



HAL
open science

Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu

Alexis Deschamps

► **To cite this version:**

Alexis Deschamps. Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 1997. Français. NNT: . tel-00370760

HAL Id: tel-00370760

<https://theses.hal.science/tel-00370760>

Submitted on 25 Mar 2009

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité: Science et Génie des Matériaux

préparée au **Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques**

dans le cadre de *l'Ecole Doctorale Matériaux et Génie des Procédés*

présentée et soutenue publiquement

par

Alexis DESCHAMPS

le 12 Juin 1997

**Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la
microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu**

JURY

M. J.D. EMBURY	Président
M. R. FOUGERES	Rapporteur
M. G. MARTIN	Rapporteur
M. P. SAINFORT	Examineur
M. H.R. SHERCLIFF	Examineur
M. Y. BRECHET	Examineur
M. P. GUYOT	Examineur

Table des matières

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Mécanismes de précipitation et de durcissement dans les alliages à durcissement structural Al-Zn-Mg-(Cu)	7
A. PRÉCIPITATION DANS LES Al-Zn-Mg-(Cu).....	8
A.1. Précipitation “homogène”	8
A.1.1. Nature cristallographique et chimique des phases en présence.....	8
A.1.2. Phénoménologie de la précipitation.....	14
A.1.3. Modèles théoriques pour la précipitation homogène.....	17
A.2. Précipitation hétérogène	23
A.2.1. Différents types de précipitation hétérogène (autres que sur les dislocations)	23
A.2.2. Précipitation sur les dislocations : différents types d’interaction possible.....	24
A.2.3. Précipitation sur les dislocations : comparaison entre différents alliages à base d’aluminium.....	25
A.2.4. Phénoménologie de la précipitation sur les dislocations dans les Al-Zn-Mg-(Cu)...	26
A.2.5. Modèles théoriques.....	28
A.3. Précipitation dynamique	32
B. INFLUENCE DE LA PRÉCIPITATION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES.....	34
B.1. Limite d’élasticité	34
B.1.1. Durcissement par solution solide.....	34
B.1.2. Durcissement par précipitation : considérations générales	35
B.1.3. Différents mécanismes d’interaction dislocation / précipité.....	37
B.1.4. Conséquences sur la limite d’élasticité.....	38
B.1.5. Lois de mélange.....	39
B.1.6. Application à nos alliages.....	40
B.2. Comportement plastique.....	41
B.2.1. Matériau monphasé : lois constitutives.....	41
B.2.2. Matériau comportant des précipités cisailables	49
B.2.3. Matériau comportant des précipités non cisailables	50
B.2.4. Application à nos alliages.....	53
C. Récapitulation : état des lieux vis-à-vis de notre problématique.....	54

CHAPITRE II : Matériaux et techniques expérimentales	55
A. Matériaux et traitements thermomécaniques.....	56
A.1. Matériaux	56
A.2. Traitements thermomécaniques.....	56
B. Méthodes d'investigation de la structure locale.....	59
B.1. Microscopie optique.....	59
B.2. Microscopie Électronique en Transmission.....	59
B.3. Sonde Atomique Tomographique.....	60
C. Méthodes d'investigation de la structure moyenne	62
C.1. Diffusion Centrale des Rayons X aux Petits Angles.....	62
C.1.1. Préparation des échantillons.....	62
C.1.2. Appareillages.....	63
C.1.3. Normalisation.....	66
C.1.4. Interprétation des données.....	67
C.2. Calorimétrie Différentielle à Balayage	71
C.2.1. Principe et appareillage.....	71
C.2.2. Interprétation et reproductibilité.....	72
C.3. Résistivité	73
C.4. Texture	76
D. Essais Mécaniques.....	77
D.1. Microdureté.....	77
D.2. Essais de Traction	77
 CHAPITRE III : Microstructures.....	 81
A. Structure granulaire.....	82
A.1. Morphologie.....	82
A.2. Texture	85
B. Précipitation présente après la trempe.....	86
B.1. Microstructure après une trempe eau.....	88
B.1.1. Nature et cohérence des dispersoïdes Al ₃ Zr.....	88
B.1.2. Répartition spatiale des dispersoïdes.....	92
B.2. Microstructure après une trempe air	94
B.2.1. Nature de la précipitation hétérogène.....	94
B.2.2. Répartition de la précipitation après une trempe air.....	98

C. Précipitation au cours du revenu.....	101
C.1. Nature de la précipitation structurale.....	101
C.1.1. Séquence de précipitation.....	101
C.1.2. Informations cristallographiques	107
C.2. Composition des précipités.....	112
C.2.1. Étude au MET.....	113
C.2.2. Étude en sonde atomique tomographique.....	115
C.2.3. Étude en Diffusion Centrale des Rayons X.....	117
C.2.4. Récapitulation.....	122
C.3. Taille et répartition de la précipitation	122
C.3.1. Informations spécifiques à la précipitation homogène.....	122
C.3.2. Influence d'une prédéformation sur le revenu.....	124
C.3.3. Paramètres influençant l'effet de la prédéformation.....	127
C.3.4. Influence de la trempe sur le revenu.....	131
D. Synthèse.....	133
CHAPITRE IV : Cinétiques de précipitation et durcissement structural ...	135
A. Matériau non prédéformé.....	136
A.1. Cinétique de précipitation à température ambiante	136
A.1.1. Alliage ternaire.....	136
A.1.2. Comparaison avec l'alliage 7010.....	137
A.2. Influence de la vitesse de trempe sur le revenu.....	138
A.2.1. Alliage ternaire.....	139
A.2.2. Comparaison avec l'alliage 7010.....	142
A.3. Influence de la vitesse de montée en température sur le revenu.....	143
A.3.1. Alliage ternaire après une trempe eau.....	143
A.3.2. Alliage ternaire après une trempe air.....	145
A.3.3. Comparaison avec l'alliage 7010.....	147
A.4. Récapitulation.....	151
B. Effet d'une prédéformation.....	152
B.1. Maturation à température ambiante.....	152
B.1.1. Alliage ternaire.....	152
B.1.2. Comparaison avec l'alliage 7010.....	153
B.2. Influence du taux de prédéformation sur le revenu pour différents traitements thermiques	154
B.2.1. Trempe eau, vitesse de montée lente	155
B.2.2. Trempe eau, vitesse de montée rapide.....	160
B.2.3. Trempe air.....	166
B.3. Influence du traitement thermique sur le revenu d'un état prédéformé.....	168
B.3.1. Alliage ternaire.....	168

B.3.2 Comparaison avec l'alliage 7010.....	169
B.4. Récapitulation de l'effet de la prédéformation	171
C. Précipitation dynamique.....	174
C.1. Étude par diffusion centrale des rayons X	174
C.1.1. Résultats bruts : caractérisation qualitative.....	174
C.1.2. Informations quantitatives	176
C.2. Étude par résistivité in-situ.....	178
C.2.1. Contribution de la précipitation statique.....	179
C.2.2. Contribution des dislocations à la résistivité	179
C.2.3. Comportement en solution solide	181
C.2.4. Comportement en présence de zones GP.....	183
C.3. Récapitulation : que peut-on dire sur la précipitation dynamique?	184
Questions à traiter dans les chapitres suivants	185
Modélisation des cinétiques de précipitation et du durcissement structural	185
Plasticité et écrouissage.....	185
 CHAPITRE V : Modélisation des cinétiques de précipitation et du durcissement structural	 187
A. Objectifs du modèle et démarche générale.....	188
B. Modèle de précipitation homogène.....	189
B.1. Données thermodynamiques	189
B.2. Régime de germination + croissance	190
B.3. Régime de croissance + coalescence	191
B.4. Passage d'un régime à l'autre	192
C. Précipitation sur les dislocations	193
C.1. Principe général	193
C.2. Évolution du rayon d'action des dislocations	194
C.3. Germination et croissance sur les dislocations.....	195
C.3.1. Germination	195
C.3.2. Transition pour la fin de la germination :.....	195
C.3.3. Croissance.....	196
C.4. Croissance et coalescence sur les dislocations.....	196
C.4.1. Cas de la coalescence pure	196
C.4.2. Cas réel	197
D. Modèle de durcissement structural	198
D.1. Cas d'un milieu homogène	198
D.1.1. Théorie générale	198
D.1.2. Cas du cisaillement.....	200

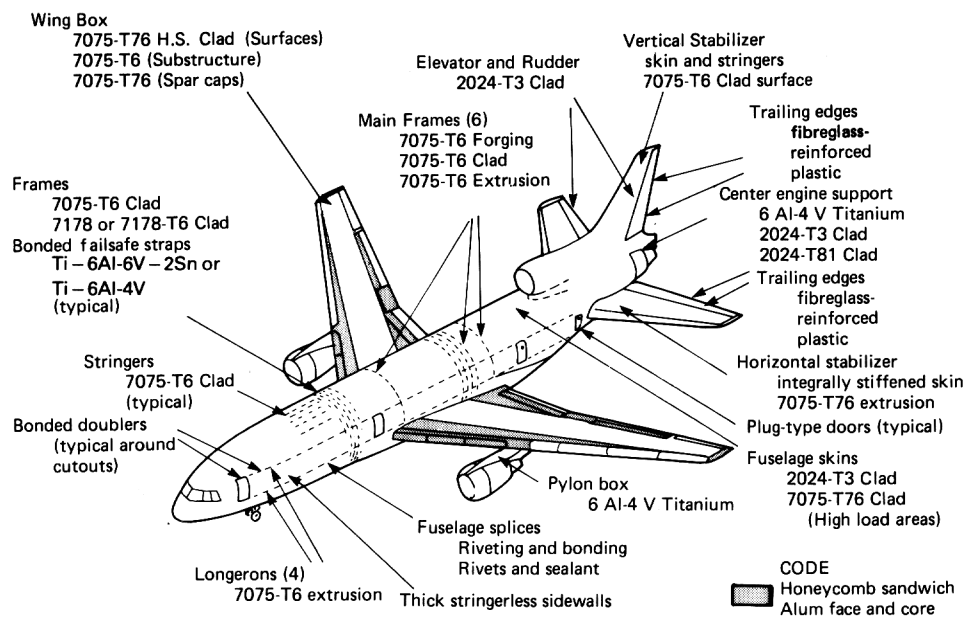
D.1.3. Cas du contournement d'Orowan.....	200
D.1.4. Estimation des paramètres k et β	201
D.1.5. Cas général : calcul de la contrainte d'écoulement	202
D.2. Application à la précipitation compétitive - lois de mélange.....	203
E. Applications du modèle.....	205
E.1. Validation du modèle mécanique.....	205
E.2. Matériau homogène	207
E.2.1. Influence de la température : construction d'une courbe TTT.....	207
E.2.2. Notion de temps équivalent.....	208
E.2.3. Détermination des paramètres pour nos alliages.....	210
E.2.4. Analyse de l'influence des différents paramètres	213
E.3. Matériau prédéformé.....	216
E.3.1. Évolution des différents paramètres sur un exemple.....	216
E.3.2. Influence du taux de déformation	218
E.3.3. Influence du traitement thermique.....	219
F. Conclusions sur le modèle	220
CHAPITRE VI : Déformation plastique et écrouissage.....	223
A. De la solution solide aux zones GP	224
A.1. Influence de l'état de précipitation.....	224
A.1.1. Effet de la présence des zones GP.....	224
A.1.2. Effet de la vitesse de trempe.....	227
A.2. Influence des paramètres de l'essai	228
A.2.1. Influence de la vitesse de déformation.....	229
A.2.2. Influence de la température.....	230
A.3. Durcissement dû à la précipitation dynamique.....	233
B. Des zones GP au pic de durcissement.....	236
B.1. Alliage ternaire.....	236
B.1.1. Matériau non prédéformé	236
B.1.2. Influence de la prédéformation.....	238
B.2. Comparaison avec l'alliage 7010.....	239
B.2.1. Matériau non prédéformé	239
B.2.2. Influence d'une prédéformation	240
C. États sur-revenus.....	241
C.1. Alliage ternaire.....	241
C.1.1. Influence du temps de revenu.....	241
C.1.2. Influence d'une prédéformation.....	242
C.1.3. Influence de la température.....	243

C.2. Comparaison avec l'alliage 7010.....	244
C.2.1. Influence du temps de revenu.....	244
C.2.2. Influence d'une prédéformation.....	246
C.3. Description quantitative de l'écroissage des états sur-revenus.....	246
Conclusions et perspectives	251
A. Point de départ.....	251
B. Conclusions.....	252
C. Perspectives	253
Références bibliographiques.....	257
Annexe : Modèle numérique de précipitation et de durcissement.....	263

Introduction générale

A. PRESENTATION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM DE LA SERIE 7000 (AL-ZN-MG-CU)

• Nous avons étudié durant cette thèse deux alliages de la série 7000. Les alliages de cette série comportent comme principaux éléments d'addition les éléments Zn, Mg et Cu, et sont avec les alliages de la série 2000 (Al-Cu) les alliages d'aluminium présentant les plus hautes caractéristiques mécaniques.



Les différents types de matériaux utilisés dans la construction d'un avion civil et leur localisation (d'après Charles et Crane, 1984)

Étant donné la faible densité de l'aluminium, ces alliages sont naturellement destinés aux applications nécessitant des propriétés mécaniques élevées pour un moindre poids, et pour lesquelles le prix n'est pas le seul argument déterminant. Nous pouvons voir dans le tableau ci-dessous que ces alliages sont particulièrement bien adaptés, par exemple, pour fabriquer des plaques devant résister au flambage.

À C'est pourquoi les alliages de la série 7000 sont très largement utilisés dans la construction aéronautique, et notamment pour la construction des avions civils, comme nous pouvons le voir dans la figure ci-dessus. Bien sûr on retrouvera les mêmes alliages dans d'autres domaines d'application très différents, comme notamment les loisirs (skis, piquets de tente, mousquetons, ...).

	Limite d'élasticité (MPa)	Module d'Young (GPa)	Densité	$E^{1/3}/\rho$ (flambage)
Acier inoxydable FV 520	1080	215	7.83	0.765
Alliage de Titane TA6V	830	110	4.43	1.08
Alliage d'Aluminium 7075 T76	470	72	2.8	1.48

Comparaison de la performance de l'alliage 7075 - T76 et de celle d'autres matériaux pour la tenue d'une poutre en flambage à masse minimale (d'après Charles et Crane, 1984)

• Penchons-nous maintenant sur le cas particulier d'une aile d'avion. Sa fabrication exige de nombreuses étapes, depuis la solidification jusqu'au produit final :

- Laminages à chaud et à froid
- Mise en solution et trempe
- Détensionnement (déformation plastique)
- Revenu
- Usinage

Chacune de ces étapes pose des problèmes spécifiques quant à l'utilisation du produit, et les limitations de l'utilisation de ces alliages sont notamment :

• **Problèmes de mise en forme et d'assemblage :**

- Ces alliages sont difficiles voire impossibles à souder.
- L'assemblage classique des tôles fines par rivetage induit une augmentation de masse et des concentrations de contrainte néfastes.
- Ainsi, la tendance actuelle est l'usinage dans la masse des voilures. Ce procédé nécessite l'obtention de tôles de fortes épaisseurs. Ces tôles fortes posent des problèmes importants de sensibilité à la trempe, qui rendent problématique l'utilisation de certains alliages comme le 7075. C'est pourquoi ont été développés de nouveaux alliages permettant de mieux répondre aux besoins des aviateurs : le 7050 aux USA et le 7010 en Europe notamment.

• **Problème liés aux propriétés d'usage :**

Malheureusement, les très hautes propriétés mécaniques statiques des alliages 7000 s'accompagnent de propriétés d'usage plus problématiques. Parmi les plus critiques pour des applications nécessitant une grande fiabilité, on peut citer :

- Corrosion sous contrainte
- Ténacité

- Vitesse de propagation de fissure

Ainsi, on ne peut généralement pas utiliser l'intégralité du potentiel des propriétés mécaniques de ces alliages, et il est souvent nécessaire de trouver un compromis entre l'ensemble des propriétés recherchées.

B. POSITION DU PROBLEME

L'étude des alliages à durcissement structural est souvent effectuée de façon séquentielle :

- tout d'abord on effectue une étude approfondie des transformations de phase
- puis on étudie le comportement mécanique de ces alliages dans un état donné (T6, T76, ...)

Cependant, la gamme de transformation des alliages 7000 est une succession de transformations de phases et de déformations plastiques, qui peuvent, soit se produire successivement (détensionnement puis revenu), soit conjointement (laminage à chaud).

Ainsi, il apparaît que pour obtenir le meilleur compromis entre les différentes propriétés d'usage d'un alliage (propriétés mécaniques, d'endommagement, de tenue à la corrosion, ...), il est nécessaire de connaître l'évolution de ces propriétés d'une manière intégrée tout au long du procédé d'élaboration.

À C'est afin de réaliser cette démarche qu'en relation avec Pechiney 5 thèses sont effectuées sur un même alliage (l'alliage 7010) dans le cadre du Contrat de Programme de Recherches "*Alliages à durcissement structural*". Ces 5 thèses portent sur les différentes étapes du traitement thermomécanique de l'alliage. Voici les sujets traités dans le chronologie de la gamme de transformations :

- Influence des différents paramètres du laminage à chaud et de la mise en solution sur la structure granulaire (thèse de Bruce Morere en cours, École des Mines de St-Étienne).
- Caractérisation et modélisation de la précipitation et des contraintes internes développées en cours de trempe après la mise en solution (thèse de David Godard, École des Mines de Nancy).
- Couplage entre déformation et précipitation au cours du revenu et conséquences de ce couplage sur les propriétés mécaniques (présente thèse).
- Endommagement et anisotropie des propriétés mécaniques (thèse en cours de Denis Solas, INPG).
- Comportement en fatigue (thèse soutenue de Guy Petton, puis post-doc de Michael Ghargouri, INSA Lyon).

Le problème posé dans le cadre de la présente thèse est l'interaction entre la déformation que l'on fait subir au matériau au cours du détensionnement et la précipitation développée au cours du revenu.

Plus spécifiquement, il s'agit de caractériser et de modéliser l'influence des différents paramètres du revenu thermomécanique sur cette interaction, et les propriétés mécaniques qui en résultent, tant du point de vue de la limite d'élasticité que du point de vue des propriétés d'érouissage.

C. METHODE

Pour répondre à ce problème nous avons combiné une approche de caractérisation avec une approche de modélisation.

Caractérisation des microstructures :

Nous avons combiné de nombreuses techniques expérimentales qui permettent de caractériser qualitativement et quantitativement les microstructures aux différentes échelles importantes :

- Microscopies optique et électronique en transmission
- Mesures de texture
- Diffusion Centrale des Rayons X in-situ en température
- Calorimétrie différentielle
- Résistivité in-situ en déformation
- Tomographie atomique

- Nous avons également utilisé les nouvelles possibilités de sources à haut flux de rayons X (rayonnement synchrotron) en diffusion centrale

Caractérisation des propriétés mécaniques :

- Pour la caractérisation systématique des propriétés mécaniques nous avons utilisé la microdureté
- Pour la caractérisation plus fine de l'érouissage nous avons effectué des essais de traction depuis la température ambiante jusqu'à 4.2K

Modélisation des cinétiques de précipitation et du durcissement structural :

Nous avons développé une modélisation permettant de décrire l'évolution de la microstructure et de la limite d'élasticité au cours du revenu, avec pour objectif que cette modélisation soit :

- Simple : nous élaborerons pour chaque phénomène individuel une formulation pouvant décrire notre problème le plus simplement possible.
- Transparente : Le nombre des paramètres ajustables sera maintenu au strict minimum et chacun de ces paramètres devra avoir une signification physique de façon à ce qu'on puisse en estimer l'ordre de grandeur.

- Robuste : il faudra connaître l'influence de la variation de chaque paramètre sur le résultat du modèle et que cette variation soit raisonnable.

CHAPITRE I

Mécanismes de précipitation et de durcissement dans les alliages à durcissement structural Al-Zn-Mg-(Cu)

Dans ce chapitre, nous présenterons une revue bibliographique des mécanismes de précipitation (partie A) et de durcissement (partie B) dans les alliages d'aluminium de la série 7000, c'est-à-dire les alliages Al-Zn-Mg-(Cu). Dans chacune de ces deux parties, nous développerons successivement les mécanismes propres à ces alliages et les modèles théoriques développés pour les décrire.

A. PRÉCIPITATION DANS LES Al-Zn-Mg-(Cu)

La précipitation dans le système Al-Zn-Mg-(Cu) est complexe. En effet, elle fait intervenir de nombreuses phases, métastables et stables, certaines étant bénéfiques pour les propriétés du matériau, d'autres n'étant que des hôtes indésirables. Cette partie présente une revue des mécanismes de précipitation de ces différentes phases. Nous verrons tout d'abord la précipitation dite homogène, puis les modifications apportées lorsqu'on étudie la précipitation sur les défauts structuraux (dislocations et joints de grains). Enfin nous verrons que cette précipitation peut être induite par une déformation.

