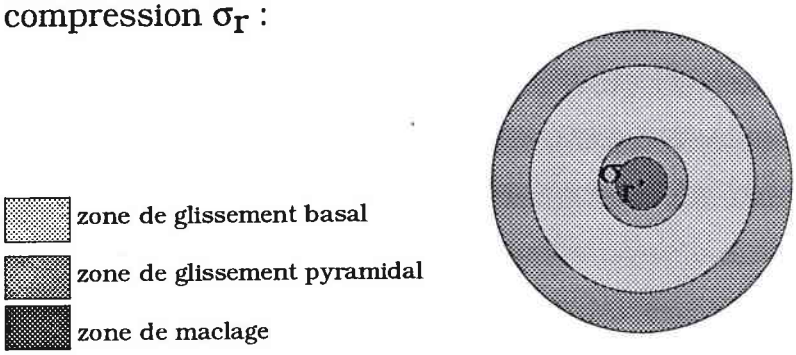
2) *Les modes de déformation et de rupture*.

Galledou (1992) a "schématisé" les modes de déformation et de rupture qui apparaissent lors du pliage selon les contraintes et l'orientation des grains.

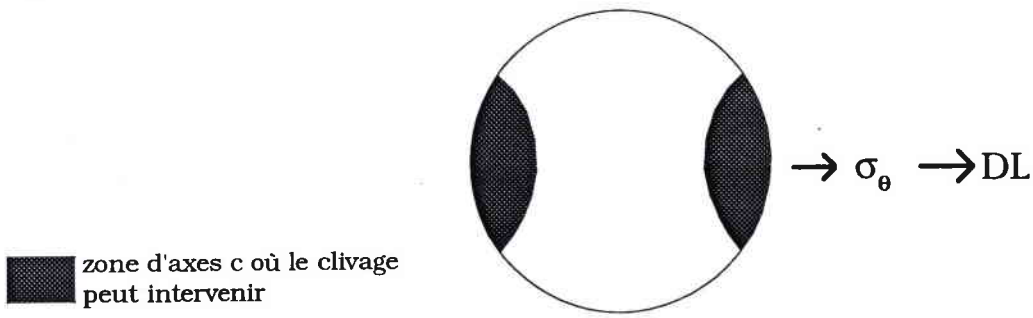
→ répartition des modes de déformation pour la contrainte de traction en pliage σ_θ :



→ répartition des modes de déformation pour la contrainte de compression σ_r :



→ répartition des modes de rupture par clivage pour la contrainte σ_θ :



On s'aperçoit que les grains situés à 20° de DN dans DL-DN peuvent se déformer dans le plan de base ou dans les plans pyramidaux. Les grains qui se déforment suivant le mode de glissement pyramidal de seconde espèce peuvent adapter la déformation suivant la direction [11.3], direction sortant du plan (00.2), alors que les directions de glissement des trois autres modes de déformation du matériau sont dans le plan de base.

Les grains, dont l'axe $\vec{c}$ est proche de DT, ne peuvent se déformer que grâce au glissement basal. Les grains, dont l'axe $\vec{c}$ est parallèle à DN, quant à eux, peuvent se déformer par maclage, ce qui est néfaste à une bonne adaptation à la déformation imposée.

De plus, en ce qui concerne les types de rupture observés dans ces alliages, des grains beaucoup trop inclinés dans DL favorisent le clivage d'après la figure ci-dessus. Ce sont des ruptures intragranulaires alors que des ruptures intergranulaires se produisent

lorsque la désorientation entre deux grains est importante : cas des alliages fortement recristallisés avec des textures peu marquées et assez étalées. Ceci est lié à la statistique de désorientation (voir § "Influence des éléments d'addition sur la désorientation des grains") des joints de grains et aux types de joints de grains. Lorsque la texture est très marquée, la statistique de désorientation est telle que de nombreux joints de grains sont de faible désorientation. Si la texture est très peu marquée, il existe beaucoup plus de fortes désorientations entre les grains. Par conséquent, les petites désorientations sont moins nombreuses ; ce qui est le cas des alliages mieux recristallisés avec des textures étalées.

C) INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION SUR :

1) *La microstructure*.

Une étude antérieure [Beaujean (1992)] a été réalisée sur des échantillons de zinc-cuivre-titane coulés en lingots et laminés sur un laminoir pilote dans les conditions les plus proches possibles de la coulée industrielle grâce à l'utilisation du paramètre de Zener-Holomon.

Ces échantillons contenaient les teneurs classiques en cuivre (1750 g/T) et titane (750 g/T) utilisées par les producteurs de ces alliages avec des taux de magnésium variables : 1 à 40 g/T.

Repère	Cu (obtenu) g/t	Ti (obtenu) g/t	Mg (obtenu) g/t
1.1	1748	771	0.6
1.2	1724	738	0.9
2.2	1747	835	3.0
3.1	1768	855	2.4
3.2	1783	823	5.8
4.1	1779	946	8.8
4.2	1745	966	4.9
5.1	1709	953	20.5
5.2	1754	975	10.6
6.1	1742	1093	40.5

Tableau 2.1 : analyse chimique des échantillons de laboratoire

fig. a : Microstructure de l'échantillon 1.2 (1 ppm de Mg)

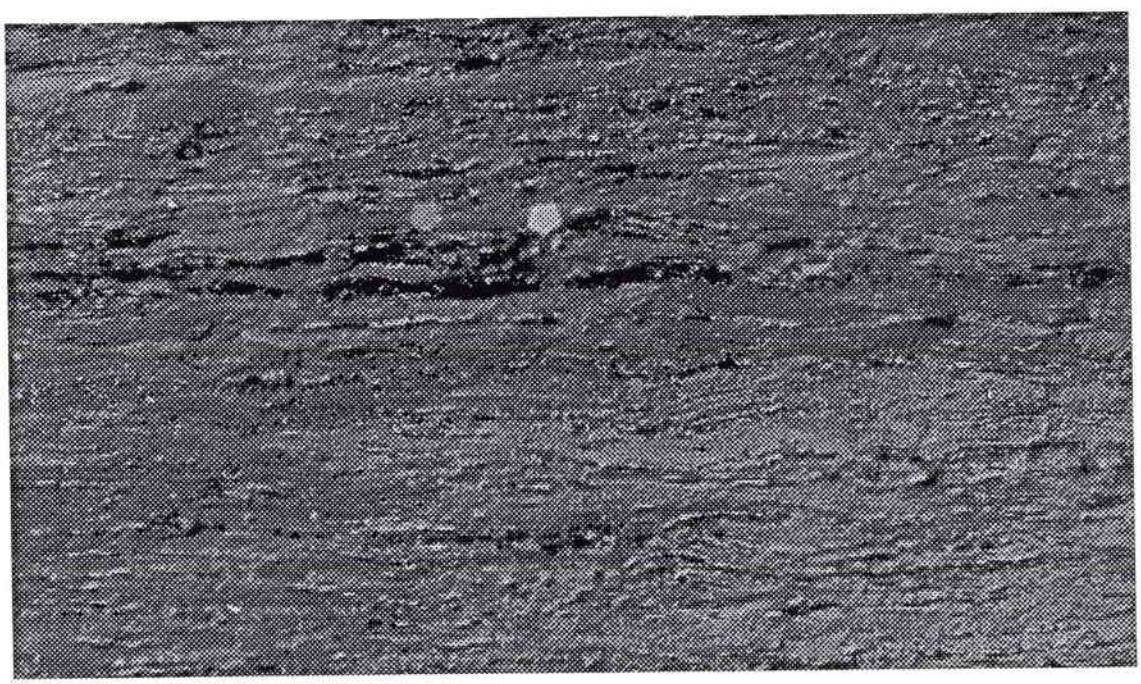


fig.b : Microstructure de l'échantillon 6.1 (40 ppm de Mg)

Cette étude a été menée dans le but de déterminer l'influence du magnésium qui est considéré dans la littérature comme un réducteur de la taille de grains du zinc et de ses alliages [Lèbre (1978), Dreulle (1983)].

L'observation de la microstructure des différents échantillons nous montre des aspects de distribution de phases analogues à ceux obtenus lors des précédentes recherches, à savoir : deux phases. Une première phase composée de la matrice de zinc-cuivre et une seconde phase constituée de filets de $TiZn_{15}$ qui sont allongés dans la direction de laminage. Il ne semble donc pas que le magnésium apporte une modification considérable quant à la distribution des trois éléments Zn, Cu et Ti au sein de la tôle. Cependant, il est intéressant de noter que l'aspect des microstructures évolue fortement en fonction du taux de magnésium : plus le taux de magnésium augmente, plus la taille de grains diminue (15µm pour 1 g/T de Mg [planche a (fig.a)] → 5µm pour 40 g/T de Mg [planche a (fig.b)] et ceci pour des conditions d'élaboration identiques. Ceci est donc en bon accord avec la littérature.

Par ailleurs, il semble que l'augmentation du taux de magnésium favorise une meilleure répartition des filets de $TiZn_{15}$; ceux-ci semblent plus rectilignes, ininterrompus et moins groupés en amas.

Enfin, on s'aperçoit que les échantillons à fort taux de magnésium présentent des grains assez allongés et non plus totalement équiaxes comme dans le cas d'échantillons recristallisés. Tous les échantillons ayant été coulés et laminés à la même température et dans les mêmes conditions, il apparaît donc que les échantillons sont moins recristallisés lorsque le taux de magnésium augmente, ce que confirme Dreulle (1983).

2) *La texture*.

Puisque l'augmentation du taux de magnésium influence les microstructures, une étude a été menée afin de déterminer si texture et

microstructure étaient corrélées. Les figures de pôles (00.2) montrent des axes $\bar{c}$ situés dans la même zone que celle des échantillons Zn3 et Zn6, c'est-à-dire à 20° de DN dans DN-DL.

Référence alliage	Teneur en Mg (ppm)	maxi FDP (00.2)	maxi FDP (10.0)	maxi ODF	Indice de texture
1.2	0.6	6.6	2.25	7.65	2.9
2.2	3	6	2.4	6.15	2.8
3.1	2.4	8.7	2.8	9.2	4
3.2	5.8	7	2.8	8.95	3.35
4.2	4.9	7.2	1.9	9	5.5
4.1	8.8	12.7	2.5	14.25	5.85
5.2	10.6	15.9	2.65	15.65	6.4
6.1	40.5	9.3	2.1	12.35	4.4

Tableau 2.2 : résultats des analyses de texture pour les échantillons à teneur en magnésium variable.

D'autre part, plus les pics de diffraction (00.2) s'affinent, plus les composantes d'axes $\bar{c}$ dans DL sont importantes. Cette observation est à relier aux observations microstructurales montrant que le taux de recristallisation des échantillons varie en fonction de la teneur en magnésium.

En ce qui concerne l'analyse de la Fonction de Distribution des Orientations, on note la formation d'une fibre dans la section à φ_1 = 270° pour ϕ = 90° et pour φ_2 = 20 à 24° au fur et à mesure que le taux de magnésium augmente. D'autre part, plus le taux de magnésium augmente, plus les composantes à φ_2 = 16° et φ_2 = 44° apparaissent dans cette case de φ_1 = 270° qui sont caractéristiques d'axes $\bar{c}$ inclinés totalement dans DL.

Enfin, un accroissement de la teneur en magnésium favorise également l'augmentation de l'indice de texture. Ceci est valable jusqu'à une teneur de 10 g/T de magnésium. En effet, l'alliage 6.1 (40 g/T de magnésium) affiche des intensités maximales d'axes $\bar{c}$ de la figure de pôles (00.2) [planche b, fig. a, fig.b], de l'ODF et de l'indice de texture

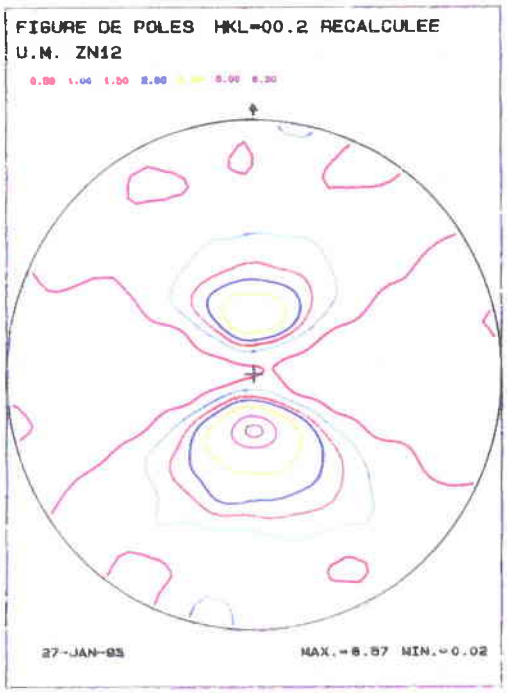


fig. a : figure de pôles (00.2) de l'échantillon. 1.2

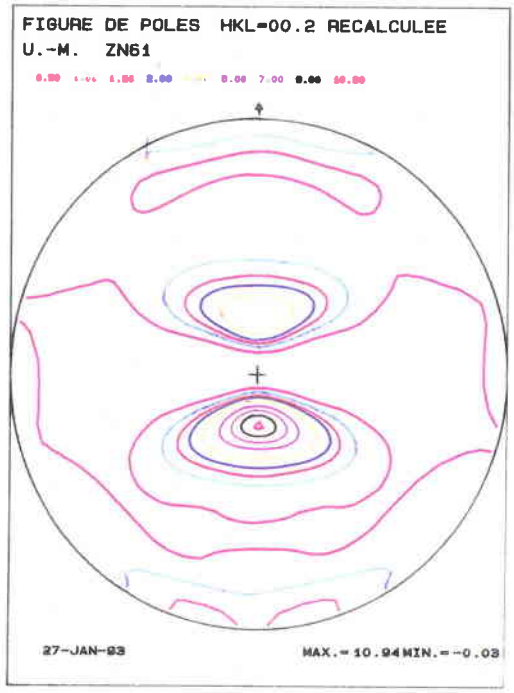


fig. b : figure de pôles (00.2) de l'échantillon 6.1

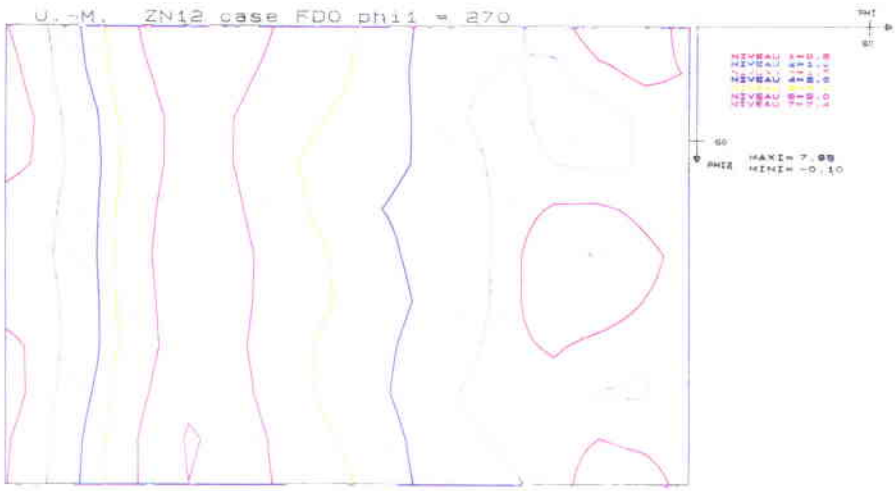


fig.c : section de l'ODF de l'échantillon 1.2 (φ_1=270°)

fig.d : section de l'ODF de l'échantillon 6.1 (φ_1=270°)

beaucoup plus faibles que les autres échantillons. Cette chute de l'acuité de la texture est liée à l'augmentation du nombre d'axes $\bar{c}$ orientés dans DL. Puisque les alliages sont moins recristallisés lorsque la teneur en magnésium augmente, la composante de laminage à froid devient de plus en plus importante et le nombre d'axes $\bar{c}$ à 20° de DN dans DL-DN diminue (planche b, fig. c et fig. d).

3) *L'orientation des grains*.

Lors de l'étude de Beaujean (1992), des mesures d'orientation de grains ont été menées sur les échantillons suivants : 1.2, 4.2, 4.1 et 6.1 contenant respectivement 1, 5, 10 et 40 g/T de magnésium. Ce type de mesures a été réalisé grâce à une caméra EBSP (Electron Back Scattering Pattern) couplée à un microscope électronique à balayage sur ces échantillons préalablement restaurés à une température de 60°C, en particulier pour l'échantillon 6.1 qui n'était que partiellement recristallisé. Cette température, inférieure à la température de recristallisation des échantillons a été choisie afin d'éviter une croissance trop importante de la taille des grains.

Les résultats sont présentés sous la forme d'histogrammes de désorientations entre les grains qui décrivent la fréquence d'apparition des désorientations (planche c, fig. a, b, c et d).

Cette fréquence d'apparition des désorientations est liée directement au taux de magnésium dans les alliages. Ainsi, plus le taux de magnésium augmente, plus la désorientation entre grains diminue. En effet, la fréquence d'apparition des faibles désorientations (de 0 à 25°) évolue de 26% pour l'échantillon 1.2 à 43.5% pour l'échantillon 6.1.

La répartition des désorientations varie ensuite d'un échantillon à l'autre : la fréquence des désorientations pour l'échantillon 1.2 est décrite par une gaussienne étalée de 45 à 90°, alors que pour les échantillons 4.2, 4.1 et 6.1, les désorientations sont décrites par deux gaussiennes : l'une étalée de 15 à 60° et l'autre centrée sur 70°.

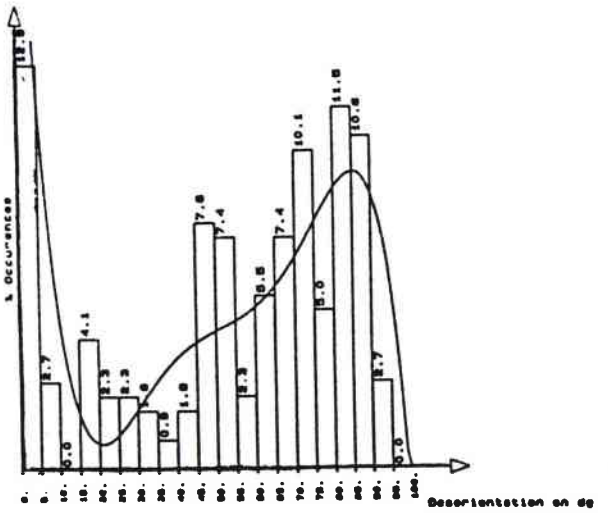


Fig.a : Histogramme des désorientations pour l'échantillon 1.2

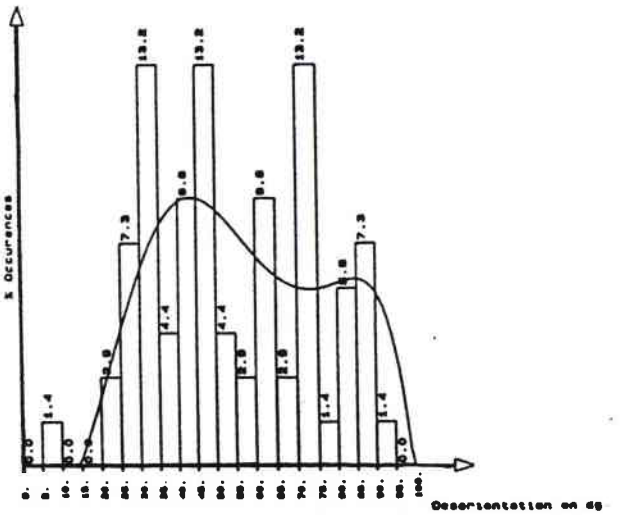


Fig.b : Histogramme des désorientations des axes $\vec{c}$ pour l'échantillon 1.2

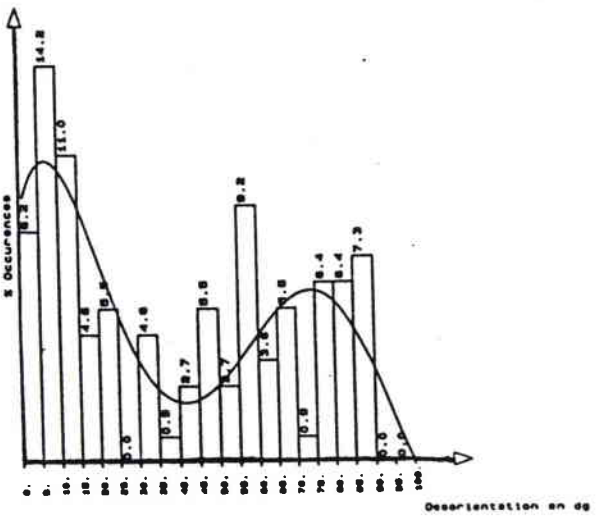


Fig.c : Histogramme des désorientations pour l'échantillon 6.1

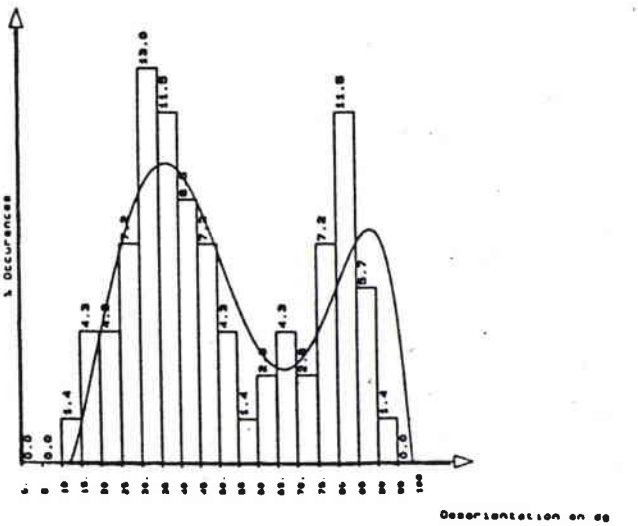


Fig.d : Histogramme des désorientations des axes $\vec{c}$ pour l'échantillon 6.1

Planche c

L'intensité des deux gaussiennes (aux faibles comme aux fortes désorientations) augmente avec l'augmentation de la teneur en magnésium.

En ce qui concerne les histogrammes de désorientations des axes $\bar{c}$, la distribution des fréquences d'apparition est identique à celle des désorientations entre les grains. Pour l'échantillon 1.2, il y a une répartition quasi-homogène des désorientations de 20 à 90°. Pour les autres échantillons, une première gaussienne apparaît aux alentours de 35° et une seconde gaussienne apparaît centrée autour de 80°.

Ainsi, lorsque la quantité de magnésium s'élève, une augmentation de la fréquence d'apparition de faibles désorientations est observée, parallèlement à l'augmentation de la composante aux grandes désorientations.

Ceci est en accord avec les figures de pôles et les microstructures, puisque aux forts taux de magnésium, une composante d'axes $\bar{c}$ fortement inclinés dans DL apparaît ; ce qui est à mettre en parallèle avec un état microstructural moins recristallisé.

II. LES MODES DE DEFORMATION DES ALLIAGES DE ZINC-CUIVRE-TITANE.

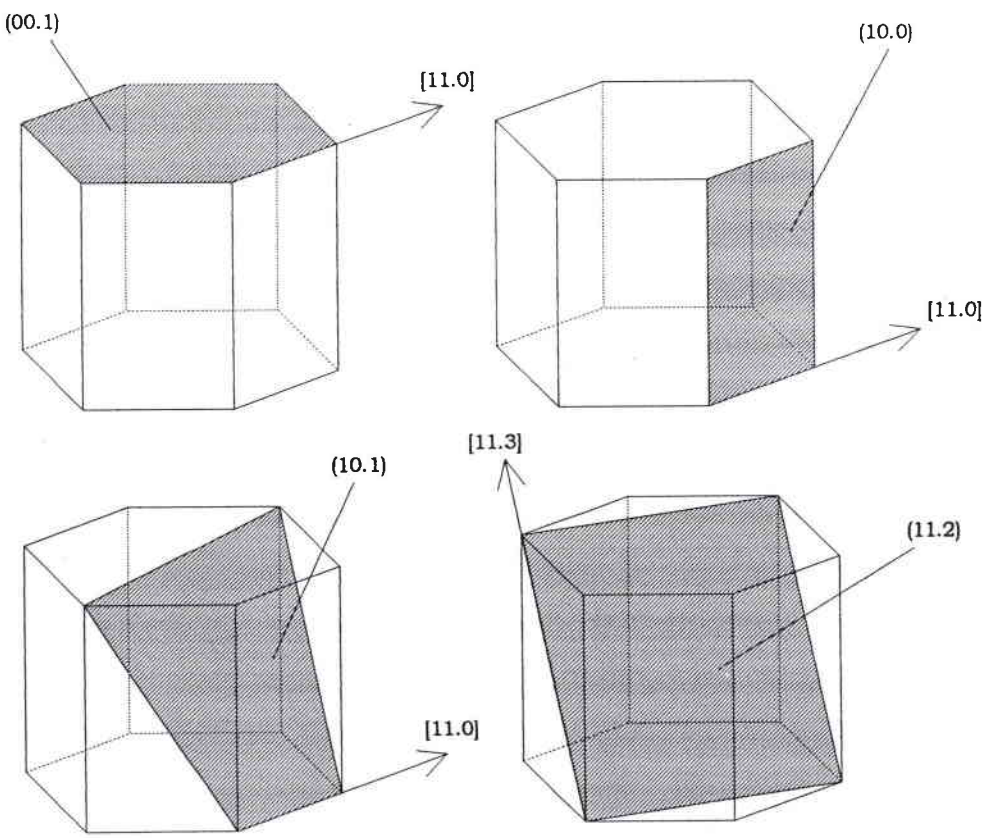
A) LES PRINCIPAUX MODES DE DEFORMATION DE CES ALLIAGES.

1) *Les modes de glissement et leurs activités.*

Dans les matériaux de structure hexagonale compacte, les principaux modes de glissement sont indiqués dans le tableau suivant ainsi que les multiplicités respectives des systèmes de glissement.

Systèmes de glissement	**Plans et directions de glissement**	**Nombre de systèmes de glissement**	**Multiplicité *****
basal	{00.1} <11.0>	3	2
prismatique	{10.0} <11.0>	3	2
pyramidal 1ère espèce	{10.1} <11.0>	4	4
pyramidal 2ème espèce	{11.2} <11.3>	5	5

Tableau 2.3 : description des systèmes de glissement des alliages de zinc



Les systèmes de glissement dans les hexagonaux compacts

Le rapport c/a du zinc est de 1,8563 ; l'influence des éléments d'addition sur ce rapport est négligeable. Cette valeur étant supérieure à celle du rapport théorique (1,633) [Partridge (1967)], le glissement

*** : la multiplicité correspond au nombre de systèmes de glissement indépendants.

facile du zinc est le glissement basal. Cependant, avec la variation de la température, les autres systèmes de glissement peuvent être mis en oeuvre. De même, d'autres mécanismes comme le maclage ou le fluage intergranulaire peuvent être déclenchés lors de la variation de la température. D'ailleurs, pour que le matériau subisse une déformation homogène et sans apparition de fissure, il faut théoriquement, que cinq systèmes de glissement indépendants interviennent [Taylor (1938), Von Mises (1928)].

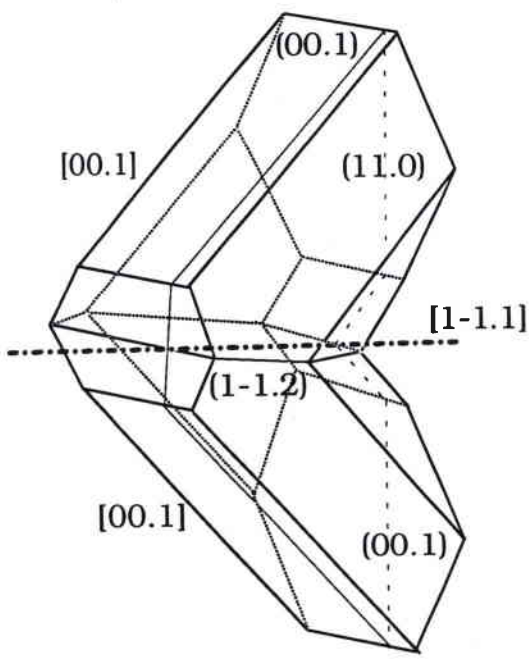
Le glissement pyramidal de seconde espèce possède une multiplicité suffisante, ce qui n'est pas le cas des autres systèmes qui peuvent être activés. Il permet donc une adaptation à la déformation le long de l'axe $\bar{c}$. De plus, compte tenu de la texture, des axes $\bar{c}$ à 20° de DN et du fait que le glissement basal est le plus facile, on trouve généralement que le centre des grains se déforme plastiquement grâce au glissement basal. Par contre, dans la zone proche du joint de grain, le glissement pyramidal de seconde espèce peut être activé même dans des grains où l'orientation ne lui est pas favorable.

Les types de mécanismes sont déterminés en microscopie électronique à transmission. Une étude statistique de la fréquence d'apparition des mécanismes de déformation permet de déduire, compte tenu de l'orientation des grains, les activités relatives des différents systèmes. D'après des résultats de modélisation de l'évolution de texture [Philippe et al. (1994b), Mellab (1992)], il apparaît que lorsque le glissement basal ne peut plus intervenir, les glissements pyramidal $<\bar{c}+\bar{a}>$ et prismatique peuvent se déclencher. D'après Régnier et Dupouy (1970), la fréquence d'apparition des systèmes basal et prismatique serait liée à l'énergie de faute d'empilement correspondant à ces systèmes. D'autre part, l'activité des systèmes de glissement pyramidaux et prismatique est corrélée directement à la température. Plus la température augmente, plus ces systèmes deviennent actifs.

2) *Le maclage*.

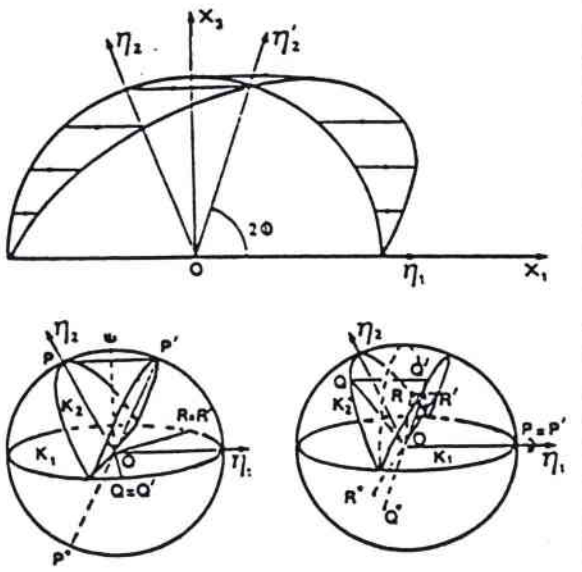
Lors du maclage, les atomes subissent un cisaillement selon la direction de maclage, parallèlement au plan de macle. L'apport du maclage ne se situe pas tant dans l'accomodation de la déformation, mais plutôt dans la réorientation d'une partie du réseau cristallin, ce qui provoque ainsi, la réactivation du glissement basal [Mahajan (1973)].

Le maclage (10.2)<10.1> est observé dans le zinc comme dans le cadmium et le béryllium où il est le seul mode de maclage. C'est d'ailleurs ce mode qui est observé dans tous les matériaux hexagonaux [Eppelsheimer (1956)] ; des systèmes de maclages supplémentaires apparaissant dans certains métaux de type hexagonal compact (Ti, Zr).



Le maclage (11.0)[1-1.1] du zinc

Les éléments de maclage sont définis comme suit, selon la convention de Johnson [Kelly et Groves (1970)] :



Les éléments conventionnels décrivant le maclage

- plan de macle k_1, direction de macle η_1
- 2ème plan non distordu avant déformation : k_2 et aprè déformation : k'_2
- direction de cisaillement η_2 par rapport à k_2 devient η'_2 après maclage
- taux de cisaillement : $S = 2 \bullet \mathrm{cotg} 2\phi$, avec ϕ : angle entre k_1 et k_2.

On observe deux types de macles qui dependent de leurs modes d'obtention :

-macles de croissance qui naissent lors de la recristallisation

-macles de déformation qui apparaissent sous l'effet d'une contrainte. Ce sont les seules qui sont observables dans le zinc.

En général, le maclage se développe à basse température et avec des vitesses de sollicitation élevées.

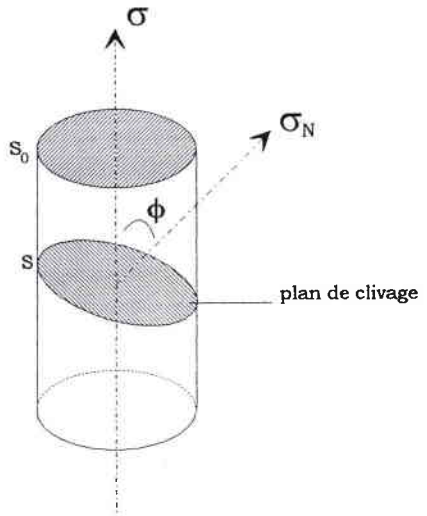
3) *Le clivage*.

Le clivage est un mode de rupture qui apparaît sous certaines sollicitations dans les alliages hexagonaux. Dans le zinc, à très basse température, la rupture est toujours réalisée par clivage suivant les plans cristallographiques (00.1) [Bénard (1984)].

Soit la loi de Sohncke [Lhuire (1984), George E. Dieter] :

$$\sigma_N = \sigma \cos^2 \phi$$

La contrainte σ_N sera maximale pour une contrainte σ donnée quand le plan de clivage sera perpendiculaire à la contrainte σ appliquée.



Le clivage apparaît lorsque tous les types de glissement sont devenus impossibles et que la contrainte appliquée est telle que la rupture est inévitable.

Conclusion.

Dans ce chapitre, l'influence des conditions d'élaboration des alliages et des éléments chimiques qui les composent sur la texture, la microstructure, la désorientation entre grains et le comportement en pliage à froid a été mise en évidence. Tous ces résultats ont été obtenus dans le cas d' alliages fabriqués en laboratoire.

Ce type de matériau étant destiné à la fabrication de toîture de bâtiment, il devient impératif de passer au stade industriel de l'étude de ces alliages. En effet, même si la détermination de la teneur optimale en magnésium est réalisée, il reste encore à déterminer l'influence de nombreux paramètres sur les propriétés (par exemple, influence de l'aluminium et des conditions de laminage) car ceci n'a jamais été étudié en détail.

3) *Les moyens techniques mis en oeuvre*

3) LES MOYENS TECHNIQUES MIS EN OEUVRE

Introduction

Lors de ce travail, un certain nombre de techniques d'analyse a été employé. Afin de bien distinguer leur particularité et leur champ d'investigation, un descriptif précis est donné dans ce chapitre.

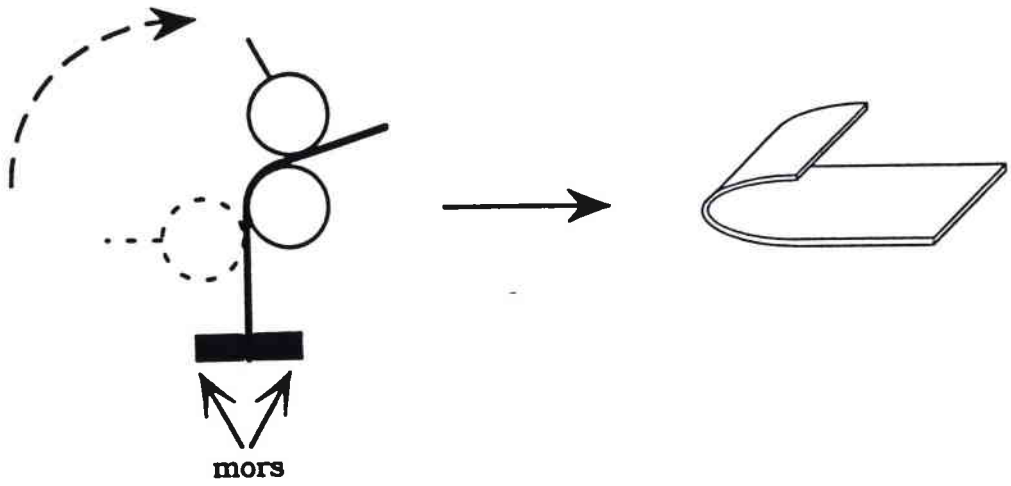
I. DETERMINATION DES PROPRIETES MECANIQUES

A) LE PLIAGE A FROID

Les tests de pliage à froid à différentes températures (7, 4 et 0°C) sont des tests qui intéressent plus particulièrement les industriels car ils permettent de prévoir sans trop d'erreur l'aspect de la tôle après mise en oeuvre dans des conditions critiques d'utilisation.

Les tests de pliage sont automatisés et sont réalisés dans une enceinte thermostatisée où se trouve tout le matériel servant au test ainsi que les échantillons qui sont préalablement pliés. Les dimensions des échantillons sont déterminées en fonction de l'épaisseur de la tôle ; la largeur étant variable (prise dans DT) et la longueur étudiée correspondant à 25 cm de plis observés et répartis sur six ou sept échantillons [Moreau et Niszczota (1989)].

Au moment du test, les éprouvettes prépliées sont déposées sur l'enclume dans l'enceinte thermostatée où elles vont être écrasées. Les résultats de ce test vont donc s'exprimer en nombre de fissures lu sur 25 cm de laminé ; on obtient un taux de fissures. Plus ce nombre sera élevé, moins le matériau est intéressant pour l'application envisagée.



Système de cintrage et éprouvette prépliée

B) LE TEMPER TEST

Le temper test est un essai mécanique qui permet facilement d'évaluer l'élasticité et/ou la raideur d'un échantillon laminé. Ce test est un essai rapide et instructif qui renseigne directement les industriels sur la facilité de mise en oeuvre du matériau.

Une éprouvette de 126.2 mm par 38.1 mm [Dreulle (1966), Fiche ASTM (1973)] est découpée dans la tôle avec la longueur prise dans la direction de laminage.

Cette éprouvette est enroulée autour d'un mandrin et est maintenue pressée lors de la rotation. Lorsqu'on desserre l'appareillage, la bande de zinc laminé revient en arrière avec une courbure plus ou moins importante qui est liée à l'élasticité de l'échantillon. La courbure est mesurée grâce à un arc de cercle gradué de 0 à 100. Une valeur lue de "0" correspondrait à une élasticité nulle ; une valeur lue de "100" correspondant quant à elle au comportement d'un matériau totalement élastique.

C) LES AUTRES CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET LE DETERMINATION DU MODULE D'YOUNG

1) *Les caractéristiques mécaniques*

Les essais de traction ont été réalisés au laboratoire d'essais mécaniques de la société Union Minière d'Auby-les-Douai. Nous utiliserons les résultats tirés des courbes de traction sauf pour le module d'Young.

2) *La détermination du module d'Young : Principe*

Bien que n'étant pas une propriété déterminante des alliages de zinc, le module d'Young est malgré tout une caractéristique intrinsèque importante qu'il est utile de déterminer correctement.

Les valeurs initiales des modules d'Young étant trop hétérogènes, elles nous ont semblé inutilisables. Ces valeurs étant déduites de courbes de traction qui n'étaient pas dilatées, les mesures de module d'Young obtenues étaient donc beaucoup trop imprécises.

Les modules d'Young seront déterminés à l'aide de la méthode suivante : sollicitation d'une éprouvette par des ondes vibratoires. [Timoshenko S. (1968)]. Ces mesures ont été réalisées dans un laboratoire de l'ENIM. On procèdera à l'essai suivant : une éprouvette découpée dans chaque alliage est encastrée (d'un seul côté) dans un mors. Elle est soumise à une vibration magnétique de type "bruit rose". On recueille la réponse à l'excitation sous la forme de fréquences propres et on en déduit le module d'Young [Chapelier et Courtade (1995)].

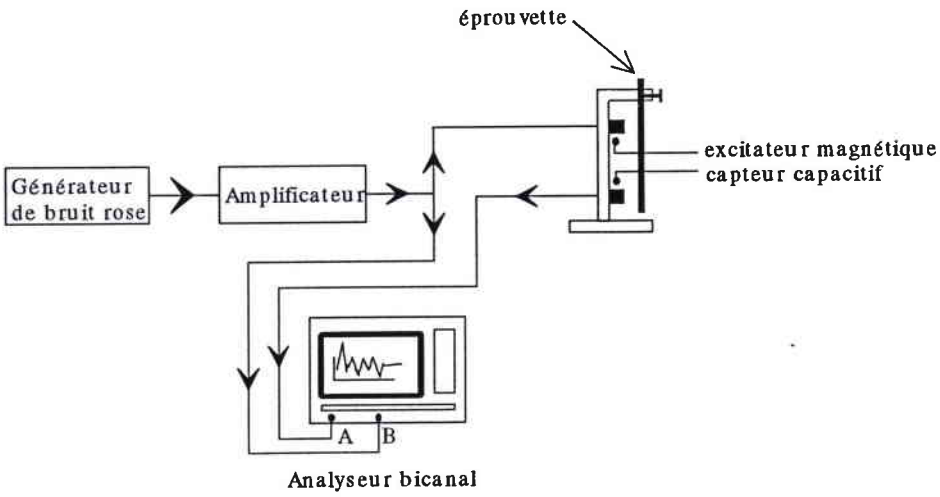


Schéma expérimental de la mesure du module d'Young

La formule permettant d'obtenir le module d'Young est la suivante :

$$E = (48\rho\pi^2 \frac{l^4}{h^2}) \frac{f_n^2}{\sigma_n^4}$$

avec l = longueur de l'éprouvette (m)

h = épaisseur de l'éprouvette (m)

f_n = fréquences propres des échantillons (Hz)

ρ = masse volumique (g/cm^3)

σ_1 = 1.875 MPa, σ_2 = 4.694 Mpa et σ_3 = 7.855 MPa

N. B. : • les σ_i sont les valeurs propres, solutions de l'équation de sollicitation d'une poutre en flexion.

• le bruit rose est un signal contenant l'ensemble de toutes les fréquences. La densité d'énergie diminue de 3 dB/octave.

Ainsi, une fois les trois fréquences propres des matériaux obtenues, il est donc simple d'en déduire le module d'Young de chaque alliage, connaissant l'épaisseur et la longueur des éprouvettes.

II. ETUDE MICROSTRUCTURALE DES ALLIAGES

A) PREPARATION CLASSIQUE

Chaque alliage a été découpé, enrobé et prépoli avec des papiers de granulomètrie décroissante (500, 800 et 1200). Un polissage fin a été réalisé de la façon suivante : un premier polissage de 5 mn a été effectué sur un drap doux avec une solution de Sidol qui est une solution ammoniaquée passivant l'alliage en prévision de l'attaque ultérieure. Un second polissage a été accompli avec une solution d'alumine de granulomètrie 8000 Å et de l'alumine de 3000 Å de diamètre de grains a été utilisée pour le dernier polissage.

Après ces différentes étapes de préparation des échantillons, une attaque chimique sera réalisée sur les alliages à l'aide du réactif de Finkeldey, dont la composition est la suivante :

200 g d'oxyde de chrome VI (CrO_3)

10 g de sulfate de sodium (Na_2SO_4)

50 ml d'acide nitrique (HNO_3), le tout pour 1 l d'eau distillée.

Le temps de l'attaque est variable pour chaque alliage.

B) PREPARATION UTILISEE POUR L'ETUDE DU GRADIENT DE TEXTURE

Les tôles sont découpées en petits rectangles dont les dimensions ont été relevées avec précision. Ensuite, les éprouvettes sont amincies chimiquement et la diminution de l'épaisseur est suivie par perte de poids. La solution employée pour l'amincissement est une variante de la solution utilisée pour la révélation de la microstructure ; seule la quantité d'acide nitrique est plus élevée, afin que l'attaque soit plus rapide. Les échantillons sont amincis de 1, 5, 10, 30, 50, 100, 200 et 330 µm ; 330 µm étant le coeur des alliages.

III. ANALYSE DE TEXTURE

Un matériau est formé de grains, lesquels sont des monocristaux. L'anisotropie d'un matériau résulte de l'anisotropie du monocristal et de l'existence d'une orientation préférentielle. Le matériau est donc texturé. [Coulomb (1972)].

A) LA FONCTION DE TEXTURE

La façon la plus complète de décrire un matériau texturé est de définir sa Fonction de Distribution des Orientations (FDO) ou fonction de texture. Cette fonction statistique permet de déterminer la proportion de cristallites en volume qui auront l'orientation g à dg près, quelle que soit la position des cristallites dans le matériau.

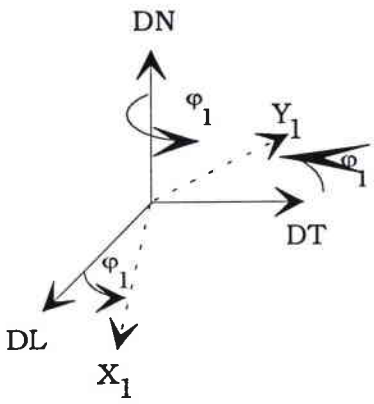
La FDO est calculée suivant le formalisme de Bunge (1982) et Roe (1965) à partir de l'utilisation de la méthode des harmoniques sphériques généralisées [Esling (1981), Wagner et Dahms (1991)].

La fonction de texture est définie de telle façon que :

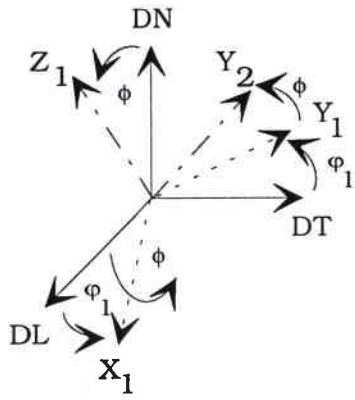
$$\frac{dV(g)}{V} = f(g)\, dg \text{ avec } f(g) \geq 0$$

L'espace des orientations g est l'espace d'Euler. Chaque orientation est définie par un triplet d'angles (φ_1, ϕ, φ_2) qui décrivent la relation existant entre les cristallites et le repère échantillon (DL: direction de laminage, DN: direction normale, DT: direction transverse).

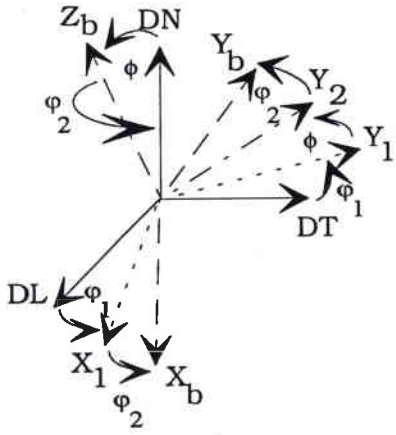
Le passage du repère échantillon à celui du cristallite s'effectue à l'aide des trois rotations suivantes :



1



2



3

1 : rotation de φ_1 autour de l'axe DN qui définit X_1 et Y_1.

2 : rotation ϕ autour de X_1 qui génère les axes Y_2 et Z_1

3 : rotation de φ_2 autour de Z_1 qui décrit le repère final (X_b, Y_b, Z_b) attribué au cristallite.

La Fonction de Distribution des Orientations peut être obtenue à partir de la mesure de plusieurs figures de pôles.

B) LES FIGURES DE POLES

Les figures de pôles sont obtenues à l'aide d'un goniomètre de texture et représentent la densité de plans (hkl) qui sont susceptibles de diffracter conformément à la loi de Bragg :

$$\lambda = 2\ d_{(hkl)} \sin\theta$$

avec :

λ : longueur d'onde des rayons X émis par l'anticathode

$d_{(hkl)}$: distance interréticulaire des plans (hkl) qui vont diffracter

θ : angle de diffraction (entre la source et le détecteur)

Les figures de pôles sont des représentations stéréographiques de la sphère des pôles où s'interceptent toutes les normales aux plans qui diffractent. Toutes les mesures sont effectuées en réflexion.

Afin de pouvoir décrire la répartition de tous les plans qui diffractent, l'échantillon placé dans le goniomètre de texture est animé de plusieurs mouvements de rotation, ainsi que d'une oscillation dans le but d'améliorer la statistique de comptage des grains.

La rotation décrite par un angle φ (l'azimut) fait tourner l'échantillon de 360° pour chaque angle de déclinaison χ, qui lui fait exécuter une rotation de 0 à 80° [Caillet (1992), Lamm (1993)].

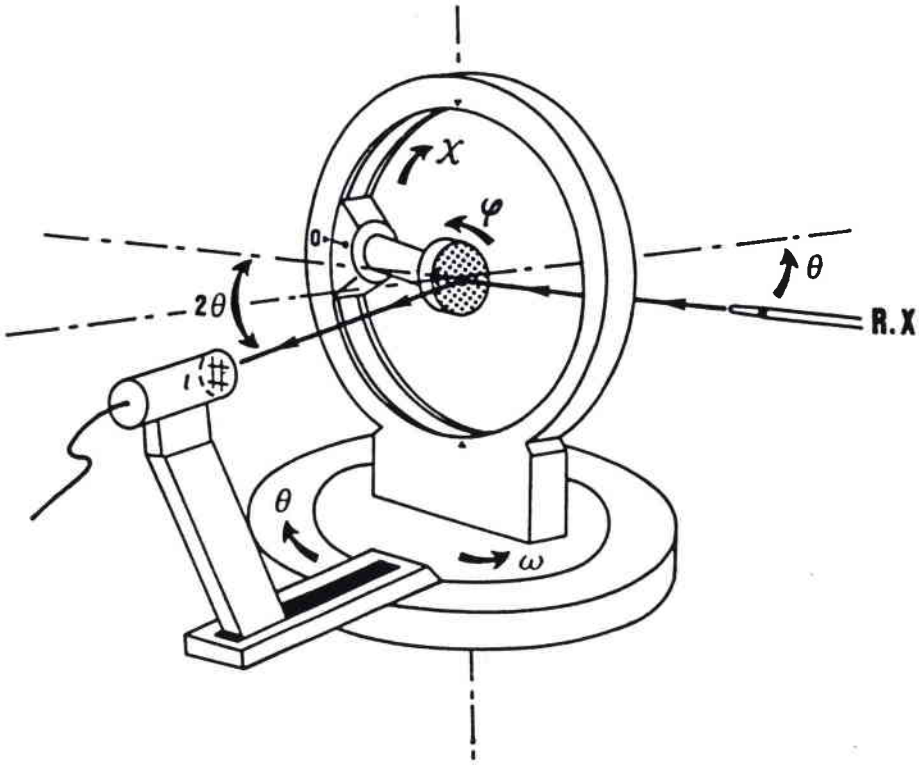


Schéma du goniomètre de texture

Ces rotations sont réalisées pour tous les angles de diffraction des différentes figures de pôles que l'on va mesurer. Les angles de diffraction théoriques calculés d'après la fiche ASTM du zinc pour les 4 figures de pôles mesurées sont regroupés dans le tableau 3.1 ci-dessous.

	2θ (°) (00.2)	2θ (°) (10.0)	2θ (°) (10.1)	2θ (°) (10.2)
Valeur théorique	42.39	45.59	50.62	64

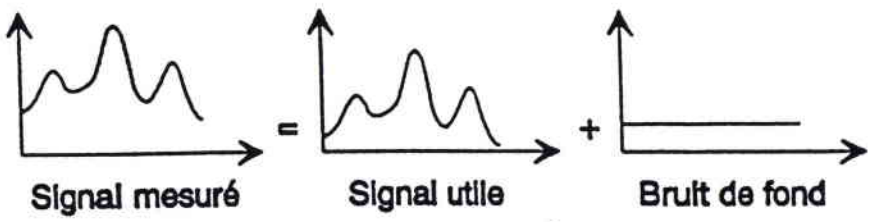
Tableau 3.1 : Les angles de diffraction théoriques du zinc.

Les figures de pôles mesurées sont incomplètes. En effet, elles sont limitées à 80° (au lieu de 90°) car à partir de cet angle, on commence à mesurer en incidence rasante.

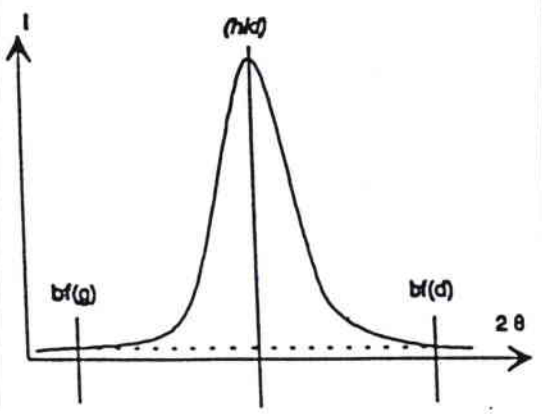
C) CORRECTIONS A EFFECTUER SUR LES FIGURES DE POLES

1) *Le bruit de fond*

Lorsqu'on effectue une mesure de figure de pôles, toutes les informations provenant du matériau analysé sont collectées, mais aussi des informations parasites étrangères à l'échantillon : réflexions parasites, fluorescence du matériau... Ce second type d'information est appelé le bruit de fond.



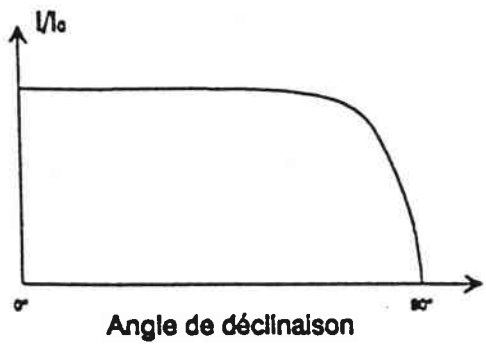
Description du bruit de fond



Mesure du bruit de fond

Afin de ne recevoir que le signal de l'échantillon pour chaque angle de diffraction et de déclinaison, on se place un peu avant et un peu après l'angle de diffraction et pour chaque couronne azimutale, on relève la valeur de l'intensité. On la soustrait ensuite aux intensités relevées sur la figure de pôles et le bruit de fond est donc déduit.

2) La défocalisation

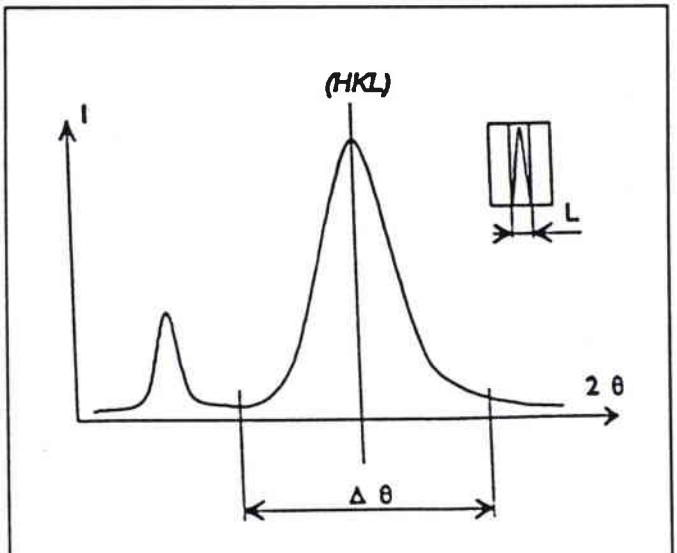


Effet de la défocalisation

L'échantillon, lors de l'analyse, décline de 0 à 80°. Plus on se rapproche de 80°, plus l'intensité de l'information recueillie par le détecteur diminue. En effet, le faisceau incident de rayons X devient presque rasant, la tâche perçue par le compteur passe de ronde à ovale et une grande partie de l'intensité est perdue.

Dans le but de remédier à ce problème, un système de deux jeux de fentes réglables en hauteur et en largeur est installé en amont du détecteur. Ce système permet de concentrer au maximum le faisceau réfléchi.

Le réglage de la largeur de fente (jeu de fentes verticales) permet de sélectionner le pic de diffraction considéré et non un de ses proches voisins. En effet, lorsque des pics sont trop proches, ils peuvent être détectés simultanément.



Rôle de la largeur de fente

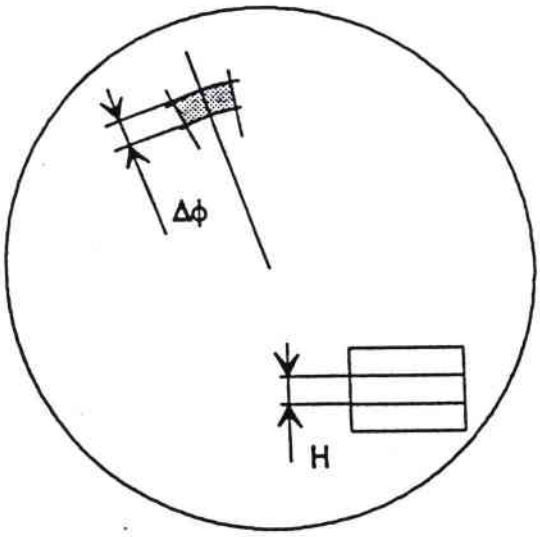
Le calcul de la largeur de fente L, s'effectue de la façon suivante :

$$L = 2D\tan\frac{\Delta\theta}{2}$$

avec D : la distance échantillon-compteur (mm)

$\Delta\theta$: la résolution angulaire (°)

Le réglage de la hauteur de fente (jeu de fentes horizontales) nous permet de sélectionner l'information venant de la zone délimitée par la valeur des angles φ et χ et non de s'étendre aux couronnes voisines.



Rôle de la hauteur de fente

La hauteur de la fente H, se définit de la façon suivante :

$$H = 2D\sin\theta\Delta\chi$$

avec D : la distance échantillon-compteur (mm)

θ : l'angle de diffraction (rad)

$\Delta\chi$: le pas de déclinaison (rad)

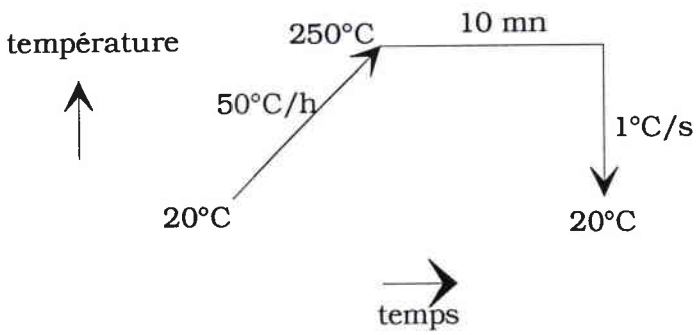
IV. ETUDE DE DILATOMETRIE

Cette technique expérimentale est utilisée couramment pour déterminer les plages de température d'un changement de phase ou d'une croissance de grains qui peuvent survenir lors d'un cycle thermique.

Ces variations structurales sont évaluées facilement par le suivi de la dilatation des échantillons en fonction de la température mesurée grâce à un thermocouple. Les montées en température des cycles thermiques sont réalisées grâce à un four à radiation et les refroidissements peuvent être accomplis par un soufflage d'air comprimé ou par de l'hélium.

Les cycles thermiques utilisés lors de la recherche d'un domaine de température de recristallisation sont, en général, composés d'une montée en température, d'un palier et d'un refroidissement rapide.

Le cycle thermique appliqué à la totalité des échantillons étudiés est le suivant : [Fundenberger (1994)]



Ce cycle a été légèrement modifié pour les douze derniers alliages étudiés. En effet, pour la série des huit premiers échantillons, la montée en température atteignait 300°C. Il a fallu diminuer la température du palier jusqu'à 250°C à cause du flambage.

Le cycle thermique est conçu de telle façon afin qu'il y ait recristallisation et refroidissement rapide.

Puisque les tôles étudiées sont recristallisées lors de leur laminage, il est clair que les échantillons doivent être écrouis avant de déterminer leur température de recristallisation. Ainsi, avant de découper les éprouvettes, il a été nécessaire de les laminer à froid sur un petit laminoir de laboratoire. Le taux de laminage a été de 80% au minimum pour chaque alliage.

Les températures de recristallisation sont déterminées à l'aide de deux types de courbes ; les courbes dilatation-température ou dérivée de ces courbes.

Conclusion

Un certain nombre de techniques a été employé lors de ce travail. Leur domaine d'application est spécifique à chacune et de nombreux résultats ont pu être obtenus.

Le chapitre suivant est consacré à la description de la composition chimique et des conditions de laminage des alliages.

4) *Description des alliages étudiés*

4) DESCRIPTION DES ALLIAGES ETUDIES

Introduction

Ce chapitre va nous permettre de décrire en détail le type de matériau que nous avons étudié. Les alliages de zinc-cuivre-titane, d'après les données bibliographiques [Beaujean (1992)], requièrent une certaine teneur en magnésium pour améliorer leur comportement en pliage à froid. Du point de vue industriel, cette teneur est limitée à 5 ppm. Il n'y a pas de composante à froid pour cette teneur, ce qui n'est pas le cas pour des teneurs supérieures à 5 ppm.

Ainsi, l'observation de l'effet du magnésium, révélée lors de l'étude d'alliages pilote, doit être vérifiée sur une plus grande échelle, c'est-à-dire dans le cadre industriel. Sa répartition dans les alliages et son degré d'oxydation devront être déterminés.

D'autre part, l'effet d'un autre élément d'addition, l'aluminium, jusqu'ici employé pour protéger le bain d'alliage de zinc de l'oxydation (teneur de 50 ppm) va être étudié en ce qui concerne son influence sur les propriétés des alliages, lorsque sa teneur s'élève à 150 ppm.

Enfin, les effets d'une grande variation des teneurs en cuivre et titane doivent être évalués dans le cadre industriel ; toutes ces variations de composition chimique étant réalisées dans les mêmes conditions de température et de laminage.

I. COMPOSITION CHIMIQUE DES ALLIAGES

Les matériaux étudiés ont une base de zinc avec différentes teneurs en éléments d'addition : le cuivre, le titane, le magnésium et l'aluminium.

Les intervalles des teneurs pour les différents éléments sont résumés dans le tableau 4.1.

Elément	**Niveau bas (ppm)**	**Niveau haut (ppm)**
Cuivre	800	3000
Titane	750	1500
Magnésium	0	10
Aluminium	0	150

Tableau 4.1 : Les différentes teneurs en éléments d'addition.

Ces évaluations des niveaux hauts et bas des éléments d'addition ont été réalisées grâce aux résultats d'études sur des alliages pilotes [Wégria (1984), Galledou (1992), Beaujean (1992)].

Le détail de la composition chimique des différents alliages qui ont été étudiés au cours de ce travail est indiqué dans le tableau 4.2.

Référence	Cu (ppm)	Ti (ppm)	Mg (ppm)	Al (ppm)
31042	983	584	0	2
31043	935	591	4.3	2
31044	1036	870	5.5	141
31052	972	814	0	112
31891	1641	716	3	33
31965	1644	758	11	37
31894	1738	693	11	160
31903	1638	734	4	180
40123	1108	1723	1.6	0
40273	1014	1511	6.1	1.3
40126	1000	1524	8.5	124
40125	999	1567	1.6	129
40324	2848	748	1.7	6
40274	2609	652	8.1	1.3
40275	2814	736	7.7	167
40326	2811	715	1.7	158
40344	2755	1622	1.8	8.1
40345	2772	1617	7.9	8.1
40329	2876	1471	12.1	120
40328	2951	1523	1.7	129

Tableau 4.2 : Composition chimique des alliages étudiés.

En ce qui concerne le niveau haut en magnésium, celui-ci a été choisi grâce aux résultats de I. Beaujean (1992). En effet, pour un seuil trop faible de concentration en magnésium, les résultats de pliage à froid ne sont pas améliorés, alors qu'une quantité trop importante de magnésium défavorise le pliage à froid aux températures habituelles de l'essai. Il est cependant notable qu'un essai de pliage réalisé sur un alliage contenant 40 ppm de Mg, à une température de -15°C a donné de bons résultats de pliage. Malgré tout, les résultats des tests de temper test et d'allongement à la rupture réalisés sur cet alliage sont inacceptables pour une utilisation ultérieure.

La présence d'aluminium à une teneur de 150 ppm, comme nous l'avons vu lors de l'introduction est nouvelle dans ces alliages, contrairement aux alliages pilotes. L'ajout d'aluminium résulte d'une étude bibliographique antérieure qui indique que celui-ci augmenterait

la densité de dislocations basales, ce qui semble être intéressant pour l'adaptation à la déformation plastique [Adams et Vreeland (1968), Kaibyshev et all (1978)].

II. CONDITIONS D'ELABORATION DES ECHANTILLONS

Les matériaux étudiés proviennent du site de Viviez (Aveyron) de la société Union Minière.

Les différents alliages ont été obtenus par coulée continue en machine Hazelett (fig. 1).

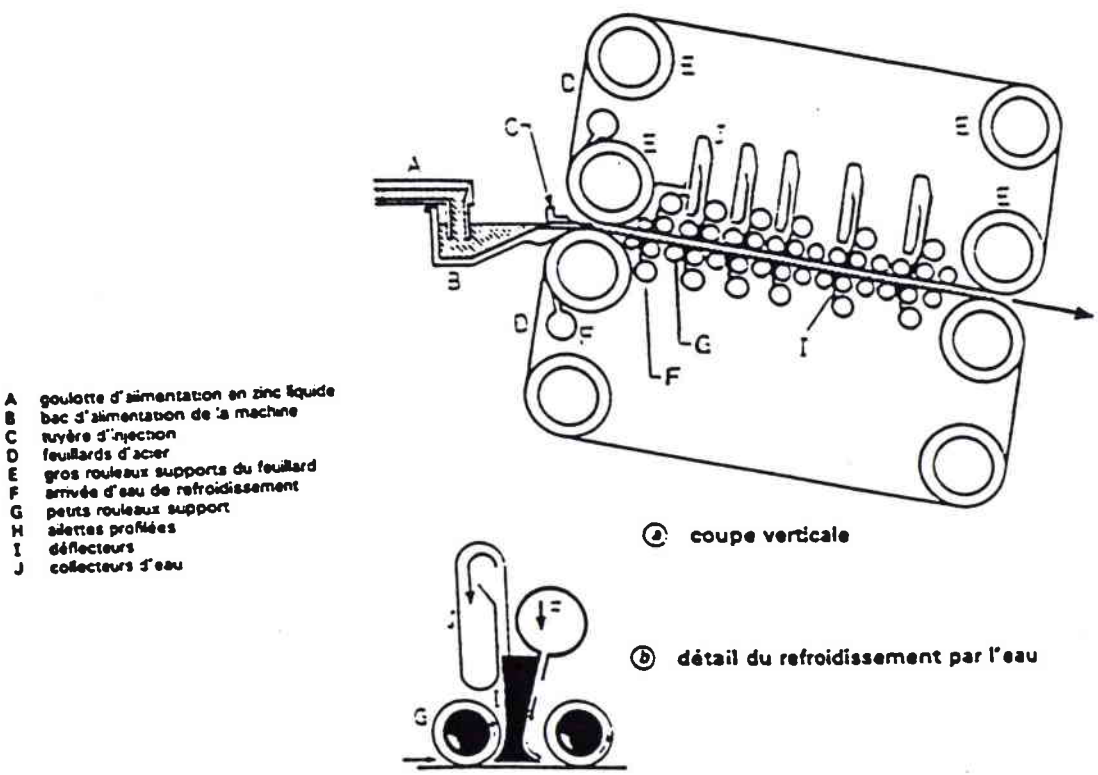


Fig. 1 : Schéma de la machine Hazelett

La température de coulée des alliages est d'environ 500°C. L'épaisseur de la brame est de 9 mm. L'épaisseur finale des tôles est obtenue après trois passes de laminage. La première est réalisée aussitôt après la coulée à une température de 250°C. L'épaisseur diminue jusqu'à 2,7 mm, c'est la passe de dégrossissage. Les deux dernières passes sont des passes de finition, l'épaisseur passe de 2,7 à 1,25 mm, puis de 1,25 à 0,65 mm. Les températures de laminage de ces deux dernières passes sont respectivement de 150° et de 180°C environ. C'est à dire que l'on lamine à une température qui est sensée être supérieure à la température de recristallisation des alliages. On considère que les alliages sont laminés à chaud.

Les températures et les forces de laminage des alliages étudiés sont regroupées dans le tableau 4.3.

N° alliage	**Température de laminage (°C)**	**Force de laminage (T)**
31042	169	308
31043	188	480
31044	142	353
31052	159	298
31891		302
31965	188	348
31894	142	358
31903	159	320
40123	129	410
40273	169	383
40126	175	613
40125	138	457
40324	176	487
40274	167	450
40275	161	421
40326	171	512
40344	174	557
40345	181	570
40329	163	441
40328	177	551

Tableau 4.3 : Température et force de laminage des différents alliages

Ces valeurs sont variables d'un alliage à l'autre car elles dépendent de la composition chimique des alliages. Lorsque les teneurs en éléments d'addition sont plus élevées, il est nécessaire d'augmenter la température de laminage si on veut obtenir un produit correct ; le magnésium et le titane étant des éléments durcissants. Il faut donc ajuster les paramètres de laminage au cas par cas.

Conclusion et évolution du travail

Tous les alliages étudiés possèdent diverses teneurs en éléments d'addition et ont subi des traitements thermomécaniques les plus proches possible des conditions établies au préalable ; ces traitements étant légèrement différents au cas par cas en fonction des éléments d'addition.

Il apparaît nécessaire maintenant de déterminer la répartition du magnésium et de l'aluminium au sein des tôles et la nature des liaisons qui existent entre le magnésium et l'aluminium et les autres éléments qui sont présents dans les alliages (zinc, cuivre et titane).

C'est l'objet du travail qui a été réalisé et dont les résultats obtenus grâce à l'utilisation des différentes techniques d'analyse appropriées, vont être décrits dans le chapitre suivant.

5) *Analyse chimique et répartition des éléments d'addition dans les tôles*

5) ANALYSE CHIMIQUE ET LOCALISATION DES ELEMENTS D'ADDITION DANS LES TOLES

Introduction

Il a été nécessaire de mettre en oeuvre certaines techniques d'analyse particulières afin de déterminer la position et la répartition des éléments d'addition.

Excepté l'analyse chimique, les deux autres techniques utilisées sont des techniques spécifiques de l'analyse des surfaces ou de l'extrême surface (quelques dizaines de micromètres).

Il nous a semblé intéressant d'employer ces techniques car le magnésium est connu pour améliorer les résultats de pliage à froid. En effet, les microfissures répertoriées lors des tests de pliage sont initiées à la surface du matériau.

Le rôle et la répartition de l'aluminium restent encore à déterminer, puisque cet élément est nouveau dans les échantillons. Il sera étudié au même titre que le magnésium.

D'autre part, la répartition du cuivre et du titane, lorsque leurs teneurs sont élevées, sera également déterminée par ce type d'analyse.

I. ANALYSE CHIMIQUE

Puisque le magnésium est connu pour améliorer le comportement en pliage, nous avons voulu savoir si il était réparti à l'extrême surface des échantillons. Nous avons donc décidé de réaliser l'analyse chimique de cet élément dans les dix premiers micromètres de l'alliage 31894 (ZnCuTi classique + Mg + Al) afin de comparer la valeur obtenue à la quantité de magnésium contenue dans la totalité de l'échantillon. Pour

celà, les dix premiers micromètres de chaque face de l'échantillon 31894 ont été érodés et dissouts.

Les résultats sont repris dans le tableau 5.1 ; l'échantillon 43421 qui sert de référence provient de la production et contient une teneur classique en magnésium.

Référence alliage	**43421**	**31894**
Epaisseur dissoute (x) (µm)	20	22
Mg contenu dans x (g/T)	6.9	24
Mg contenu dans toute l'épaisseur (g/T)	4.9	13

Tableau 5.1 : Résultats du dosage du magnésium

Il serait intéressant de calculer la proportion de magnésium répartie dans les dix premiers micromètres de chaque face et dans le coeur de l'échantillon, ceci pour les deux alliages présentés ci-dessus. Il apparait que :

- *dans l'alliage 43421* : 41 % du magnésium est réparti dans le coeur du matériau alors que 59 % est réparti dans les dix premiers micromètres de chaque face.
- *dans l'alliage 31894* : 34,5 % du magnésium est réparti dans le coeur de l'alliage, alors que 65,5 % du magnésium est réparti en extrême surface.

Ceci est un résultat intéressant, car il signifie que lorsque la teneur en magnésium augmente dans le matériau, le magnésium se répartira de façon préférentielle à la surface de l'échantillon. Il sera donc possible de corréler directement l'amélioration du pliage à la présence de magnésium en extrême surface.

II. LES ANALYSES SDL [1]

Cette technique nous a permis de vérifier si le magnésium est effectivement présent en extrême surface et donc de confirmer les résultats de l'analyse chimique. De plus, la répartition de tous les autres éléments pourra être simultanément déterminée.

Ce type d'analyse fournit les profils de concentration de tous les éléments sélectionnés sur le même graphe. Il est essentiel de réaliser les essais sur une série complète d'échantillons car les profils sont légèrement différents d'une fois à l'autre ; ce type de matériau nécessite donc un réglage de l'appareillage avant chaque essai.

Une analyse de 240 secondes correspond approximativement à une profondeur érodée de 11 µm. Cette profondeur est une valeur estimée car l'installation utilisée est calibrée pour des échantillons de tôles d'acier.

A) ANALYSE DE LA PREMIERE SERIE D'ALLIAGES

La première série analysée est la suivante : 31891, 31965, 31894 et 31903 (voir la planche 1, fig. a, b, c et d). Tous ces alliages contiennent la même teneur en titane et cuivre. Si les essais donnent des résultats différents, cela résultera uniquement de la variation des teneurs en magnésium et aluminium puisque les échantillons sont analysés les uns après les autres, exactement dans les mêmes conditions.

D'après l'analyse des courbes SDL des quatre alliages, deux types de profils de courbes se distinguent :

- les profils du cuivre et du titane augmentent au fur et à mesure de l'érosion de l'échantillon. Ceci s'explique par le fait que le cuivre et le titane sont répartis dans tout le volume de l'échantillon. Leur

[1] les techniques d'analyse (SDL, SIMS, ESCA) sont présentées en annexe A1.

Les analyses SDL

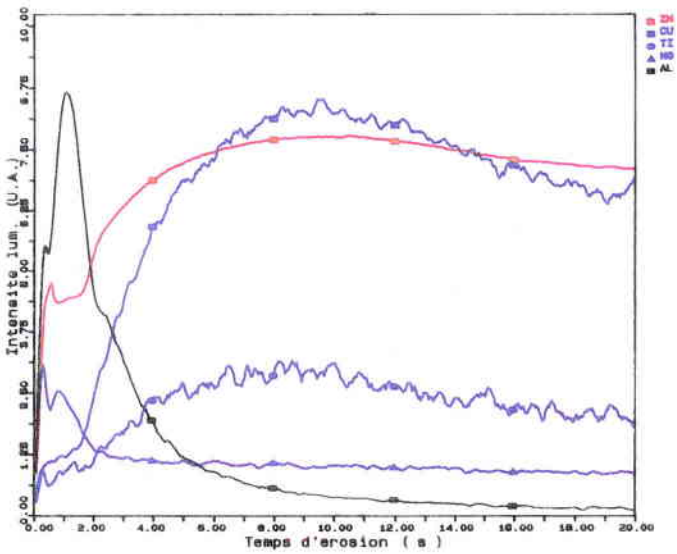


Fig. a : alliage 31891

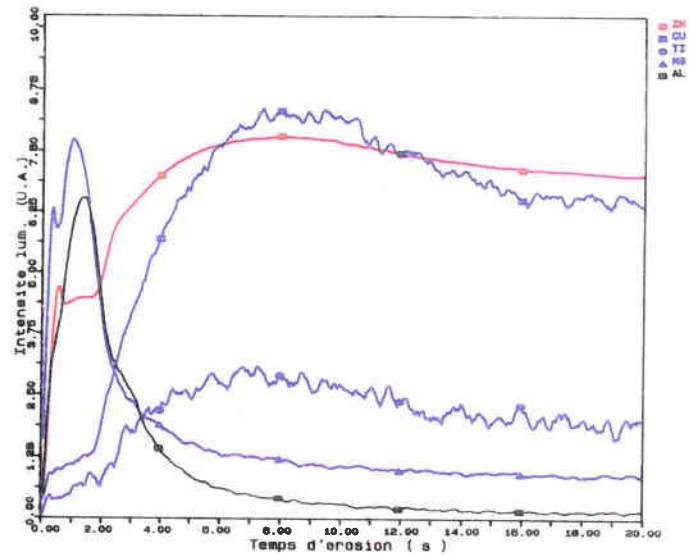


Fig. b : alliage 31865

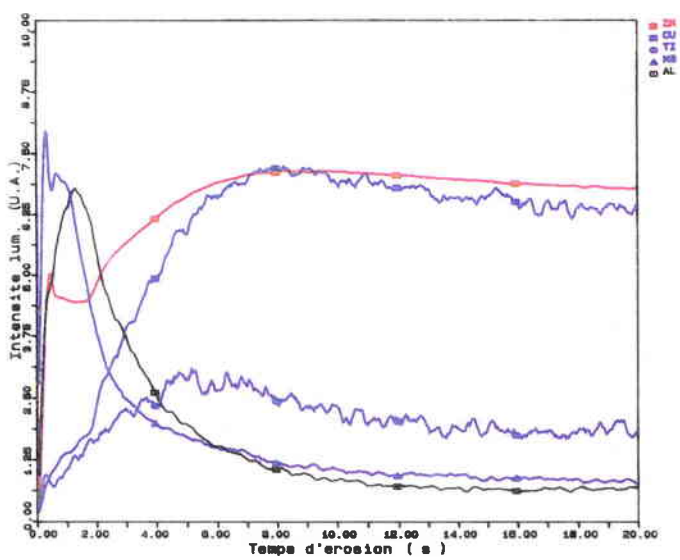


Fig. c : alliage 31894

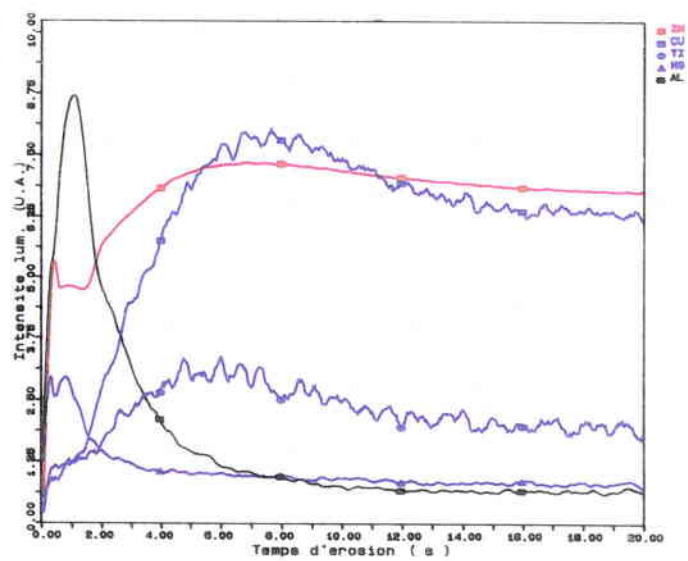


Fig. d : alliage 31903

Planche 1

concentration augmente lorsque l'on érode le matériau jusqu'à atteindre une valeur correspondant à l'asymptote de la courbe.

