

**ETUDE DE LA PRECIPITATION DE  
DISPERSOÏDES AU COURS DU TRAITEMENT  
D'HOMOGENEISATION D'UN ALLIAGE  
D'ALUMINIUM 3003**

**STUDY OF THE PRECIPITATION OF DISPERSOÏDS  
DURING THE HOMOGENIZATION TREATMENT OF A  
3003 ALUMINIUM ALLOY**

**Moukrane DEHMAS, Pierre ARCHAMBAULT,  
Mickaël SERRIERE, Elisabeth GAUTIER**

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

**RESUME**

Les séquences de transformations de phase d'un alliage commercial AA 3003 ont été étudiées au chauffage depuis l'état brut de coulée jusqu'à la température d'homogénéisation à l'aide de plusieurs techniques in situ : résistivimétrie électrique, microscopie électronique à transmission et diffraction des rayons X. A l'état initial, l'alliage est constitué d'une solution solide sursaturée, de précipités  $Al_6(Mn,Fe)$  et d'une faible quantité de précipités  $-Al(Mn,Fe)Si$ . Ces différentes analyses ont donné des résultats en très bon accord et ont permis de préciser les températures de transformations de phase, la morphologie des phases précipitées ainsi que leur cristallographie.

**Mots clés** : Alliage d'aluminium 3003, résistivité électrique, DRX, MET, dispersoïdes.

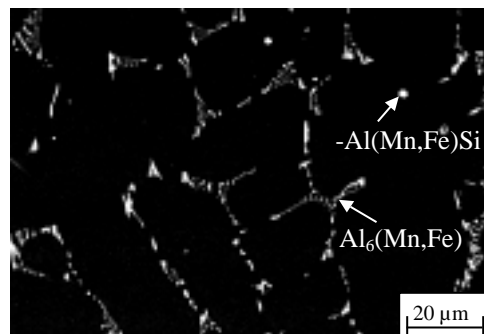
**ABSTRACT**

The phase transformation sequences have been studied for a commercial AA3003 alloy from the as-cast state during the heating to the homogenization temperature thanks to several in situ methods i.e. electrical resistivity, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The as-cast structure of this alloy is characterized by an inhomogeneous solid solution with primary  $Al_6(Mn, Fe)$  and a few  $-Al(Mn, Fe)Si$  particles. The in situ analysis are in good agreement which allow to clarify the phase transformation temperatures, the morphology of the precipitated phases and their crystallography.

**Keywords** : 3003 aluminium alloy, electrical resistivity, XRD, TEM, dispersoids.

## Introduction

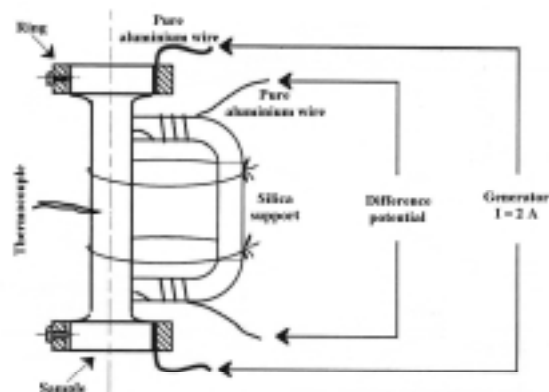
Les alliages d'aluminium, avec comme principal élément d'alliage le manganèse, ont un champ d'applications industrielles très large du fait notamment de leur aptitude à la mise en forme. L'alliage étudié dans le cadre de cette étude (3003), a été fourni par Hydro à l'état brut de coulée sous forme de billette de 180 mm de diamètre. Afin de limiter l'incidence de ségrégations chimiques et structurales, les échantillons sont prélevés dans la zone de mi-rayon. L'analyse microstructurale de cet alliage (**figure 1**) révèle la présence d'une solution solide sursaturée, des précipités  $Al_6(Mn,Fe)$  et une faible quantité de précipités  $\gamma-Al(Mn,Fe)Si$ . Avant la mise en forme de l'alliage, un traitement d'homogénéisation est nécessaire afin de réduire la concentration en manganèse et contrôler la taille, la densité et la distribution de particules qui sont des éléments très influents sur la recristallisation, la texture et les propriétés mécaniques après mise en forme. Lors d'un traitement d'homogénéisation, de nombreux travaux montrent une transformation des précipités primaires  $Al_6(Mn,Fe)$  en précipités  $\gamma-Al(Mn,Fe)Si$  (Furrer 1979, Tr mborg 1994, Alexander *et al.* 2001) ainsi qu'une fine précipitation intragranulaire de dispersoïdes de nature cristallographique identique à celle de la phase  $\gamma-Al(Mn,Fe)Si$  (Li et Arnberg 2002). Ces séquences de transformations de phase ont été étudiées en relation avec le traitement d'homogénéisation par mesure de conductivité électrique (Li et Arnberg 2002), pouvoir thermoélectrique (Luiggi 1997a, 1997b) et microscopie électronique à transmission mais après retour à la température ambiante. La particularité de notre travail est de préciser, à température réelle par mesures in situ, les transformations de phase lors du chauffage jusqu'à la température d'homogénéisation depuis l'état brut de coulée. Les techniques utilisées sont la résistivimétrie électrique, la microscopie électronique à transmission (MET) et la diffraction des rayons X.