A.1. Précipitation "homogène"

De fait, pratiquement toute précipitation en milieu solide est hétérogène : la germination se fait presque toujours sur des défauts du réseau cristallin, que ces défauts soient ponctuels (par exemple les lacunes), linéaires (dislocations), ou planaires (joints de grains, interfaces de précipités existants). Par la suite nous appellerons par convention précipitation homogène la précipitation qui ne garde pas de trace des défauts sur lesquels elle a germé (par exemple la germination de η' sur les zones GP), par opposition à la précipitation hétérogène dont les sites de germination sont pérennes (comme les dislocations). Ainsi, paradoxalement on pourra parler de germination hétérogène de la précipitation homogène!

Dans cette partie nous passerons d'abord en revue la nature et la composition chimique des différentes phases susceptibles de précipiter dans les alliages Al-Zn-Mg-(Cu). Ensuite nous présenterons la phénoménologie de leur précipitation, c'est-à-dire leur mode de germination, leur stabilité et l'influence de différents paramètres du traitement thermique (on peut se référer à la revue récente de Lendvai (1996). Enfin, nous présenterons quelques modèles qui permettent de rendre compte de ces effets.

A.1.1. Nature cristallographique et chimique des phases en présence

On peut classer les phases présentes dans les alliages Al-Zn-Mg-(Cu) en quatre catégories :

- i- les précipités durcissants : ce sont les précipités qui confèrent les propriétés mécaniques à l'alliage, ils sont formés avec les éléments d'alliage principaux. Ces précipités se forment à assez basse température et peuvent être totalement dissous par un traitement de mise en solution.
- ii- les dispersoïdes : stables à haute température, ils sont formés lors de la coulée et suivent tels quels l'ensemble de l'histoire du matériau. Les éléments d'alliage permettant leur formation (Zr, Cr ou Mn) sont introduits intentionnellement du fait que ces précipités jouent un rôle antirecristallisant.
- iii- les phases constituantes : elles ont les mêmes caractéristiques que les dispersoïdes, i.e. elles sont stables à assez haute voire très haute température, et ne se modifient pas lors des traitements thermo-mécaniques. Elles sont formées d'une part des impuretés présentes dans l'alliage (Fe, Si), et d'autre part de certains éléments d'addition principaux (Mg, Cu). Elles sont généralement indésirables car elles diminuent fortement la tenue en fatigue et la ténacité de ces alliages.

-iv- les particules d'oxyde : ces particules se forment dans le bain de métal liquide et sont également très néfastes pour les propriétés de l'alliage. Elles sont néanmoins en grande majorité filtrées lors de la coulée.

Dans cette étude nous n'avons pas abordé les problèmes de ténacité, de tenue en fatigue ou de rupture de ces matériaux. Ainsi nous ne présenterons pas plus avant les phases constituantes et les particules d'oxyde. Une bonne revue des phases constituantes a été faite par Ayer et co-auteurs (1985).

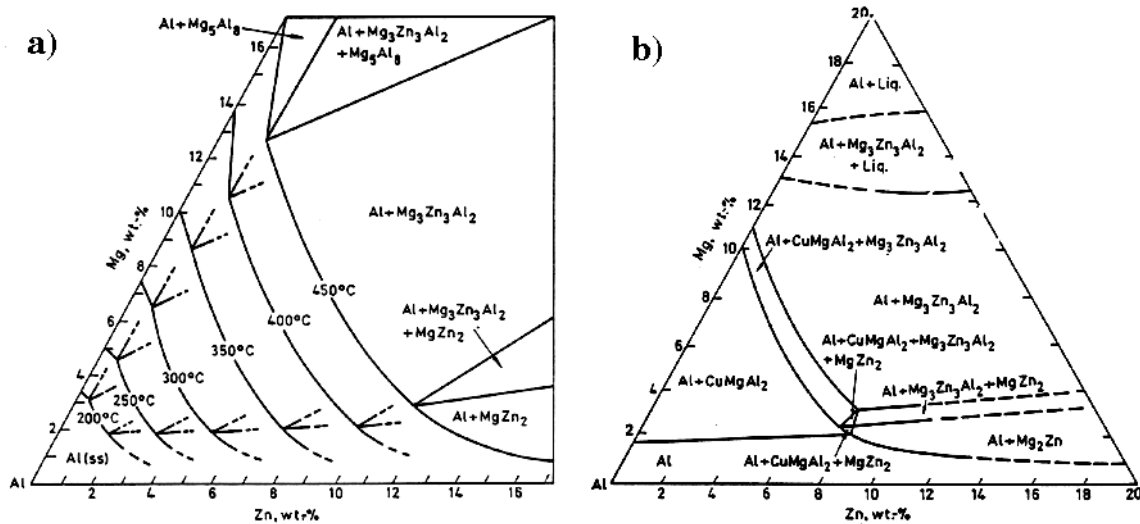


Figure 1.1 : a) Coin riche en Aluminium du diagramme de phase Al-Zn-Mg : position du solvus à différentes températures ; b) Coupe du diagramme de phase Al-Zn-Mg-Cu pour une concentration en Cu de 1.5% en poids et une température de 460°C.

La séquence de précipitation dans les Al-Zn-Mg-Cu dépend de la composition de l'alliage. Deux séquences sont généralement proposées :

- 1- Solution solide -> Zones de Guinier-Preston (GP) -> η' -> η
- 2- Solution solide -> T' -> T

La séquence 2 est favorisée à l'équilibre thermodynamique dans les alliages riches en Mg ($c_{Mg} > 2\%$ pds) (Mondolfo 1971). Cependant, lors de traitements à basse température, on observe souvent la première séquence même dans des alliages du domaine [Solution solide + T] car la germination des phases de type T fait appel à une énergie d'activation plus importante. Dans notre cas, nous avons toujours observé la séquence 1, bien que selon les diagrammes de phase de Mondolfo nous nous trouvions dans la partie du diagramme (Solution solide + T + η). C'est pourquoi dans la suite nous ne passerons en revue que la première séquence de précipitation (déjà suffisamment complexe!). On peut trouver de nombreuses informations sur les phases T' et T dans la revue de Mondolfo (1971) ou plus récemment dans la revue de Degisher et co-auteurs (1980).

A.1.1.a) Les Zones de Guinier-Preston

À basse température la solution solide se décompose en zones GP. Ces zones ont la même structure cristallographique que l'Aluminium. Contrairement aux alliages Al-Cu, par exemple, où les zones GP ont une forme de plaquettes dont l'épaisseur peut être réduite à un seul plan atomique, dans les alliages Al-Zn-Mg elles sont de forme sphérique, comme dans les alliages Al-Zn. Cette forme sphérique, observée en MET traditionnel depuis longtemps (Embury et Nicholson 1965), a récemment été observée directement par MEHR (Mukhopadhyay 1994).

On considère généralement que cette morphologie est due à la compensation des écarts d'encombrement stérique à l'Aluminium des différents éléments d'addition : en effet, le Mg est plus gros que Al de 12%, le Zn plus petit de 2.8%, le Cu plus petit de 10.2% (Fickett 1971). La compensation des effets de taille dans un précipité contenant chacun de ces éléments limite ainsi les contraintes de cohérence.

De nombreux auteurs ont proposé la présence de deux familles de zones GP dans les Al-Zn-Mg ternaires :

- Ungar et co-auteurs (1979a et 1979b) ont mesuré en diffusion centrale des RX la présence de deux familles de zones GP de tailles différentes, dont la plus petite disparaît au cours de la maturation de l'alliage.
- Sur la base de mesures de diffusion centrale des neutrons, Blashko et co-auteurs (1982) ont également proposé l'existence de deux familles de zones GP, l'une de taille très réduite et constante ($R=3$ à 4 \AA), qu'ils assimilent à un ordre local, et l'autre de taille croissante au cours de la maturation.
- A partir de mesures d'annihilation de positrons, Dlubek et co-auteurs (1987) ont défini l'existence de deux familles de zones GP, l'une ne contenant que des atomes de Zn et Al, l'autre contenant des atomes de Al, Zn, Mg et des lacunes. Cependant, ces auteurs indiquent que la première famille de zones GP est absente dans les alliages contenant plus de 1% at de Mg.
- Enfin, Nagy et co-auteurs (1984) montrent que la dissolution des zones GP au cours d'une expérience de DSC provoque un seul pic endothermique dans le ternaire, mais deux pics dans un alliage Al-Zn-Mg-Cu, ce qu'ils interprètent comme la présence de deux sortes de zones GP, des zones [Mg,Zn] et des zones [Mg,Zn,Cu].

Il faut rester cependant très prudent vis-à-vis de ces mesures :

- Pour ce qui est des mesures de RX ou de Neutrons, l'interprétation repose sur une faible rupture de pente du diagramme de Guinier (représentant $\ln(I)$ vs q^2 , où I est l'intensité mesurée au vecteur de diffusion q), qui est très délicate à interpréter : il est rare que deux familles de précipités soient de tailles suffisamment différentes pour pouvoir être séparées par ce moyen. De plus, la diffusion apportée par des zones de petite taille (par exemple 5 \AA) résulte en une intensité très faible distribuée à des angles assez grands (q de l'ordre de 0.2 à 1 \AA^{-1}). Dans cette situation, l'intensité provenant des précipités peut être facilement confondue avec l'intensité résiduelle de Laue ainsi qu'avec la fluorescence dans le cas où la source n'est pas parfaitement monochromatique. Enfin on peut s'interroger sur la signification physique d'un rayon décroissant au cours du revenu, comme c'est le cas de la mesure effectuée par Ungar et co-auteurs.

- Quant aux mesures d'annihilation de positrons, elles ne trouvent qu'une seule famille de zones GP pour des concentrations en Mg supérieures à 1% at, ce qui correspond au cas qui nous intéresse.

À Ainsi, à toutes fins utiles, il semble qu'il soit suffisant de considérer une seule famille de zones GP, que ce soit pour les phénomènes de cinétique de précipitation, de réversion ou de germination ultérieure.

+ Il est par contre très important de connaître la composition de ces zones : teneurs relatives en Zn, Mg, Cu mais également teneur en Al ; ceci est nécessaire pour connaître la fraction volumique, paramètre indispensable pour toute modélisation des propriétés mécaniques.

Malheureusement, il n'existe pas de technique expérimentale vraiment fiable pour estimer ces concentrations : la mesure de l'intensité intégrée en diffusion centrale ne peut être reliée à la composition que de manière indirecte, et des techniques émergentes comme la Microscopie Ionique à Effet de Champ couplée avec une Sonde Atomique Tomographique (FIM/AP), ne donnent pas encore des résultats cohérents entre eux. Avec ces réserves, voici le résultat des différentes études qui ont été menées :

- Groma et Szentirmay (1978) proposent à partir de mesures de Pouvoir Thermo-Electrique que la formation des zones GP dans les Al-Zn-Mg commencerait uniquement par la formation de zones binaires Al-Zn, les atomes de Mg n'intervenant que dans un deuxième temps. Nous jugeons cette mesure peu fiable en raison du manque de compréhension de l'influence des zones GP sur le PTE.
- Groma et co-auteurs (1979) comparent le comportement en diffusion centrale des RX de nombreux alliages Al-Zn-Mg. En faisant l'hypothèse (forte!) que la composition en Zn des zones GP est indépendante de la concentration nominale de l'alliage, ils obtiennent par une analyse de l'intensité intégrée la composition suivante pour ces zones : $x_{Mg}=40$ at%, $x_{Zn}=50$ à 60 at%.
- Hono et co-auteurs (1992) ont déterminé par FIM/AP la composition des zones GP dans un alliage Al-2at%Zn-2at%Mg-0.5at%Cu : 20 à 25% Zn, 15 à 20% Mg, 1 à 3% Cu, 50 à 60% Al. Cette mesure paraît assez fiable, cependant il faut rester prudent quant à la teneur en Al, qui est toujours très délicate à estimer correctement par cette méthode.

A.1.1.b) La phase métastable η'

Aux températures intermédiaires (typiquement 120°C-180°C) apparaît la phase métastable η' . Cette phase est très importante car c'est elle qui confère à l'alliage sa plus grande limite d'élasticité. Elle est soit cohérente soit semi-cohérente et se forme en plaquettes sur les plans (111) de l'aluminium. En raison de la très faible épaisseur de ces plaquettes il est très difficile de connaître avec précision la structure cristallographique de η' ; celle-ci a toujours fait et fait encore l'objet d'une controverse :

- L'hypothèse généralement retenue est celle d'une structure hexagonale, avec comme relation d'orientation $(0001)_{\eta'} // (111)_{Al}$ et $(10\bar{1} 0)_{\eta'} // (110)_{Al}$. Cette hypothèse comporte trois avantages :
 - Le premier est qu'ainsi le plan basal de η' se trouve sur une autre structure hexagonale, i.e. le plan $(111)_{Al}$, bien que le désaccord paramétrique soit assez élevé.
 - Le deuxième est que cette structure peut directement se transformer en la phase η (plus précisément η_2) moyennant un simple changement de paramètre.
 - Le troisième est la simplicité!

Le paramètre $a_{\eta'}$ est assez bien connu dans cette hypothèse, puisqu'il est estimé généralement à 4.96 Å et ceci que ce soit dans les Al-Zn-Mg ou dans les Al-Zn-Mg-Cu

(Thomas et Nutting 1959, Auger et al. 1974, Regner 1981, Park et Ardell 1983). D'autres auteurs trouvent des valeurs légèrement différentes mais proches (4.89Å pour Auld et Cousland 1971, 4.97Å pour Chou 1978). Du fait de la faible épaisseur des plaquettes η' , le paramètre $c_{\eta'}$ est bien moins connu, et les valeurs données dans la littérature varient entre elles d'un facteur 3! (8.68 Å pour Thomas et Nutting 1959, 13.74 Å pour Auld et Cousland 1971, 14.03 Å pour Auger et al. 1974 et Regner 1981, 5.54 Å pour Chou 1978).

- Cependant plusieurs auteurs ont proposé d'autres structures, qui selon eux correspondent mieux aux diagrammes de diffraction observés en MET. Citons par exemple la structure monoclinique (Gjonnes et Siemensen 1970) et la structure orthorhombique (Yan et al. 1991). Enfin Thackery (1968) a observé la présence d'une phase non identifiée, baptisée phase X, qui serait différente de la phase η' mais dont le domaine de température de formation est identique (135 à 180°C) (il se peut que cette phase soit équivalente à la phase T').

La composition de la phase η' a fait l'objet d'assez peu d'études, qui ont toutes été réalisées par FIM/AP, dont les résultats (surprenants) demandent à être confirmés :

- Dans le 7150 (2.8at%Zn, 2.8at%Mg, 1at%Cu), Brenner et co-auteurs (1991) trouvent une composition proche de $Mg(Zn,Cu,Al)_2$ pour des précipités η' formés au cours d'un traitement de re-précipitation (après une rétrogression). Ils estiment ainsi une composition de 10 à 15% Al, 15 à 20% Cu, 30 à 40% Zn et 30 à 40% Mg.
- Sur le même 7150 RRA, Warren et al. (1992) trouvent une composition radicalement différente, avec une teneur en Al de 75 à 85%!
- Enfin, dans une étude très récente sur le 7050 (2.66at%Zn, 2.74at%Mg, 0.96at%Cu), Bigot et co-auteurs donnent une composition de : 55 à 60% Al, 15 à 20%Mg, 22 à 24%Zn, 2 à 2.5%Cu.

A.1.1.c) La phase d'équilibre η

La phase η (de composition théorique $MgZn_2$ dans Al-Zn-Mg ternaire) a une structure hexagonale de paramètres de maille $a_{\eta} = 5.15$ à 5.23 Å et $c_{\eta} = 8.48$ à 8.62 Å. Cette structure est valable aussi bien dans les alliages ternaires que quaternaires. Ces mesures sont le résultat de nombreuses études dont on peut trouver une revue détaillée dans Mondolfo (1971) ou Degisher et al. (1980). L'orientation de la phase η possède de très nombreuses variantes (tableau I.1). Ces variantes sont associées au mode de formation (sur η' , sur des dislocations, sur des joints de grains, etc...), et conduisent à des morphologies différentes. La phase η est semi-cohérente lorsqu'elle est de petite taille, sinon elle est incohérente.

Les propriétés élastiques de cette phase (importantes pour les propriétés mécaniques) ont été mesurées par Shannette et Smith (1969) sur des monocristaux massifs, lesquels trouvent notamment un module d'Young de 59 GPa, ce qui est une valeur moyenne entre les modules de Mg et Zn.

Enfin, on est toujours confronté à l'épineux problème de la composition. Si sur des cristaux massifs la composition $MgZn_2$ est bien respectée, il n'en est pas nécessairement de même pour des précipités de petite taille, comme l'ont montré plusieurs études récentes par FIM/AP :

- Brenner et co-auteurs (1991) dans le 7150 trouvent la même concentration que pour η' (voir ci-dessus).
- Warren et co-auteurs (1992), dans le même 7150 trouvent une teneur en Al des précipités η de 45 à 55%.
- Bigot et co-auteurs (1995), dans le 7050 trouvent une composition des précipités η de 40% Al, 25% Mg, 25% Zn et 10% Cu.

Ainsi on voit que même pour la phase d'équilibre, la question de la composition n'est pas résolue, ce qui pose des problèmes quant à l'interprétation des propriétés mécaniques, puisque celles-ci dépendent toutes fortement de la fraction volumique précipitée.

Variété	Relations d'orientation	
η_1	$(00.1)_\eta // (110)_a$	$[10.0]_\eta // [001]_a$
η_2	$(00.1)_\eta // (1\bar{1}\bar{1})_a$	$[10.0]_\eta // [110]_a$
η_3	$(00.1)_\eta // (1\bar{1}\bar{1})_\alpha$	$[11.0]_\eta // [110]_\alpha$
η_4	$(00.1)_\eta // (110)_\alpha$	$[\bar{1} 2.0]_\eta // [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha$
η_5	$(30.2)_\eta // (110)_\alpha$	$[\bar{1} 2.0]_\eta // [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha$
η_6	$(20.1)_\eta // (1\bar{1} 2)_\alpha$	$[\bar{1} 2.0]_\eta // [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha$
η_7	$(10.4)_\eta // (110)_\alpha$	$[\bar{1} 2.0]_\eta // [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha$
η_8	$(00.1)_\eta // (31\bar{1})_\alpha$	$[\bar{1} 2.0]_\eta // [1\bar{1} 2]_\alpha$
η_9	$(00.1)_\eta // (110)_\alpha$	$[\bar{1} 2.0]_\eta // [001]_\alpha$
η_{10}	$(00.1)_\eta // (1\bar{1}\bar{1})_\alpha$	$[11.0]_\eta // [1\bar{3} 4]_\alpha$
η_{11}	$(00.1)_\eta // (110)_\alpha$	$[10.0]_\eta // [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha$

Tableau 1.1 : les variétés de la phase d'équilibre η et leurs relations d'orientation avec la matrice d'aluminium (d'après Degisher et al., 1980)

A.1.1.d) Le dispersoïde Al_3Zr

Les dispersoïdes Al_3Zr se forment lors de la coulée puis ne subissent pas de modification sensible ultérieurement : Nes (1972) a montré qu'à 460°C (température souvent employée lors de traitements de mise en solution), aucune précipitation sensible des dispersoïdes n'apparaissait en 24h.

- Leur structure généralement observée est du type L_{12} (métastable) et de paramètre de maille 4.08 Å (Nes 1972). Le désaccord paramétrique avec la matrice Al est de 0.8 à 1% (Ryum 1969, Nes 1972). Dans les cas qui nous concernent, leur forme est sphérique.
- La structure stable de la phase Al_3Zr est une structure tétragonale, cependant elle n'apparaît qu'à haute température et ne nous intéresse pas ici.

A.1.2. Phénoménologie de la précipitation

Avant de présenter la phénoménologie de la précipitation des différentes phases, il nous semble utile de préciser les données de diffusion des différentes espèces que nous trouvons dans nos alliages, c'est-à-dire Mg, Zn, Cu, Fe, Si et Zr, dans l'aluminium. Nous donnons ci-dessous les valeurs des constantes de diffusion de ces différents éléments, ainsi que les valeurs des coefficients de diffusion pour les trois températures que nous avons principalement utilisées : 20°C (maturation à température ambiante), 160°C (température de revenu) et 475°C (mise en solution). D'autres auteurs ont donné une bonne récapitulation des constantes de diffusion dans l'aluminium, par exemple Bockstein (1996).