- le magnésium et l'aluminium forment un pic qui est situé en extrême surface et l'intensité des deux courbes chute lorsque le temps d'érosion augmente. Ceci signifie que le magnésium et l'aluminium sont strictement répartis dans les couches supérieures du matériau. C'est un résultat qui est assez surprenant puisque, lors de travaux antérieurs, on avait estimé que la répartition du magnésium était réalisées dans tout le volume de l'alliage et plus particulièrement aux joints de grains.

- le zinc, quant à lui, est moins présent en surface que dans le volume.

En effet, l'extrême surface de l'alliage est occupée par le magnésium et l'aluminium.

Il apparaît donc clairement que le magnésium et l'aluminium sont situés à l'extrême surface des alliages. De plus, l'intensité de ces deux éléments varie avec la teneur : plus la teneur est importante, plus le pic est grand. Les profils du cuivre et du titane confirment bien, d'autre part, que ces deux éléments sont répartis de manière homogène dans tout le volume de l'échantillon.

B) INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES

→ Fort de ces premiers résultats, nous avons voulu savoir si une augmentation des teneurs en cuivre et titane affectait leur profil de courbe ou influençait la répartition des deux autres éléments d'addition. Nous avons donc analysé les échantillons 40344 (3000 ppm de Cu, 1700 ppm de Ti, 0 ppm de Mg et 0 ppm d'Al) (planche 2, fig. c) et 40345 (même Cu, même Ti , même Al et 10 ppm de Mg) (planche 2, fig. d) et nous les avons comparé avec les échantillons de référence 31891

Les analyses SDL

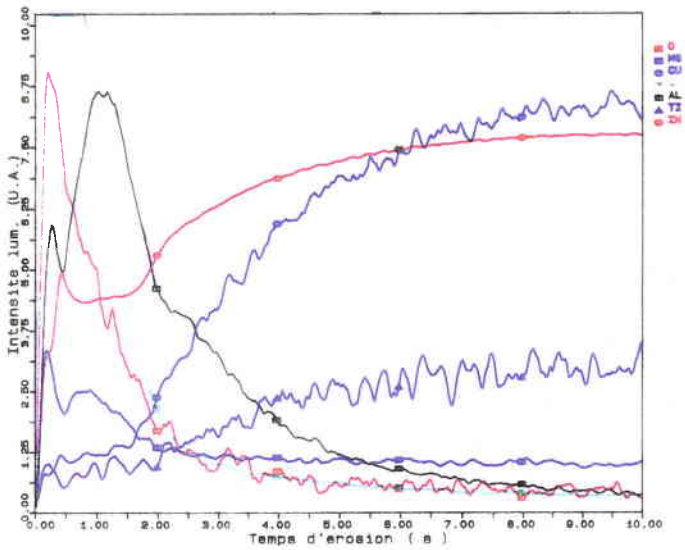


Fig. a : alliage 31891

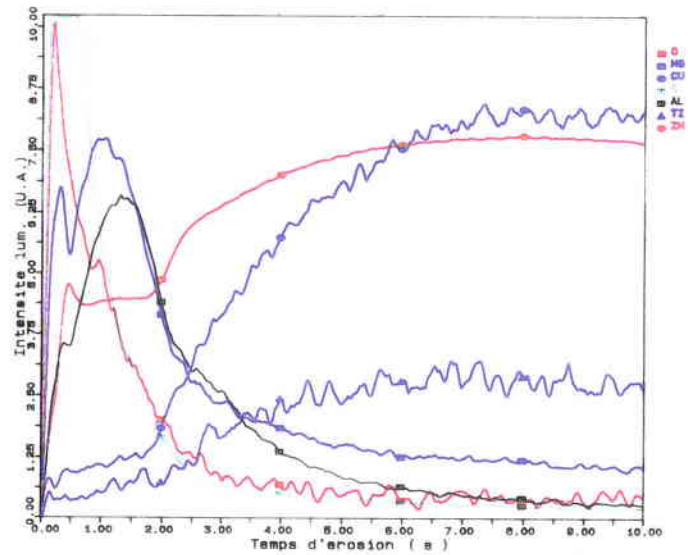


Fig. b : alliage 31965

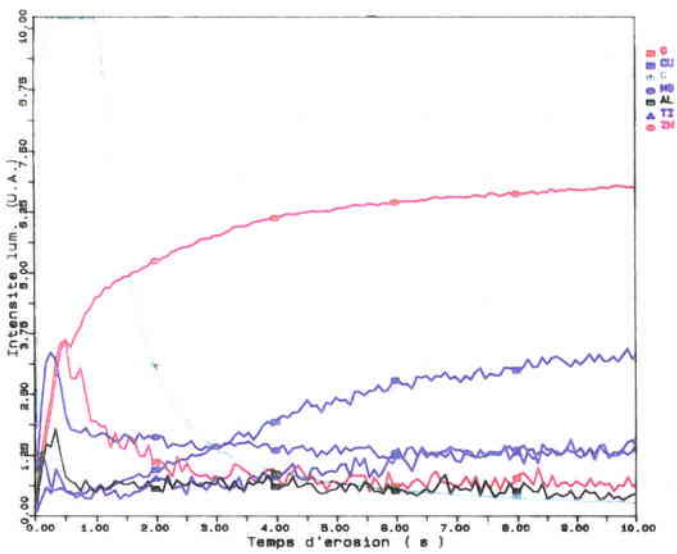


Fig. c : alliage 40344

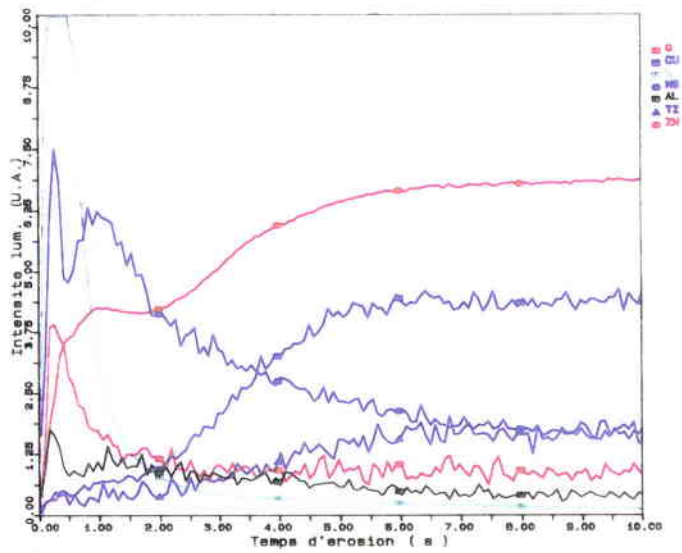


Fig. d : alliage 40345

Planche 2

(planche 2, fig. a) et 31965 (planche 2, fig. b) qui contiennent les mêmes teneurs en magnésium et aluminium.

Il apparaît que l'augmentation des teneurs en cuivre et titane n'influence pas le profil des courbes SDL. Seuls les profils des courbes de cuivre et de titane sont modifiés. En effet, les réglages étant effectués pour des teneurs classiques en cuivre et titane, lorsque celles-ci augmentent, il en résulte que l'intensité lumineuse recueillie est plus importante. Ainsi, les profils de ces éléments sont décalés vers des intensités lumineuses plus élevées.

→ Ensuite, nous nous sommes demandés si les conditions d'élaboration avaient une influence sur les profils de concentration. Pour ce faire, nous avons comparé deux à deux des échantillons qui ne se différenciaient que par leurs conditions d'élaboration, ceux-ci possédant des teneurs les plus proches possible. Les alliages choisis sont les suivants : 31891, 1.1, 31965 et 4.2 (planche 3, fig. a, c et b, d, respectivement) les échantillons 1.1 et 4.2 ayant été obtenus par coulée et laminage en laboratoire.
Les échantillons 1.1, 4.2 et 6.1 ont été analysés lors de l'etude de I. Beaujean (1992). Les compositions sont les suivantes :

Repère	Cu (g/t)	Ti (g/t)	Mg (g/t)
1.1	1748	771	0.6
4.2	1745	966	4.9
6.1	1742	1093	40.5

Tableau 5.2 : Analyse chimique des échantillons de laboratoire

Il apparaît que les profils des courbes sont inchangés, quelles que soient les conditions d'élaboration.

→ Nous avons alors comparé un échantillon fabriqué au laboratoire contenant beaucoup de magnésium (6.1 avec 40 ppm de Mg) et un alliage de coulée industrielle avec une teneur moyenne en magnésium (31965 avec 10 ppm de Mg) ; la teneur en aluminium de l'alliage 6.1 étant inconnue. Ces deux spécimens ont été choisis

Les analyses SDL

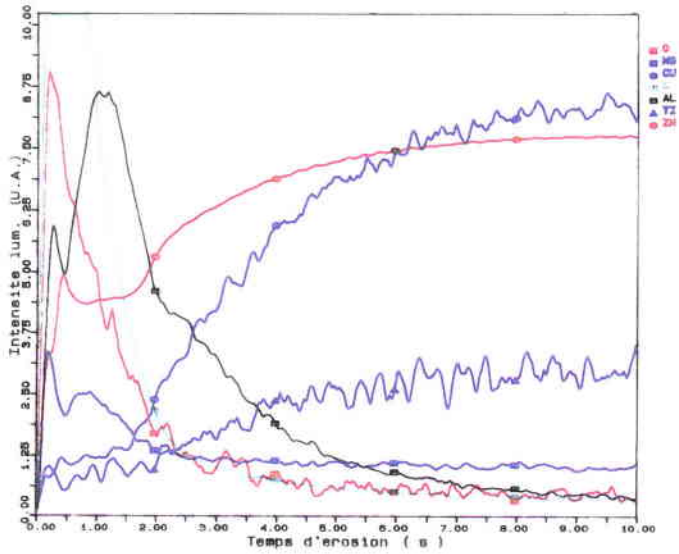


Fig. a : alliage 31891

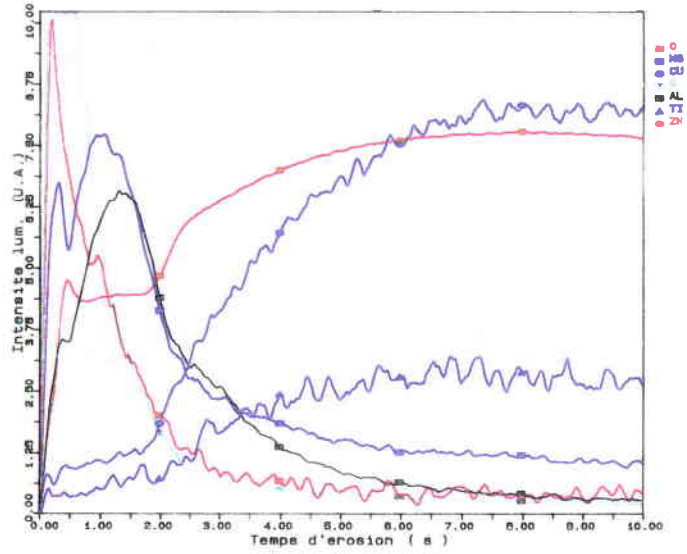


Fig. b : alliage 31965

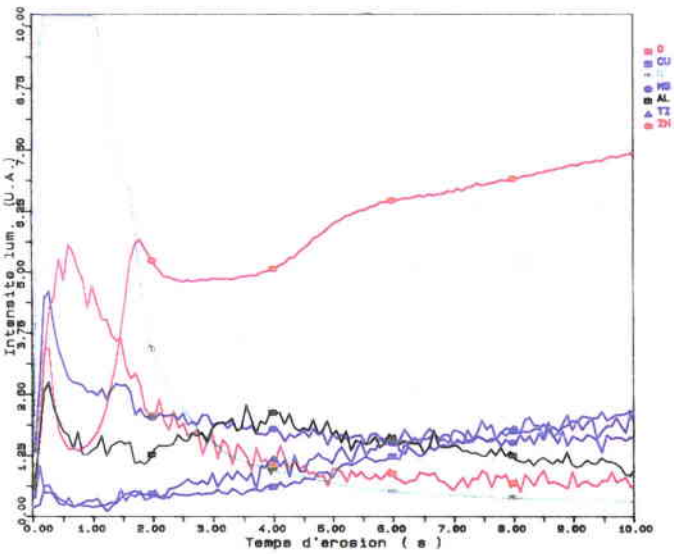


Fig. c : alliage 1.1

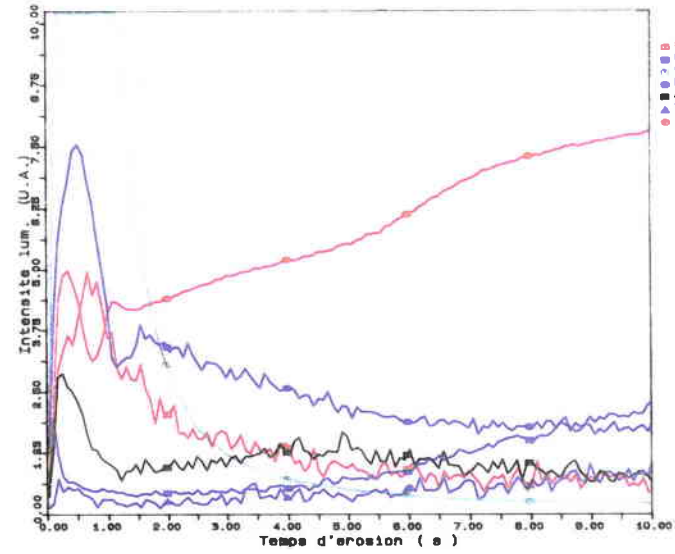


Fig. d : alliage 4.2

Planche 3

puisqu'il n'y a pas influence des conditions de coulée sur l'obtention des courbes SDL.

Il est évident d'après l'étude des courbes SDL qu'une forte augmentation de la teneur en magnésium ne change pas l'aspect du profil de concentration du magnésium. Simplement, le pic de magnésium de l'échantillon 6.1 (référencé "MG-6.1") est plus "large" que celui de l'échantillon 31965 (référencé "MG-965"), ce qui signifie que le magnésium est réparti sur une épaisseur plus importante (planche 4, fig. a).

Pour le comportement de l'aluminium, deux comportements différents pour l'alliage 6.1 sont notables (planche 4, fig. b) : un pic très faible en aluminium, d'une part et d'autre part, un pic beaucoup plus intense lorsque l'échantillon est dégraissé. Il apparaît donc que la répartition de cet élément dans l'alliage de laboratoire est moins homogène que dans l'échantillon industriel.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé un test sur les alliages 31894 et 6.1. Dix échantillons de 100 cm^2 ont été découpés pour chaque alliage et un impact a été réalisé au centre de ces éprouvettes. Les résultats confirment bien l'hypothèse émise : les échantillons industriels sont homogènes, les échantillons de laboratoire ne le sont pas.

→ Enfin, nous avons voulu vérifier si différents types de préparation des éprouvettes pouvaient modifier les profils des éléments. Pour cela, nous avons étudié les échantillons 31891 (planche 5, fig. a, b et c) et 31965 (planche 6, fig. a, b et c) dans trois conditions de préparation différentes des alliages : échantillon brut, poli à la pâte diamantée (très légère abrasion afin de s'affranchir de la rugosité due au laminage) et poli papier classique pour l'analyse de texture (mêmes conditions de polissage que lors des travaux antérieurs).

Il apparaît clairement que lorsqu'un impact est réalisé sur un échantillon poli à la pâte diamantée, les pics du magnésium et de l'aluminium chutent. De plus, lorsqu'on réalise une analyse SDL sur les

Les analyses SDL

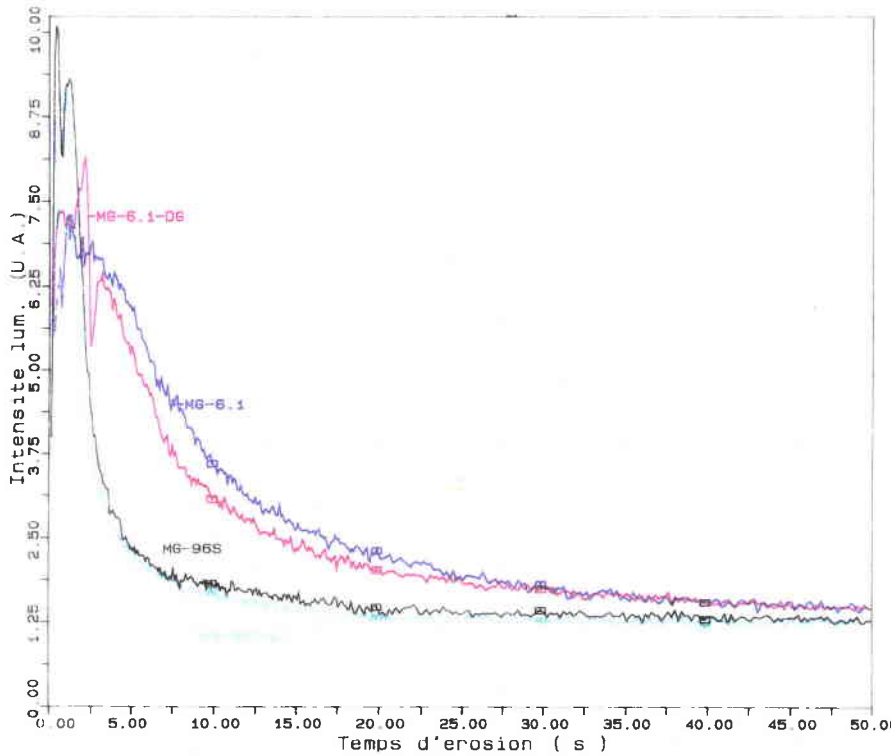


Fig. a : profil du magnésium pour les alliages 6.1 et 31965 dégraissés et non dégraissés

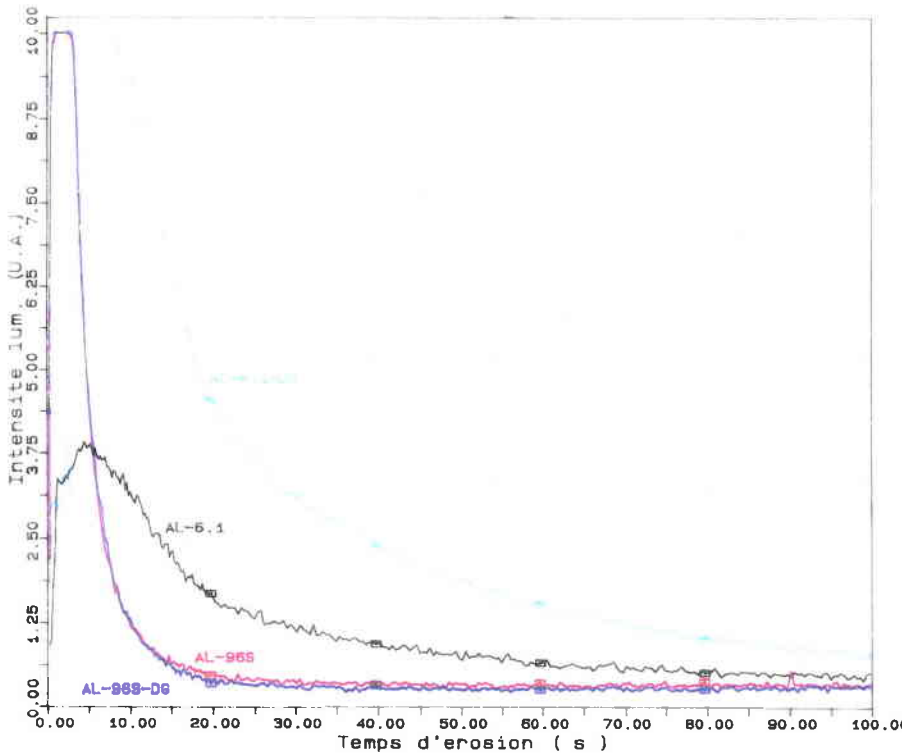


Fig. b : profil de l'aluminium pour les alliages 6.1 et 31965 dégraissés et non dégraissés

Les analyses SDL

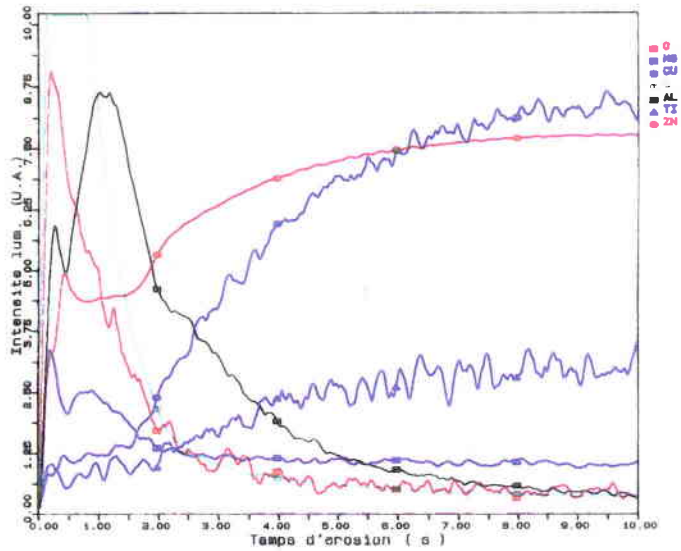


Fig. a : alliage 31891 brut

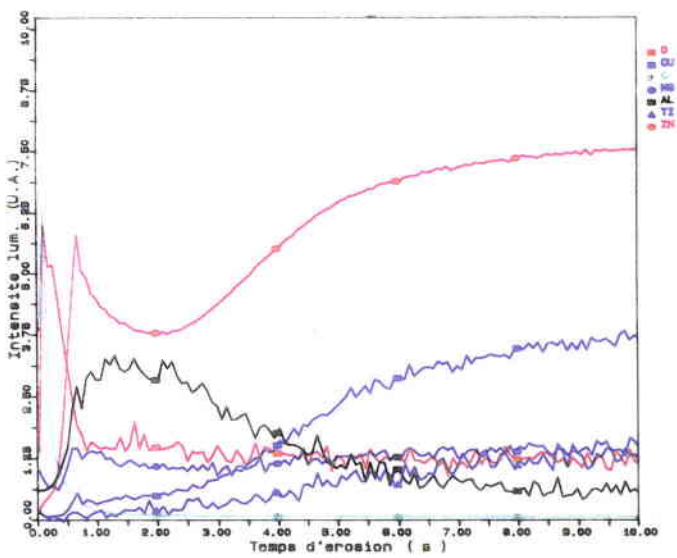


Fig. b : alliage 31891 poli pâte diamantée

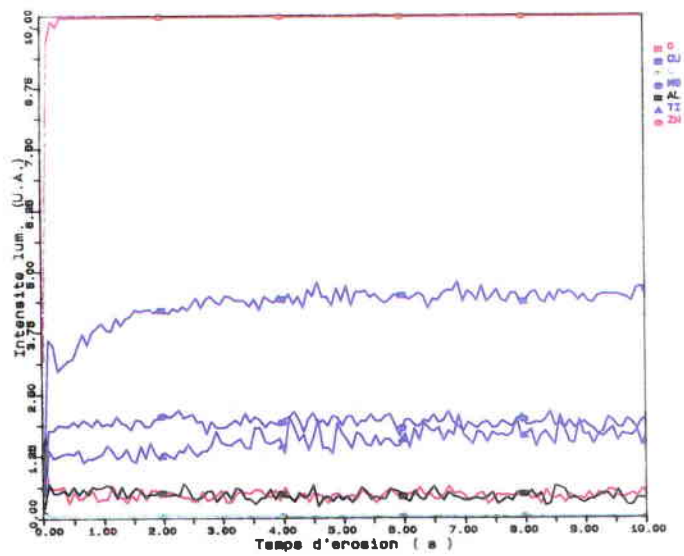


Fig. c : alliage 31891 poli pour l'analyse de texture classique

Les analyses SDL

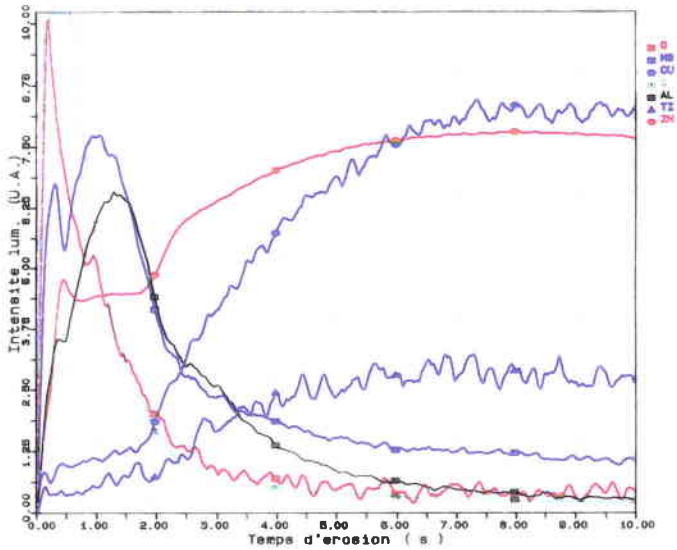


Fig. a : alliage 31965 brut

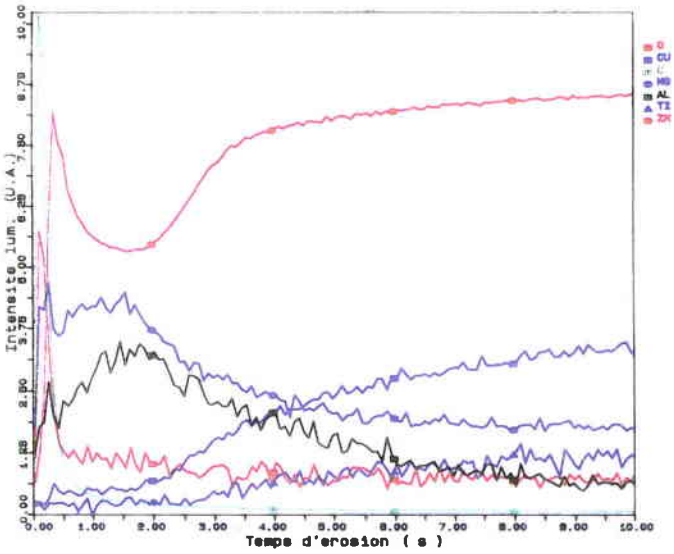


Fig. b : alliage 31965 poli pâte diamantée

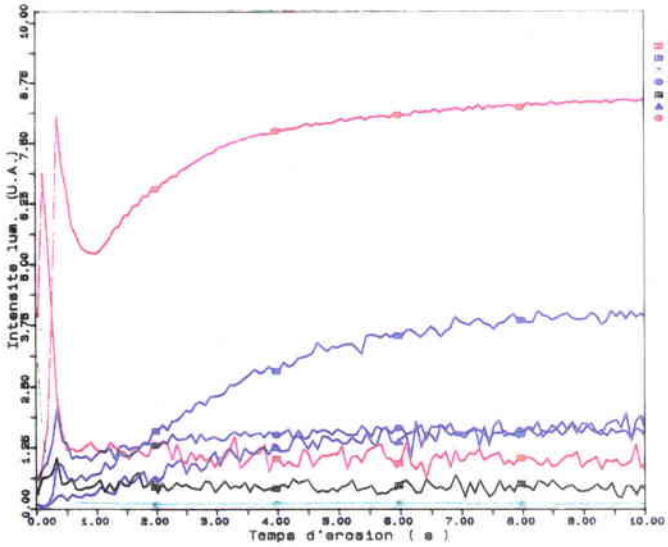


Fig. c : alliage 31965 poli pour l'analyse de texture classique

échantillons polis pour l'analyse de texture classique, les pics du magnésium et de l'aluminium ont complètement disparu et ceci quels que soient les alliages : sans magnésium 31891 (planche 5, fig. a, b et c) et avec magnésium 31965 (planche 6, a, b et c).

En ce qui concerne les profils du cuivre et du titane, ceux-ci restent inchangés.

Compte tenu de la répartition des différents éléments d'addition dans le matériau, nous avons voulu savoir si ces éléments étaient déjà distribués de la même façon et suivant les mêmes profils dans la brame; ceci pouvant nous donner des informations supplémentaires quant au moment de la répartition des éléments au sein du matériau.

C) L'ANALYSE DE LA BRAME

Nous avons donc déterminé la répartition des éléments à la sortie de la machine Hazelett.

Pour cela, nous avons analysé une brame de la production courante, puisque même si le magnésium et l'aluminium ont des teneurs faibles, ce sont des éléments qui sont bien détectés en SDL.

Une brame de 9 mm a été découpée en deux morceaux afin de faire une analyse sur les deux faces externes, ainsi que les deux faces internes (coeur de la brame).

Sur les deux graphes des faces externes (planche 7, fig. a et b), il apparaît que les profils du cuivre et du titane sont identiques à ceux des tôles. Quant au magnésium et à l'aluminium, ceux-ci sont répartis en surface. Les résultats des impacts SDL réalisés sur les faces internes de la brame (planche 7, fig. c et d) (coeur du matériau) confirment bien les résultats obtenus sur la surface. Il est à noter que les petits pics de magnésium et d'aluminium que l'on peut voir sur les courbes SDL du coeur de la brame sont dus à une pollution et non à la présence de ces

Les analyses SDL

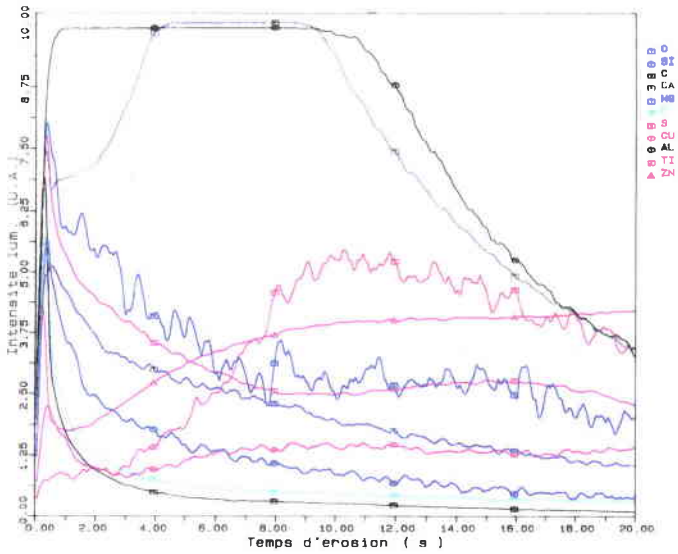


Fig. a : analyse de la face externe de la brame (dessus)

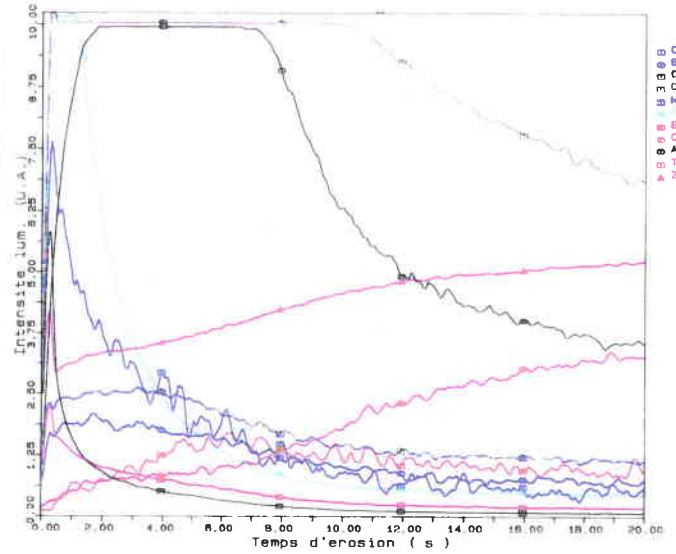


Fig. b : analyse de la face externe de la brame (dessous)

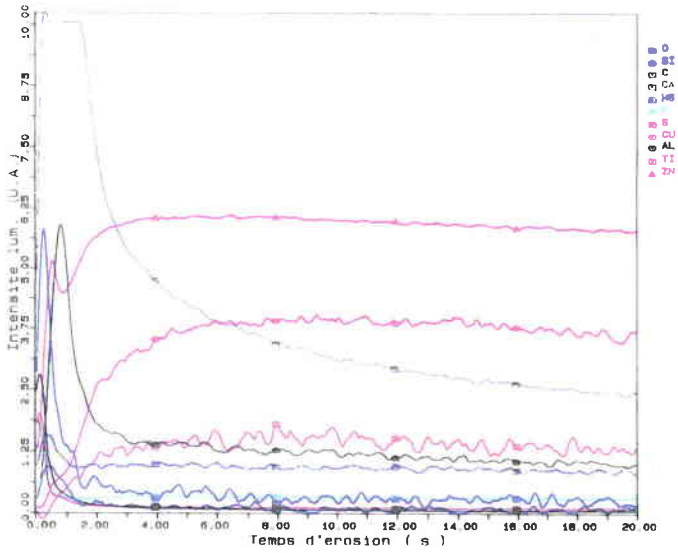


Fig. c : analyse de la face interne de la brame (dessus)

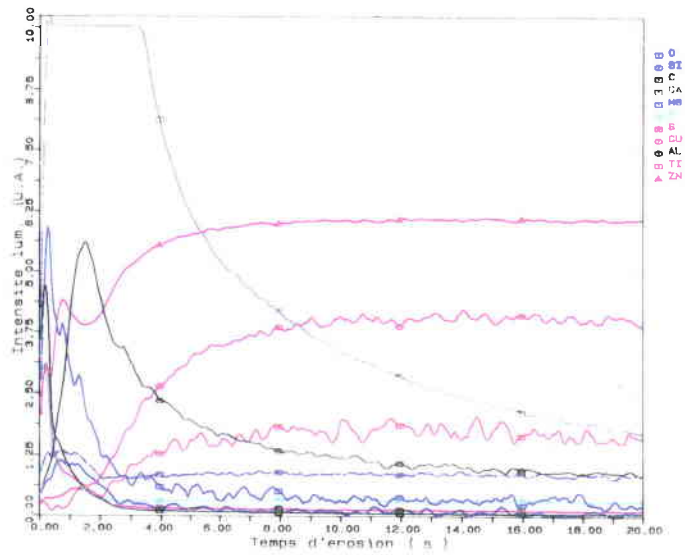


Fig. d : analyse de la face interne de la brame (dessous)

deux éléments en grande quantité. En effet, la brame a été découpée à la meule et celle-ci contient des particules d'alumine et de magnésie.

Une hypothèse peut être émise quant à la répartition du magnésium et de l'aluminium à la surface du matériau : il semblerait que ces deux éléments occupent des lacunes à la surface du matériau. Lorsque la totalité de ces lacunes est occupée, les deux éléments sont refoulés vers le coeur de l'alliage. En effet, lorsque la teneur en magnésium augmente (échantillon 6.1), le pic s'élargit alors que son intensité reste constante.

Lorsque l'on superpose les courbes des alliages "magnésium seul", "magnésium + aluminium" et "aluminium seul" (planche 8, fig. a et b), le pic du magnésium est toujours le plus proche de la surface. Ainsi, il semble que le magnésium migre plus vite que l'aluminium sans pour autant que l'on puisse tirer des conclusions quant à l'état chimique des deux éléments : état métallique ou oxyde. S'il y a formation d'oxyde d'aluminium, il est fortement probable que cela se réalise lors de la coulée. En ce qui concerne le magnésium, il est difficile de déterminer si sa formation est réalisée dans le bain ou lors de la coulée.

D'autre part, aux teneurs utilisées, le magnésium ne précipite avec aucun des éléments en présence, d'après l'étude des diagrammes binaires Al-Mg, Cu-Mg, Ti-Mg et Zn-Mg.

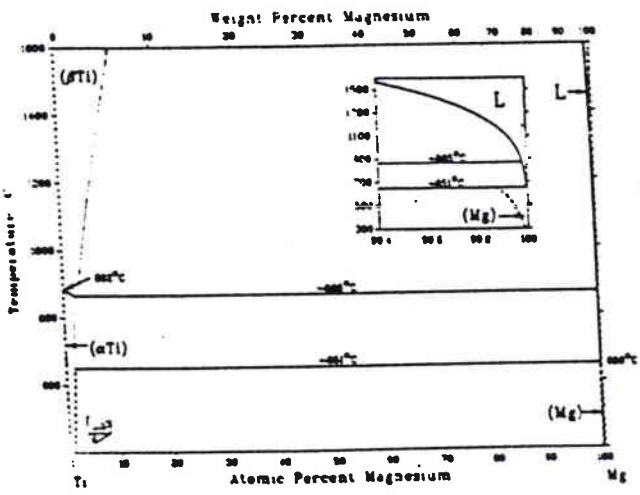


Diagramme Ti-Mg (Murray (1986))

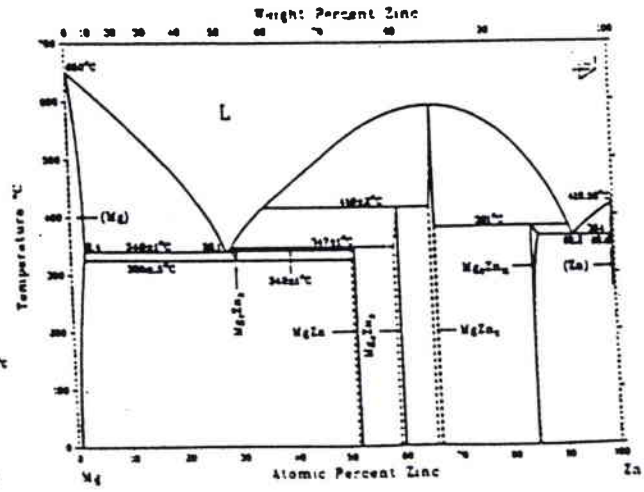


Diagramme Zn-Mg (Clark (1986))

Les analyses SDL

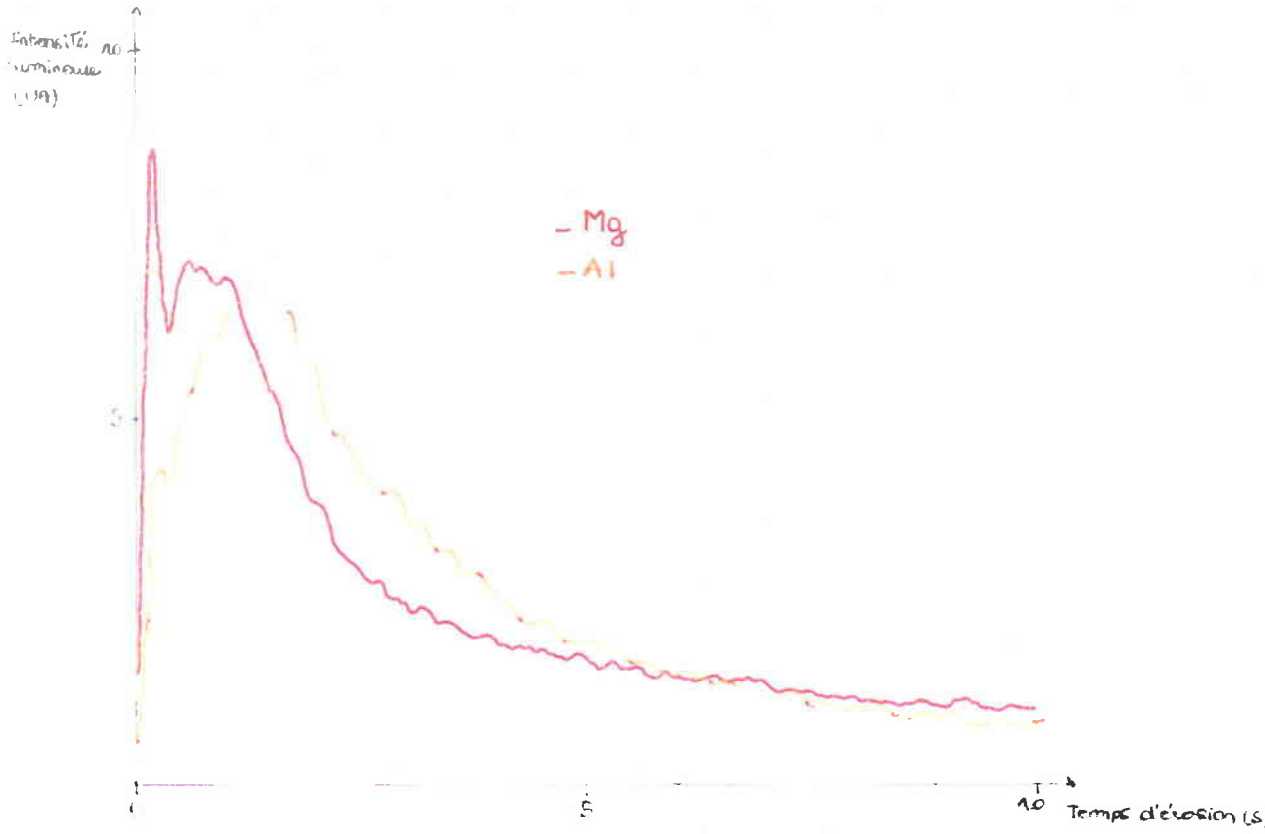


Fig. a : profils du magnésium et de l'aluminium dans l'alliage 31894 ("Mg + Al")

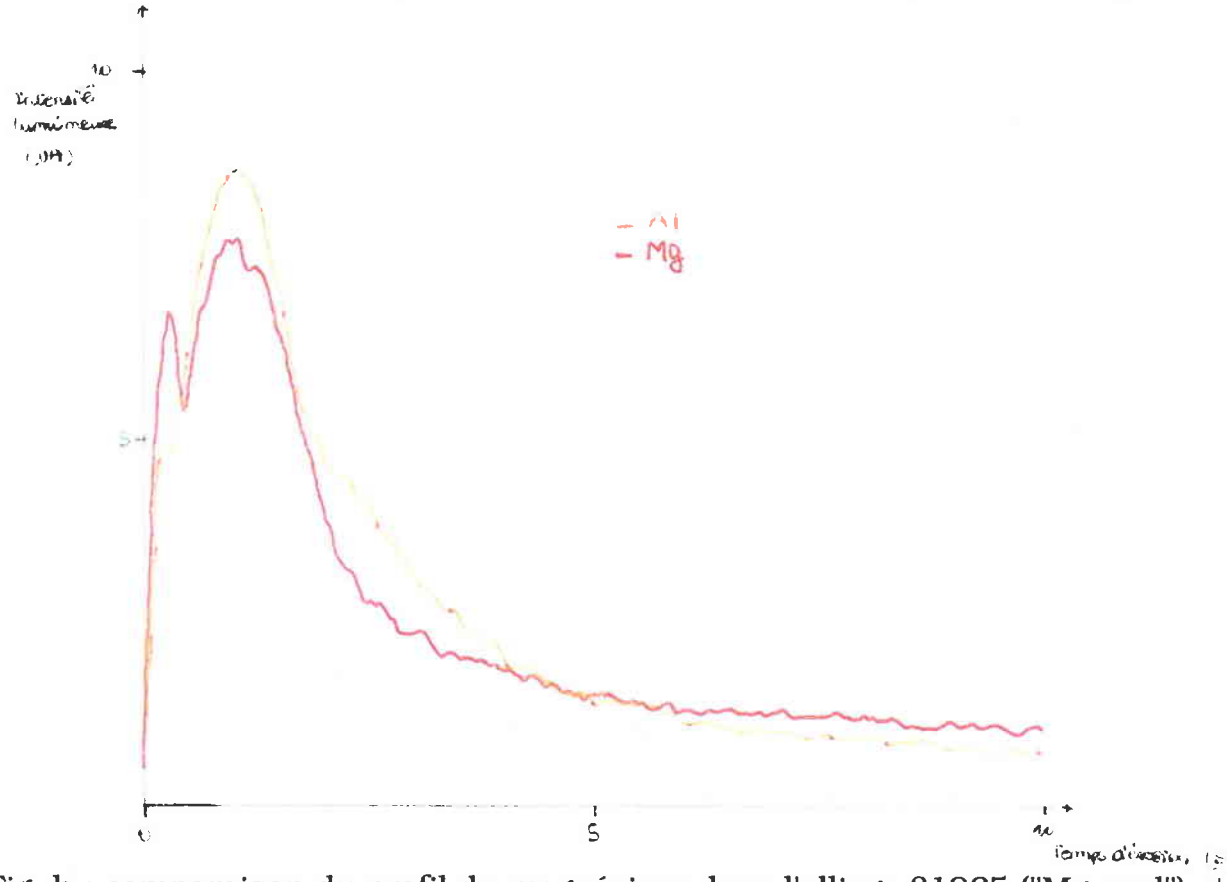


Fig. b : comparaison du profil du magnésium dans l'alliage 31965 ("Mg seul") et du profil de l'aluminium dans l'alliage 31903 ("Al seul")

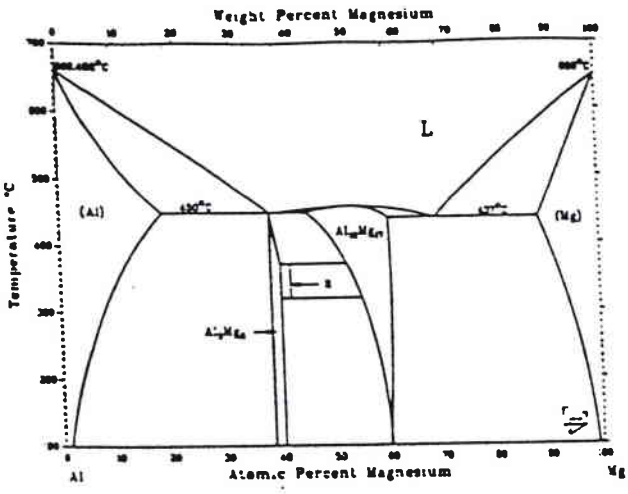


Diagramme Al-Mg (Murray (1982))

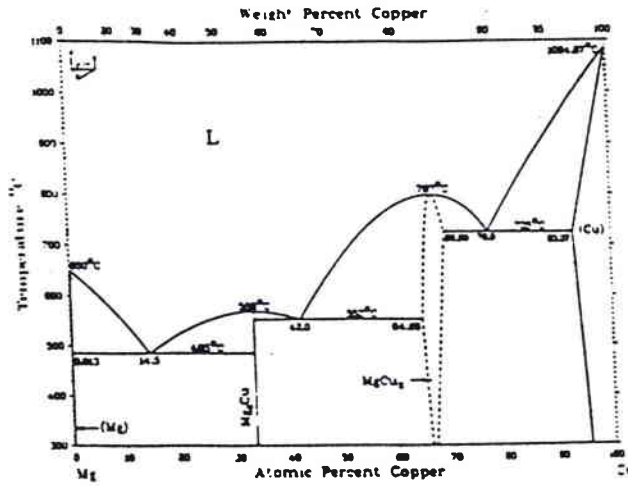


Diagramme Cu-Mg (Nayeb-Nashemi (1984))

III. LES ANALYSES SIMS

La localisation des différents éléments d'addition déterminée en SDL étant surfacique, il devient intéressant de savoir si le magnésium et l'aluminium sont répartis uniformément sur toute la surface de l'échantillon ou aux joints de grains. Cela est possible par l'analyse en SIMS statique, car des amas d'éléments d'addition aux joints de grains sont particulièrement visibles. L'utilisation de la SIMS dynamique permettra de savoir plus précisément sur quelle épaisseur sont répartis les éléments puisque la profondeur érodée est facilement contrôlable.

A) LA SIMS STATIQUE

1) *Le zinc*

Les analyses de SIMS statique ont été réalisées sur l'alliage 31894 qui renferme (en teneurs visées) 1750 ppm de Cu, 750 ppm de Ti, 10 ppm de Mg et 150 ppm d'Al.

Comme on peut le voir sur la planche 9 (fig. a), le pic de la masse du zinc est bien apparent. La figure a) de la planche 10 montre un graphe de la répartition du zinc. Il apparaît que le zinc est réparti uniformément à la surface de l'échantillon, ceci étant confirmé par la photographie de la planche 11 et par la photographie 5.b.

2) *Le magnésium et l'aluminium*

La détermination de la présence du magnésium a été réalisée sur l'échantillon 31894, alors que celle de l'aluminium a été effectuée sur l'alliage 31903 (photographie 5.a) qui contient les mêmes teneurs en titane, cuivre et aluminium et pas de magnésium.

Les pics de masse du magnésium et de l'aluminium sont visualisés sur la planche 9, fig. b. Le magnésium a pu être localisé après une légère abrasion en cage ESCA car il est masqué par une grande quantité de carbone. Le graphe de la répartition du magnésium (planche 10, fig. b), ainsi que la planche 11 montrent que le magnésium est réparti lui aussi, tout comme le zinc, uniformément à la surface de l'échantillon. Les photographies de la planche 11 montrent bien qu'il ne ségrège pas aux joints de grains.

Il faut souligner que les plages de faible intensité que l'on peut voir sur la cartographie de la répartition du magnésium sont dues, d'une part à la rugosité du matériau et, d'autre part au plus faible rendement de pulvérisation du magnésium par rapport à celui du zinc.

Fig. a : pic de masse du zinc

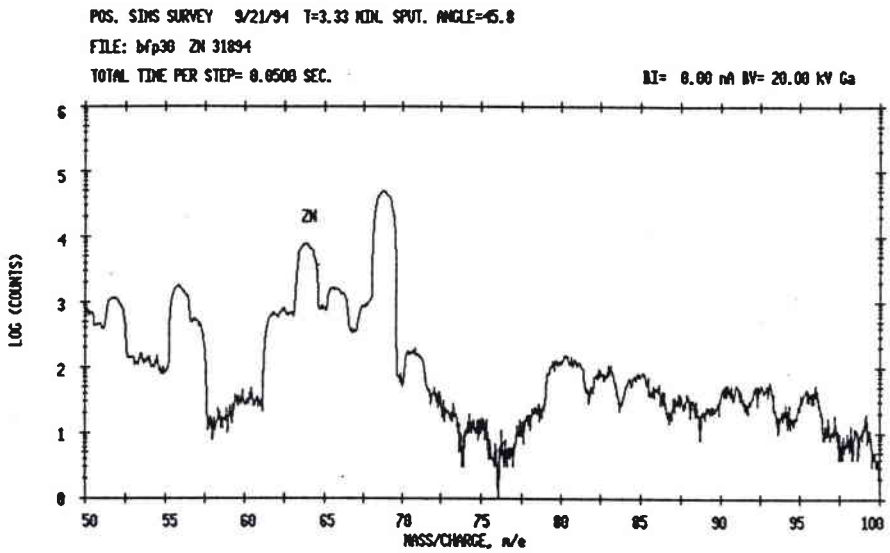


Fig. b : pic de masse du magnésium et de l'aluminium

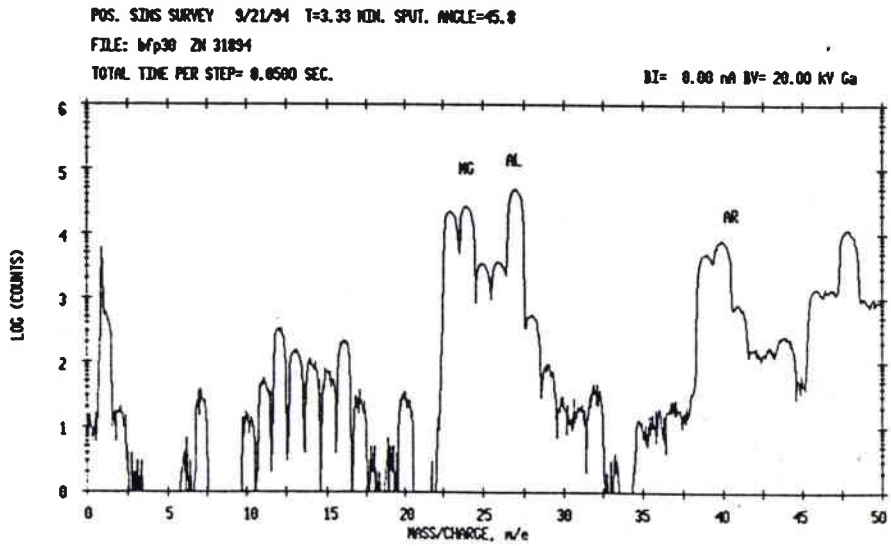


Planche 9

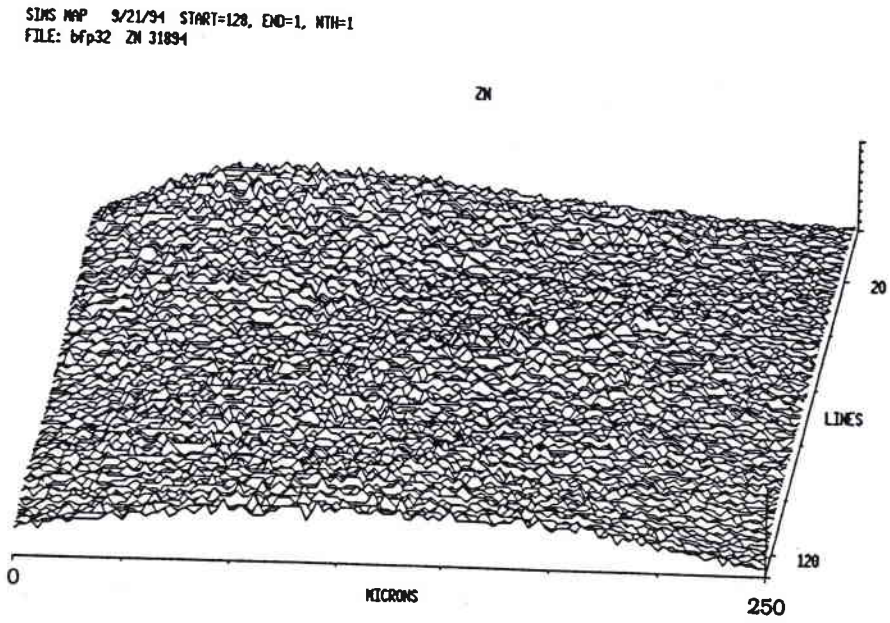


Fig. a : cartographie de la répartition du zinc à la surface de l'échantillon

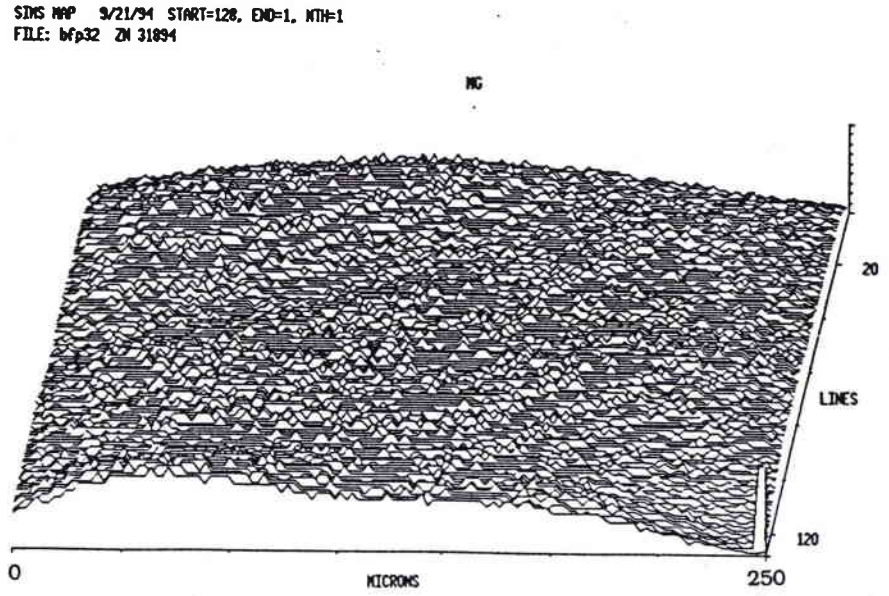
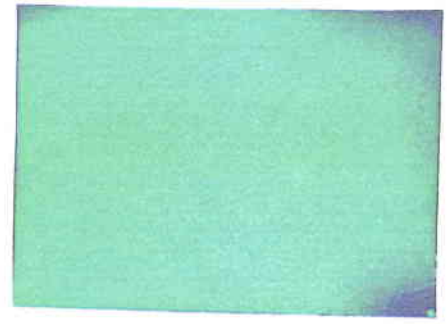


Fig. b : cartographie de la répartition du magnésium à la surface de l'échantillon

Planche 10

Cartographie en SIMS statique

a



b

c

Fig. a : répartition du zinc à la surface de l'échantillon

Fig. b : répartition du magnésium à la surface de l'échantillon

Fig. c : répartition du zinc et du magnésium à la surface de l'échantillon

En ce qui concerne l'aluminum, celui-ci est réparti, tout comme le magnésium, uniformément à la surface de l'alliage. Il n'y a aucune ségrégation aux joints de grains. Si on avait observé un enrichissement préférentiel du magnésium ou de l'aluminium à la surface des alliages, on aurait aperçu des spots d'aluminium ou de magnésium qui auraient dessiné le contour des joints de grains à la surface de la matrice de zinc-cuivre.

10 µm

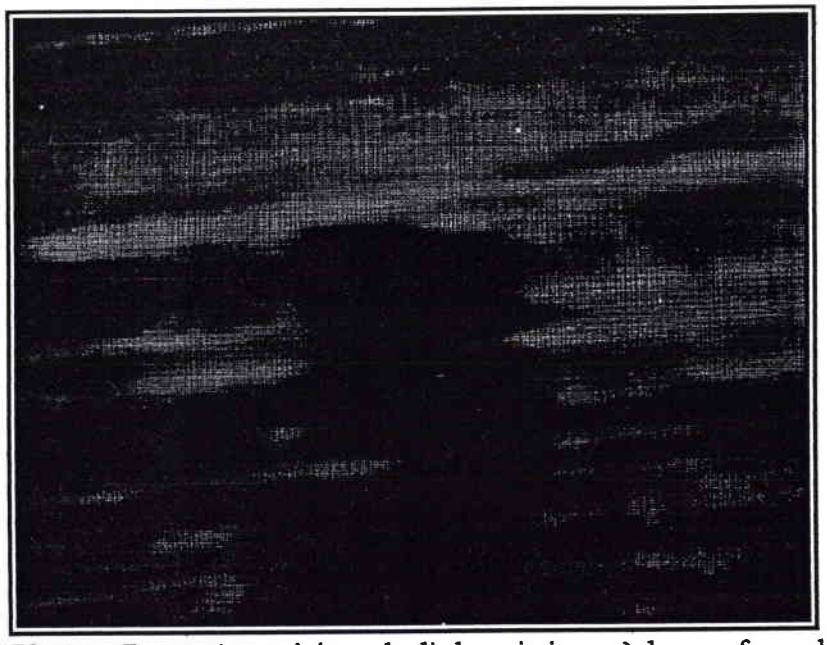


Photo. 5.a : répartition de l'aluminium à la surface de l'alliage 31903

10 µm

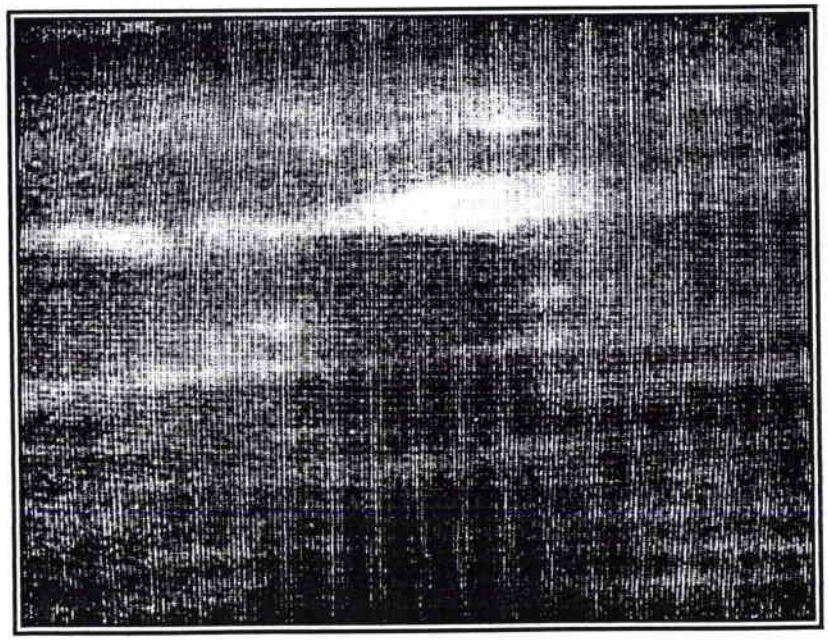


Photo. 5.b : répartition du zinc à la surface de l'alliage 31903

B) SIMS ET SNMS DYNAMIQUES

Les échantillons 31894 et 31903 sont étudiés, afin de comparer les profils de concentration du magnésium et de l'aluminium. La profondeur d'érosion est déterminée avec une sonde qui distingue les changements de topographies des échantillons. Le passage d'un capteur au-dessus de l'impact permet de déterminer sa profondeur exacte et connaissant le temps d'érosion, il est possible de le convertir en profondeur érodée puisque l'on connait la durée d'un essai.

1) *Le zinc, le cuivre et le titane*

Les résultats des analyses en SIMS statique sont repris sur la planche 12 (fig. a et b), pour l'alliage 31894 et planche 13 (fig.a et b) pour l'échantillon 31903. Les profils de concentration des différents éléments sont tracés en fonction de la profondeur de pénétration du faisceau d'ions primaires. Celle-ci est déterminée après les mesures en SIMS en évaluant la profondeur de l'impact.

Il est bien confirmé, d'après les profils de concentration, que la présence d'oxygène modifie les profils des éléments à l'extrême surface. En effet, les concentrations des éléments zinc, cuivre et titane chutent jusqu'à une valeur asymptotique, ce qui est assez étonnant, car ils ne sont pas répartis à l'extrême surface. Si on divise les profils de concentration des éléments par le profil du zinc et ceci point par point, on s'aperçoit que le cuivre et le titane montrent un profil similaire à ceux obtenus en SDL. En effet, leur concentration augmente entre 0 et 1 µm de profondeur érodée (planche 12 et 13, fig. b).

L'obtention de profil identique à la SDL est confirmé par les résultats de SNMS (planche 14), pour les deux échantillons, puisque ce type d'analyse n'est pas influencé par la présence d'oxygène ; l'ionisation étant réalisée ultérieurement à l'éjection des particules.

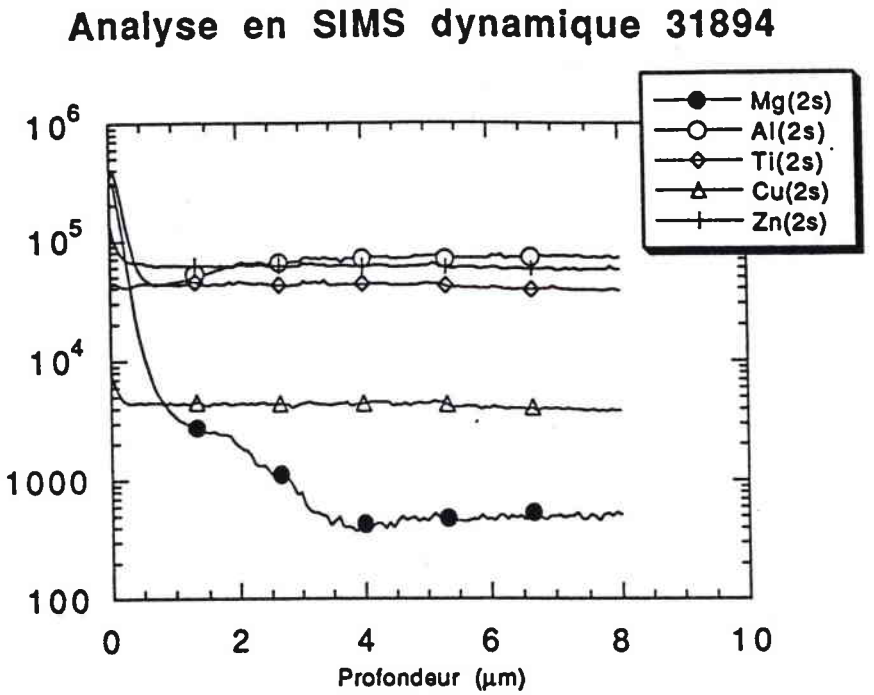


Fig. a : alliage 31894 : profils de concentration en SIMS du Zn, du Cu, du Ti, du Mg et de l'Al

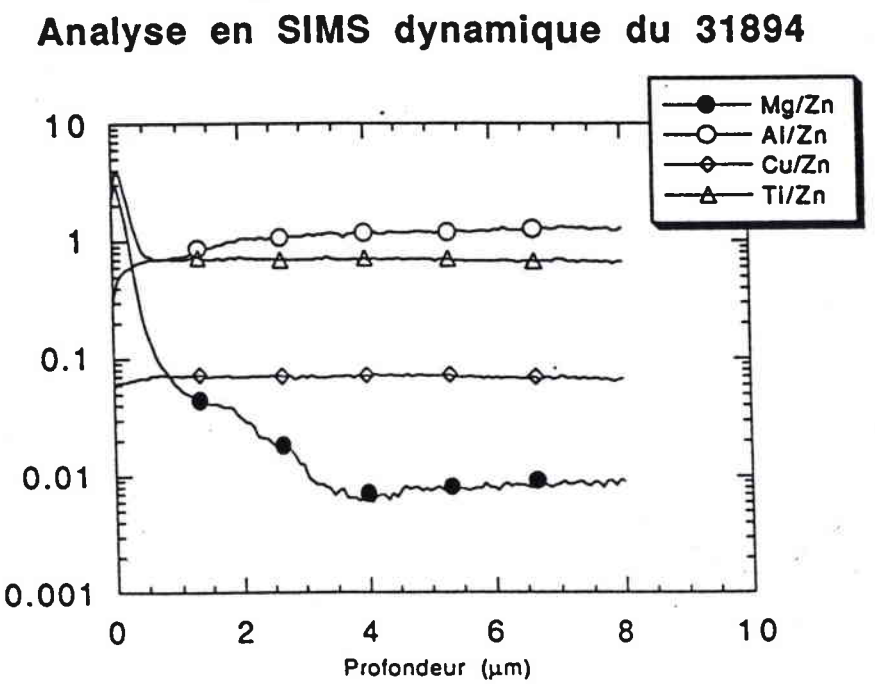


Fig. b : alliage 31894 : profils de concentration en SIMS relatifs au Zn du Cu, du Ti, du Mg et de l'Al

Planche 12

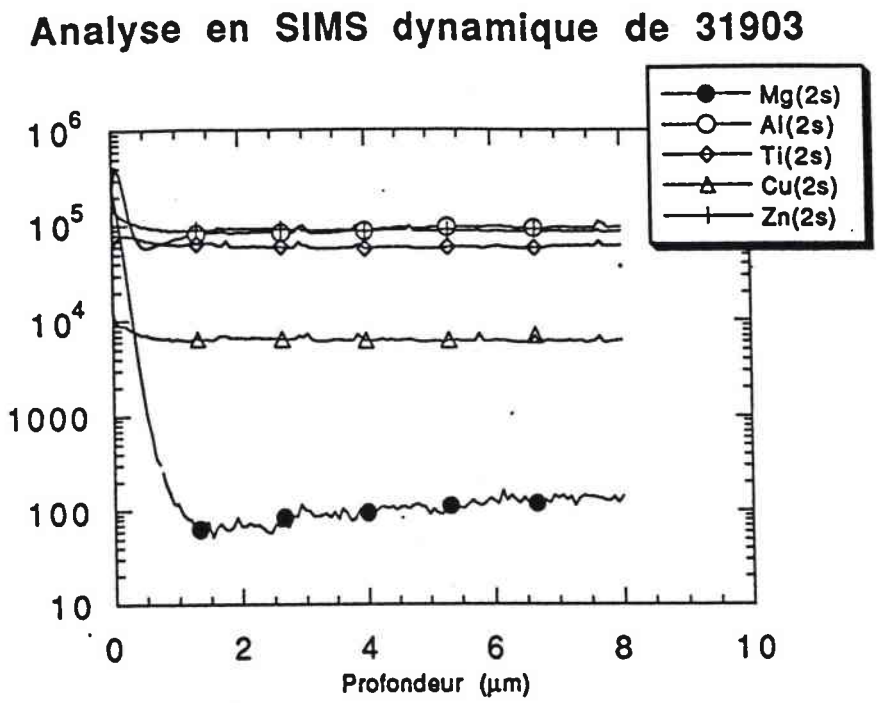


Fig. a : alliage 31903 : profils de concentration en SIMS du Zn, du Cu, du Ti, du Mg et de l'Al

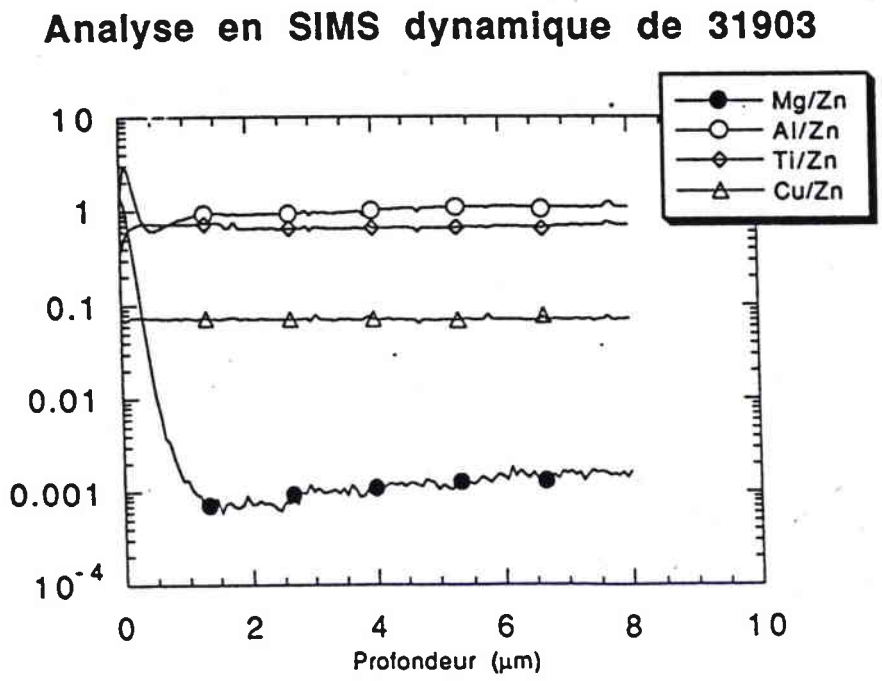


Fig. b : alliage 31903 : profils de concentration en SIMS relatifs au Zn, du Cu, du Ti, du Mg et de l'Al

Planche 13

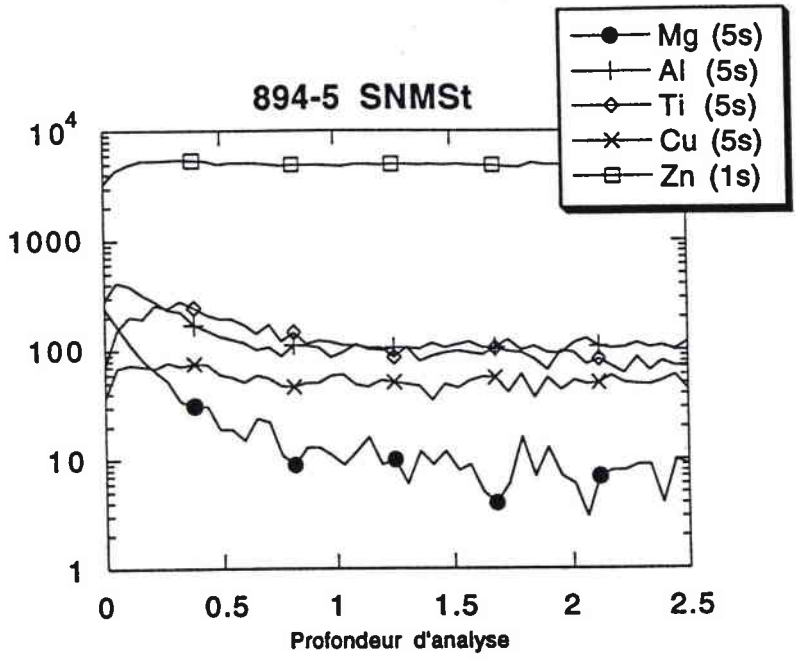


Fig. a : alliage 31894 : profils de concentration en SNMS du Zn, du Cu, du Ti, du Mg et de l'Al

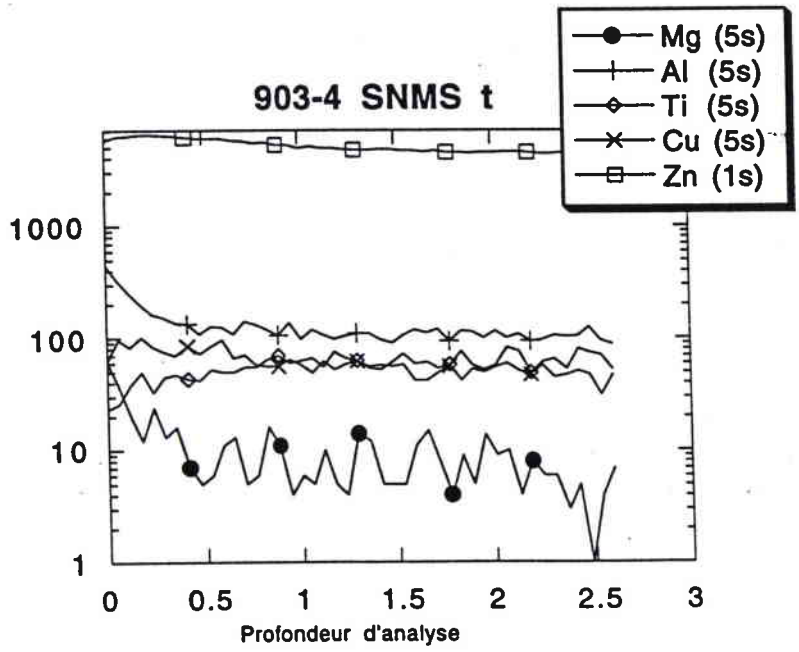


Fig. b : alliage 31903 : profils de concentration en SNMS du Zn, du Cu, du Ti, du Mg et de l'Al

Planche 14

2) *Le magnésium et l'aluminium*

Les profils de concentration du magnésium et de l'aluminium obtenus en SIMS sont similaires à ceux de la SDL. C'est-à-dire que les concentrations de ces deux éléments chutent très rapidement.