**Figure 1** : Image rétrodiffusée de l'état brut de coulée.

## PROCEDURES EXPERIMENTALES

La technique de résistivimétrie in situ utilisée ici a été mise au point au laboratoire pour l'étude du comportement des alliages métalliques lors de traitements thermiques ou thermo-mécaniques (Godard 1999) (**figure 2**). Elle est fondée sur la méthode des quatre points : l'échantillon ( $\varnothing=3$  mm,  $L=50$  mm) est équipé de 4 fils d'aluminium pur pour le passage d'un courant continu constant (2A) et pour la mesure de la différence de potentiel correspondante. Ce dispositif est placé au sein du four d'un appareil de dilatométrie pour réaliser les cycles thermiques qui sont contrôlés en temps réel grâce à un thermocouple de type K soudé sur l'échantillon et à une régulation numérique. En considérant que la résistivité électrique de l'alliage dépend essentiellement de la température et de la concentration des éléments en solution solide, la résistivité de l'aluminium pur est soustraite du signal expérimental à chaque température. La différence ( $\rho_{all} - \rho_{Al}$ ) traduit ainsi au 1<sup>er</sup> ordre la seule incidence des éléments solutés restant en solution dans la matrice. Ce mode différentiel, associé à une amplification analogique conséquente (gain d'environ  $10^4$ ) permet d'obtenir une grande sensibilité indispensable à la mise en évidence des séquences de transformation dans ces alliages, notamment dans le cas de sollicitations thermiques rapides.



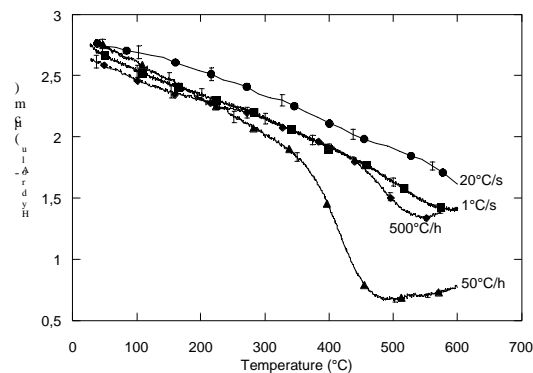
**Figure 2** : Dispositif expérimental de résistivimétrie in situ.

Les transformations de phase ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (CM12) équipé d'un porte-objet chauffant. Les échantillons, sont tout d'abord amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ  $20 \mu\text{m}$  puis dans un amincisseur électrolytique à double jet. L'électrolyte est une solution d'acide nitrique (30% Vol) et de méthanol (70% Vol) maintenue à une température de  $-20^\circ\text{C}$ . Une différence de potentiel de 20V est appliquée entre l'échantillon et les deux cathodes jusqu'à l'obtention d'un trou au centre de la pastille.

La diffraction des rayons X nous permet d'accéder à la nature cristallographique des phases en présence dans l'alliage à différentes températures. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre INEL CPS 120 à détecteur courbe (anode Co K ) équipé d'un four sous vide ( $10^{-5}$  Torr). Le porte-objet est utilisé en condition dynamique afin de prendre en compte les effets de taille de grain. La durée d'acquisition est de 2 heures à chaque pas de température.