	D_0 ($10^8 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)	E_{diff} (eV)	D à T=20°C (m^2s^{-1})	D à T=160°C (m^2s^{-1})	D à T=475°C (m^2s^{-1})
Mg	1.24	1.354	$6.68 \cdot 10^{-16}$	$2.23 \cdot 10^{-8}$	$9.52 \cdot 10^{-2}$
Zn	0.25	1.242	$1.13 \cdot 10^{-14}$	$9.01 \cdot 10^{-8}$	0.109
Cu	0.65	1.403	$5.03 \cdot 10^{-17}$	$3.14 \cdot 10^{-9}$	$2.34 \cdot 10^{-2}$
Fe	53	1.904	$1.01 \cdot 10^{-23}$	$3.83 \cdot 10^{-13}$	$8.08 \cdot 10^{-4}$
Si	2.08	1.412	$1.1 \cdot 10^{-16}$	$7.68 \cdot 10^{-9}$	$6.3 \cdot 10^{-2}$
Zr	728	2.512	$4.93 \cdot 10^{-33}$	$4.47 \cdot 10^{-19}$	$8.96 \cdot 10^{-7}$

Tableau I.1 : constantes de diffusion et coefficients de diffusion à certaines températures des éléments Mg, Zn, Cu, Fe, Si et Zr dans Al (source : *Diffusion in solid metals and alloys*, 1990)

A.1.2.a) Zones GP

- Rôle des lacunes et diffusion des différentes espèces

Il est bien établi désormais que la formation des zones GP dans les alliages d'Aluminium est étroitement reliée à la présence d'une sursaturation de lacunes due à la trempe. Un modèle de précipitation des zones GP aidée par les lacunes a été développé par plusieurs auteurs (Federighi 1958, Federighi et Thomas 1962, Girifalco et Herman 1965). Son principe est le suivant :

Les lacunes en sursaturation forment des complexes avec les atomes de soluté. Ces complexes se dissolvent à l'interface du précipité en raison d'une énergie d'interaction plus faible entre les lacunes et les solutés dans la zone GP. Ainsi les lacunes seules se trouvent-elles en sursaturation autour de la zone GP et rediffusent dans la matrice, pour se recombinaison avec d'autres solutés. Par ce mécanisme, dit de la "pompe à lacunes", on peut expliquer pourquoi la sursaturation en lacunes est gardée tout au cours de la maturation.

À la température de mise en solution, on peut connaître la concentration en lacunes. Si cette température est trop haute (à partir de 520°C selon Wolter et al. 1990 et Fabian et Wolter 1991), les lacunes se regroupent en boucles de dislocations lors de la trempe. Sinon, suivant la vitesse de trempe, une grande partie reste en sursaturation à température ambiante. Ces mêmes auteurs ont calculé la concentration en lacunes restant à température ambiante dans Al-3at%Zn-1.5at%Mg après une mise en solution et une trempe rapide. À la température de mise en solution que nous avons utilisé (475°C), cette concentration est environ de $5 \cdot 10^{-3}$.

D'autre part, Embury et Nicholson (1965), sur la base d'expériences sur les zones dénudées en précipités, ont calculé le coefficient de diffusion des lacunes en sursaturation dans les Al-Zn-Mg : $D_0=10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $E=0.9$ à 1 eV . Ils en ont déduit une énergie de liaison soluté-lacune de 0.4eV , qu'ils ont associé au Mg, qui, étant nettement plus volumineux, a une énergie de liaison avec les lacunes plus grande que le Zn.

La diffusion des solutés en présence des lacunes et autres solutés n'a pas été vraiment étudiée. Citons simplement l'étude de Doig et co-auteurs (1973) qui ont calculé le coefficient de diffusion de Mg en présence de Zn : $D_0=7.10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$; $E=1.26 \text{ eV}$. Ceci est très proche des valeurs des solutés seuls.

- Al-Zn-Mg : formation des zones GP

La germination des zones GP ne se fait pas de façon homogène, mais sur des amas de lacunes de trempe (Asano et al. 1976).

La limite en température de formation des zones GP a été abondamment étudiée dans la littérature, que ce soit par des mesures de résistivité, de calorimétrie différentielle ou de propriétés mécaniques. Elle est comprise entre 100 et 155°C (Lorimer et Nicholson 1966, Cornish and Day 1969, Asano et al. 1976, Ungar et al. 1979a, Gueffroy et Löffler 1981).

Cette large gamme de températures tient probablement aux techniques utilisées : 100°C est une valeur obtenue en considérant la température à partir de laquelle le pic de résistivité n'apparaît plus, mais ceci n'est pas nécessairement relié à l'absence de zones GP. 155°C est une valeur obtenue à partir d'observations MET, qui ne sont pas non plus totalement fiables. Les meilleures mesures proviennent sans doute de la DSC, et donnent une température de 120 - 130°C .

L'énergie d'activation de la formation des zones est assez faible, de l'ordre de 0.4 eV (Lorimer et Nicholson 1966).

Enfin, Ryum (1975) a observé que la formation des zones GP est assez insensible au chemin de trempe : celle-ci est insensible à la température de trempe dans la gamme 400 - 475°C , et de plus un passage d'une minute à 200°C lors de la trempe (diminuant fortement la concentration en lacunes) n'affecte que très peu la cinétique de précipitation à température ambiante. Ceci est en contradiction avec les résultats de Fabian et Wolter (1991) qui trouvent une nette dépendance de la cinétique de formation des zones GP avec la température de trempe.

- Dissolution des zones GP

La dissolution des zones GP au-delà de leur limite de solubilité est d'une grande importance : en effet, comme nous le verrons plus tard, les zones GP sont des germes très efficaces pour les précipités η' . De ce fait ce phénomène a été abondamment traité dans la littérature.

Suivant l'état initial et les différentes techniques de mesure utilisées, la température de réversion totale est située entre 100 et 170°C (Groma et Kovacs-Csetenyi 1975, Ungar et al. 1976, Kovacs et al. 1977, Lendvai et al. 1979). D'autre part, l'énergie d'activation de cette dissolution est élevée, comprise entre 1.3 eV et 1.7 eV (Lorimer et Nicholson 1966, Ungar et al. 1976, Papazian 1982).

- Influence du Cuivre

La grande majorité des études fondamentales ci-dessus ont été effectuées sur les alliages ternaires. Cependant, les alliages 7000 ne sont utilisés quasiment que dans leur forme au minimum quaternaire.

L'influence du Cu est triple :

- stabilisation des zones GP à de plus hautes températures (Livak et Papazian 1984, Nagy et al. 1984) ;
- augmentation du taux de germination (Smith et Grant 1971) ;
- ralentissement de la cinétique de croissance (Nagy et al. 1984).

A.1.2.b) Phénoménologie de la précipitation : η'

Du point de vue des applications industrielles, le point critique dans la séquence de revenu est sans aucun doute la germination de la phase η' . En effet, c'est la finesse de cette germination qui va déterminer les propriétés mécaniques qu'un alliage peut atteindre au pic de durcissement. Il n'est donc pas surprenant que la germination de η' ait été abondamment étudiée dans la littérature.

La phase η' apparaît assez tôt par transformation des zones GP : dès 60°C selon Lendvai et co-auteurs (1979), à partir de 100°C selon Ungar et co-auteurs (1979b). La germination directe de η' apparaît à plus haute température, vers 120 à 150°C (elle fait suite aux températures de formation des zones GP que nous avons revues ci-dessus).

Généralement, on considère qu'à ces températures elle est rapidement transformée en phase η , mais Guyot et Cottignies (1996) indiquent une coalescence de η' après des temps assez longs à 120 et 150°C, avec une énergie d'activation de 1.39 eV.

La germination de η' peut se faire sur différents sites, que l'on peut classer par ordre d'efficacité : germination en volume, germination sur des amas de lacunes de trempe, et germination sur des zones GP.

- La germination dans le volume a été étudiée par Ryum (1975), en faisant une trempe interrompue 1 minute à 200°C suivi d'une trempe jusqu'à température ambiante (l'alliage ne comportant alors que peu de lacunes) puis immédiatement un traitement de revenu. Les propriétés mécaniques qui en résultent sont alors catastrophiques, car la germination de η' ne peut se faire que de manière homogène.
- La germination en l'absence de zones GP peut se faire d'une manière relativement efficace en présence d'un nombre suffisant de lacunes de trempe. Plusieurs auteurs ont proposé un mécanisme de germination sur de tels amas pour expliquer la relative bonne germination de η' lorsque le revenu est effectué immédiatement après une trempe (Ryum 1975, Asano et al. 1976, Zahra et al. 1981). Cependant il n'est pas clairement déterminé si ces amas sont composés uniquement de lacunes ou bien de complexes solutés-lacunes. Dans cette situation, la germination de η' dépend alors de manière critique des conditions de trempe (Zahra et al. 1981).

- La germination de loin la plus favorable se fait sur les zones GP. Celle-ci a été depuis longtemps déduite d'observations indirectes montrant que la présence de zones GP lors de la germination de η' amenait une dispersion beaucoup plus fine (Löffler et al. 1979). Différents mécanismes ont été proposés pour cette germination. Lorimer et Nicholson (1968) proposent un modèle de germination de η' sur les zones GP basé sur la théorie de la germination hétérogène, alors que Kabish (1980) et co-auteurs proposent une transformation directe des zones GP en η' . Le premier modèle est supporté par les observations récentes de Mukhopadyay (1994) en MEHR qui montrent des précipités η' germés directement sur des zones GP.

Â Il y a ainsi une compétition entre la dissolution des zones GP et la germination de η' , puisque ces deux phénomènes se produisent dans les mêmes gammes de températures (100-150°C). La germination de η' ne peut se faire que sur des zones GP d'une taille suffisante (Bardhan et Starke 1968). Si l'on diminue la vitesse de montée en température lors d'un traitement de revenu, on passe d'un mécanisme de réversion totale des zones GP à un mécanisme de réversion partielle puis de précipitation de η' sur les zones GP restantes (Ungar et Honyek 1985). Cependant, même dans le cas où la réversion est complète, Kovacs a proposé qu'il subsiste des fluctuations locales de soluté qui aident à la germination de η' (Kovacs et al. 1977).

Le domaine d'apparition de η' dépend de la composition de l'alliage. Ungar et co-auteurs (1979b) indiquent que l'on passe d'un régime de réversion totale des zones GP avant germination des η' à un régime de germination hétérogène lorsque la composition en Zn dépasse 2.5 at%. D'autre part, la présence de Cu a une influence sur la phase η' : d'une part elle la stabilise (Auger et al. 1974), et d'autre part le domaine de recouvrement entre les zones GP et η' est élargi, rendant la formation de la phase η' moins sensible à la trempe (Livak et Papazian 1984).

A.1.2.c) Phénoménologie de la précipitation : η

La phénoménologie de la précipitation de la phase η dans le milieu homogène a été peu étudiée, peut-être parce qu'il n'y a pas grand chose à en dire. Lors des traitements de revenu habituels, elle apparaît par transformation de η' , soit directement (auquel cas elle apparaît dans l'orientation η_2), soit par germination hétérogène sur η' (Auger et al. 1974, Kabish et al. 1980). On observe essentiellement les phases η_1 , η_2 et η_4 , la première étant dominante lorsque la précipitation a lieu par germination sur η' , la deuxième par transformation directe et la troisième lors d'une germination plus directe dans le volume. Une étude théorique permettant de justifier les différents choix cristallographiques suivant le mode de formation serait très utile, mais n'a jamais été entreprise à notre connaissance.

Enfin, on considère généralement que la transformation de η' en η se fait à un stade suffisamment avancé du revenu pour que l'évolution de η se fasse directement dans un régime de coalescence. Lyman et Vander Sande (1976) ont pu vérifier par MET que la loi LSW $r^3 \propto t$ était vérifiée pour η .

A.1.3. Modèles théoriques pour la précipitation homogène

Le but de ce paragraphe n'est pas de présenter l'ensemble de la théorie de la précipitation homogène en milieu solide : ceci pourrait remplir des volumes entiers! (on peut se référer par

exemple aux ouvrages de Christian 1965 ou Haasen 1978) Nous ne présenterons ici que les grandes lignes des modèles existants permettant de décrire les trois stades de la précipitation par germination et croissance (nous ne parlerons pas de la décomposition spinodale), puis nous présenterons quelques modèles qui ont été développés pour décrire le processus dans son ensemble. Pour ce paragraphe, nous nous appuyerons principalement sur la revue récente et très complète de Wagner et Kampmann (1991).

A.1.3.a) Considérations générales

Du point de vue de la modélisation, on distingue en général dans le processus de précipitation trois étapes successives :

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

Cependant, il est impossible de distinguer ces différentes étapes entre elles : ce ne sont que des manières différentes de représenter le même phénomène. Il a été effectivement observé expérimentalement que les différents régimes cités ci-dessus apparaissent simultanément, et qu'il faut au moins considérer conjointement, d'un côté la germination et la croissance, de l'autre la croissance et la coalescence.

Parmi les nombreux problèmes que pose la modélisation de la précipitation homogène, un des plus délicats est la prise en compte d'une distribution en taille de la population de précipités. Si on peut à la rigueur en faire abstraction pour les régimes de germination et croissance, la description de la coalescence y fait obligatoirement appel, sauf si on recourt à des artifices peu physiques.

Enfin, un des paramètres clefs de la description de la précipitation est la force motrice chimique (Figure I.2). Dans le cas binaire de la précipitation d'une phase β dans une solution solide α , la force motrice s'exprime par :

$$\Delta G_{\text{chimique}} = -\frac{kT}{v_{\beta}} \left[c_{\beta} \ln \frac{c_0}{c_{\alpha}} + (1 - c_{\beta}) \ln \left(\frac{1 - c_0}{1 - c_{\alpha}} \right) \right] \quad [\text{I.1}]$$

(v_{β} : volume atomique de la phase β)

en approximant l'activité chimique par la concentration des espèces (solution idéale). Dans le cas où la concentration en soluté de β est proche de 1, la force motrice s'exprime plus simplement par :

$$\Delta G_{\text{chimique}} = -\frac{kT}{v_{\beta}} \ln \frac{c_0}{c_{\alpha}} \quad [\text{I.2}]$$

Bien sûr, cette force motrice est diminuée dans le cas où la formation du précipité entraîne une déformation élastique.

Notons que l'approximation de l'activité chimique par la concentration peut être levée par des calculs thermodynamiques effectuées dans le cadre de l'approximation des solutions régulières (Kaufman et Bernstein 1970, Kaufman 1977), ou d'approximations plus raffinées impliquant la méthode CVM.

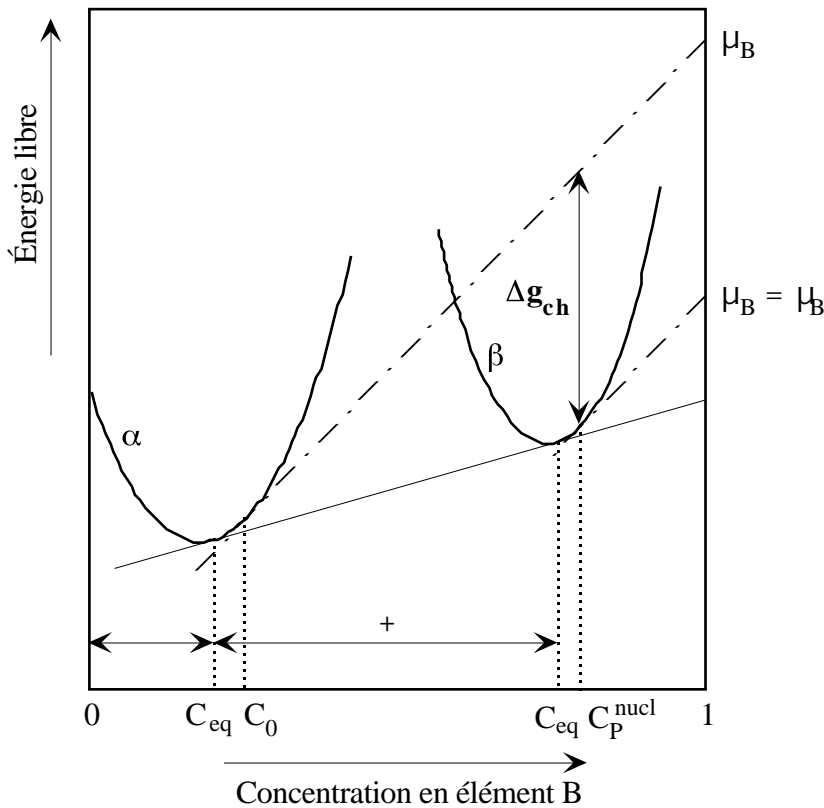


Figure I.2 : Variation d'énergie libre de la matrice et du précipité en fonction de la concentration dans un alliage présentant une lacune de miscibilité.

A.1.3.b) Germination d'un précipité homogène

Lorsqu'on laisse évoluer une solution solide sursaturée, il se produit des fluctuations de concentration qui conduisent à la formation d'amas de soluté. La formation d'un amas de rayon R produit une modification de l'énergie du système :

$$G(R) = (g + g_{el}) \frac{4}{3} R^3 + 4 R^2 \quad [I.3]$$

où g est l'énergie interfaciale / .

Cette variation d'énergie présente un maximum pour un rayon de germe : $R^* = -\frac{2}{g + g_{el}}$ qui est le rayon de germination. A ce rayon correspond une énergie d'activation :

$$G^* = G(R^*) = \frac{16}{3} \frac{g^3}{(g + g_{el})^2} \quad [I.4]$$

La partie délicate de la modélisation de la germination est le passage de la connaissance de ces paramètres thermodynamiques à une description cinétique : combien de précipités vont atteindre la taille critique par unité de temps? Volmer et Weber (1926), puis Becker et Döring (1935) et

enfin Zeldovich (1943) ont décrit ce processus et obtiennent un courant de germination (nombre de germes critiques formés par unité de temps et par unité de volume) en régime stationnaire :

$$I_s = Z \cdot N_0 \exp \left(-\frac{G^*}{kT} \right) \quad \text{avec} \quad \tau^* = \frac{4 \cdot R^{*2} \cdot Dc_0}{a^4} \quad [\text{I.5}]$$

Z étant le facteur de Zeldovich (facteur complexe choisi constant entre 1/20 et 1/40, faute de mieux), τ^* le taux d'accrochage des atomes de soluté sur les précipités et N_0 la densité de sites de germination.

Ce taux de germination n'est pas atteint immédiatement, et on peut définir un courant de germination transitoire par :

$$I = I_s \exp(-t / \tau) \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{1}{2 \cdot \tau^* \cdot Z} \quad \text{étant le temps d'incubation.} \quad [\text{I.6}]$$

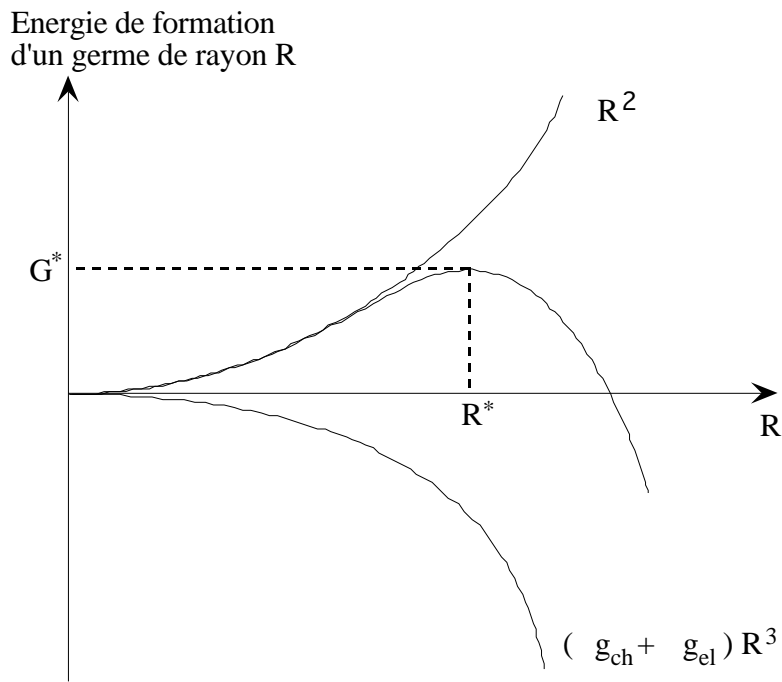


Figure I.3 : Variation d'énergie libre causée par la formation de germes de rayon R.