Après 4 µm d'érosion pour l'alliage 31894, le magnésium est au niveau minimum. Pour l'échantillon 31903, ce niveau est atteint au bout de 1.5 µm d'érosion, ce qui reste logique étant donné que la teneur en magnésium est beaucoup plus faible dans l'alliage 31903 que dans l'échantillon 31894.

En ce qui concerne les profils de concentration de l'aluminium pour les deux alliages, ils sont identiques. Dès 1 µm d'érosion, l'aluminium a atteint son niveau minimum. Un enrichissement en surface de l'aluminium est notable.

Il apparaît donc que les résultats de SIMS (statique et dynamique) et SNMS confirment les profils de concentration obtenus en SDL. La répartition des éléments est identique en fonction de la profondeur érodée. Cependant, les analyses de SIMS ont pu donner des résultats plus précis que la SDL, quant à l'épaisseur occupée par le magnésium et l'aluminium dans l'alliage ; l'état de liaison de ces deux éléments demeure néanmoins inconnu.

IV. LES ANALYSES ESCA

Puisque les analyses SDL et SIMS ont pu fournir des informations quant à la répartition des éléments dans la tôle, il nous a semblé intéressant de caractériser les états de liaisons du zinc, du magnésium et de l'aluminium. Pour ce faire, la technique de l'ESCA, particulièrement adaptée à ce type d'investigation, a été utilisée.

Les analyses ont été réalisées sur les deux échantillons suivants : 31894 (1750 ppm de Cu, 750 ppm de Ti, 10 ppm de Mg et 150 ppm d'Al) et 31903 (même Cu, Ti et Al sans Mg).

Les résultats se présentent sous la forme de deux types de courbes : une vision d'ensemble des spectres [planches 15 (31894) et 16 (31903)] et une vision plus restreinte correspondant à chaque domaine d'énergie des éléments recherchés [planches 17 (31894 avant bombardement ionique) et 18 (31894 après bombardement ionique)].

La planche 15 montre le spectre de l'échantillon 31894 brut (avant BI) (fig. a) et celui du même échantillon bombardé ioniquement (après BI) pendant vingt cinq secondes (fig. b). Cette abrasion permet d'enlever la couche de contamination due à l'exposition à l'air (absorption de carbone et d'oxygène à la surface du matériau). La planche 16, quant à elle, montre les résultats de l'échantillon 31903 brut (fig. a) et du même échantillon bombardé ioniquement (fig. b).

Il apparaît qu'un certain nombre d'éléments ne sont pas visibles, ni avant et ni après bombardement, et ceci pour les deux échantillons. Ce sont le cuivre, le titane et l'aluminium. Ces résultats ne sont pas contradictoires avec ceux déjà acquis, car l'ESCA est une technique particulièrement fine ; les atomes étant érodés couche par couche sur une très faible profondeur. Ainsi les trois éléments cités ci-dessus ne sont pas localisables à cette profondeur et un bombardement ionique prolongé nécessiterait des temps de manipulation particulièrement longs pour des résultats aléatoires.

En ce qui concerne les deux échantillons analysés (31894 et 31903), il apparaît, comme prévu, que le bombardement ionique favorise l'abrasion du carbone, comme on peut le voir sur les planches 15 (fig. b) et 16 (fig. b) avec la diminution du pic du carbone par rapport aux figures a) de ces mêmes planches.

Les deux échantillons 31894 et 31903 présentent donc le même comportement. C'est pourquoi, pour l'analyse en domaines d'énergie

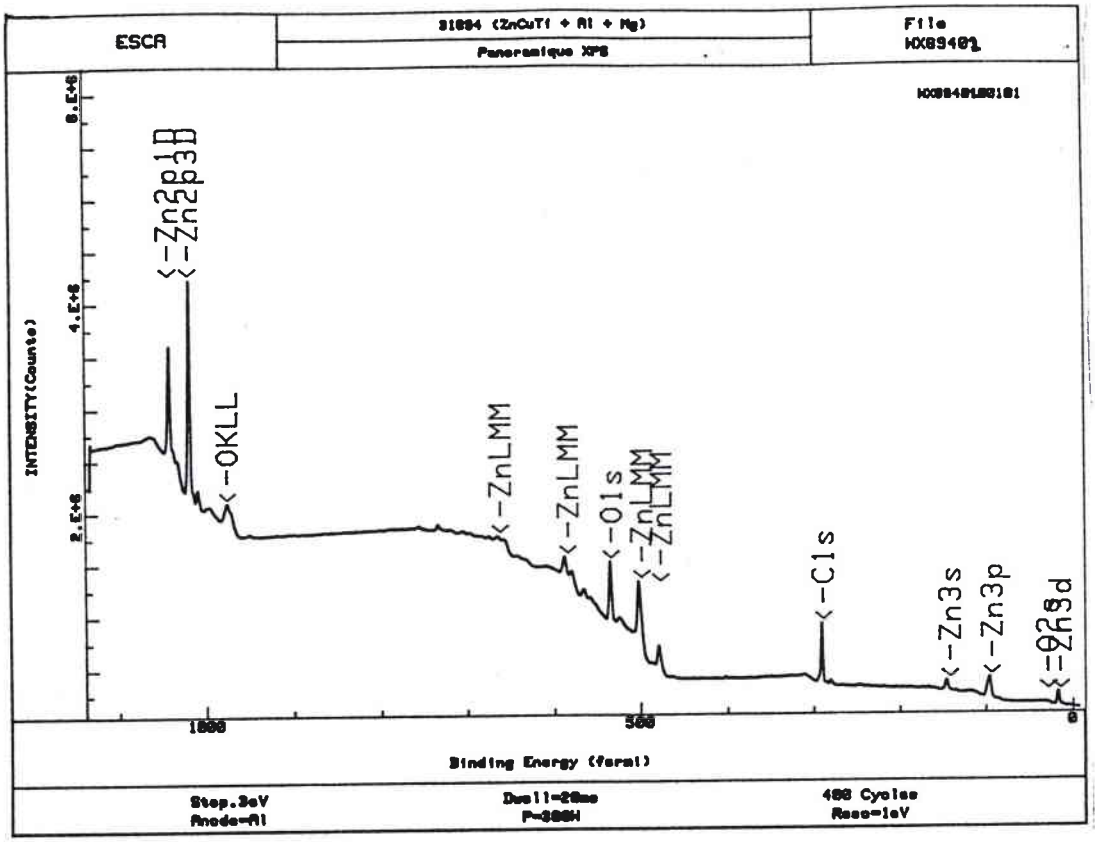


Fig. a : spectre ESCA global de l'échantillon 31894

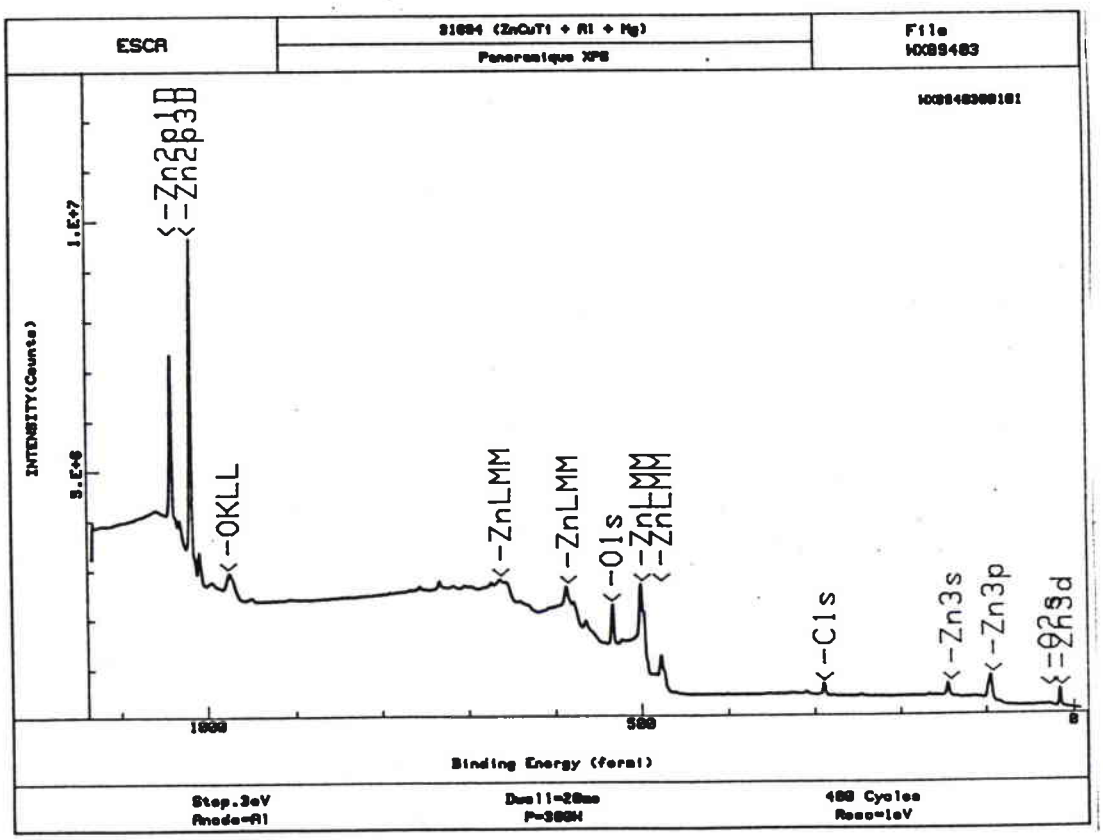


Fig. b : spectre ESCA global de l'échantillon 31894 bombardé ioniquement

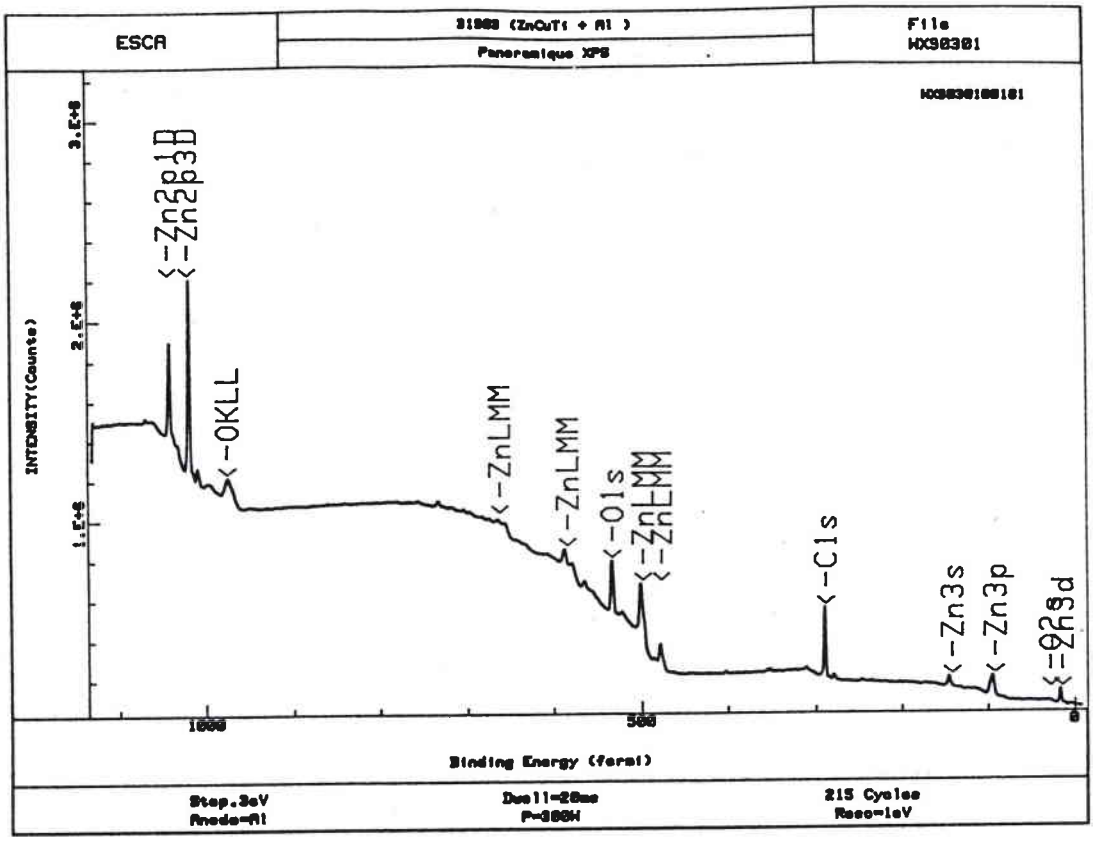


Fig. a : spectre ESCA global de l'échantillon 31903

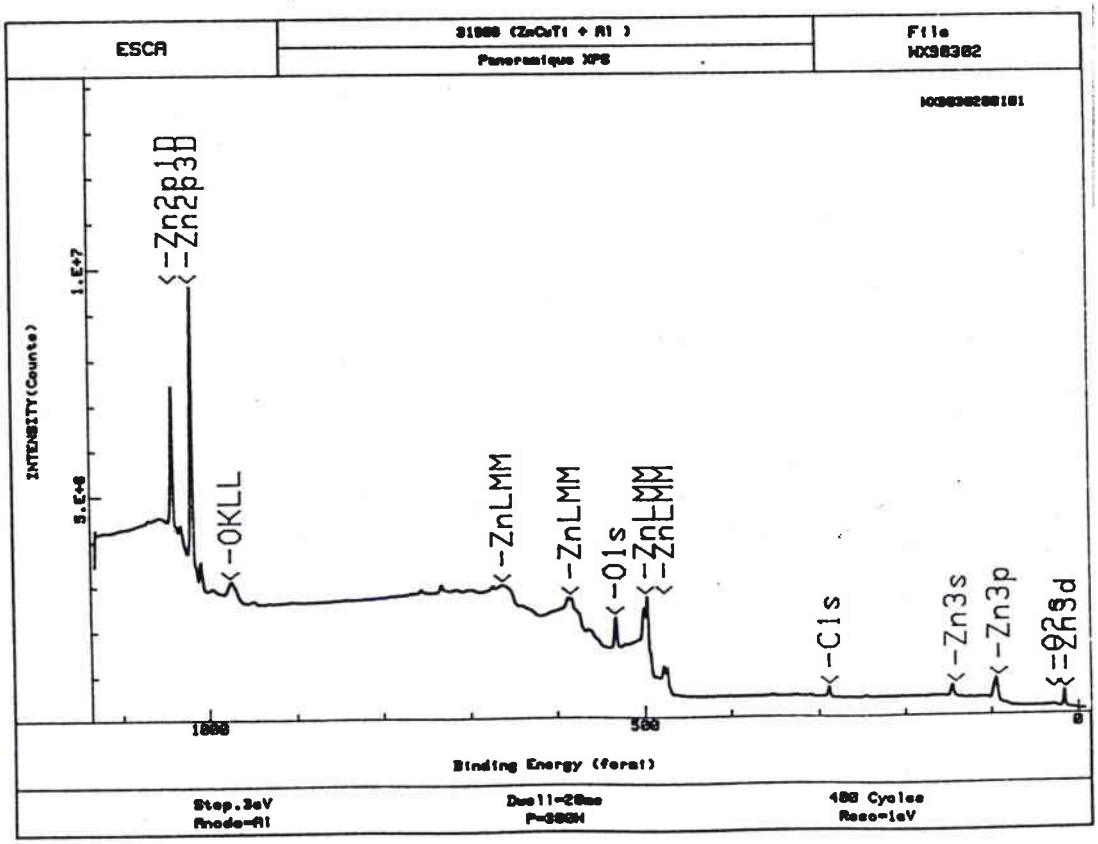


Fig b : spectre ESCA global de l'échantillon 31903 bombardé ioniquement

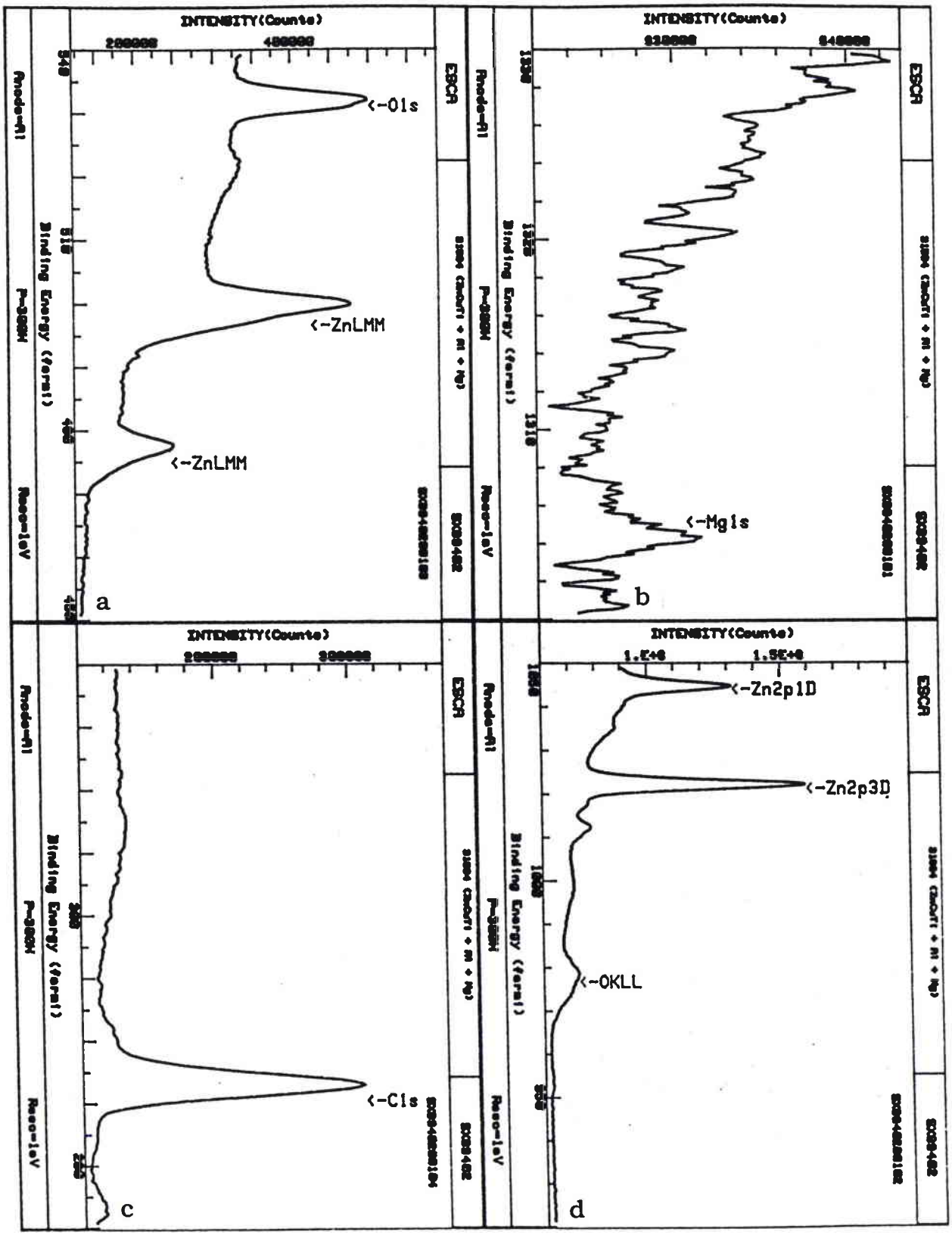


Fig. a : région d'énergie du Mg1s avant BI
Fig. b : région d'énergie de Zn2p, Cu2p avant BI
Fig. c : région d'énergie de O1s, Zn Auger avant BI
Fig. d : région d'énergie du C1s, Mg Auger avant BI

Planche 17

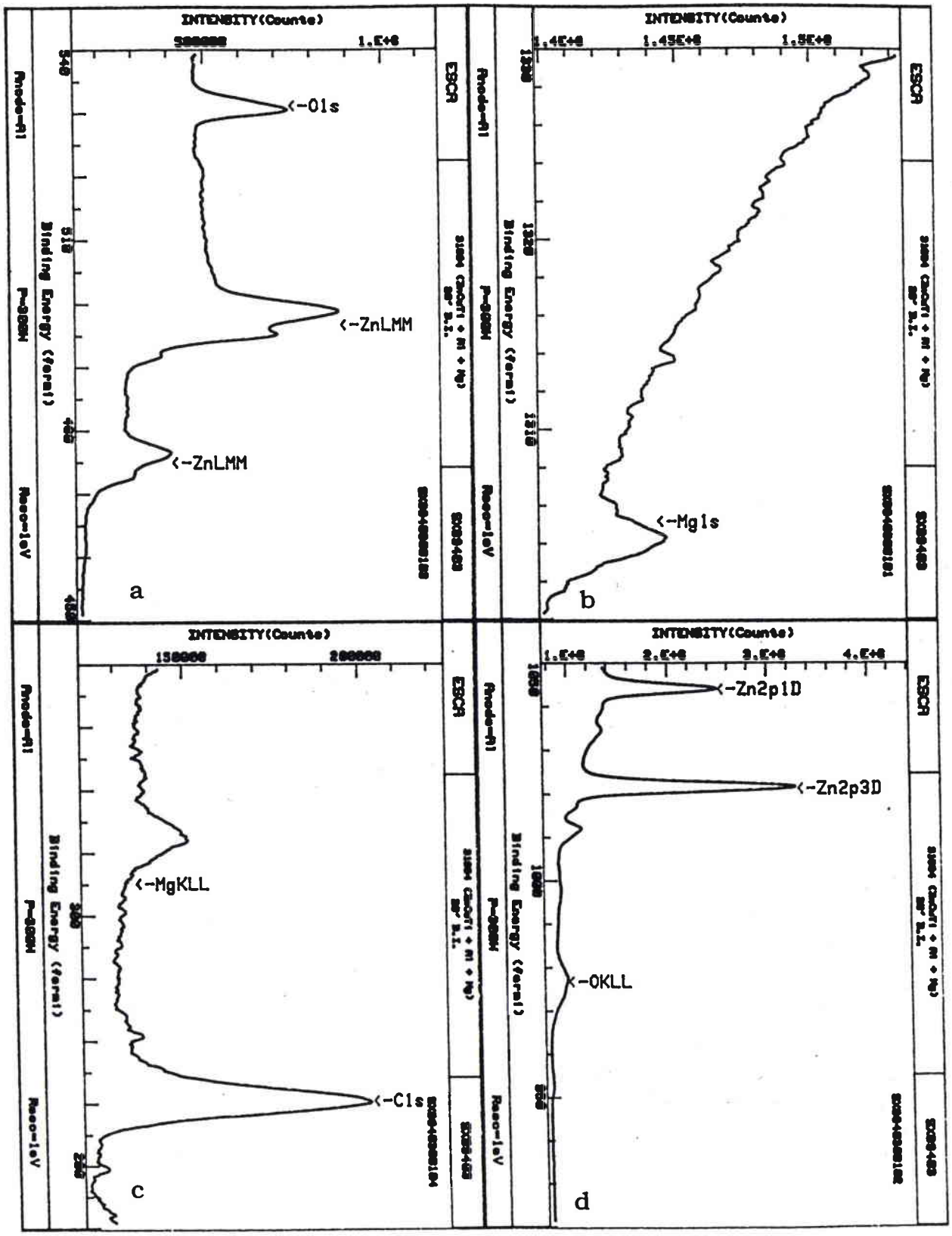


Fig. a : région d'énergie du Mg1s après BI
Fig. b : région d'énergie de Zn2p, Cu2p après BI
Fig. c : région d'énergie de O1s, Zn Auger après BI
Fig. d : région d'énergie du C1s, Mg Auger après BI

Planche 18

restreinte, un seul échantillon sera présenté : le 31894, avant et après bombardement.

Le tableau 5.3 regroupe les données de l'analyse quantitative (intensités des pics) que l'on peut déduire des spectres en énergie restreinte (planches 17 et 18).

Nom	Mg1s (%ato.)	Zn2p3/2 (%ato.)	O1s (%ato.)	C1s(%ato.)
31894 av BI	0.33	99.67	24.55	67.12
31894 ap BI	1.14	98.86	37.15	35.1

Tableau 5.3 : Pourcentages atomiques des éléments recherchés

D'après ce tableau, le pourcentage atomique de magnésium augmente lorsque l'on a bombardé ioniquement le matériau. Ce résultat confirme bien que le magnésium ségrège à la surface de l'échantillon. Les pourcentages atomiques de zinc et de carbone diminuent, ce qui est logique car le carbone (polluant de la surface) est décapé avec le bombardement ionique et la quantité de zinc diminue puisque le magnésium augmente.

Le tableau 5.4 regroupe , quant à lui, les énergies de liaisons des éléments recherchés pour déterminer s'il existe une variation de l'état de liaison avant et après bombardement ionique.

	Avant B. I.	Après B. I.
Mg 1s (eV)	1304.06	1303.95
Zn 2p3/2 (eV)	1022.81	1022.21
Zn LMM (eV)	500.01	494.99
PA + hν (eV)	2099.4	2013.82
O 1s (eV)	532.52	531.19
C 1s (eV)	286.2	284.82

Tableau 5.4 : énergie de liaison des différents éléments

Il apparaît, d'après ce tableau, que la variation de l'énergie de liaison avant et après le bombardement ionique ne permet pas de déterminer avec certitude l'état d'oxydation du magnésium. Ceci est dû à la mauvaise statistique sur ce pic et à un effet de charge variable d'un échantillon à l'autre. Il y a cependant une très forte probabilité pour que le magnésium soit sous la forme Mg^{2+}, ce qui signifierait qu'il est sous la forme d'un oxyde MgO. Ceci semble être vérifié par l'augmentation de la teneur en oxygène après le bombardement ionique (voir tableau 5.3).

En ce qui concerne le zinc, des renseignements plus précis sont obtenus, grâce à la détermination du paramètre Auger du zinc (PA) et de l'énergie des photons incidents (hν).

- Le paramètre Auger du zinc est défini de la façon suivante :

$PA = EL_{Zn2p3/2} - EL_{ZnLMM}$ avec EL : énergie de liaison

- L'énergie des photons incidents est la suivante :

$h\nu = 1486.6$ eV

D'après les valeurs obtenues et comparativement à celles données dans les tables de référence, le zinc se trouve sous la forme ZnO en surface (Référence : PA + hν ≡ 2010 eV) et Zn^0 dans le volume (Référence: PA + hν ≡ 2013 eV). Ceci est visible sur les planches 17 et 18 car on peu observer la croissance du pic Auger relatif à Zn^0 (fig. b et c).

Il apparaît que le zinc est seulement oxydé en extrême surface du matériau, puisque après érosion, son degré d'oxydation redescend à 0. En ce qui concerne le magnésium, même après érosion, son degré d'oxydation reste identique. Il serait donc présent à la surface de l'alliage sous la forme d'une couche d'oxyde, "déposée" au-dessus de la matrice de zinc. En ce qui concerne l'état de liaison de l'aluminium, celui-ci n'a pas pu être déterminé, faute de pouvoir localiser cet élément à l'extrême surface du matériau.

Conclusion

Toutes les techniques d'analyse des surfaces ont été utilisées dans un seul but : déterminer la répartition des éléments d'addition qui n'était pas clairement établie et l'état de liaison de ces éléments.

Le magnésium et l'aluminium ségrègent à la surface du matériau, quelles que soient les teneurs de ces éléments, les conditions d'élaboration (pilote ou industrielles) et les teneurs des autres éléments, et ceci de façon homogène. D'autre part, le zinc et le magnésium apparaissent sous la forme d'oxyde, en extrême surface pour le zinc et sur toute l'épaisseur analysée pour le magnésium. Puisque le magnésium et l'aluminium ont tendance à enrichir les deux surfaces de la brame, les oxydes ne devraient pas provenir du bain liquide. En effet, si les oxydes se formaient dans le bain, ils ne pourraient provenir que de la face au contact avec l'air ; l'autre face du liquide étant à l'abri de l'air. Il semble difficile de déterminer le moment de la formation de l'oxyde.

Ces résultats vont à l'encontre des hypothèses qui avaient été émises antérieurement en ce qui concerne la répartition du magnésium dans les matériaux.

Compte-tenu des résultats antérieurs, cette répartition des deux éléments (magnésium et aluminium) devrait avoir une influence sur l'aspect des microstructures et/ou l'évolution de texture.

6) Analyse de microstructure et de texture

6) ANALYSE DE MICROSTRUCTURE ET DE TEXTURE

Introduction

Certains éléments d'addition, l'aluminium et le magnésium, sont rejetés en extrême surface des alliages. Les autres éléments, le cuivre et le titane, sont répartis, comme cela avait été observé lors des études antérieures dans tout le volume de la tôle.

L'influence sur la microstructure de cette répartition particulière des éléments d'addition va être déterminée.

D'autre part, suite à des mesures de texture sur des échantillons polis dans des conditions différentes, il semble que l'intensité de la texture varie beaucoup en fonction de la profondeur érodée.

La présence d'un gradient de texture est à vérifier (grâce à des mesures précises) et à expliciter (grâce à des essais de simulation de l'évolution de texture).

I. ANALYSE DE MICROSTRUCTURE

A) INFLUENCE DES CONDITIONS D'ELABORATION DES ALLIAGES

D'après des résultats antérieurs, il a été montré que la macrostructure de la brame a une influence sur la structure du produit laminé [Diot (1993)]. A l'occasion du premier chapitre, une rapide description de la structure de coulée d'un lingot a été réalisée. A ce propos, la relation de la composition chimique avec la répartition des zones basaltique et équiaxe au sein de la brame a été mise en évidence : en effet, une majorité de grains basaltiques entraîne une meilleure répartition de la seconde phase. La fraction de seconde phase qui est située aux joints de grains basaltiques se répartit de façon rectiligne,

lorsque l'on lamine la tôle. Cependant, l'importance relative des zones basaltique et équiaxe est aussi liée à la température de coulée des alliages. Ceux-ci sont coulés habituellement vers 460°C.

Lorsque l'on augmente la température de coulée (550°C avec un coefficient de transfert de la chaleur élevé : α = 0.5 cal/ cm^2), cela permet d'obtenir une brame 100% basaltique (le rapport classique existant entre la structure basaltique et la structure équiaxe étant de 2/3 basaltique, 1/3 équiaxe).

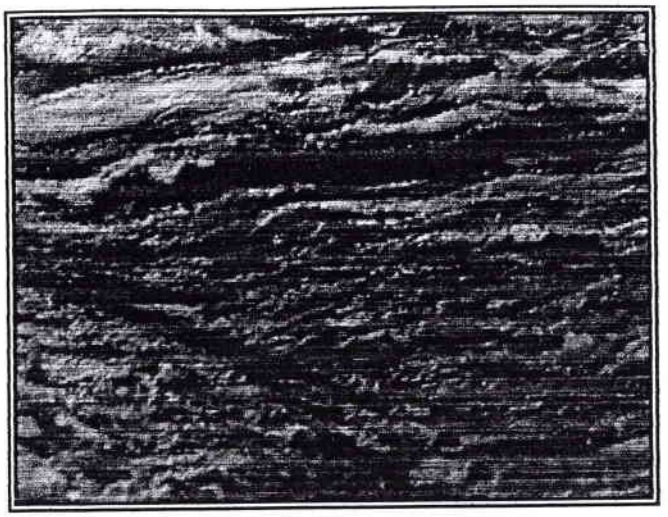
Cela a été réalisé pour trois échantillons dont les conditions de coulée sont décrites dans le tableau suivant :

Repère	1610	1606	910
Epaisseur de la brame (cm)	16	16	9
T. de coulée (°C)	550	420	550
α (cal/cm^2)	0.5	0.035	0.5
% basalte	100	66	100
% équiaxe	0	33	0

Tableau 6.1 : Description des tôles obtenues en laboratoire

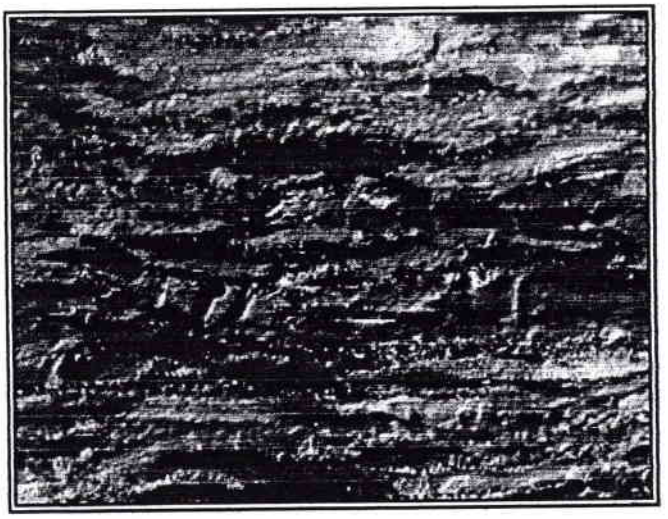
Si on observe les microstructures réalisées sur ces trois types d'échantillons (fig. 6.1 à 6.3), on peut s'apercevoir que les filets de $TiZn_{15}$ sont répartis de façon plus uniforme et plus rectiligne dans les alliages contenant 100% de zone basaltique que dans les alliages n'en renfermant que 66%.

Il semblerait donc intéressant de posséder des brames qui possèdent 100% de grains basaltiques. Des études de faisabilité sont en cours pour étudier la transformation des fours industriels.



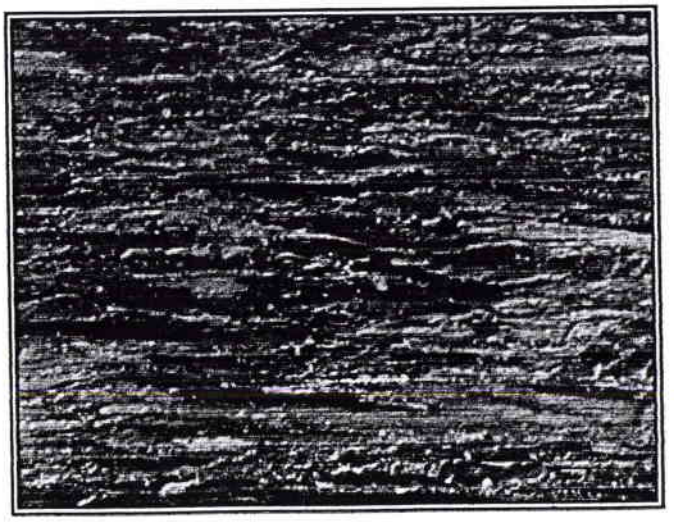
X 1000

Fig. 6.1 : échantillon 910



X 1000

Fig. 6.2 : échantillon 1606



X 1000

Fig. 6.3 : échantillon 1610

B) INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION

Puisque nous savons que les conditions d'élaboration peuvent influencer l'aspect des microstructures, il est clair que la variation de la composition chimique des alliages est un critère important de l'évolution de la microstructure des matériaux.

1) *Influence du titane et du cuivre*

Afin de mettre en évidence l'influence d'un élément d'addition sur les microstructures, il est nécessaire de garder les autres éléments à un niveau constant.

N. B. : les teneurs en éléments d'addition sont des teneurs visées.

- Considérons l'influence du cuivre sur les microstructures :

  - pour 1750 ppm de Ti, deux alliages sont à comparer : les alliages 40123 (1000 ppm de Cu) (fig. 6.4) et 40344 (3000 ppm de Cu) (fig.6.5).

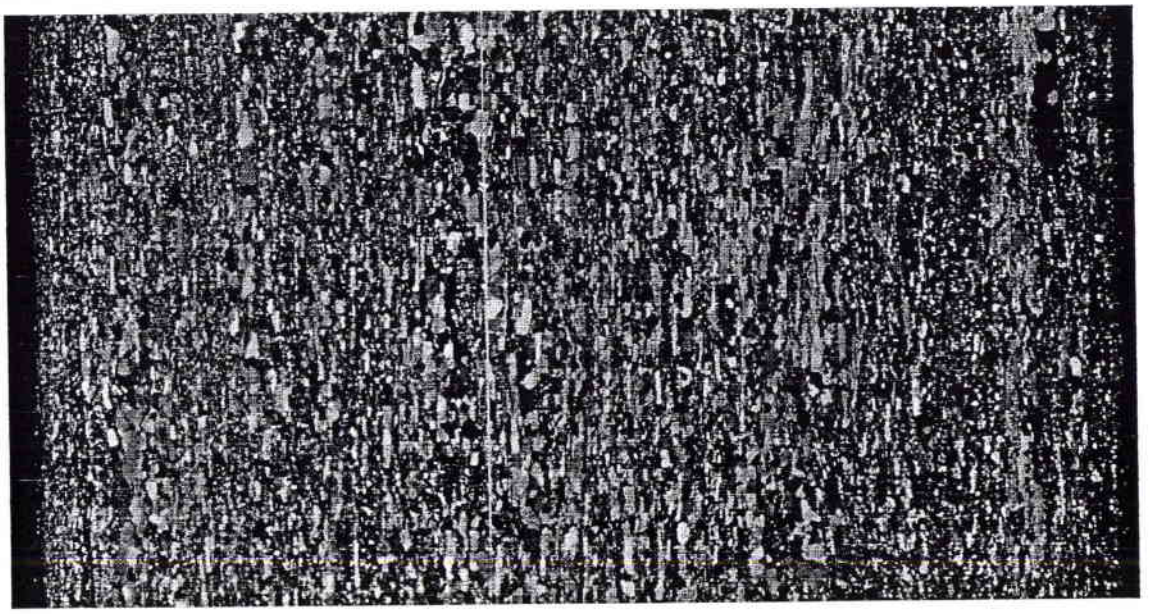


Fig. 6.4 : microstructure de l'échantillon 40123

0.064 mm

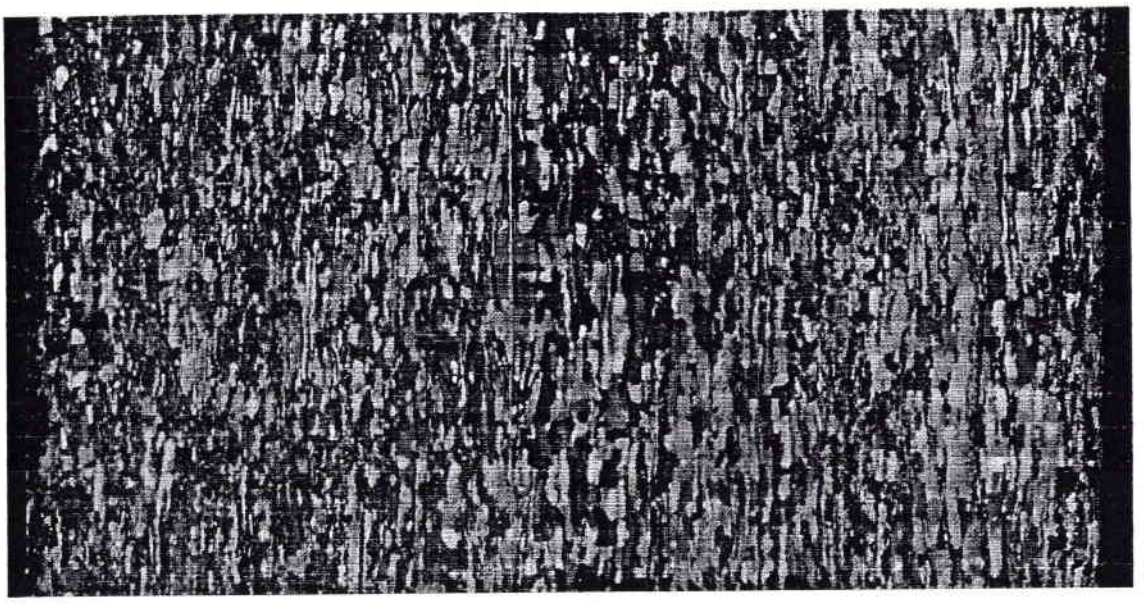


Fig. 6.5 : microstructure de l'échantillon 40344 0.064 mm

Il semblerait que l'augmentation de la teneur en cuivre provoque un accroissement de la taille de grains, comme le montrent les microstructures ci-dessus. Ceci est lié à la variation des conditions de laminage qui sont différentes entre les deux alliages.

- Considérons maintenant l'influence de l'augmentation de la teneur en titane sur les microstructures : nous comparerons les alliages 31042 (750 ppm de Ti) (fig. 6.6) et 40123 (1750 ppm de Ti) (fig. 6.7) qui contiennent une même teneur en cuivre (1000 ppm).

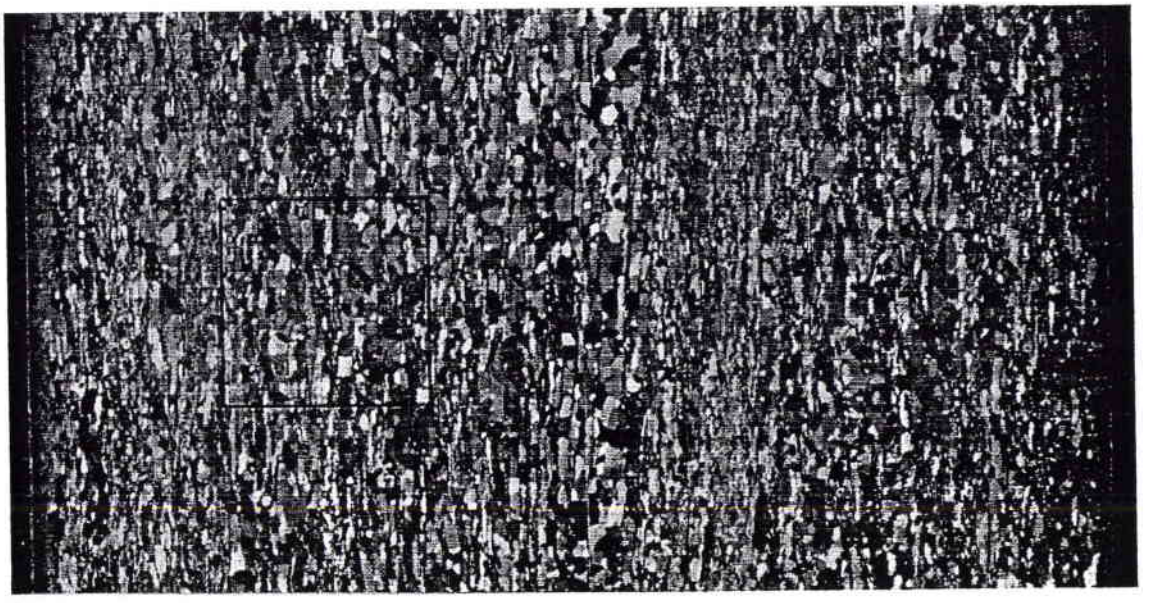


Fig. 6.6 :microstructure de l'échantillon 31042 0.064 mm

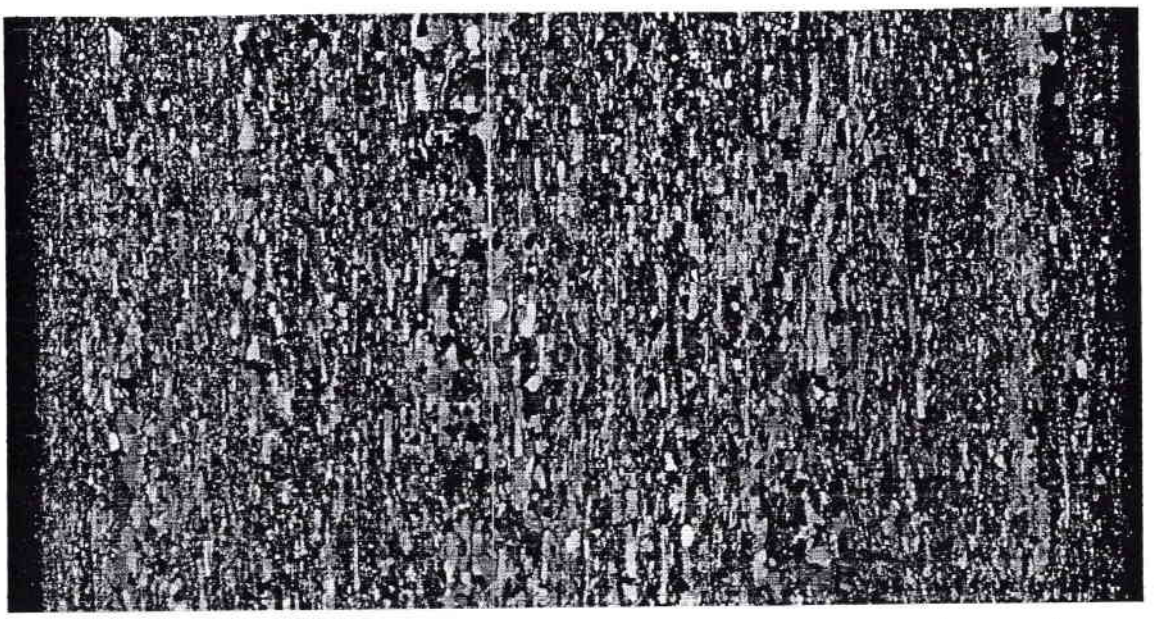


Fig. 6.7 : microstructure de l'échantillon 40123 0.064 mm

Il apparaît que l'augmentation de la teneur en titane diminue la taille des grains. Ceci n'est pas anormal puisque la quantité de filets de $TiZn_{15}$ augmente.

L'augmentation du nombre de filets de $TiZn_{15}$ est d'autant plus visible sur les deux microstructures suivantes (fig. 6.8 et 6.9) qui ont été réalisées en lumière directe, puisque seuls les filets de seconde phase sont visibles et les grains sont limités par les filets.

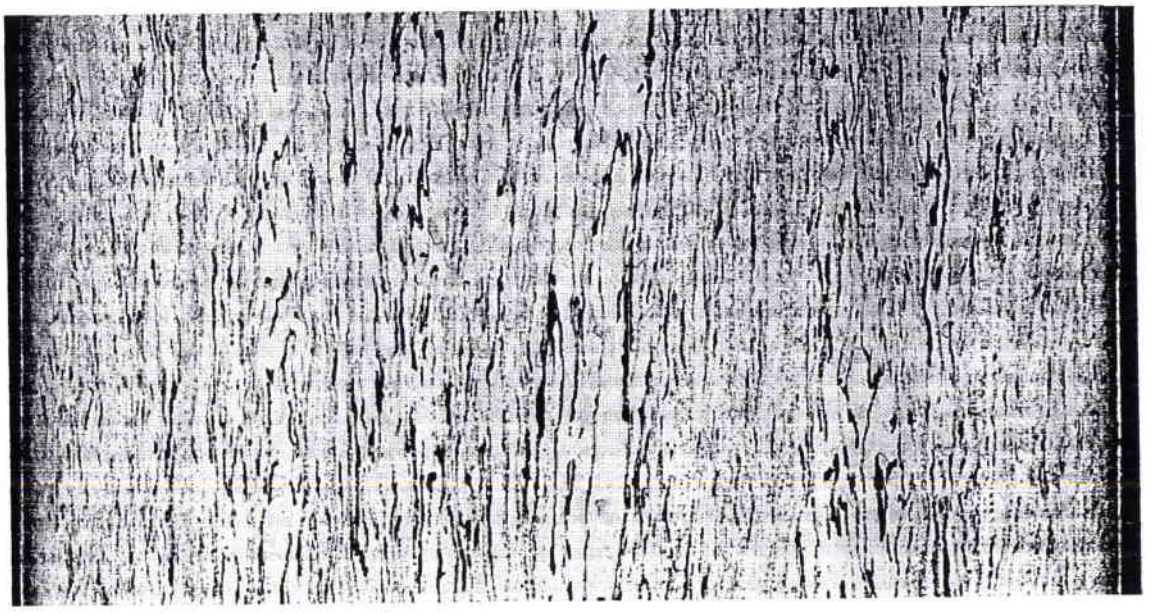


Fig. 6.8 : microstructure de l'échantillon 31042 en lumière directe

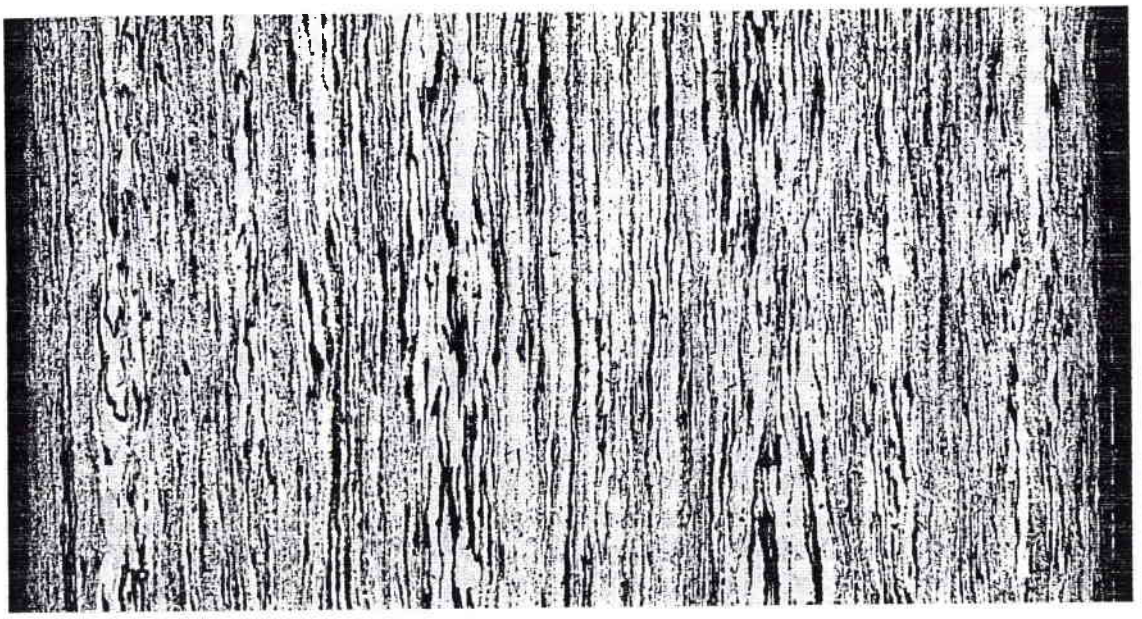


Fig. 6.9 : microstructure de l'échantillon 40123 en lumière directe

0.064 mm

2) *Influence du magnésium et de l'aluminium*

• Considérons maintenant l'influence de l'ajout de magnésium seul dans les alliages étudiés : pour une même teneur en cuivre et titane (750 ppm de Ti et 750 ppm de Cu), les échantillons 31042 (0 ppm de Mg) (fig. 6.10) et 31043 (10 ppm de Mg) (fig. 6.11) sont comparables.

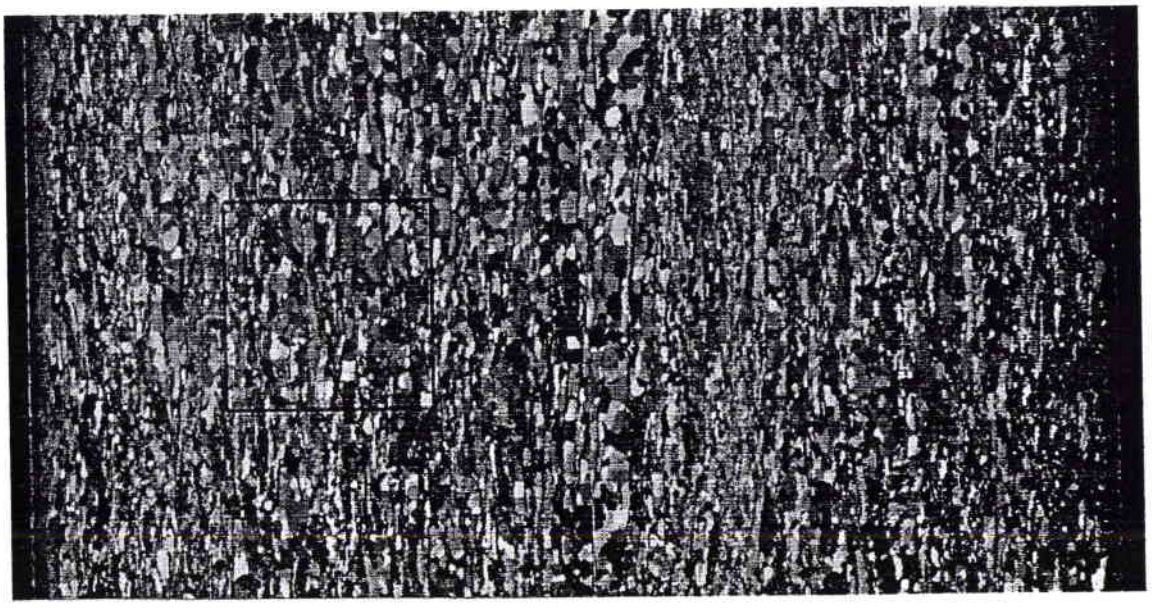


Fig. 6.10 : microstructure de l'échantillon 31042

0.064 mm

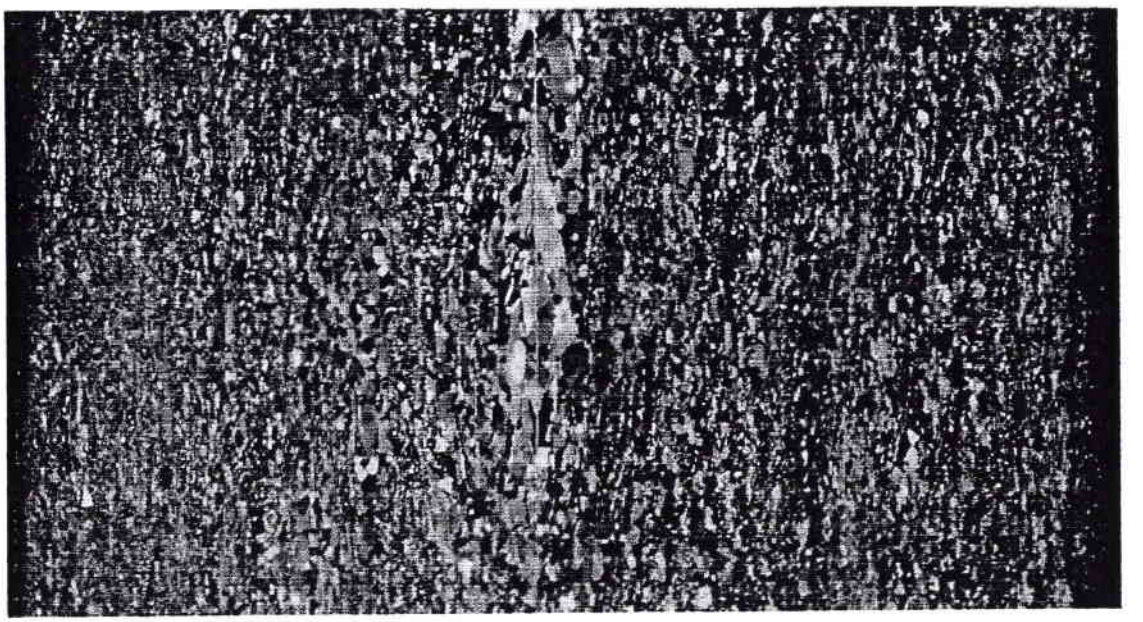


Fig. 6.11 : microstructure de l'échantillon 31043 0.064 mm

L'aspect des microstructures montre que l'ajout de magnésium tend à diminuer la taille des grains.

• Considérons l'influence de l'ajout d'aluminium dans les alliages de ZnCuTi : les échantillons 31891 (0 ppm d'Al) (fig. 6.12) et 31903 (140 ppm d'Al) (fig. 6.13) contenant 1750 ppm de cuivre et 750 ppm de titane sont à comparer.

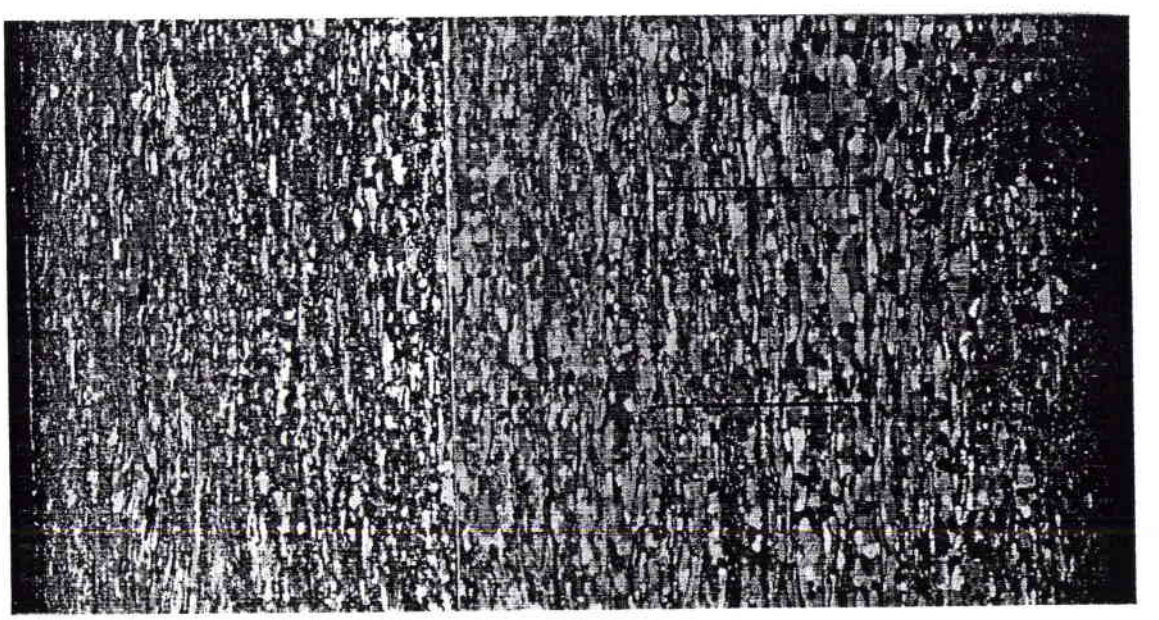


Fig. 6.12 : microstructure de l'échantillon 31891 0.064 mm

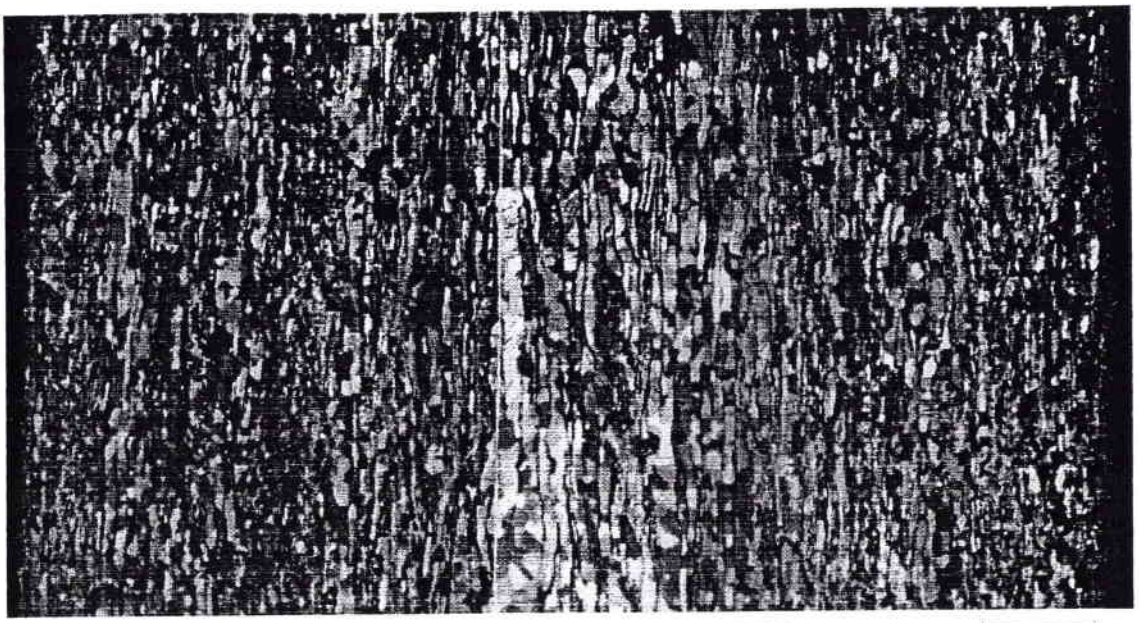


Fig. 6.13 : microstructure de l'échantillon 31903 0.064 mm

Il semble d'après l'étude des microstructures que l'ajout d'aluminium ne modifie pas ou peu la taille des grains. Cependant, la seule analyse des microstructures ne permet pas de conclure quant à l'utilité de l'ajout d'aluminium seul.

- Considérons enfin l'influence de l'ajout de magnésium et d'aluminium simultanément dans les alliages. Les échantillons dont seules les teneurs en magnésium et aluminium varient sont les suivants : 31891 (0 ppm de Mg et 0 ppm d'Al) (fig. 6.14) et 31894 (10 ppm de Mg et 140 ppm d'Al) (fig. 6.15) et ceci pour une même teneur en cuivre et titane.

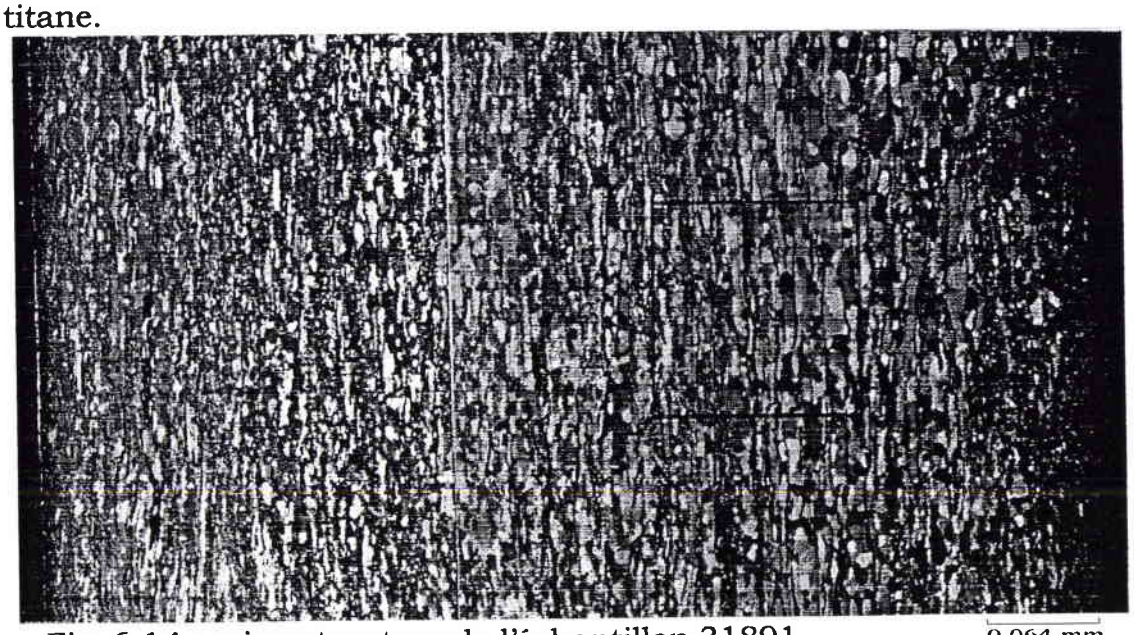


Fig. 6.14 : microstructure de l'échantillon 31891 0.064 mm

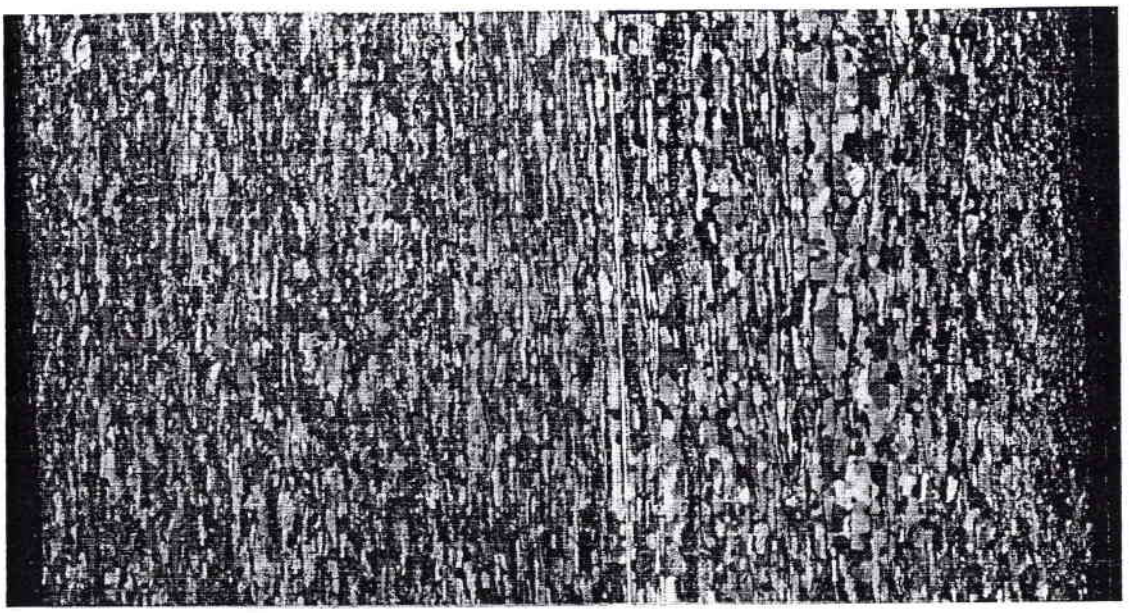


Fig. 6.15 : microstructure de l'échantillon 31894 0.064 mm

La présence de magnésium et d'aluminium dans l'échantillon semble entrainer une légère diminution de la taille de grains. D'autre part, la présence de ces deux éléments favorise une meilleure répartition des filets de $TiZn_{15}$.dans l'échantillon.

L'étude microstructurale des alliages a permis de mettre en évidence les modifications apportées par les variations de la composition chimique et de confirmer certaines des hypothèses émises au cours d'études antérieures sur des alliages de laboratoire. En ce qui concerne l'influence de la teneur en cuivre, il apparaît qu'une augmentation de la teneur en cuivre provoque un léger accroissement de la taille de grains. Il se peut que les conditions d'élaboration des alliages contribuent à obtenir ce type de microstructures (les températures de laminage des deuxièmes et troisièmes passes sont plus élevée pour l'échantillon 40344, mais la force de laminage plus faible).

D'autre part, l'augmentation de la teneur en titane contribue à réduire la taille des grains de la matrice de zinc et ceci grâce à la formation de filets de $TiZn_{15}$ en plus grand nombre. Cependant, il semble évident, qu'une trop grande quantité de $TiZn_{15}$, de dureté beaucoup plus élevée que la matrice de zinc-cuivre, entraînera une

fragilisation de l'alliage. Piccinin et al (1975) ont montré qu'une teneur en titane inférieure à 0.1% n'améliore, ni ne déteriore les caractéristiques mécaniques des alliages, alors qu'une teneur supérieure à 0.15% conduit à des ruptures prématurées.

Le fait que l'augmentation de la teneur en magnésium contribue à diminuer la taille des grains confirme bien les résultats obtenus sur les alliages de laboratoire précédemment étudiés. Lorsqu'on ajoute du magnésium, les filets de $TiZn_{15}$ se répartissent de façon plus homogène dans l'épaisseur.

L'étude des microstructures des échantillons contenant de l'aluminium ne permet pas de tirer de conclusions quant à la nécessité d'ajouter cet élément puisque la taille des grains n'est pas affectée. Cependant, il est notable que les alliages contenant à la fois du magnésium et de l'aluminium montrent une microstructure homogène, à grains fins, avec des filets de $TiZn_{15}$ rectilignes et bien répartis dans la totalité de la tôle. Le magnésium améliore la répartition des filets de $TiZn_{15}$. Ce phénomène est accentué lorsque le magnésium est combiné à l'aluminium dans le matériau. De plus, l'aluminium permet d'augmenter le taux de dislocations basales. Ainsi, même si le magnésium et l'aluminium sont répartis majoritairement en extrême surface des alliages, ils contribuent, certes dans une moindre mesure que le titane, à la diminution de la taille des grains et à une meilleure répartition des filets de $TiZn_{15}$, ce qui mène à une amélioration du pliage à froid.

II. EVALUATION DU GRADIENT DE TEXTURE

A) SYNTHESE DES RESULTATS ANTERIEURS

De nombreux auteurs ont noté l'existence d'une variation de la texture de la surface au coeur des matériaux dans le cas de produits

déformés. En effet, l'hétérogénéité de la pénétration de la déformation de cisaillement à travers l'épaisseur du matériau est probablement la source des hétérogénéités de texture observées pour les matériaux laminés. En général, ce gradient a été observé sur des métaux de structure cubique ayant été laminés [Hansen et Mecking (1975), Asbeck et Mecking (1978), Truszkowski (1980), Krause (1981), Krol (1985), Lee (1991), Barlat (1992), Wagner (1992), Engler (1994), Duggan (1994), Li (1994), Raabe (1995)]. Quelques études de quantification du gradient de texture ont été réalisées sur des échantillons de structure hexagonale [Hussien (1994), Staszewski (1994)].

Certains de ces auteurs ont corrélé la variation de la texture en fonction de la profondeur avec la valeur du paramètre géomètrique de la fente de laminage l/h ; l étant la longueur projetée du contact entre les cylindres et le métal et h, l'épaisseur moyenne de la tôle. D'après ceux-ci, l'apparition d'une texture de cisaillement est observée pour des valeurs de l/h inférieures à 0,5. La texture est homogène en fonction de la profondeur pour des valeurs de l/h supérieures à 0.5. Cependant, Truszkowski (1980) et Krol (1985), puis Staszewski (1994) ont montré que, pour des valeurs élevées de l/h (l/h>5), une texture de cisaillement était observée.

Si ces travaux ont mis en évidence l'influence du cisaillement généré par le laminage, ils ont aussi souligné l'importance de l'effet du contact métal-outil sur l'hétérogénéité de la texture.

Toutes ces études ont généralement mené à une modélisation de la texture en fonction de la profondeur. Différentes méthodes ont été utilisées afin de réaliser la modélisation de l'évolution de la texture. Mais dans la plupart des cas, c'est le modèle de Taylor [Van Houtte (1988)] (relaxé ou non) qui a été employé.

B) ETUDE DU GRADIENT DE TEXTURE

Nous avons décidé d'étudier deux échantillons afin de déterminer la variation du gradient de texture en fonction de la composition

chimique. Ces deux échantillons proviennent de la même série (1750 ppm de Cu et 750 ppm de Ti), seules les teneurs en magnésium et aluminium varient :

- l'échantillon 31891 ne contient ni magnésium, ni aluminium
- l'échantillon 31894 contient 10 ppm de Mg et 150 ppm d'Al.

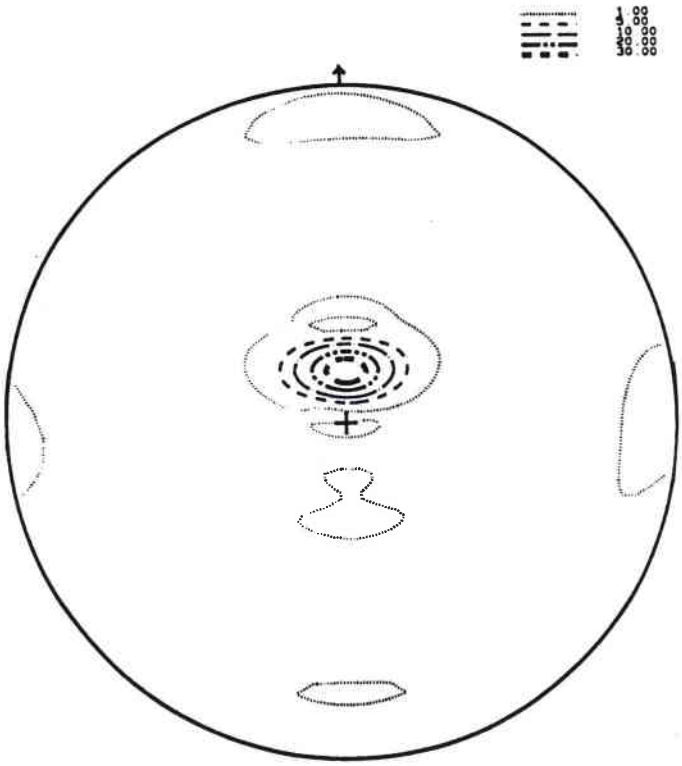
Une fois que les éprouvettes sont amincies chimiquement (voir chapitre 3, II), les figures de pôles sont mesurées à l'aide d'un goniomètre de texture avec une anticathode de cobalt. Ces quatre figures de pôles suivantes sont mesurées : (00.2), (10.0), (10.1) et (10.2).

Si on considère la profondeur de pénétration des rayons X dans le matériau, celle-ci varie avec l'angle de diffraction, mais aussi avec l'angle de déclinaison. Il apparaît donc nécessaire, au vu des figures de pôles et des profondeurs de pénétration (tableau 6.2), de n'utiliser lors de l'analyse de texture que les figures de pôles suivantes : (00.2), (10.1) et (10.2). Un calcul de la profondeur de pénétration en fonction de l'angle de déclinaison et de l'angle de diffraction a été réalisé. Si on considère les zones des figures de pôles (00.2), (10.1) et (10.2) où on observe l'intensité maximale, on s'aperçoit, que ces zones correspondent à une profondeur de pénétration des rayons X équivalente dans le matériau. Les cellules encadrées dans le tableau 6.2 ci-après correspondent aux angles de déclinaison pour lesquels l'intensité de la texture est la plus élevée pour chaque figure de pôles.