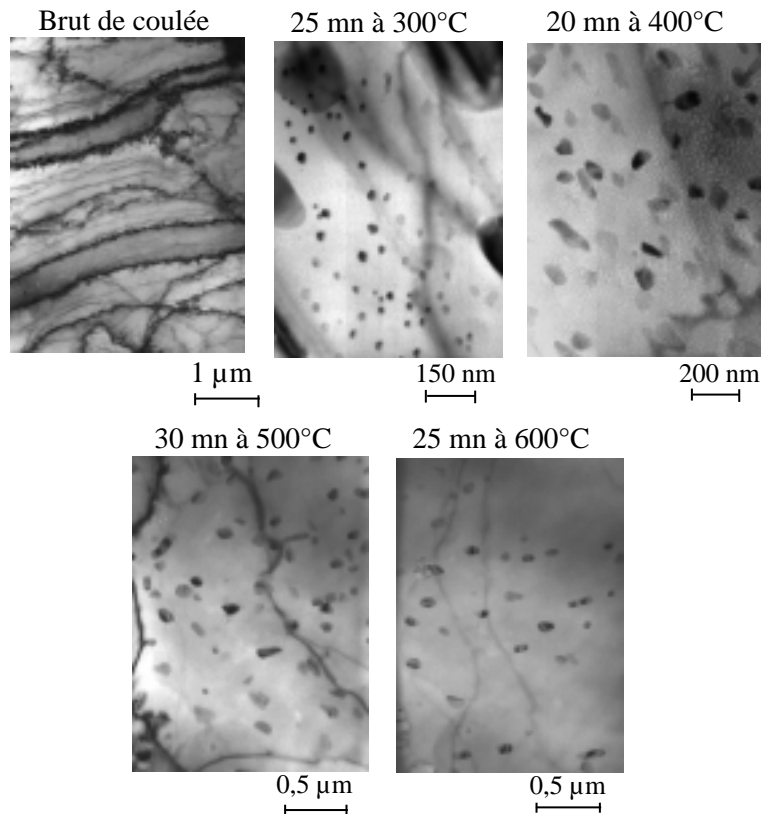
## RESULTATS ET DISCUSSION

L'évolution de la résistivité électrique différentielle de l'alliage AA3003 au cours de chauffages à différentes vitesses, à partir de l'état brut de coulée, est présentée sur la **figure 3**. On observe tout d'abord une variation linéaire de la résistivité avec la température, suivie d'une diminution prononcée entre 350°C et 500°C puis d'une augmentation au-dessus de 500°C. Ces températures caractéristiques augmentent avec la vitesse de chauffage mais aucune transformation n'est détectée pour le chauffage le plus rapide (20°C/s).



**Figure 3** : Variation de résistivité électrique au cours de chauffages continus.

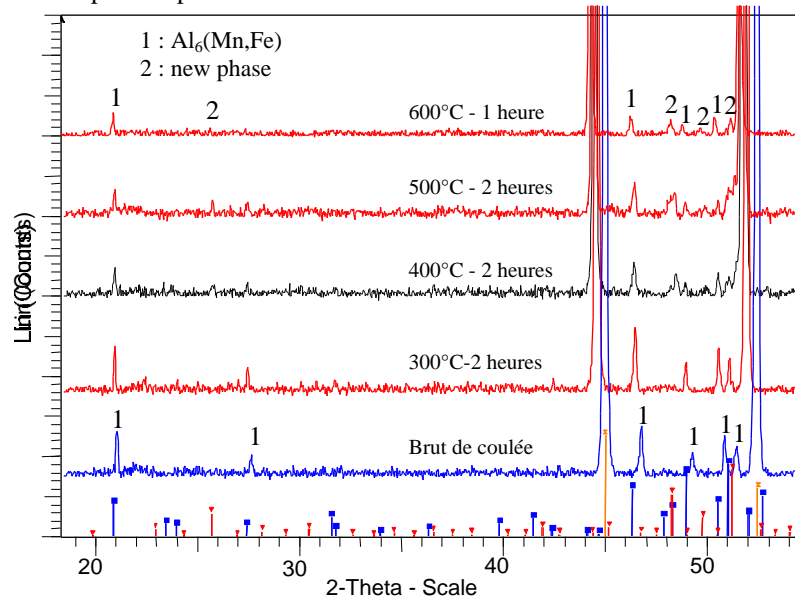
Afin d'expliquer ces variations de résistivité électrique depuis l'état brut de coulée, la microstructure en zone intergranulaire a été étudiée à température réelle à l'aide d'un porte-objet chauffant monté dans un MET. Les images en fond clair sont présentées sur la **figure 4**. Aucun changement n'est observé jusqu'à environ 300°C. A 300°C, une fine précipitation de dispersoïdes sphériques apparaît proche des précipités primaires, suivie par une précipitation intracellulaire à 400°C. La densité de ces dispersoïdes diminue et leur taille augmente lors des maintiens à 500°C et 600°C. Ces observations à différentes températures permettent d'associer la forte diminution de résistivité électrique (350°C-500°C) à l'augmentation de la fraction volumique de dispersoïdes et d'associer également l'augmentation de la résistivité électrique au-dessus de 500°C à une dissolution.