A.1.3.c) Croissance contrôlée par la diffusion

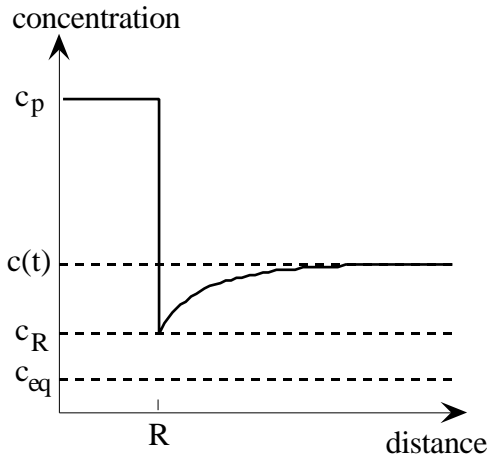


Figure I.4 : Profil de concentration autour d'un précipité pendant le régime de croissance

Dans le régime de croissance contrôlée par la diffusion, on considère que la concentration à l'interface précipité-matrice est égale à la concentration à l'équilibre avec le précipité de rayon R (Correction faite de l'effet Gibbs-Thomson) :

$$c_{eq}(R) = c_{eq} \exp \frac{2 \nu}{kT} \frac{1}{R} \quad [I.7]$$

Le calcul de l'évolution du rayon moyen des précipités repose sur la détermination du gradient de concentration à l'interface précipité matrice, sachant que la concentration loin du précipité est égale à la concentration moyenne de la matrice. On obtient alors

(Zener 1949, Aaron et al. 1970) :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{c - c_{eq}(R)}{c - c_{eq}(R)} \quad [I.8]$$

le nombre de précipités restant constant. Notons que cette relation n'est valable que dans le cadre de nombreuses approximations (état stationnaire, morphologie des précipités, mode de croissance, ...)

A.1.3.d) Coalescence

A la fin de la croissance, le rayon moyen R approche le rayon critique associé à la concentration moyenne c :

$$R^* = \frac{2 \nu}{kT} \frac{1}{\ln(c/c_{eq})} \quad [I.9]$$

À Ainsi, dans la distribution en taille des précipités, les précipités plus petits que R^* se trouvent sous-critiques et se dissolvent, alors que les précipités de rayon supérieur à R^* croissent. Cet échange donne lieu à une croissance du rayon moyen et une décroissance correspondante (selon l'équation I.9) de la concentration moyenne de la matrice.

Dans le cas d'un système infiniment dilué, Lifshitz et Slyozov (1961) et Wagner (1961) ont calculé l'évolution de la fonction de distribution en taille des précipités. Asymptotiquement (lorsque $R=R^*$), l'évolution du rayon moyen est alors donnée par la relation bien connue :

$$R^3(t) - R_0^3 = \frac{8 D \nu}{9 kT} \frac{c_{eq}}{c - c_{eq}} t \quad [I.10]$$

Les nombreuses études expérimentales ayant tenté de vérifier la validité de cette théorie ont trouvé des distributions de taille plus larges que celles prédites, mais par contre la relation $R^3 \propto t$ est généralement bien vérifiée, compte tenu de la gamme de variation du rayon des précipités .

A.1.3.e) Modèles traitant de l'ensemble du processus de précipitation

Pour décrire l'ensemble du processus de précipitation, il apparaît indispensable de traiter les différents régimes de manière concomitante : lors de la germination, les germes créés en premier ne vont pas garder une taille constante en attendant que les autres germes apparaissent mais vont immédiatement commencer à croître. De même, on ne peut passer brutalement de la croissance à la coalescence.

Quelques modèles, tous faisant intervenir une résolution numérique, se sont attachés à décrire la précipitation dans son ensemble.

- Le modèle "MLS" de Langer et Schwartz (1980) (avec ses modifications par Wendt et Haasen (1983) et par Kampmann et Wagner (1984)), ne considère pas explicitement de fonction de distribution en taille des précipités, mais uniquement des valeurs moyennes. Ainsi, sa résolution numérique ne concerne qu'une résolution d'équations différentielles couplées assez simples.

Ce modèle est basé sur des équations d'état : à l'instant t , l'évolution des paramètres de la précipitation (rayon et nombre de précipités) ne dépend que de la valeur de ces paramètres. En d'autres termes, on peut résumer un tel modèle en deux équations :

$$\frac{dR}{dt}(t) = f_1(R(t), N(t)) \quad \text{et} \quad \frac{dN}{dt}(t) = f_2(R(t), N(t)) \quad [\text{I.11}]$$

$R(t)$ et $N(t)$ étant respectivement le rayon moyen et la densité des précipités à l'instant t .

Pour la germination et la croissance, ces fonctions sont la somme des contributions des deux mécanismes. Pour le régime de coalescence, ces auteurs font appel à des hypothèses sans grand fondement physique de façon à retrouver les lois classiques de LSW.

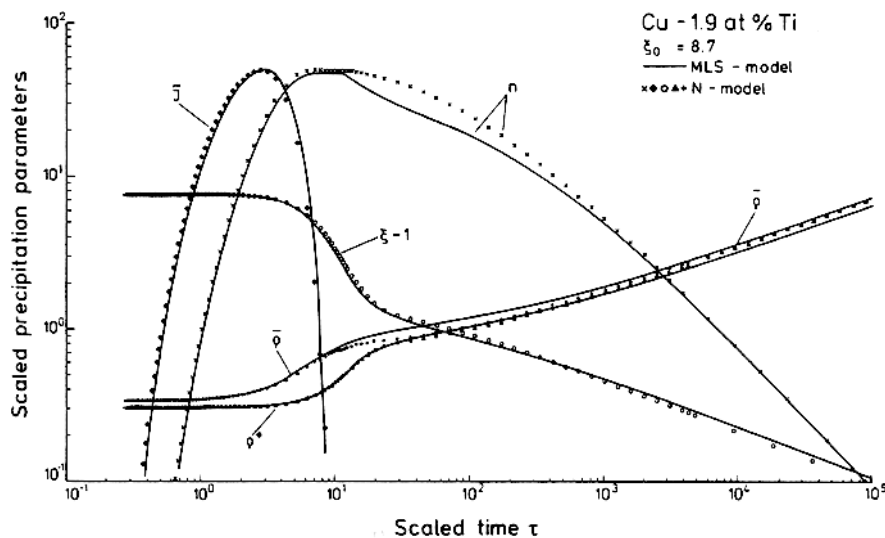


Figure 1.5 : Évolution des différents paramètres de la précipitation en fonction du temps pour les modèles MLS et N (voir le texte). J : taux de germination ; n : densité de précipités ; ρ : rayon moyen des précipités, ρ^* : rayon critique ; $\xi-1$: concentration en solution solide.

- D'autre part, un modèle de résolution entièrement numérique (modèle "N") et faisant intervenir sans simplification notable la distribution en taille des précipités a été développé par Kampmann et Wagner (1984). De résolution beaucoup plus complexe, il parvient à des résultats très similaires au modèle précédent.

Ce type de modèle a été appliqué avec succès dans des cas concrets pour déterminer des paramètres clefs de la décomposition, comme le coefficient de diffusion ou l'énergie interfaciale précipité-matrice (notamment dans un alliage Cu-Ti) (Figure I.5).

Enfin, dans une optique plus simple, Shercliff et Ashby (1990a et 1990b) ont développé un modèle ne décrivant pas la germination, et traitant simultanément la croissance et la coalescence. Ce modèle, de résolution numérique très simple, a été utilisé avec succès dans la modélisation des transformations de phase lors de la soudure des alliages d'Aluminium de la série 6000.

A.2. Précipitation hétérogène

Dans cette partie nous verrons les différents types de précipitation hétérogène que nous pouvons trouver dans ces alliages, en mettant l'accent sur le phénomène qui nous intéresse plus particulièrement, c'est-à-dire la précipitation sur les dislocations.

A.2.1. Différents types de précipitation hétérogène (autres que sur les dislocations)

A.2.1.a) Joints et sous-joints de grains

Les joints et sous-joints de grains sont des sites privilégiés de précipitation : d'une part la germination y est plus aisée car ce sont des sites pouvant potentiellement libérer une énergie lors de la germination, et d'autre part le transport de soluté y est nettement plus rapide que dans le matériau massif, permettant une croissance plus rapide des précipités germés. Parmi une littérature très abondante traitant de ce type de précipitation, citons du point de vue expérimental les travaux de Holl (1964-65 et 1967), Cornish et Day (1969) et Unwin et Nicholson (1969), et du point de vue de la modélisation les travaux de Aaron et Aaronson (1968), Speight (1968), Ardell (1972) et Hoyt (1991).

L'effet de ces défauts ne se résume pas à la présence d'une précipitation hétérogène : outre des puits de soluté (du fait de la précipitation abondante qui s'y développe), ce sont aussi des puits de lacunes, et la combinaison de l'appauvrissement en soluté et lacunes résulte en l'apparition de zones dénudées en précipités, les PFZ (Precipitate-Free Zone).

À Ainsi, les joints et sous-joints de grains forment une zone fortement perturbée du matériau : il s'y trouve une précipitation plus grossière que dans le volume du matériau (et de nature différente dans certains cas), et ces défauts sont environnés d'une PFZ, donc d'une zone molle. Les conséquences de la présence de cette zone perturbée sont nombreuses : influence de la précipitation inter-granulaire sur les propriétés en corrosion (Pickens et Langan 1987), en ténacité (Ludtka et Laughlin 1982), en fatigue (Thèse de Guy Petton, 1996), et localisation de la déformation dans les PFZ (Abe et al. 1973), etc...

Si l'on se limite à la limite d'élasticité, l'importance de la précipitation sur ces défauts dépend du traitement thermomécanique de trempe et revenu. Schématiquement, on peut dire que puisque la densité de ces défauts est généralement faible, ils ne prennent une importance que lorsque le traitement thermomécanique défavorise nettement la précipitation homogène, par exemple lors d'une trempe très lente ou interrompue à une température assez haute telle que 200°C par exemple.

Par contre, au cours de traitements thermomécaniques usuels proches de ceux utilisés en pratique dans l'industrie, on pourra négliger la précipitation sur les joints et sous-joints de grains, tout du moins pour ce qui est de la limite d'élasticité, et dans une certaine mesure pour certaines propriétés plastiques (telles que le taux d'érouissage).

A.2.1.b) Dispersoïdes

Les dispersoïdes antirecristallisants au chrome et au zirconium sont également des sites privilégiés de germination hétérogène lorsque la sursaturation est faible. Ceci est notamment le cas lors d'une trempe lente, au cours de laquelle se développe une précipitation grossière de la phase η sur ces dispersoïdes (Thomson et al. 1971, Ceresara et al. 1971). Les dispersoïdes au Cr sont des sites de germination extrêmement efficaces, par contre les dispersoïdes Al_3Zr le sont moins, et ne germent des précipités que si la vitesse de trempe est très lente (Thomson et al. 1971).

A.2.2. Précipitation sur les dislocations : différents types d'interaction possible

On peut classer l'influence de la précipitation sur les dislocations sur le comportement macroscopique du matériau en deux catégories :

Les effets directs :

- Comme nous l'avons vu ci-dessus pour les joints de grains, les dislocations sont des sites de germination hétérogène privilégiés : un germe qui se forme sur une dislocation peut libérer une partie de l'énergie élastique associée au champ de déformation de cette dislocation. De plus, la diffusion des solutés étant beaucoup plus rapide le long des dislocations que dans le cristal massif (en raison du volume libre existant au coeur de la dislocation), les précipités ayant germé sur celles-ci ont un taux de croissance supérieur à celui des précipités homogènes. Ces deux effets combinés résultent en une précipitation plus précoce et d'une plus grande taille.
- La structure atomique locale étant perturbée dans le coeur de la dislocation, la précipitation sur les dislocations peut être d'une nature différente de la précipitation dans le volume. En général, la précipitation sur les dislocations prend une forme plus stable (par exemple germination d'une phase stable par opposition à une phase métastable dans le cristal massif).

Les effets indirects :

Les dislocations ont également de nombreux effets indirects sur les propriétés globales du matériau.

- Ce sont des puits de lacunes : que ce soit lors de la déformation elle-même ou bien lors d'une maturation à basse température, les lacunes en sursaturation s'annihilent sur les

dislocations. Ceci peut avoir un effet sur le comportement du matériau lors de revenus ultérieurs en raison du rôle important joué par les lacunes dans la précipitation des phases intermédiaires du type zone GP.

- Ce sont des puits de solutés- : d'une part il peut exister une forte interaction élastique entre les atomes de soluté et les dislocations qui provoque un flux de diffusion vers la dislocation... ; d'autre part ce premier effet est accentué par la plus grande stabilité des précipités sur les dislocations. Ce flux de soluté diminue la proportion des solutés aptes à précipiter en volume.
- Suivant l'étape du revenu à laquelle est effectuée la déformation, les dislocations introduites peuvent être réparties soit de manière homogène, soit très localisées en bandes de glissement. Dans le premier cas, la présence de ces dislocations pourra avoir pour effet, par exemple, de promouvoir une précipitation dans des régions qui sinon en seraient dépourvues, comme les zones dénudées en précipités, et leur présence est bénéfique. Dans le deuxième cas, l'hétérogénéité de la répartition des dislocations peut se traduire par une hétérogénéité de la précipitation.
- Enfin, il est bien connu que la présence de dislocations augmente la limite d'élasticité du matériau. Cependant, la façon dont les contributions des dislocations et des précipités s'additionnent n'est pas toujours bien comprise. Le cas où les dislocations ont été introduites après la précipitation est discuté dans le chapitre sur l'influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques. Mais la situation où la précipitation a eu lieu sur une structure écrouie est plus complexe : en effet, les dislocations sont alors abondamment décorées par des précipités, et leur rôle durcissant dans cette configuration n'est alors pas connu du tout.

A.2.3. Précipitation sur les dislocations : comparaison entre différents alliages à base d'aluminium

La prédéformation fait partie du procédé de transformation de nombreux alliages d'Aluminium. Son effet est cependant très différent suivant le système considéré. Nous donnons ici quelques exemples de comportement que l'on peut trouver dans la littérature :

- Al-Cu : L'effet de la présence de dislocations sur les propriétés mécaniques est positif. Le rôle des dislocations sur la germination est non seulement l'énergie de déformation élastique du précipité formé mais également de favoriser une structure atomique proche de la structure de la phase θ' (Dahmen et Westmacott 1983).
- Al-Li : La prédéformation est favorable au pic de durcissement (Sun et al. 1988, Edwards et al. 1994), et accélère l'ensemble du processus de précipitation (Sun et al. 1988).
- Al-Mg-Si : La prédéformation est favorable au pic de durcissement, accélère l'apparition du pic de durcissement mais n'a que peu d'effet sur la coalescence (Matsuda et al. 1994).
- Al-Cu-Li : La prédéformation est favorable au pic de durcissement et accélère grandement l'ensemble du processus de précipitation (Cassada et al. 1991). Elle entraîne la formation de T_1 à la place de δ' (Ringer et al. 1995).
- Al-Cu-Mg : L'effet de la prédéformation sur la maturation à température ambiante résulte dans un premier temps en une accélération, puis dans un deuxième temps en un ralentissement (Takeuchi et al. 1971).

- Al-Li-Cu-Mg et Al-Li-Cu-Mg-Ag : La prédéformation est favorable au pic de durcissement et accélère l'ensemble du processus de précipitation (Kim et Park 1993). Elle entraîne la précipitation de T_1 à la place de δ' , θ' et S' (Kim et Park 1993, Ringer et al. 1995).
- Al-Cu-Mg-Ag : La prédéformation est défavorable au pic de durcissement et entraîne la précipitation de θ' au lieu de Ω (Ringer et al. 1995).
- Al-Zn-Mg-(Cu) : l'effet de la prédéformation est faible, plutôt négatif. Nous développerons ces aspects dans les paragraphes suivants.

À En résumé, on peut dire que l'effet sur la limite d'élasticité de la présence de dislocations introduites avant le traitement de revenu est

- favorable dans les systèmes où la germination des phases durcissantes est difficile, et où les phases stables amènent de meilleures propriétés que les phases métastables ;
- défavorable dans les systèmes où la précipitation amenant le meilleur durcissement a lieu aisément de manière homogène.

A.2.4. Phénoménologie de la précipitation sur les dislocations dans les Al-Zn-Mg-(Cu)

A.2.4.a) Nature de cette précipitation

La séquence de précipitation sur les dislocations dans les Al-Zn-Mg-(Cu) est simple : la précipitation se fait directement en phase stable, c'est-à-dire η (Allen et Vander Sande 1980, Gomiero et al. 1994).

La famille de précipités observée sur les dislocations est soit η_4 (Allen et Vander Sande 1980a), soit η_2 (Ryum 1975, Gomiero et al. 1994).

Pour les précipités η_4 sur les dislocations, Allen et Vander Sande ont montré les propriétés suivantes :

- Il n'y a pas de dissociation de la dislocation au niveau du précipité.
- Le plan d'habitat du précipité est toujours le plan de glissement (111) de la dislocation pour une dislocation coin, mais pas toujours pour une dislocation vis.
- La direction de plus grande dimension du précipité est la direction $\langle 110 \rangle$ la plus proche de la direction de la ligne de dislocation.

Ces deux dernières remarques ne sont bien sûr valables a priori que pour des précipités η_4 .

A.2.4.b) Germination et croissance de la précipitation sur les dislocations

Bien peu d'auteurs se sont penchés de manière expérimentale sur la germination et croissance des précipités sur les dislocations dans les alliages Al-Zn-Mg-(Cu). En fait le seul travail complet qui étudie cette précipitation en tant que telle (i.e. séparée de la précipitation homogène) est celui effectué en MET par Allen et Vander Sande (1978, 1980a).

À Dans cette étude, l'alliage Al-4%Zn-1.8%Mg (en poids) est déformé très légèrement puis traité immédiatement en bain d'huile. Ainsi, la précipitation homogène, pour ainsi dire absente, n'interfère pas avec la précipitation sur les dislocations.

- La croissance des précipités peut dans ce cas être décrite dans le régime initial par une loi de type $r \propto t^{2/9}$ (qui correspond à la loi de Cottrell-Bilby), avec une énergie d'activation de 1.25 eV. Cette valeur d'énergie d'activation correspond bien à l'hypothèse formulée que le mode de transport limitant est la diffusion en volume vers les dislocations, dont l'énergie d'activation est très proche de cette valeur, contrairement à la diffusion au coeur des dislocations, d'énergie d'activation plus faible (0.4 eV selon Krishtal et al.).
- Ces auteurs observent une dépendance assez nette de la vitesse de croissance du précipité en fonction de son orientation par rapport à la ligne de dislocation : en effet, si le précipité est désorienté par rapport à la ligne de dislocation, sa croissance implique, soit de se détacher de la ligne de dislocation, soit d'augmenter la longueur de dislocation de façon à accommoder cette croissance. Ces deux processus étant coûteux énergétiquement, la vitesse de croissance du précipité s'en trouve réduite.
- Par contre, aucune mention n'est faite de loi de germination.

A.2.4.c) Influence des dislocations sur l'ensemble du processus de précipitation

Nous allons voir ici comment le processus global de précipitation est affecté par la présence de dislocations, et comment cette présence se traduit notamment au niveau des propriétés mécaniques.

Précipitation à basse température

Il apparaît clairement que l'effet des dislocations sur la précipitation à température ambiante est essentiellement indirect. En effet, la distance inter-dislocations pour des déformations usuelles (ϵ inférieur à 10% généralement) est très grande devant la distance inter-zones GP et leur taille : on peut donc considérer que la précipitation sur les dislocations est négligeable à ce stade.

Â Ainsi, pour connaître les effets de la déformation sur la précipitation à basse température, il semble nécessaire de connaître l'évolution des lacunes en sursaturation : ce sont celles-ci en effet qui vont décider de la cinétique de formation des zones GP.

La concentration de lacunes en sursaturation après un traitement de mise en solution à 475 °C suivi d'une trempe à l'eau a été estimée par Kelly et Nicholson (1963) autour de 10^{-4} ; par contre Fabian et Wolter (1991) donnent une valeur nettement plus élevée, autour de $5 \cdot 10^{-3}$.

Wintemberger (1959) a proposé une loi d'élimination des lacunes aux dislocations dans de l'Aluminium très pur :

$$c = c_0 \exp \left[-\pi \rho_d \left(\frac{D_L \mu b^5 t}{5kT} \right)^{1/2} \right] \quad [I.12]$$

Â Notons que cette formule n'est pas nécessairement applicable à nos alliages, du fait notamment de la présence de complexes soluté-lacunes ; cependant, la forme exponentielle peut être considérée comme générale.