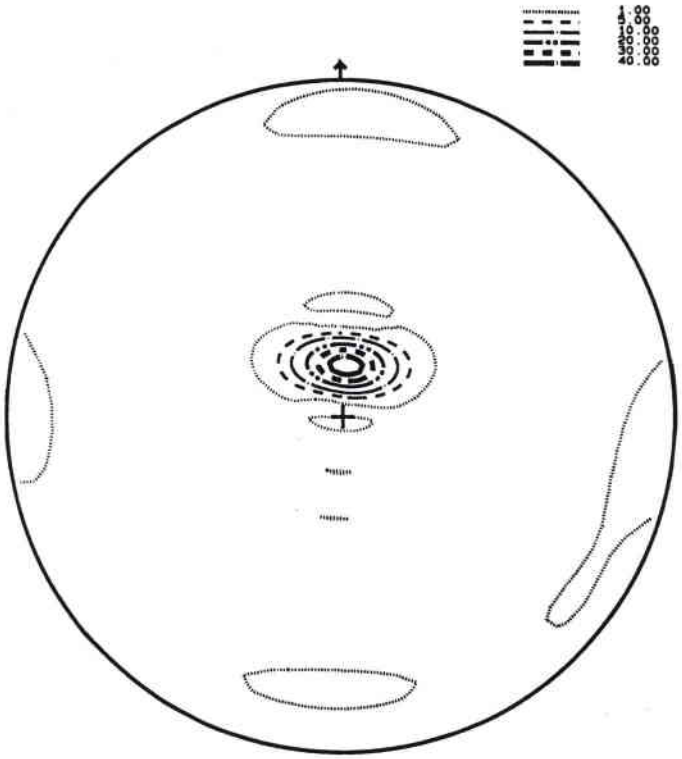
1) *Résultats*

Les résultats, illustrés grâce aux figures de pôles (00.2) (planches 19, 20 et 21), montrent la position des axes $\vec{c}$. La figure de pôles (00.2) est une représentation suffisante pour décrire le gradient de texture. En effet, la répartition des axes $\vec{c}$ sur la figure de pôles et leur intensité permet de rendre compte de l'évolution de la texture des alliages au fur

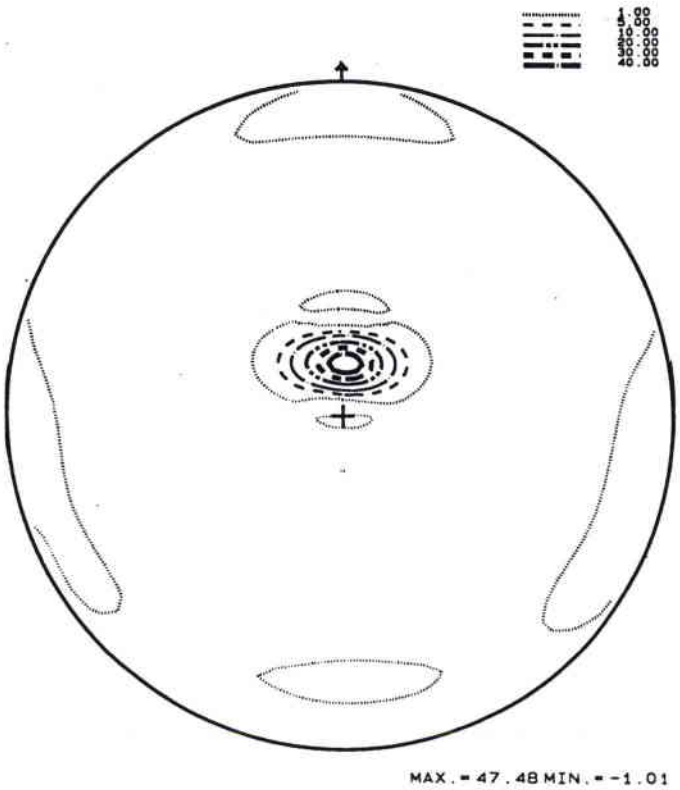
31891



Brut



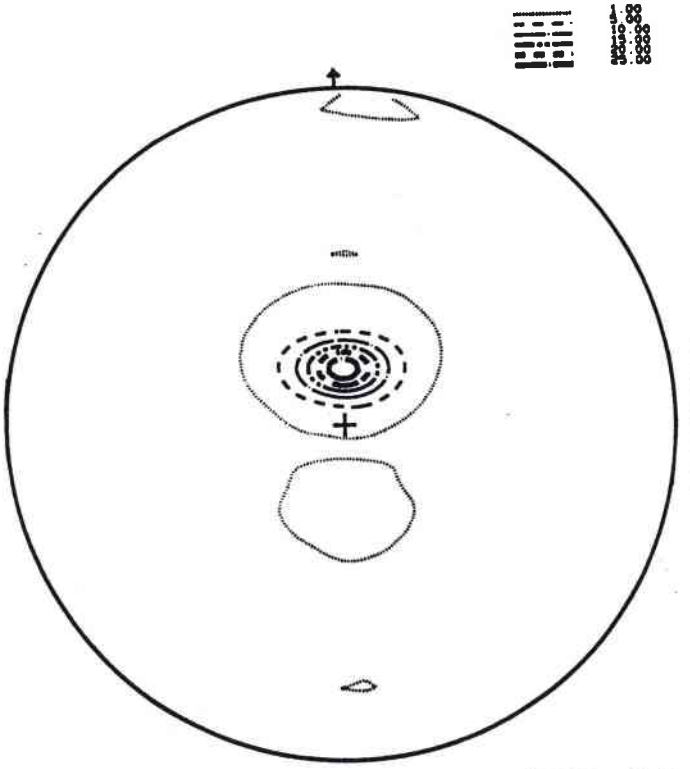
Aminci de 1 µm



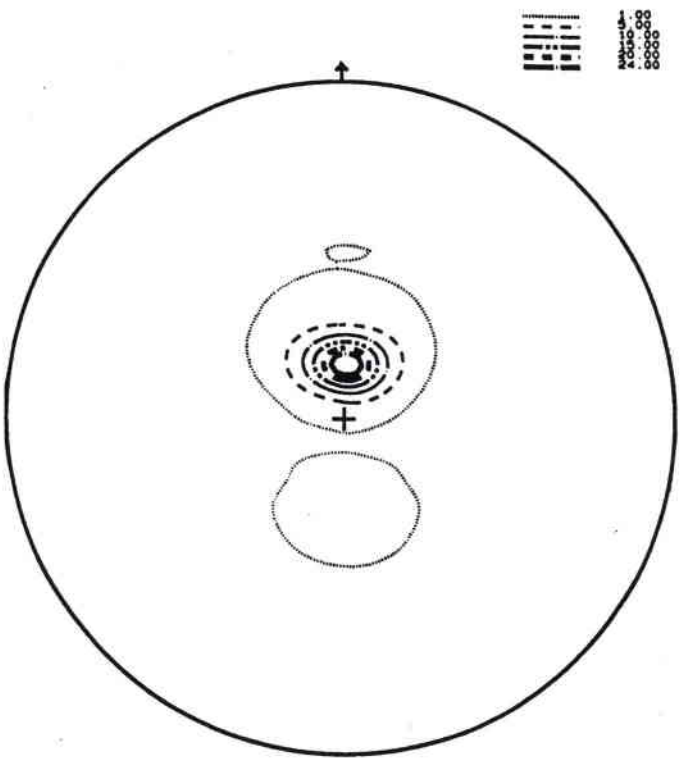
Aminci de 5 µm

Planche 19

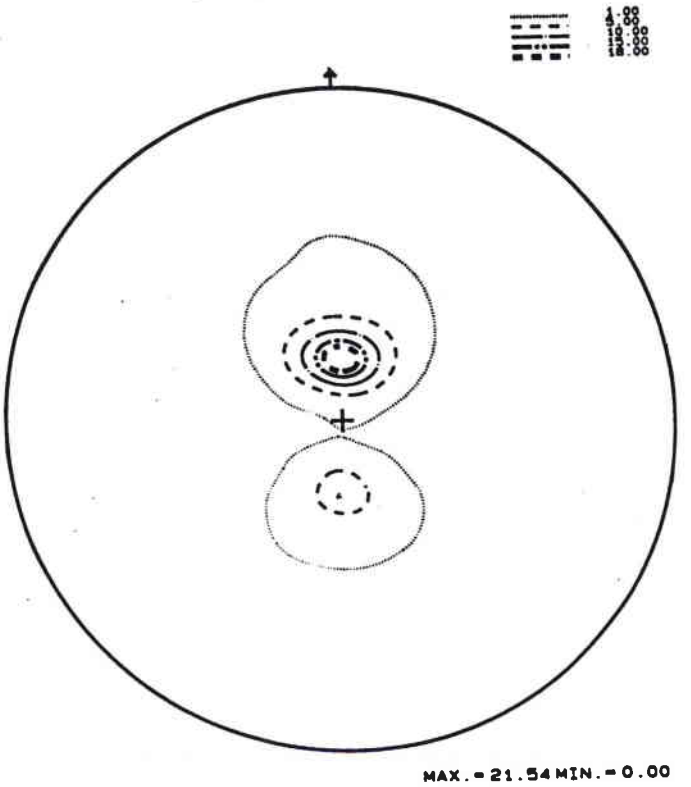
31891



Aminci de 10 µm



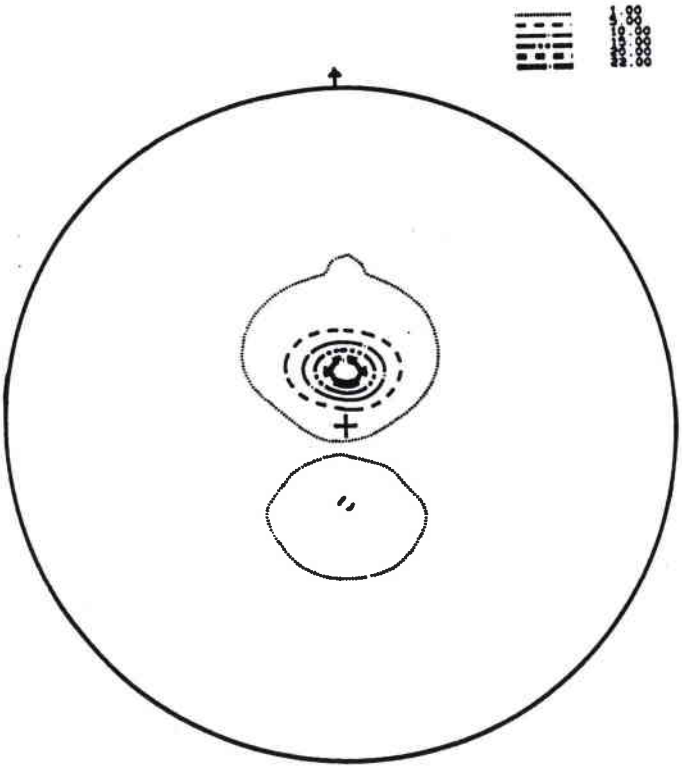
Aminci de 30 µm



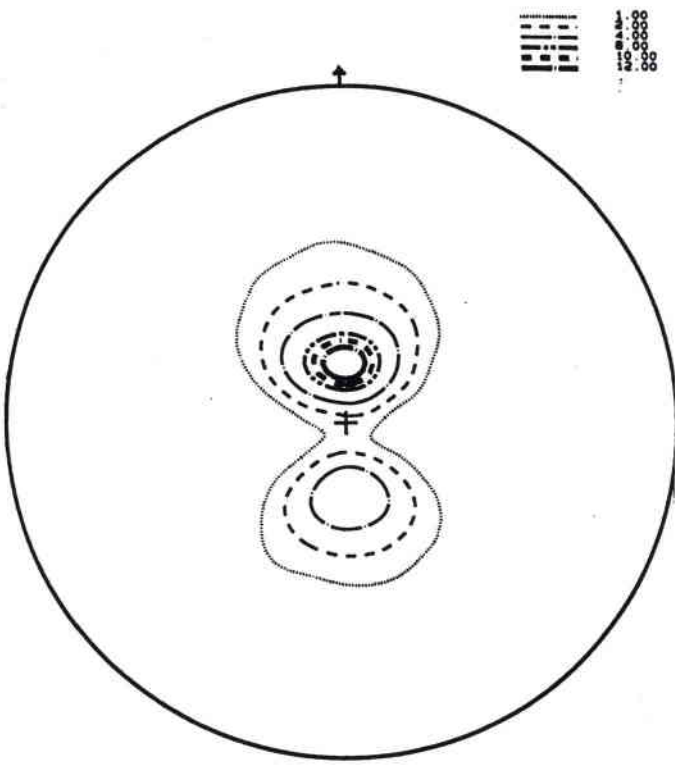
Aminci de 50 µm

Planche 20

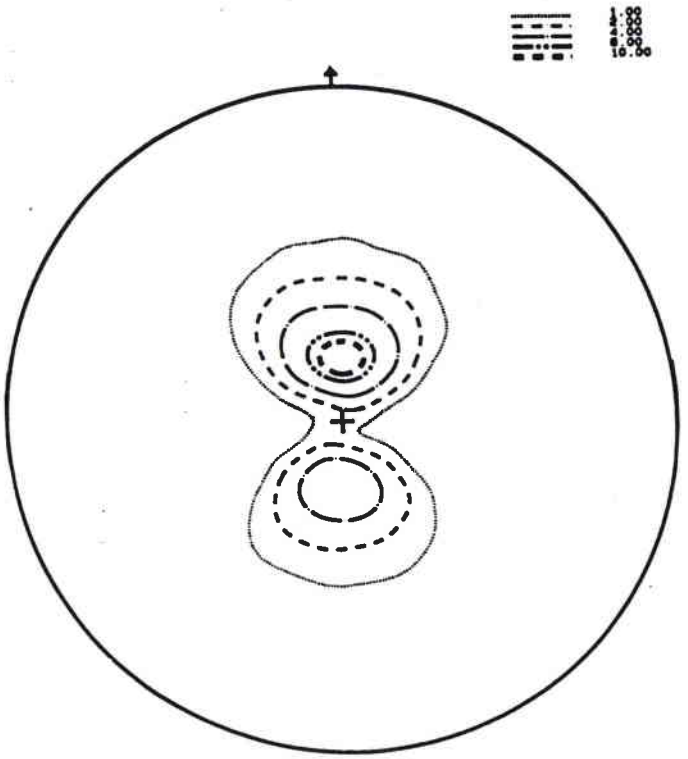
31891



Aminci de 100 µm



Aminci de 200 µm



Aminci de 330 µm

Planche 21

et à mesure de l'amincissement. Les figures de pôles recalculées ont été réalisées sur les éprouvettes amincies de l'alliage 31891.

	Profondeur de pénétration pour les figures de pôles suivantes :			
Angle de déclinaison Khi (°)	**(00.2) 2θ = 42.57°**	**(10.0) 2θ = 45.67°**	**(10.1) 2θ = 50°**	**(10.2) 2θ = 64.15°**
1.25	2.7328	2.9216	3.1816	3.9978
3.75	2.7276	2.916	3.1855	3.9901
6.25	2.7172	2.9049	3.1634	3.975
8.75	2.7017	2.8883	3.1453	3.9522
11.25	2.681	2.8661	3.1212	3.9219
13.75	2.6551	2.8385	3.0912	3.8841
16.25	2.6243	2.8055	3.0552	3.839
18.75	2.5884	2.7672	3.0135	3.7865
21.25	2.5476	2.7236	2.966	3.7268
23.75	2.502	2.6748	2.9128	3.6601
26.25	2.4516	2.6209	2.8542	3.5863
28.75	2.3965	2.562	2.7901	3.5058
31.25	2.337	2.4983	2.7206	3.4185
33.75	2.2728	2.4298	2.646	3.3248
36.25	2.2044	2.3566	2.5664	3.2247
38.75	2.1318	2.279	2.4819	3.1185
41.25	2.0551	2.1971	2.3926	3.0064
43.75	1.9746	2.1109	2.2988	2.8885
46.25	1.8902	2.0208	2.2006	2.7652
48.75	1.8023	1.9268	2.0983	2.6365
51.25	1.7109	1.8291	1.9919	2.5029
53.75	1.6163	1.728	1.8818	2.3645
56.25	1.5186	1.6235	1.768	2.2216
58.75	1.4181	1.516	1.6509	2.0744
61.25	1.3148	1.4056	1.5307	1.9233
63.75	1.209	1.295	1.4075	1.7686
66.25	1.1009	1.1769	1.2817	1.6105
68.75	0.9907	1.0591	1.1534	1.4493
71.25	0.8786	0.9393	1.0229	1.2853
73.75	0.7649	0.8177	0.8905	1.1189
76.25	0.6497	0.6946	0.7564	0.9504
78.75	0.5333	0.5701	0.6208	0.7801

Tableau 6.2 : Profondeur de pénétration des rayons X en fonction des angles de diffraction et des angles de déclinaison

En ce qui concerne les autres figures de pôles (10.1) et (10.2) et les ODF, celles-ci seront présentées en annexe A2.

Le tableau 6.3 donne les intensités maximales des pics d'axes $\bar{c}$ relevées sur les figures de pôles (00.2) recalculées pour l'alliage 31891 en fonction de l'épaisseur érodée. Il s'avère que la différence d'intensité est très importante entre la surface et le coeur de l'échantillon : à la surface I_{max} = 37,96 et à coeur, I_{max} = 12,26.

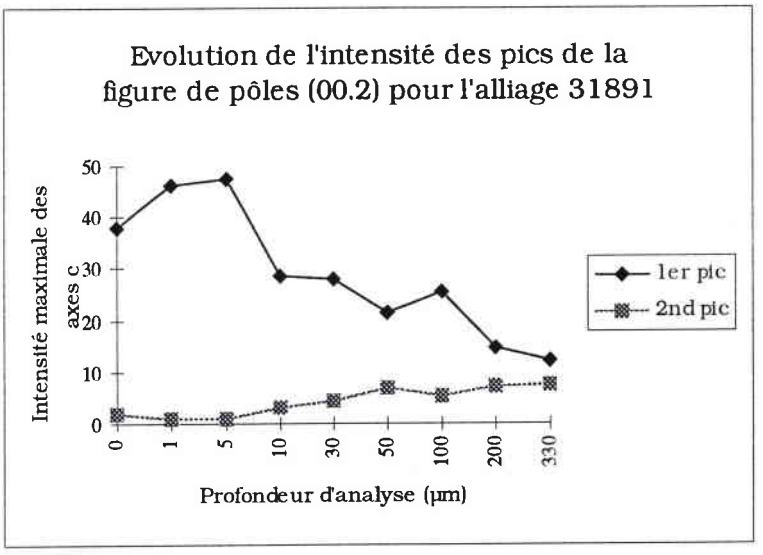
Profondeur d'amincissement (µm)	**Intensité maximale du premier pic**	**Intensité maximale du second pic**
0	37.96	1.81
1	46.21	1.08
5	47.48	0.93
10	28.59	2.98
30	27.9	4.45
50	21.54	6.78
100	25.39	5.13
200	14.67	7.01
330	12.26	7.31

Tableau 6.3 : Intensité des deux pics de la figure de pôles (00.2) recalculée de l'alliage 31891 en fonction de la profondeur d'analyse.

Le gradient de texture n'est pas seulement localisé dans les couches supérieures du matériau, mais s'étale sur une profondeur de 200 µm; c'est-à-dire dans les 2/3 de la demi-épaisseur. Si on observe la mesure de texture réalisée sur l'alliage brut, on note la présence d'un seul pic d'axe $\bar{c}$. Lorsque l'on compare les figures de pôles réalisées sur la surface et sur un échantillon aminci de 1 µm, on constate que l'intensité augmente. Ainsi, les effets de la rugosité provoquée par le contact cylindre / matériau lors du laminage disparaissent avec l'amincissement chimique. Cependant, d'après Asbeck et Mecking (1978), les effets du frottement ne sont pas négligeables puisque l'épaisseur érodée est inférieure à 0,05 mm. Au fur et à mesure que l'on se rapproche du coeur de l'échantillon, un deuxième pic apparaît. Il est

symétrique du premier par rapport à la direction normale dans la direction de laminage.

Le graphe suivant décrit l'intensité des deux pics de la figure de pôles (00.2) recalculée en fonction de la profondeur d'amincissement :



Il apparaît, d'après l'étude de l'intensité maximale de la figure de pôles (00.2), qu'il existe un fort gradient de texture entre la surface de l'échantillon et le coeur de la tôle.

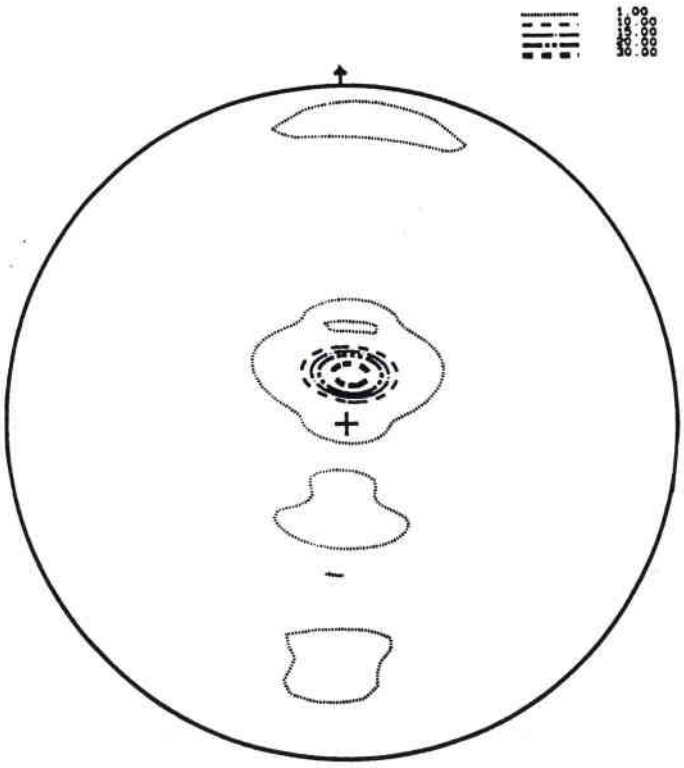
On s'aperçoit que pour cet alliage de zinc-cuivre-titane sans élément d'addition supplémentaire la figure de pôles (00.2) ne devient symmétrique qu'à partir d'une profondeur de 200 µm.

2) *Influence des éléments d'addition*

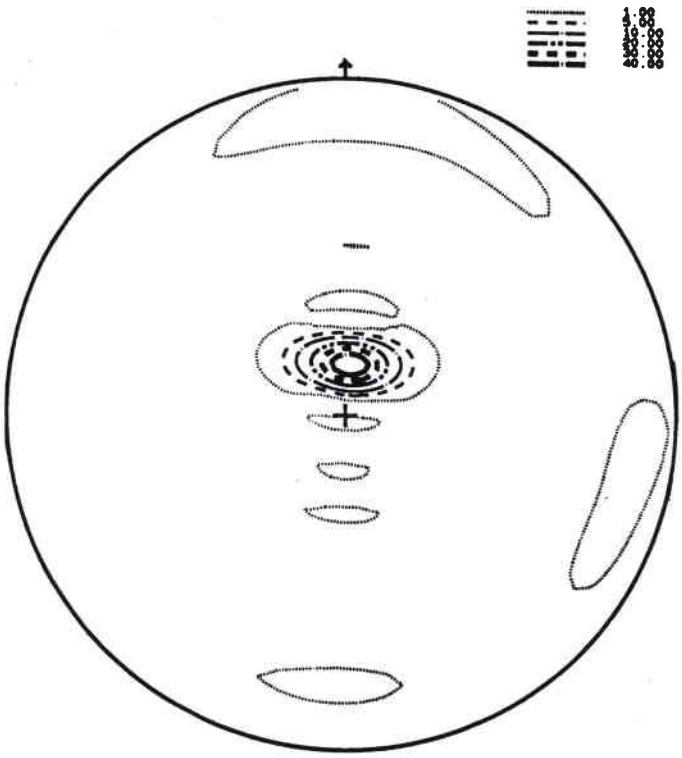
Les figures de pôles (00.2) de l'alliage 31894 aminci de 0 à 330 µm sont présentées sur les planches 22, 23 et 24.

Les résultats sont à comparer avec ceux de l'échantillon 31891 qui est le matériau de référence. Les figures de pôles (00.2) montrent une évolution similaire à celle de l'alliage 31891, sauf en ce qui concerne l'intensité relevée sur la figure de pôles.

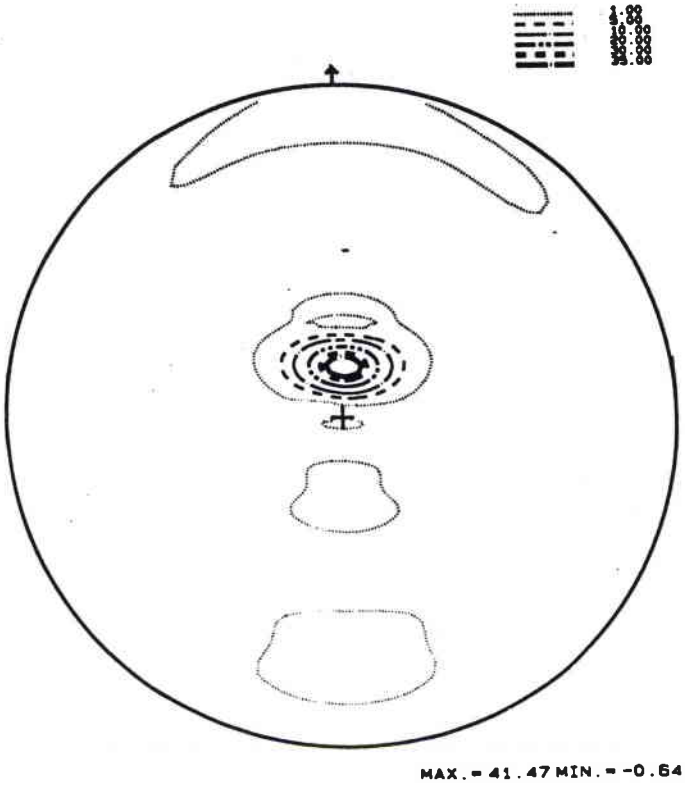
31894



Brut



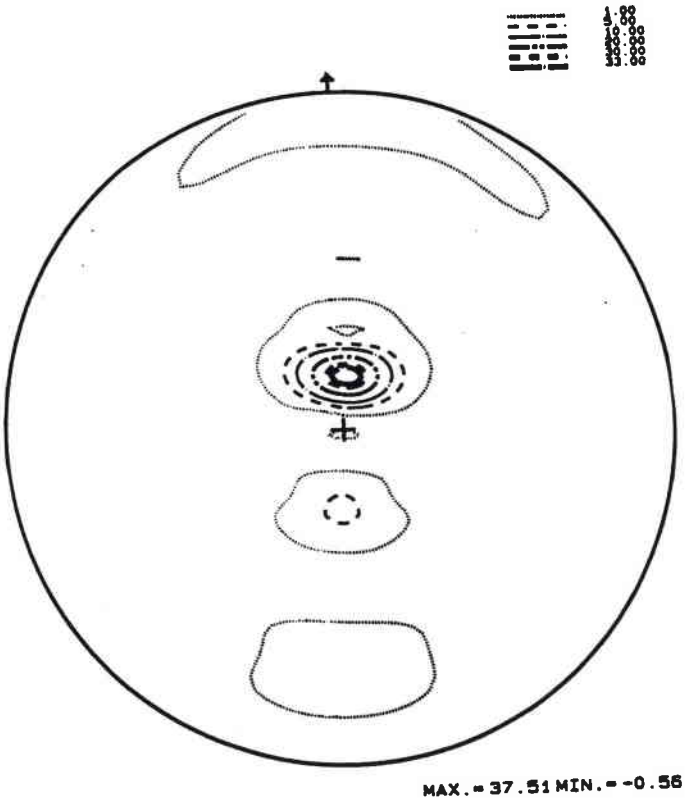
Aminci de 1 µm



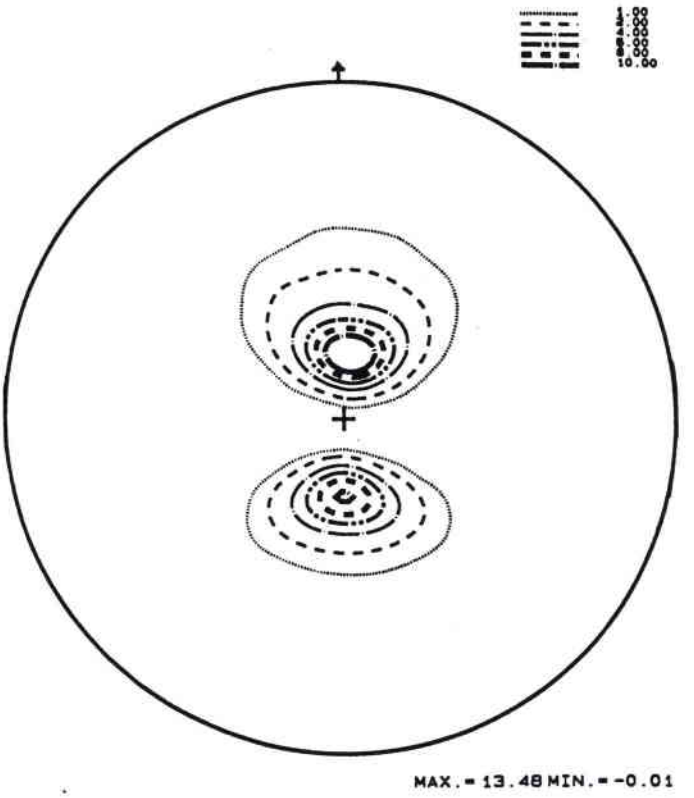
Aminci de 5 µm

Planche 22

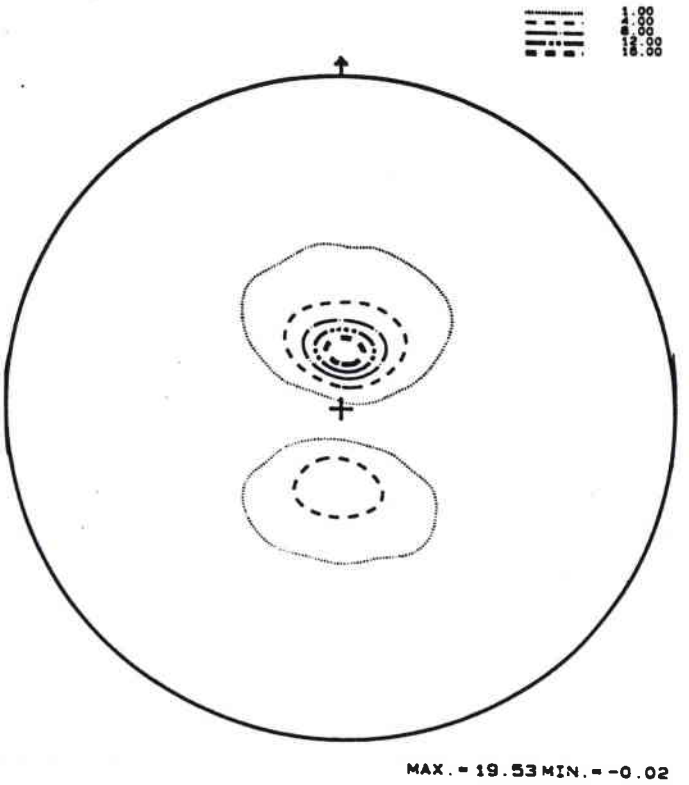
31894



Aminci de 10 µm



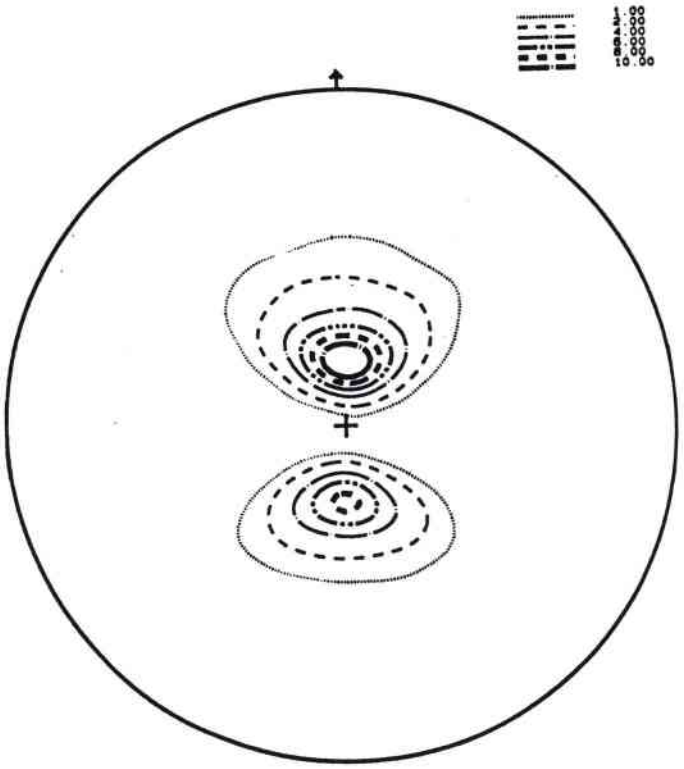
Aminci de 30 µm



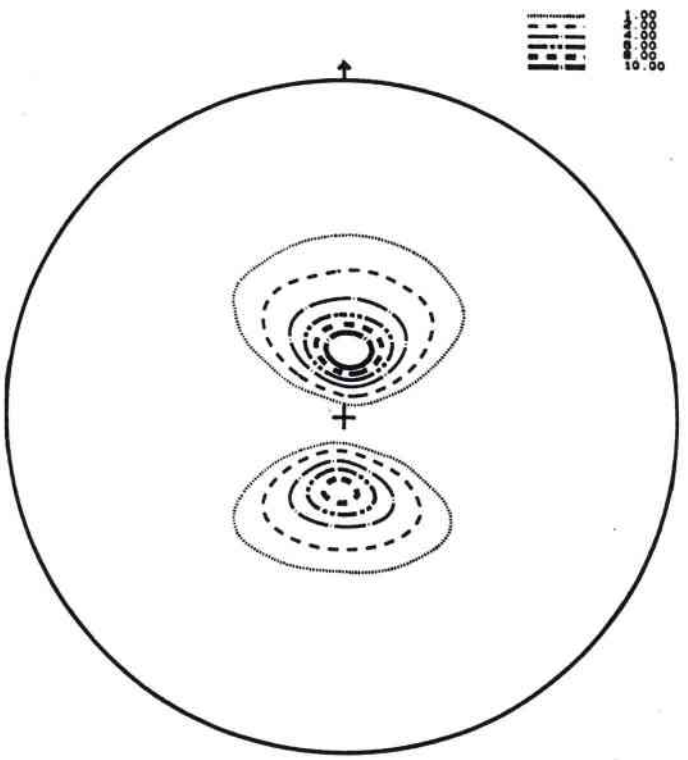
Aminci de 50 µm

Planche 23

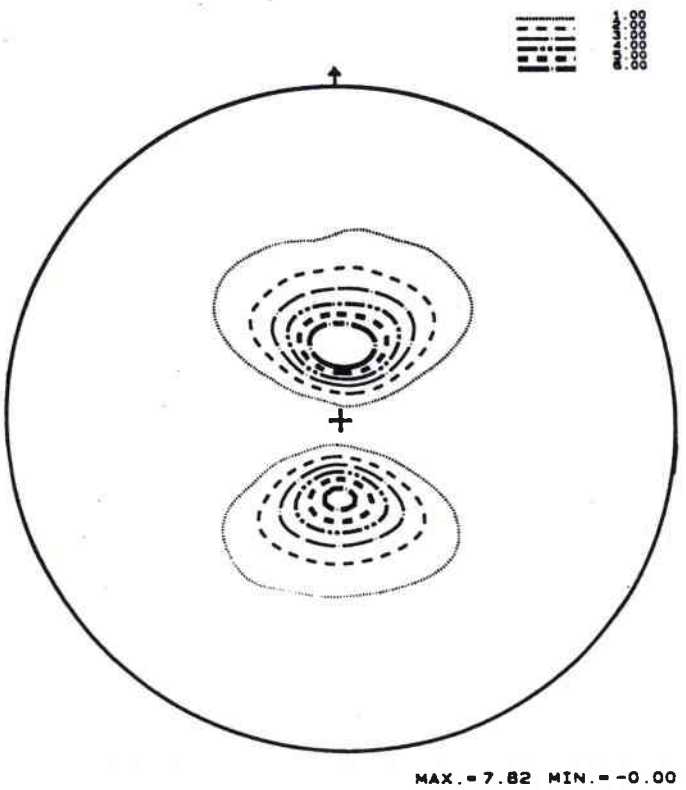
31894



Aminci de 100 µm



Aminci de 200 µm



Aminci de 330 µm

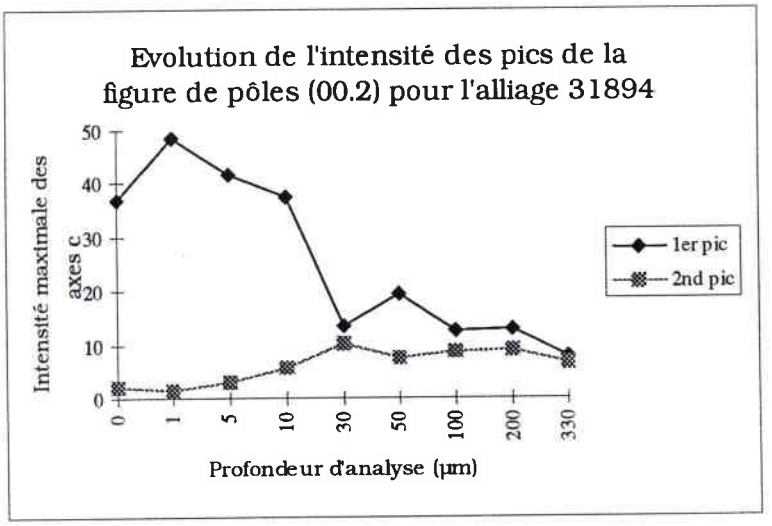
Planche 24

Le tableau 6.4 donne les intensités de la figure de pôles (00.2) pour l'alliage 31894.

Profondeur d'amincissement (µm)	**Intensité maximale du premier pic**	**Intensité maximale du second pic**
0	36.84	1.98
1	48.57	1.44
5	41.47	3.11
10	37.51	5.79
30	13.48	10.31
50	19.53	7.4
100	12.71	8.59
200	12.78	9.04
330	7.82	6.45

Tableau 6.4 : Intensité des deux pics de la figure de pôles (00.2) de l'alliage 31894 recalculée en fonction de la profondeur d'analyse.

Le graphe décrivant l'évolution de l'intensité des deux pics de la figure de pôles (00.2) en fonction de la profondeur d'analyse montre l'allure suivante :



Ce graphe présente la même allure que le graphe précédent. Cependant, les intensités des deux pics d'axes $\bar{c}$ de la figure de pôles (00.2) s'équilibrent plus rapidement pour l'échantillon avec magnésium

et aluminium. En effet, à partir de 100 µm, l'intensité maximale des 2 pics d'axe $\bar{c}$ n'évolue plus. Il est notable qu'un fort gradient de texture soit observé aussi bien pour l'échantillon sans élément d'addition que pour l'alliage avec magnésium et aluminium. Cependant, l'allure du gradient de texture (symétrisation des figures de pôles (00.2)) varie lorsque l'on passe de l'alliage classique à l'échantillon 31894 (avec magnésium et aluminium).

Le fait que l'allure des courbes des intensités maximales des deux pics de la figure de pôles (00.2) en fonction de la profondeur d'amincissement varie avec la composition chimique doit jouer un rôle important dans le comportement en pliage des alliages de zinc-cuivre-titane. Des études antérieures ont montré qu'un matériau bicouche avec une couche supérieure plus dure que la matrice inférieure présente un comportement différent au laminage, vis-à-vis d'un matériau homogène. Il se pourrait donc que les éléments d'addition dans nos alliages, quelle que soit leur structure chimique (métal pur, oxyde ou composé intermétallique), forment une couche plus dure et offrent une résistance différente de celle de la matrice de zinc-cuivre.

Afin de connaître l'effet du frottement et/ou du cisaillement sur la texture des tôles, nous avons modélisé l'évolution de la texture lors du laminage en fonction de la profondeur.

C) MODELISATION DE L'EVOLUTION DE LA TEXTURE

1) *Approche théorique*

Le tenseur des déformations lors du laminage peut être écrit de la façon suivante :

$$\begin{bmatrix} -\varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{11} \end{bmatrix}$$

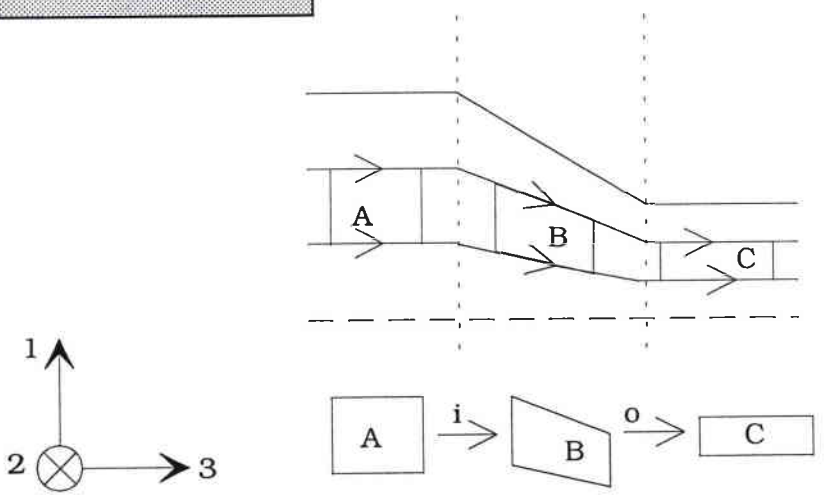
On suppose que la déformation par laminage se fait sans variation de volume :

$$\frac{dV}{V} = 0 = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \text{ et } \varepsilon_{22} = 0 \text{ et } \varepsilon_{11} = -\varepsilon_{33}$$

Cette simulation du laminage avait été utilisée par Mellab (1992), pour modéliser le laminage à froid d'alliages de zinc-cuivre-titane. Les textures obtenues expérimentalement avaient été mesurées sur des échantillons polis et présentaient deux axes $\bar{c}$ situés à 20° de DN dans DL-DN. Dans ce cas, le tenseur des déformations n'intègre pas les effets de la friction ou du cisaillement. Les résultats de la simulation [figures de pôles (00.2) (fig. a) et (10.0) (fig. b)] sont présentés planche 25.

D'après Lee et Duggan (1991) et (1994), une séquence de laminage est régie par deux facteurs bien distincts : un cisaillement du matériau, dû à l'attaque de la tôle par les cylindres de laminage, et un frottement qui est provoqué par le contact matériau/cylindre à grande vitesse.

1 : CISAILLEMENT



$$\text{avec : } E_i = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & -\gamma_g \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} e_{11} \quad E_o = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & \gamma_g \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} e_{11}$$

E_i et E_0 sont les tenseurs gradient de déplacement d'entrée et de sortie du laminoir et e_{11} représente le taux de réduction. La composante de cisaillement pur est γ_g.

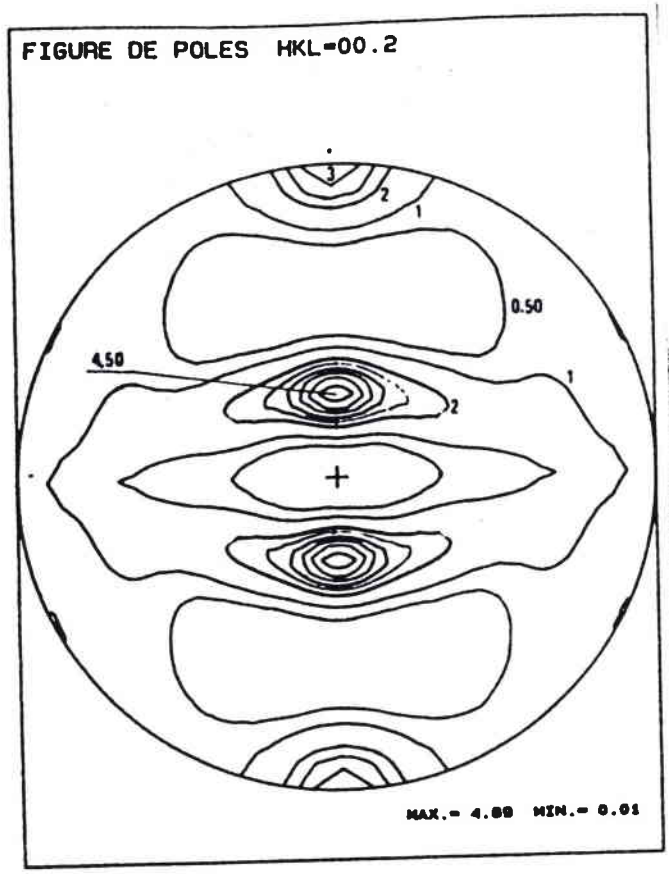


Fig. a : figure de pôles (00.2)

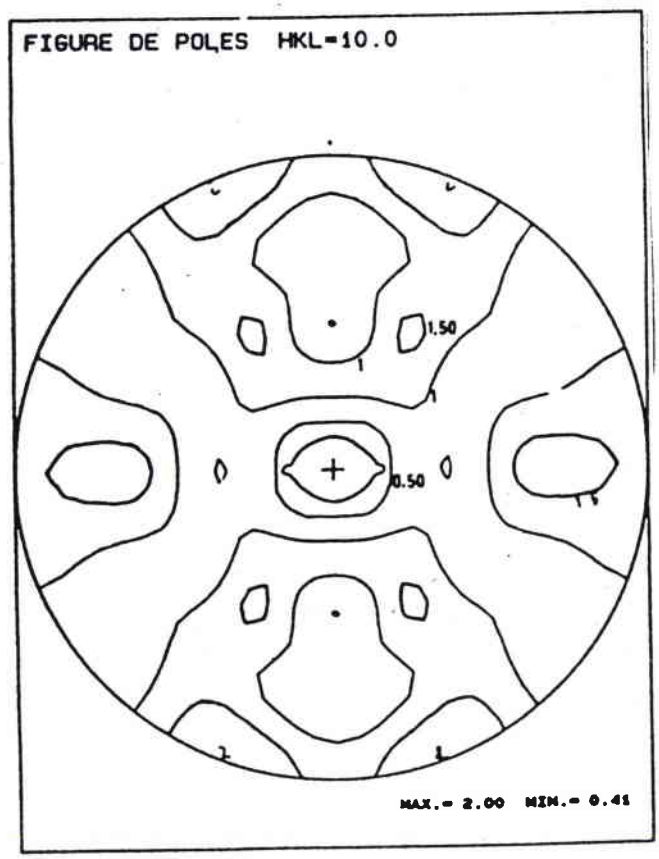
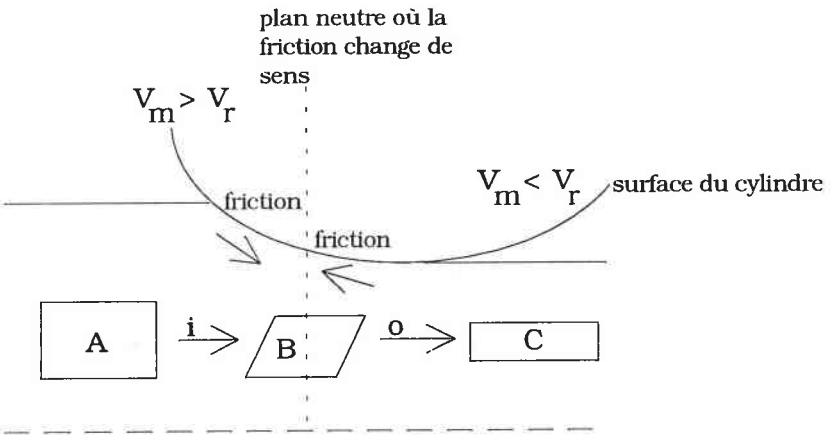


Fig. b : figure de pôles (10.0)

Planche 25 : texture de laminage à froid [Mellab (1992)]

2 : FROTTEMENT



$$\text{avec : } E_i = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_f & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} e_{11} \qquad E_o = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_f & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} e_{11}$$

La composante de cisaillement due à la friction est γ_f.

Soit, en combinant les deux étapes :

$$E_i = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & -\gamma_g \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_f & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} e_{11} \quad \text{et} \quad E_o = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & \gamma_g \\ 0 & 0 & 0 \\ -\gamma_f & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} e_{11}$$

Il va falloir faire varier les valeurs de γ_g et γ_f afin d'obtenir des figures de pôles les plus proches possibles des figures de pôles mesurées. La méthode des "essais et erreurs" sera utilisée, car on ne possède pas de données sur la valeur du coefficient de frottement, ni sur l'évaluation de la composante γ_g. En effet, la formulation mathématique par Duggan et Lee (1994) de γ_g en fonction du diamètre des cylindres, de la vitesse de déroulement de la tôle et du taux de

réduction n'a pu être utilisée lors de la modélisation de l'évolution de texture.

Afin de modéliser l'évolution de texture, nous avons employé le modèle de Taylor. La version exploitée lors des calculs a été développée par P. Van Houtte. Ce modèle a déjà été utilisé lors de la simulation de l'évolution de la texture pour un matériau similaire au cours du laminage à froid [Mellab (1992), Philippe et al. (1994b)] et par Fundenberger (1993) pour calculer les propriétés mécaniques du zinc et ceci avec des résultats tout-à-fait satisfaisants. Ce modèle suppose que chaque grain se déforme de la même façon que l'échantillon tout entier : la déformation plastique microscopique est égale à la déformation plastique macroscopique [Taylor (1938)].

De plus, ce modèle impose le fait que la déformation doit être homogène au niveau du grain et qu'elle ait lieu par glissement cristallographique (bien que ce modèle prenne en compte le maclage).

D'autre part, le glissement ne peut se déclencher que lorsque la scission résolue (τ) atteint une valeur critique (τ_c) (loi de Schmidt). Les scissions critiques peuvent être déterminées par des essais mécaniques sur des cristaux orientés.

L'uniformité de la déformation (DTI : Déformation Totalement Imposée) dans un grain correspond au cas des grains équiaxes. Cependant, lorsque la forme du grain varie, (par exemple : grains laminés) la déformation n'est plus la même dans toutes les directions.

Certaines composantes de cisaillement peuvent être très différentes de celles qui sont imposées à la matrice. C'est le cas du modèle de Taylor relaché ou DPI (Déformation Partiellement Imposée). Il est possible de réduire le nombre de systèmes de déformation indépendants nécessaires pour diriger une déformation donnée en laissant une ("lath") ou deux ("pancake") composantes de cisaillement librement ajustables.

2) *Résultats de la modélisation de l'évolution de la texture*

Lorsque l'on veut modéliser la dernière passe de laminage, le matériau a déjà été déformé lors des différentes passes antérieures. Il présente donc une texture mesurée et généralement, celle-ci est proche d'une texture de laminage à chaud (axes $\bar{c}$ // à DN). Nous avons pu vérifier cette hypothèse en réalisant la mesure de la texture sur un alliage industriel dont la composition est légèrement différente de celle de nos alliages. Ces échantillons ont été prélevés lors des passes de laminage antérieures. Les figures de pôles mesurées sur les échantillons prélevés lors des deux passes de laminage antérieures sont présentées sur les planches 26 (première passe de laminage) et 27 (deuxième passe de laminage).

Les résultats des mesures de texture qui ont été réalisées sur l'échantillon prélevé lors de la première passe de laminage vont être utilisés comme texture initiale lors des essais de modélisation.

A chaque simulation, les conditions suivantes de modélisation seront appliquées :

- rapports des scissions critiques résolues définies ci-dessous et correspondant aux rapports utilisés pour la modélisation de l'évolution de la texture d'alliages de zinc laminés à froid [Mellab (1992)].

$$\frac{\tau_{prism}}{\tau_{basal}} = 15 \; ; \; \frac{\tau_{pyr<c+a>}}{\tau_{basal}} = 10 \; ; \; \frac{\tau_{pyr<a>}}{\tau_{basal}} = 30$$

- utilisation du modèle de Taylor en Déformation Totalement Imposée (DTI)
- simulation de la déformation en laminage par incrément de 5%.

Avant de présenter les résultats de la modélisation de l'évolution de texture, il est important de définir clairement les conditions de ces calculs. Le zinc est un matériau "auto-lubrifiant". Il apparaît difficile de déterminer la valeur du coefficient de frottement du type de matériau

Fig. a : figure de pôles (00.2)

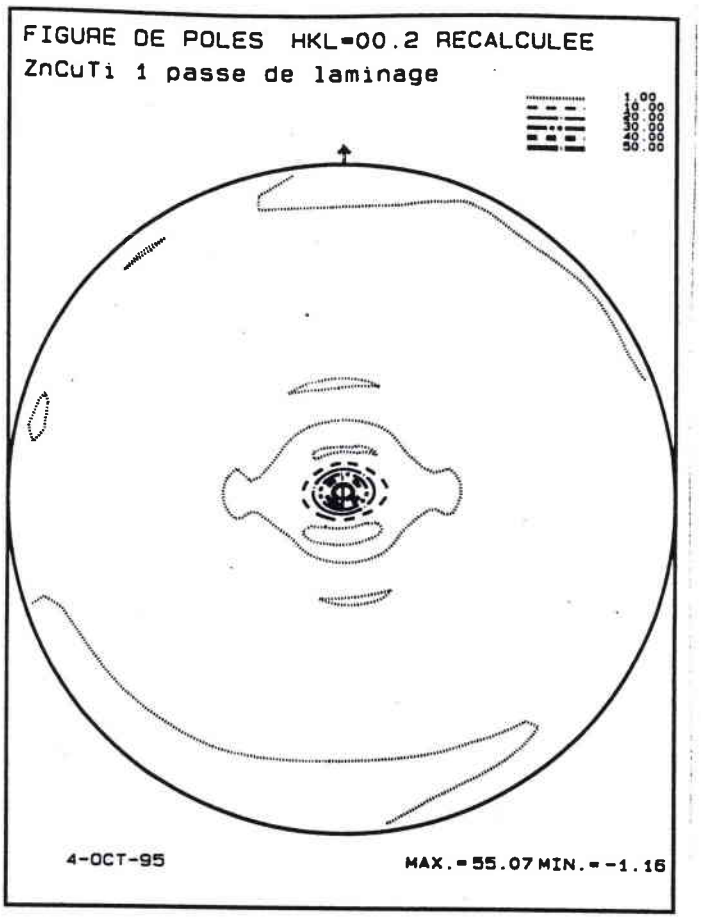


Fig. b : figure de pôles (10.0)

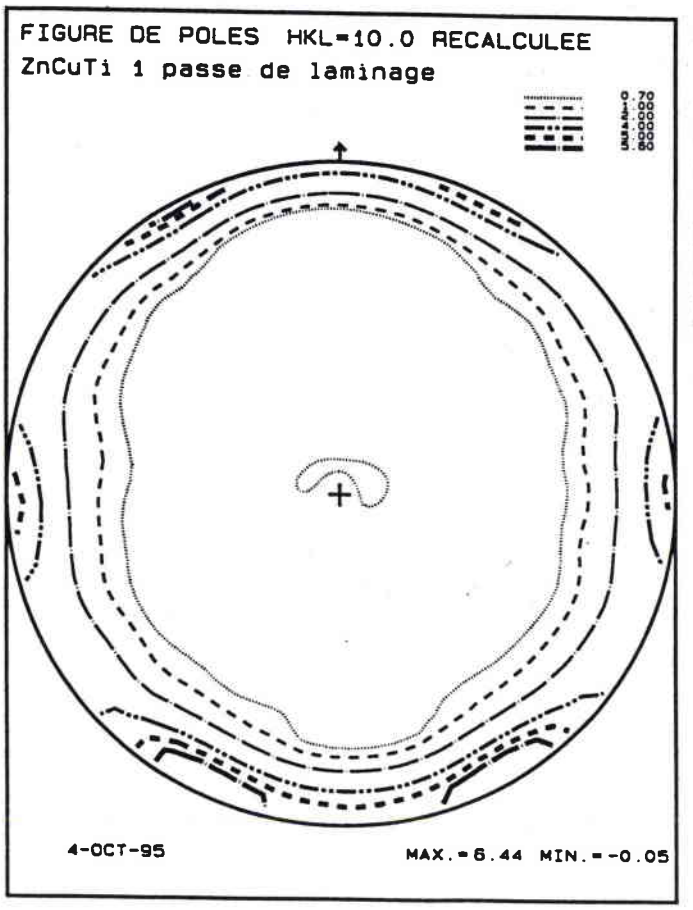


Planche 26 : texture de laminage à chaud (1ère passe de laminage)

Fig. a : figure de pôles (00.2)

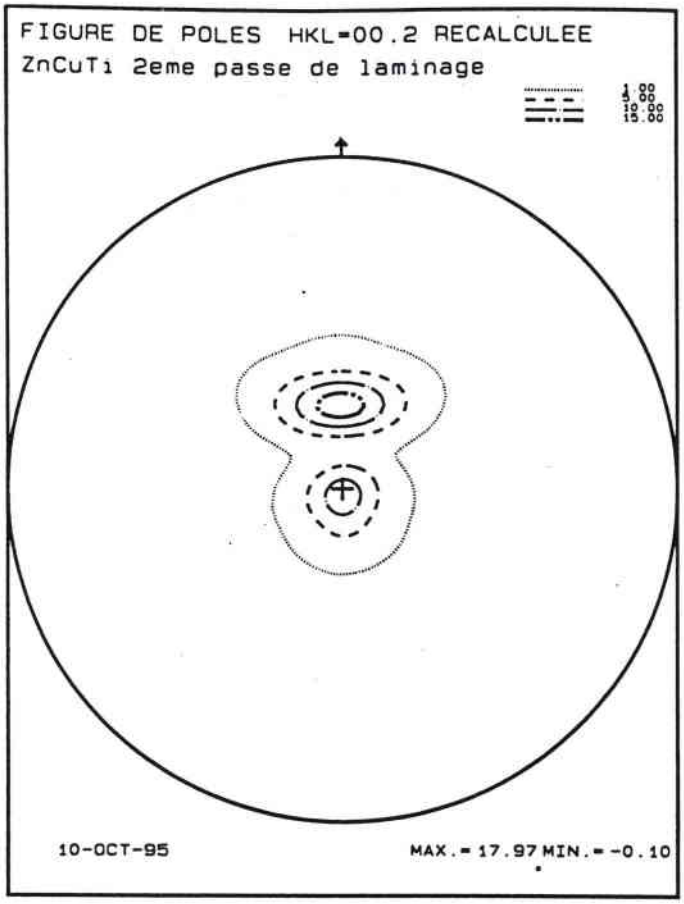


Fig. b : figure de pôles (10.0)

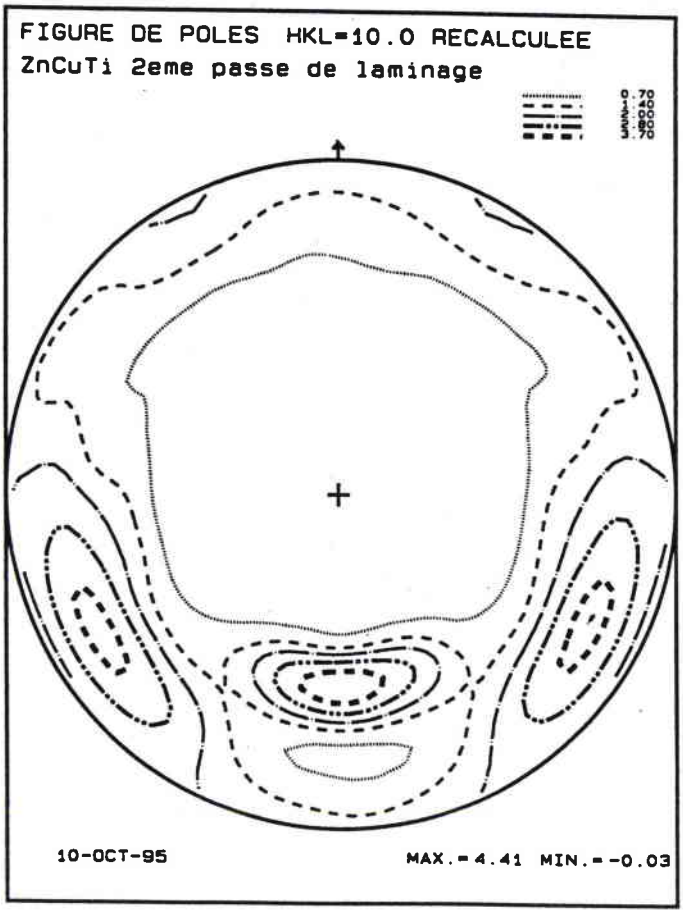


Planche 27 : texture de la deuxième passe de laminage

qui est étudié ici. De plus, l'évaluation de l'intensité du cisaillement qui est mis en oeuvre lors du laminage industriel est relativement difficile. Compte-tenu de ce manque de données, les modélisations effectuées vont permettre de visualiser les effets de chaque phénomène. Tour à tour, l'effet de la friction (Simulation n°1), l'effet du cisaillement (Simulation n°2), l'effet d'une valeur moyenne en cisaillement et en friction (Simulation n°3) et enfin l'effet d'une valeur élevée en cisaillement et en friction (Simulation n°4) vont être évalués sur l'évolution de la texture.

Les résultats de la simulation de la texture obtenus par Mellab (1992) vont nous servir de référence afin de mettre en évidence les effets de l'introduction d'une composante de cisaillement et/ou de friction.

Lors des essais de simulation, le même formalisme que Lee et Duggan (1994) sera utilisé.

Simulation n°1

La texture de départ est donc la texture de laminage à chaud expérimentale (fig. 26). Cette texture est très marquée. On applique deux tenseurs gradient de déplacement successivement [Lee et Duggan (1994)], de chacun dix incréments de 5% de déformation.

Tenseur n° 1 :

$$\begin{pmatrix} 0.05 & 0 & -0.01 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0.08 & 0 & -0.05 \end{pmatrix}$$

10 pas

Tenseur n° 2 :

$$\begin{pmatrix} 0.05 & 0 & 0.01 \\ 0 & 0 & 0 \\ -0.08 & 0 & -0.05 \end{pmatrix}$$

10 pas

Dans ce cas, volontairement, les effets de la friction vont être accentués et ils vont être les seuls à être pris en compte. La planche 28

Fig. a : figure de pôles (00.2)

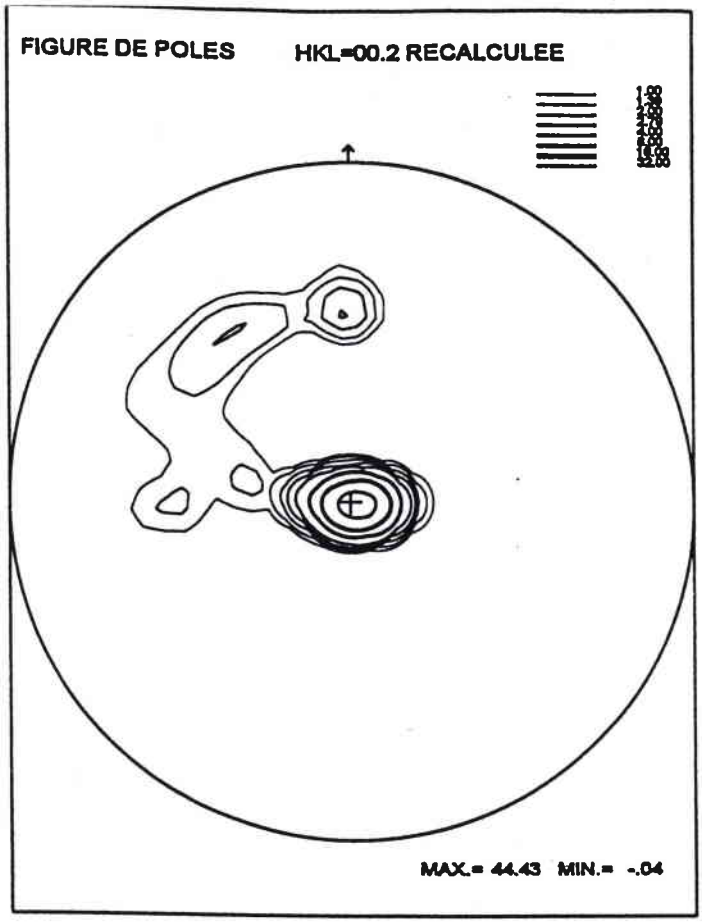


Fig. b : figure de pôles (10.0)

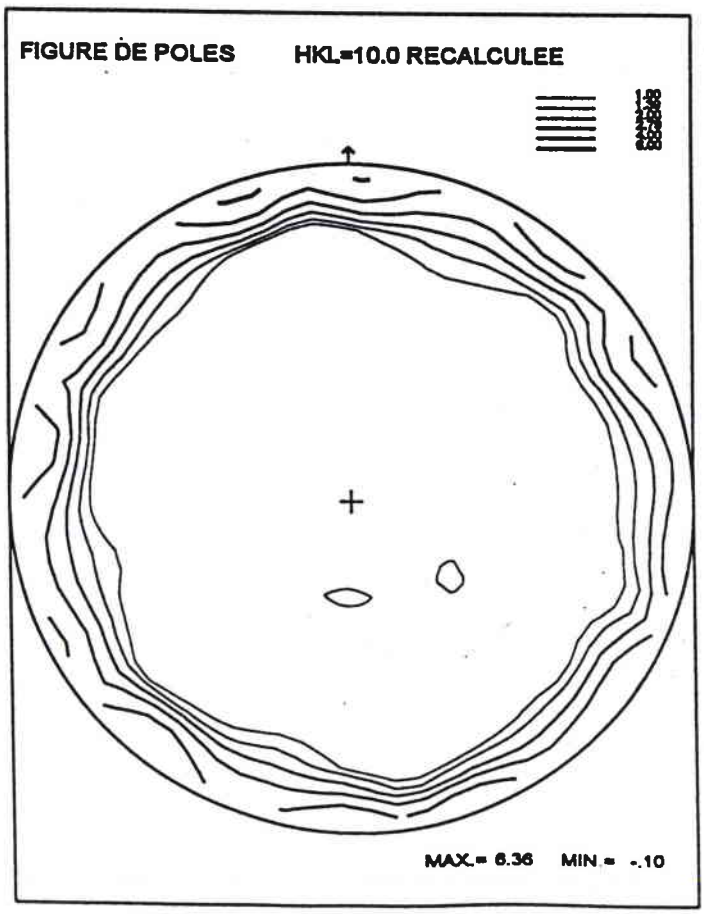


Planche 28 : simulation de l'évolution de texture n° 1

présente les simulations des figures de pôles (00.2) et (10.0). Trois familles d'axes $\bar{c}$ sont présentes sur la figure de pôles (00.2) : un pic présent au centre de la figure de pôles, un second pic de faible intensité situé à 35,7° dans +DL et un dernier pic, lui-même de faible intensité situé à quelques degrés de -DL.

Malgré tout, étant donné la différence d'intensité qui existe entre ces trois familles de pics, il est raisonnable de considérer que les deux petits pics qui sont très éloignés du centre de la figure de pôles vers les deux directions de laminage opposées sont négligeables puisque leur intensité est très faible, comparée à celle du premier pic.

Il apparaît donc que l'introduction d'une composante de friction modifie le résultat de la simulation. Une seule tache est obtenue sur la figure de pôles alors que celle obtenue par la simulation classique [Mellab (1992)] présente deux taches symétriques.

Simulation n°2

Cette simulation est réalisée afin de mettre en évidence les effets d'un fort cisaillement. Les tenseurs utilisés lors de ce calcul vont être modifiés dans ce sens. Les tenseurs gradient de déplacement utilisés sont les suivants :

Tenseur n° 1 :

$$\begin{pmatrix} 0.05 & 0 & -0.08 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0.01 & 0 & -0.05 \end{pmatrix}$$

10 pas

Tenseur n° 2 :

$$\begin{pmatrix} 0.05 & 0 & 0.08 \\ 0 & 0 & 0 \\ -0.01 & 0 & -0.05 \end{pmatrix}$$

10 pas

Les figures de pôles (00.2) et (10.0) sont présentées planche 29. Le fait d'inverser les valeurs des coefficients ε^f_{13} et ε^g_{13} semble faire évoluer l'aspect des figures de pôles vers celui des figures de pôles mesurées.

Fig. a : figure de pôles (00.2)

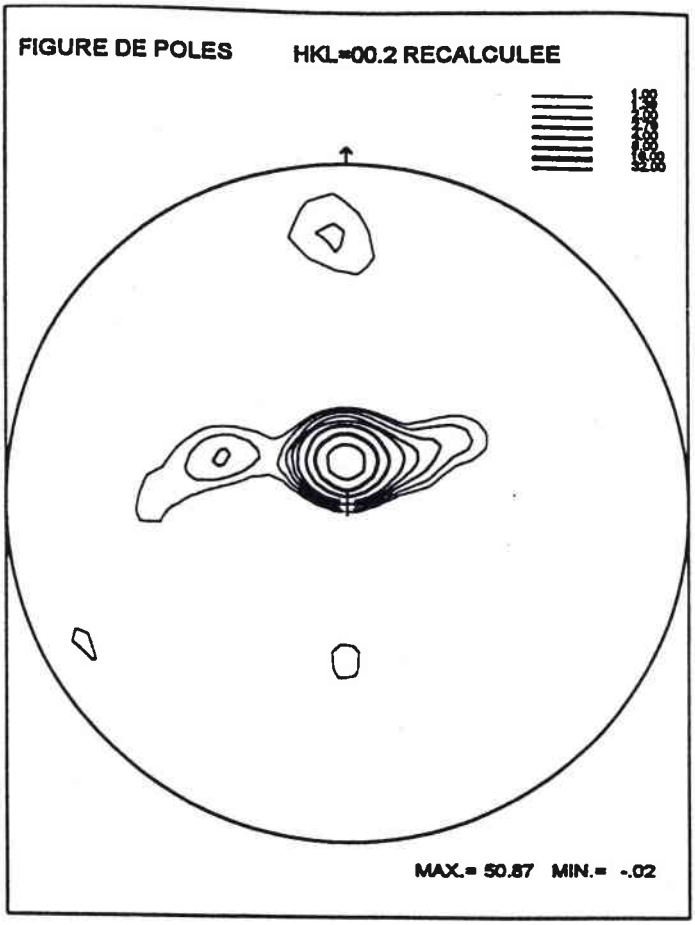


Fig. b : figure de pôles (10.0)

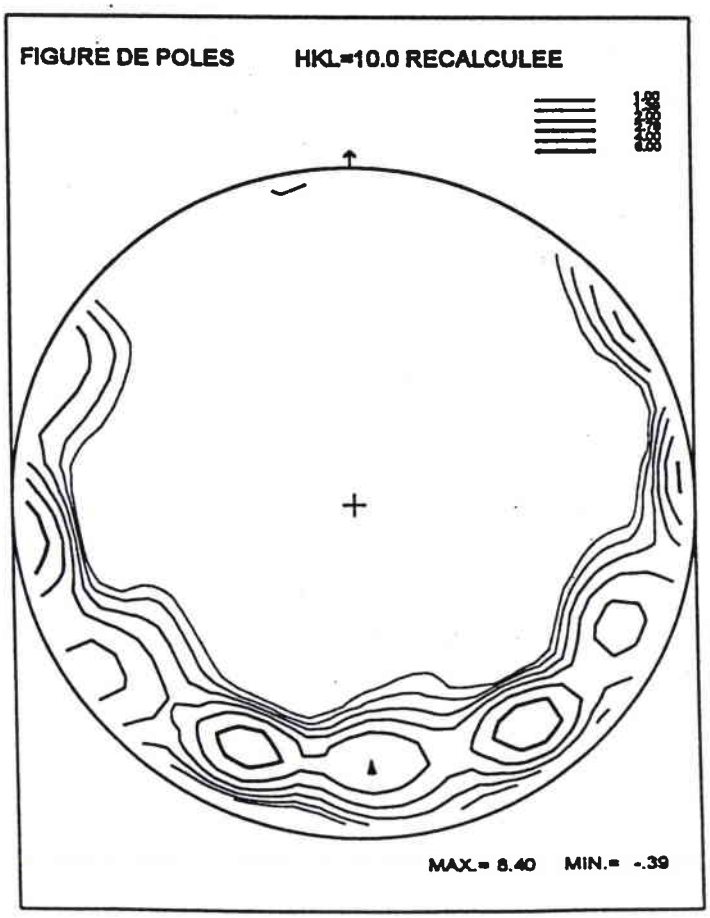


Planche 29 : simulation de l'évolution de texture n° 2

En effet, bien que l'intensité de la figure (00.2) simulée (50,87) soit plus élevée que celle de la figure (00.2) expérimentale (37,96), un seul pôle est bien présent sur cette figure. Il est, malgré tout, un petit peu plus proche du centre de la figure (14°) que dans le cas de la figure de pôles expérimentale (18°).

Cette simulation permet de mettre en évidence la dissymétrie que l'on peut, là encore, obtenir grâce à l'introduction d'une composante de cisaillement dans le tenseur gradient de déplacement.

Simulation n°3

Nous avons analysé l'effet du cisaillement et l'effet de la friction indépendamment l'un de l'autre. Nous allons maintenant déterminer l'effet des deux phénomènes puisqu'il est probable qu'ils existent tous les deux. Ne sachant pas quelles valeurs prendre, nous allons commencer par utiliser les valeurs de ε^f_{13} et de ε^g_{13} élevées. Les résultats sont présentés planche 30.

Les tenseurs gradient de déplacement appliqués sont les suivants :

Tenseur n° 1 :

$$\begin{pmatrix} 0.05 & 0 & -0.08 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0.08 & 0 & -0.05 \end{pmatrix}$$

10 pas

Tenseur n° 2 :

$$\begin{pmatrix} 0.05 & 0 & 0.08 \\ 0 & 0 & 0 \\ -0.08 & 0 & -0.05 \end{pmatrix}$$

10 pas

Lors de cette simulation de l'évolution de la texture, les effets d'un fort cisaillement sont conjugés à une valeur élevé de l'effet de la friction. Un seul pic d'axes $\bar{c}$ est visible sur la figure de pôles (00.2). Il est excentré de 5° vers la direction de laminage, ce qui veut dire que l'effet de la friction contrecarre l'effet du cisaillement en rapprochant le pic principal du centre de la figure de pôles. Il existe, certes deux autres

Fig. a : figure de pôles (00.2)

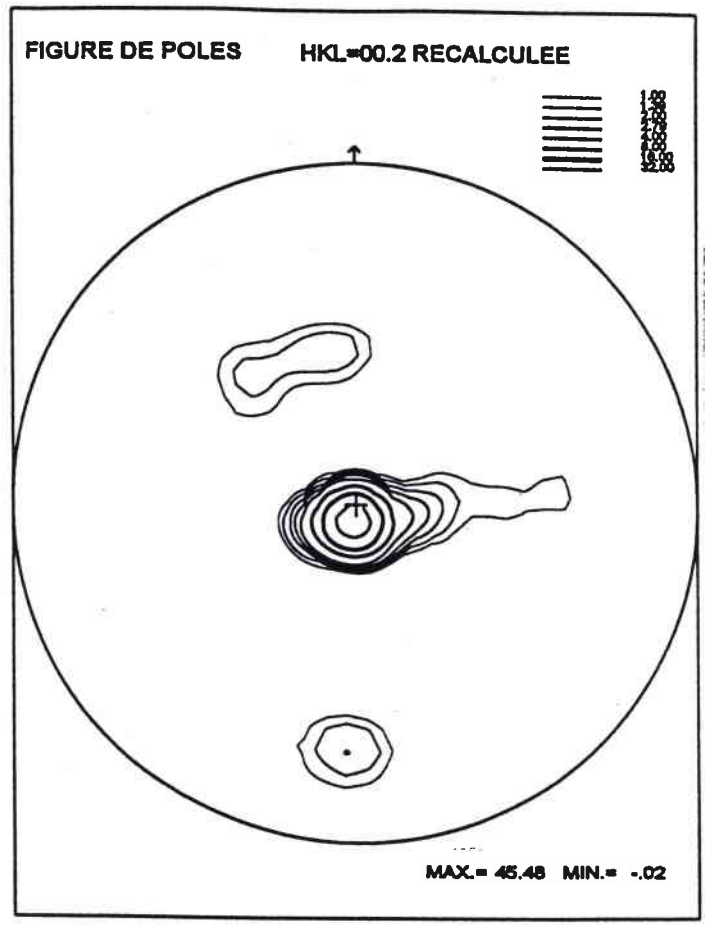


Fig. b : figure de pôles (10.0)

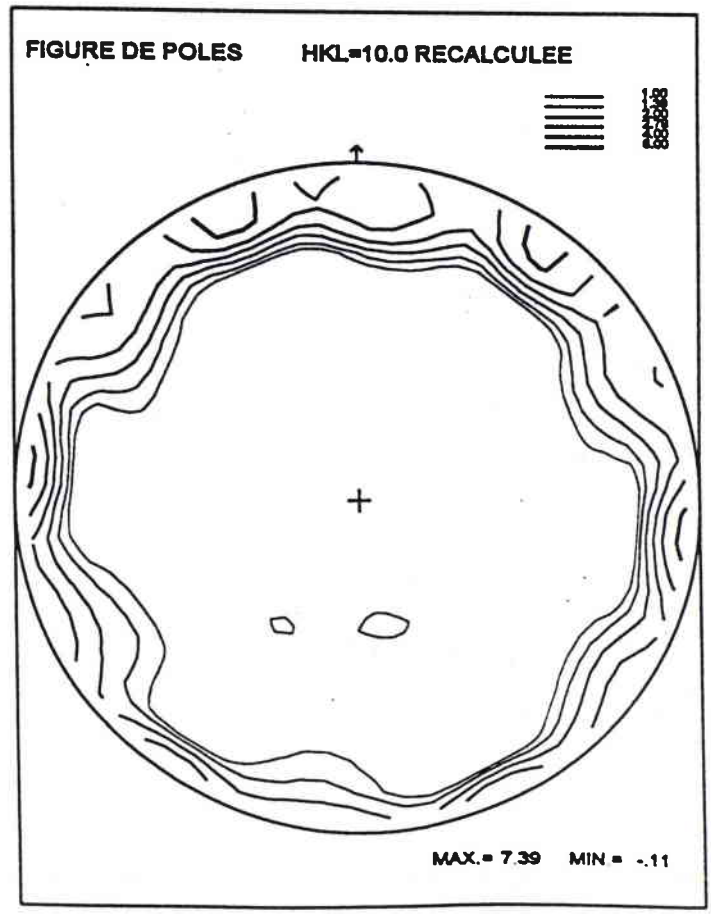


Planche 30 : simulation de l'évolution de texture n° 3

petits pics sur la figure de pôles (00.2), mais ceux-ci sont de très faible intensité (proche de 2).

Ces modélisations ont permis de montrer l'influence de la prise en compte du cisaillement et de la friction lors de la modélisation de l'évolution de la texture. Bien que les résultats soient encourageants, il apparaît, malgré tout, au vu des essais réalisés, que la modélisation de ce gradient de texture est un problème complexe. En effet, nous ne connaissons pas les valeurs des coefficients de cisaillement et de friction réels, ni donc leurs rapports. De plus, l'évolution de la texture en fonction de la profondeur reste encore à déterminer.