**Figure 4** : Images MET en champ clair, obtenues au cours d'un chauffage étagé.

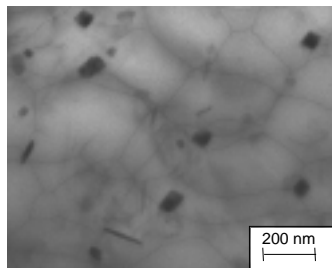
Nous avons ensuite cherché à connaître la nature cristallographique des phases précipitées. Pour ce faire, nous avons adopté la diffraction des rayons X in situ. A partir de l'état brut de coulée, nous avons effectué un chauffage interrompu par des maintiens isothermes afin de permettre l'enregistrement de spectres de diffraction des rayons X. Ces acquisitions sont présentées sur la **figure 5**. A l'état brut de coulée, deux phases sont identifiées comme étant la solution solide d'aluminium et  $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ . La détermination des paramètres de maille donne des résultats en très bon accord avec la littérature. Au cours du chauffage jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ , seules les positions angulaires de chaque phase sont modifiées à cause de la dilatation thermique (aucune présence de nouveaux pics). A  $400^\circ\text{C}$ , la précipitation d'une nouvelle phase est détectée (phase 2). Cette phase est indexée comme étant de structure cubique simple et contenant du silicium. A plus haute température, les limites techniques de l'appareillage ne permettent pas de détecter des modifications significatives. Cette technique vient donc confirmer les mesures de

résistivité électrique et l'analyse MET in situ en identifiant la précipitation d'une nouvelle phase à partir d'environ 350°C.



**Figure 5** : Spectres de diffraction des rayons X : chauffage à 50°C/h interrompu par des maintiens isothermes.

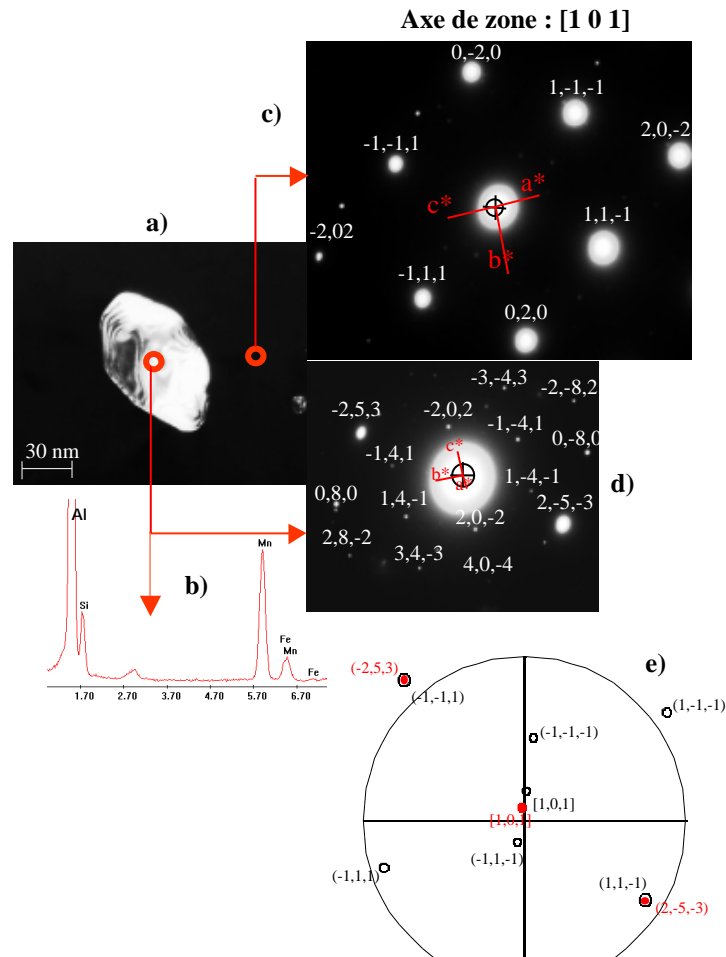
La précipitation des dispersoïdes a également été étudiée en mode faisceau convergent sur le MET. La microstructure observée après 1 heure à 500°C (**figure 6**) est caractérisée par des cellules de dislocations et des dispersoïdes sphériques ou cylindriques qui germent préférentiellement sur les dislocations. Ainsi, la germination est hétérogène et la cinétique est en partie contrôlée par la densité de dislocation.



**Figure 6** : Fond clair en mode faisceau convergent montrant les cellules de dislocation et les dispersoïdes après 1 heure à 500°C (chauffage à 20°C/s).