De nombreux auteurs ont remarqué un ralentissement de la formation des zones GP causé par la présence des dislocations (Takeuchi 1971, Ceresara et Fiorini 1972, Liu et al. 1978, Komatsu et al. 1980). D'autre part, Howard et co-auteurs (1985) ont observé par DSC la disparition du pic exothermique associé à la formation des zones GP après une prédéformation de 15 ou de 50%. L'annihilation des lacunes aux dislocations est souvent évoquée pour expliquer ces effets.

Précipitation aux températures de revenu

Dans les températures de revenu, il faut distinguer les températures modérées (120°C), situées autour du solvus des zones GP, et les températures plus élevées (150 à 160°C), qui impliquent une dissolution totale des zones GP au profit des phases plus stables.

- Pour les températures modérées, certains auteurs rapportent une augmentation des propriétés mécaniques au pic de durcissement (Uno et Baba 1979, Woo et al. 1980). Précisons que dans le cas de l'étude menée par Uno et Baba, l'effet positif de la prédéformation n'a été observé que dans des alliages ne contenant pas de Zirconium, alors que dans les alliages en contenant cet effet devenait négatif, pour une raison inconnue. D'autres auteurs, comme Komatsu (1980), trouvent un effet négatif.

De plus, plusieurs auteurs rapportent une accélération du processus général de précipitation (Healey et Gould 1977, Liu et al. 1978, Uno et Baba 1979, Komatsu 1980, Howard et al. 1985), alors que d'autres ne voient aucun effet mesurable (Gomiero et al. 1994) ; cette disparité peut sans doute être expliquée par la différence des taux de déformation employés : 2% pour Gomiero et co-auteurs, contre au moins 10% pour les autres.

- Pour les températures plus hautes de revenu, l'influence de la prédéformation sur les propriétés mécaniques est généralement négative (Uno et Baba 1979), notamment si le taux de prédéformation est important (Banizs et al. 1977) : si le taux de déformation est faible, la prédéformation n'a que peu d'influence sur la précipitation. Par contre, plusieurs auteurs rapportent une accélération de la coalescence en présence de dislocations (Ceresara et Fiorini 1972, Uno et Baba 1979, Hong 1985, Howard et al. 1985, Gomiero et al. 1994). Cet effet est également d'autant plus fort que le taux de prédéformation est grand.

Enfin, de nombreux auteurs ont tenté de trouver le traitement thermo-mécanique apportant les meilleures propriétés mécaniques au pic de durcissement (Di Russo et al. 1973, Woo et al. 1980, Harendranath et Mallik 1982, Alipova et al. 1983, Hong 1985). Leur conclusion est à peu près unanime : le meilleur traitement thermomécanique (du strict point de vue du maximum de durcissement) comporte une trempe rapide à l'eau, puis un revenu à basse température (depuis la température ambiante jusqu'à 70°C), puis une prédéformation, et enfin un revenu à plus haute température. Banisz et al (1977) remarquent en effet que pour un obtenir des propriétés mécaniques optimales, il faut que la déformation soit effectuée à un moment où les zones GP sont suffisamment stables (pour ne pas être trop dissoutes), mais sans pour autant amener une localisation de la déformation qui serait alors néfaste.

A.2.5. Modèles théoriques

A.2.5.a) Diffusion du soluté vers la dislocation et le long de la dislocation

S'il est clair qu'une dislocation est un court-circuit de diffusion, il est par contre très difficile de connaître le coefficient de diffusion qui lui est associé. On sait qu'il présente une énergie

d'activation nettement plus faible que dans le cas de la diffusion en volume (c'est pourquoi la diffusion au coeur des dislocations a une forte influence à basse température mais devient négligeable à haute température) : de l'ordre de 0.4 eV selon Krishtal et co-auteurs (1973). Toujours est-il que la diffusion le long des dislocations est beaucoup plus rapide que la diffusion en volume pour les températures de maturation et de revenu qui nous intéressent, et que pour la majorité des modèles elle est considérée comme instantanée. Il reste un cas où cela ne sera pas valable : le cas de la coalescence interne des précipités sur les dislocations.

Il est par contre indispensable de connaître la cinétique de diffusion des atomes de soluté vers la dislocation : celle-ci va déterminer la quantité de soluté qui va précipiter sur les dislocations. Cette diffusion a une origine double :

- d'une part elle est due au gradient de concentration qui peut s'établir entre la dislocation (où la concentration est la concentration à l'équilibre avec les précipités sur les dislocations si on considère que la diffusion le long de la dislocation est instantanée) et le volume ;
- d'autre part elle est due à l'interaction élastique qui lie le soluté et la dislocation : si l'atome de soluté est plus volumineux que l'atome d'Aluminium il est attiré par le côté en traction d'une dislocation coin, si l'atome de soluté est plus petit par le côté en compression. Pour la dislocation vis il existe également une interaction mais elle est d'une autre nature (effet de module ou de dissociation).

Plusieurs formes pour cette interaction ont été proposées, très proches les unes des autres (Cottrell et Bilby 1949, Harper 1951, Ham 1959). Pour une dislocation coin, le potentiel d'interaction prend la forme :

$$V(r, \theta) = -\frac{A \sin \theta}{r} \quad [I.13]$$

Selon Cottrell et Bilby, et Harper, A s'exprime de la façon suivante :

$$A = \frac{3}{\pi} \mu b a^3 \left(\frac{\Delta v}{v} \right) \quad [I.14]$$

($\Delta v/v$) étant le désaccord volumique entre le soluté et l'atome d'Aluminium.

Ces interactions aboutissent à un flux de soluté (Ham 1959) :

$$j = -D \left(\nabla c + \frac{c}{kT} \nabla V \right) \quad [I.15]$$

En négligeant le gradient de concentration qui s'établit autour de la dislocation (et donc aux temps courts de diffusion), Cottrell et Bilby ont montré que cette interaction élastique résulte en une accumulation de soluté sur les dislocations proportionnelle à $t^{2/3}$.

Plusieurs modèles de précipitation ont été proposés à partir de la connaissance de ces flux de soluté : certains traitant séparément germination, croissance et coalescence (en général une partie seulement de ces trois étapes), d'autres traitant la précipitation comme un phénomène global, et sont donc nécessairement plus phénoménologiques.

A.2.5.b) Modèles de germination-croissance-coalescence

Germination

Le problème de la germination sur les dislocations a été traité de façon détaillée dans la revue de Larché (1979).

La germination sur les dislocations peut avoir lieu de manière soit incohérente, soit cohérente.

- Le premier cas est traité en considérant que, d'une part la germination élimine l'énergie élastique associée à la dislocation sur la longueur du précipité, et que d'autre part il y a création d'une interface d'énergie entre le précipité et la matrice. Dans ce cas, on peut décrire le rapport entre les énergies d'activation sur les dislocations et dans le volume en fonction d'un paramètre (voir figure I.6) :

$$= -\frac{2A G_v}{2} \quad [I.16]$$

$$\text{avec } A = \frac{b^2 \mu}{4} \quad (\text{vis}) \quad \text{ou} \quad A = \frac{b^2 \mu}{4(1-\nu)} \quad (\text{coins}) \quad [I.17]$$

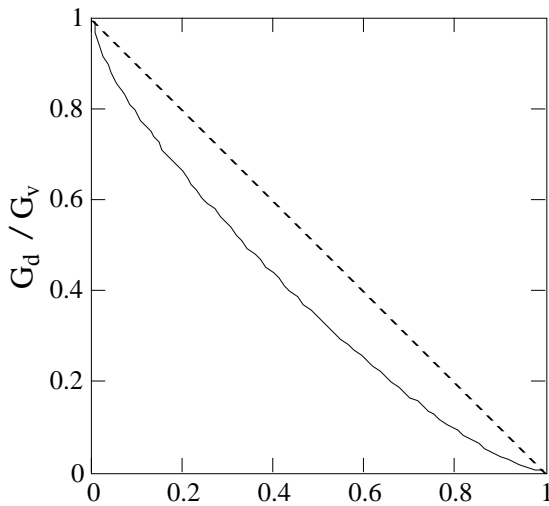


Figure I.6 : évolution de $\Delta G_d/\Delta G_v$ en fonction du paramètre α (d'après Larché, 1979).

Cette description décrit de manière satisfaisante les faits expérimentaux suivants : l'efficacité des dislocations pour la germination croît avec la sursaturation, elle est plus importante pour des vis que pour des coins. Par contre elle ne tient pas compte de l'interaction entre le champ élastique de la dislocation et celui du précipité.

- La germination peut également avoir lieu de manière totalement cohérente, et ce cas peut être traité par la méthode d'Eshelby, tant que le précipité se forme à côté de la dislocation et non pas sur celle-ci. Ce cas-là nous intéresse moins directement.

Croissance

Le seul modèle traitant vraiment la croissance des précipités sur les dislocations est celui d'Allen et Vander Sande (1980b). Cependant son but est de reproduire un phénomène assez particulier : la variation de vitesse de croissance des précipités sur les dislocations en fonction de l'angle entre la ligne de dislocation et la plus grande longueur du précipité. Les auteurs font l'hypothèse classique d'une diffusion en volume contrôlant le processus. L'influence de l'angle entre le

précipité et la ligne de dislocation est prise en compte en modifiant la concentration en équilibre avec le précipité. Ils obtiennent ainsi un bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux.

Coalescence

La coalescence interne des précipités sur les dislocations (i.e. de ces précipités entre eux) a d'abord été étudiée par Ardell (1972), mais dans le cas particulier de joints de grains formés de réseaux de dislocations. Tant que le rayon des précipités est plus petit que la distance moyenne entre dislocations (C'est la situation qui nous intéresse), la loi de coalescence des précipités sur les dislocations est en $r^5 \propto t$. Plus précisément,

$$r^5 - r_0^5 = (1.0338)^5 \left(\frac{3}{4}\right)^4 \frac{5 \gamma c_{eq} D_{disl} q N v_{at} \eta}{6 \pi kT} t \quad [I.18]$$

avec γ : énergie d'interface du précipité

r_{disl} : rayon autour de la dislocation où la diffusion est rapide

N : nombre de dislocations qui arrivent à un précipité

v_{at} : volume atomique

η : fonction assez complexe de f_v ; $\eta \approx 10 f_v$

Kreye (1970) propose une loi asymptotique pour la coalescence de précipités sur les dislocations dans le cas où seule la diffusion le long de ces dislocations est significative :

$$r^5 - r_0^5 = \left(\frac{4}{5}\right)^5 \left(\frac{5 \gamma c_{eq} D_{disl} r_{disl}^2 N v_{at}}{kT}\right) t \quad [I.19]$$

Les deux formules I.18 et I.19 sont pratiquement identiques, aux facteurs numériques près. Ces formulations font notamment ressortir deux points importants :

- Le principal paramètre méconnu de la coalescence interne sur les dislocations n'est pas le coefficient de diffusion sur les dislocations, mais le produit de ce coefficient et de l'aire à travers laquelle il s'applique : $D_{disl} r_{disl}^2$. Ce paramètre détermine la quantité de soluté qui peut effectivement migrer le long des dislocations.
- La coalescence sur les dislocations a lieu en $t^{1/5}$, alors que la coalescence en volume a lieu en $t^{1/3}$. Ceci implique qu'aux temps longs de coalescence (et donc pour les grandes dimensions de précipités), la diffusion le long des dislocations devient négligeable devant la diffusion en volume.

Dans le cas où la coalescence a lieu simultanément par diffusion le long de la dislocation et dans le volume, Kreye propose une loi de mélange :

$$r = \left[\frac{8 D_v \gamma v_{at}}{9 kT} \frac{c_{eq}}{c_\beta - c_{eq}} t + \left(\frac{4}{5}\right)^3 \left(\frac{5 \gamma c_{eq} D_{disl} r_{disl}^2 N v_{at}}{kT}\right)^{3/5} t^{3/5} \right]^{1/3} \quad [I.20]$$

La validité de cette loi de mélange paraît douteuse, notamment en raison de l'absence de la prise en compte du rayon des précipités en début de coalescence r_0 .

Plus tard, Hoyt (1991) a effectué un calcul semblable, mais plus complet et rigoureux, tenant compte en même temps de la diffusion dans le volume et sur les dislocations. Il obtient un comportement asymptotique similaire à celui de Ardell. Il faut cependant noter que même si sa prise en compte de la diffusion en volume en plus de la diffusion le long de la dislocation lui permet de mieux décrire le phénomène de coalescence, il s'agit toujours bien de coalescence interne, c'est-à-dire sans apport ni perte de soluté de la matrice.

A.2.5.c) Modèles "globaux"

Certains auteurs ont proposé des modèles qui traitent de la précipitation sur les dislocations de manière globale, plus en terme de fraction transformée, par exemple, qu'en terme de rayon et nombre de précipités :

- Harper (1951), désirant tenir compte de l'interaction des dislocations entre elles (pour le carbone dans l'acier), a proposé un taux de précipitation sur les dislocations proportionnel à la quantité restant à précipiter. Ceci permet de rendre compte de la diminution du taux de précipitation au fur et à mesure que les champs d'action des différentes dislocations se recouvrent.
- Plus récemment, Poole et co-auteurs (1997) ont décrit la précipitation globale (i.e. sur les dislocations et dans le volume) dans un alliage Al-Zn-Mg-Cu comme obéissant à une cinétique accélérée par rapport à la précipitation en l'absence de dislocations. Cette accélération est décrite par une augmentation du facteur de diffusion apparent. Bien qu'elle ne distingue pas dans le détail les différents phénomènes physiques intervenant, cette description décrit bien les données expérimentales.

A.3. Précipitation dynamique

Il existe un troisième type de précipitation, que l'on ne peut pas vraiment classer dans la précipitation homogène ni hétérogène, car les mécanismes qui la gouvernent sont encore mal connus : la précipitation dynamique sur des défauts mobiles.

- On a souvent observé dans les alliages d'Aluminium que lors d'une déformation à chaud du matériau en solution solide celui-ci subissait un adoucissement considérable (Niikura et al. 1986 dans Al-Li-Cu-Mg, Pink 1989 dans Al-Zn-Mg, Schmitz et al. 1990 dans Al-Cu, Evangelista et al. 1992 (bonne revue pour de nombreux alliages d'Aluminium), Cerri et al. 1994 dans Al-Zn-Mg-Cu).

Cet adoucissement est attribué à de la précipitation aidée par la déformation. En effet, cette précipitation est bien plus importante que celle qui aurait eu lieu pendant le temps de la déformation sans la présence ni le mouvement des dislocations. D'autre part, à haute température, cette précipitation se développe de façon grossière. De plus, il a été observé que cette précipitation dynamique était d'autant plus importante que la vitesse de déformation est faible (Cerri et al. 1994). Cette précipitation est appelée précipitation dynamique puisqu'elle est liée au mouvement des dislocations. Cependant, nul modèle n'a été proposé pour décrire ce phénomène.

Un type de précipitation similaire est suspecté dans les matériaux déformés à froid dans un état sursaturé. L'hypothèse de la formation lors de la déformation de précipités de très petite taille (non observables au microscope électronique), a été proposée par plusieurs auteurs pour expliquer différents types de résultats expérimentaux "anormaux" :

- McReynolds (1949) a proposé que les instabilités plastiques présentes lors de la déformation de solutions solides d'Al-Cu sont causées par la précipitation de zones GP lors des temps d'arrêt des dislocations. Plus récemment, Pink et Webernig (1987) ont expliqué la disparition des serrations à partir d'une valeur seuil de la déformation dans les Al-Zn-Mg en solution solide par la formation de précipités lors de la déformation, mais sans préciser si cette précipitation était "naturelle", i.e. identique à la précipitation qui aurait eu lieu en l'absence de déformation, ou "dynamique", i.e. causée ou accélérée par la déformation.
- Kelly et Chiou (1958), puis Greetham et al. (1960) ont montré que la dépendance en température de la contrainte d'écoulement lors d'un saut de température effectué pendant une essai de traction sur un alliage Al-Cu en solution solide était caractéristique de la présence de précipités très fins. Ces précipités ne peuvent avoir été créés que pendant la déformation.
- Matura et al. (1957) ont montré que la déformation en solution solide d'un alliage Al-Cu à température ambiante entraînait une très forte augmentation de la résistivité, contrairement à la déformation dans ce même état mais à 77K, ou bien à la déformation du matériau précipité à température ambiante. Ils expliquent cette augmentation anormale de résistivité par une précipitation lors de l'essai.
- Enfin, Poole et Shercliff (1996) ont observé un taux d'écrouissage anormal lors de la déformation d'alliages Al-Zn-Mg-Cu en solution solide, et proposent la précipitation dynamique comme interprétation de ce phénomène.

Ainsi, il semble clairement établi qu'il peut y avoir une précipitation lors de la déformation d'un alliage en solution solide. Cependant, aucune étude n'a permis pour l'instant de déterminer si cette précipitation était différente en nature ou en cinétique de la précipitation "naturelle", c'est-à-dire de la précipitation qui aurait lieu dans le même alliage sursaturé en l'absence de toute déformation. De plus, il n'existe aucune preuve expérimentale directe permettant de déterminer le mécanisme et la nature d'une telle précipitation.

B. INFLUENCE DE LA PRECIPITATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

Une fois que l'on connaît l'évolution de la précipitation au cours du revenu d'un alliage, il est nécessaire de relier l'état de cette précipitation aux propriétés qui nous intéressent, c'est-à-dire ici principalement les propriétés mécaniques. L'influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques est multiple : elle modifie la limite d'élasticité, mais également la plasticité (écrouissage et homogénéité de la déformation), et enfin l'endommagement du matériau (ductilité, contrainte à rupture, ténacité, propriétés en fatigue, ...). Dans ce chapitre nous développerons les deux premiers points. Nous présenterons d'abord les différents types d'interaction possible, puis l'application qu'on peut en faire à nos alliages.

B.1. Limite d'élasticité

L'influence de la solution solide et de la précipitation sur la limite d'élasticité des alliages métalliques fait partie des problèmes les plus étudiés en métallurgie physique. On peut trouver de très nombreuses revues sur le durcissement par solution solide (par exemple Haasen 1979, Neuhauser et Schwink 1991), et de plus nombreuses encore sur le durcissement par précipitation, ou durcissement structural (par exemple Kelly et Nicholson 1963, Gerold 1979, Ardell 1985, Reppish 1991).

B.1.1. Durcissement par solution solide

La perturbation du mouvement des dislocations par la présence d'atomes en solution solide peut provenir de plusieurs types d'interaction, qui vont avoir des conséquences diverses sur la limite d'élasticité :

B.1.1.a) Effet de taille

La présence d'atomes étrangers provoque une variation du paramètre de maille par rapport au métal pur. Cette variation locale de paramètre provoque une force d'obstacle sur la dislocation $F=0.1 |\eta|$ (Guyot 1979), avec

$$\eta = \frac{3}{a} \frac{\partial a}{\partial c} \quad [I.21]$$

Le durcissement apporté par cette contribution peut être estimé dans le cas d'une solution solide diluée par (Kocks et al. 1975) :

$$\Delta\sigma = 2^{1/3} M\mu \left(\frac{\eta}{10} \right)^{4/3} c^{2/3} \quad [I.22]$$

où M est le facteur de Taylor et μ le module de cisaillement.