Il est clair que par rapport à la modélisation dans la fibre neutre effectuée par Mellab (1992), les effets de la friction et du cisaillement entraînent une dissymétrie notoire des deux pics, voire même la disparition de l'un d'entre eux. Cette prise en compte permet d'expliquer dans les grandes lignes ce qui se passe en surface du matériau.

Simulation n°4

Dans la simulation précédente, des valeurs excessives pour la friction et le cisaillement avaient été choisies, bien que ne connaissant pas les rapports réels entre l'un et l'autre des deux effets. Nous allons maintenant regarder leurs effets lorsqu'ils existent simultanément, mais avec une intensité moindre.

Les tenseurs gradient de déplacement appliqués sont les suivants :

Tenseur n° 1 :

$$\begin{pmatrix} 0.05 & 0 & -0.03 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0.03 & 0 & -0.05 \end{pmatrix}$$

10 pas

Tenseur n° 2 :

$$\begin{pmatrix} 0.05 & 0 & 0.03 \\ 0 & 0 & 0 \\ -0.03 & 0 & -0.05 \end{pmatrix}$$

10 pas

Les résultats de la modélisation sont présentés planche 31. Il apparaît deux pics sur cette figure : un pic d'intensité élevée (30,23) situé à 20,1° du centre de la figure dans la direction de laminage, puis

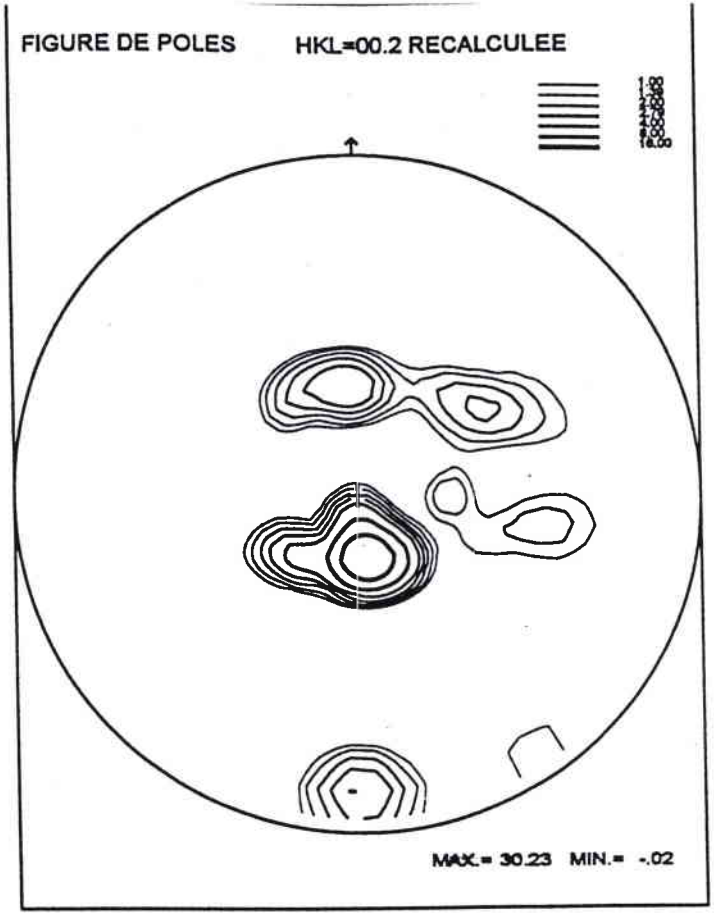


Fig. a : figure de pôles (00.2)

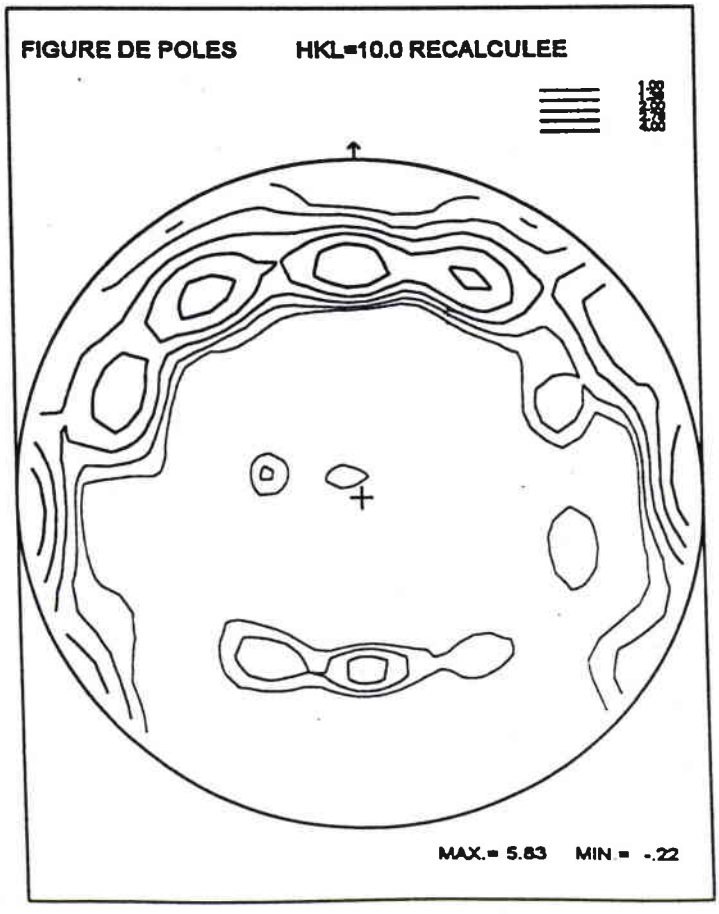


Fig. b : figure de pôles (10.0)

Planche 31 : simulation de l'évolution de texture n° 4

un pic d'intensité plus faible situé à 35,7° (entre 6 et 8) du centre de la figure de pôles (00.2). Il est évident que la diminution de la valeur de ε^g_{13} contribue à écarter le pic intense du centre de la figure, ainsi qu'à diminuer son intensité. Cette variation est directement attribuable au cisaillement. Malgré tout, la friction semble générer l'apparition du second pic, comme cela avait été mis en évidence lors de la première simulation.

Conclusion

L'analyse des microstructures de différents échantillons confirme bien les hypothèses émises lors des travaux antérieurs. En effet, l'ajout de magnésium entraîne bien une diminution de la taille de grains. De plus, l'addition simultanée de magnésium et d'aluminium conduit aussi à une légère diminution de la taille de grains et à une meilleure homogénéisation de la répartition des filets de $TiZn_{15}$. L'apport d'aluminium seul ne mène pas à une variation significative de la taille de grains. Ces deux éléments sont situés à l'extrême surface du matériau. C'est pourquoi, il faut insister sur le fait que leur influence sur les propriétés globales de l'alliage est beaucoup plus faible que celles des autres éléments d'addition. Lorsque l'on augmente la teneur en titane, il a été vérifié que la quantité de filets de $TiZn_{15}$ augmente, donc que la taille des grains diminue. L'influence de la teneur en cuivre sur la variation de la taille des grains est compliquée à mettre en évidence. En effet, les différences de conditions de laminage qui existent pour les deux échantillons choisis peuvent contribuer à l'obtention d'une taille de grains plus élevée pour un échantillon contenant une teneur en cuivre plus élevée. De toute façon, il est nécessaire de limiter la teneur en cuivre à 1750 ppm.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, la présence d'un gradient de texture dans l'épaisseur de la tôle a été clairement mise en évidence. Grâce à la modélisation de la texture, il a été possible d'obtenir des figures de pôles (00.2) simulées proches de la figure de pôles (00.2) mesurée et recalculée, suite à l'introduction dans le tenseur gradient de déplacement d'une composante de cisaillement et de friction. Il semble que ce soit l'introduction d'une composante de cisaillement qui permette le mieux d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus.

Cependant, à l'heure actuelle, la connaissance de la texture du matériau à différentes profondeurs par rapport à la surface de la tôle reste encore à déterminer. Il serait par ailleurs intéressant d'obtenir des données quantitatives sur les coefficients de friction et de cisaillement. Ceci pourrait être réalisé grâce à différentes séquences de laminage comportant des taux de réduction différents ainsi que des lubrifiants différents.

7) *Propriétés mécaniques et thermique des alliages*

7) PROPRIETES MECANIQUES ET THERMIQUES DES ALLIAGES

Introduction

Au cours des chapitres précédents, il est apparu que certains éléments d'addition (le magnésium et l'aluminium) n'étaient pas répartis de façon homogène dans les alliages.

Il est alors intéressant de savoir si cette hétérogénéité de répartition a une influence significative sur différentes propriétés mécaniques de surface (pliage à froid) ou caractéristiques globales (temper test, module d'Young...).

Il apparaît d'ores et déjà que les relations composition chimique/caractéristiques mécaniques sont complexes à déterminer car la différence de composition chimique conduit à l'application de traitements thermomécaniques légèrement modifiés d'un alliage à l'autre.

I. LE PLIAGE A DIFFERENTES TEMPERATURES

Un certain nombre d'analyses a été réalisé au sein du laboratoire de recherche de la société Union Minière à Auby-les-Douai. Ce type d'essais est effectué régulièrement en production pour caractériser rapidement les matériaux.

Les tests de pliage à froid à différentes températures (7, 4 et 0°C) sont des tests qui intéressent plus particulièrement les industriels car ils permettent de prévoir sans trop d'erreur l'aspect de la tôle une fois que celle-ci sera dans des conditions critiques d'utilisation.

Les résultats des essais de pliage sont présentés dans le tableau 7.1.

Référence	Taux de fissures 7°C (%)	Taux de fissures 4°C (%)	Taux de fissures 0°C (%)
31042	0.24	0.12	2.23
31043	0.12	0.37	1.36
31044	0	0	1.24
31052	0	0.12	4.22
31891	0	0.49	3.6
31965	0	0	1.24
31894	0	0	0
31903	0.24	0	5.47
40123	8.95	0.99	5.72
40273	0.49	0	5.22
40126	0.24	0.74	4.97
40125	0	0.24	2.48
40324	1.11	3.23	22.5
40274	0	0.99	1.74
40275	0	0	1.61
40326	0.49	0.24	9.95
40344	0	0.99	10.32
40345	0	0	3.73
40328	0.12	0.49	11.94
40329	0	0.24	13.3

Tableau 7.1 : Résultats des tests de pliage à différentes températures.

En ce qui concerne les valeurs de pliage à 7°C, on ne peut pas tirer de conclusions sur l'amélioration apportée par la présence de l'aluminium et du magnésium. En effet, les résultats sont bons : ils sont tous inférieurs ou égaux à 1% de fissures, sauf pour l'échantillon 40123 (1500 ppm de Ti et 1000 ppm de Cu) qui présente 8,95% de fissures.

Le comportement en pliage est identique pour les essais à 4°C, avec une valeur légèrement élevée (3.23%) pour l'échantillon 40324 (750 ppm de Ti et 2850 ppm de Cu).

En ce qui concerne les résultats de pliage à 0°C, on peut dégager une tendance de comportement : il semble, en effet, que la présence de

magnésium seul ou accompagné d'aluminium diminue sensiblement les pourcentages de fissures. Ceci est constaté pour tous les alliages.

Il semblerait donc que le magnésium seul, ou l'aluminium conjugué au magnésium, améliorent les résultats de pliage à 0°C. En ce qui concerne les autre éléments d'addition, leur influence sur le comportement en pliage sera évaluée ultérieurement lors d'une analyse statistique de l'effet de la composition chimique sur les différentes propriétés.

II. LE TEMPER TEST

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Référence	**Temper test** (indice)
31042	35
31043	38
31044	38
31052	36
31891	38
31965	40
31894	41
31903	37
40123	39
40273	40
40126	41
40125	38
40324	40
40274	43
40275	41
40326	38
40344	41
40345	43
40329	43
40328	39

Tableau 7.2 : Résultats du temper test

Il est à noter que l'intervalle de confiance du temper test est particulièrement faible. Une différence de deux points est significative.

D'après le tableau 7.2, on peut noter que la forte augmentation du cuivre et du titane dans les alliages se traduit par une élévation, en moyenne, des résultats de temper test, lorsque l'on passe des séries à faible teneur en cuivre et titane aux séries les plus concentrées.

De même, l'addition de magnésium et d'aluminum-magnésium dans les échantillons provoque l'augmentation de la valeur du temper test. Ceci signifie que l'addition de ces deux éléments ou de magnésium seul augmente "l'élasticité" des alliages, puisqu'un résultat de 100 au temper test indique que le matériau est entièrement "élastique".

Cette augmentation du temper test pourrait être néfaste pour certaines applications, comme la mise en forme des gouttières, puisque la valeur de cette caractéristique d'emploi ne doit pas dépasser le seuil de 39.

III. LES AUTRES PROPRIETES MECANIQUES

A) LES DONNEES DES ESSAIS DE TRACTION

Les essais de traction ont été réalisés au laboratoire d'essais mécaniques de la société Union Minière d'Auby-les-Douai. Nous utiliserons les résultats tirés des courbes de traction sauf ceux de module d'Young.

Les résultats sont présentés dans le tableau 7.3.

N° alliage	LE DL	LE DT	Rr DL	Rr DT	All. force maxi DL	All. force maxi DT	All. rupt. DL	All. rupt. DT
31042	108	166	156	217	11	7.8	48	24
31043	142	209	177	246	2.6	4	38	22
31044	148	198	181	246	2	4.9	45	24
31052	129	177	163	220	9	5.7	43	22.7
31891	124.8	193.2	163.5	237.9	10.42	6.9	40.5	15.9
31965	179	197.2	181.6	247.5	11.2	5.45	56.4	18.8
31894	143	200.4	183.2	250.6	11	5.9	51.3	20.45
31903	135.7	174.4	172.2	235.5	9.45	6.3	47.4	17.4
40123	156	211	166.39	231.29	3.2	3.3	29.77	17.3
40273	181	231	191.75	257.01	1.07	1.55	26.21	12.98
40126	173	223	185.62	252.63	0.96	2.15	27.44	15.47
40125	153	195	165.93	221.65	3.4	5	35.02	19.67
40324	148	191	165.46	224.3	10.7	4.75	38.64	16.81
40274	165	230	182.81	254.83	6	4.05	32.1	14.38
40275	169	213	186.53	248.47	8.7	4.45	34.85	14.1
40326	132	183	156.34	220.52	12.4	5.7	48.9	17.46
40344	180	225	184.69	254.93	4.2	3	33.25	13.43
40345	189	241	197.01	268.11	2.8	2.3	31.69	12.69
40329	164	210	181.18	243.51	5.5	3.6	32.94	15.96
40328	176	232	182.31	261.68	5.3	3.15	34.45	12.16

Tableau 7.3 : Propriétés mécaniques des alliages de Zn-Cu-Ti étudiés.

Il est assez difficile de dégager de façon sûre l'influence des différents éléments d'addition sur toutes les propriétés mécaniques des alliages. Cependant, on peut noter que l'augmentation de la teneur en cuivre et en titane a tendance à accroître la limite d'élasticité des alliages. De même, l'augmentation de la teneur en titane permet d'accroître la résistance à la rupture.

L'addition de magnésium ou d'aluminum et de magnésium entraîne l'augmentation de la limite d'élasticité et de la résistance à la rupture et la diminution de l'allongement à force maximum (si on les compare aux matériaux non alliés).

Une analyse plus fine, quant à l'influence de tous les éléments sur l'ensemble des propriétés, sera réalisée lors de l'analyse en composantes principales.

B) LE MODULE D'YOUNG

Les échantillons analysés sont des éprouvettes qui ont été découpées dans les vingt alliages et prélevées soit dans les sens de laminage, soit dans le sens travers.

N° d'alliage	E_{moyen} (MPa)
31042 DL	107020
31042 DT	118112
31043 DL	106883
31043 DT	
31044 DL	116077
31044 DT	120988
31052 DL	112916
31052 DT	132552
31891 DL	107969
31891 DT	131848
31965 DL	101422
31965 DT	114998
31894 DL	114684
31894 DT	130538
31903 DL	110168
31903 DT	123654
40123 DL	100822
40123 DT	120961
40273 DL	107330
40273 DT	119404
40126 DL	108193
40126 DT	126231
40125 DL	101892
40125 DT	121654
40324 DL	99045
40324 DT	123863
40274 DL	119822
40274 DT	129509
40275 DL	105599
40275 DT	130141
40326 DL	106590
40326 DT	123736
40344 DL	110355
40344 DT	126524
40345 DL	122714
40345 DT	128280
40329 DL	110781
40329 DT	121756
40328 DL	108681
40328 DT	124749

Tableau 7.4 : Module d'Young, sens long et sens travers

Les résultats sont présentés dans le tableau 7.4. Les modules d'Young de tous les alliages ont des valeurs très proches. Une différence est toutefois notable entre les résultats des modules d'Young déterminés sur des échantillons prélevés dans le sens de laminage ou dans le sens travers. En effet, les modules d'Young des échantillons "sens long" sont inférieurs aux valeurs déterminées sur les spécimens "sens travers".

Cette augmentation des modules d'Young "sens travers" est due à la présence des filets de $TiZn_{15}$ qui augmentent la rigidité du matériau. En effet, ces filets étant parallèles à la direction de laminage, la rigidité du matériau est augmentée dans la direction perpendiculaire; les précipités de $TiZn_{15}$ étant beaucoup plus durs que la matrice de zinc. L'absence de plans (00.2) dans DT a un effet analogue.

IV. LES MESURES DE DILATOMETRIE

La détermination des températures de recristallisation des alliages de zinc est une caractérisation importante de ces alliages, puisqu'il est nécessaire de déterminer un compromis entre une microstructure entièrement recristallisée et une structure écrouie [Galledou (1992)]. Ceci est nécessaire afin d'avoir simultanément une bonne pliabilité et une bonne résistance au fluage.

Les températures de recristallisation des vingt alliages étudiés sont présentées dans le tableau 7.5. Le lecteur pourra visualiser les courbes dilatation-température et dérivée de ces courbes en annexe A3.

Référence	T. de recristallisation (°C)
31042	94
31043	174
31044	101
31052	97
31891	95
31965	111
31894	110
31903	93
40123	108
40273	175
40126	179
40125	148
40324	127
40274	175
40275	176
40326	147
40344	185
40345	180
40329	187
40328	183

Tableau 7.5 : Température de recristallisation des alliages étudiés

Les résultats des mesures sont en accord avec la littérature [Cahn (1970)]. En effet, pour une augmentation de la teneur en cuivre (solution solide de substitution) et de titane (précipités formés avec le zinc : $TiZn_{15}$) la température de recristallisation des alliages augmente. Comme l'avait montré I. Beaujean (1992), la présence de magnésium entraîne une augmentation de la température de recristallisation des alliages. Il en est de même pour l'aluminium, bien que l'influence de ces deux éléments d'addition soit réduite du fait qu'ils sont en beaucoup plus petite quantité que le cuivre et le titane dans les alliages.

Conclusion

Il apparaît que les propriétés mécaniques de surface et les caractéristiques globales des alliages varient avec la composition chimique.

D'autre part, les températures de recristallisation des alliages sont bien en accord avec les résultats bibliographiques. Malgré tout, l'influence du magnésium qui avait été mise en évidence lors de résultats antérieurs [Beaujean (1992)] n'a pu être vérifiée de façon plus probante dans les alliages étudiés. Ceci parait compréhensible, au vu de la répartition du magnésium à l'extrême surface du matériau. En effet, le titane et le cuivre influencent la température de recristallisation des alliages, car ils sont distribués dans tout le volume du matériau.

Cependant, il est difficile de décrire dans quelle mesure évoluent les propriétés en fonction de la variation des teneurs en éléments d'addition. En effet, il semblerait que certains éléments d'addition soient corrélés entre eux. Ces corrélations sont donc visibles sur les propriétés et il est délicat d'expliciter leur variation.

C'est pourquoi, il nous est apparu intéressant de réaliser une analyse statistique de toutes les caractéristiques (de texture, de pliage à froid...) afin d'essayer de dégager des lois de tendance des propriétés en fonction de la variation de la composition chimique.

8) Analyse statistique des relations propriétés/composition chimique dans les alliages de zinc-cuivre-titane

8) ANALYSE STATISTIQUE DES RELATIONS PROPRIETES / COMPOSITION CHIMIQUE DANS LES ALLIAGES DE ZINC-CUIVRE-TITANE

Introduction

Compte-tenu du nombre d'alliages et des différentes conditions d'élaboration, seule une analyse statistique de toutes ces valeurs va nous permettre de déterminer les corrélations qui existent entre l'ensemble des propriétés des alliages et leur composition chimique. Lorsque le nombre des données exploitables est trop important pour déterminer les relations les reliant, il est clair que l'utilisation d'une méthode de calcul statistique devient indispensable.

Nous avons choisi d'appliquer à nos résultats tout d'abord la méthode des plans d'expérience. Cependant, bien que donnant des résultats encourageants, nous n'avons pas pu continuer dans cette voie puisque la composition chimique des alliages n'a pas été déterminée au préalable suivant la méthode des plans d'expérience.

Il a donc fallu utiliser une autre méthode d'analyse statistique qui est une méthode decriptive multidimensionnelle : la méthode de l'analyse en composantes principales : l'ACP [Michot (1990), Lebart (1979)].[1]

[1] une comparaison de quelques techniques d'analyses statistiques est présnetée annexe A4

I. PRINCIPE DE L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP)

A) PRESENTATION DE CE TYPE D'ANALYSE

Le principe de l'ACP permet de décrire la répartition des valeurs prises par des ***variables*** (dans notre cas, les propriétés mécaniques, intensité de la figure de pôles (00.2), la température de recristallisation....) en fonction des ***échantillons*** (composition chimique des alliages). Nous disposons alors d'un espace à n dimensions qu'il nous est assez difficile de décrire puisque notre visualisation des données est limitée seulement à deux, voire à trois dimensions. C'est pourquoi, il apparaît que si on peut extraire un nombre d'axes restreint autour desquels la majorité des valeurs prises par les variables est regroupée, leur visualisation sera alors simplifiée.

De plus, la superposition de cette description de l'espace des échantillons (défini par deux axes principaux) et de la répartition des vecteurs des variables dans ce plan particulier nous permet d'établir les lois de tendance qui décrivent la dépendance des variables vis-à-vis des échantillons. Ceci nous permettra, in fine, de déterminer les éléments d'addition qui font évoluer les propriétés intrinsèques des alliages dans une direction plutôt que dans une autre.

B) MISE EN OEUVRE DE L'ANALYSE

En ce qui concerne l'analyse proprement dite, toutes les propriétés que nous avons étudiées précédemment seront utilisées dans cette analyse comme variables ; c'est-à-dire :

- le pourcentage de fissures à 7, 4 et 0°C (% Fiss.7, 4 et 0°C)
- le module d'Young sens long et travers (EDL, EDT)
- la limite d'élasticité sens long et travers

Référence	% fiss.7°C	% fiss.4°C	% fiss.0°C	E DL	E DT	Rr DL	Rr DT	AformaxDL	AruptDL	AruptDT	Ibrute	Trecris	Temper
31042	0.24	0.12	2.23	118.58	130.87	256	217	11	48	24	22.83	94	35
31044	0	0	1.24	128.41	133.85	181	246	2	45	24	21.16	101	38
31052	0	0.12	4.22	125.19	146.96	163	220	9	43	22.7	27.83	97	36
31891	0	0.49	3.6	118.63	144.87	163.5	237.9	10.42	40.5	15.9	37.08	95	38
31965	0	0	1.24	113.57	128.77	181.6	247.5	11.2	56.4	18.8	30.94	111	40
31894	0	0	0	123.15	140.17	183.2	250.6	11	51.3	20.45	31.94	110	41
31903	0.24	0	5.47	119.75	134.41	172.2	235.5	9.45	47.4	17.4	34.29	93	37
40273	0.49	0	5.22	119.75	133.22	191.75	257.01	1.07	26.21	12.98	26.26	175	40
40126	0.24	0.74	4.97	122.01	142.35	185.62	252.63	0.96	27.44	15.47	30.98	17	41
40125	0	0.24	2.48	110.54	131.98	165.93	221.65	3.4	35.02	19.67	33.2	148	38
40274	0	0.99	1.74	130.87	141.45	182.81	254.83	6	32.1	14.38	35.28	175	43
40275	0	0	1.61	117.81	145.19	186.53	248.47	8.7	34.85	14.1	26.22	176	41
40326	0.49	0.24	9.95	119.75	139.01	156.34	220.52	12.4	48.9	17.46	33.06	147	38
40344	0	0.99	10.32	122.31	140.23	184.69	254.93	4.2	33.25	13.43	20.97	185	41
40345	0	0	3.73	133.53	139.59	197.01	268.11	2.8	31.69	12.69	41.33	180	43
40328	0.12	0.49	11.94	123.15	135.35	181.18	243.51	5.5	32.94	15.96	39.58	187	43
40329	0	0.24	13.3	119.46	136.81	182.31	261.68	5.3	45.45	12.16	32.15	183	39

Tableau 8.1 : Résultats utilisés pour réaliser l'analyse en composantes principales

- la résistance à la rupture sens long et travers (RrDL et RrDT)

- l'allongement à force maxi sens long et travers (All.force max DL et DT)

- l'allongement à la rupture sens long et travers (All. rupt. DL et DT)

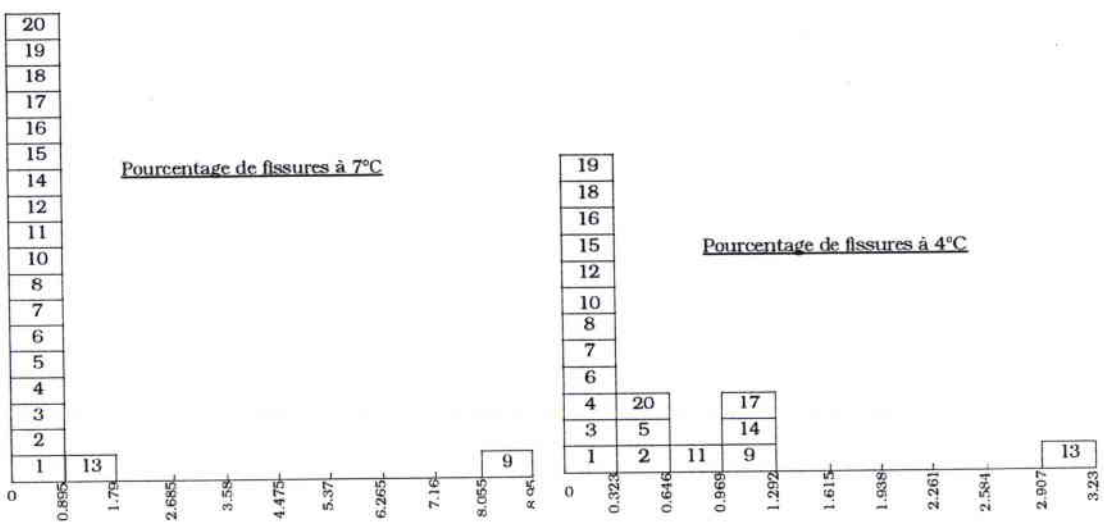
- le temper test (Temper test), la température de recristallisation (T. recris) et l'intensité de la figure de pôles (00.2) mesurée sur les échantillons bruts (I brute). Toutes ces données sont fournies dans le tableau 8.1.

Les échantillons seront les différents alliages caractérisés par leur composition chimique ; les températures et force de laminage étant aléatoires, elles ne sont pas prises en compte dans l'analyse.

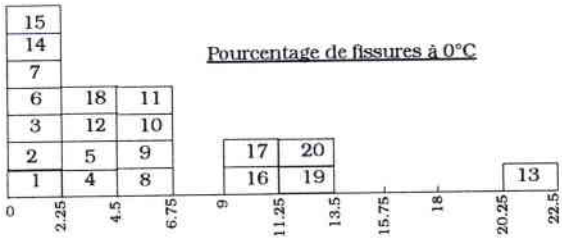
• Avant de commencer l'analyse proprement dite, il est nécessaire, dans un premier temps de déterminer si toutes les propriétés des alliages sont réparties de manière à ne pas fausser le calcul. Ceci est réalisé à l'aide d'histogrammes de classes d'équivalence[2]. Pour chaque propriété, le calcul des classes d'équivalence est réalisé de la façon suivante :

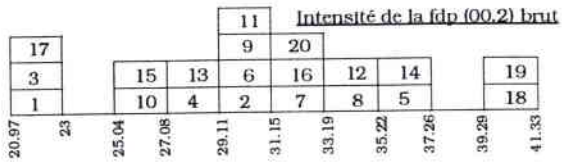
$$\text{classe} = \frac{\text{valeur la plus élevée - valeur la plus faible}}{10}$$

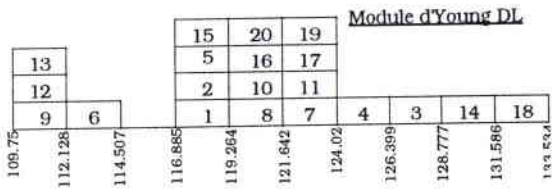
Les histogrammes sont les suivants :

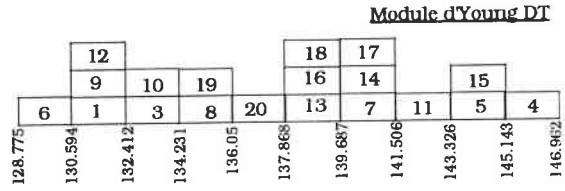


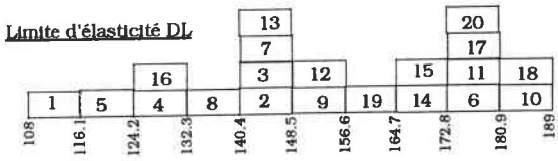
[2] N.B. : le texte entre parenthèses renvoit à la légende des graphes de l'ACP.

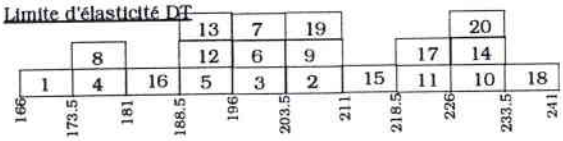

Pourcentage de fissures à 0°C
0
2.25
4.5
6.75
9
11.25
13.5
15.75
18
20.25
22.5

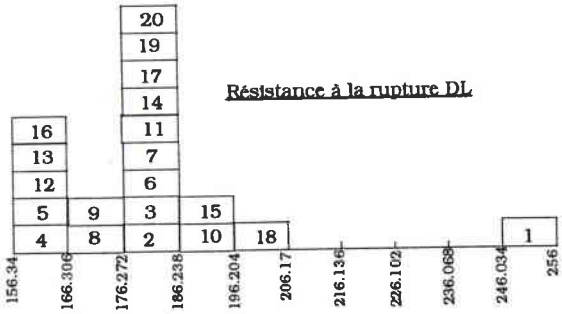

Intensité de la fdp (00.2) brut
20.97
23
25.04
27.08
29.11
31.15
33.19
35.22
37.26
39.29
41.33

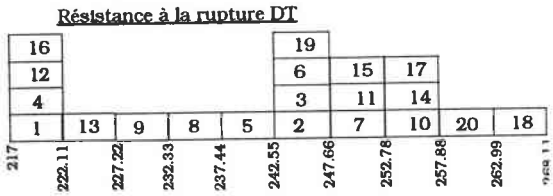

Module d'Young DL
109.75
112.128
114.507
116.885
119.264
121.642
124.02
126.399
128.777
131.586

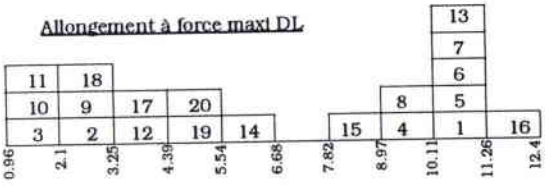

Module d'Young DT
128.775
130.594
132.412
134.231
136.05
137.868
139.687
141.506
143.326
145.143
146.962

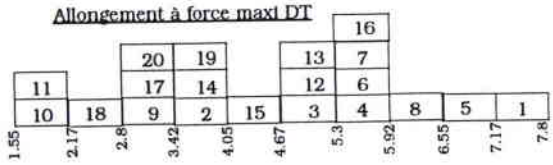

Limite d'élasticité DL
108
116.1
124.2
132.3
140.4
148.5
156.6
164.7
172.8
180.9
189

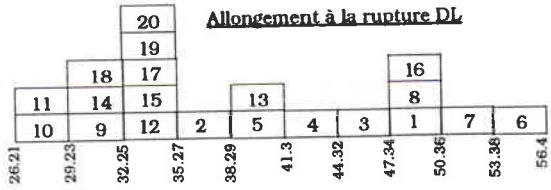

Limite d'élasticité DT
166
173.5
181
188.5
196
203.5
211
218.5
226
233.5
241

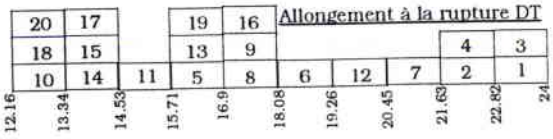

Résistance à la rupture DL
156.34
166.306
176.272
186.238
196.204
206.17
216.136
226.102
236.068
246.034
256

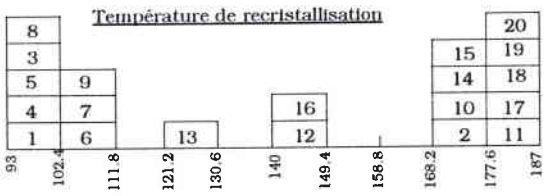

Résistance à la rupture DT
217
222.11
227.22
232.33
237.44
242.55
247.66
252.78
257.88
262.99

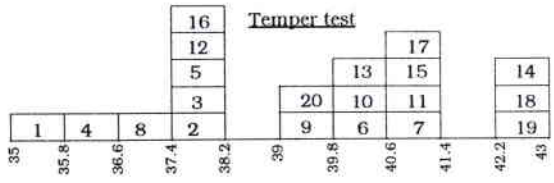

Allongement à force maxi DL
0.96
2.1
3.25
4.39
5.54
6.68
7.82
8.97
10.11
11.26
12.4


Allongement à force maxi DT
1.55
2.17
2.8
3.42
4.05
4.67
5.3
5.92
6.55
7.17
7.8


Allongement à la rupture DL
26.21
29.23
32.25
35.27
38.29
41.3
44.32
47.34
50.36
53.38
56.4


Allongement à la rupture DT
12.16
13.34
14.53
15.71
16.9
18.08
19.26
20.45
21.63
22.82
24





Les nombres de 1 à 20 correspondent aux alliages comme on peut le voir dans le tableau 8.2 ci-dessous.

Référence	**Numéro**
31042	1
31043	2
31044	3
31052	4
31891	5
31965	6
31894	7
31903	8
40123	9
40273	10
40126	11
40125	12
40324	13
40274	14
40275	15
40326	16
40344	17
40345	18
40329	19
40328	20

Tableau 8.2 : Classement des alliages pour les histogrammes

Il apparaît que l'alliage 31043 ne peut être utilisé étant donné que sa valeur en module d'Young sens travers n'est pas connue. D'autre part les alliages 40123 et 40324 ne peuvent être pris en compte du fait de leur comportement particulier en pliage. En effet, ces alliages présentent des pourcentages de fissures à 7 et 4°C contradictoires et pour les autres propriétés, ils offrent des comportements proches. De plus, leurs pourcentages de fissures à 7 et 4°C sont très élevés sans

pour autant que ces résultats soient justifiés par leur composition chimique.

Il est donc préférable de ne pas tenir compte de ces alliages lors de l'analyse en composantes principales, afin de ne pas fausser les résultats.

Ces histogrammes nous montrent qu'il est possible d'utiliser l'ACP comme méthode de calcul statistique puisqu'ils suivent une loi normale. En effet, ils sont répartis sous la forme de gaussiennes.

• Dans un second temps, il est nécessaire de déterminer si les propriétés sont linéairement indépendantes et non redondantes, c'est-à-dire si une propriété ne peut pas être déterminée à partir d'une autre ou à partir d'une combinaison de propriétés. Ceci est réalisé grâce au calcul de la matrice de corrélation. Ce calcul, ainsi que l'ACP ultérieure sera réalisé à l'aide du logiciel de calcul statistique MINITAB 10.0.

La matrice de corrélation permet de déterminer les coefficient de corrélation existant entre les propriétés (elle n'a pas été déterminée avec les valeurs de temper test, car ces résultats ont été obtenus ultérieurement).

La première matrice de corrélation est la suivante :

	% fiss.7°C	% fiss.4°C	E DL	E DT	LE DL	LE DT	Rr DL	Rr DT	AformaxL	AformaxT	AruptL	Ibrut	Trecris	% fiss.0°C
%fiss.4°C	0.262													
E DL	-0.442	-0.332												
E DT	-0.287	0.136	0.403											
LE DL	-0.006	0.021	0.18	-0.059										
LE DT	0.039	0.043	0.349	0.14	0.868									
Rr DL	-0.18	-0.239	0.207	-0.297	-0.058	-0.002								
Rr DT	-0.21	-0.188	0.511	0.126	0.788	0.868	0.115							
AformaxL	-0.173	0.076	-0.211	0.141	-0.554	-0.674	-0.021	-0.497						
AformaxT	-0.174	-0.127	-0.194	-0.03	-0.847	-0.885	0.099	-0.673	0.795					
AruptL	-0.252	-0.246	-0.096	-0.197	-0.542	-0.729	0.039	-0.397	0.757	0.808				
Ibrut	-0.075	-0.076	0.187	0.134	0.127	0.197	-0.301	0.179	0.073	-0.07	-0.107			
Trecris	-0.22	0.056	0.244	0.193	0.711	0.797	0.025	0.606	-0.536	-0.779	-0.689	0.196		
%fiss.0°C	0.099	0.732	-0.254	0.041	0.102	0.026	-0.257	-0.159	0.12	-0.206	-0.216	0.067	0.221	
AruptT	-0.017	-0.192	-0.116	-0.249	-0.714	-0.736	0.145	-0.61	0.232	0.642	0.616	-0.359	-0.667	-0.361

Tous les nombres soulignés ont une valeur supérieure à 0.8, ceci signifiant que les propriétés sont corrélées entre elles. Ce chiffre est une limite qui a été définie arbitrairement par l'utilisateur. A cette occasion, nous pouvons rappeler que, d'un point de vue théorique, une propriété est entièrement corrélée à une autre lorsque le coefficient de corrélation est égal à 1.

Ainsi, les propriétés suivantes ont été rejetées pour limiter la redondance :

- limite d'élasticité sens long et travers
- allongement à force maxi sens travers

En effet, ces trois propriétés pouvaient être déduites à partir de toutes les autres. Leur rejet a été déterminé après plusieurs calculs de matrice de corrélation qui ne sont pas repris ici. Ces propriétés étaient clairement redondantes, car si elles n'étaient pas toutes rejetées, d'autres corrélations sous-jacentes apparaitraient. D'autre part, le temper test a pu être pris en compte car il n'était relié à aucune autre propriété.

La matrice de corrélation définitive est la suivante :

	% fiss.7°C	% fiss.4°C	E DL	E DT	Rr DL	Rr DT	AformaxL	AruptL	Ibrut	Trecris	% fiss.0°C	AruptT
% fiss.4°C	-0.121											
E DL	-0.167	0.18										
E DT	-0.245	0.334	0.389									
Rr DL	0.102	-0.107	0.089	-0.362								
Rr DT	-0.244	0.171	0.43	0.103	0.037							
AformaxL	0.009	-0.254	-0.253	0.077	-0.01	-0.515						
AruptL	-0.055	-0.465	-0.243	-0.286	-0.006	-0.484	0.773					
Ibrut	-0.076	0.057	0.163	0.127	-0.337	0.158	0.084	-0.127				
Trecris	0.07	0.453	0.148	0.15	-0.034	0.589	-0.6	-0.791	0.182			
% fiss.0°C	0.259	0.306	0.002	0.017	-0.178	0.094	-0.082	-0.301	0.151	0.443		
AruptT	-0.06	-0.33	-0.156	-0.255	0.142	-0.658	0.252	0.634	-0.364	-0.693	-0.504	
TempTest	-0.217	0.365	0.433	0.188	-0.078	0.755	-0.338	-0.495	0.411	0.69	0.13	-0.665

Il n'y a plus une seule valeur supérieure ou égale à 0.8. Il est donc possible de passer à l'analyse en composantes principales.

II. RESULTATS DE L'ACP ET EXPLOITATION GRAPHIQUE

A) RESULTATS DE L'ACP

L'ACP nous permet de dégager des axes principaux qui décrivent l'espace des données. Il est possible de dégager un axe par propriété, mais ceci n'est pas le but recherché. En effet, les résultats de l'ACP nous indiquent que l'axe principal 1 (PC1) représente une proportion de 37.1% de la totalité des axes, alors que les axes PC2 et PC3 n'en représentent respectivement que 13.6% et 12.6%.

Tout d'abord, les calculs nous donnent les coordonnées des échantillons dans chaque système d'axes (formant alors un plan) PC1/PC2, PC1/PC3 et PC2/PC3. Ces coordonnées nous montrent la répartition des échantillons dans ces trois plans qui résultent des projections de l'espace à n dimensions dans un espace à deux dimensions.

Ensuite, dans chacun de ces trois plans, il sera possible de décrire les variables grâce à la représentation des vecteurs "propriétés". Chaque propriété possède une coordonnée qui est rapportée à un axe. Lorsque l'on décrit la propriété dans un plan PCi/PCj, les coordonnées x_i et y_j sont utilisées pour déterminer l'extrêmité du vecteur. Il est à signaler que tous les vecteurs passent par le centre (0,0) du plan.

Les coordonnées des vecteurs sont décrites dans le tableau 8.3.

Variable	1ère composante principale	2ème composante principale	3ème composante principale
%fiss.7°C	-0.042	0.49	0.264
%fiss.4°C	0.248	-0.054	0.141
%fiss.0°C	0.190	0.275	0.469
E DL	0.195	-0.295	-0.325
E DT	0.148	-0.47	0.153
Rr DL	-0.062	0.333	-0.488
Rr DT	0.35	-0.06	-0.29
AformaxDL	-0.295	-0.253	0.291
AruptDL	-0.383	-0.186	0.044
AruptDT	-0.388	-0.067	-0.196
IBRUT	0.151	-0.298	0.311
Trecris	0.409	0.204	0.059
TempTest	0.376	-0.159	-0.123

Tableau 8.3 : Coordonnées des vecteurs-propriétés pour chaque composante principale

Ainsi, le but de ce calcul étant de déterminer les relations existant entre les échantillons et les variables, les deux graphes (échantillons et variables) vont être superposés pour former une seule représentation graphique. Celle-ci nous permettra d'expliquer les corrélations entre les propriétés et la variation de la composition chimique.

B) EXPLOITATION GRAPHIQUE

1) *Principe de l'exploitation graphique*

Les résultats de l'ACP sont présentés planches 32, 33 et 34.

Au début de l'analyse, nous avions décrit les données par la variation en teneur de chaque élément d'addition (niveau bas et niveau haut). Il en résultait un graphe par élément d'addition pour chaque plan. Cependant, nous nous sommes vite rendus compte que tous les

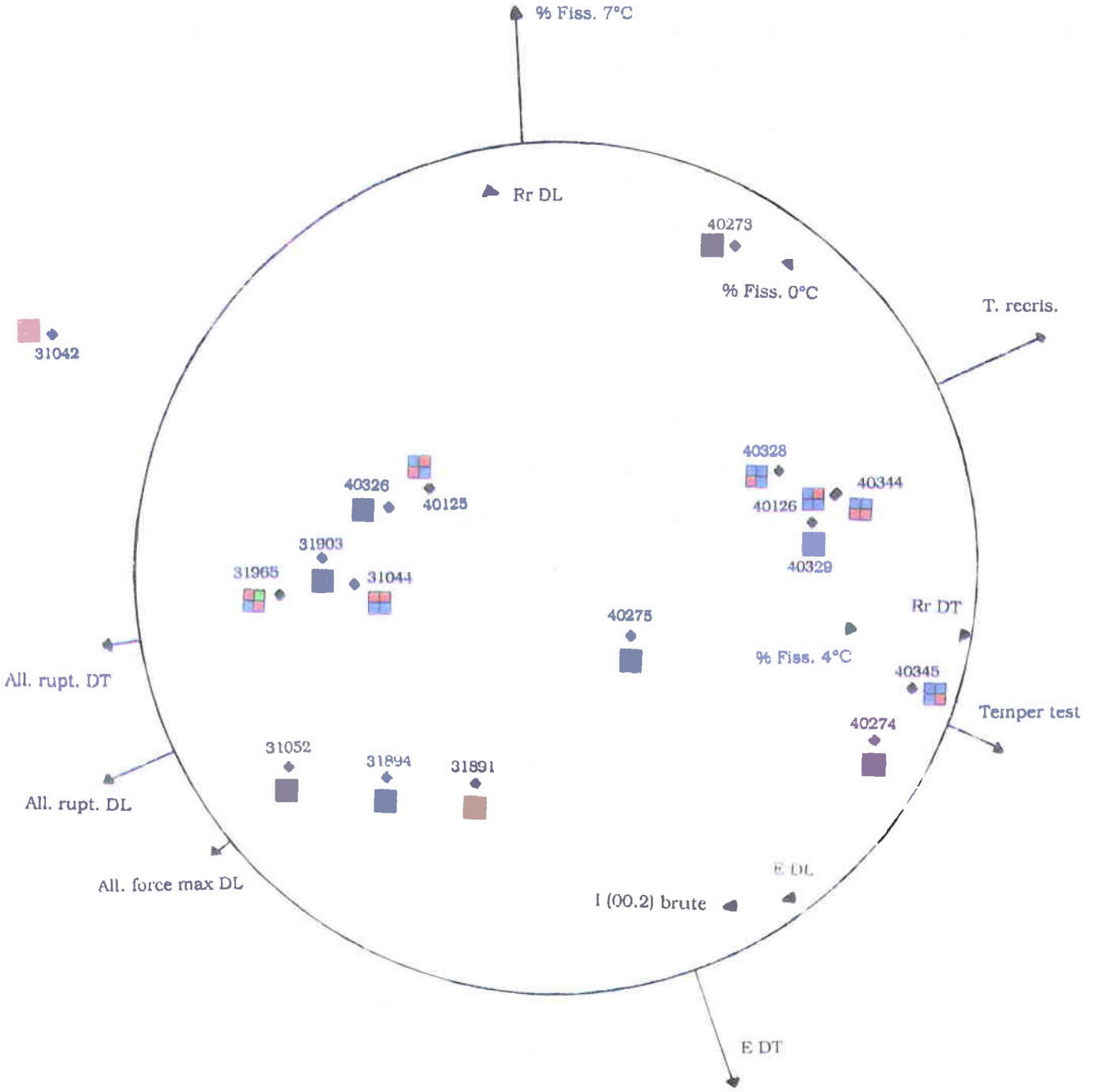


Planche 32 : plan PC1/PC2

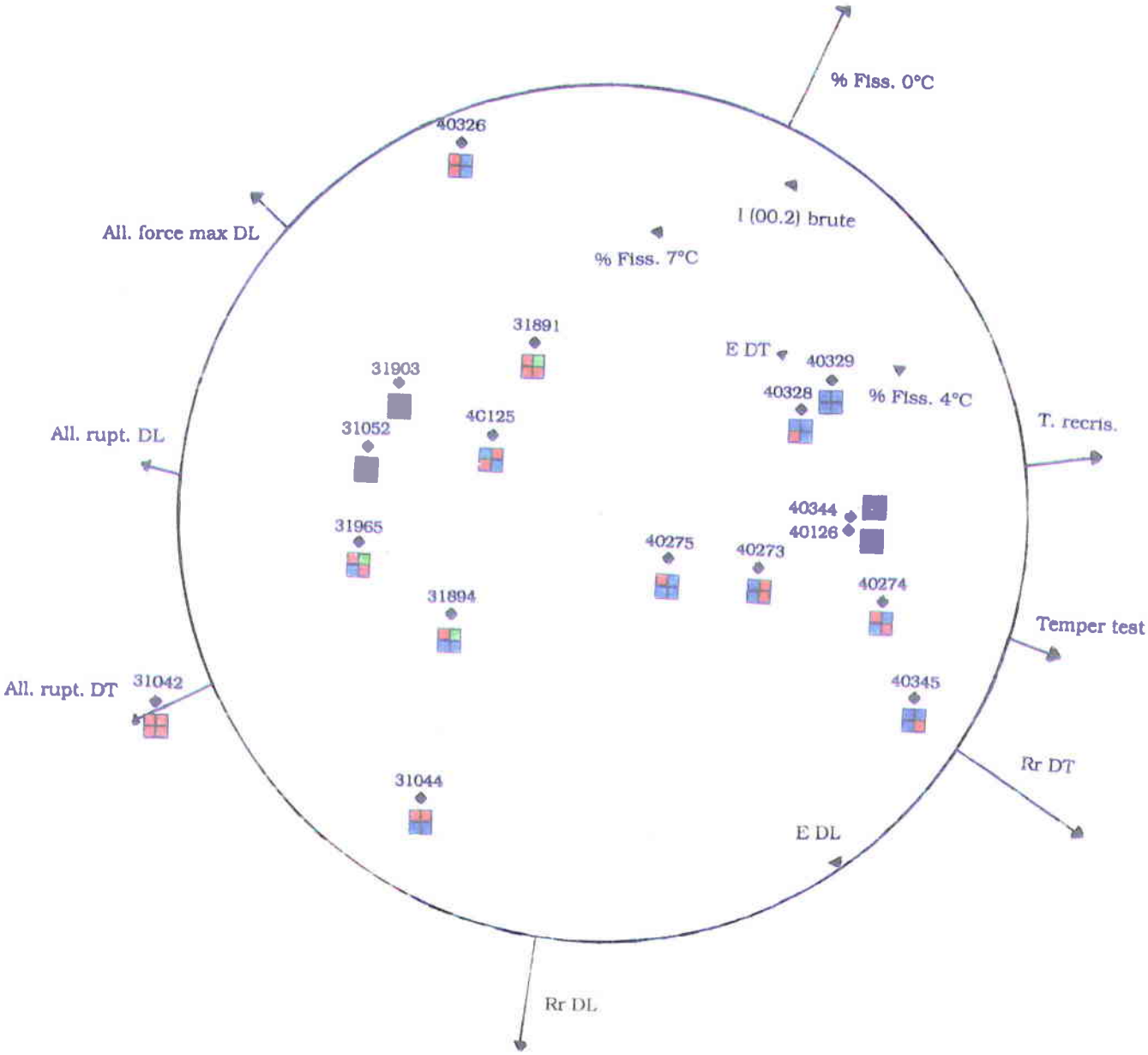


Planche 33 : plan PC1/PC3

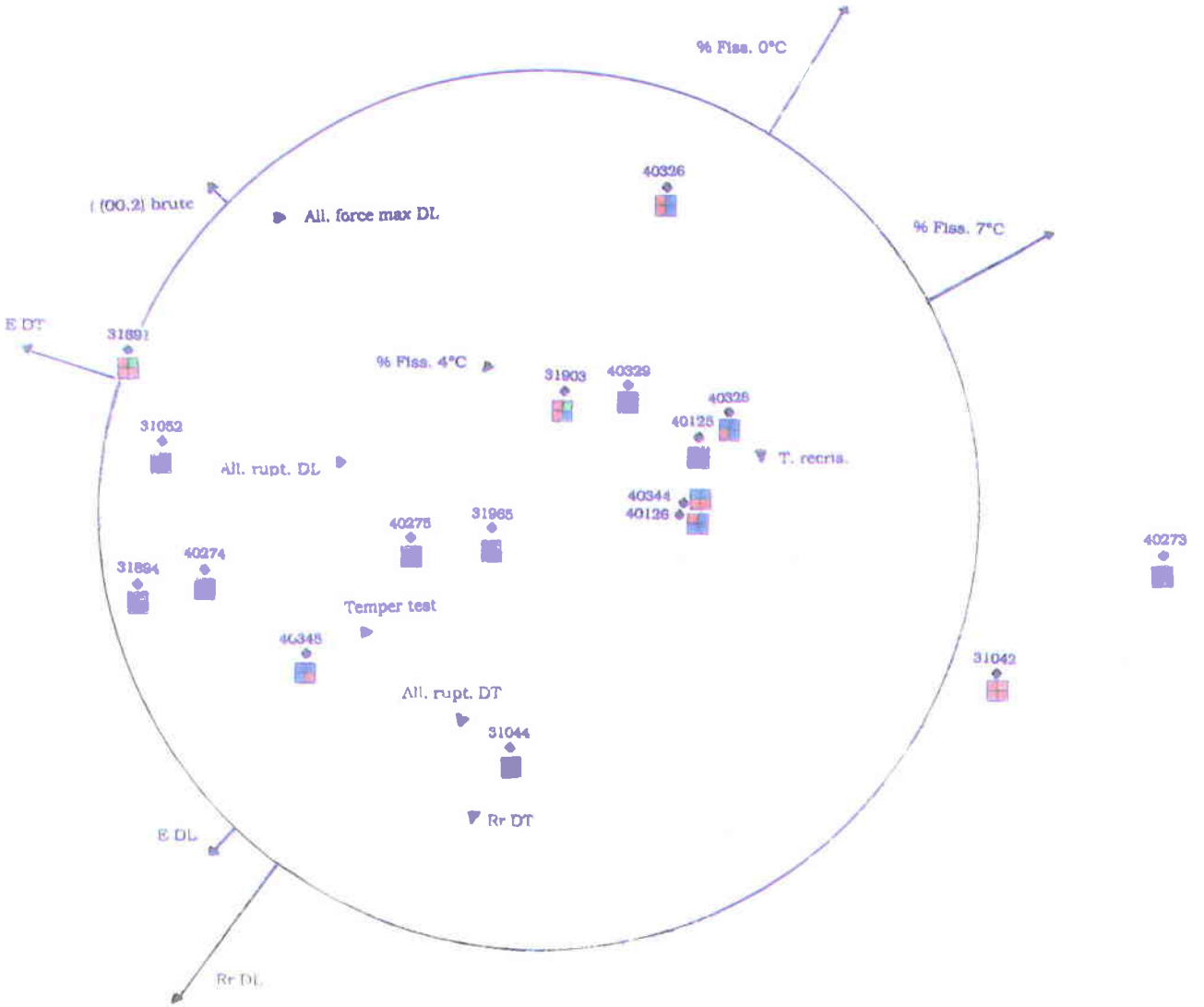


Planche 34 : plan PC2/PC3

éléments d'addition, même s'il n'existe pas de relations chimiques entre eux, sont malgré tout indissociables.

Les échantillons ont dû être représentés par leur composition chimique complète et ceci, de la façon suivante :

Ti	Cu
Mg	Al

Afin que les graphes soient plus facilement exploitables, des couleurs ont été utilisées pour symboliser les teneurs en éléments d'addition : le niveau bas est en rouge et le niveau haut est en bleu. En ce qui concerne le cuivre, nous avons été obligés d'utiliser une couleur intermédiaire (le vert), puisque les teneurs en cuivre peuvent être divisées en trois : 750 ppm, 1750 ppm et 3000 ppm. En effet, lors de la prévision des alliages, une série de quatre échantillons à 1000 ppm de cuivre et une série 750 ppm de cuivre ont été envisagées. Or, la teneur en cuivre à 750 ppm n'a pas pu être respectée. L'analyse chimique de la teneur en cuivre est, en effet, proche de 1000 ppm. De ce fait, les alliages à 750 ppm et 1000 ppm de cuivre ont été regroupés pour les besoins de l'analyse puisque leur teneurs réelles sont très proches.

Lorsque l'on cherche à déterminer si une propriété varie avec la composition chimique de façon certaine, on dit que la propriété en question est ***discrimante*** pour la composition chimique. Celà signifie que lorsque la teneur d'un élément passe du niveau bas au niveau haut, la propriété présente deux populations différentes de résultats : un niveau faible et un niveau élevé ; celui-ci étant symbolisé par la pointe de la flèche. Le niveau faible n'est pas représenté sur les graphes car il est masqué. Il est situé à l'opposé de la pointe de la flèche, au-delà du centre du plan, dans la direction du vecteur-propriété. Il est utile de

préciser que le niveau faible d'une propriété n'est pas une valeur négative, mais bien une valeur proche de 0.

Le cercle dessiné sur les graphes représente la limite du cercle de corrélation que nous nous sommes imposée pour chaque plan PCi/PCj.

Une propriété est alors discriminante lorsqu'elle sort du cercle. On peut remarquer que certaines propriétés sont décrites seulement par des pointes de flèche et sont situées à l'intérieur du cercle. Elles ne sont donc pas discrimantes vis-à-vis de la composition chimique dans le plan considéré. Il est bien sûr possible qu'une propriété ne soit pas discrimante dans un plan PCi/PCj et qu'elle le soit dans le plan PCk/PCj.

Il est clair que toutes les tendances qui seront dégagées de l'analyse en composantes principales auront le plus de poids lorsqu'elles seront dégagées du plan PC1/PC2 puisque la proportion de données qui est regroupée autour de lui est la plus importante. Toutes les grandes lignes de tendances seront donc déduites de ce plan et elles seront affinées par les deux plans PC1/PC3 et PC2/PC3.

2) *Corrélations existant entre variables et échantillons*

Afin de définir les corrélations existantes entre les propriétés et la composition chimique des alliages, il est nécessaire pour chaque propriété d'essayer de dégager une famille d'alliages ayant des teneurs en éléments d'addition communes. Pour que la propriété varie avec la composition chimique, puisque les plans résultent de la projection de l'espace à n dimensions dans un espace à deux dimensions, il faut que la famille d'alliages soit perpendiculaire à la direction du vecteur propriété.

Soit le plan PC1/PC2 :

Ce plan représente un poids de 50.7%.

❖ La famille Ti faible/Cu moyen (teneurs habituelles pour le zintane 20) est située vers le bord gauche du cercle, perpendiculairement à la direction de trois propriétés suivantes : allongement à la rupture dans DL et DT et allongement à force maximum dans DL. Les quatre alliages considérés sont situés vers les grands allongements, ce qui signifie que cette composition chimique les favorise. De même, un taux élevé en titane est néfaste aux forts allongements. En effet, la majorité des alliages de cette famille est située vers le bord droit du cercle, ce qui contribue à donner de faibles allongements.

❖ La famille Ti haut/Cu haut est située vers le bord droit du cercle et perpendiculairement à la direction du vecteur Température de recristallisation. Cette composition, 1750 ppm de Ti et 3000 ppm de Cu favorise l'augmentation de la température de recristallisation des alliages. Ceci est en bon accord avec la littérature [Cahn (1970)], puisqu'une augmentation de précipités de $TiZn_{15}$ pose des problèmes à la migration des joints de grains, de même qu'une élévation de la teneur en cuivre qui est en solution solide de substitution.

❖ Soit les autres propriétés contenues dans le graphe PC1/PC2 ne sont pas discrimantes pour la composition chimique (propriétés à l'intérieur du cercle), soit, bien que discrimantes, elles ne varient pas linéairement avec la composition chimique.

Soit le plan PC1/PC3 :

Ce plan représente un poids de 49.7%, qui est très proche du poids du plan PC1/PC2. Cela signifie que les informations qui pourront être recueillies de ce plan auront la même importance que celles obtenues avec le plan PC1/PC2.

❖ En ce qui concerne les allongements à la rupture, l'allongement à force maximum et la température de recristallisation, les conclusions sont les mêmes que pour le plan PC1/PC2. En effet, le couple Ti faible/Cu moyen favorise les allongements élevés et le couple Ti élevé/Cu élevé favorise l'augmentation de la température de recristallisation.

❖ De plus, des teneurs élevées en cuivre et en titane favorisent l'augmentation du temper test. En ce qui concerne cette propriété, le fait que l'augmentation de la teneur en magnésium et en aluminium contribue à l'élévation du temper test ne peut être confirmé ici. En effet, cette propriété ne varie pas linéairement avec les teneurs en magnésium et aluminium.

Soit le plan PC2/PC3 :

Ce plan représente un poids de 26.2%. Il apparaît que les informations qui seront extraites de ce plan auront moins d'importance que celles extraites des deux plans précédents. Cependant, l'influence des éléments magnésium et aluminium sur les propriétés sera plus facilement visible sur ce plan là que sur les deux premiers, puisque les

teneurs de ces deux éléments sont beaucoup plus faibles que celles du titane et du cuivre.

❖ La majorité des familles Ti faible/Mg élevé/Al élevé et Ti faible/Mg élevé est placée dans la partie gauche du plan. Ces teneurs contribuent à faire augmenter le module d'Young et la résistance à la rupture dans DL puisque le nuage de points possède une direction perpendiculaire à celle des propriétés et est situé vers les grandes valeurs de ces propriétés.

❖ Les alliages de type Ti élevé/Mg faible et Ti élevé/Al faible, puisqu'ils sont placés à droite au bord du cercle, favorisent l'augmentation du nombre de fissures à basse température (0 et 7°).

Conclusion

Il est apparu lors de ce chapitre, que seule une analyse descriptive multidimensionnelle permet de dégager des tendances concernant l'évolution des propriétés des alliages en fonction de la variation de la composition chimique.

Nous avons vu que le comportement de certaines propriétés est lié de façon précise avec la teneur en éléments d'addition. Toutes les conclusions sont en accord avec les hypothèses émises antérieurement sur l'influence des éléments d'addition et leur teneur.

Cependant, il y a certaines propriétés qui ne sont pas discriminantes vis-à-vis de la composition chimique et d'autres qui ne varient pas linéairement avec la composition, c'est-à-dire que si on augmente la teneur en tel ou tel élément, la propriété augmente, puis diminue. Ceci permet de confirmer le fait que les alliages n'ont pas été

réalisés dans les mêmes conditions, car les paramètres de température et de force de laminage n'ont pas été maîtrisés.

Enfin, afin de quantifier la dépendance des propriétés vis-à-vis de la composition chimique, il serait intéressant de pouvoir refaire des analyses avec un nombre d'alliages plus important et des compositions chimiques moins variées ainsi que dans des conditions identiques de température et de force de laminage. En effet, une étude statistique nécessite de réaliser des essais sur un très grand nombre d'éléments.

9) *Interprétation des résultats*

9) INTERPRETATION DES RESULTATS

Lors des chapitres précédents, nous avons présenté un certain nombre de résultats quant à la répartition du magnésium et de l'aluminium, ainsi que leur état de liaison au sein des alliages, de même que la possible influence de cette répartition sur la microstructure, la texture et les propriétés mécaniques des alliages. De plus, l'utilisation de l'analyse en composantes principales nous a permis de dégager des lois et/ou des tendances de la variation de toutes les propriétés en fonction de la composition chimique.

Une interprétation physique de tous ces résultats peut être maintenant avancée.

I. INTERPRETATION DES ANALYSES DE SURFACE

Les premiers essais de SDL sur la série d'échantillons contenant les teneurs classiques en cuivre (1750 ppm) et titane (750 ppm) des alliages industriels, mais des teneurs variables en magnésium et aluminium, nous ont montré que le magnésium et l'aluminium sont localisés en extrême surface.

Des études [Deparis, Seurin et Entringer (1986)] ont été réalisées sur des échantillons en acier afin de déterminer l'influence d'un recuit sur les profils de concentration de certains composés. En effet, certains éléments ont tendance à migrer du coeur vers la surface des échantillons. Ces expériences nous ont conduit à essayer de déterminer à quel moment de la fabrication les éléments d'addition qui se trouvent dans les alliages étudiés ont migré vers la surface du matériau. Il se pourrait donc que les éléments d'addition migrent au moment de la

coulée, mais aussi plus tard, au moment du laminage, mais aussi lors des "recuits" qui se déroulent entre chaque passe de laminage lors du repositionnement des cylindres ou lors du recuit de retour à la température ambiante de la tôle (48 heures).

L'analyse de la brame en SDL (deux faces extérieures et coeur) nous a montré que, non seulement les éléments d'addition ségrègent dès la solidification de celle-ci, mais que ces éléments sont répartis sur les deux faces extérieures. De ce fait, on ne peut plus envisager que le magnésium et l'aluminium proviennent du résidu d'oxyde qui existe à la surface du bain en fusion. En effet, il serait logique, dans ce cas, que seule la face extérieure de la brame qui est en contact avec l'air présente un enrichissement en magnésium et aluminium.

Il apparaît, d'autre part, que le magnésium et l'aluminium sont localisés dans les premiers micromètres de la tôle et ceci de façon homogène, d'après les analyses en SIMS. Le magnésium et l'aluminium ne sont pas répartis de manière hétérogène aux joints de grains.

De plus, des essais de détermination des états de liaisons ont montré que le zinc et le magnésium se présentent sous forme oxydée dans l'extrême surface.

Ainsi, d'après les constatations obtenues par l'emploi des différentes techniques d'analyse, le magnésium et l'aluminium se trouvent répartis majoritairement à la surface des échantillons sous la forme d'oxydes. Ils pourraient peut-être participer à l'amélioration des résultats de pliage en protégeant le zinc de l'oxydation.

Cette hypothèse peut être vérifiée si on considère les enthalpies de formation (25°C) des différents oxydes et composés qui peuvent se former. Plus une enthalpie présente une valeur négative, plus l'apport d'énergie nécessaire pour la formation du composé sera faible ; ceci ne signifiant pas que le composé se formera plus rapidement du seul point de vue cinétique.

L'enthalpie de formation de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) est faible (-39.84 kcal/mol). Il y a peu de chance que celui-ci se forme surtout parce que le cuivre est déjà associé avec le zinc sous la forme d'une solution solide de substitution. Par contre, l'enthalpie de formation de l'oxyde de titane (TiO_2) est élevée (-218 kcal/mol), mais la quasi-totalité du titane est utilisée lors de la précipitation des filets de $TiZn_{15}$.

Si on considère la formation de l'intermétallique $MgZn_2$, il faudrait se situer à une teneur atomique en magnésium de 34% ; ce qui semble particulièrement élevé, au vu des teneurs auxquelles on se situe. De plus, cette enthalpie de formation est très faible : -12.6 kcal/mol.

Les enthalpies de formation de l'oxyde de zinc (ZnO) (ΔH_f=-83.17 kcal/mol), de l'oxyde de magnésium (MgO) (ΔH_f=-143.84 kcal/mol) et de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) (ΔH_f=-396.19 kcal/mol) sont assez différentes et révèlent que de toute façon, l'oxyde de zinc se formera moins facilement que les deux autres oxydes, Al_2O_3 et MgO, puisque son enthalpie est plus faible.

Il reste donc à expliquer l'ordre d'apparition des oxydes de magnésium et d'aluminium, puisque les valeurs des enthalpies de formation contredisent l'observation faite sur la répartition des éléments au sein des alliages : le magnésium plus proche de la surface que l'aluminium, alors que son enthalpie est plus faible. Ceci pourrait s'expliquer grâce à l'étude du diagramme d'Ellingham-Richardson. Pour des commodités de lecture, le diagramme présenté est une version simplifiée. [Bernard M. (1990)]

Ce diagramme permet de réaliser des prévisions thermodynamiques en matière de réduction thermique des oxydes métalliques.

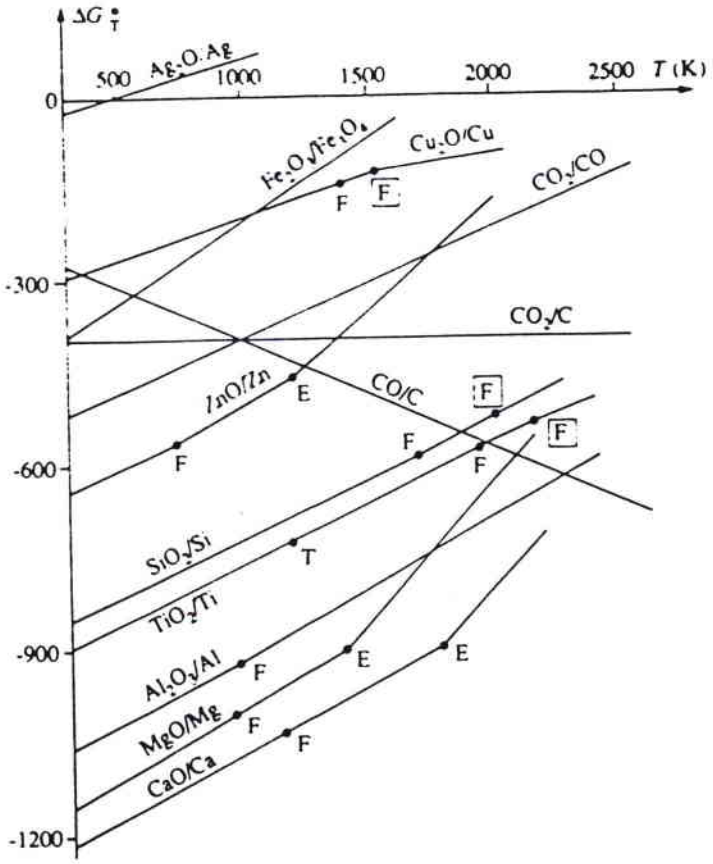


Diagramme d'Ellingham-Richardson simplifié

La droite d'obtention de l'oxyde de magnésium est située en-dessous de la droite d'obtention de l'alumine (Al_2O_3) et de l'oxyde de zinc.

Il en résulte donc la possibilité des réactions suivantes :

$$Mg + ZnO \longrightarrow MgO + Zn$$

$$3\ Mg + Al_2O_3 \longrightarrow 3\ MgO + 2\ Al\ ;$$

ceci dans un intervalle donné de température.

Ainsi, le magnésium est susceptible de réduire par voie sèche l'oxyde de zinc et l'oxyde d'alumine et donc se transformer en oxyde de magnésium.

Ceci pourrait donc expliquer pourquoi le magnésium est distribué à la surface des échantillons au-dessus du zinc et de l'aluminium.

II. INTERPRETATION DES ANALYSES DE MICROSTRUCTURE ET DE TEXTURE

Une étude préalable a montré que l'influence de la température de coulée et/ou de la vitesse de solidification était importante sur l'aspect des microstructures. Une augmentation de la température de coulée et de la vitesse de solidification permet d'obtenir 100% de grains basaltiques autour desquels les filets de $TiZn_{15}$ sont mieux répartis qu'en présence de grains équiaxes.

L'influence de l'hétérogénéité de la répartition du magnésium et de l'aluminium sur l'aspect des microstructures des alliages n'a pas été clairement mise en évidence. Le rôle d'affineur de taille de grains du magnésium est confirmé [Beaujean (1992)] et il semble qu'il existe un effet de synergie entre le magnésium et l'aluminium qui aurait les mêmes conséquences, puisque les filets de $TiZn_{15}$ semblent mieux répartis, de façon plus rectilignes lorsque ces deux éléments sont en présence. L'ajout d'aluminium seul modifie peu la taille de grains.

L'augmentation de la teneur en titane contribue à faire diminuer la taille des grains et à induire une répartition des filets de $TiZn_{15}$ moins rectiligne et homogène ; ce qui est en accord avec la bibliographie [Wégria (1984), Spittle (1972)].

Un alliage de zinc contenant une teneur moyenne en cuivre (1750 ppm), une faible teneur en titane (750 ppm), du magnésium (10 ppm) et de l'aluminium (150 ppm) présente une bonne répartition des filets de $TiZn_{15}$, homogène et rectiligne et donc une taille de grains très fine, ce qui est compatible avec une bonne aptitude au pliage.

Grâce aux résultats des analyses SDL, nous avons déterminé que la distribution des éléments était hétérogène au sein de la tôle. En effet, des profils de concentration différents ont été obtenus lorsque les analyses ont été réalisées sur des échantillons amincis à différentes profondeurs (brut, poli diamant et poli classique pour la texture). Nous

avons voulu vérifier si cette constatation était applicable lors de l'analyse de texture.

La texture varie de manière importante en fonction de la profondeur à laquelle la mesure est réalisée. En effet, un fort gradient de texture a été mis en évidence pour l'alliage Zintane 20 classique, aussi bien que pour l'alliage "Zintane 20 + Mg + Al". L'effet des éléments d'addition est une fois de plus montré puisque le profil du gradient de texture varie quand on passe de l'échantillon à teneurs classiques à l'alliage contenant du magnésium et de l'aluminium. En effet, la figure de pôles (00.2) devient symétrique beaucoup plus rapidement dans le cas de l'échantillon " Zintane 20 + Mg + Al". A ce propos, il est possible de faire un parallèle entre l'allure du gradient de texture et celui de mesure de dureté pour un matériau bicouche dont la couche supérieure est plus dure que la couche inférieure.

Des essais de modélisation de l'évolution de la texture lors du laminage à froid ont été menés à partir de la modélisation dans des conditions normales (ce qui correspond à la modélisation de l'évolution de la texture dans la fibre neutre), nous avons cherché à voir ce qu'un frottement et/ou un cisaillement pouvaient modifier en surface.

Au cours de la simulation de l'évolution de texture, les figures de pôles recalculées à partir de mesures réalisées sur un échantillon prélevé après la première passe de laminage ont été utilisées.

Il apparaît, au vu des résultats de simulation, que l'introduction dans le tenseur des déformations d'une composante de friction et de cisaillement modifie de façon importante l'aspect de la figure de pôles (00.2). En effet, dans la plupart des cas, les figures de pôles (00.2) ne présentent plus qu'un seul pic. Celà diffère donc des résultats obtenus par Mellab (1992), où deux pics symétriques, d'égale intensité étaient obtenus. Cependant, l'utilisation de la composante de cisaillement à un niveau élevé permet d'obtenir une figure de pôles (00.2) qui est très proche de la figure de pôles (00.2) obtenue expérimentalement.

Cependant, la modélisation de la texture de tôles industrielles est un problème complexe. Il serait intéressant de déterminer réellement la valeur des coefficients de friction et de cisaillement pour obtenir un résultat plus proche de la réalité afin de modéliser l'évolution de la texture en fonction de la profondeur. Une détermination expérimentale de ces coefficients pourra être réalisée ultérieurement lors d'essais de laminage avec des taux de réduction différents et des conditions de lubrification différentes (avec ou sans lubrifiant, plusieurs lubrifiants étant testés).

III. INTERPRETATION DES PROPRIETES MECANIQUES ET DES RESULTATS DE L'ACP

L'analyse des résultats des propriétés mécaniques (température de pliage à froid, temper test, analyse des courbes de traction) est difficile à interpréter du fait du nombre d'alliages à comparer et des variations des conditions d'élaboration et de transformation.

Cependant, les hypothèses faites antérieurement quant à la variation de la teneur en titane et en magnésium sur ces propriétés sont vérifiées pour des alliages industriels. En effet, l'augmentation de la teneur en titane conduit bien à une augmentation du pourcentage de fissures et du temper test. Quant au magnésium, il semble améliorer le comportement en pliage de façon nette. Malgré tout, l'influence des autres éléments d'addition est difficile à mettre en évidence clairement. L'utilisation d'une technique d'analyse statistique des données nous a semblé nécessaire, puisque le nombre de résultats était trop important à gérer et que ce type d'analyse nous permet de déterminer les grandes tendances de la variation des propriétés en fonction de la variation de la teneur des différents éléments d'addition.

Il n'est pas possible de dissocier les éléments d'addition dans leur effet sur les différentes propriétés qui entrent dans l'analyse : propriétés mécaniques, température de recristallisation, intensité de la figure de pôles (00.2)...

Il va être possible de raisonner à partir des graphes de résultats qui sont établis à partir des axes des composantes principales pris deux à deux comme axes de coordonnées. Comme les deux plans PC1/PC2 (Composante Principale 1/Composante Principale 2) et PC1/PC3 ont des poids équivalents, les grandes tendances de la variation des propriétés en fonction de la composition chimique sont très proches.

Le titane et le cuivre sont couplés (PC1/PC2, et PC1/PC3) et jouent un rôle important sur la variation de l'allongement à rupture et à force maxi et sur la température de recristallisation. Sur le plan PC1/PC3, les fortes teneurs en cuivre et titane contribuent à l'augmentation du temper test.

En ce qui concerne le dernier plan (PC2/PC3), bien que ce plan ait une importance inférieure au deux plans précédents, il permet de dégager des conclusions intéressantes, quant à la variation des propriétés en fonction des teneurs en magnésium et aluminium. Une forte teneur en titane, combinée à de faibles teneurs en magnésium et aluminium contribue à faire augmenter la valeur du module d'Young et la résistance à la rupture dans DL. De même, une teneur élevée en titane combinée, d'une part à une teneur faible en magnésium et d'autre part, combinée à une faible teneur en aluminium contribue à faire augmenter le nombre de fissures à 0 et 7°C. Ces teneurs sont donc néfastes au comportement en pliage. Ainsi, la variation de la teneur en titane affecte particulièrement les propriétés des alliages de zinc contenant du cuivre et du titane, puisque la variation de la teneur en titane intervient sur le changement de nombreuses propriétés.