La composition chimique des dispersoïdes (**figure 7b**), déterminée sur plus de 20 particules, est proche de  $Al_{15}(Mn,Fe)_2Si$ . Il a été vérifié, au préalable, que

l'épaisseur de la lame est telle que l'incidence de la matrice n'est pas significative. La cristallographie de ces dispersoïdes a été identifiée par diffraction des électrons en sélection d'aire. Sur les **figures 7c** et **7d** sont portés respectivement les clichés de diffraction obtenus sur la matrice (axe de zone [101]) et sur les dispersoïdes (avec une faible désorientation). L'indexation de ces clichés a été simulée à l'aide du logiciel CaRIne en considérant la composition chimique des phases et l'arrangement atomique décrit par diffraction des rayons X. Les dispersoïdes sont de structure cubique simple avec un groupe d'espace P3m. En reportant les clichés de diffraction sur une projection stéréographique (**figure 7e**), on observe que les dispersoïdes possèdent une relation d'orientation avec la matrice :  $(-1,-1,1)_{Al} // (-2,5,3)_{-Al(Mn,Fe)Si}$ .



**Figure 7** : Cristallographie des dispersoïdes : fond sombre (a), spectre EDX (b), EDP de la matrice (c), EDP des dispersoïdes (d), projection stéréographique (e).

## CONCLUSIONS

Notre étude a permis, par la complémentarité des expérimentations in situ effectuées, de confirmer les transformations de phase mis en jeu lors du chauffage de l'alliage 3003 depuis l'état brut de coulée : pour les vitesses les plus lentes, précipitation de dispersoïdes à partir d'environ 300°C puis dissolution de ces mêmes dispersoïdes au-dessus de 500°C. La diffraction des rayons X in situ montre que la phase précipitée est cubique simple. La germination se fait préférentiellement sur les dislocations et la croissance avec une possible relation d'orientation  $(-1,-1,1)_{Al} // (-2,5,3)_{-Al(Mn,Fe)Si}$ . Ce travail, mené dans le cadre du programme européen VIRCAST, est actuellement suivi par des expérimentations en mode isotherme afin de préciser les cinétiques de ces transformations et les fractions transformées. La transformation des précipités primaires en phase  $\beta$  - Al(Mn, Fe)Si ainsi que l'évolution de la composition chimique résiduelle de la matrice sont également étudiées pour une description quantitative aussi exhaustive que possible des processus en vue de valider le modèle de précipitation que nous développons dans VIRCAST.

## REMERCIEMENTS

Ce travail est réalisé dans le cadre « the Fifth Framework Competitive and Sustainable Growth programme project GRD1-1999-10921 VIRCAST (Contract N° G5RD-CT-2000-00153) ». Cela inclut les partenaires : Alusuisse Technology & Management Ltd., Switzerland, Calcom SA, Switzerland, Elkem Aluminum ANS, Norway, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, Hoogovens Corporate Services, The Netherlands, Hydro Aluminum AS, Norway, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, Norwegian University of Science and Technology, Norway, Péchiney S.A., France, VAW aluminum AG, Germany, and IFE, Norway and SINTEF, Norway,.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALEXANDER D.T.L., HAMERTON R.G., CAMA H., GREER A.L., 2002 - Investigation the alpha transformation – a solid state phase change of dispersed intermetallic particles from an  $Al_6(Fe,Mn)$  to an  $\beta$ -Al-(Fe,Mn)-Si phase. *Light Metal*, 771-776.
- FURRER P., 1979 - Structure changes during heat treating of direct chill-cast Al-Mn alloy. *Z. Metallkunde*, **70**, 699-706.



- GODARD D., 1999 - Influence de la précipitation sur le comportement thermomécanique lors de la trempe d'un alliage Al-Zn-Mg-Cu, PhD. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 24-26.
- LI Y., ARNBERG L., 2002 - Precipitation of dispersoids in DC-cast 3003 alloy. *Mater. Sci. Forum*, **396-402**, Part 2, 875-880.
- LUIGGI N.J., 1997a - Isothermal precipitation of commercial 3003 Al alloys studied by thermoelectric power. *Metall. Mater. Trans. B*, **28B**, 125-133.
- LUIGGI N.J., 1997b - Analysis of thermoelectric power measurements in the study of precipitation kinetics in 3003 Al alloy. . *Metall. Mater. Trans. B*, **28B**, 149-159.
- TR MBORG E., 1994 - Phase transformation during homogenization of commercial AlMn alloys, PhD. Thesis, University of Trondheim (Norvège), 34-66.