B.1.1.b) Effet d'ordre à courte distance

Lorsqu'un ordre à courte distance est présent, le passage d'une dislocation le détruit partiellement. Cette perturbation de l'environnement immédiat des atomes peut être à l'origine d'un durcissement (Fisher 1954, Flinn 1958) :

$$\Delta\sigma = \frac{2Mc(1-c)}{b^3} \sum_i V_i \Delta\alpha_i \quad [I.23]$$

où V_i est le potentiel d'interaction entre deux atomes de soluté i-èmes voisins
 α_i est la probabilité de trouver deux atomes de soluté i-èmes voisins

B.1.1.c) Effet de module

La différence entre les constantes élastiques du soluté et du solvant résulte en une force d'obstacle au passage de la dislocation :

$$F = \frac{\alpha}{32\pi^2} \frac{\epsilon}{1 + \epsilon/2} \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{1}{\mu} \frac{\partial\mu}{\partial c} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \alpha = 1 & (\text{dislocation vis}) \\ \alpha = \frac{1}{1-\nu} & (\text{dislocation coin}) \end{cases} \quad [I.24]$$

qui résulte dans le cas d'une solution diluée en un durcissement de la forme (Guyot 1979) :

$$\Delta\sigma \approx 2^{1/3} M\mu \left(\frac{1}{32\pi^2} \frac{\epsilon}{1 + \epsilon/2} \right)^{4/3} c^{2/3} \quad [I.25]$$

B.1.2. Durcissement par précipitation : considérations générales

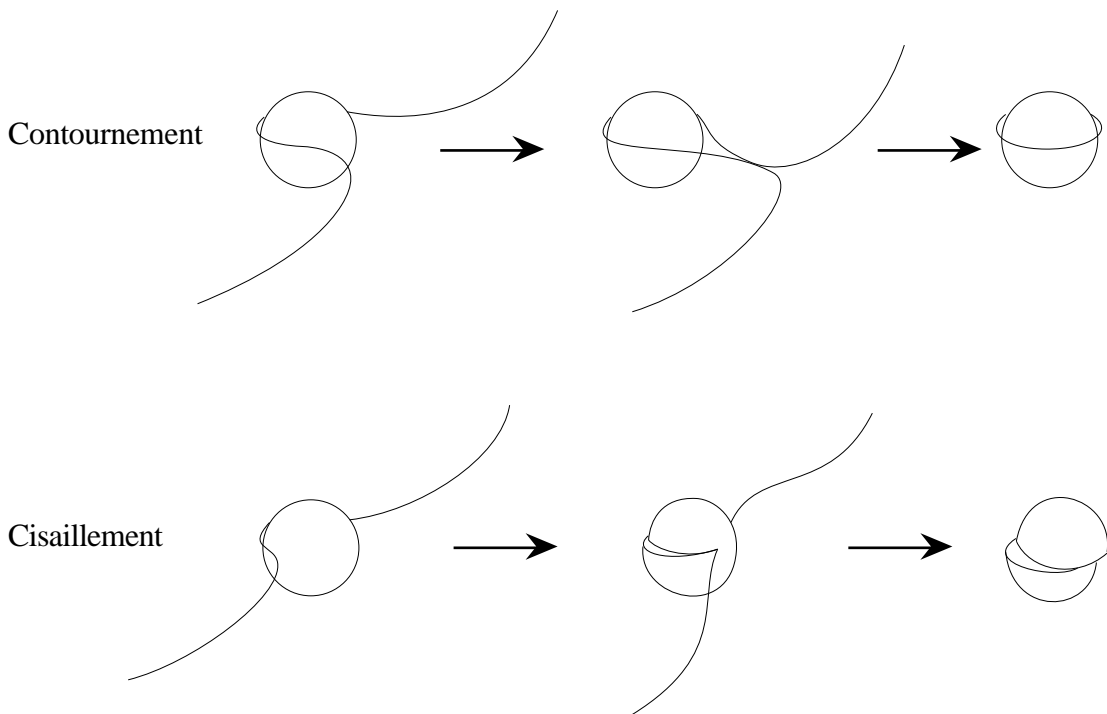


Figure I.7 : Mécanismes de franchissement d'un précipité par une dislocation.

La précipitation est le moyen d'obtenir le durcissement le plus important dans les alliages d'Aluminium, loin devant le durcissement par solution solide ou par écrouissage. En effet, se façon à rendre possible une déformation plastique macroscopique, une dislocation doit franchir les précipités, ce qui peut se faire, soit par cisaillement, soit par contournement (Figure I.7).

Pour que le cisaillement soit possible, il est nécessaire que l'interface entre la matrice et le précipité soit cohérente ou semi-cohérente, de façon à assurer la continuité du réseau cristallographique. Dans le cas du contournement, la dislocation laisse derrière elle une boucle séparant la partie cisailée de la matrice et la partie non cisailée du précipité.

La détermination de l'incrément de durcissement par précipitation nécessite la connaissance de plusieurs paramètres.

- Un premier paramètre clef est la force maximale F_m que peut subir le précipité avant d'être cisailé par la dislocation. En effet, on peut déduire de cette force l'incrément de durcissement en régime de cisaillement dans le cas simple où les précipités sont disposés régulièrement le long de la dislocation :

$$\Delta\sigma_{\text{cis}} = M \frac{F_m}{bD} \quad [\text{I.26}]$$

où D est la distance inter-particules le long de la dislocation.

En régime de contournement, la force d'obstacle est liée à la tension de ligne Γ_0 :

$$\Delta\sigma_{\text{cis}} = M \frac{2\Gamma_0}{bD} \quad [\text{I.27}]$$

La transition cisaillement / contournement a donc lieu pour $F_m > 2\Gamma_0$.

- Le deuxième paramètre clef est la connaissance de la distance inter-précipités le long de la dislocation dans le cas où les précipités sont répartis aléatoirement. En effet, seule la connaissance de ce paramètre peut permettre de relier la force d'un obstacle isolé à la contrainte de cisaillement critique, et donc à la limite d'élasticité.

Cette distance dépend de la flexibilité de la ligne de dislocation. Pour une dislocation parfaitement rectiligne, cette distance vaut $L_1=4R/3f_v$ (dans ce cas les particules interagissant avec la dislocation sont les précipités ayant leur centre distant au plus de R du plan de glissement de la dislocation).

Pour une dislocation parfaitement flexible, la distance inter-précipités le long de la dislocation est donnée par la distance moyenne inter-précipité dans le plan de glissement, c'est-à-dire $L_2=(2\pi/3f_v)^{1/2} R$. La différence entre ces deux distances est importante (d'un facteur environ $\sqrt{(3f)}$), et le cas réel est entre les deux. Il existe plusieurs théories possibles de la statistique d'ancrage (Kocks et al. 1975). Pour les précipités, la statistique de Friedel, s'appuyant sur une hypothèse de stationnarité, semble la mieux adaptée.

D'après Friedel (1956, 1964), la distance réelle est alors donnée par :

$$L = \left(\frac{2\Gamma}{\Delta\tau b L_2} \right)^{1/3} L_2 \quad \text{pour} \quad L/L_2 \geq 1.5, \Delta\tau \text{ étant l'incrément de durcissement} \quad [\text{I.28}]$$

B.1.3. Différents mécanismes d'interaction dislocation / précipité

La première étape est donc d'obtenir la valeur de la force d'obstacle d'un précipité à partir des paramètres physiques du matériau. Celle-ci peut avoir de nombreuses origines qui ne s'excluent nullement.

B.1.3.a) Durcissement d'origine chimique

Le cisaillement d'un précipité nécessite la formation de deux nouvelles interfaces précipité-matrice, d'énergie surfacique γ et de largeur b . La force maximale apportée par ce mécanisme est $F_m = 2\gamma b$. Ce type de mécanisme n'apporte généralement pas de contribution significative au durcissement dans le cas des précipités cohérents, car leur énergie interfaciale est trop faible (de l'ordre de 10 à 100 mJ/m²).

B.1.3.b) Durcissement par effet de module

L'effet de la différence de module entre le précipité et la matrice (et donc une différence d'énergie de ligne dans le précipité et dans la matrice) amène à une force d'obstacle (Knowles et Kelly 1971, Russel et Brown 1972) :

$$F_m = 2\Gamma \left(1 - \left(\frac{E_p}{E_m} \right)^2 \right)^{1/2} \quad \text{avec} \quad \frac{E_p}{E_m} = 1 - \frac{E_m^\infty - E_p^\infty}{E_m^\infty} \frac{\ln(R/r_0)}{\ln(A/r_0)} \quad [I.29]$$

E_p et E_m sont les énergies de ligne de la dislocation dans le précipité et la matrice, et E_p^∞ et E_m^∞ ces mêmes énergies de ligne mais dans le cas de milieux infinis. A et r_0 sont les rayons de coupure extérieurs et intérieurs pour le champ élastique de la dislocation.

B.1.3.c) Durcissement par effet de cohérence

Le champ élastique présent autour d'un précipité cohérent peut soit attirer la dislocation, soit la repousser. Dans les deux cas ceci aura pour effet une force d'obstacle pour que la dislocation arrive soit à franchir la répulsion soit à se libérer de l'attraction (Gleiter 1967, Wiedersich 1968, Gerold et Haberkorn 1966) :

$$F_m = \mu b^2 \varepsilon \frac{R}{b} B^*(z/R) \quad [I.30]$$

ε est le désaccord entre le précipité et la matrice ($\approx 2\delta/3$, δ étant le désaccord paramétrique relatif (Eshelby 1957)), et B^* est une fonction compliquée de z/R (z étant la distance entre le plan de glissement de la dislocation et l'équateur du précipité).

B.1.3.d) Durcissement par effet d'ordre

Lorsqu'un précipité est ordonné, le passage d'une dislocation crée une paroi d'antiphase d'énergie surfacique γ_a . La force maximale associée à cet effet est

$$F_m = 2R\gamma_a \left[1 - \left(\frac{z}{R} \right)^2 \right]^{1/2} \quad [I.31]$$

Cependant, lorsqu'une dislocation a créé une paroi d'antiphase, une autre dislocation peut la supprimer. Ainsi, il est nécessaire pour décrire cet effet de considérer des paires de dislocations.

B.1.3.e) Durcissement par faute d'empilement

Cet effet intervient pour des particules ayant une énergie de faute d'empilement plus faible que celle de la matrice. Dans ce cas, lorsque la dislocation tente de se séparer du précipité, la distance entre les deux dislocations partielles est différente dans le précipité et dans la matrice et la compatibilité à l'interface matrice-précipité impose une distorsion de cette faute d'empilement, coûteuse en énergie. De plus, l'énergie de ligne dans la matrice et le précipité sont dans ce cas différentes. La force d'interaction correspondant à ce mécanisme peut être écrite sous la forme :

$$F_m = \Delta\gamma R B(\gamma, R) \quad [I.32]$$

où $\Delta\gamma$ est la différence d'énergie de faute d'empilement, et γ est l'énergie de faute d'empilement de la matrice. B est une fonction qui a été estimée dans certains cas particuliers (Gerold et Hartmann 1968).

B.1.3.f) Cisaillement de précipités incohérents

Pour que le cisaillement de précipités incohérents ait lieu, il est nécessaire que la tension de ligne de la dislocation "casse" le précipité. La force d'obstacle correspondante est :

$$F_m = 0.1 \mu_p b R \quad [I.33]$$

où μ_p est le module de cisaillement du précipité et $0.1 \mu_p$ est la moitié de la contrainte maximale que peut supporter le précipité.

B.1.4. Conséquences sur la limite d'élasticité

B.1.4.a) Précipités cisillables

Les études expérimentales ayant tenté de résoudre quantitativement les différents mécanismes ci-dessus ont montré que ceci n'est possible que dans certains cas particuliers. De plus, les différences importantes entre les calculs pour des particules réparties uniformément ou aléatoirement, ainsi que les différences observées dans ce dernier cas en fonction de la raideur de la ligne de dislocation entre les différents obstacles rendent difficiles les estimations de la limite d'élasticité en fonction de la force d'obstacle. En général on peut souvent considérer que la force d'obstacle est proportionnelle au rayon du précipité :

$$F_m = \alpha \mu R b \quad [I.34]$$

α étant une constante numérique représentant la force de l'obstacle. Pour fixer les idées, dans nos alliages, α est de l'ordre de 1/10.

Dans un deuxième temps nous avons vu qu'il est nécessaire de prendre en compte le traitement d'une répartition aléatoire de précipités (Friedel 1956, 1964, Labush 1962 et Kocks 1967) sur la

répartition des précipités le long de la dislocation. Lorsque la fraction volumique de précipités est suffisamment faible ($f_p < F_m/2\Gamma$), l'incrément de durcissement s'exprime alors par :

$$\Delta\sigma = M \left(\frac{F_m}{bR} \right) \left(\frac{F_m}{2\Gamma} \right)^{1/2} \left(\frac{f_p}{2} \right)^{1/2} \quad [I.35]$$

$$\text{soit } \Delta\sigma = M 0.7 \alpha^{3/2} \mu \left(\frac{Rf_p}{b} \right)^{1/2} \quad [I.36]$$

si l'on considère que la tension de ligne vaut environ $\frac{1}{2}\mu b^2$

B.1.4.b) Précipités contournables

Dans le cas du contournement d'Orowan, la distance inter-précipités le long de la dislocation devrait être égale à la distance inter-précipités dans le plan de glissement, c'est-à-dire $(2\pi/3f_p)^{1/2}R$. Kocks (1966, 1967) a montré par des calculs statistiques qu'il faut en fait augmenter cette distance de 15% environ (et donc que la dislocation n'est pas parfaitement flexible).

On obtient alors un incrément de limite d'élasticité :

$$\Delta\sigma = 0.6M\mu b \frac{f_p^{1/2}}{R} \quad [I.37]$$

B.1.4.c) Transition cisaillement / contournement

Selon cette théorie, la transition entre cisaillement et contournement a lieu pour un rayon critique

$$R_c \approx 0.9 \frac{b}{\alpha} \quad [I.38]$$

et le maximum de durcissement atteignable est :

$$\Delta\sigma_{\max} \approx 0.66\alpha\mu f^{1/2} \quad [I.39]$$

B.1.5. Lois de mélange

Il est bien rare que dans un alliage le mouvement des dislocations ne soit confronté qu'à un seul type d'obstacle. Dans un matériau pur, il faut distinguer la friction de réseau, les joints de grains et les dislocations déjà présentes. Dans un alliage, il faut encore ajouter les atomes de soluté et les précipités, qui peuvent eux-mêmes être séparés en plusieurs familles.

La façon dont ces différentes contributions s'additionnent dépend de leur échelle, et de leur amplitude (Kocks et al. 1975, Ardell 1985) :

B.1.5.a) Obstacles ayant des échelles très différentes

Ce cas est le plus simple : en effet, la résistance à la dislocation apportée par l'obstacle le plus finement réparti peut être considérée comme étant régulière et peut être additionnée linéairement à la résistance du mécanisme à grande échelle comme une contrainte de frottement :

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_1 + \sigma_2 \quad [I.40]$$

Cette additivité simple est valable schématiquement si l'échelle des deux obstacles diffère par plus d'un ordre de grandeur. C'est le cas par exemple de la friction de réseau ou de la solution solide par rapport à la précipitation, ou de la précipitation par rapport aux joints de grains.

B.1.5.b) Obstacles de force identique mais de densités différentes

Ce cas s'applique lorsqu'on a plusieurs familles d'obstacles impénétrables (précipités contournables) ou presque impénétrables (dislocations). Les densités d'obstacles dans le plan de glissement s'additionnent alors, et si on utilise la statistique de Friedel, les contraintes s'additionnent au carré (Koppenall et Kuhlmann-Wilsdorf 1964) :

$$\sigma_{\text{total}} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \quad [\text{I.41}]$$

B.1.5.c) Obstacles de force identique et de densité proche

Ce cas a été traité statistiquement par Labusch (1970). On obtient une additivité en puissance :

$$\sigma_{\text{total}} = \left(\sigma_1^{3/2} + \sigma_2^{3/2} \right)^{2/3} \quad [\text{I.42}]$$

B.1.5.d) Autres problèmes

D'autres problèmes d'additivité peuvent entrer en ligne de compte. Parmi ceux-ci, on peut citer :

- L'influence de la distribution en tailles d'une seule famille d'obstacle : en précipitation, quelle est le durcissement apporté par une distribution de précipités par rapport à des précipités ayant tous la même taille?
- Le problème de l'hétérogénéité spatiale de la répartition des obstacles, notamment au niveau mésoscopique : bandes de cisaillement de dislocations, zones dénudées en précipités, etc...

B.1.6. Application à nos alliages

Dans le cas particulier des alliages Al-Zn-Mg-(Cu), relativement peu d'études ont été menées pour déterminer le type de durcissement apporté par les différents types de précipités et mesurer les paramètres physiques associés.

Ungar et co-auteurs (1976) ont effectué des mesures couplées de diffusion centrale des RX et d'essais mécaniques, leur permettant de proposer une loi de durcissement. Ils proposent un durcissement de type création d'interface :

$$\Delta\sigma = \frac{\gamma^{3/2} (fR)^{1/2}}{2^{1/4} b\Gamma^{1/2}} \quad [\text{I.43}]$$

L'interprétation de leurs données expérimentales avec cette formulation donne une énergie d'interface de 340 mJ/m² pour les zones GP, et 600 mJ/m² pour η' . Ceci est très élevé : selon Gerold (1979), une interface cohérente a une énergie d'interface entre 50 et 150 mJ/m². Et 600 mJ/m² est une valeur probablement trop haute, y compris dans le cas d'une interface semi-cohérente comme celle de η' . Ainsi, il faut peut-être trouver l'explication du durcissement en d'autres mécanismes, comme le durcissement de cohérence, par exemple.

Melander et Persson (1978) ont interprété les propriétés mécaniques en présence de zones GP avec l'hypothèse d'une différence de module. Le module de cisaillement trouvé pour les zones GP est de 43 GPa, qui est une valeur acceptable, bien qu'assez faible.

Kovacs (1987), en appliquant le même type de raisonnement que Ungar et co-auteurs, trouve une valeur d'énergie d'interface de 270 mJ/m² pour les zones GP. La transition cisaillement / contournement est observée pour un rayon de 30 à 35 Å.

Enfin, Guyot et Cottignies (1996) ont conclu qu'on ne pouvait pas départager le durcissement par création d'interface du durcissement par effet de cohérence dans leur alliage Al-Zn-Mg-Cu. En effet, l'interprétation des données par le premier mécanisme donne une énergie d'interface de 350 mJ/m², ce qui est raisonnable pour η' , et le deuxième mécanisme conduit à un désaccord paramétrique entre la matrice et le précipité de 0.035 qui est possible dans le cadre d'une interface semi-cohérente. D'autre part, ils ont vérifié la loi d'Orowan et le rayon de transition entre cisaillement et contournement est toujours trouvé de l'ordre de 30 Å.

B.2. Comportement plastique

B.2.1. Matériau monphasé : lois constitutives

Avant d'aborder l'influence de la précipitation sur la déformation plastique, il est nécessaire de revoir brièvement les mécanismes et modèles de la déformation d'un matériau monphasé, et les lois constitutives que l'on peut formuler pour décrire celle-ci.

B.2.1.a) Passage de la contrainte résolue à la contrainte macroscopique

La contrainte résolue sur un système de glissement, notée τ , est le paramètre microstructural qui gouverne le comportement plastique local : c'est cette contrainte qui est directement ressentie par la dislocation. Il est important de pouvoir relier cette contrainte locale à la contrainte macroscopique imposée, notée σ . Le rapport entre ces deux contraintes est le facteur de Taylor M, qui relie également les déformations résolues et macroscopiques :

$$\sigma = M \tau \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{\gamma}{M} \quad [I.44]$$

Dans le cas d'un polycristal cubique aux orientations parfaitement aléatoires, le facteur de Taylor vaut 3.07 (Taylor 1938). Dans de nombreux matériaux présentant une texture marquée, le facteur de Taylor est plus faible, et peut descendre en-dessous de 2.5. On peut l'estimer à partir de la connaissance de la texture cristallographique et de la morphologie granulaire.

Lorsqu'on considère l'érouissage des matériaux, il faut ainsi bien distinguer l'érouissage résolu sur un système de glissement, $\theta_{\text{res}} = d\tau/d\gamma$, et l'érouissage macroscopique $\theta_{\text{vrai}} = d\sigma/d\varepsilon$, mesuré sur la courbe de traction. Les deux sont généralement notés θ , ce qui est une source de confusion. Le rapport entre ces deux taux d'érouissage est en effet de M^2 , qui est proche de 10! Dans la suite nous considérerons toujours le taux d'érouissage macroscopique.