10) Conclusion générale

10) CONCLUSION GENERALE

Lors de cette étude, nous avons voulu déterminer les relations qui existaient entre d'une part, un bon comportement en pliage associé à des caractéristiques mécaniques intéressantes et d'autre part, les variations de la composition chimique des alliages. En particulier la modification des teneurs en magnésium et aluminium semblait avoir une réelle importance sur ces différentes propriétés.

L'un des buts de ce travail était donc de déterminer la localisation des éléments d'addition dans les tôles et sous quelle forme ils étaient dispersés. Il s'est avéré que, grâce à des techniques d'analyse de la surface (SDL, SIMS et ESCA), nous pouvons montrer que le magnésium et l'aluminium sont localisés à l'extrême surface des échantillons et que le magnésium semble être lié à l'oxygène. La présence d'oxyde de magnésium à l'extrême surface des alliages ne semble pas en contradiction avec les résultats obtenus en pliage à froid. En effet, les particules d'oxyde sont petites et les désorientations qui existent entre les joints de grains ne doivent pas permettre de générer de nombreuses fissures.

Des mesures de texture ont montré qu'il existe un fort gradient de texture entre la surface et le coeur de l'échantillon, que celui-ci contienne ou non du magnésium et de l'aluminium. En effet, alors que les figures de pôles mesurées sur un échantillon aminci jusqu'au coeur de la tôle présentent la symétrie orthorhombique du laminage (deux pics symétriques pour la figure de pôles (00.2)), une dissymétrie importante apparaît sur la figure de pôles (00.2) mesurée sur la surface du matériau (un seul pic est alors présent). Cependant, lorsque l'alliage contient du magnésium et de l'aluminium, l'allure du gradient de texture est différente. Ce gradient de texture étant suivi par l'évolution de la figure de

pôles (00.2) entre la surface et le coeur de la tôle, il apparaît que cette figure de pôles devient symétrique beaucoup plus rapidement quand l'échantillon contient les deux éléments d'addition.

Les essais de modélisation de la texture ont donné des résultats prometteurs. La modélisation de l'évolution de texture lors d'un laminage à froid avait été réalisée avec succès par Mellab (1992). En partant d'une texture de laminage à chaud et en utilisant le modèle de plasticité de Taylor, on obtient bien la texture de laminage à froid classique. En introduisant des composantes, soit de friction, soit de cisaillement dans le tenseur des déformations, les pics de la figure de pôles (00.2) deviennent dissymétriques, ce qui correspond aux textures de surface des matériaux étudiés. Les perspectives de la compréhension et de la modélisation du gradient de texture dans toute l'épaisseur de la tôle semblent particulièrement importantes pour l'amélioration de la mise en oeuvre du matériau et de son application.

Ainsi, les calculs de modélisation du gradient de texture dans toute l'épaisseur d'un alliage de zinc contenant du cuivre, du titane, du magnésium et de l'aluminium (teneurs précises) doivent être continués à long terme afin de mieux connaître les mécanismes qui régissent l'adaptation au laminage de ce type de matériau ainsi que les mécanismes de déformation qui sont utilisés lors du pliage à froid .

L'étude des propriétés mécaniques n'a pu être menée à bien que grâce à une étude statistique de toutes les données. En effet, l'étendue des résultats mécaniques, combinée à un grand nombre d'échantillons étudiés a nécessité l'emploi d'une technique d'analyse statistique. Un certain nombre de tendances a été dégagé, quant à l'évolution des propriétés en fonction de la variation de la composition chimique. Il apparaît, lors de ces analyses, que le changement de teneur en titane est un paramètre essentiel qui influence les propriétés de volume et de surface. En effet, la variation de la teneur en titane, couplé avec du cuivre ou du magnésium,

influence les résultats de pliage à basse température, aussi bien que l'allongement ou la température de recristallisation. Malgré tout, il apparaît que le magnésium et l'aluminium participent activement à l'amélioration des résultats de pliage à froid et ceci à différentes températures.

Cependant, les mécanismes de l'intervention de l'oxyde de magnésium sur le comportement en pliage doivent être élucidés et des mesures supplémentaires devraient être réalisées en ESCA en utilisant des échantillons étalons. Enfin, en ce qui concerne l'analyse statistique, une étude plus quantitative devrait être réalisée sur une propriété particulière, en ciblant plus précisément la composition chimique des alliages.

Il en résulte donc que ce travail a permis de remettre en question un certain nombre de conclusions qui avaient été tirées d'études antérieures. Le passage au stade industriel a montré la présence d'un gradient de texture qui doit certainement avoir une influence importante sur les propriétés mécaniques du matériau. De plus, la localisation majoritaire des éléments d'addition, magnésium et aluminium, en surface des alliages remet en cause les hypothèses antérieures quant à leur contribution à l'amélioration du pliage.

En effet, étant donnés ces deux résultats importants, il devient donc très difficile de dégager de façon sûre et quantitative dans quelle mesure chacun des facteurs contribue à l'amélioration ou non de la pliabilité à froid.

Il apparaît alors que la possibilité d'améliorer la pliabilité à froid des alliages de zinc au cuivre et au titane, tout en maintenant d'autres propriétés mécaniques à un niveau raisonnable pour l'utilisation ultérieure des alliages, reste encore délicate à réaliser. Malgré tout, les résultats de ce travail ont ouvert des voies d'investigation qui intéressent tout particulièrement les industriels du zinc.

Annexes

Annexe A1

Présentation des analyses de surface :

I) Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)

II) Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

III) Spectroscopie d'Electrons pour l'Analyse Chimique (ESCA)

I) LA SPECTROSCOPIE A DECHARGE LUMINESCENTE (SDL)

1) PRINCIPE

La spectroscopie à décharge luminescente est une technique d'analyse de matériaux conducteurs très rapide d'utilisation. Elle s'appuie sur la théorie des phénomènes lumineux qui résultent d'une décharge électrique dans un gaz à basse pression [David et Caplain (1988), Berneron (1981), Branche et Rothan (1985), Hocquaux (1987) et (1989), Béranger, Henry et Sanz (1994)].

Cette technique est assez récente car l'intérêt de la décharge luminescente comme source d'analyse a été mis en évidence grâce aux travaux de Grimm. Ceci date des années soixante, 1968 exactement, comme date de la première application industrielle.

Il est utile de faire quelques brefs rappels sur le principe de la lampe de Grimm. On applique un courant entre deux électrodes situées à chaque extrémité d'un tube en verre contenant un gaz à faible pression. On forme alors un plasma.

L'échantillon analysé sert de cathode et la décharge est entretenue par les électrons émis par le matériau lors du bombardement par le plasma. Lors de leur éjection, les particules émises par l'échantillon (atomes, électrons, ions...) entrent en collision avec les particules ionisées de l'argon. Ces particules excitées retournent à leur état fondamental par émission de radiations lumineuses qui sont caractéristiques de chaque élément.

Les radiations lumineuses sont diffractées dans un spectromètre multicanal et reçues par des photomultiplicateurs. Les rayonnements sont alors amplifiés et ensuite restitués par l'ordinateur sous forme de spectre d'éléments détectés.

2) APPLICATIONS ET AVANTAGES

a) *Applications*

L'application industrielle de cette source spectroscopique a été réalisée par l'IRSID.

Ce type de technique peut être adapté facilement à l'analyse de la surface d'échantillons et de profils de concentration puisque le bombardement ionique permet d'éroder la surface régulièrement et qu'à tout moment la composition du plasma est représentative de la couche érodée. La SDL étant une source à décharge froide, il n'y a pas fusion de l'échantillon ce qui veut dire qu'il ne peut pas y avoir de problème de

volatilisation sélective du matériau. De plus, il n'existe pas de phénomène d'autoabsorption.

Différentes études [Dessenne (1993), Fisher (1993), Angeli (1993)] ont été menées, principalement sur des matériaux métalliques, afin de déterminer la répartition de certains éléments. Ainsi, il est aisé de voir à l'aide de cette technique, si les éléments pistés sont répartis essentiellement à la surface ou s'ils sont distribués dans le volume du matériau. D'autre part, grâce à la SDL, il est possible de déterminer les corrélations qui existent entre les profils de concentration des éléments et certaines propriétés qui découlent du gradient de concentration.

b) *Avantages*

La SDL est une technique particulièrement facile à mettre en oeuvre et d'une grande rapidité d'utilisation. Il suffit seulement de quelques minutes pour obtenir un profil de concentration complet. A l'heure actuelle, la SDL est la seule technique qui permette d'obtenir un tracé en continu de profils de concentration de 5Å de la surface jusqu'à 200 µm.

De plus, cette technique permet de détecter jusqu'à 64 éléments simultanément avec une limite de détection très faible. Des échantillons métalliques ainsi que d'autres éléments, organiques ou non, aussi bien que des éléments très légers comme l'hydrogène peuvent être analysés.

Enfin, la reproductibilité de cette méthode est très bonne.

3) LIMITES DE LA SDL

Il est important de signaler que la SDL est une technique d'analyse qui ne fournit pas directement de renseignements sur la profondeur érodée. De plus, cette technique ne permet pas de donner d'information sur la structure des matériaux utilisés et en particulier aucune information sur les liaisons chimiques des éléments recherchés. Des indications sur les enrichissements en surface peuvent être recueillies à conditions que ceux-ci provoquent des modifications chimiques en profondeur. En outre, la SDL ne permet pas de donner une image de la zone analysée, ce qui peut présenter des inconvénients dans le cas des matériaux polycristallins et polyphasés.

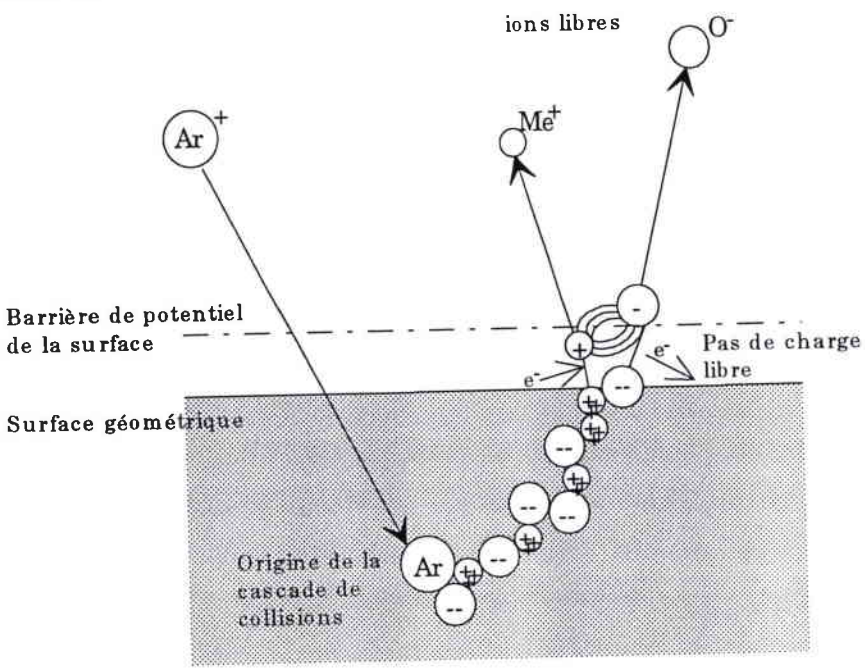
D'autre part, la résolution latérale de cette technique est très faible puisqu'elle correspond à un cercle de 4 à 8 mm de diamètre, qui est la surface de l'impact du

plasma. De plus, le pouvoir de résolution théorique de cette technique est inférieur à 0,5 nm.

II) LA SPECTROSCOPIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES (SIMS)

1) PRINCIPE

Le principe de la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) repose sur la théorie des interactions particules-matière. Lorsqu'un faisceau d'ions possédant une énergie suffisante bombarde un échantillon, des ions négatifs ou positifs peuvent être émis. Ceux-ci proviennent des premières couches de la surface du matériau (les dix premiers angströms) [David et Caplain, Blanchard (1980), Degrève (1988)]. Ces ions sont analysés par un spectromètre de masse une fois qu'ils sont éjectés. L'extraction d'ions positifs provenant de l'extrême surface résulte en fait de la collision d'un ion primaire qui s'encastre en profondeur dans le matériau. Cela provoque une cascade de collisions qui font remonter à la surface des particules qui conduisent à l'éjection d'ions de l'extrême surface, comme le décrit le schéma ci-dessous :



Les phénomènes mis en jeu lors d'une analyse SIMS sont à la fois des mécanismes de pulvérisation et d'ionisation.

L'intensité du courant ionique secondaire recueilli pour un élément donné est proportionnelle à celle du courant émis, à l'abondance isotopique de l'élément, à la concentration de celui-ci dans la matrice et au rendement d'ionisation de l'élément. A ce propos, il est intéressant de noter que les variations des propriétés chimiques et électroniques de la surface altèrent particulièrement la valeur du rendement d'ionisation. Il apparaît donc nécessaire, d'une part d'utiliser un vide poussé afin de ne pas polluer l'extrême surface du matériau et, d'autre part, d'accorder une grande attention à la présence d'oxygène à la surface de l'échantillon. En effet, des études ont montré que la présence d'oxygène modifie de façon certaine l'intensité des pics obtenus [Blanchard (1980)]. Un moyen de s'affranchir de l'influence de l'oxygène est d'utiliser la technique de la post ionisation : la SNMS (spectroscopie de masse des "neutres" secondaires). Dans ce cas, la source utilisée est une source de particules neutres, qui permet l'éjection de particules neutres elles aussi. Ainsi, l'ionisation est réalisée ultérieurement dans une chambre d'ionisation.

2) APPLICATIONS ET AVANTAGES

a) *Applications*

La SIMS est une technique d'analyse qui permet de tracer des profils de concentration d'un très grand nombre d'éléments ou de réaliser des cartographies de la répartition d'éléments désirés à l'extrême surface d'un matériau.

Lorsque la vitesse d'érosion du matériau est très lente, inférieure à 10^{-4} couche atomique érodée à la seconde, il est possible de cartographier l'échantillon. C'est le cas de la SIMS statique. La résolution latérale est supérieure à 1 µm et la zone observée est au maximum de 300 µm.

La SIMS dynamique permet, quant à elle, de réaliser des profils de concentration.

Cette technique d'analyse est largement utilisée dans l'étude des couches de semi-conducteurs [Ressel et Strusny (1994)], en métallurgie [Nizery et Loison (1995)] et en biologie. Elle permet, d'autre part, d'évaluer la diffusion de l'oxygène dans certains systèmes métalliques [Bongartz et all. (1993)].

b) *Avantages*

La SIMS est une technique d'analyse qui permet de déterminer la présence de tous les éléments ionisables, c'est-à-dire presque tous, exceptés l'hélium et le néon. Bien qu'elle soit appropriée pour des études en métallurgie et en géologie avec l'obtention d'images ioniques, elle permet en outre, d'analyser des isolants.

Comme la limite de détection des éléments est très faible, de l'ordre de la partie par million, il est donc possible d'évaluer la présence d'un élément à l'état de trace.

3) LIMITE DE LA SIMS

Il est primordial d'utiliser l'ultravide lors des analyses en SIMS, ce qui nécessite la mise en oeuvre d'un appareillage assez lourd, car la contamination de la surface par des éléments extérieurs perturbe les essais.

De plus, la présence d'oxygène perturbe les profils de concentration des éléments, en les exaltant. Cependant, il est possible de pallier cet inconvénient en utilisant un artifice mathématique (rapport de l'intensité de l'élément désiré sur l'intensité de l'élément majoritaire dans le matériau), ou en réalisant une post-ionisation des particules éjectées (SNMS).

En SIMS dynamique, la zone analysée est de l'ordre de 10^{-3} cm^2.

Dans le cadre de notre étude en SIMS statique et en SNMS, la source ionique utilisée est un canon au gallium (Ga^+). Par contre, en SIMS dynamique, la source est un canon à oxygène (O^+).

III) LA SPECTROSCOPIE D'ELECTRONS POUR L'ANALYSE CHIMIQUE (ESCA)

1) PRINCIPE

C'est une technique d'analyse de surface particulièrement adaptée à la détermination de la nature chimique des éléments recherchés [Béranger et Henry (1994), Hollinger (1980), Delarue (1989), Collin L. (1995)].

Lorsque l'on bombarde un solide avec un faisceau de rayons X suffisamment énergétiques, les particules bombardées sont absorbées par la matrice et la relaxation des atomes ionisés du réseau se fait par éjection de photoélectrons. Ces photons

proviennent des niveaux de coeur des atomes du réseau. Ceux-ci sont caractéristiques de l'élément analysé et sont directement influencés par l'environnement.

Cette technique permet donc, non seulement de connaître la répartition des différents éléments qui constituent une surface sur une profondeur de quelques nanomètres pour une aire de quelques micromètres à quelques millimètres, mais aussi de se renseigner sur la nature chimique des états de liaisons.

2) APPLICATION ET AVANTAGES

a) *Applications*

L'ESCA peut déterminer la présence de tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium avec une limite de sensibilité massique de 1%. Il est possible, avec cette technique, de mener à bien des études poussées sur l'oxydation des métaux car l'accès à la composition chimique des oxydes est réalisé.

L'ESCA est une technique d'analyse qui est utilisée avec beaucoup de succès en métallurgie (études de corrosion, d'oxydation) et pour l'étude des semi-conducteurs (études des interfaces). De plus, elle peut être utilisée pour l'étude des polymères où les groupes fonctionnels du carbone peuvent être différenciés.

b) *Avantages*

L'ESCA est l'une des seules techniques qui permette de déterminer la nature des états de liaisons des éléments. Grâce à un système d'échantillons étalons, il est possible de comparer les spectres et de déterminer quels sont les degrés d'oxydation des éléments, s'ils sont oxydés ou à l'état atomique ou s'ils forment des composés définis.

3) LIMITES DE L'ESCA

L'ESCA est une technique d'analyse d'extrême surface qui utilise l'ultravide. De ce fait, elle est assez lourde à mettre en oeuvre.

La sensibilité de cette technique est relativement faible (10 à 1000 ppm) et la résolution latérale n'est pas très bonne (50 mm^2).

Dans le cas de notre étude, l'acquisition des spectres a été effectuée en utilisant la raie K_α de l'aluminium (1486.6 eV). La résolution de l'analyseur a été fixée à 1eV. Les échantillons ont été analysés à l'état brut de laminage et ont été ensuite bombardés ioniquement avec des ions argon.

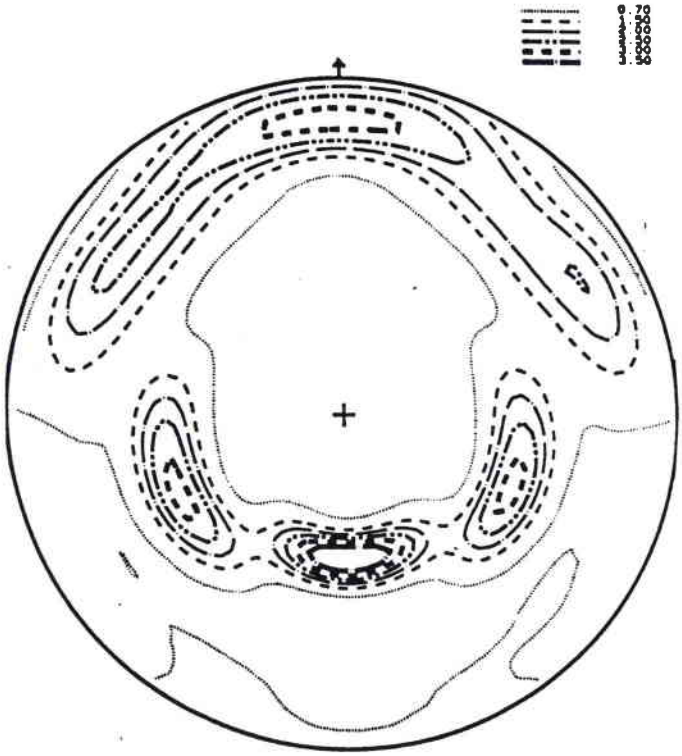
La profondeur analysable est très faible car elle est limitée par le libre parcours moyen des électrons.

Annexe A2

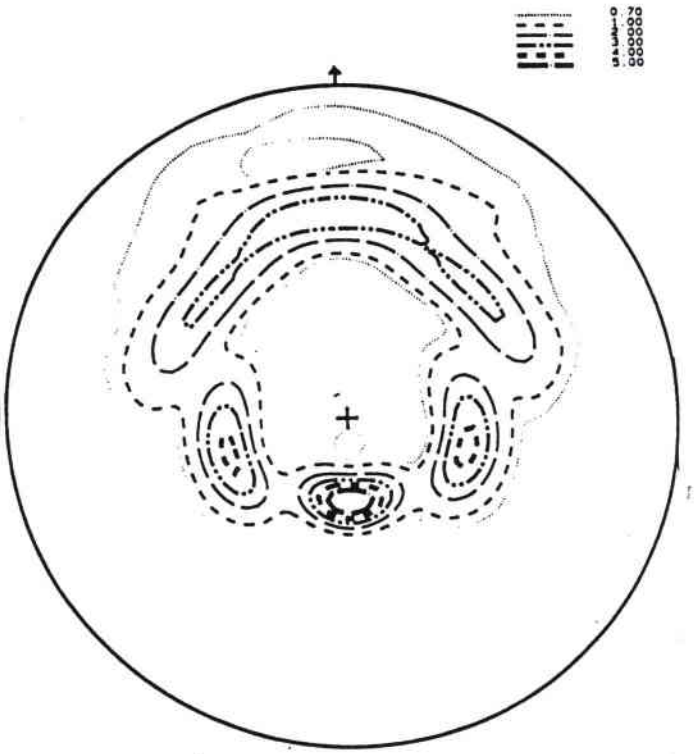
Présentation des résultats de l'analyse de texture :

Echantillons 31891 et 31894 en fonction de la profondeur d'amincissement : brut, 1µm, 5 µm, 10 µm, 30 µm, 50 µm, 100 µm, 200 µm et 330 µm.

31891 brut

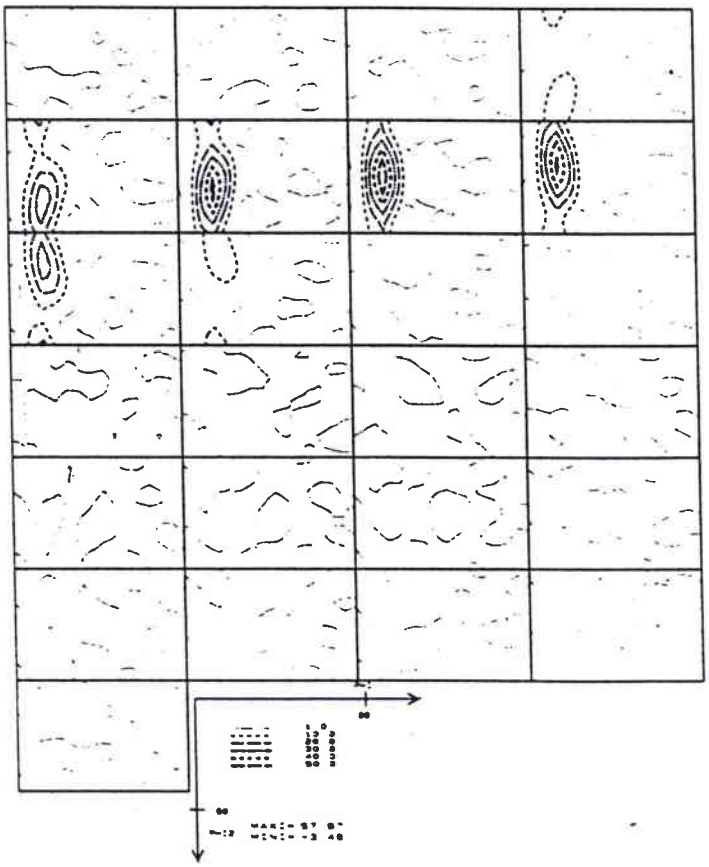


(10.1)

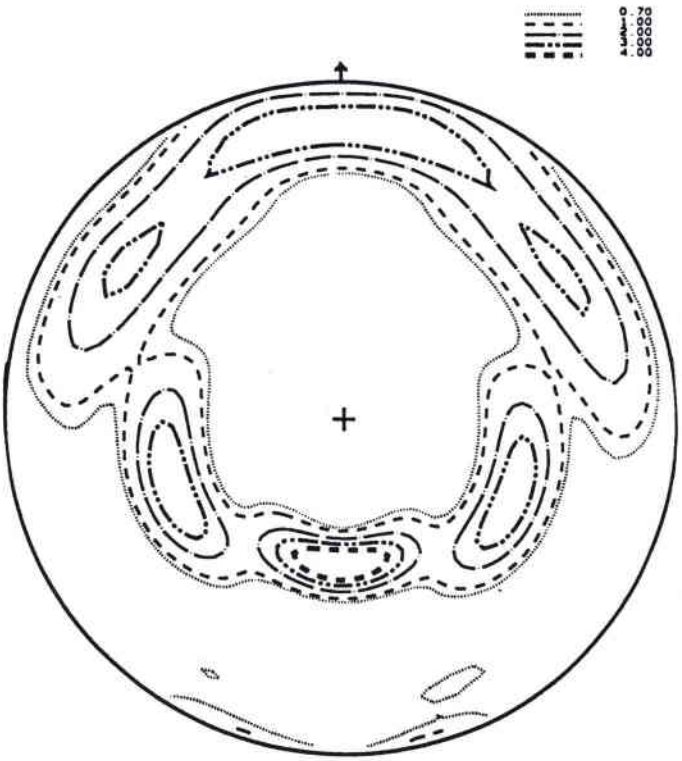


(10.2)

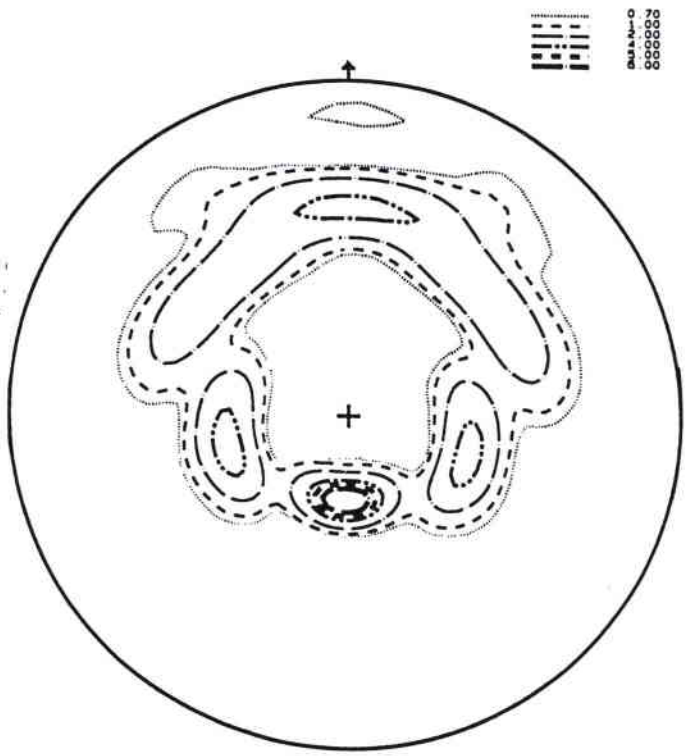
ODF



31891 aminci 1μm

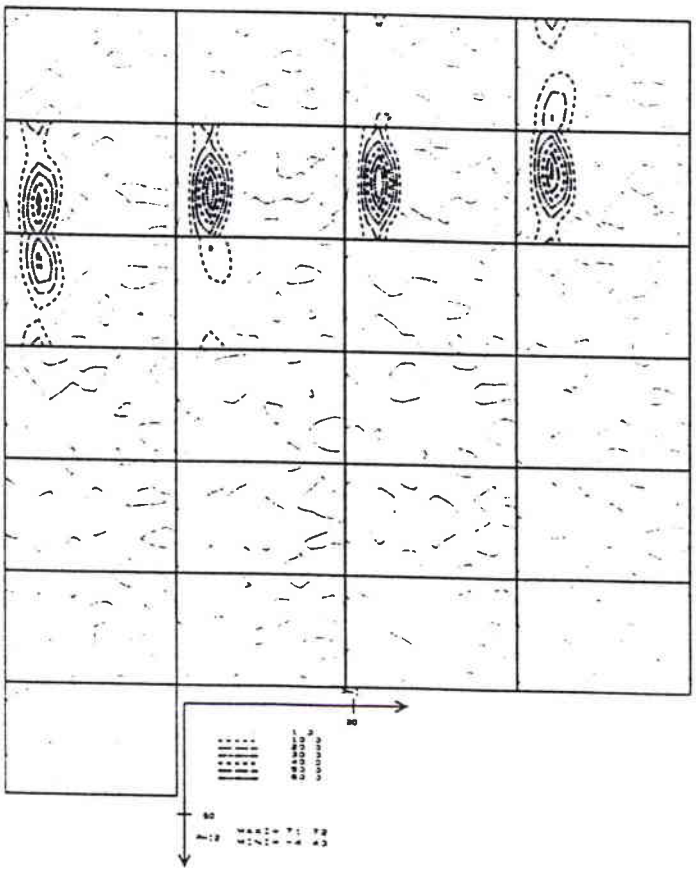


(10.1)

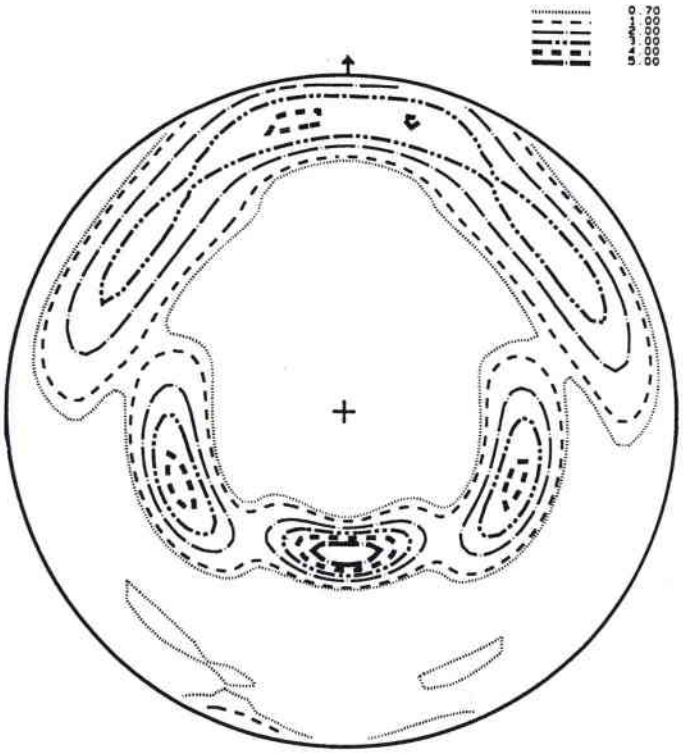


(10.2)

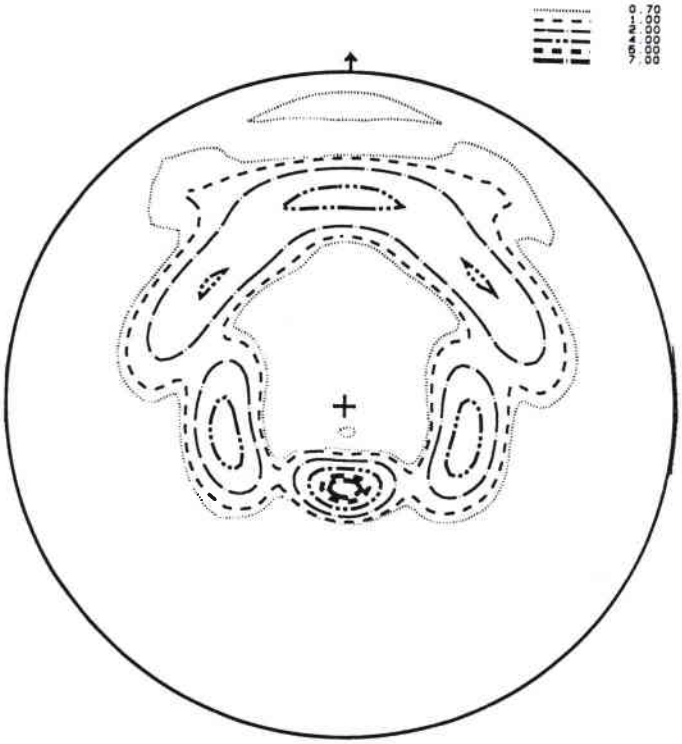
ODF



31891 aminci 5 µm

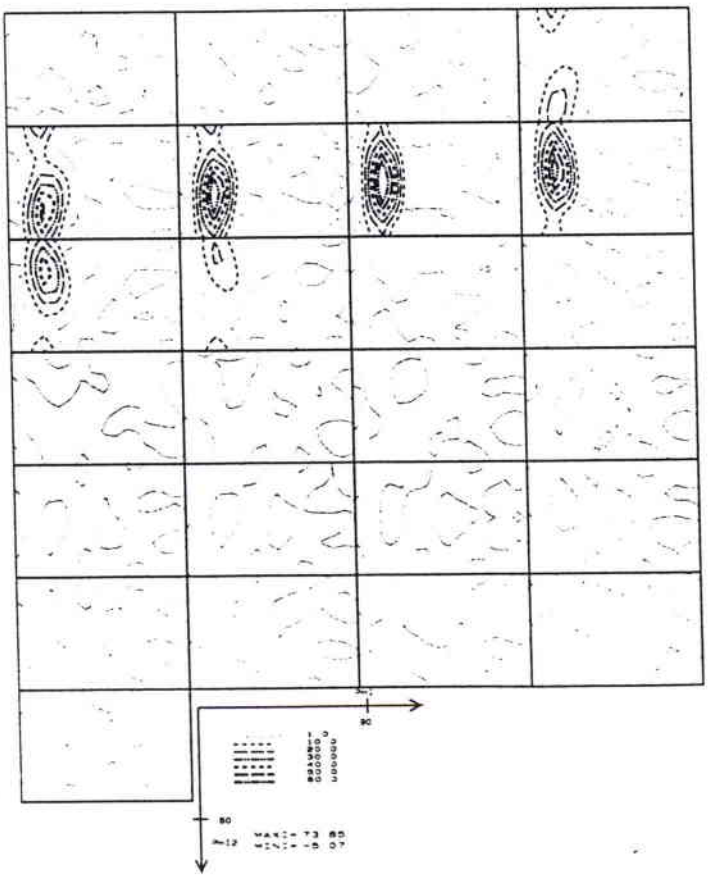


(10.1)

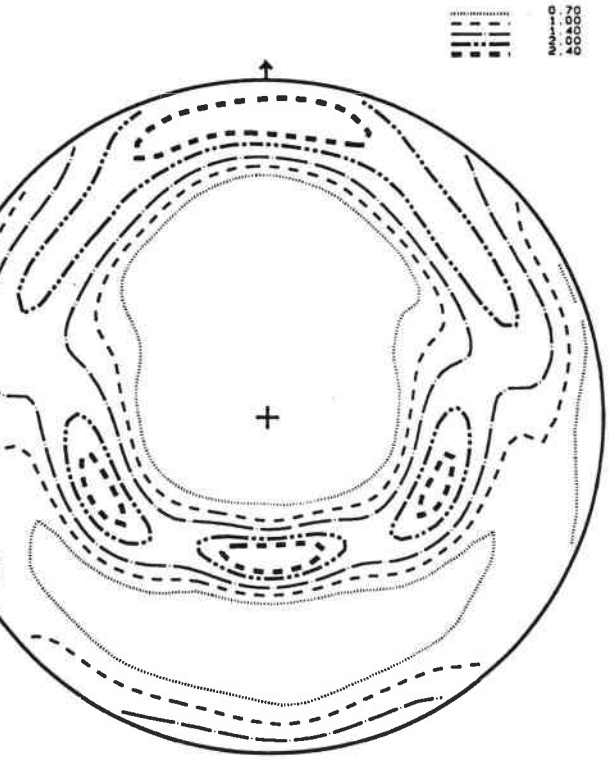


(10.2)

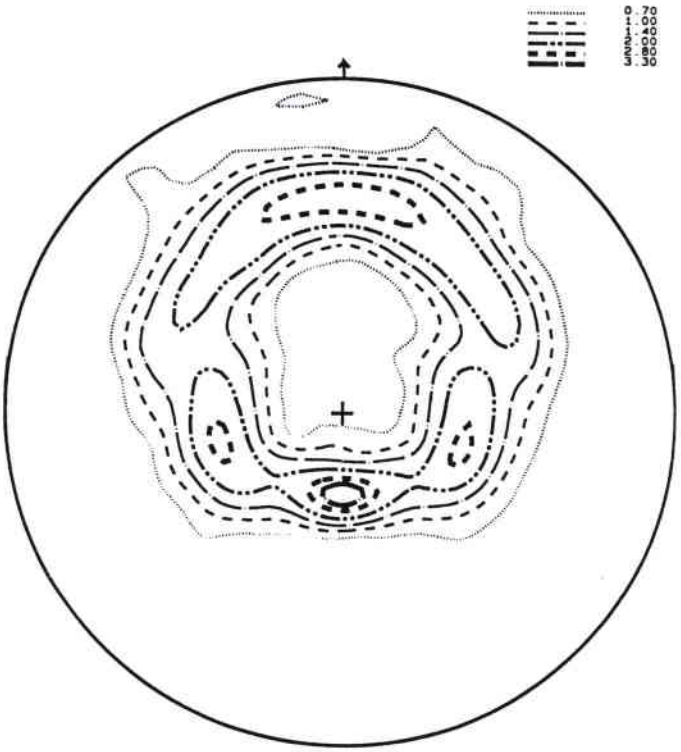
ODF



1891 aminci 10µm

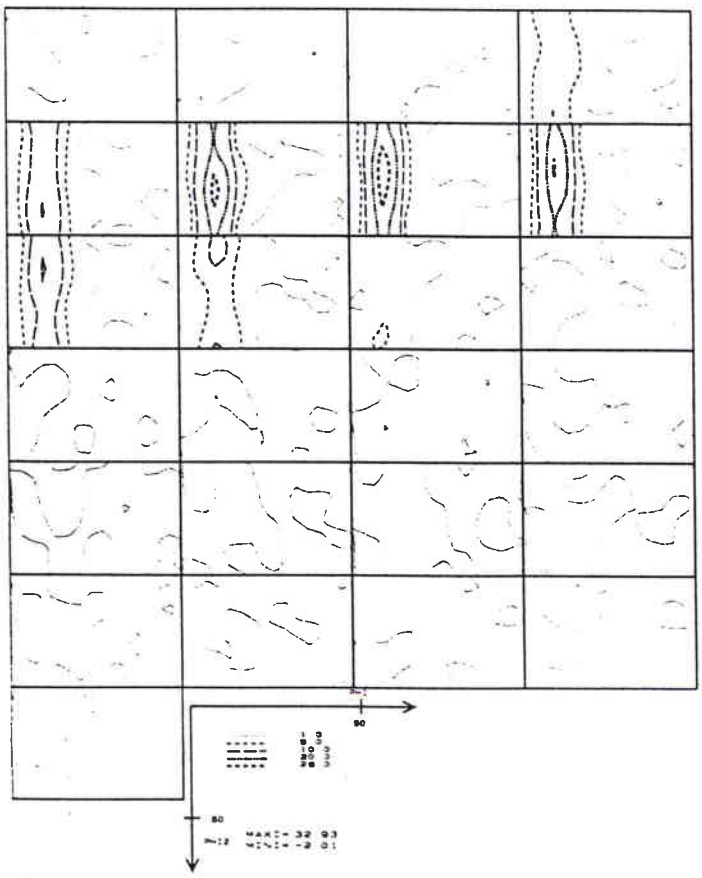


(10.1)

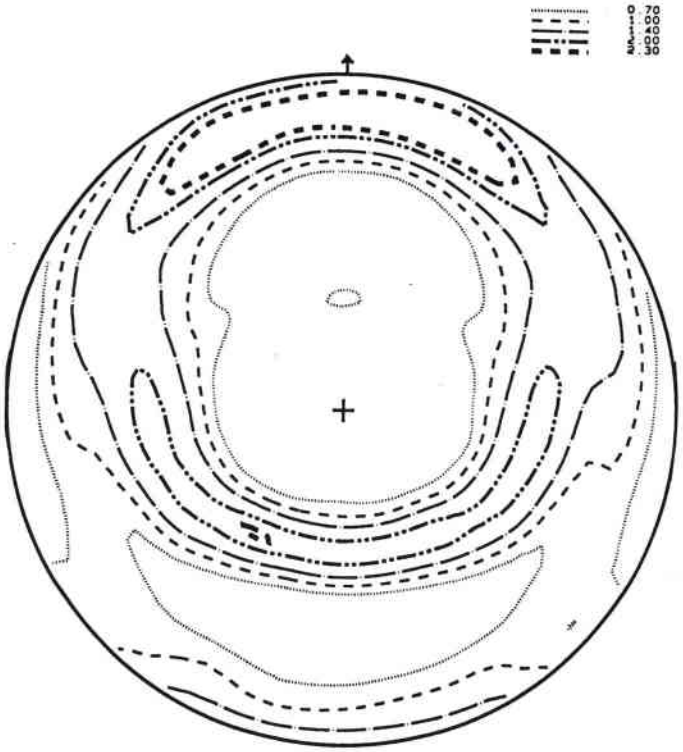


(10.2)

ODF

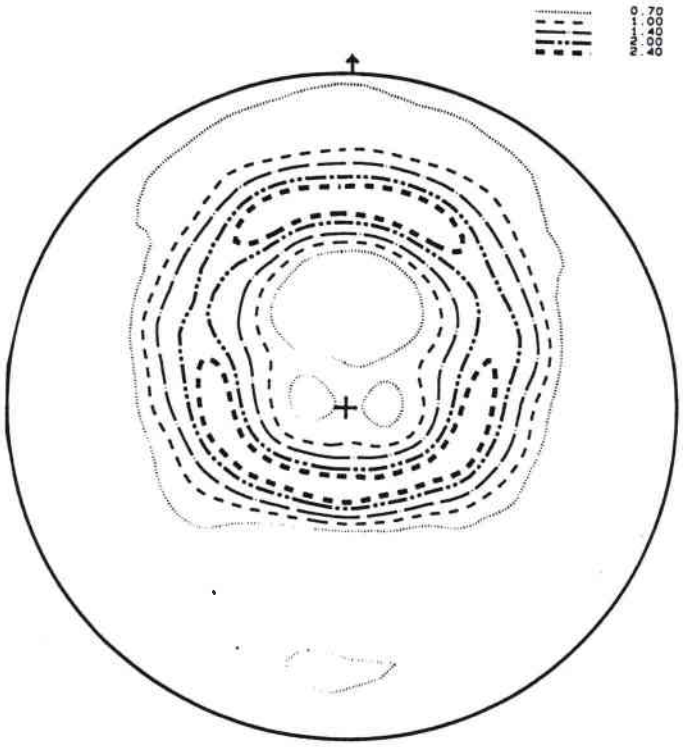


31891 aminci 30 µm



MAX.=2.70 MIN.=0.15

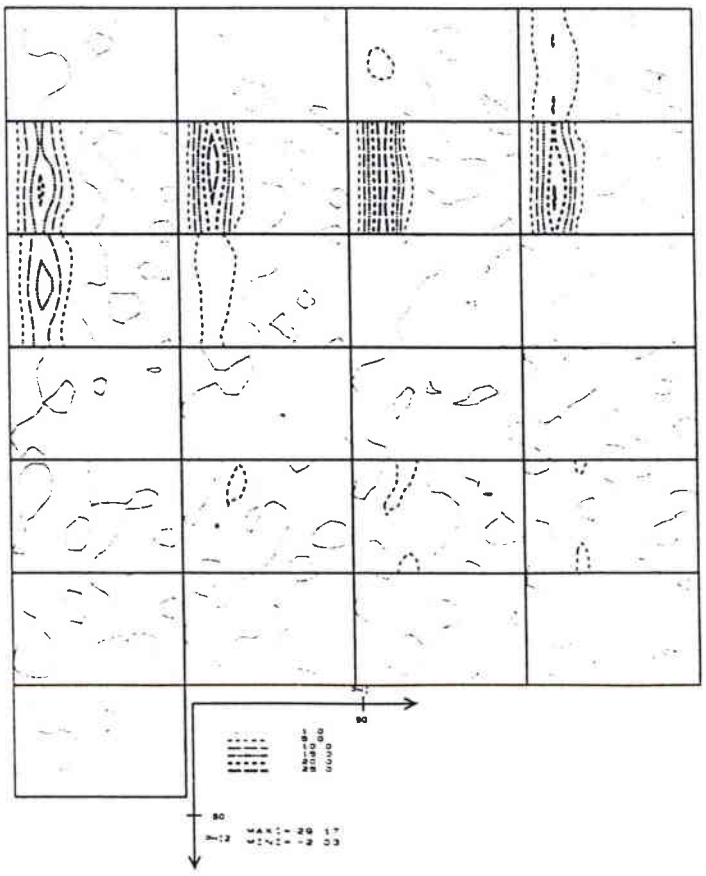
(10.1)



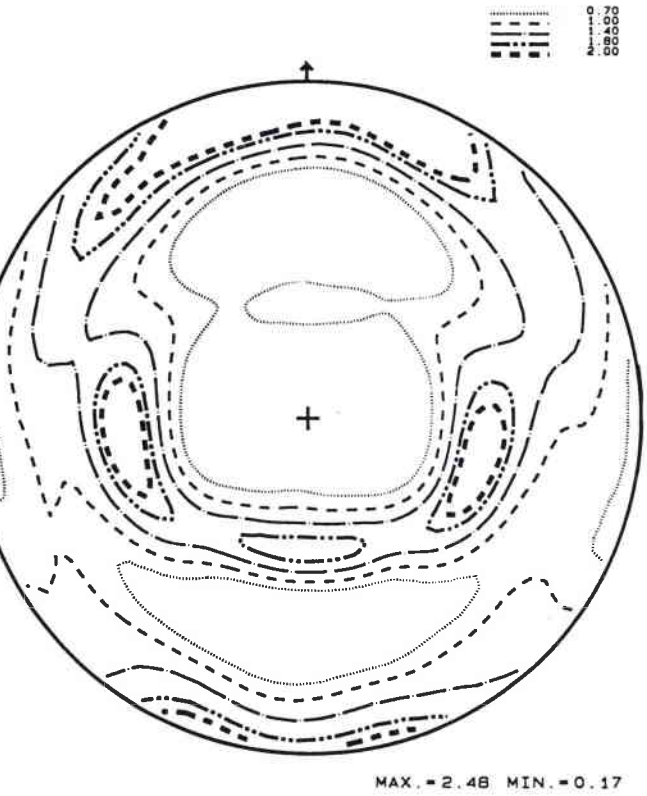
MAX.=2.86 MIN.=0.00

(10.2)

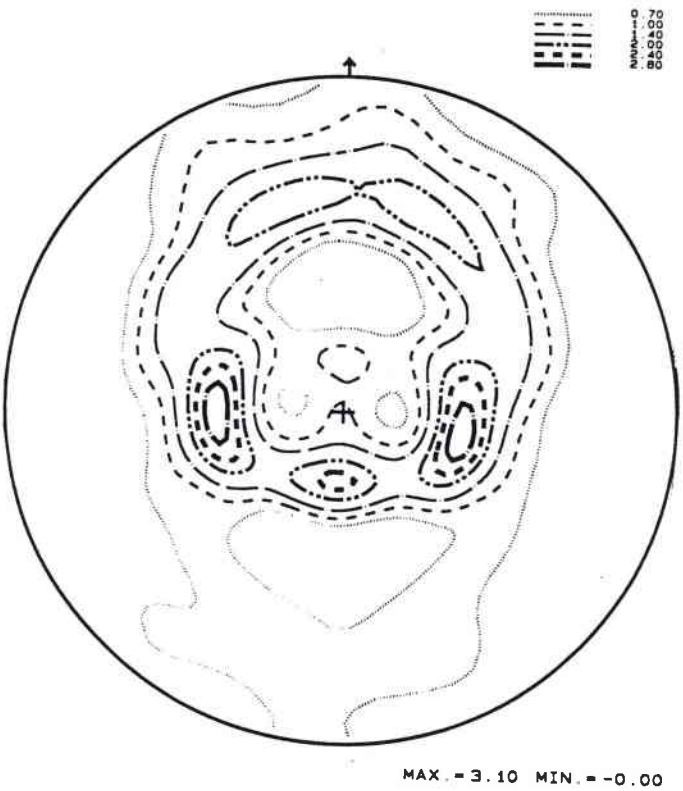
ODF



91 aminci 50 µm

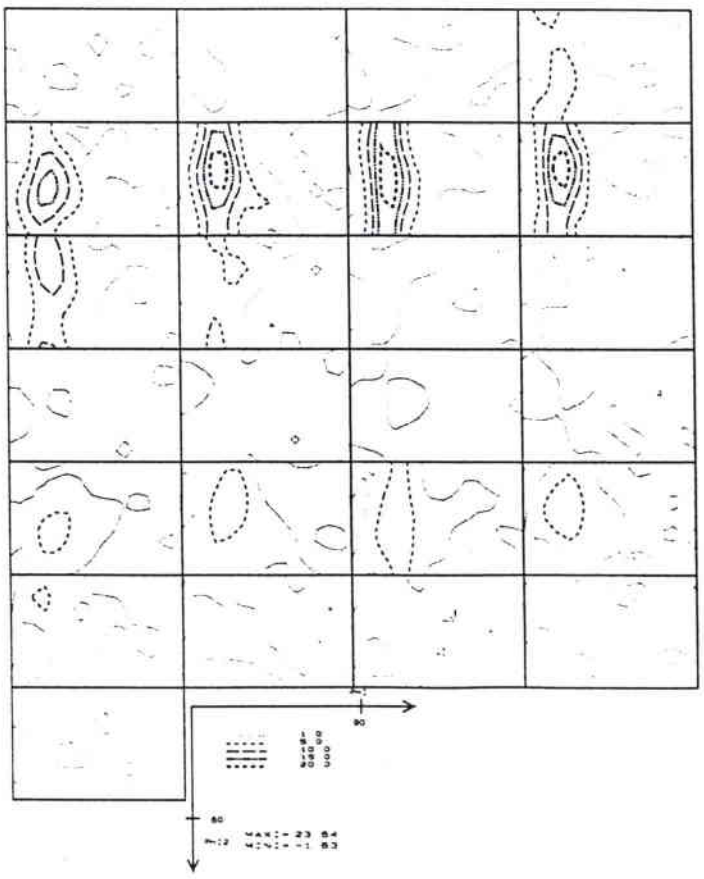


(10.1)

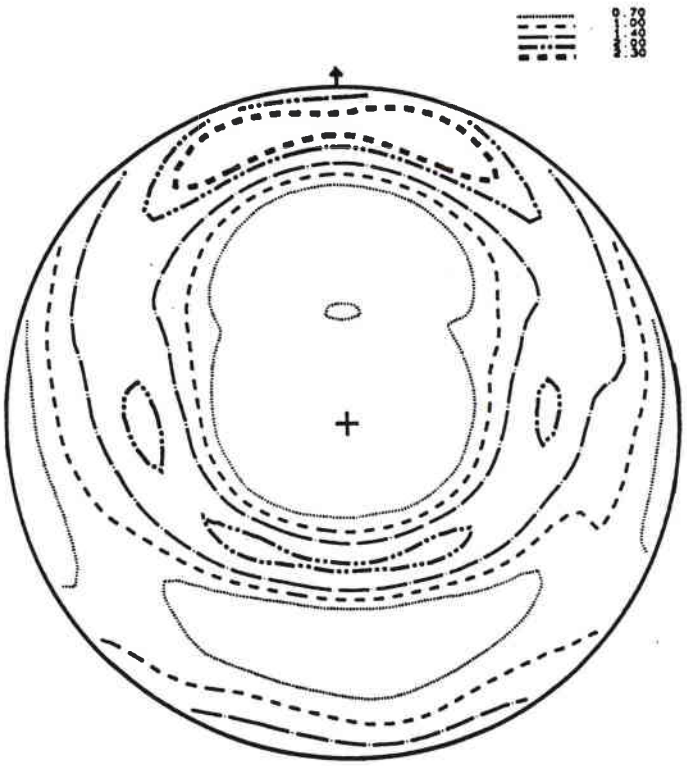


(10.2)

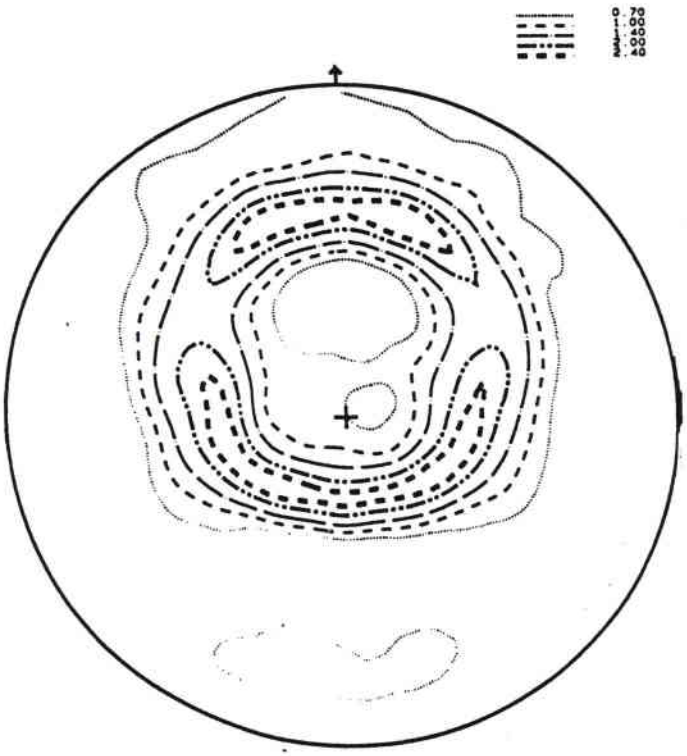
ODF



31891 aminci 100 µm

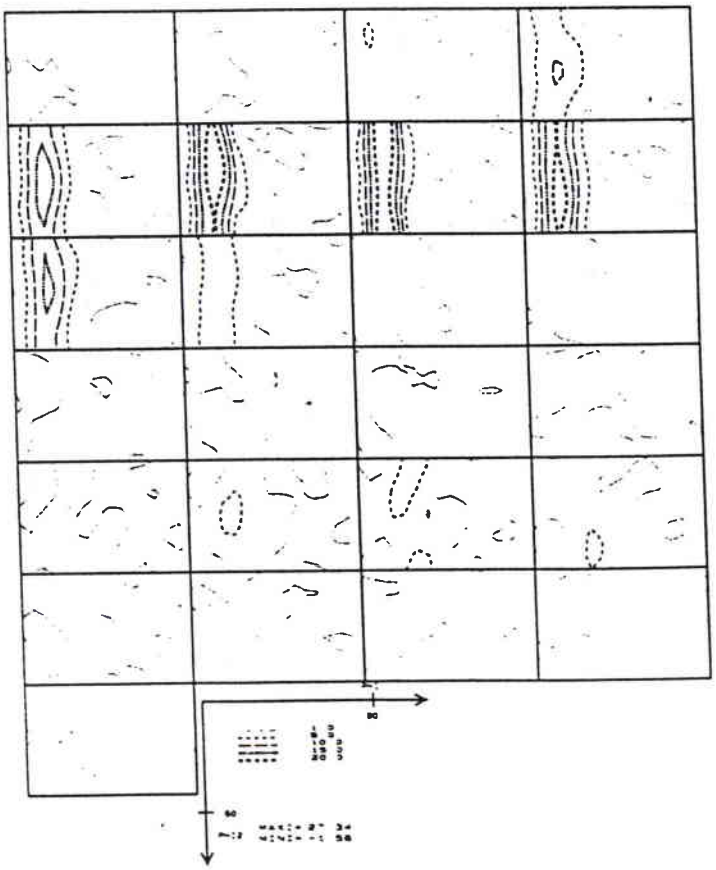


(10.1)

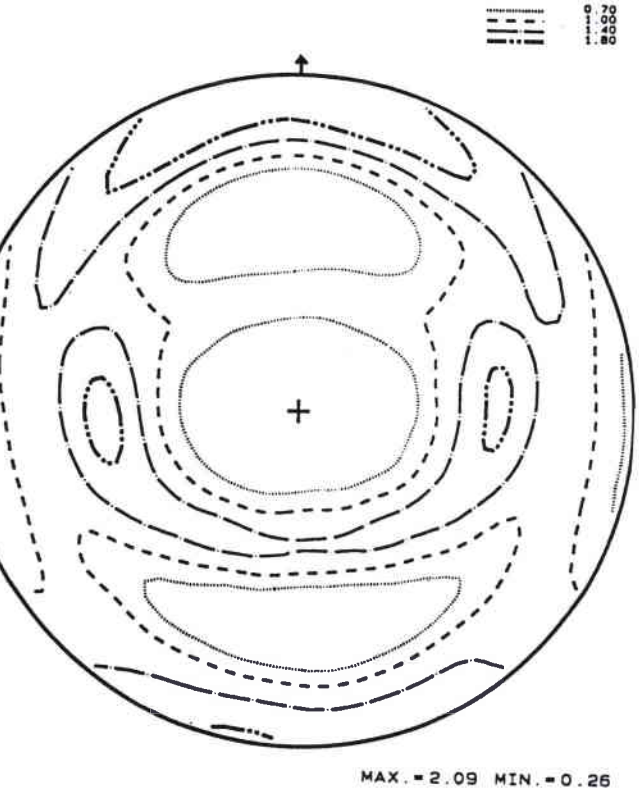


(10.2)

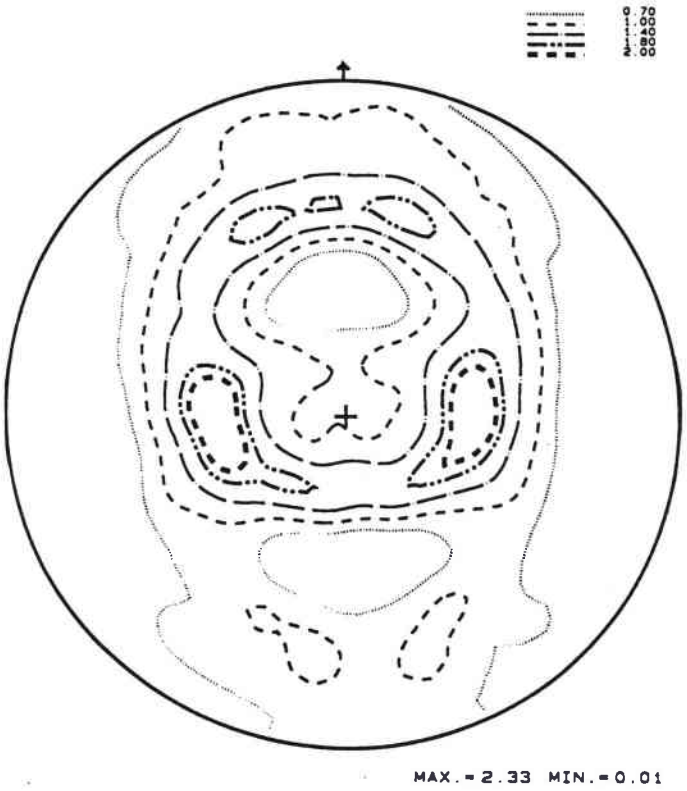
ODF



31891 amincl 200 µm

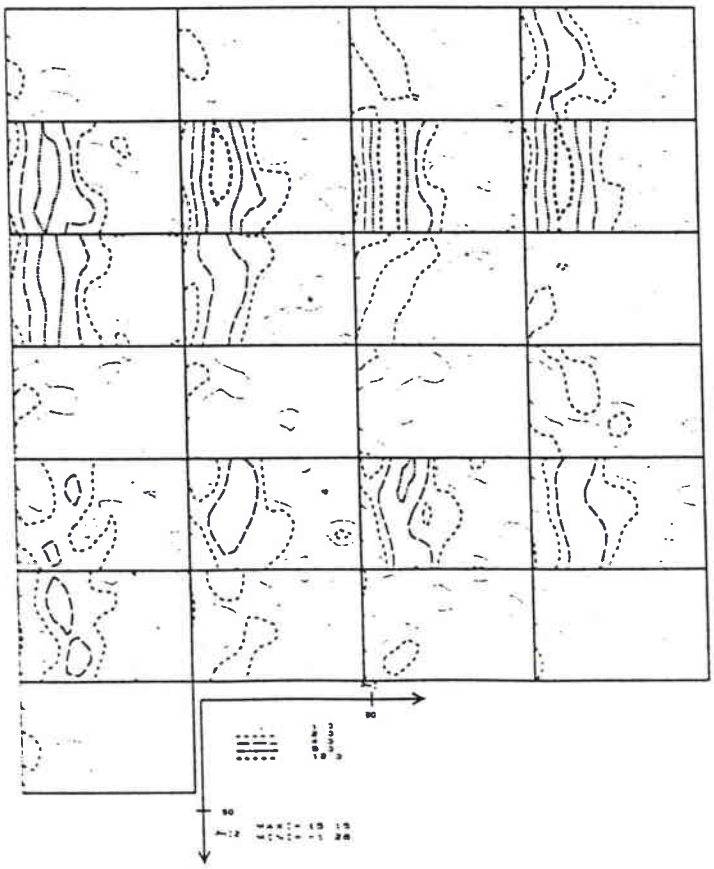


(10.1)

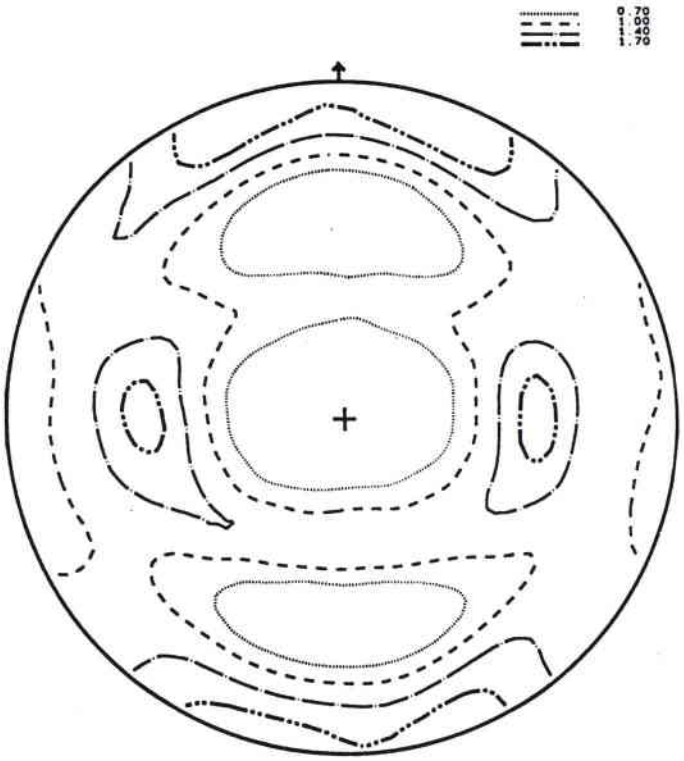


(10.2)

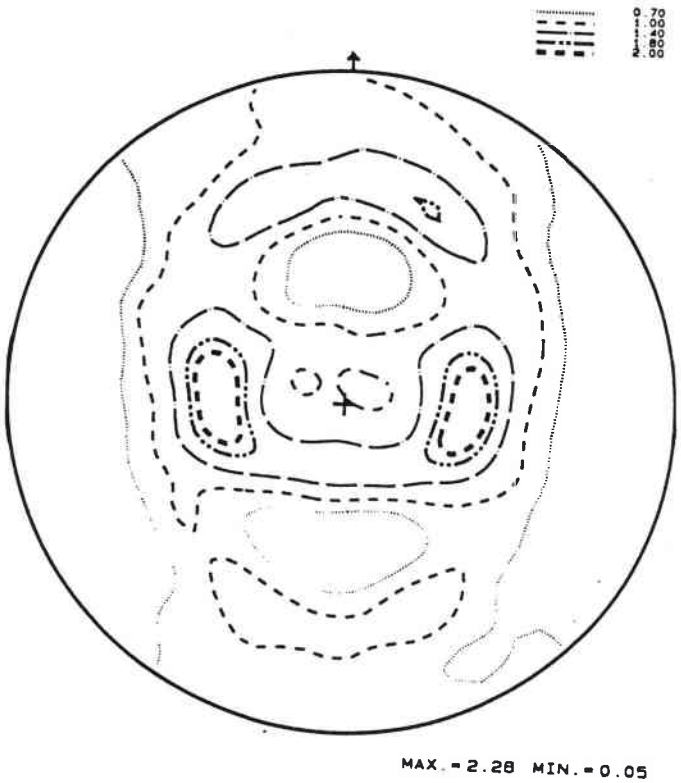
ODF



31891 aminci 330 µm

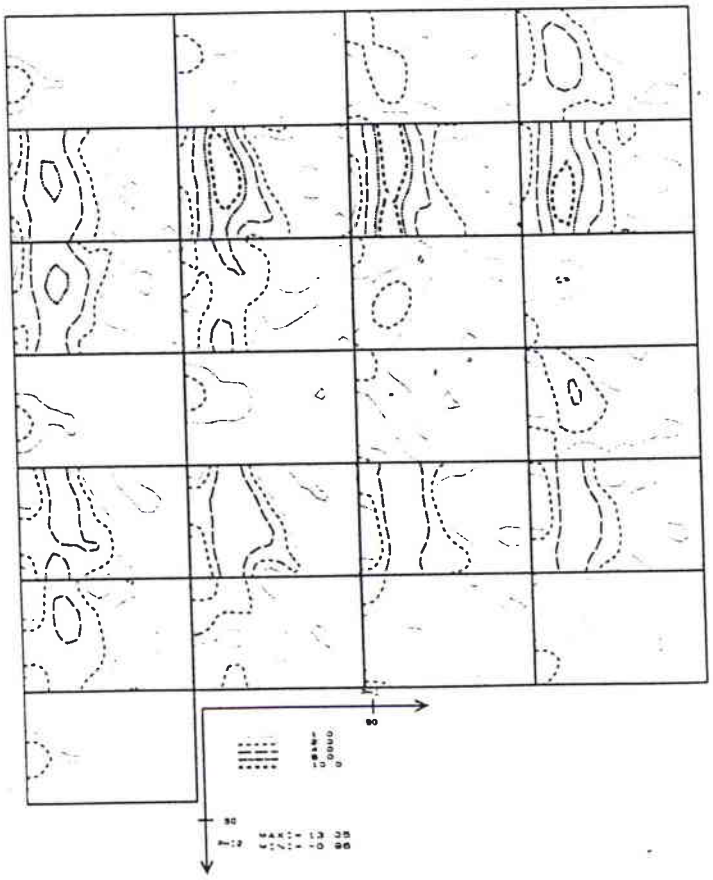


(10.1)

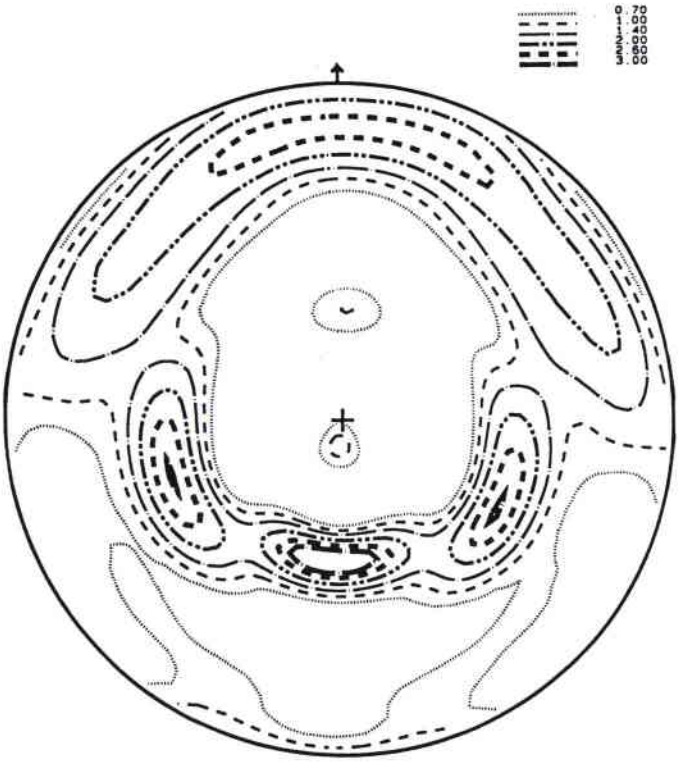


(10.2)

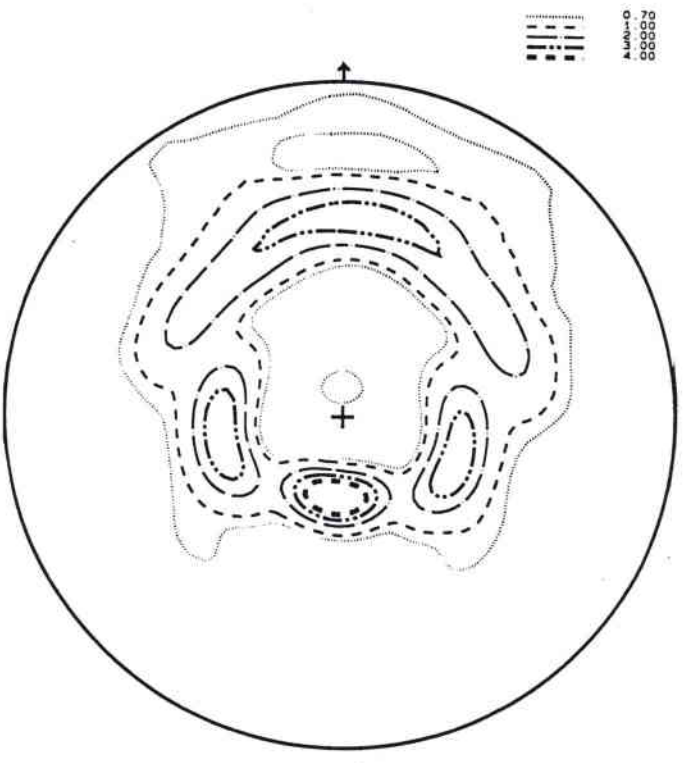
ODF



31894 brut

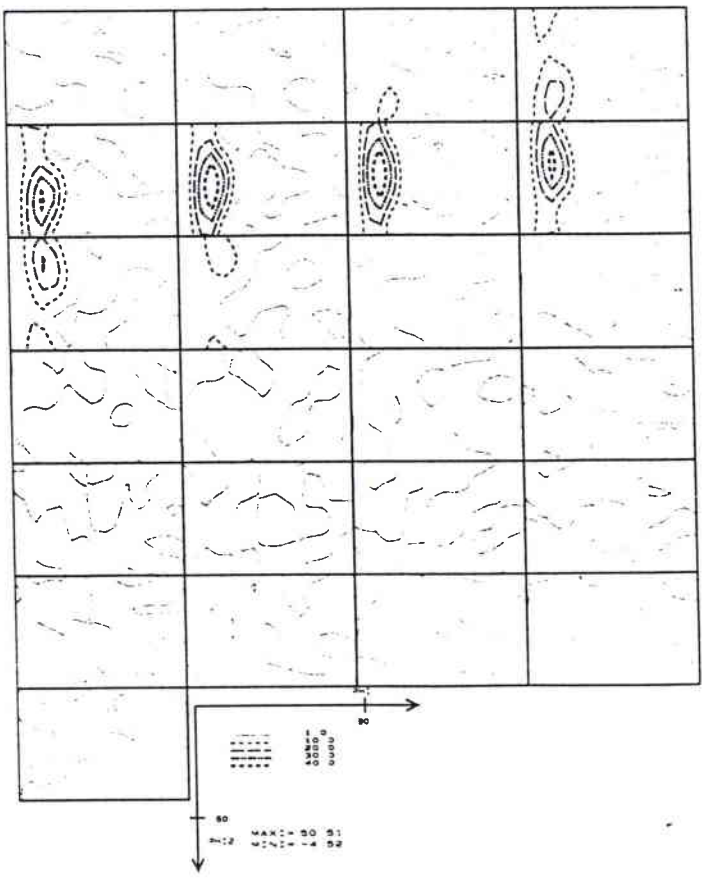


(10.1)

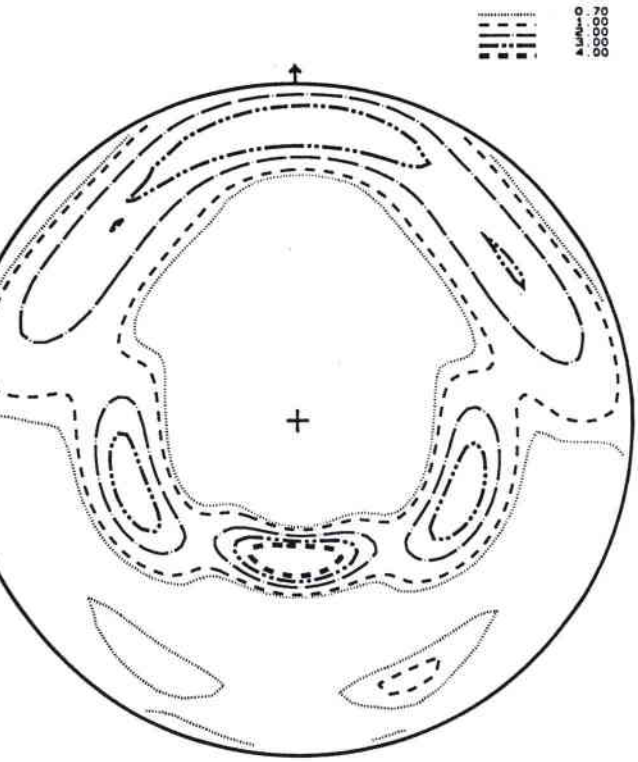


(10.2)

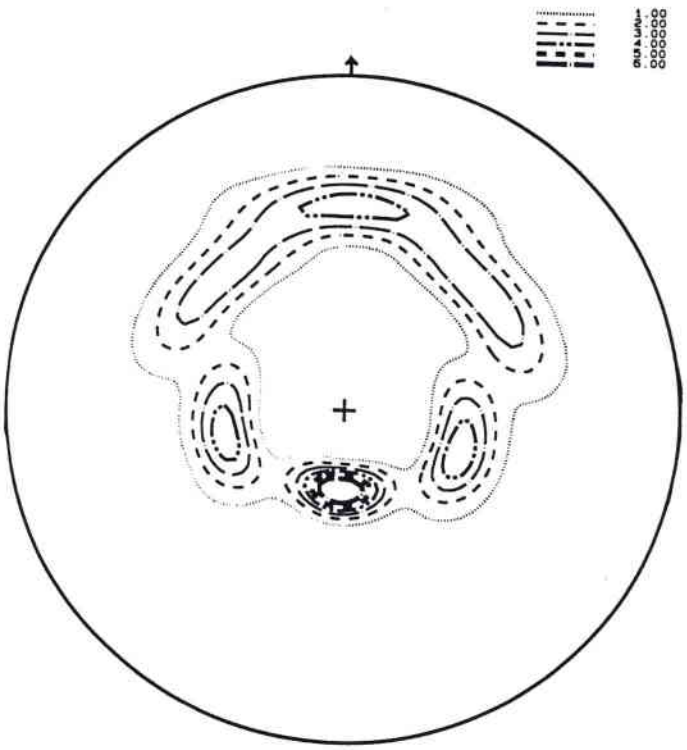
ODF



31894 aminci 1 µm

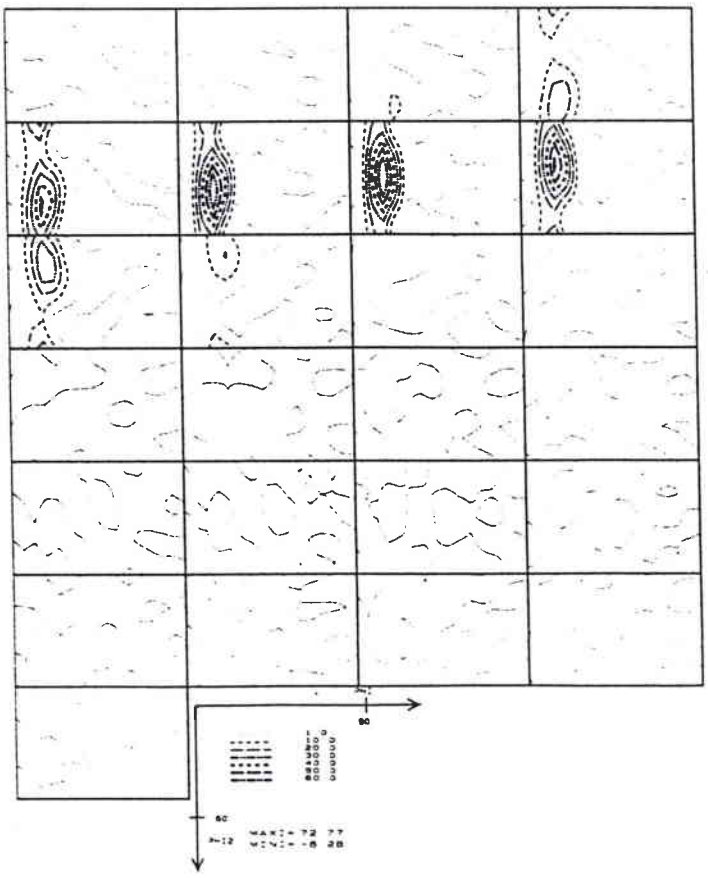


(10.1)