B.2.1.b) Les différents stades de l'érouissage

La courbe de traction d'un monocristal comporte en général quatre stades distincts (Figures I.8 et I.9), correspondant à des interactions différentes entre les dislocations et donc des évolutions différentes du taux d'écroutissage :

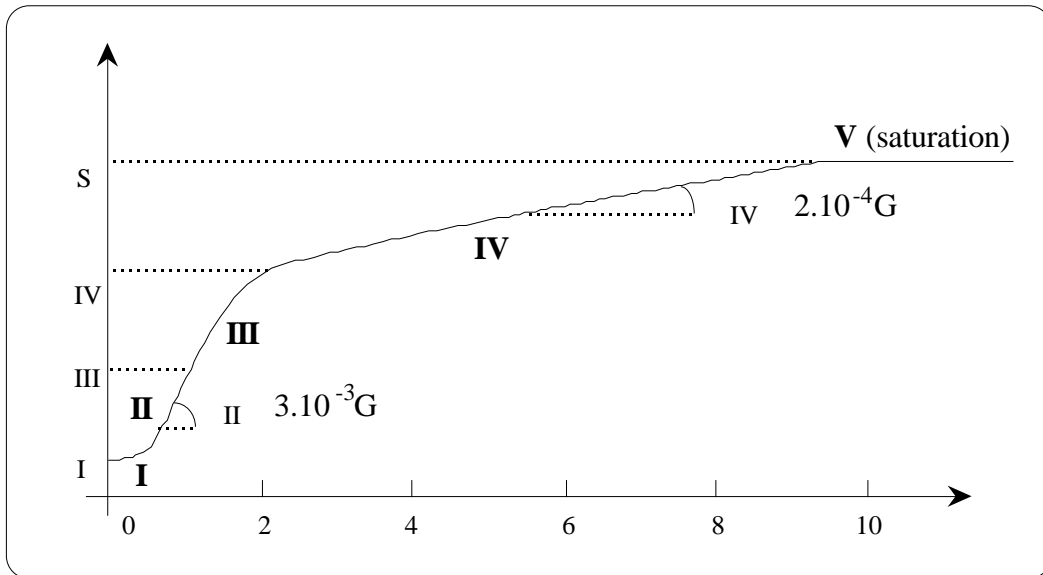


Figure I.8 : décomposition de la courbe de déformation d'un monocristal en ses différents stades

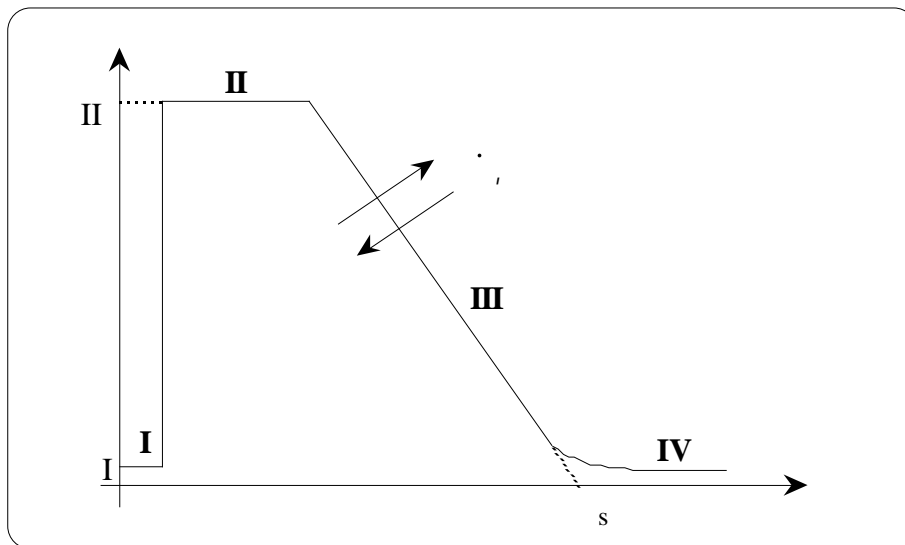


Figure I.9 : courbe d'écroutissage déduite de la figure I.7

- stade I, ou glissement simple : un seul système de glissement est activé, l'interaction entre les dislocations se limite à la formation de dipôles voire de multipôles, engendrant un taux d'écroutissage constant mais très faible, de l'ordre de $10^{-4} \mu$.

- stade II, ou durcissement athermique : après une certaine quantité de déformation, un glissement secondaire est activé. L'interaction des systèmes de glissement primaire et secondaire induit un durcissement de type forêt, sans qu'il y ait de restauration dynamique significative. Le taux de durcissement est maximal, compris entre $\mu/30$ et $\mu/20$ (Basinski 1959).

- stade III, ou glissement thermiquement activé : l'activation généralisée du glissement dévié permet l'annihilation des dislocations vis (mécanisme dit de restauration dynamique). Le taux de

durcissement décroît au fur et à mesure que la restauration dynamique devient dominante. Cette décroissance dépend fortement de la température et de la vitesse de déformation.

- stade IV : aux grandes déformations (atteintes en compression ou en torsion, par exemple), la saturation de la contrainte attendue du comportement du stade III n'intervient pas, et le taux d'écrouissage se stabilise autour d'une valeur proche de celle du stade I.

Le premier stade n'est observé que dans les monocristaux. Quant au stade IV, il n'est pas observé lors d'essais de traction, car la striction de l'échantillon empêche d'atteindre des déformations suffisantes. Ainsi, pour la description de la déformation par traction des polycristaux, nous nous limiterons à l'étude des stades II et III.

B.2.1.c) Lois constitutives pour un métal pur

La description de l'écrouissage d'un matériau polycristallin aux taux de déformation intermédiaires fait souvent appel à des lois puissance du type Hollomon ou Ludwik (par ex. Rao et al. 1982) :

$$\sigma - \sigma_0 = K \varepsilon^n \quad [I.45]$$

Ces lois, dont la simplicité permet une utilisation immédiate (par exemple une implantation dans des codes d'éléments finis), souffre d'un manque de sens physique qui ne permet, ni d'interpréter la variation de K et n en fonction des paramètres d'un essai mécanique de façon satisfaisante, ni de relier l'évolution de la contrainte d'écoulement à la microstructure.

Voce (1948) a proposé une loi alternative, de forme exponentielle, qui amène une contrainte à saturation aux grandes déformations :

$$\sigma = \sigma_s (1 - \exp(-K \varepsilon)) \quad [I.46]$$

Cette description est souvent décrite sous forme différentielle :

$$\theta = \theta_0 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_s} \right) \quad [I.47]$$

où θ_0 est le taux d'écrouissage initial et σ_s la contrainte à saturation.

Cette loi décrit bien le comportement de nombreux matériaux dans de larges conditions de température et de vitesse de déformation (Kocks 1976, Mecking et al. 1986, Rollett 1988), tout du moins pour ce qui est du comportement aux déformations intermédiaires. En effet, aux grandes déformations (typiquement $\varepsilon > 1$) on observe un taux d'écrouissage résiduel faible mais permanent (stade IV, voir la revue de Gil Sevillano 1981).

Une interprétation physique de la loi de Voce a été donnée par Kocks (1976), puis a été développée par divers auteurs (Mecking et Kocks 1981, Estrin et Mecking 1984, Mecking et al. 1986). Nous la décrirons en nous basant sur la revue de ce type de lois constitutives à variables internes faite par Estrin (1996).

- Le premier principe de ce type de modèles est de séparer l'effet de la structure de l'effet des paramètres de l'essai. Ceci est effectué grâce à l'équation cinétique, que l'on écrit généralement sous la forme

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\hat{\sigma}} \right)^m \quad \text{ou bien} \quad \sigma - \sigma_0 = \hat{\sigma} \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)^{1/m} \quad [\text{I.48}]$$

$\hat{\sigma}$ est une variable interne représentant la structure du matériau. On peut l'appeler la contrainte structurale. σ_0 est ici la friction de réseau. $\dot{\varepsilon}_0$ est une vitesse de déformation de référence, pour laquelle on a égalité entre la contrainte d'écoulement et la contrainte structurale. m a lui-même une dépendance : $m = \sigma V / kT$, V étant le volume d'activation du mécanisme dominant la plasticité.

Cette équation cinétique décrit donc la dépendance en vitesse de déformation et en température de la contrainte d'écoulement **à microstructure strictement identique** (et traduit donc le degré de "viscosité" de l'écoulement plastique). La contrainte structurale dépend elle-même de la vitesse de déformation et de la température, bien sûr, mais cette fois à travers une modification de la microstructure.

- Dans un deuxième temps l'évolution de la microstructure est décrite par une équation d'évolution de la contrainte structurale :

$$\frac{d\hat{\sigma}}{d\varepsilon} = f(\hat{\sigma}, \dot{\varepsilon}, T) \quad [\text{I.49}]$$

L'hypothèse sous-jacente à ce type de description est que l'évolution de la microstructure à partir d'un état donné est entièrement décrite par cet état, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet de l'histoire vécue pour atteindre cet état. On voit par cette équation que la représentation graphique naturelle de cette description est bien le classique diagramme θ/σ , avec $\theta = d\sigma/d\varepsilon$.

Par ailleurs, on sait qu'on peut relier la contrainte structurale et la densité de dislocations dans un métal pur :

$$\hat{\sigma} = M \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad [\text{I.50}]$$

Cette relation phénoménologique est vérifiée pour la plupart des métaux cfc en sollicitation monotone. Le coefficient α , caractéristique du matériau, est compris entre 0.2 et 0.5, et est relativement insensible à l'arrangement des dislocations (Basinski et al. 1979). Cette relation peut être expliquée par un modèle physique faisant intervenir le franchissement d'une série d'obstacles (dislocations de la forêt) par une ligne de dislocation.

Ainsi, le problème se limite à la description de l'évolution de la densité de dislocations avec la déformation. Cette description s'appuie généralement sur la superposition du stockage des dislocations d'une part, et de leur annihilation d'autre part.

- Le stockage des dislocations se traduit par l'accroissement $d\rho$ de la densité de dislocations, qui sont immobilisées après avoir effectué un parcours Λ (libre parcours moyen). Ainsi, en un temps dt une fraction $dt/(\Lambda/v)$ des dislocations mobiles est piégée, v étant la vitesse de déplacement des dislocations :

$$d\rho^+ = \rho_m \frac{dt}{\Lambda/v} \quad [\text{I.51}]$$

D'autre part la densité de dislocations mobiles et la vitesse de déformation peuvent être reliées par la relation d'Orowan :

$$\dot{\varepsilon} = \rho_m b v \quad [\text{I.52}]$$

On a donc :

$$\frac{d\rho^+}{d\varepsilon} = \frac{1}{b\Lambda} \quad [I.53]$$

Enfin, si les seuls obstacles aux dislocations sont les arbres de la forêt, le libre parcours moyen Λ est proportionnel à la distance inter-dislocations, c'est-à-dire à $1/\sqrt{\rho}$.

L'augmentation de la densité de dislocations par stockage s'écrit alors :

$$\frac{d\rho^+}{d\varepsilon} = k_1 \sqrt{\rho} \quad [I.54]$$

k_1 étant une constante.

• La restauration dynamique fait appel à des mécanismes d'annihilation par paires qui permettent d'éviter ce stockage des dislocations. Ces mécanismes font intervenir une distance critique d'annihilation y_0 , qui correspond pour les dislocations vis à la distance à partir de laquelle le glissement dévié sera favorisé. Dans ce cas, la distance Λ' que va parcourir une dislocation avant de passer à une distance de moins de y_0 d'une dislocation avec laquelle elle peut s'annihiler est telle que $\Lambda' y_0 \propto 1/\rho$. D'autre part on a toujours :

$$\frac{d\rho^-}{d\varepsilon} = -\frac{1}{b\Lambda'} \quad [I.55]$$

Donc le terme de restauration dynamique s'exprime par :

$$\frac{d\rho^-}{d\varepsilon} = -k_2 \rho \quad [I.56]$$

k_2 dépend de la température et de la vitesse de déformation :

$$k_2 = k_2^0 \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0^*} \right)^{\frac{1}{n}}, \text{ n étant à peu près proportionnel à } 1/T \quad [I.57]$$

L'évolution de la densité de dislocations est obtenue simplement en additionnant les termes de stockage et d'annihilation :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = k_1 \sqrt{\rho} - k_2 \rho \quad [I.58]$$

La résolution des équations I.48, I.50 et I.58 se fait très simplement et aboutit à l'équation de Voce :

$$\sigma - \sigma_0 = (\sigma_s - \sigma_0) \left(1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_t}\right) \right) \quad [I.59]$$

σ_s est la contrainte de saturation apparente et ε_t est une valeur caractéristique de la déformation nécessaire pour atteindre cette saturation.

Cette équation peut s'écrire sous forme différentielle :

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \theta_0 \left(1 - \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_s - \sigma_0} \right) \quad [I.60]$$

et est donc représentée dans un diagramme $\theta/(\sigma-\sigma_0)$ par une droite. l'origine de cette droite θ_0 dépend très peu de la température et de la vitesse de déformation. Par contre, la pente (représentée par σ_s) dépend très nettement de ces deux paramètres de l'essai (cf. figure I.9). De nombreux auteurs ont effectivement souvent vérifié que la droite du stade III dans le diagramme $7\theta/(\sigma-\sigma_0)$ pivote sur son origine lorsqu'on change la température ou la vitesse de déformation (Kocks 1976).

B.2.1.d) Influence de la solution solide : solutés fixes

En plus de la modification de la limite d'élasticité, la présence de solutés entraîne une modification de l'écrouissage du matériau (Rollett 1988, Hughes et Nix 1989). De nombreux auteurs ont considéré que cette influence provenait du changement d'énergie de faute d'empilement (et donc de la facilité au glissement dévié), et que ceci se traduisait par un ralentissement du taux de restauration dynamique (Lloyd et Kenny 1982, Nix et al. 1985, Gleiter 1988).

Ceci a été traduit par Estrin (1996) dans le formalisme des lois à variables internes formulé ci-dessus. En gardant les mêmes notations, l'effet de la présence de solutés fixes revient alors à un changement de température, c'est à dire ne change pas θ_0 mais modifie la contrainte à saturation.

Cependant, de nombreuses études expérimentales (Lloyd et Kenny 1982, Rollett 1988, Deschamps et al. 1996) ont montré que cette description n'était généralement pas suffisante : en effet, ces auteurs ont montré que l'ajout de soluté décalait le diagramme $\theta/(\sigma-\sigma_0)$ d'une valeur constante de σ plutôt que de le faire pivoter autour du taux d'écrouissage initial. Nous avons dans un précédent travail (Deschamps et al. 1996) proposé un modèle décrivant ce phénomène. L'hypothèse clé de ce modèle est que l'accumulation de soluté au niveau de la dislocation lorsque celle-ci parcourt son plan de glissement modifie la distance critique d'annihilation des dislocations.

B.2.1.e) Instabilités mécaniques dues aux solutés mobiles

Si les solutés présentent une mobilité suffisante lors de la déformation, ils interagissent avec les dislocations en raison de l'interaction entre le champ élastique des dislocations et celui des solutés. Deux cas limites amènent à un comportement "normal" : si la mobilité des solutés est beaucoup plus faible que celle des dislocations, celles-ci ne sont pas perturbées dans leur mouvement et on se retrouve dans le cas des solutés fixes. Si la mobilité des solutés est très grande les dislocations se déplacent saturées en soluté, et ce nuage à l'équilibre apportera simplement une contrainte de frottement supplémentaire.

Le cas intermédiaire apparaît lorsque le temps caractéristique d'arrêt des dislocations aux obstacles est proche du temps caractéristique de diffusion des solutés vers les dislocations. Un effet de résonance apparaît alors : l'effet Portevin - Le Châtelier (PLC). Dans ce cas les dislocations sont successivement retenues par les solutés ségrévés puis se dégagent de ce nuage de solutés. Ainsi lorsqu'on augmente la vitesse de déformation, on diminue le temps d'attente des dislocations aux obstacles, donc la quantité de soluté pouvant diffuser vers celles-ci et ainsi la contrainte d'écoulement.

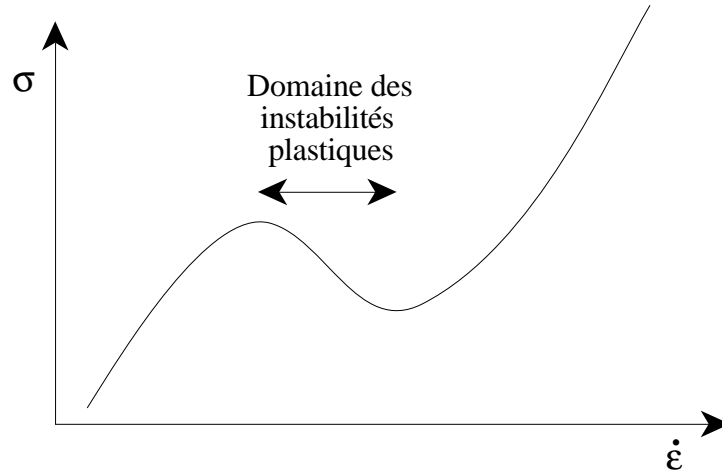


Figure I.10 : Évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation en présence de solutés mobiles.

Il y a donc une gamme de températures et de vitesses de déformation pour lesquelles un tel matériau possède une sensibilité à la vitesse de déformation négative (courbe en N, voir figure I.10). Ceci entraîne des instabilités mécaniques qui se traduisent notamment par des chutes de contrainte sur la courbe de traction et une déformation très hétérogène dans le matériau. Ces instabilités plastiques ont lieu à partir d'une déformation critique ϵ_c

Pour traduire cet effet en une relation constitutive, il est nécessaire de considérer une contribution des atomes de soluté à la contrainte structurale variant au cours de la déformation (Estrin et Kubin, 1989), McCormick et Estrin 1991), traduisant la cinétique de ségrégation des solutés aux dislocations :

$$\hat{\sigma}_{sol} = \beta c_m \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{c}{c_m} \right) \left(\frac{\Omega}{\dot{\epsilon} \tau_r} \right)^{2/3} \right] \right\} \text{ (qui donne la loi de Cottrell-Bilby aux temps courts) [I.61]}$$

β est la force de l'accrochage de la dislocation par les solutés, c_m la concentration maximale en soluté atteignable au coeur des dislocations, c la concentration nominale, τ_r un temps de relaxation caractéristique de la diffusion des atomes de soluté aux dislocations, et Ω l'incrément de déformation produit lorsqu'une dislocation se libère de son nuage de solutés, qui s'exprime par

$$\Omega \propto \frac{\rho_m}{\sqrt{\rho}} \quad [I.62]$$

Estrin (1996) a modifié l'équation d'évolution de la densité de dislocations en introduisant un facteur correctif sur le terme de restauration dynamique k_2 :

$$f_{DSA} = \exp \left(- \frac{V \hat{\sigma}_{sol}}{kT} \right) \quad [I.63]$$

V étant le volume d'activation de la déformation.

B.2.1.f) Instabilités thermomécaniques

Un autre type d'instabilités mécaniques apparaît à très basse température. Cet effet, appelé instabilité thermomécanique ou bandes de cisaillement adiabatiques, est dû au chauffage local du matériau par la déformation couplé à l'activation thermique de la déformation (Basinski 1957). En effet, lorsque la température baisse, plusieurs phénomènes viennent expliquer l'apparition de ce phénomène :

- L'augmentation de la contrainte d'écoulement accroît l'énergie dissipée par la déformation.
- La sensibilité à la température de la contrainte d'écoulement augmente.
- La diffusivité thermique diminue.

Kubin et co-auteurs (1982) ont décrit qualitativement l'effet de nombreux paramètres (décrivant d'une part l'accumulation de chaleur due à la déformation plastique et d'autre part la dissipation de cette chaleur) sur l'apparition et l'amplitude des instabilités :

- Lorsque la température augmente, les instabilités diminuent en amplitude puis disparaissent.
- Lorsqu'on augmente le taux d'érouissage, l'amplitude des instabilités diminue.
- Le même effet est observé lorsqu'on augmente la contrainte appliquée.
- A des vitesses de déformation très lentes, aucune instabilité n'est observée. A des vitesses de déformation élevées, on observe un "yield point" puis une déformation stable. A des vitesses intermédiaires, la déformation est instable.
- Les mêmes effets sont observés lorsqu'on change la section de l'échantillon ou le coefficient de transfert de chaleur avec le milieu extérieur.
- L'amplitude des instabilités augmente lorsqu'on augmente le module de la machine de traction ainsi que la capacité calorifique du matériau.

D'autre part, ces mêmes auteurs ont proposé à partir d'une analyse de stabilité un critère d'apparition des instabilités thermomécaniques que l'on peut écrire sous une forme simplifiée :

$$K_1 > 1 \text{ et } K_2 < 3 \quad [I.64]$$

$$\text{avec } K_1 = \frac{\Delta H(\tau_0)}{kT} \frac{L \dot{\gamma}_a \tau_0}{hT} \text{ et } K_2 = \frac{v}{kT} \frac{L \dot{\gamma}_a E c_0}{h} \quad [I.65]$$

où τ_0 est la contrainte d'écoulement en l'absence de génération de chaleur, ΔH est l'enthalpie d'activation de la déformation à la contrainte résolue τ_0 , T est la température de référence du bain refroidissant, L est une taille caractéristique de la section de l'échantillon (définie comme le rapport entre la section et le périmètre), $\dot{\gamma}_a$ est la vitesse de déformation imposée par la machine (reliée à la vitesse de déformation de l'échantillon par $\dot{\gamma}_a = \dot{\tau} / E + \dot{\gamma}_p$, E étant le module combiné de l'échantillon et de la machine), h est le coefficient de transfert calorifique entre l'échantillon et le milieu extérieur, v est le volume d'activation de la déformation, et c est la capacité calorifique du matériau.