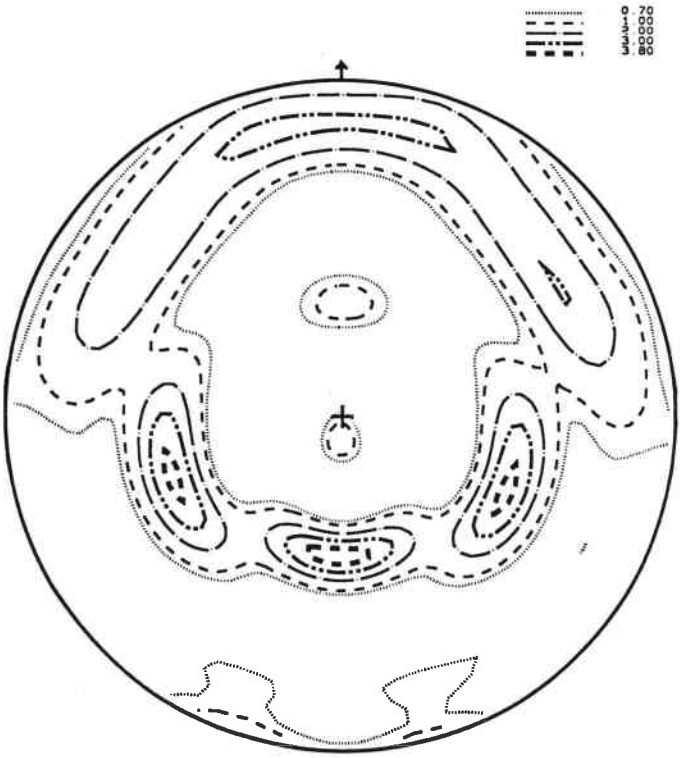


(10.2)

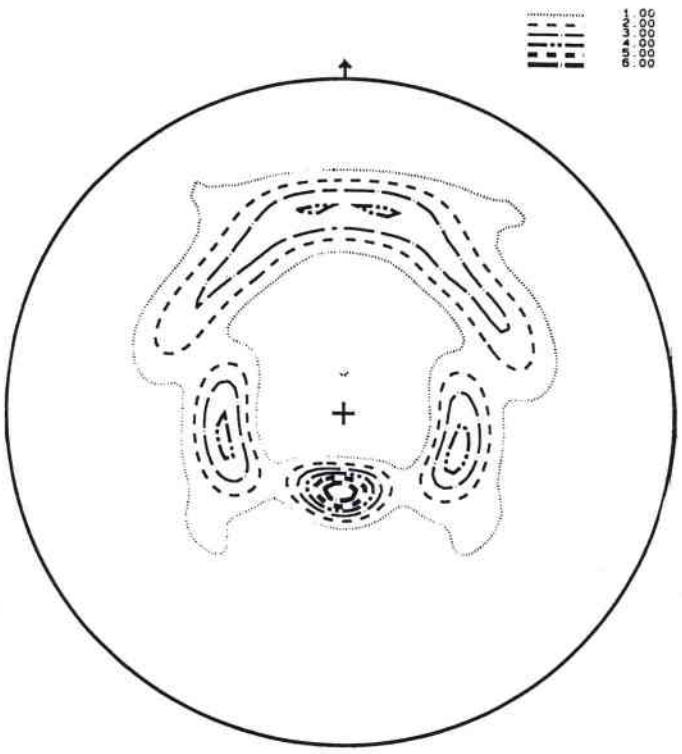
ODF



31894 aminci 5 µm

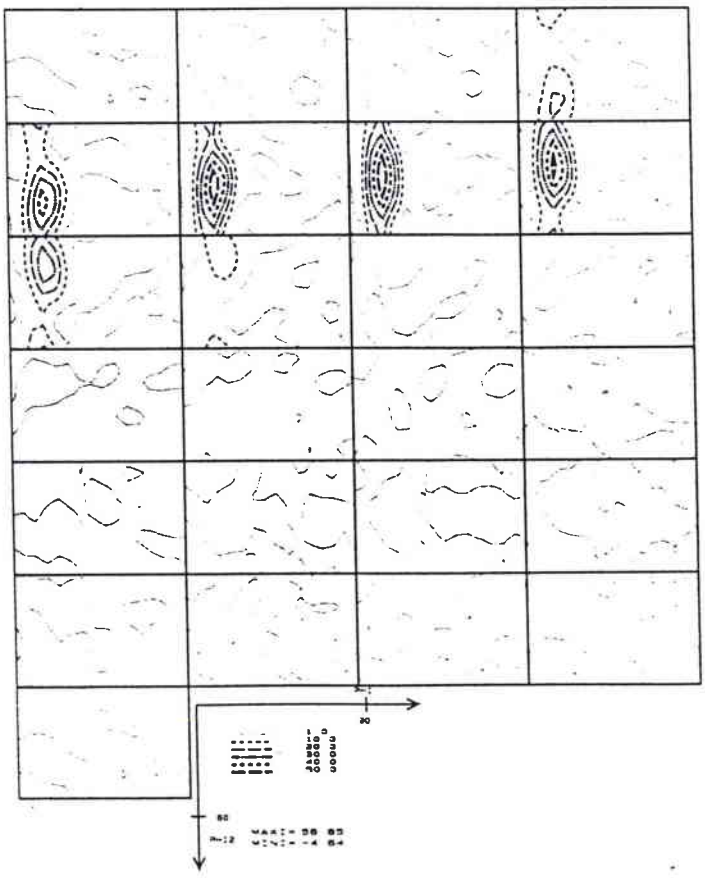


(10.1)

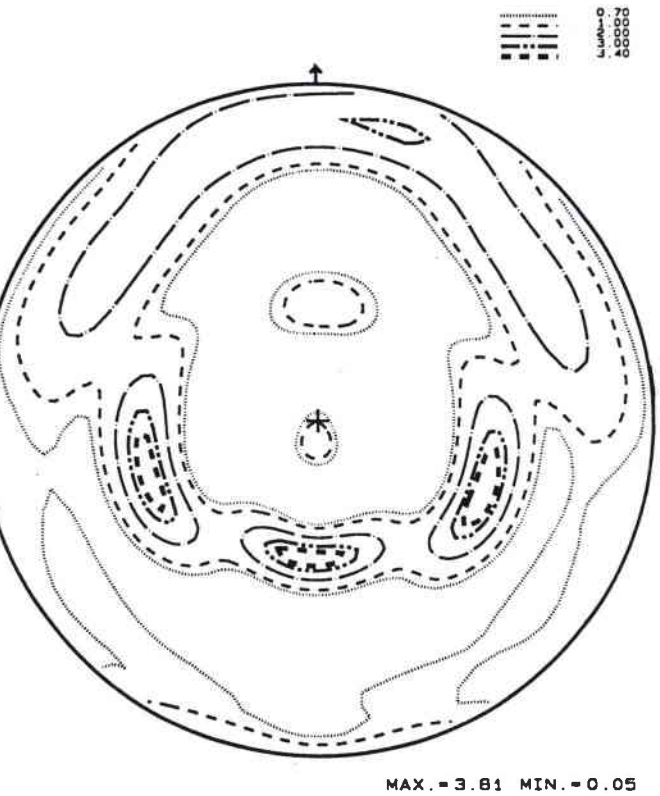


(10.2)

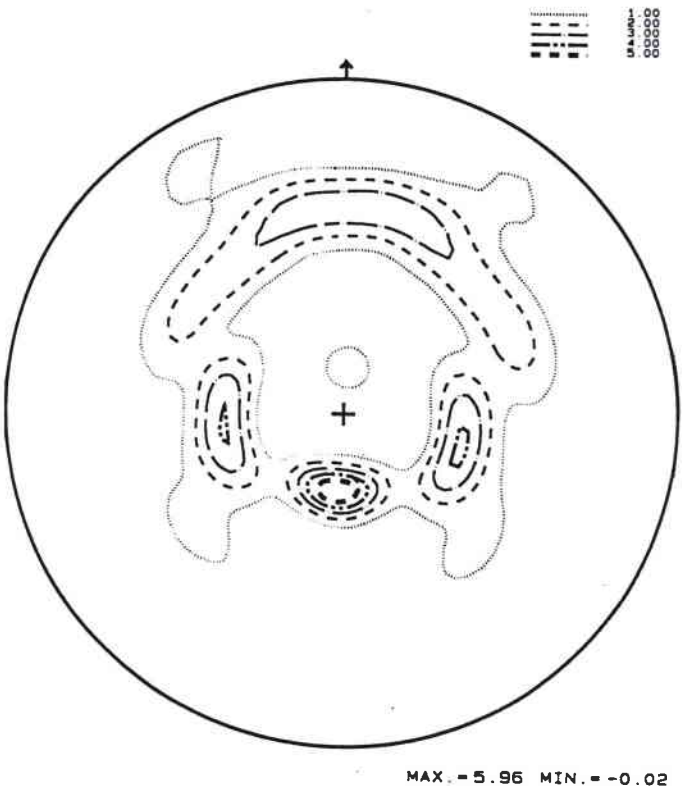
ODF



31894 aminci 10 µm

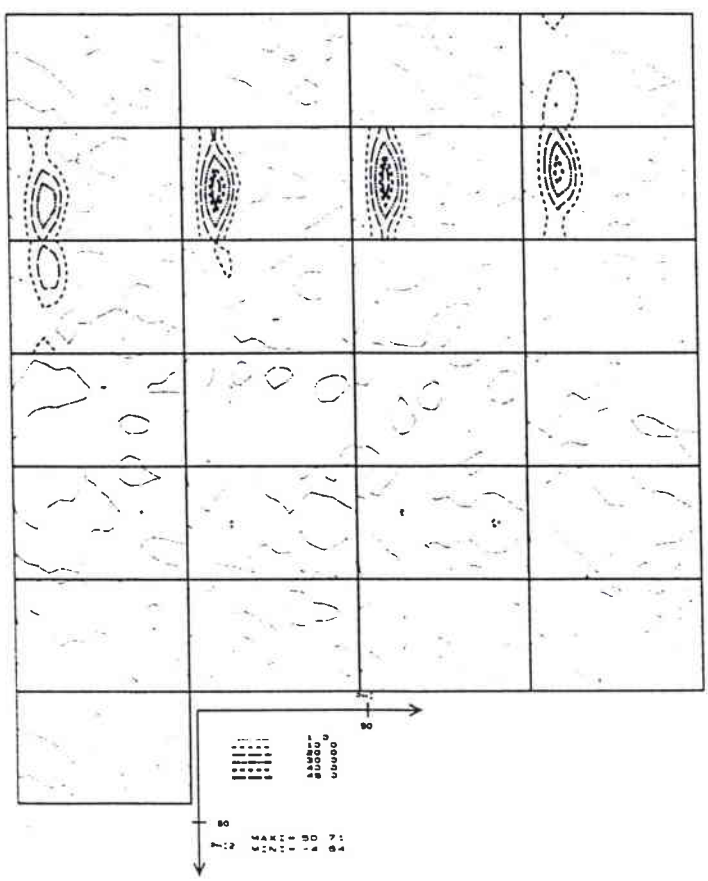


(10.1)

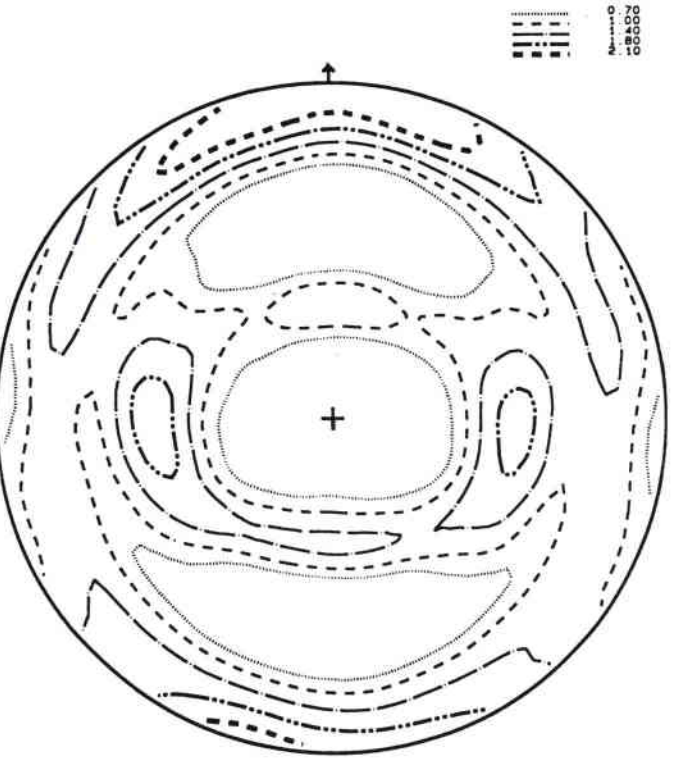


(10.2)

ODF

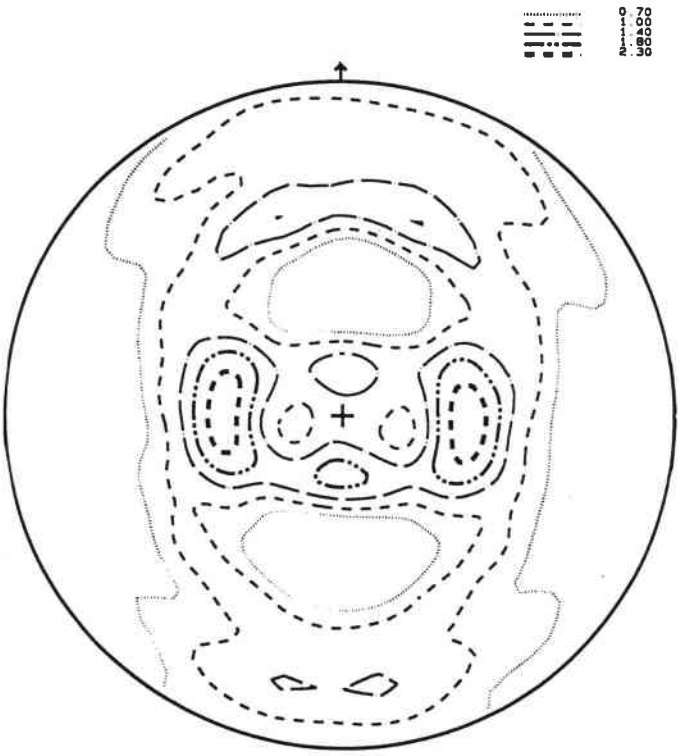


31894 aminci 30 µm



MAX.=2.36 MIN.=0.19

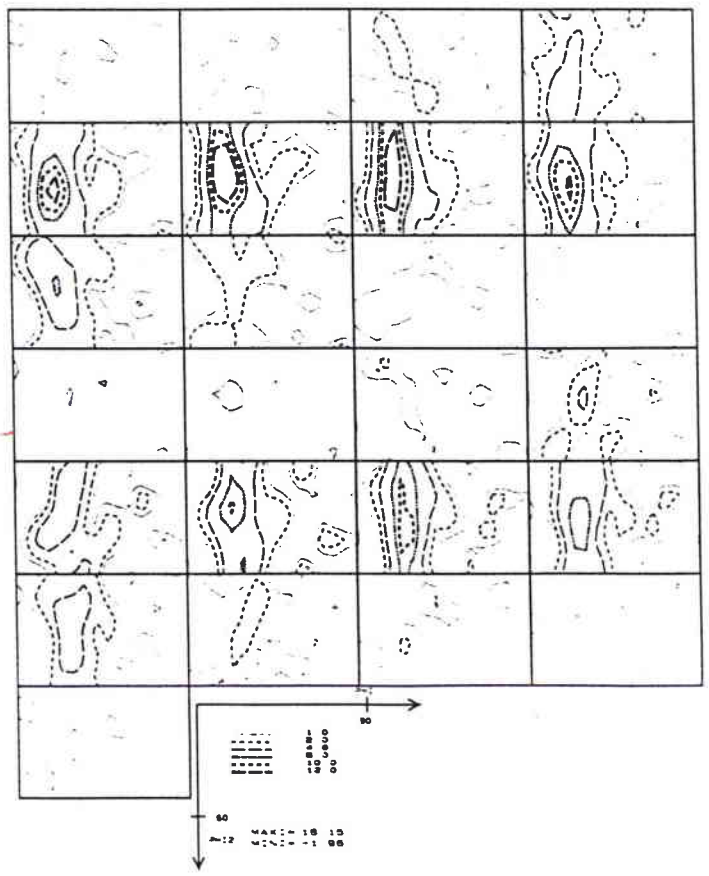
(10.1)



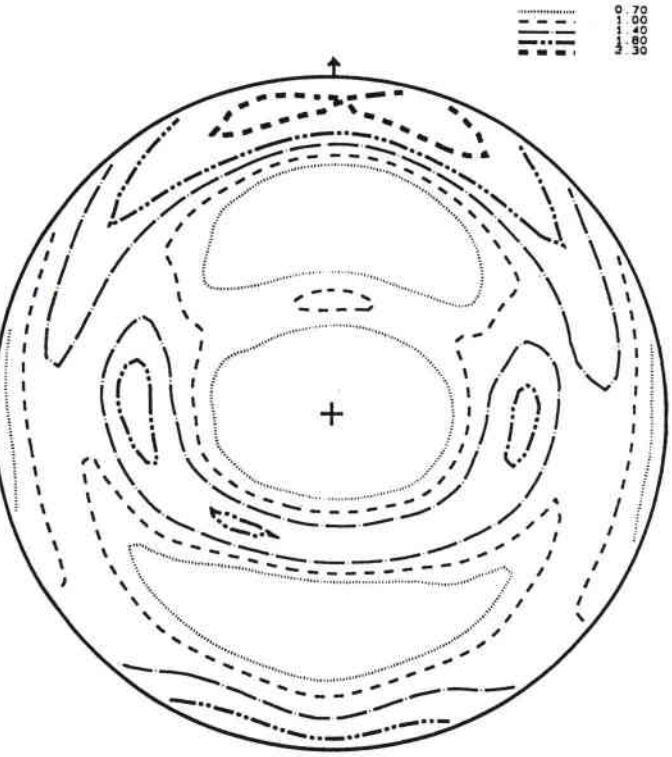
MAX.=2.66 MIN.=0.14

(10.2)

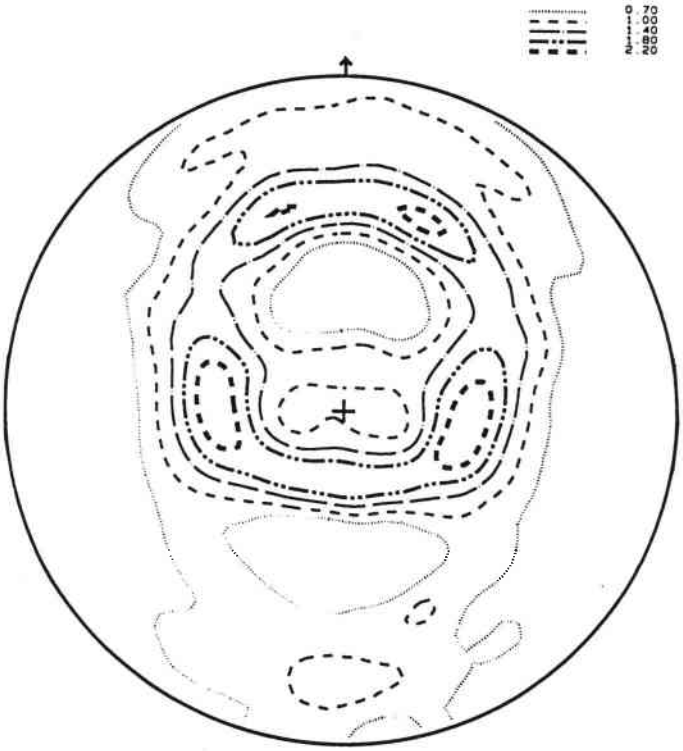
ODF



31894 aminci 50 µm

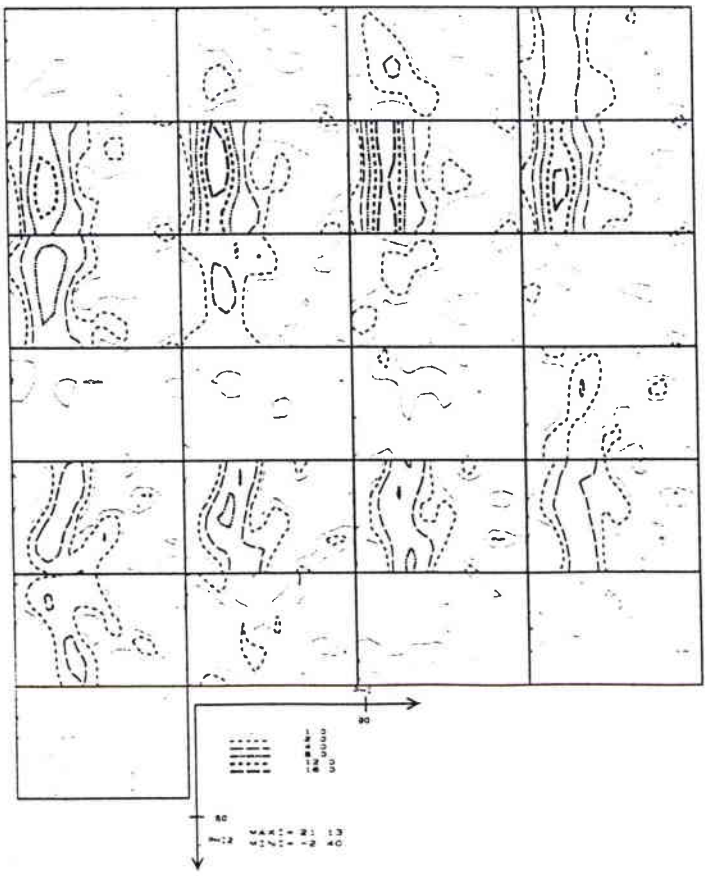


(10.1)

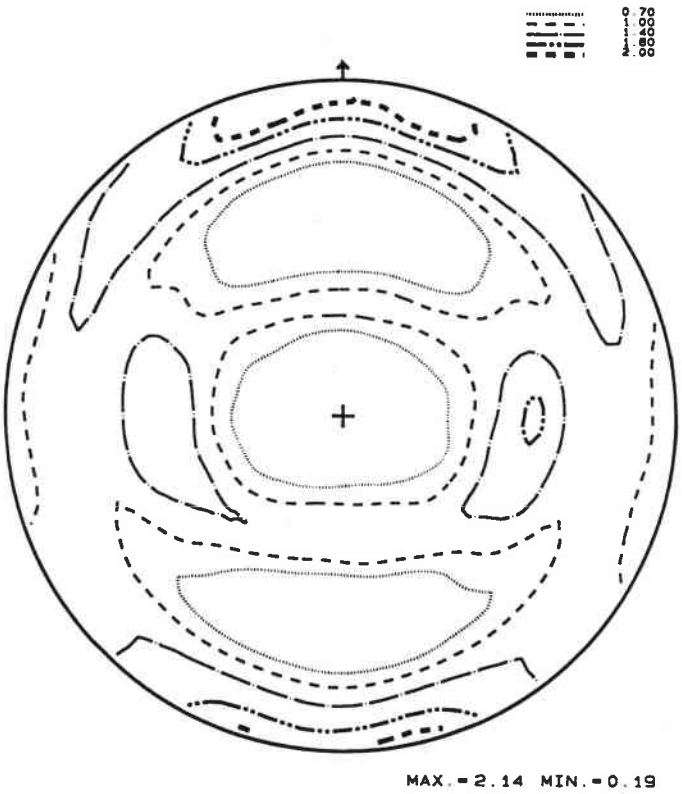


(10.2)

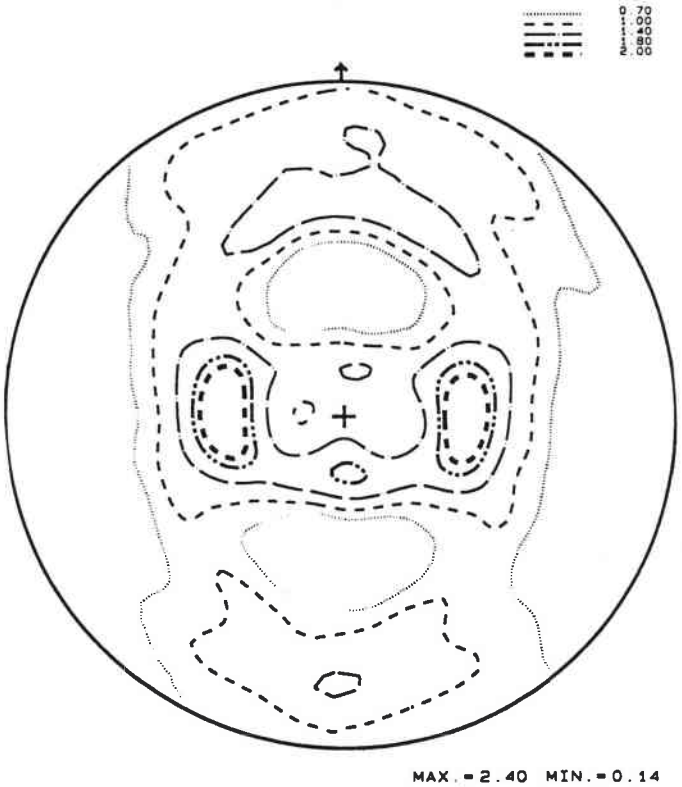
ODF



31894 aminci 100 µm

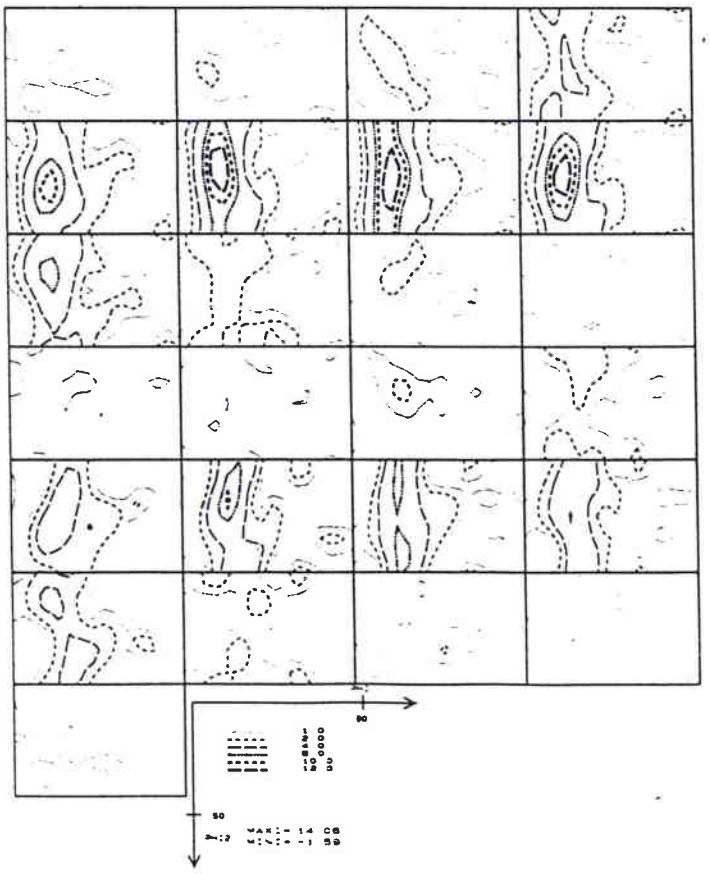


(10.1)

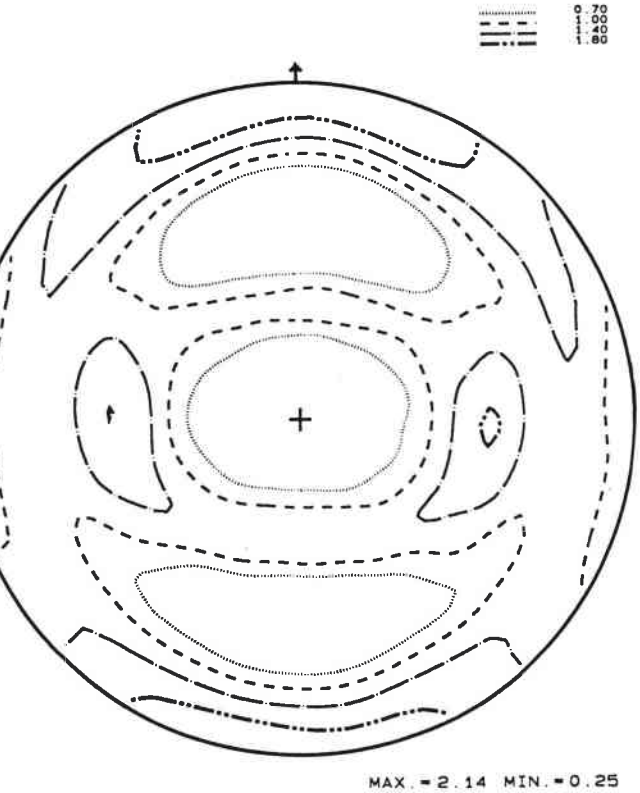


(10.2)

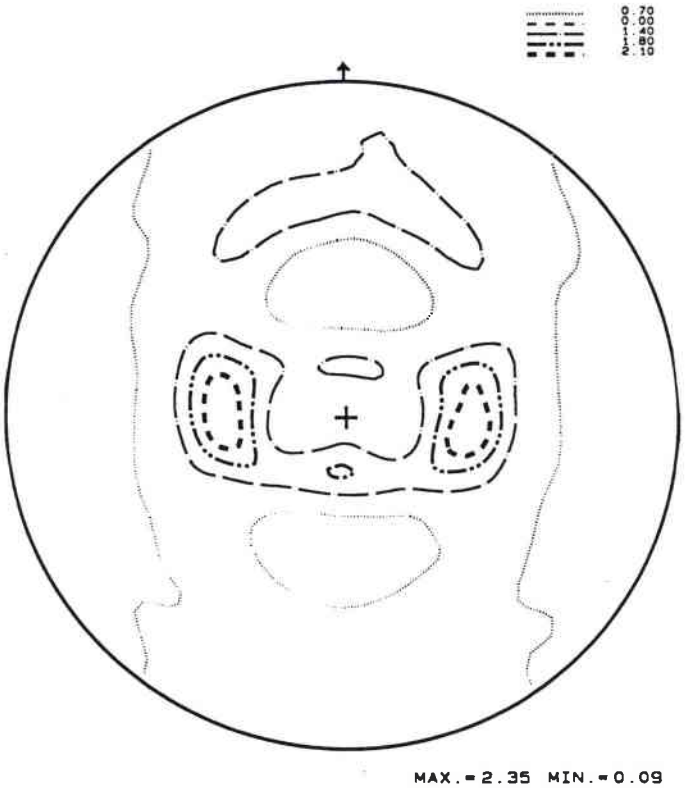
ODF



31894 aminci 200 µm

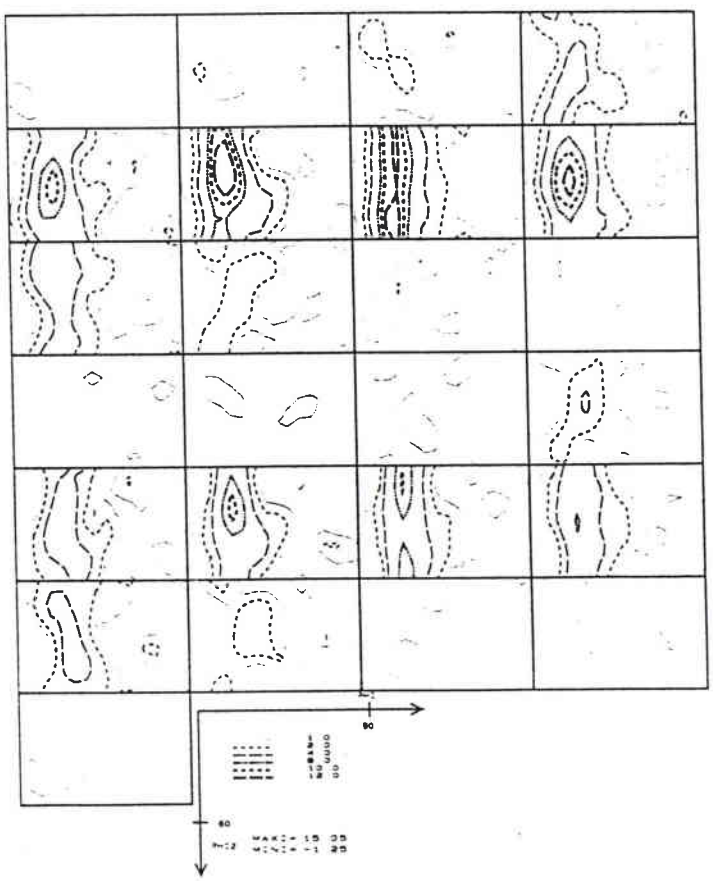


(10.1)

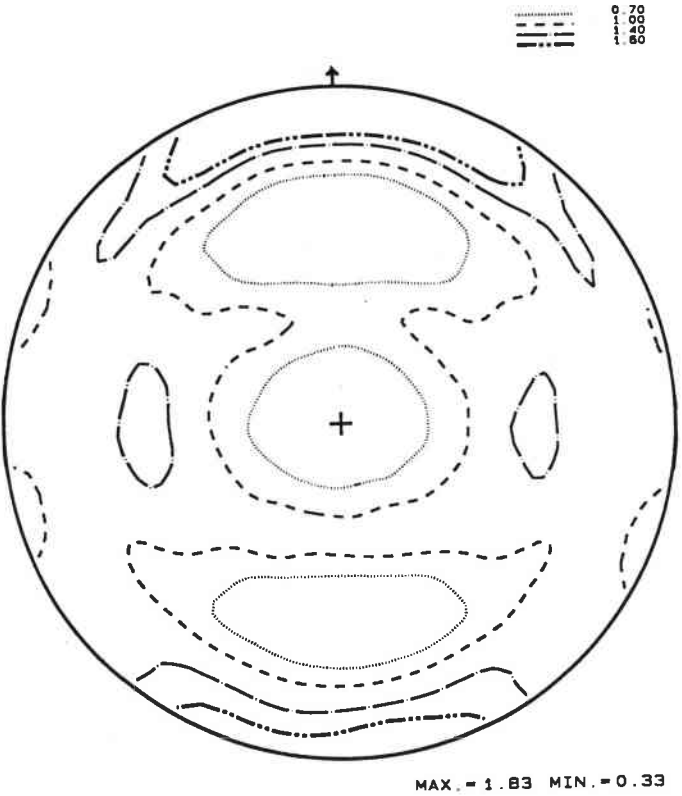


(10.2)

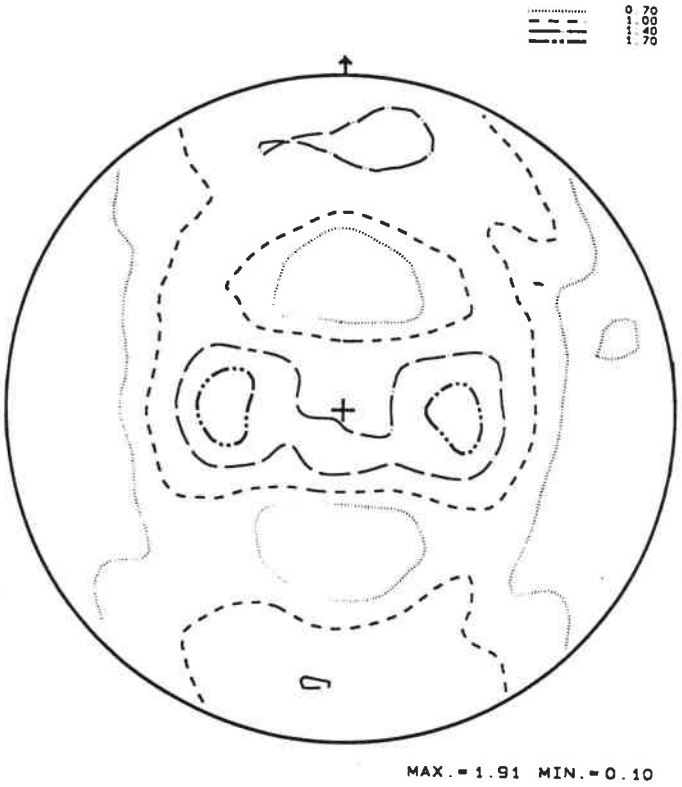
ODF



31894 aminci 330 µm

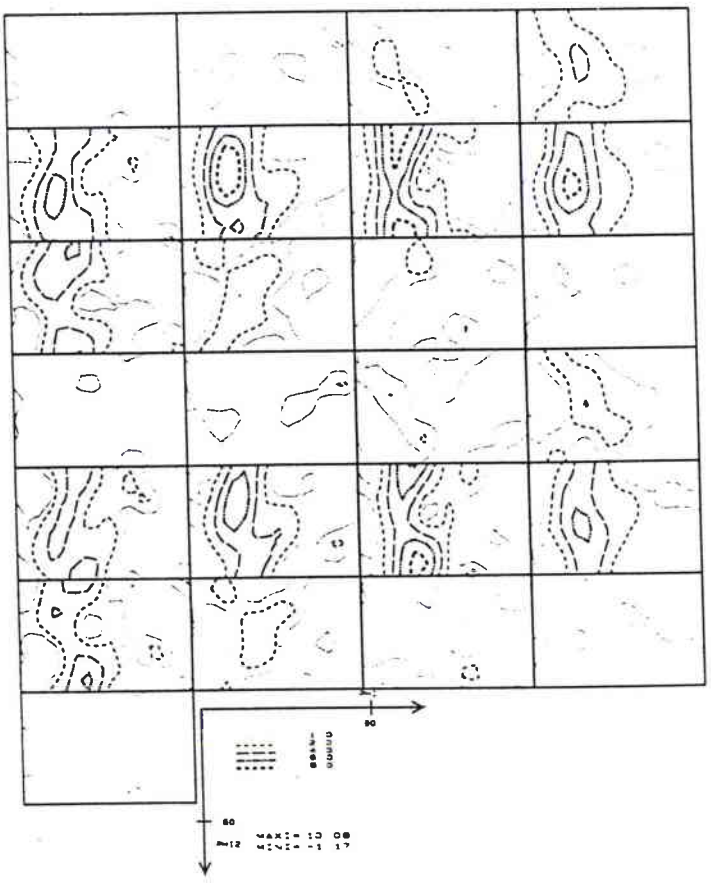


(10.1)



(10.2)

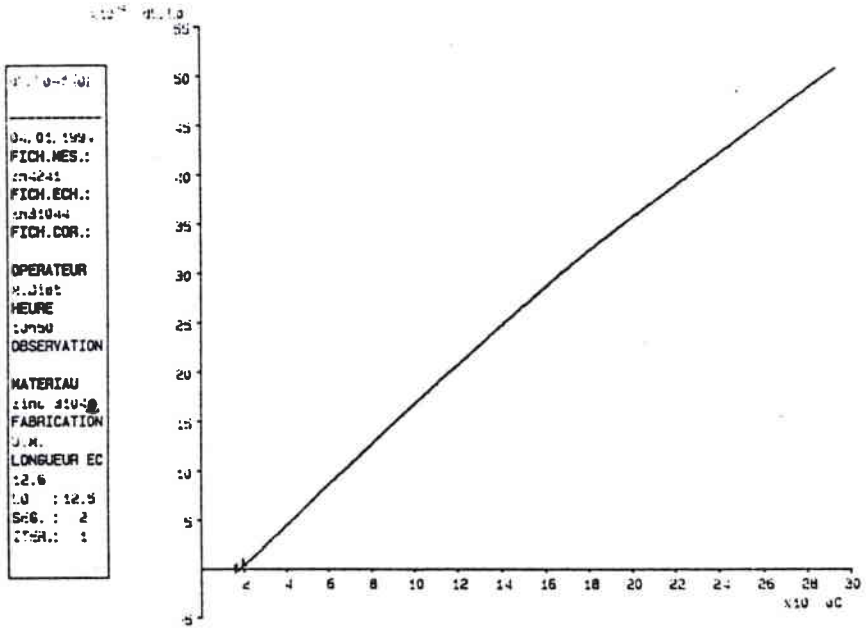
ODF



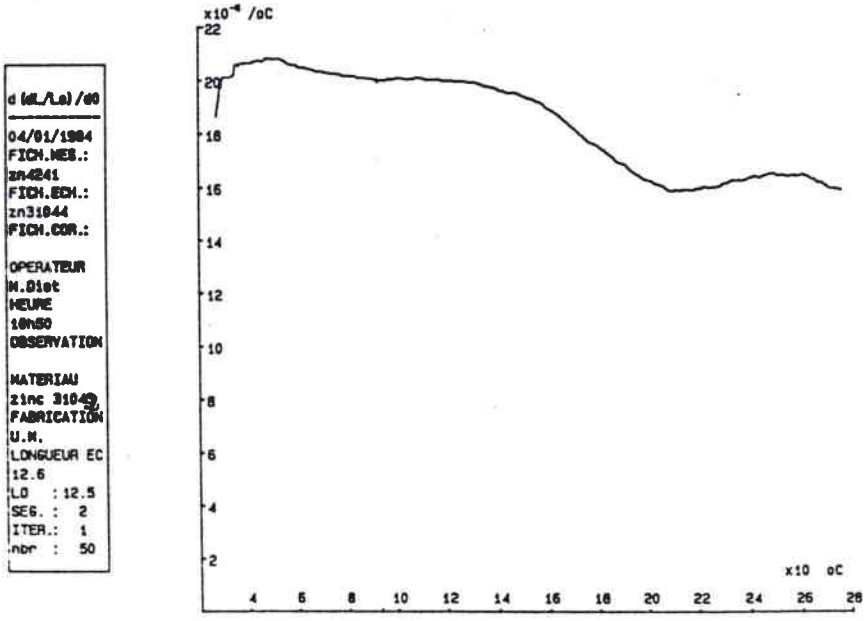
Annexe A3

Présentation des résultats de dilatométrie :

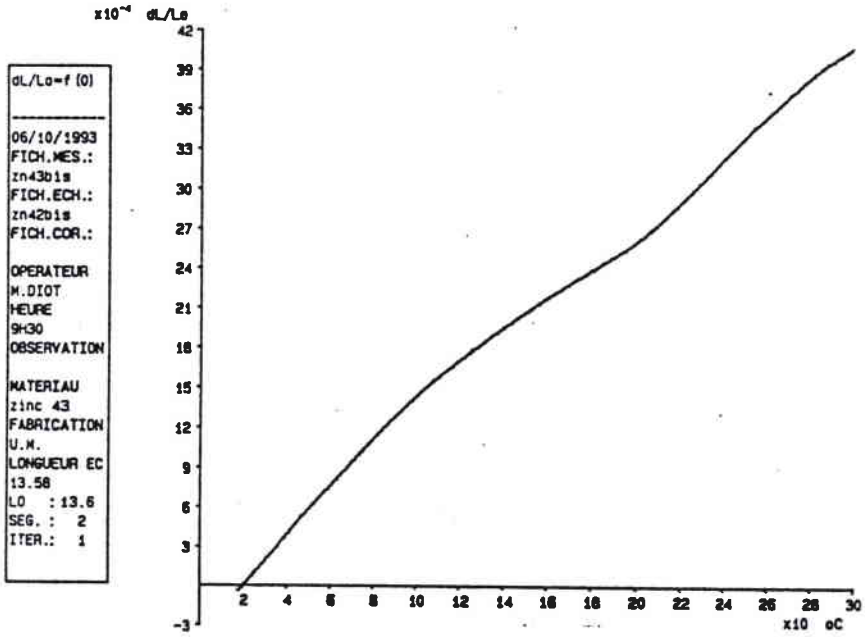
Courbes $dL/L_0 = f(T)$ et $d(dL/L_0)/dT = f(T)$



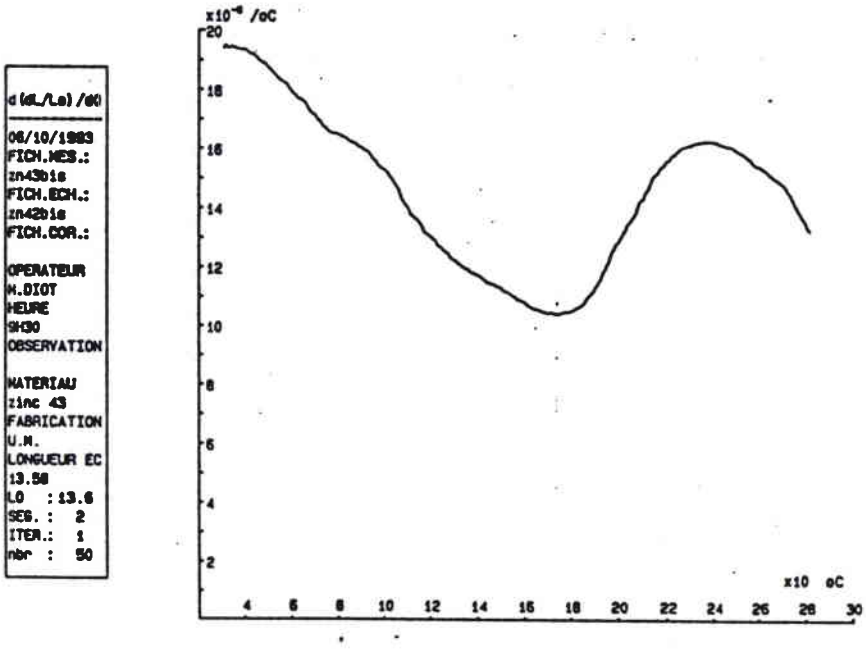
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 31042



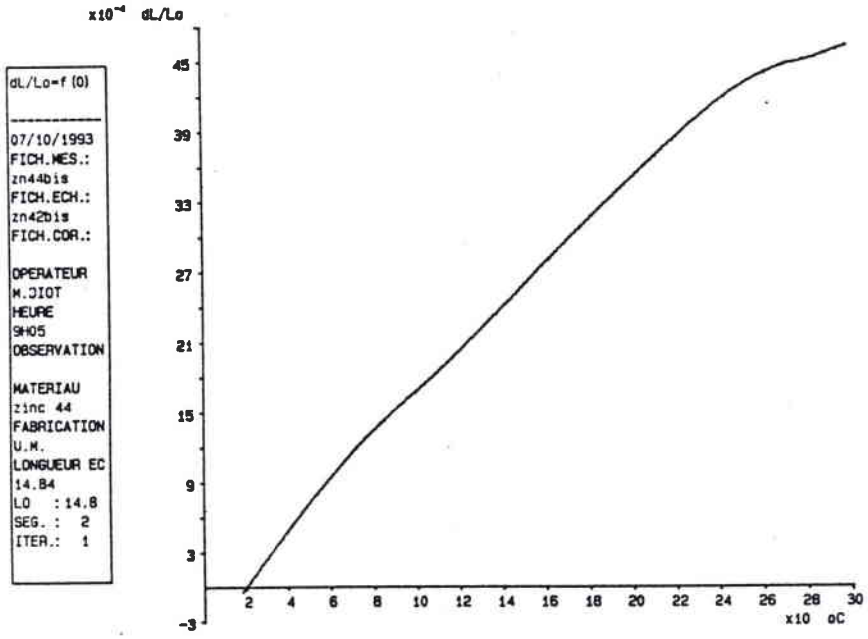
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 31042



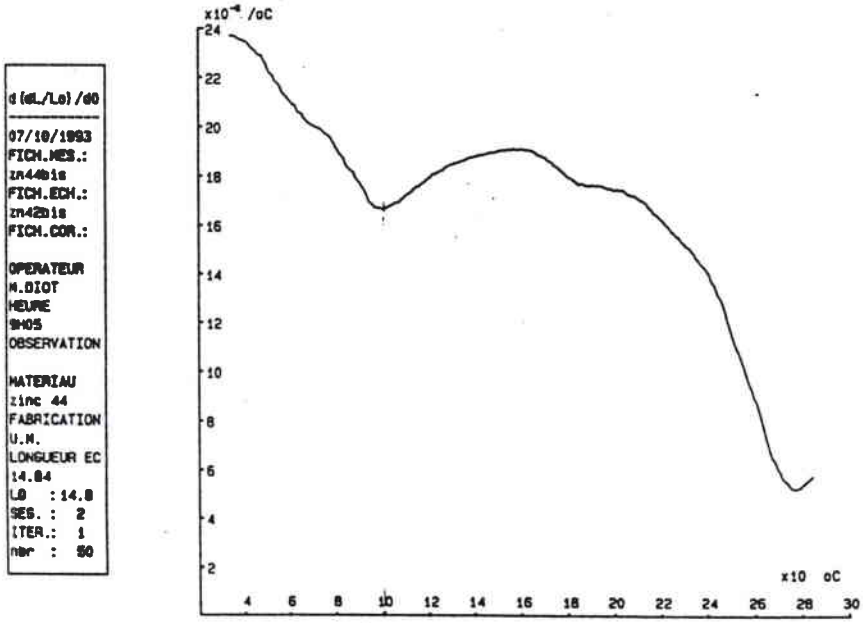
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 31043



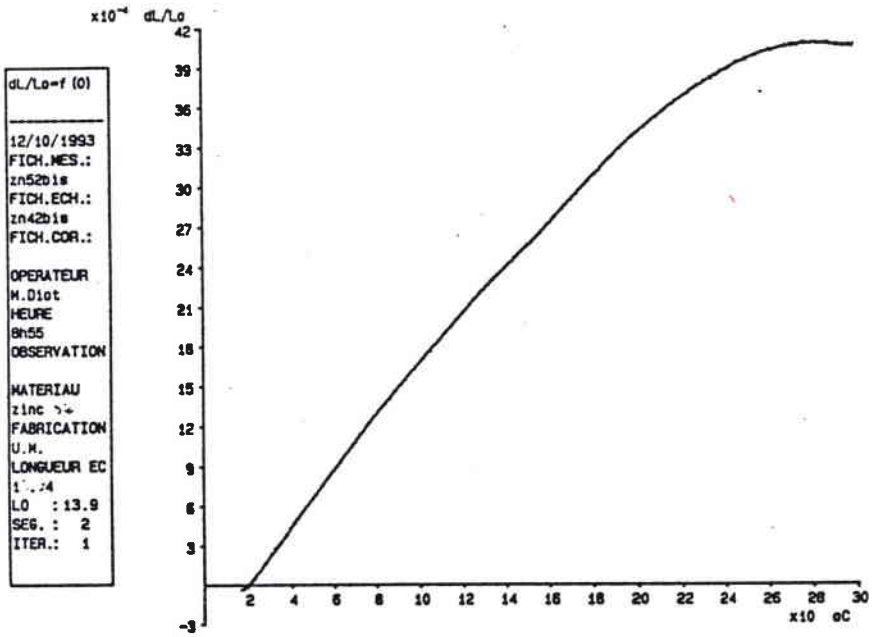
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 31043



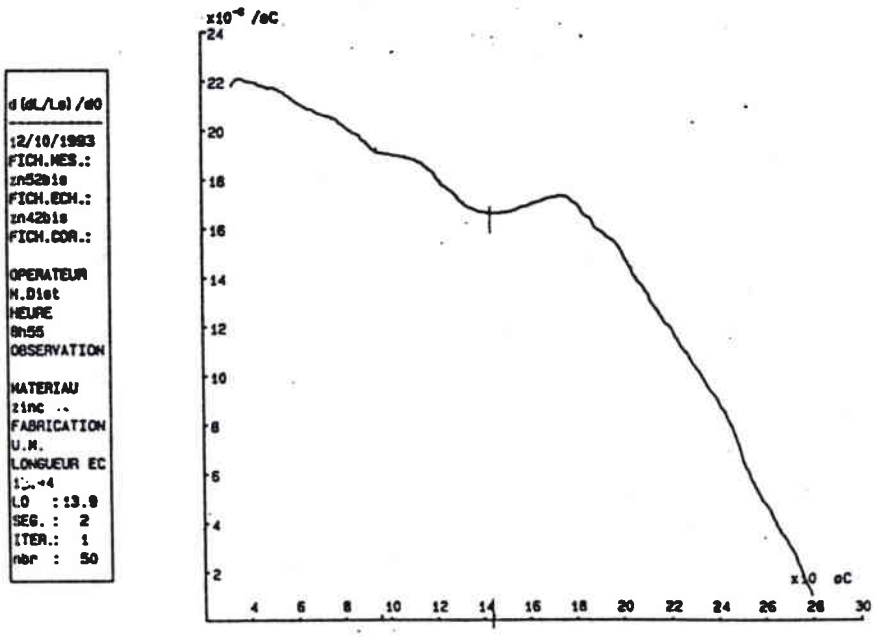
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 31044



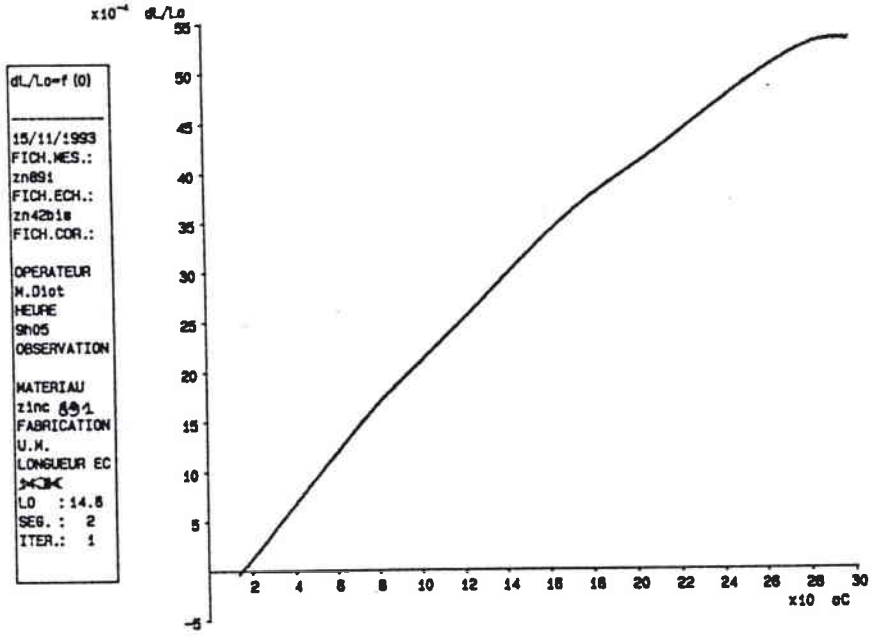
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 31044



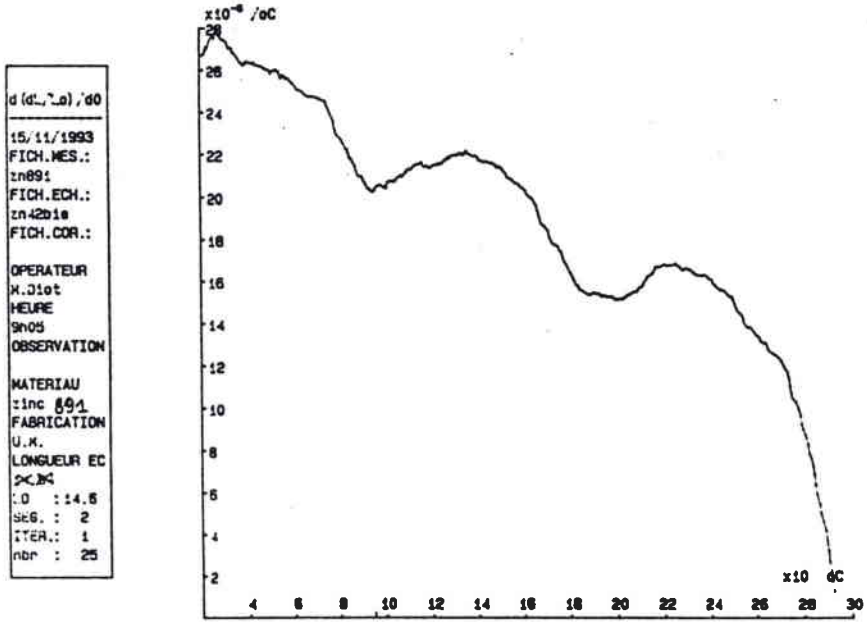
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 31052



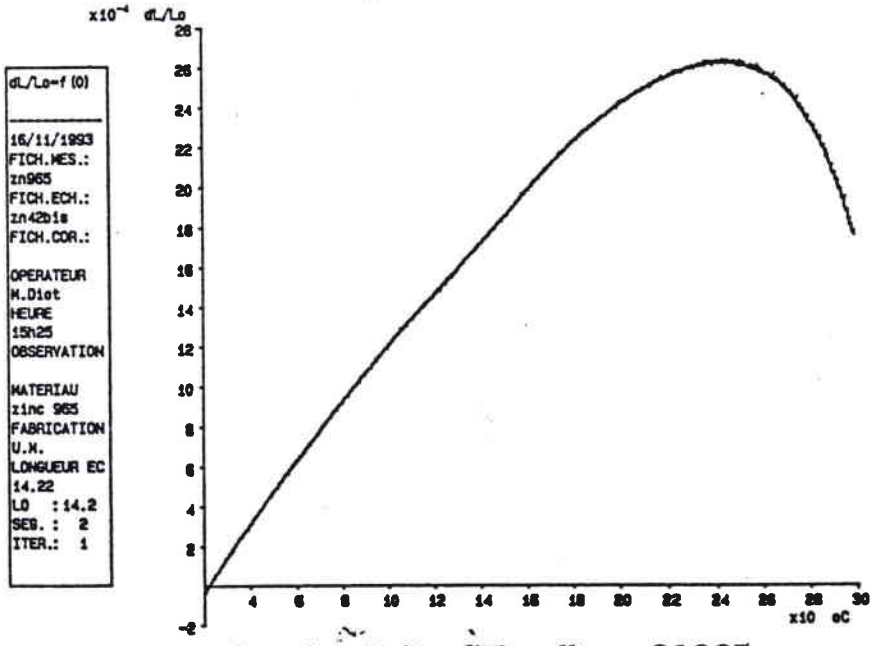
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 31052



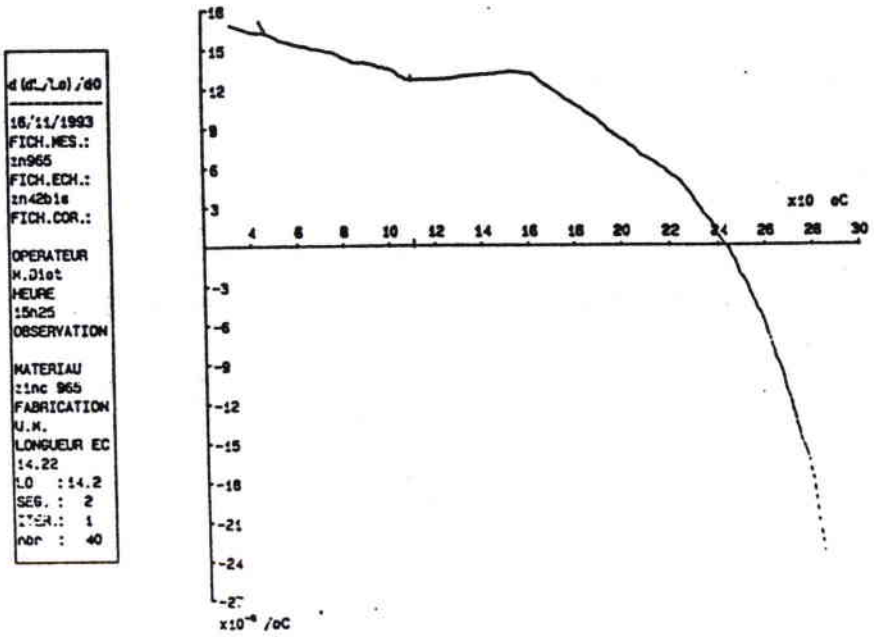
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 31891



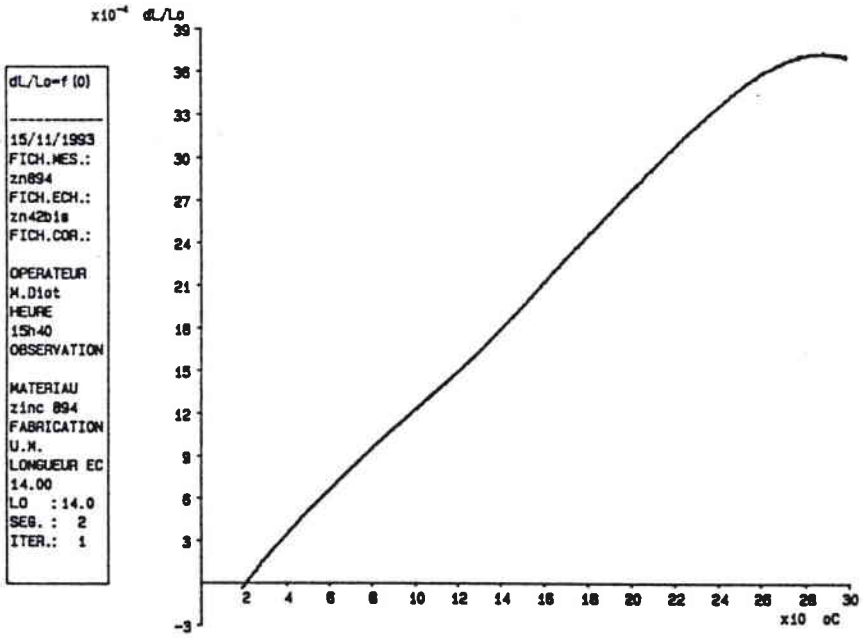
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 31891



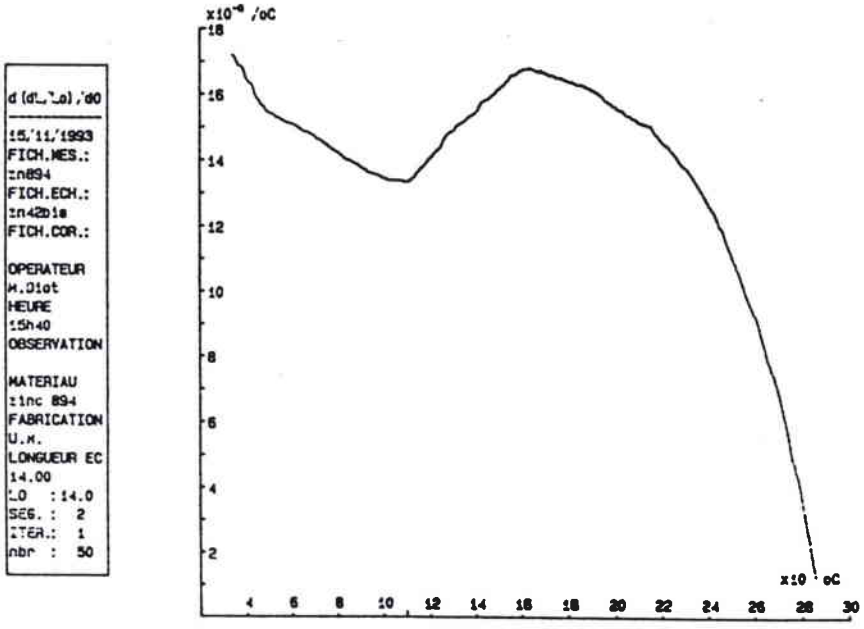
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 31965



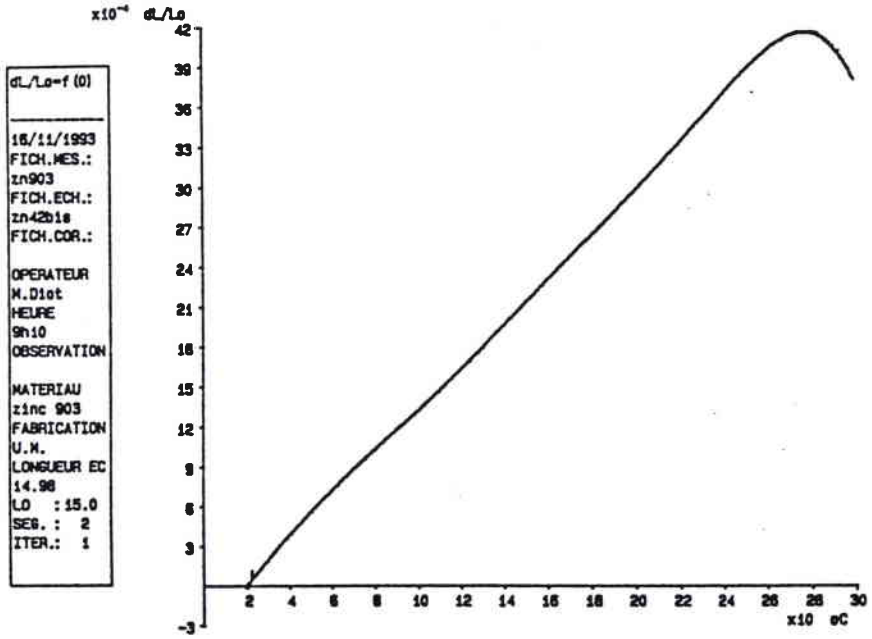
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 31965



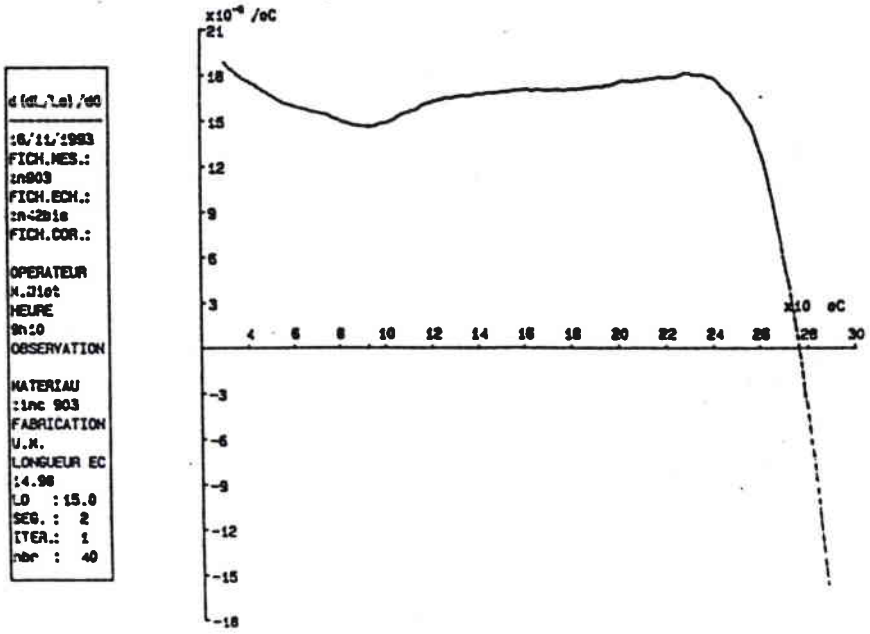
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 31894



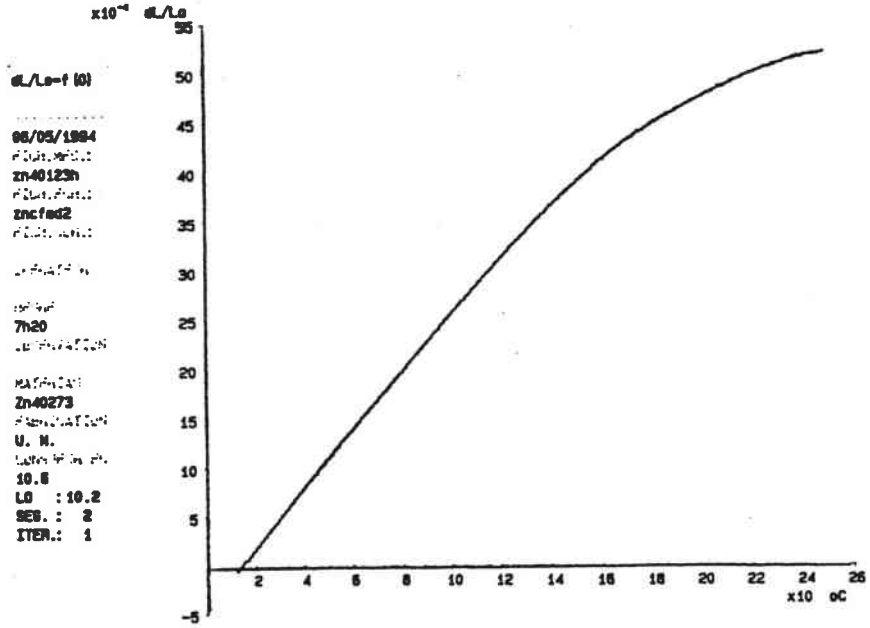
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 31894



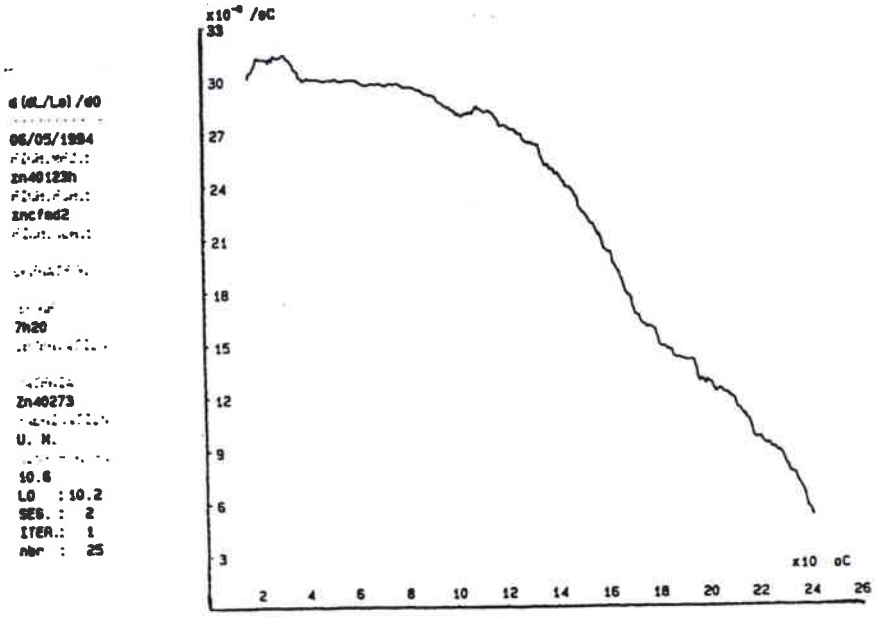
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 31903



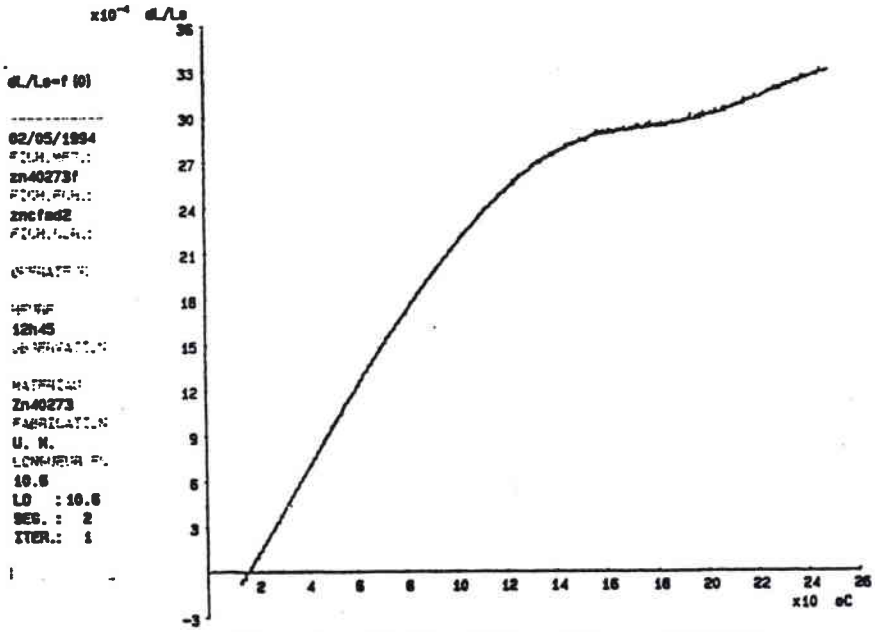
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 31903



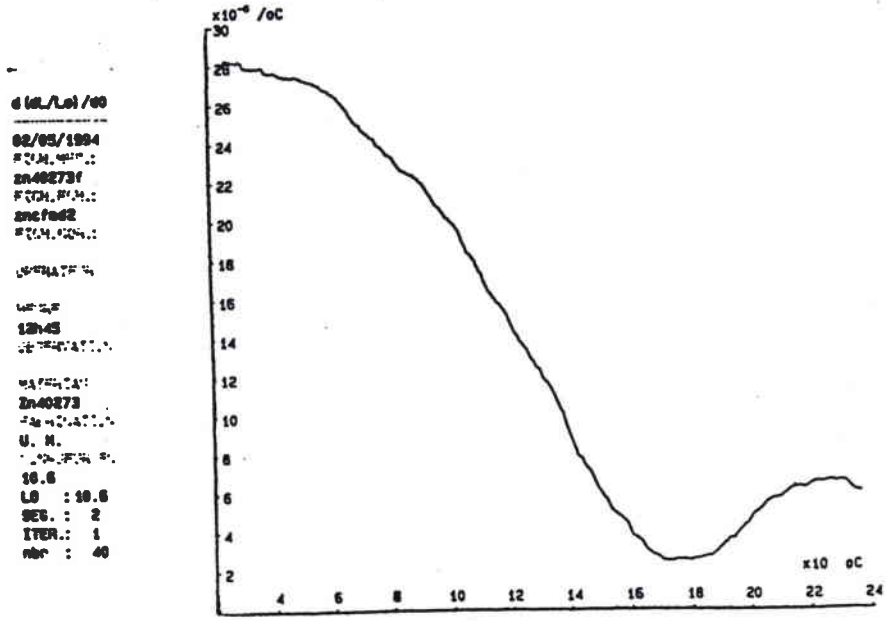
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40123



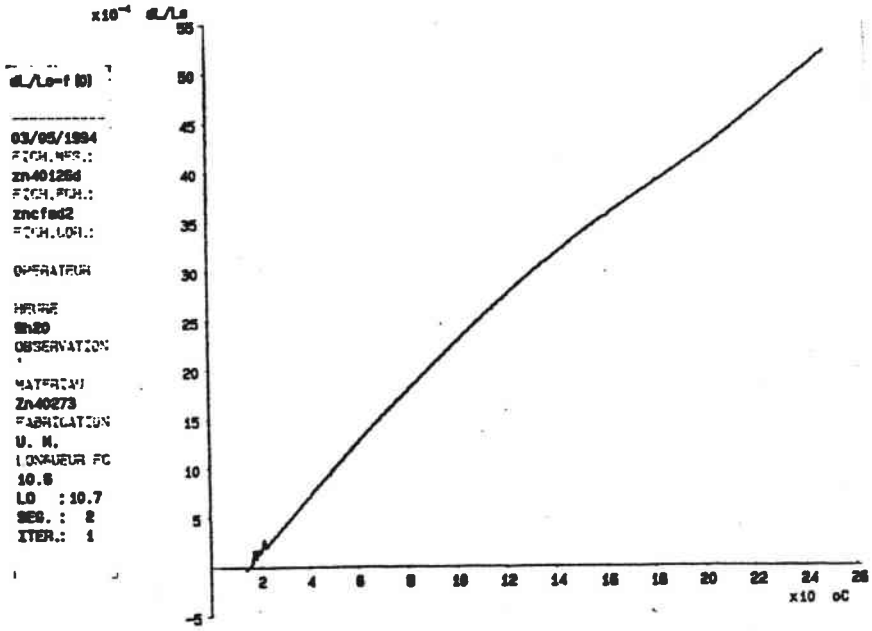
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40123



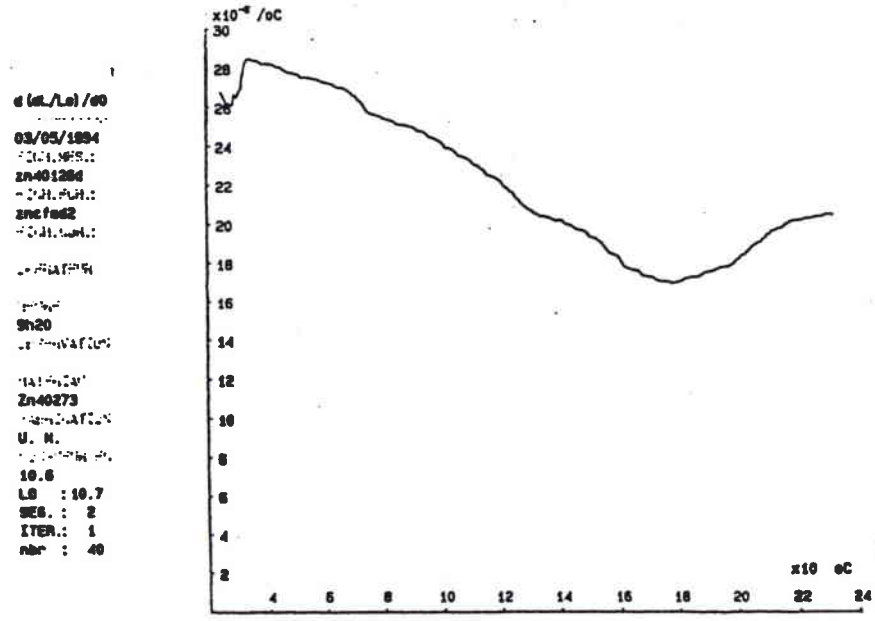
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40273



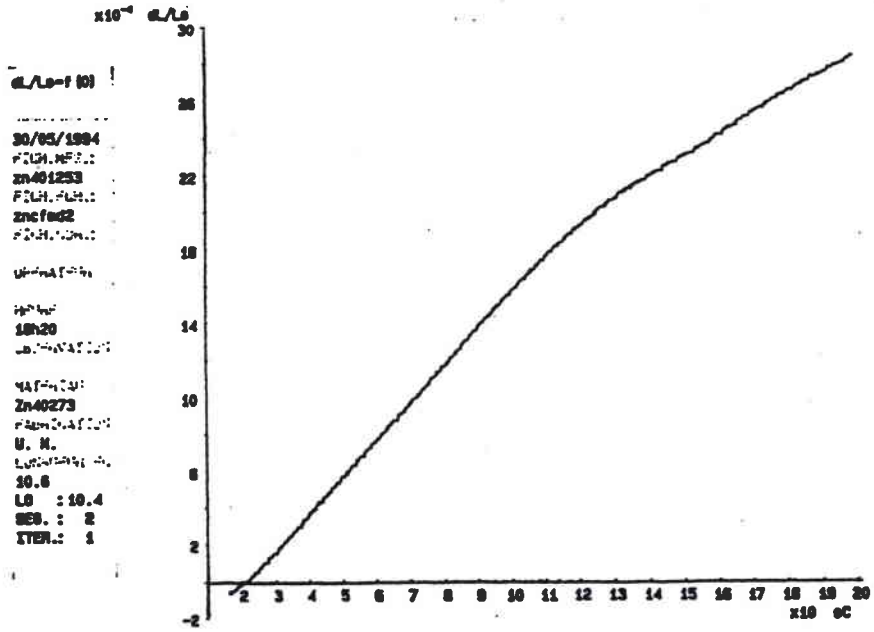
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40273



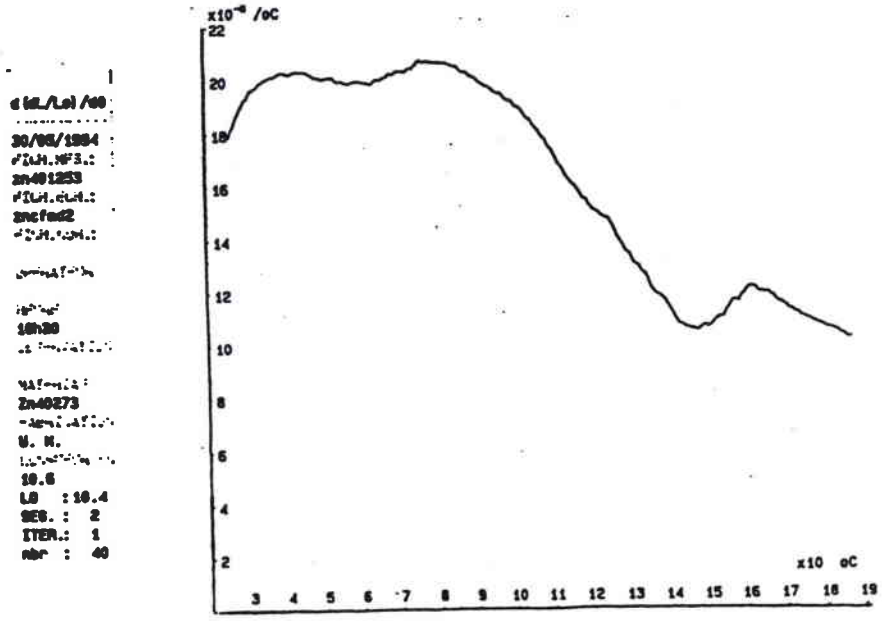
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40126



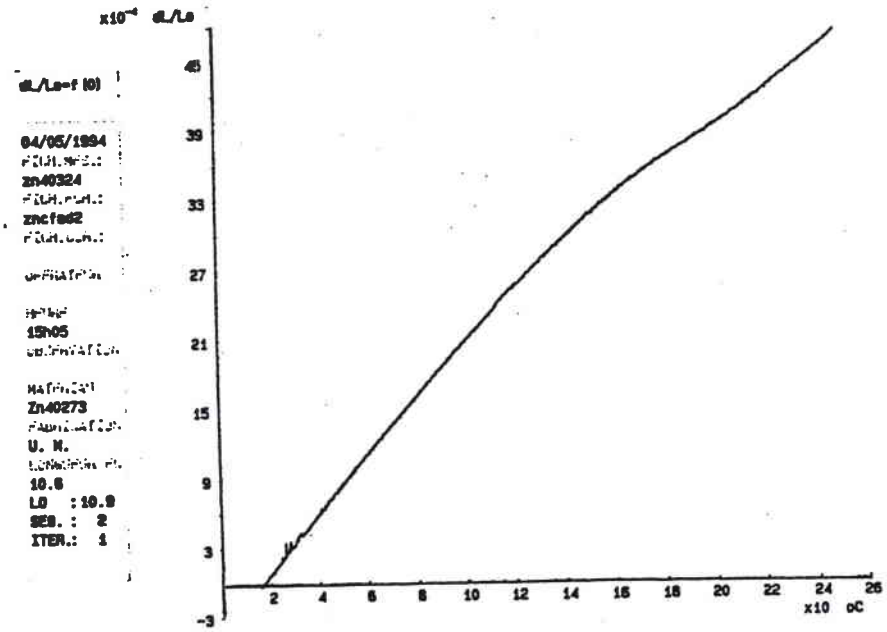
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40126



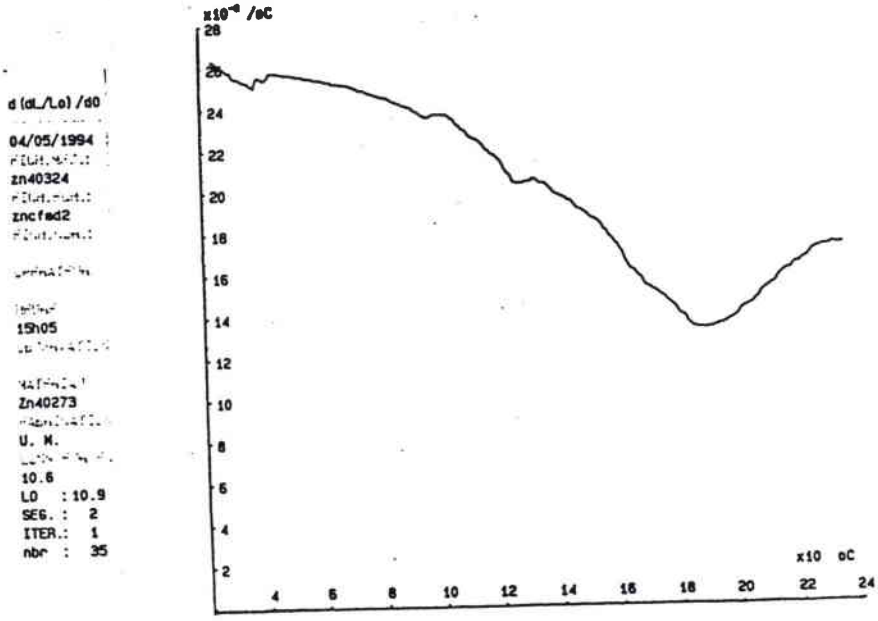
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40125



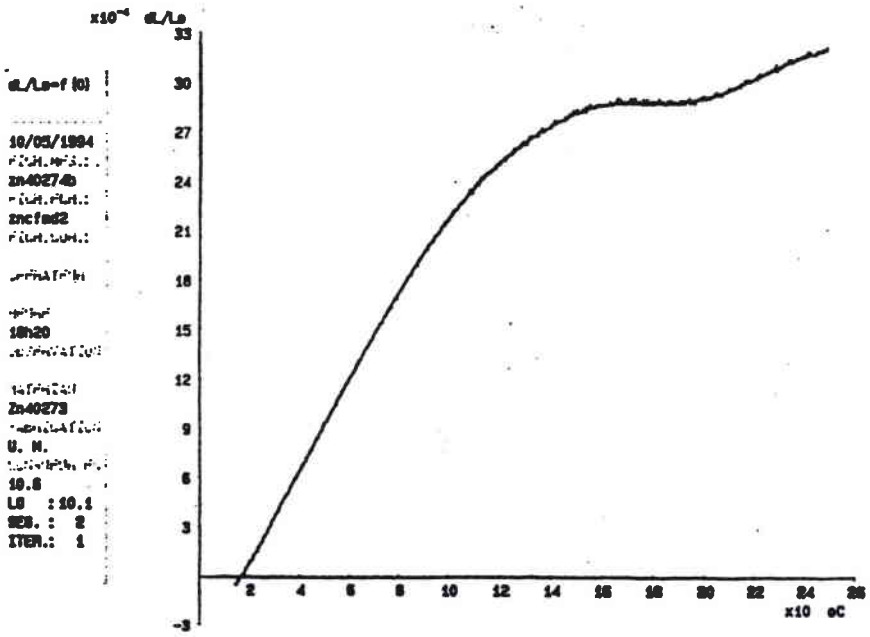
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40125



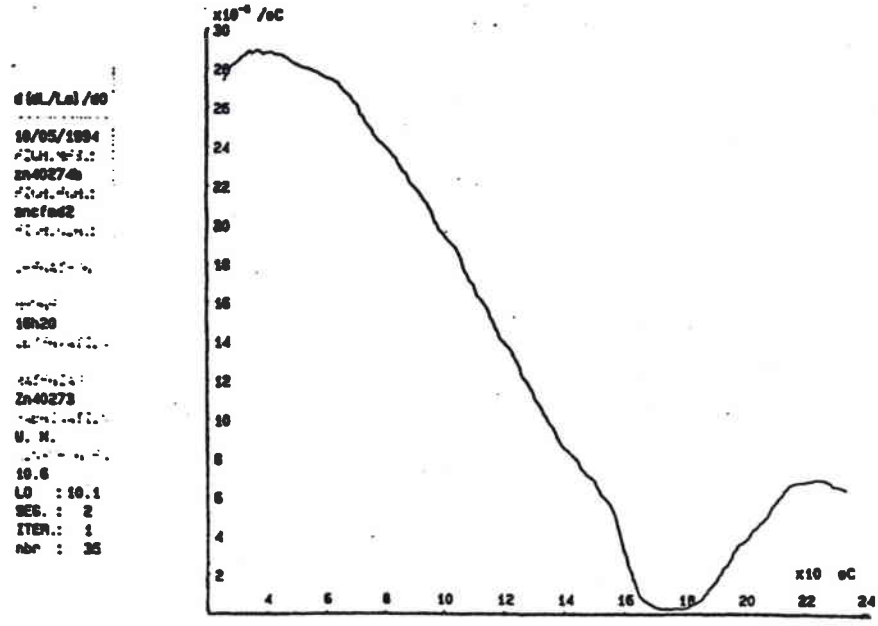
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40324



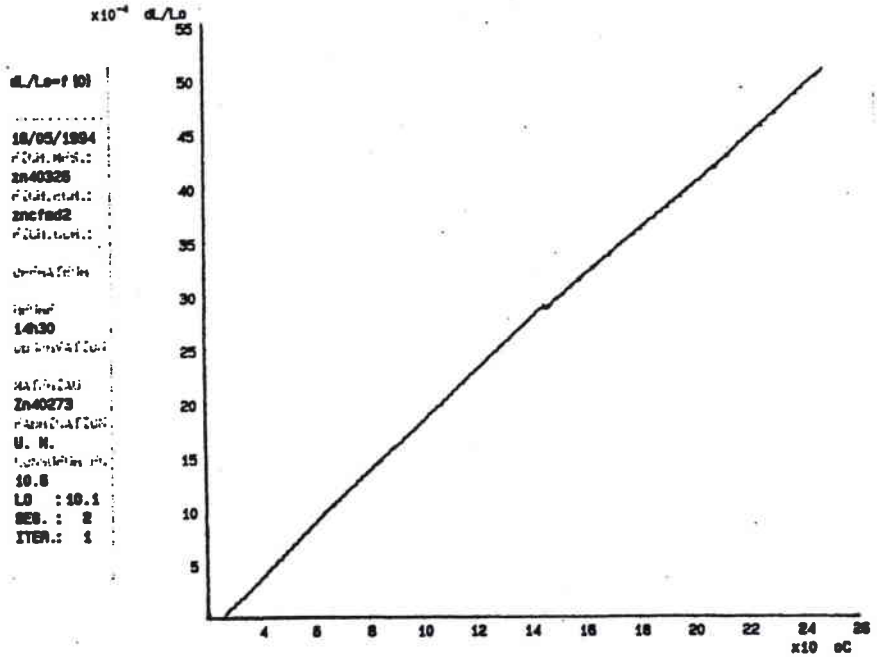
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40324



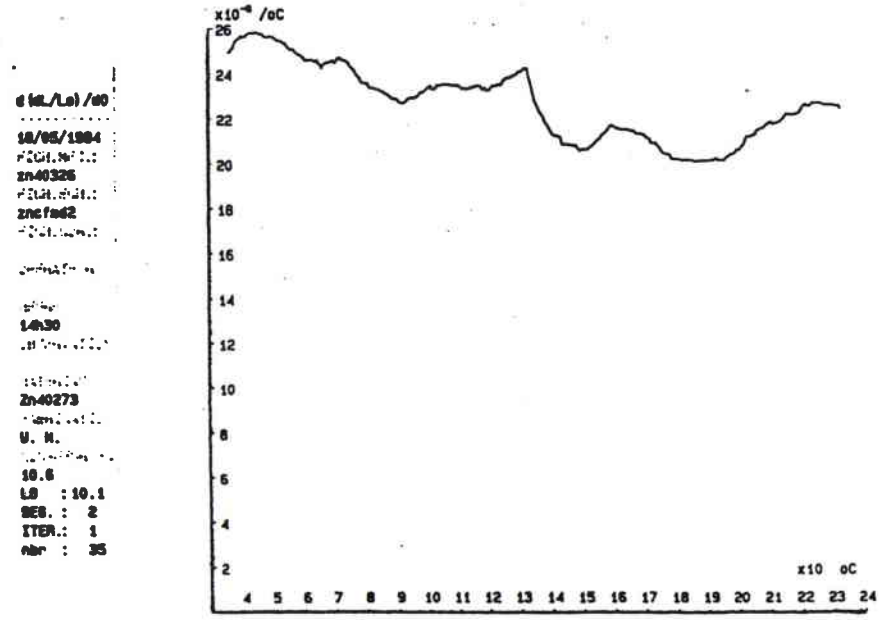
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40274



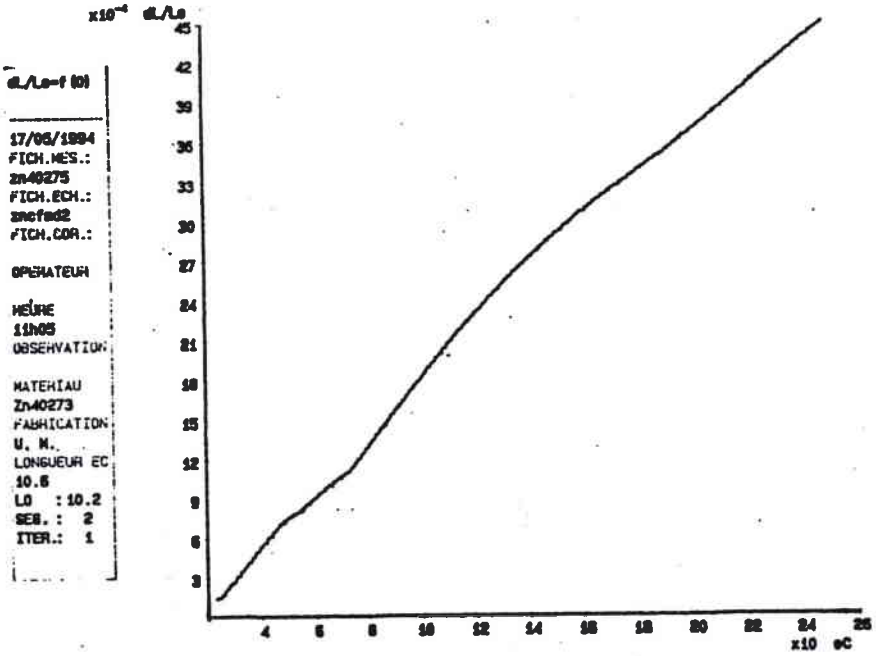
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40274



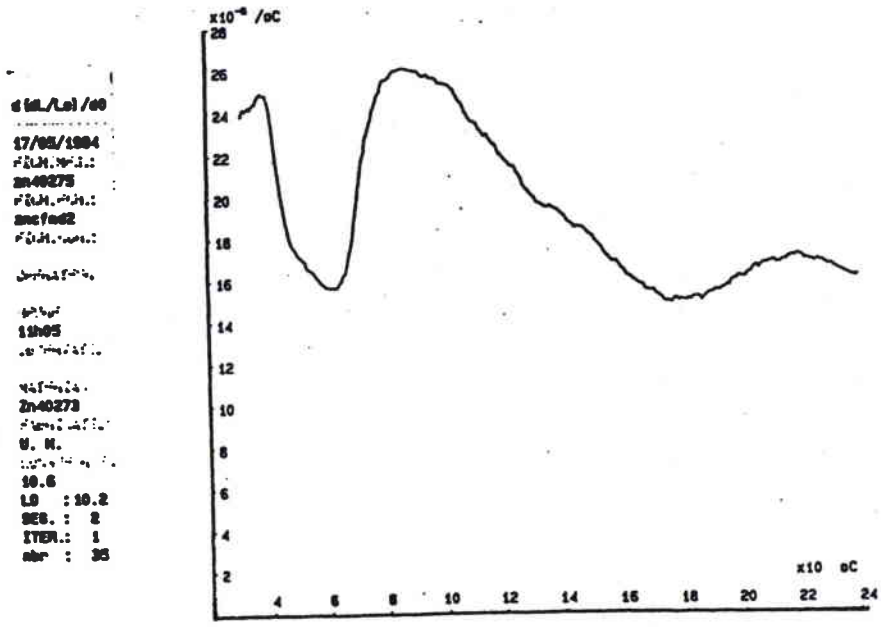
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40326



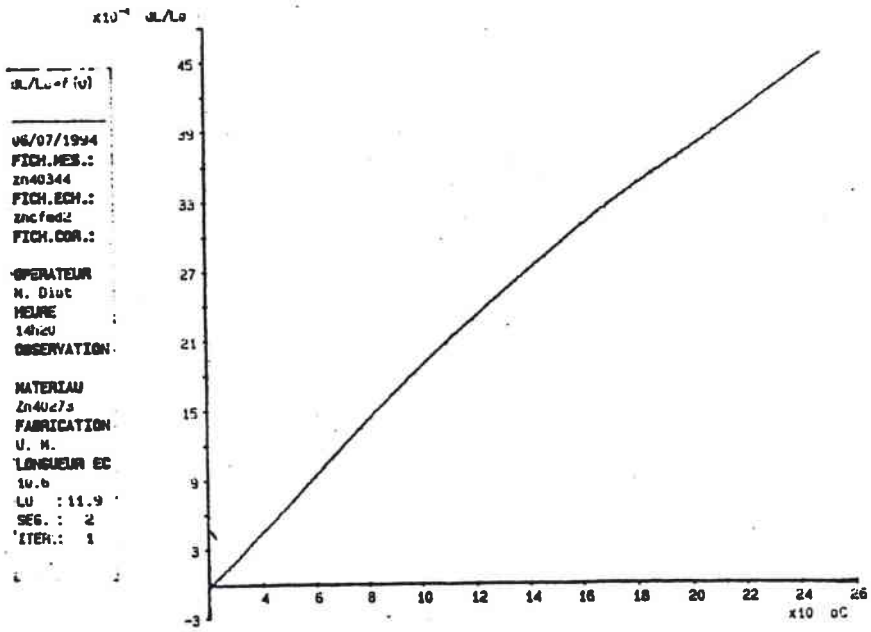
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40326



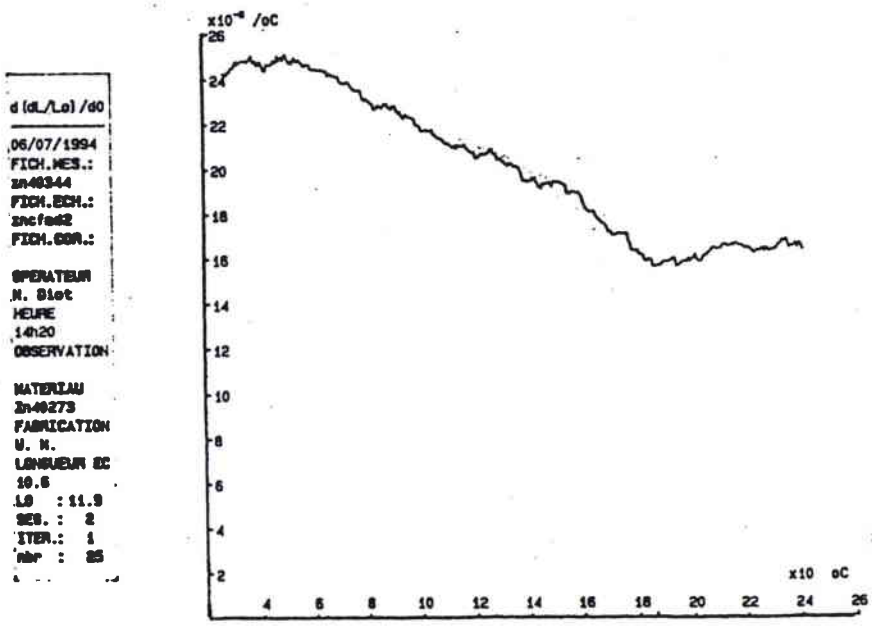
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40275



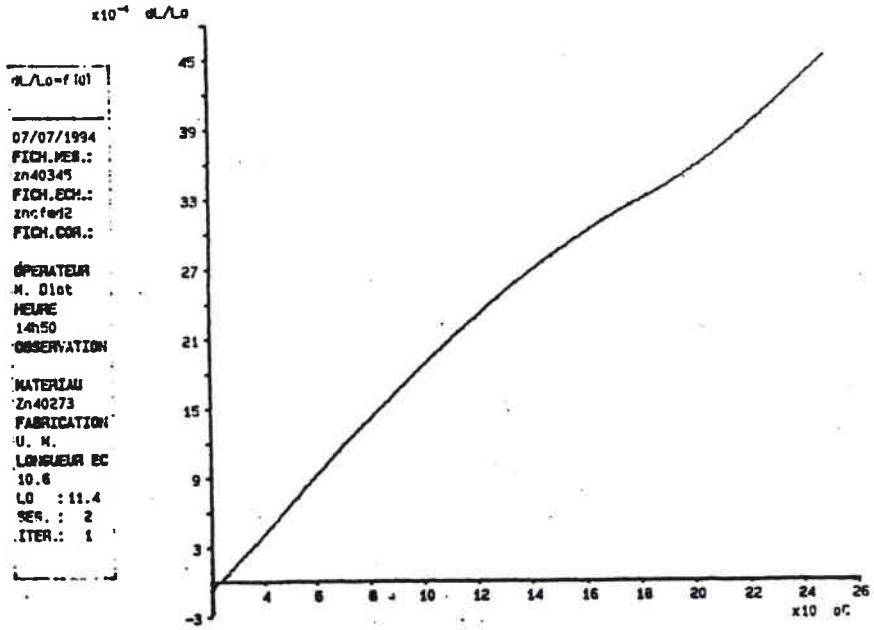
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40275



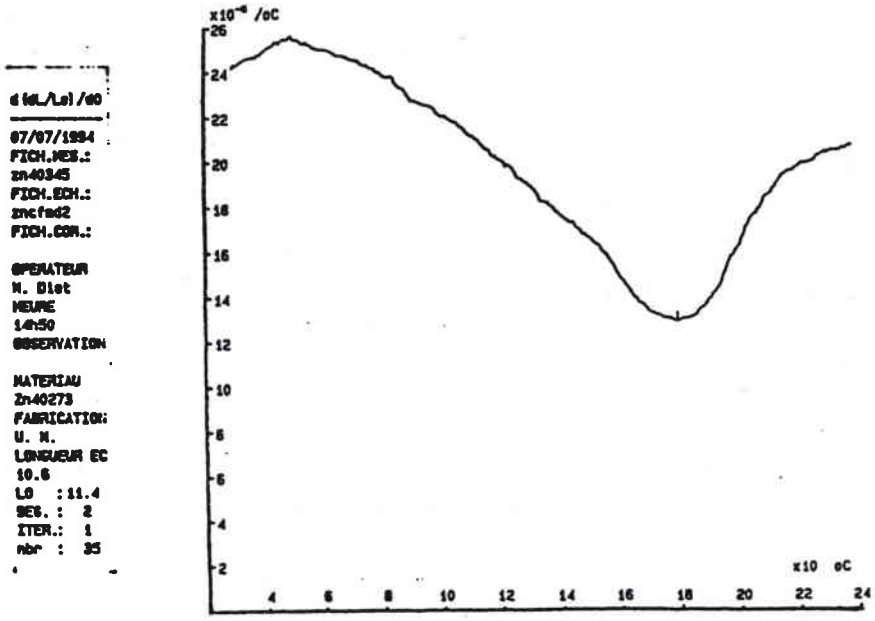
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40344



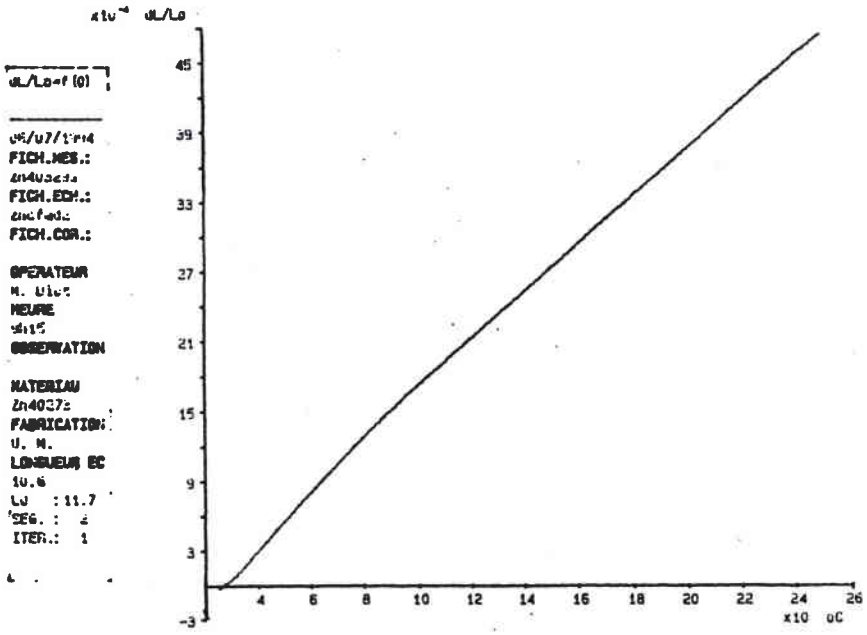
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40344



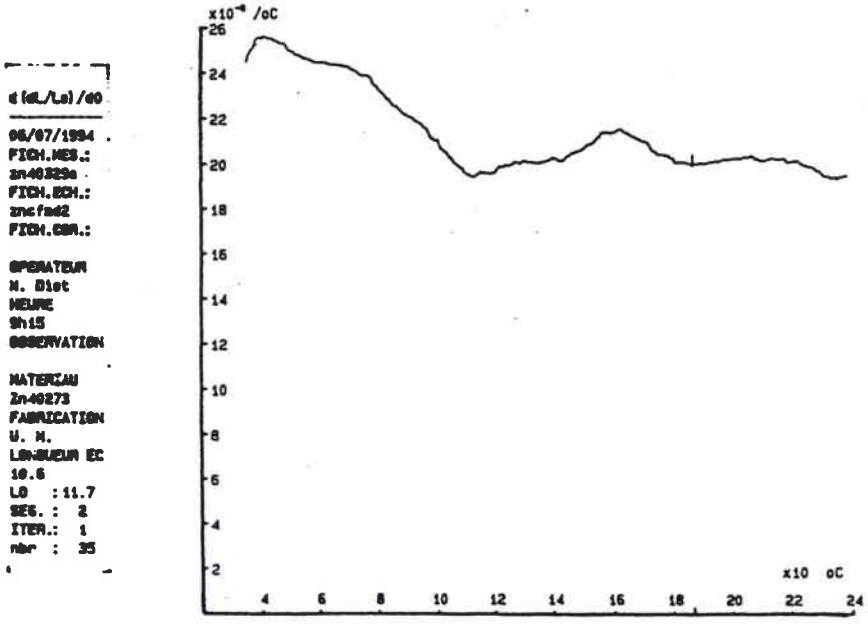
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40345



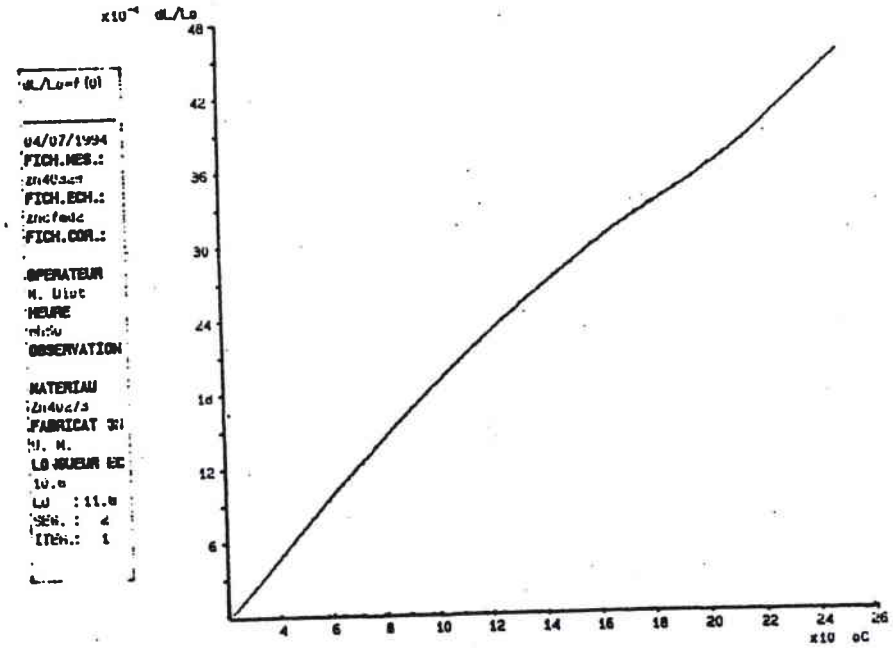
Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40345



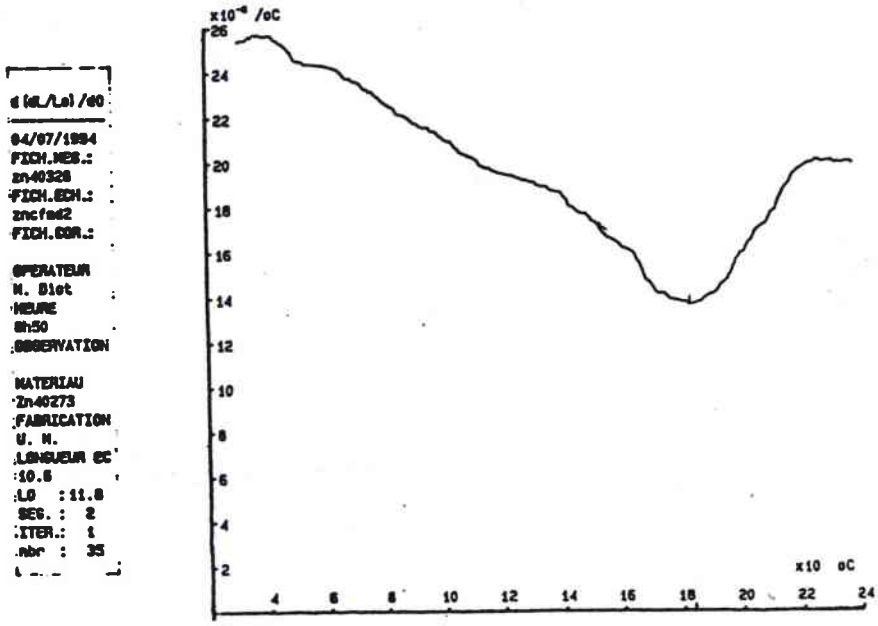
Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40329



Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40329



Courbe $dL/L_0=f(T)$: alliage 40328



Courbe $d(dL/L_0)/dT=f(T)$: alliage 40328

Annexe A4

Les analyses statistiques :

I) L'analyse en composantes principales (ACP)

II) Régression linéaire simple et modèle linéaire

III) Les plans d'expériences

I) L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP) [Lebart et Fénelon (1979)]

L'ACP fait partie des méthodes d'analyse des données qui se proposent de fournir des représentations synthétiques de vastes ensembles de valeurs numériques. Cette technique permet donc d'obtenir un résumé descriptif, sous forme graphique, d'un ensemble de *n* observations de *p* variables numériques continues.

Pour l'utilisateur, le problème de l'ACP peut se résumer ainsi :

- on dispose de données statistiques qui ne peuvent se représenter que dans un espace de dimensions élevées ; ce qui signifie que la totalité de l'information contenue dans cet espace ne peut être assimilée du fait de la taille de cet ensemble de données.
- ainsi, dans la mesure du possible, on désire représenter ces données dans un espace de faible dimensions, avec le minimum de perte d'information.
- on ne fait pratiquement aucune hypothèse préalable. C'est donc une opération purement descriptive.

1) REPRESENTATION DES OBSERVATIONS

Dans cet espace des observations, la distance entre deux points constitue un nombre caractéristique de la ressemblance des deux observations correspondantes.

Soient x_{1v} et x_{2v}, deux observations (deux vecteurs) ; avec p, le nombre de variables et n, le nombre des observations. Dans cet espace, le carré de la distance $d^2(x_{1v},x_{2v})$ est :

$$d^2(x_{1v},x_{2v}) = \sum_{i=1}^{p}(x_{1i} - x_{2i})^2 = (x_{2v} - x_{1v})'(x_{2v} - x_{1v})$$

Ce nombre est d'autant plus faible que les composantes x_{1i} et x_{2i} sont proches pour toutes les valeurs de i.

Dire que l'observation x_{3v} est à la même distance de x_{1v} et de x_{2v} pose néanmoins beaucoup de problème d'interprétation car l'égalité suivante ne renseigne pas beaucoup sur les composantes responsables de celle-ci :

$$\sum_{i=1}^{p}(x_{1i} - x_{2i})^2 = \sum_{i=1}^{p}(x_{1i} - x_{3i})^2$$

2) RECHERCHE DES COMPOSANTES PRINCIPALES (axes)

On se place dans l'espace à p dimensions des variables où se trouvent les n points observations.

Nous allons chercher le sous-espace à une dimension F_1 (qui sera une droite) tel que les distances entre les projections des points observations mesurées sur cette droite soient le plus proche possible des distances définies dans l'espace à p dimensions.

Nous ne nous intéressons plus à la position du nuage, mais aux proximités entre les divers points observations x_{iv}.

Soient x_{kv}, x_{lv}, deux points observations du nuage.

Soient u_1, u_2, ..., u_p, les composantes d'un vecteur unitaire u porté par la droite recherchée F_1.

La grandeur de la projection $\overline{f_k f_l}$ du vecteur $(x_{lv} - x_{kv})$ sur F_1 est le produit scalaire du vecteur $(x_{lv} - x_{kv})$ par le vecteur u :

$$\overline{f_k f_l} = u'(x_{lv} - x_{kv}) = \sum_{i=1}^{p} u_i (x_{li} - x_{ki})$$

Si on veut, en moyenne, que les longueurs des projections soient maxima, de façon à ce que la déformation du nuage soit minimum, il faut donc que la somme sur tous les couples (k,l) de points observation soit maximum.

$$S^2 = \sum_{k,l} \overline{f_k f_l}^2 = \sum_{k,l} [u'(x_{kv} - x_{lv})]^2$$

Après un certain nombre de développement, il revient au même de rendre maximum la quantité : $\frac{1}{2n^2} S^2 = u'Vu$.

Ainsi, les composantes d'un vecteur u unitaire porté par la droite F_1 sur laquelle se projette le nuage en se déformant le moins possible maximisent u'Vu.

u s'appelle alors la première composante principale du nuage et est vecteur propre de V. La valeur propre correspondante λ est précisément u'Vu et caractérise donc la dispersion des projections sur F_1.

Le q-ième vecteur propre sera la q-ième composante principale du nuage. Il existe donc des axes factoriels qui ont la propriété d'extraire progressivement le plus d'information possible concernant les proximités entre les points observation.

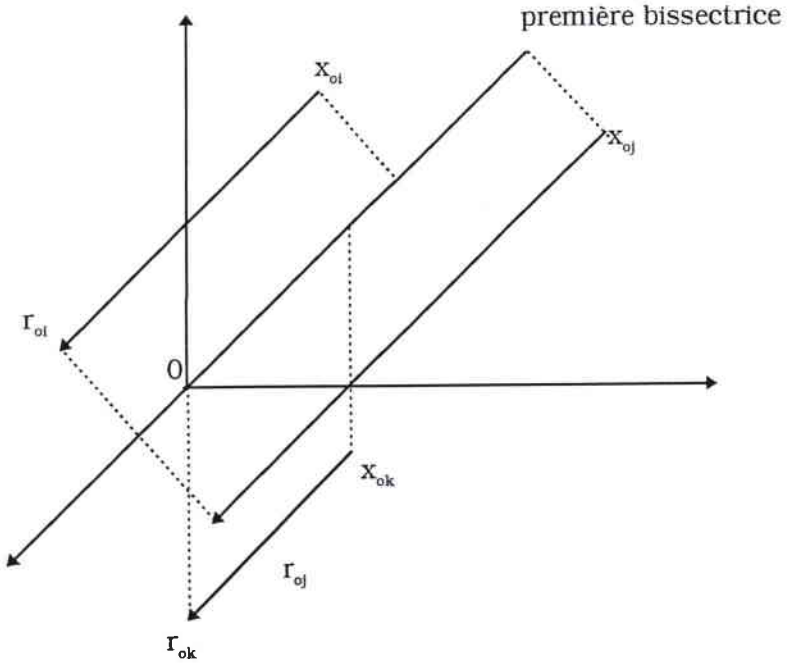
3) REPRESENTATION DES VARIABLES

Soient p points variables (x_{01}, ..., x_{0p}). Les variables peuvent être très hétérogènes, et la plupart du temps, la première bissectrice sera un axe d'allongement évident du nuage de points p.

On élimine cet axe de dispersion peu intéressant en ce qui concerne les associations entre variables en projetant le nuage parallèlement à cette première bissectrice. C'est l'opération de centrage des variables.

Les coordonnées du i-ème point variable r_{oi} sont :

$$r_{ji} = x_{ji} - \overline{x_i} \quad \text{avec } \overline{x_i} = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} x_{ji}$$



Remarque : lorsque les variables sont très hétérogènes quant à leur moyenne, on utilise l'ACP.

Par contre, quand en plus, les variables sont hétérogènes en dispersion (échelles de mesures diverses : cm, kg, N,...), la comparaison des mesures de deux variables différentes n'a plus aucun sens.

On utilise le tableau : $r_{ij} = (x_{ij} - \overline{x_j}) / S_j$ où S_j désigne l'écart type empirique de la j-ième variable. La matrice à diagonaliser est alors la matrice de corrélation des variables.

Dans ce cas alors, le nuage de points des r_{oi} sera situé sur une sphère centrée à l'origine, afin que la distance entre deux points représente bien une corrélation. Ceci

sera réalisé à condition de diviser chaque vecteur r_{oi} par sa longueur ou prendre l'intersection du faisceau de vecteurs par la sphère de rayon unité (sphère de corrélation).

II) REGRESSION SIMPLE ET MODELE LINEAIRE [Lebart et Fénelon (1979)]

Soit $\mathcal{F}$, un espace vectoriel et $\mathcal{E}$, un sous-espace vectoriel de $\mathcal{F}$.

Le modèle linéaire désigne l'ensemble des méthodes d'estimation ou de représentation qui consistent à effectuer des projections de $\mathcal{F}$ dans $\mathcal{E}$.

Soient n observations de deux variables aléatoires X_1 et Y.

$$X_1 = \begin{bmatrix} x_{11} \\ x_{21} \\ -- \\ -- \\ -- \\ -- \\ x_{n1} \end{bmatrix} \text{ et } Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ -- \\ -- \\ -- \\ -- \\ y_n \end{bmatrix} \text{ avec } u = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -- \\ -- \\ -- \\ -- \\ 1 \end{bmatrix}$$

Les données de départ sont les valeurs numériques.

On suppose qu'il existe une relation théorique de la forme :

$$Y = \alpha X_1 + \beta U + E$$

α et β sont des coefficients inconnus à déterminer.

E est un vecteur aléatoire résiduel ayant une matrice des covariances du type : $\sigma^2 I$.

L'espérance mathématique de E -E(E)- est supposée nulle.

$E(E) = 0$ quelque soit i : $E(E_i)=0$

Une solution ayant des propriétés intéressantes consiste à chercher pour quelles valeurs des paramètres <u>a</u> et <u>b</u> (différents de α et β), la somme des carrés, décrite ci-dessous, est minimale :

$$\sum r_i^2 = \sum (y_i - ax_{i1} - b)^2 = \min$$

avec : $r_i = y_i - ax_{i1} - b$

L'ensemble des vecteurs qui s'écrivent sous la forme $ax_1 + bu$ constitue bien un sous-espace vectoriel de $\mathcal{E}$, avec a et b quelconques.

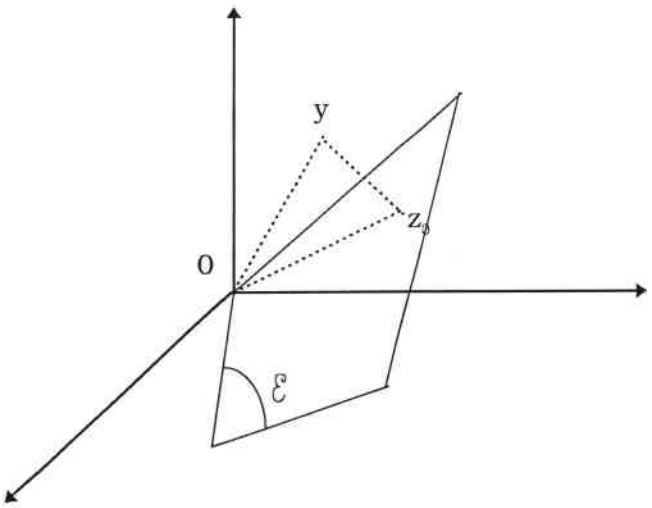
Chaque vecteur z de $\mathcal{E}$ est alors repérable par ses coordonnées a et b sur les vecteurs x1 et u (avec $x_1 \neq \lambda u$ où λ est un scalaire).

La méthode des moindres carrés consiste à chercher un vecteur z_0 tel que le carré de la distance $d^2(x,z)$ soit minimum.

On a, en effet :

$$d^2(x,z) = \sum y_i - ax_{i1} - b)^2 = \sum r_i^2$$

Le vecteur z_0 (caractérisé par a_0 et b_0) est alors la projection de y sur la variété linéaire de $\mathcal{E}$.



les deux valeurs a_0 et b_0 qui rendent minimales $d^2(y,z)$ sont des estimations des valeurs inconnues α et β.

Le modèle linéaire est utilisé principalement :

1) pour décrire certains aspects de la dépendance entre des variables aléatoires.

2) pour tester certaines hypothèses concernant cette dépendance, ce qui revient le plus souvent à tester la validité de la description obtenue.

III) LES PLANS D'EXPERIENCES [Sado G, Sado M.-C. (1991)]

La grande différence qui existe entre les méthodes énoncées ci-dessus et la méthode des plans d'expérience, est qu'il faut prévoir à l'avance les expériences qui vont être réalisées. Si cette réflexion préalable n'a pu être réalisée, il devient impossible d'utiliser les techniques de calcul statistique qui en découlent.

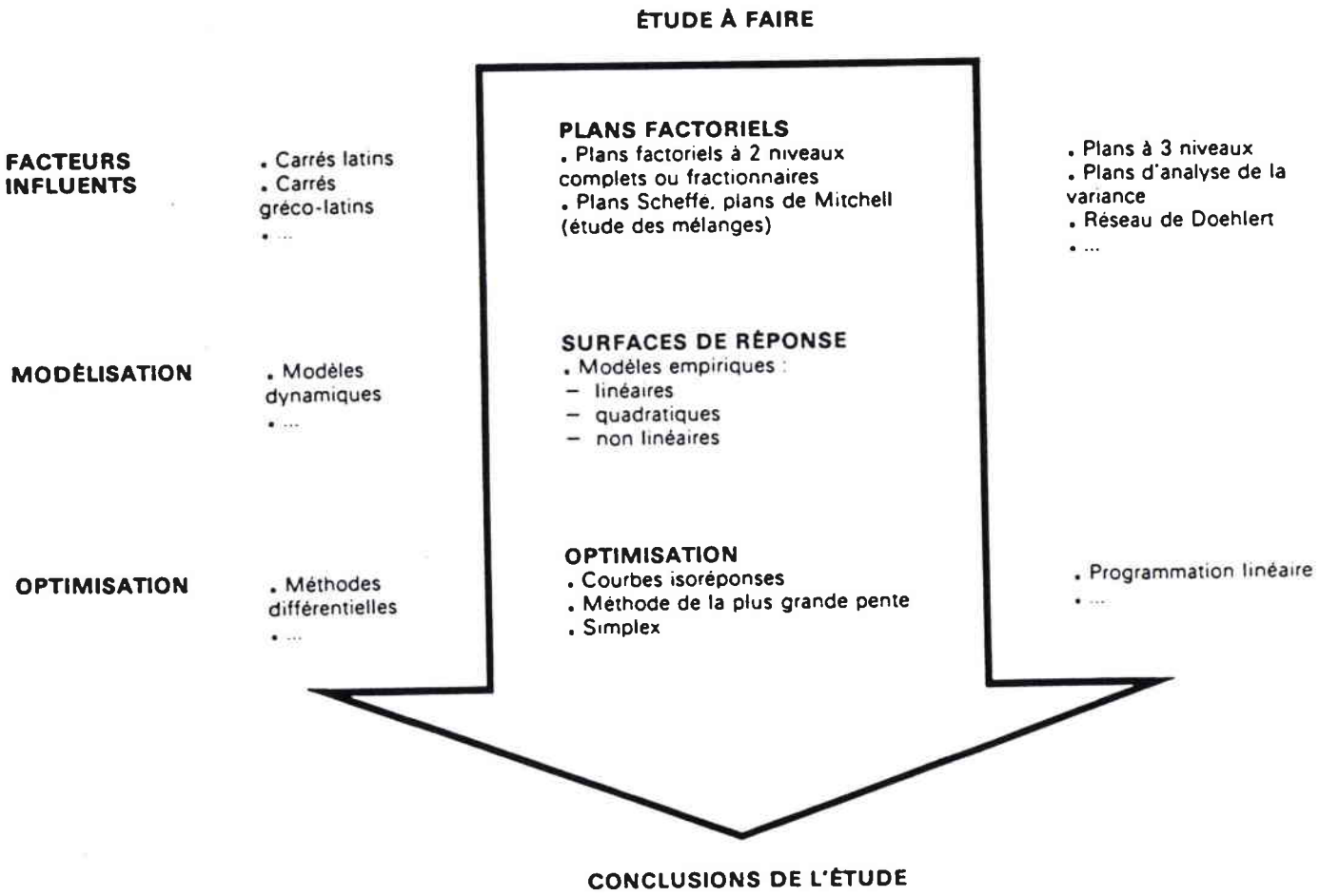
Les grandes étapes d'une étude d'un phénomène sont les suivantes :

Facteurs influents { 1) Déterminer les facteurs susceptibles d'influencer le phénomène de façon significative et savoir s'il existe une interaction entre ces facteurs.

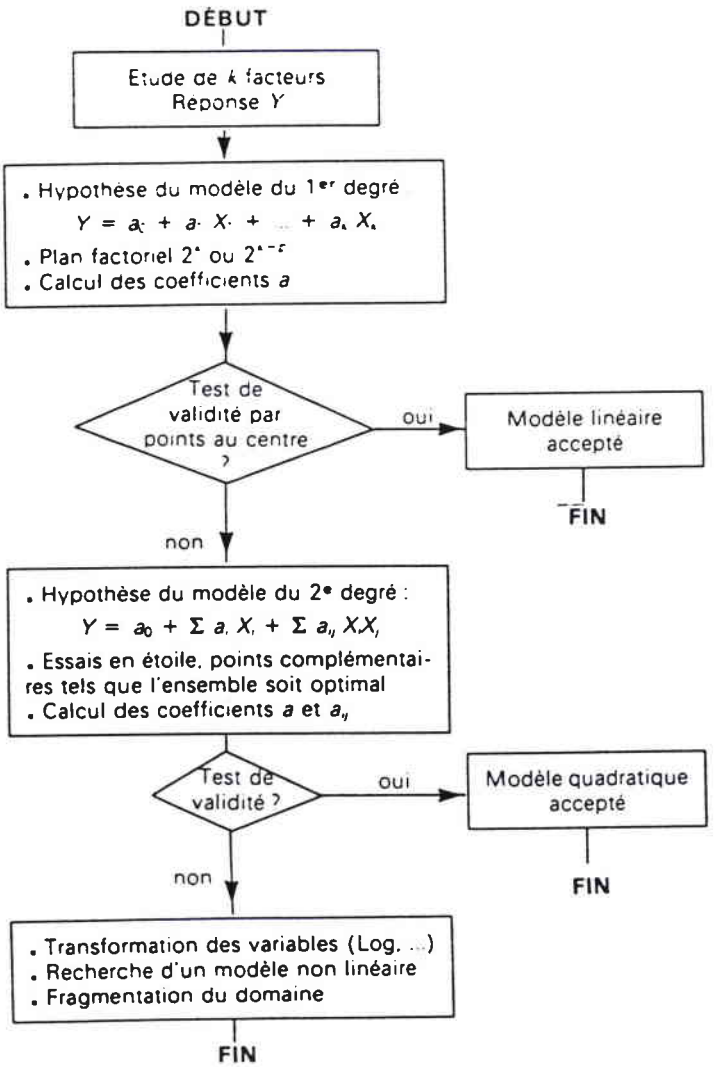
Modélisation { 2) Déterminer la "forme" de cette influence, c'est-à-dire décrire mathématiquement la variation des phénomènes en fonction des facteurs influents.

Optimisation { 3) Rechercher les conditions expérimentales qui permettront d'obtenir les meilleurs résultats.

Le principe de la méthode peut être résumé par le graphe suivant :



En ce qui concerne la modélisation, la démarche générale est la suivante :



Les résultats peuvent être présentés sous la forme de graphe décrivant l'interaction ou non des facteurs influents entre eux.

De plus, grâce aux calculs de la variance, il est possible de déterminer si un facteur possède une influence significative (dans le sens statistique du terme (supérieur à un taux de confiance prédéterminé)).

Toutefois, ceci n'est possible que si les données sont prévues pour entrer dans un plan d'expériences, avant de réaliser les expériences qui engendreront les données de calcul.

Annexe A5

Approche théorique de la fonction de texture et des figures de pôles

I) Calcul de la fonction de texture

II) Les figures de pôles complètes et la méthode de positivité

I) CALCUL DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION DES ORIENTATIONS (FDO)

Ce chapitre va nous permettre de détailler un peu plus le calcul de la Fonction de Distribution des Orientations, la fonction de texture qui a été évoquée lors d'un chapitre antérieur.

La Fonction de Distribution des Orientations, f(g), peut être obtenue grâce à la mesure de figures de pôles. Celles-ci fournissent la densité de pôles $P_{hi}(y)$, c'est-à-dire la quantité hi de pôles dont la normaleest orientée parallèlement à la direction y, direction du repère cristallin K_a.

Soit la figure de pôles $I_{hi}(y)$, on peut écrire :

$$P_{hi}(y) = N_i I_{hi}(y) \qquad (1)$$

avec N_i : coefficient de normalisation

La détermination de la FDO est réalisée grâce à la méthode des harmoniques sphériques généralisées. Il est possible de relier les figures de pôles, fonction à 2 variables (χ, φ) et le fonction de texture (φ_1, ϕ, φ_2) par l'équation :

$$P_{hi}(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{hi//y} f(g)dg \qquad (2)$$

• La fonction $P_{hi}(y)$ peut être développée en série d'harmoniques k_l^n de la façon suivante :

$$k_l^n(y) = k_l^n(\chi,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\varphi} \overline{P}_l^n(\cos\chi) \qquad (3)$$

avec $l \in \mathbf{N}$, $n \in \mathbf{Z}$ et $-l \leq n \leq l$ où $\overline{P}_l^n(\cos\chi)$ est un polynôme de Legendre qui se calcule à partir d'une somme finie de cosinus et de sinus.

L'ensemble des fonctions $k_l^n(y)$ forme une base orthonormée sur laquelle peut être développée la fonction densité de pôles $P_{hi}(y)$ par :

$$P_{hi}(y) = \sum_{l=0}^{l=lmax} \sum_{n=1}^{n=N(P)} F_l^n(hi) k_l^n(y) \qquad (4)$$

Le développement en série est limité à un certain rang l_{max} du fait de la convergence des séries.

• Tout comme la fonction densité de pôles $P_{hi}(y)$, la FDO peut être développée en séries d'harmoniques sphériques.

$$f(g) = f(\varphi_1,\phi,\varphi_2) = \sum_{l=0}^{l=lmax} \sum_{m=1}^{m=M(l)} \sum_{n=1}^{n=N(l)} C_l^{mn} T_l^{mn}(\varphi_1,\phi,\varphi_2) \qquad (5)$$

Les coefficients C_l^{mn} sont les coefficients de texture à calculer à partir des figures de pôles et qui permettront d'obtenir $f(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$.

Les fonctions T_l^{mn} harmoniques sphériques s'écrivent comme suit :

$$T_l^{mn}(g) = T_l^{mn}(\varphi_1, \phi, \varphi_2) = e^{im\varphi_1} P_l^{mn}(\phi) e^{in\varphi_2} \qquad (6)$$

où $P_l^{mn}(\phi)$ est un polynôme de Jacobi qui peut être calculé de façon similaire à celle du polynôme de Legendre.

Grâce à l'importance de la symétrie cristalline, il n'est plus nécessaire que la fonction de texture soit définie dans tout l'espace d'Euler, mais seulement dans l'espace fondamental.

De plus, les coefficients C ne sont plus indépendants et on peut donc utiliser des fonctions d'harmoniques sphériques généralisées symétrisées $\overset{8}{T}{}_l^{\mu n}(g)$ pour le développement de f(g) qui sont des combinaisons linéaires des fonctions $T_l^{mn}(g)$.

$$\overset{8}{T}{}_l^{\mu n}(g) = \sum_{m=-l}^{m=l} \overset{8}{A}{}_l^{m\mu} \, T_l^{mn}(g) \qquad (7)$$

Ainsi, (5) devient :

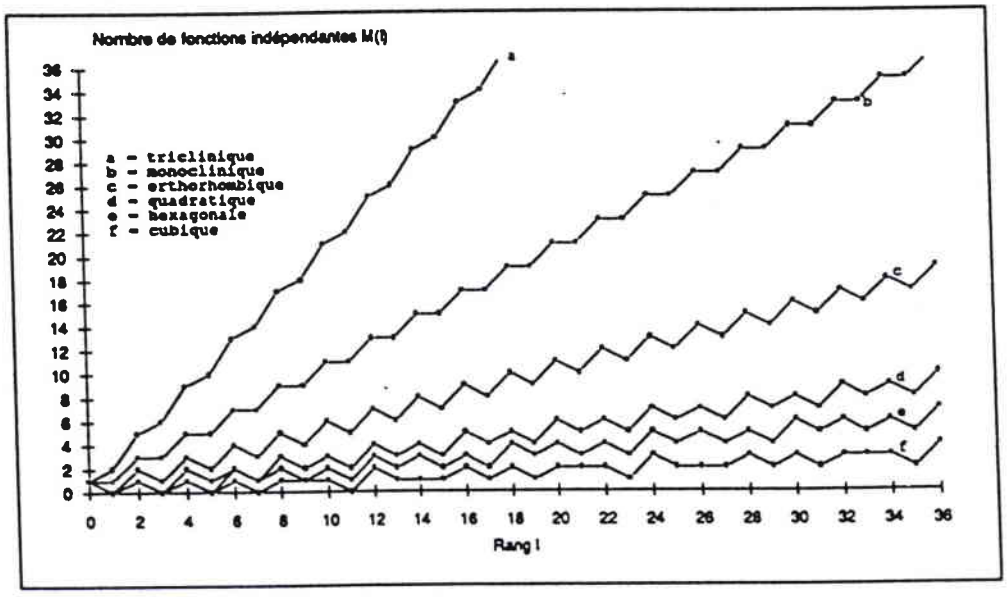
$$f(g) = \sum_{l=0}^{l=lmax} \sum_{\mu=1}^{\mu=M(l)} \sum_{n=1}^{n=N(l)} C_l^{\mu n} \, \overset{8}{T}{}_l^{\mu n}(g) \qquad (8)$$

De même :

$$F_l^n(hi) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\mu=1}^{\mu=M(l)} C_l^{\mu n} \, \overset{8}{k}{}_l^{\mu}(hi) \qquad (9)$$

Pour chaque couple (l, n), il convient de trouver M(l) équations à résoudre puisqu'il existe M(l) inconnues, donc il est nécessaire de mesurer M(l) figures de pôles.

Le nombre de figures de pôles à mesurer pour réaliser une analyse jusqu'à l_{max} en fonction de la symétrie cristalline est indiqué sur le schéma ci-dessous.



Nombre de figures de pôles nécessaires pour réaliser l'analyse en fonction de la symétrie cristalline

Tous ces calculs sont possibles à conditions d'obtenir les figures de pôles complètes, ce qui n'est malheureusement pas le cas. La méthode des harmoniques sphériques généralisées nous permet d'utiliser des figures de pôles incomplètes.

II) LES FIGURES DE POLES COMPLETES ET LA METHODE DE POSITIVITE

1) LES FIGURES DE POLES COMPLETES

Les figures de pôles mesurées sont, comme nous avons pu le voir incomplètes, et il va falloir calculer la partie de la figure de pôles manquante. Cependant, il est nécessaire de vérifier que ce qui est recalculé n'est pas aberrant.

Un critère de validité de l'analyse va être déterminé et ceci en calculant les coefficients d'erreur qui sont la somme des erreurs relatives entre les figures de pôles expérimentales et calculées.

$$RP = \frac{100}{N_{RP}} \sum_{\chi=0}^{\chi=\chi_{max}} \sum_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \frac{\left|P_{hi}^{exp}(\chi,\varphi) - P_{hi}^{rec}(\chi,\varphi)\right|}{P_{hi}^{rec}(\chi,\varphi)} \qquad (10)$$

$$\forall\ P_{hi}^{exp}(\chi,\varphi) \geq \varepsilon$$

$$RP_1 = \frac{100}{N_{RP_1}} \sum_{\chi=0}^{\chi=\chi_{max}} \sum_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \frac{\left|P_{hi}^{exp}(\chi,\varphi) - P_{hi}^{rec}(\chi,\varphi)\right|}{P_{hi}^{rec}(\chi,\varphi)} \qquad (11)$$

$$\forall\ P_{hi}^{exp}(\chi,\varphi) \geq 1$$

avec $P_{hi}^{exp}(\chi,\varphi) = N_i I_{hi}(\chi,\varphi)$: figures de pôles expérimentales

$P_{hi}^{rec}(\chi,\varphi) = \sum_{l=0}^{l=lmax} \sum_{n=1}^{n=N(l)} F_l^n(hi) k_l^n(\chi,\varphi)$: figures de pôles recalculées

N_{RP} : nombre de points de mesures dont la valeur est $\geq \varepsilon$

N_{RP1} : nombre de points de mesures dont la valeur est ≥ 1

Il est clair que si les quantités recalculées sont fiables, ces valeurs de coefficients d'erreur sont les plus faibles possibles.

2) LA METHODE DE POSITIVITE

• Positivité dans les figures de pôles

Une fois que les coefficients C sont déterminés, le programme recalcule les figures de pôles déjà mesurées et en calcule d'autres qui n'ont pas été mesurées.

Le programme teste s'il y a des valeurs dans la figure de pôles inférieures à 0, ce qui est impossible car une probabilité ne peut être négative et le programme mets toutes les valeurs négatives à 0. Un nouveau jeu de coefficients est calculé ainsi qu'une autre série de figures de pôles et ceci jusqu'à ce que le résultat soit satisfaisant.

• Positivité dans le calcul de la FDO

Puisqu'il y a centrosymétrie dans une figure de pôles, c'est-à-dire que les informations recueillies de la direction h ne peuvent être séparées de celles de la direction -h, il y a perte d'information.

Seule une partie de la FDO est directement déterminable, la partie paire. Ainsi:

$$f(g) = \tilde{f}(g) + \tilde{\tilde{f}}(g) \qquad (12)$$

avec $\tilde{\tilde{f}}(g)$: partie non directement déterminable

$\tilde{f}(g)$: partie directement déterminable dont le développement se fait sur les fonctions possédant un indice pair.

On a alors :

$$\int_{hi//y} f(g)dg = \int_{hi//y} \tilde{f}(g)dg = \tilde{P}_{hi}(y) \qquad (13)$$

et $$\int_{hi//y} \tilde{\tilde{f}}(g)dg = 0 \qquad (14)$$

Ainsi, un même jeu de figures de pôles pourrait donner plusieurs FDO possibles seulement différenciées par leur partie impaire, ce qui induirait des allures différentes de FDO. Il apparaît donc qu'il existe un domaine de solutions possibles dont l'amplitude varie avec l'acuité de la texture. Plus une texture est intense, plus les solutions possibles sont proches et chacune d'entre elles peut être considérée comme la meilleure réponse.

Afin d'estimer la partie impaire, on reprend l'hypothèse liée à la mesure de densité de pôles :

$$f(g) \geq 0 \qquad (15)$$

L'utilisation de la positivité permet grâce à une procédure itérative de déterminer la partie impaire $\tilde{\tilde{f}}(g)$ qui ajoutée à la partie paire obéisse à l'équation (15).

A la nième itération, la fonction $f_n(g)$ est définie par :

$$f_n(g) = f_{n-1}(g) + \tilde{\tilde{\hat{f}}}_n(g) \qquad (16)$$

où $f_{n-1}(g)$ est l'approximation de la (n-1)nième itération et $\tilde{\tilde{\hat{f}}}_n(g)$ est l'opposé de la partie négative de la FDOdéfinie par :

$$\hat{f}_n(g) \begin{cases} = f_{n-1}(g) \text{ si } f_{n-1}(g) \langle 0 \\ = 0 \text{ si } f_{n-1}(g) \rangle 0 \end{cases}$$

Ainsi, à chaque itération, on ajoute une partie impaire calculée, la fonction paire étant connue et fixée.

Les itérations sont arrêtées :

- quand il n'y a plus de valeur négative
- quand il y a convergence, il n'est plus possible d'enlever de partie négative
- quand le nombre limite d'itérations est atteint.

Références bibliographiques

Adams K. H., Vreeland T. (1968) Trans AIME, 242, 132

Anderson A., Boyle E. J., Ramsey P. W. (1944) Trans. AIME 156, 278

Angeli J., Haselgrübler K., Achammer E.M. et Burger H. (1993) Fresenius J Anal Chem, 346, 138

Asbeck H. O. et Mecking H. (1978) Materials and Science Engeneering, 34,111

ASTM B69 - 66 (1973), 45

Barlat F, Brem J.C. et Liu J. (1992) Scripta Metallurgica et Materialia, 27, 1121

Beaujean I. : "Etude du comportement mécanique de différents alliages de zinc-cuivre-titane. Influence de la composition sur la pliabilité." (1992) Thèse de Docteur-Ingénieur Université de Metz

Bénard J., Michel A., Philibert J. et Talbot J.(1984) : "Métallurgie générale" Masson éditeur

Béranger G., Henry G. et Sanz G. (1994) "Le livre de l'acier" Ed. Tec & Doc Lavoisier

Bernard M. (1990) "Cours de chimie minérale" Ed. Dunod

Berneron R. (1981) Colloque de Rayons X de Montpellier

Branche G. et Rothan M. (1985) Techniques de l'Ingénieur : "Excitation spectrographique : décharge luminescente" P2715

Bunge H. J. "Texture in material science" (1982) Butterworths London

Burden M. H., Hunt J. D. (1974) J. Cryst. Growth 22, 99

Burden M. H., Hunt J. D. (1975) Met. Trans. 6A, 240

Cahn R. W. "Physical metallurgy", (1970)

Caillet D. : "Contribution à l'étude des textures des dépôts électrolytiques de zinc et de leur influence sur le comportement mécanique" (1992) Thèse de doctorat. Université de Metz

Chapellier H., Courtade P. : Projet de travaux pratiques de 5ème année Module Complexe ENIM (1995)

Clark J. B., Zabdyr L., Moser Z. (1986) "Binary alloy phase diagrams" Vol. 2. éd. American Society for Metals

Coulomb P. (1972) : "Les textures dans les matériaux cubiques" Dunod éditeur

David D. et Caplain R. (1988) : "Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces" Société Française de Métallurgie. Ed. Eyrolles

Delarue G. (1989) Cours du CNAM/CACEMI : "Méthodes d'analyse de surface. Spectroscopie d'électrons, spectroscopie de photoélectrons (ESCA), spectroscopie d'électrons Auger.

Deparis D., Seurin P., Entringer M. (1986) Mémoires et Etudes Scientifiques - Revue de Métallurgie, 7, 420

Dessenne O., Quentmeier A. et Bubert H. (1993) Fresenius J Anal Chem, 346, 340

Diot M., Rapport interne du mois de décembre 1993

Dreulle N. et Dreulle P. (1966) Métaux-Corrosion-Industrie 487, 110

Dreulle P. (1983) Techniques de l'Ingénieur : " Propriétés des alliages de zinc "M 458 1

Duggan B.J., Lee C.S. et Smallman R.E. (1994) Proceedings of ICOTOM 10, 659

Engler O., Hirsch J., Karhausen K. et Gottstein G. (1994) Proceedings of ICOTOM 10, 673

Eppelsheimer D. S., Gould D. S. (1956) J. Int. Metals, 85

Esling C. "Effets des symétries des cristaux, des échantillons et de la diffraction sur la définition et la détermination de la fonction de texture" (1981) Thèse de Doctorat ès sciences Université de Metz

Fischer W., Nacumidis A. et Nickel H. (1993) Fresenius J Anal Chem, 346, 144

Fredrikson H., Hillert M. (1972) Met. Trans. 3A, 565

Fundenberger C. "Etude de la recristalllisation d'alliages de zinc-cuivre-titane" (1994) Rapport de stage de DUT

Fundenberger J.J. : " Contribution à l'étude de l'aptitude au formage d'alliages de symétrie hexagonale." (1193) Thèse de 3ème cycle Université de Metz

Galledou Y. : " Contribution à l'étude de la pliabilité des alliages zinc-cuivre-titane à basse température." (1992) Thèse de 3ème cycle Université de Metz

George E. Dieter, "Mechanical Metallurgy".

Hansen J. et Mecking H. (1975) Proccedings of ICOTOM 4, 34

Heine W., Zwicker U. (1962b) Z. für Metallkunde 53, 380

Heine W., Zwicker U.(1962a) Z. für Metallkunde 53, 386

Heubner U., Pelzel E. (1975) Metall. 29, 875

Hocquaux H. (1987) Techniques de l'Ingénieur : "Application de la spectrométrie à décharge luminescente" M1675

Hocquaux H. (1989) Cours du CNAM/CACEMI : "Principes, performances et compararison des méthodes physiques d'analyse de surface : spectrométrie à décharge luminescente "

Hollinger G.(1980) Techniques de l'ingénieur, P625

Hussien A., Mahmood T. et Murty K.L. (1994) Proceedings of ICOTOM 10, 843

Kaibyshev O. A., Rodionov B. U., Valiev R. Z. (1978) Acta. Met. and Mater., 12, 1877

Kelly A., Groves G. W. (1970) : "Crystallography and crystal defects" éd. Longman

Krause H. et Öcalan E. (1981) Proceedings of ICOTOM 6, 470

Krol J. et Major B (1985) Matériaux et Techniques, E57

Lamm L. : " Contribution à l'étude des textures de revêtements obtenus par dépôts sous vide en phase vapeur (PVD) en fonction des paramètres du procédé et des caractéristiques du substrat." (1993) Thèse d'ingénieur CNAM

Lebart L., Morineau A. et Fenelon J. P. (1979) : "Traitement des données statistiques. Méthodes et programmes" Dunod, Paris.

Lèbre R. (1978) Techniques de l'Ingénieur : "Propriétés des alliages de zinc" M 460 1

Lee C.S. et Duggan B.J. (1991) Metallurgical Transactions A, 22A, 2637

Lhuire E. : " Contribution à l'étude de la ductilité des fils de tungstène fritté." (1984). Thèse de doctorat en Science des Matériaux de l'INPL de Nancy.

Li J., Saimoto S. et Sang H. (1994) Proceedings of ICOTOM 10, 795

Mahajan S., Williams D. F. (1973) Int. Met. Rev. 18, 43

Mellab F. E. (1992) " Contribution à l'étude des textures de déformation des alliages hexagonaux." Thèse de doctorat de l'Université de Metz

Messien P., Wégria J., Piccinin A., Habraken L. (1981) Proceedings of ICOTOM 6, 1001

Michot L. : "Propriétés physicochimiques superficielles du talc et de la chlorite." (1990). Thèse de doctorat INPL de l'Université de Nancy I

Moreau, Niszczota : "Le contrôle qualité du zinc laminé. La machine de pliabilité à froid". Rapport interne Union Minière (1989)

Murray J. L. (1982) Bull. All. Phase Diagrams, 3, (1)

Murray J. L. (1984) Bull alloy phase diagrams, 5, (1)

Nayeb-Nashemi A. A., Clark J. B. (1984) Bull alloy phase diagrams, 5, (1)

Partridge P. G. (1967) Metallurgical Review 118

Pelzel E. (1969) Metall. 23, 782

Philippe M. J., Beaujean I., Bouzy E., Diot M., Wégria J., Esling C. (1994a) Proceedings of the 10th International Conference On Texture Of Materials (ICOTOM), 1671

Philippe M. J., Wagner F., Mellab F. E., Esling C., Wégria J. (1994b) Acta Met. Mater. 42, vol. 1, 239

Piccinin A., Wégria J. (1976) Rapport interne CRM NF 6/76 Zn 149

Piccinin A., Wégria J., Racek R. (1975) Rapport interne CRM NF 5/75 Zn 143

Raabe D. (1995) Acta Metallurgica et Materialia, vol 43, n°3, 1023

Régnier P., Dupouy J. M. (1970) Phys. Stat. Sol. 39, 29

Roe R. J. Journal of Appl Phys (1965), 36, 2024

Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Lavine S., Jaffe I. (1952) "Selected values of chemical thermodynamic properties" U.S. Government Printing Office, Washington D. C.

Sado G. et Sado M.-C. (1991) " Les plans d'expériences : de l'expérience à l'assurance qualité " éd. AFNOR.

Spittle J. A. (1972) Metallography, 5, 423

Staszewski M. (1994) Proceedings of ICOTOM 10, 859

Taylor G. I. (1938) J. Int. Met. 62, 307

Timoshenko S. (1968) " Résistance des matériaux " ed. Dunod

Truszkowski W., Krol J. et Major B. (1980) Metallurgical Transactions A, 11A, 749

Van Houtte P. (1988) Textures and Microstructures, vol. 8 et 9, 313

Von Mises R. (1928) Z. Angew. Math. Mech. 8, 161

Wagner F et Dahms M. (1991), "Advances and applications of quantitative texture analysis", Bunge et Esling editors, DGM, 101

Wagner P., Fedosseev A. et Gottstein G. (1992) 13th RISØ International Symposium on Materials Science, 497

Wégria J., " Etude de la plasticité des alliages de zinc-cuivre-titane. Application à l'amélioration de leur aptitude au pliage. " (1984) Thèse d'état Université de Lille.

Wégria J., Piccinin A. (1981) 2nd RISØ International Symposium on Metallurgy on Materials Science, 229

Wégria J., Piccinin A., Racek R. (1979) Rapport CRM NF 11/79 Zn188

Zalm P. C. (1994) Vacuum, vol.45, 8, 753

Les alliages de zinc laminés contenant du cuivre et du titane sont utilisés dans la conception d'éléments de toiture. Après mise en oeuvre, lorsque la température extérieure diminue, il apparaît des microfissures à la surface du matériau. Ces fissures peuvent être quantifiées par un test de pliage à froid réalisé en production.

Afin de résoudre ce problème, des études ont été menées pour modifier le processus de fabrication ainsi que la composition des alliages de laboratoire. Il est apparu que certains éléments d'addition améliorent les résultats de pliage à froid.

Il devenait alors nécessaire de passer au stade industriel de l'étude de ce type d'alliages. Les conditions d'élaboration des différents alliages étudiés seront identiques aux conditions classiques de la fabrication industrielle et un large échantillonnage de teneurs en cuivre et titane a été choisi, tout en y associant des éléments d'addition supplémentaires.

Cependant, ces éléments n'avaient pas été localisés dans les alliages. Grâce à des techniques d'analyses de surface (spectroscopie à décharge luminescente (SDL) et spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)), il nous a été possible de déterminer la répartition de ces éléments d'addition au sein des alliages. De plus, les états d'oxydation des éléments ont pu être mis en évidence grâce à la spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique (ESCA).

Parallèlement, une étude des figures de pôles par rayons X du matériau a pu mettre en évidence la présence d'un gradient de texture. Lors des modélisations antérieures de l'évolution de texture, des figures de pôles symétriques avaient été obtenues. Grâce à l'introduction d'une composante de friction et/ou de cisaillement dans le tenseur des déformations, il a été possible d'obtenir une simulation de l'évolution de texture différente des modélisations antérieures en générant des figures de pôles dissymétriques.

De plus, les propriétés mécaniques (caractéristiques des courbes de traction, pliage à froid, temper test...) et thermique (température de recristallisation) ont été mesurées. Ceci nous a permis de déterminer, à l'aide d'une analyse statistique (Analyse en Composantes Principales), quelles étaient les influences de la variation de la composition chimique sur l'ensemble des propriétés du matériau.

Mots clés :

- alliages de zinc-cuivre-titane
- pliabilité à froid
- ségrégation chimique
- gradient de texture
- simulation
- analyse statistique