B.2.2. Matériau comportant des précipités cisillables

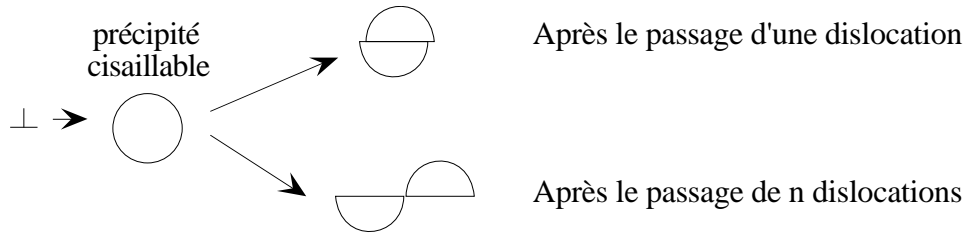


Figure I.11 : Cisaillement complet d'un précipité lorsque la déformation est localisée

La déformation d'un matériau contenant des précipités cisillables se comprend très bien qualitativement : les premières dislocations mobiles rencontrent des précipités intacts, qui forment des obstacles forts. Le cisaillement de ces obstacles introduit une faiblesse dans le plan de glissement. Ainsi, le passage des dislocations suivantes est facilité. Il en est ainsi jusqu'à ce qu'un nombre suffisant de dislocations soient passées, alors le précipité n'offre plus aucune résistance au passage des dislocations, et le comportement est alors simplement dicté par celui de la matrice appauvrie (Figure I.11).

Ce mécanisme microscopique se traduit par une localisation intense de la déformation. En effet, les plans de glissement initialisés en premier sont favorisés pour une déformation ultérieure. De plus, l'interaction entre les différentes dislocations n'est pas favorisée, empêchant un durcissement efficace par la forêt. Le comportement mécanique d'un tel matériau est donc une forte limite d'élasticité, suivie d'un taux d'érouissage faible et d'une ductilité également faible.

On peut décrire de manière assez simple ces mécanismes physiques en termes de lois constitutives (Estrin 1996).

- On écrit tout d'abord la contrainte d'écoulement :

$$\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_{\text{disl}} + \hat{\sigma}_p \quad [\text{I.66}]$$

- On peut prendre pour la contribution des dislocations une loi classique de Kocks-Mecking pour la matrice (voir ci-dessus) :

$$\hat{\sigma}_{\text{disl}} = M\alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad \text{et} \quad \frac{d\rho}{d\varepsilon} = M(k_1\sqrt{\rho} - k_2\rho) \quad [\text{I.67}]$$

- D'autre part, l'évolution de la contribution des précipités au cours de la déformation peut être assez bien décrite par :

$$\hat{\sigma}_p = \hat{\sigma}_p^i \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right) \quad [\text{I.68}]$$

où $\hat{\sigma}_p^i$ est la contribution des précipités initiale, et ε_c représente la déformation pour laquelle un précipité est totalement cisailé.

À partir de ces deux équations on peut calculer l'évolution du taux d'érouissage avec la contrainte :

$$\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \theta_0 \left(1 - \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_s - \sigma_0}\right) + \left(\frac{1}{\varepsilon_t} - \frac{1}{\varepsilon_c}\right) \hat{\sigma}_p^i \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right)^{\frac{1}{m}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right) \quad [\text{I.69}]$$

on voit que les particules ne contribuent positivement au taux d'érouissage (par rapport à la matrice appauvrie en soluté et non la solution solide complète!) que si $\varepsilon_c > \varepsilon_t$.

L'intégration de cette équation donne la loi contrainte-déformation :

$$\sigma - \sigma_s = (\sigma_0 - \sigma_s) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_t}\right) + \sigma_{pr}^i \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right) - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_t}\right) \right] \text{ avec } \sigma_{pr}^i = \hat{\sigma}_p^i \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right)^{\frac{1}{m}} \quad [I.70]$$

σ_s étant la contrainte de saturation du matériau sans précipités.

B.2.3. Matériau comportant des précipités non cisailables

Pour décrire le comportement plastique d'un matériau comportant des précipités non cisailables, il faut partir du constat suivant : lors de la déformation plastique, la matrice subit des déformations importantes alors que les précipités ne sont pas déformés (tout du moins plastiquement). Ceci entraîne une incompatibilité entre les deux parties du matériau (Ashby 1970).

B.2.3.a) Description par les dislocations géométriquement nécessaires

Une première façon d'aborder le problème est de considérer que cette incompatibilité peut être accommodée par des dislocations, qu'on dit alors géométriquement nécessaires. L'exemple le plus simple d'un arrangement de dislocations géométriquement nécessaires est les boucles de cisaillement générées par contournement d'Orowan (Figure I.12). Il existe d'autres façons d'accommoder l'incompatibilité entre les deux milieux, notamment des boucles prismatiques créées par glissement dévié des boucles de cisaillement, pour lesquelles la concentration de contrainte locale est moins grande.

En plus de ces dislocations géométriquement nécessaires, la déformation accumule des dislocations statistiques, c'est-à-dire des dislocations stockées par des interactions mutuelles.

Finalement, la contrainte d'écoulement peut être calculée à partir de la connaissance de ces deux contributions.

On voit ici que la connaissance de l'effet de précipités non cisailables sur la déformation nécessite de connaître, d'une part le taux d'accumulation de ces dislocations géométriquement nécessaires, et d'autre part la valeur relative de la contribution des dislocations géométriquement nécessaires et des dislocations statistiques.

D'une manière assez générale, la densité de dislocations géométriquement nécessaires peut être donnée par :

$$\rho_G = \frac{1}{\lambda_G} \frac{4\gamma}{b} \quad [I.71]$$

où λ_G est une distance caractéristique de glissement en présence de particules et vaut r/f_v pour des sphères de rayon r et de fraction volumique f_v .

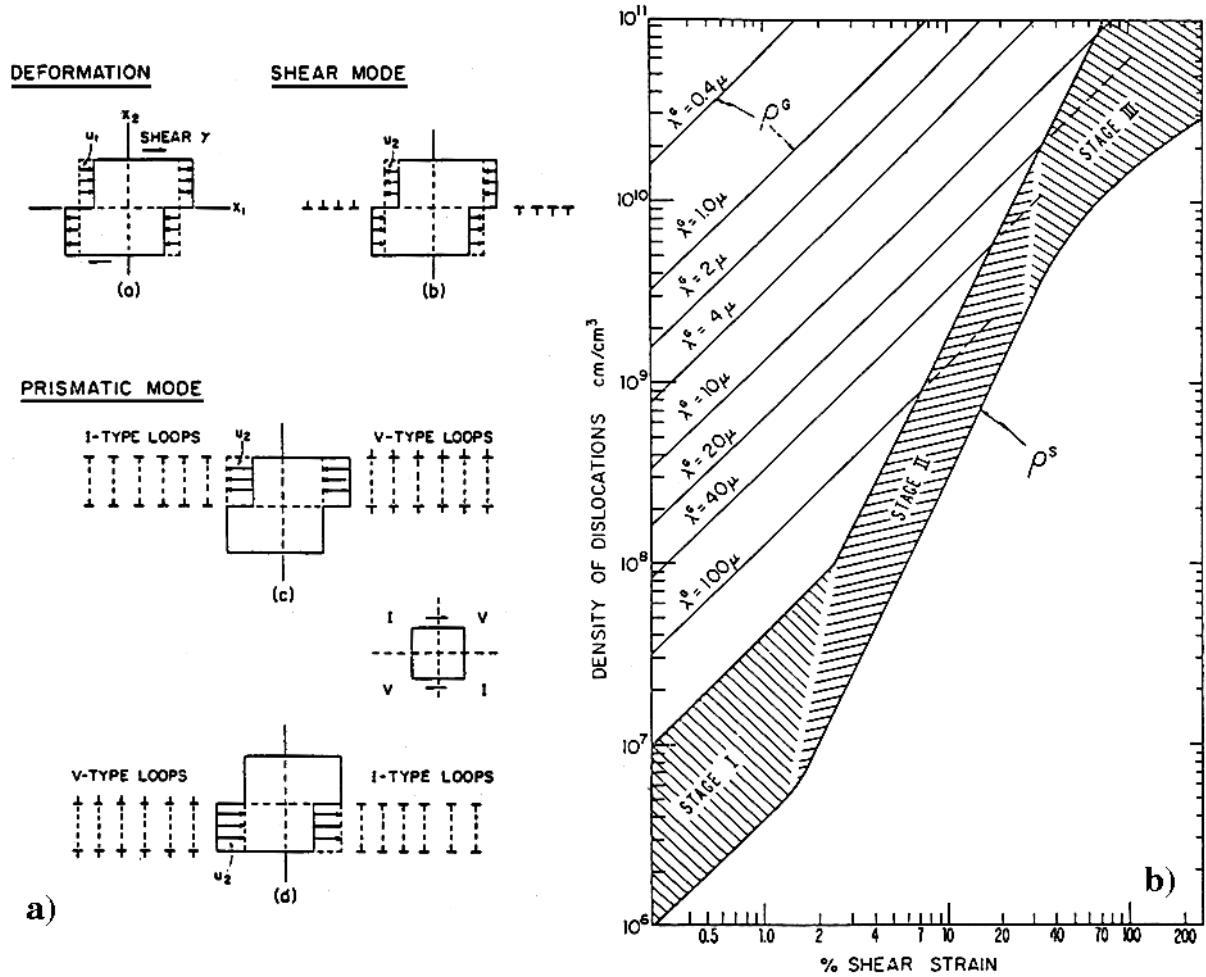


Figure I.12 : a) Différents types de dislocations géométriquement nécessaires pouvant accommoder la différence de cisaillement entre la matrice et un précipité après son contournement : boucles d'Orowan et boucles prismatiques ; b) évolution au cours de la déformation des densités relatives de dislocations statistiques et géométriquement nécessaires en fonction de λ_G (d'après Ashby, 1970)

Ainsi la densité de dislocations géométriquement nécessaires augmente comme ε . D'autre part, si l'on considère le stade II de durcissement pour les dislocations statistiques, leur densité s'accroît comme ε^2 . La densité de dislocations géométriquement nécessaire pourra donc participer significativement à la contrainte dans le cas où λ_G est suffisamment petit et à de faibles déformations (voir figure I.12).

Dans le cas où les dislocations géométriquement nécessaires dominent, la contrainte d'écoulement est donnée par :

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_p + 2M^{3/2} \alpha \mu \sqrt{\frac{b}{\lambda_G}} \sqrt{\varepsilon} \quad [I.72]$$

B.2.3.b) Durcissement composite

Une autre approche consiste à considérer les contraintes internes à longue distance qui se développent lors de la déformation plastique en présence de précipités non cisillables. L'existence de ces contraintes internes peut être par exemple montrée par des essais de traction-compression (effet Bauschinger). Ces contraintes internes s'opposent au mouvement des dislocations et participent donc à la contrainte d'écoulement.

Selon Ashby (1968, 1970), la quantité de déformation induite par n boucles de dislocations stockées autour d'un précipité de rayon R s'écrit $=\gamma n b / 2R$. A partir de l'hypothèse que la contrainte de retour est de l'ordre de $n b \mu f^{3/2} / R$, on peut écrire l'évolution de la contrainte d'écoulement :

$$\sigma - \sigma_0 = M C \mu f^{3/2} \varepsilon \quad [I.73]$$

C étant une constante proche de 2. Hart (1972) obtient une expression légèrement différente :

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{3}{2} M \mu f \left(\frac{b}{R} \right)^{1/2} \varepsilon^{1/2} + \left(\frac{3}{2} f^{1/2} + \frac{1}{2} \right) M \mu f \varepsilon \quad [I.74]$$

Brown et Stobbs (1971), d'un autre côté, ont étudié ce problème du point de vue de la mécanique des milieux continus par la méthode d'Eshelby. Ils obtiennent pour la contrainte d'écoulement l'expression suivante :

$$\sigma - \sigma_0 = 0.57 M \mu f \left(\frac{b}{R} \right)^{1/2} \left(\varepsilon^{1/2} - \left(\frac{b}{2R} \right)^{1/2} \right) + \frac{1}{2} M \mu f \varepsilon \quad [I.75]$$

En conclusion, tous les modèles traitant du cas sans relaxation plastique donnent une contrainte d'écoulement qui évolue entre une loi parabolique et une loi linéaire. Ces équations ne peuvent bien sûr être valables que pour de très faibles déformations (de l'ordre du %) : les contraintes locales générées autour des précipités par de nombreuses boucles de dislocations deviennent en effet rapidement très importantes et induisent des relaxations plastiques.

B.2.3.c) Durcissement avec relaxation plastique

Le problème de la relaxation des boucles d'Orowan autour des particules est un problème complexe qui a été traité de diverses façons.

Ashby (1966, 1970, 1971) propose une relaxation par glissement secondaire. La densité de boucles intersectant le système de glissement initial est alors $N_b = 0.6 f \varepsilon / b R$, et la contrainte d'écoulement devient :

$$\sigma - \sigma_0 = 0.19 M \mu \left(\frac{f b \varepsilon}{R} \right)^{1/2} \quad [I.76]$$

Hirsch et Humphreys (1970) ont considéré d'autres types de mécanismes de relaxation mais arrivent à une expression qualitativement très similaire :

$$\sigma - \sigma_0 = M \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{b f}{R} \right)^{1/2} (\varepsilon^{1/2} - \varepsilon_0^{1/2}) \quad [I.77]$$

où ε_0 est un terme correctif.

Estrin (1996) a proposé un modèle phénoménologique mais permettant de traiter l'ensemble de la déformation. La contrainte d'écoulement est écrite dans ce cas :

$$\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_0 + \hat{\sigma}_p + \hat{\sigma}_{\text{disl}} \quad \text{avec} \quad \hat{\sigma}_{\text{disl}} = M \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad [I.78]$$

La seule contribution qui évolue est la contribution des dislocations, l'équation d'évolution étant du type :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = M \left(K_{\text{obstacles}} + K_{\text{stockage}} \sqrt{\rho} - f K_{\text{rest}} \rho \right) \quad [\text{I.79}]$$

$K_{\text{obstacles}}$ correspond au stockage des boucles de dislocation aux obstacles fixes (ici les précipités), K_{stockage} correspond au stockage des dislocations sur elles-mêmes (ce facteur est identique à celui du matériau sans précipités), et K_{rest} correspond à la restauration dynamique dans le matériau sans précipités (et ayant la même concentration en solution solide résiduelle que le matériau avec précipités, bien sûr). Le facteur modificatif $f=f(\sigma, T)$ n'est pas connu a priori et correspond à la modification de la cinétique de restauration dynamique entraînée par la présence de précipités.

B.2.4. Application à nos alliages

La phénoménologie de la déformation dans les alliages Al-Zn-Mg-Cu présente les mêmes caractéristiques que tous les alliages à durcissement structural :

- Dans l'état trempé, la solution solide apporte un durcissement d'érouissage très fort et une bonne ductilité (Saji et al. 1987).
- Lorsque le matériau est revenu au pic de durcissement, il ne s'érouit pratiquement pas et la ductilité est très faible (Dünkeloh et al. 1973, 1974, Ungar et al. 1987).
- Lorsque le matériau est sur-revenu, l'érouissage et la ductilité remontent.

Le comportement dans des états sous-revenus (contenant des zones GP), par contre, est assez inhabituel : l'érouissage est assez largement indépendant de la structure et de la température de l'essai. Ceci a été montré par Rajkovitz et co-auteurs (1985), qui ont observé que pour une description de la courbe de traction par une loi parabolique $\sigma = \sigma_0 + K\sqrt{\varepsilon}$, le paramètre K ne dépendait pas du degré de maturation à température ambiante. On peut d'autre part observer dans les données de Saji et co-auteurs (1987), représentées par des lois de Hollomon ($\sigma = \sigma_0 + K\varepsilon^n$) que n est indépendant de la température de l'essai entre 10 et 70K. Enfin, on peut observer dans les données de Kral et co-auteurs (1994), en les représentant dans des diagrammes $\theta/(\sigma - \sigma_0)$, que ces diagrammes sont indépendants du temps de maturation (entre 15 et 25 jours) et de la température de l'essai (entre 193K et 295K).

C. RECAPITULATION : ETAT DES LIEUX VIS-A-VIS DE NOTRE PROBLEMATIQUE

À partir de cette étude bibliographique, nous pouvons effectuer un état des lieux des connaissances sur les microstructures, la précipitation, le durcissement et la plasticité des alliages 7000 au cours des étapes de revenu :

• *Microstructures* :

- Très bonne connaissance des différentes phases en présence
- Très bonne connaissance des conditions d'apparition de ces phases
- Connaissance plus limitée de la répartition spatiale de ces phases en fonction des différents types d'hétérogénéité héritées de la gamme de transformation

• *Cinétiques de précipitation* :

- Bonne connaissance des cinétiques de précipitation homogène et des mécanismes qui la gouvernent (trempe, lacunes, réversion, ...)
- Connaissance limitée de la précipitation en présence de dislocations :
 - soit trop spécifique (croissance d'un précipité isolé sur une dislocation)
 - soit trop technologique (on essaie tous les traitements thermomécaniques jusqu'à ce qu'on trouve le bon)

• *Modélisation de la précipitation et du durcissement* :

- Bonne connaissance de tous les phénomènes individuels de précipitation et du durcissement structural
- Il manque une approche intégrée permettant de décrire un revenu dans son ensemble

• *Plasticité* :

- Bonne connaissance qualitative de la plasticité et de l'érouissage en fonction de l'état de précipitation
- Il manque une connaissance plus quantitative

CHAPITRE II

Matériaux et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les matériaux que nous avons utilisé dans ce travail, et les traitements thermomécaniques que nous leur avons fait subir.

Puis nous présenterons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour caractériser ces matériaux, en les divisant en trois familles :

- Méthodes d'investigation de la structure locale (microscopies optique et électronique, sonde tomographique atomique).
- Méthodes d'investigation de la structure moyenne (diffusion centrale des rayons X, calorimétrie différentielle, résistivité, texture).
- Méthodes d'investigation des propriétés mécaniques (microdureté, essais de traction).

A. MATERIAUX ET TRAITEMENTS THERMOMECHANIQUES

A.1. Matériaux

Le matériau commun aux différentes études menées dans le cadre du CPR "Alliages à Durcissement Structural" est un alliage Al-Zn-Mg-Cu appelé 7010. Cet alliage industriel est notamment utilisé dans les tôles fortes pour les voilures des avions civils. Il contient comme éléments principaux d'addition du Zinc, du Magnésium et du Cuivre (Tableau II.1). D'autre part, il contient 0.1% de Zirconium, dont le rôle est de former des dispersoïdes anti-recristallisants. Enfin, il contient environ 0.1% de Fer et 0.1% de Silicium en tant qu'impuretés.

Dans le cadre de notre étude, nous avons également étudié un alliage ternaire Al-Zn-Mg, dont la composition hors cuivre est proche de celle du 7010. Cet alliage comporte également du Zirconium, et contient moins de Fer et de Silicium. Le but du choix d'un alliage ternaire était double : tout d'abord il s'agissait d'étudier l'influence de la teneur en Cuivre sur les mécanismes de précipitation. En effet, ceux-ci sont qualitativement proches dans les alliages ternaires et quaternaires de la famille 7000, mais quantitativement très différents. D'autre part, l'étude de ces deux alliages permet de traiter simultanément le point de vue industriel (par les propriétés d'un alliage utilisé en pratique) et le point de vue fondamental (par les propriétés d'un alliage plus simple, plus facilement interprétables et modélisables).

Élément	Zn	Mg	Cu	Zr	Fe	Si
Ternaire	6.1 / 2.73	2.35 / 2.63	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
7010	6.5 / 3.06	2.3 / 2.4	1.5 / 0.68	0.1	0.1	0.1

Tableau I.1 : composition des alliages (en poids, *en atomique*)¹

A.2. Traitements thermomécaniques

Avant de nous parvenir, ces matériaux ont subi un traitement thermomécanique complexe. Celui-ci comprend, après la coulée, un traitement d'homogénéisation, puis divers laminages à chaud puis à froid. C'est après cette étape que nous avons obtenu le matériau, sous forme de tôles de 3 mm d'épaisseur, dans un état écroui résultant d'un dernier laminage à froid. Ainsi, dans la suite nous n'avons étudié que les propriétés rattachées directement au traitement de précipitation, c'est-à-dire à partir du traitement de mise en solution et recristallisation.

¹ On rappelle que pour un alliage quaternaire de compositions massiques C_i et de poids atomique Z_i la composition atomique de l'élément 1 est donnée par :

$$x_1 = \frac{C_1 Z_2 Z_3 Z_4}{Z_1 Z_2 Z_3 - [(1 - C_1)(Z_1 - Z_4) - Z_1][Z_2 C_3 (Z_3 - Z_4) + Z_3 C_2 (Z_2 - Z_4)] - (Z_1 - Z_4) Z_2 Z_3 C_1}$$

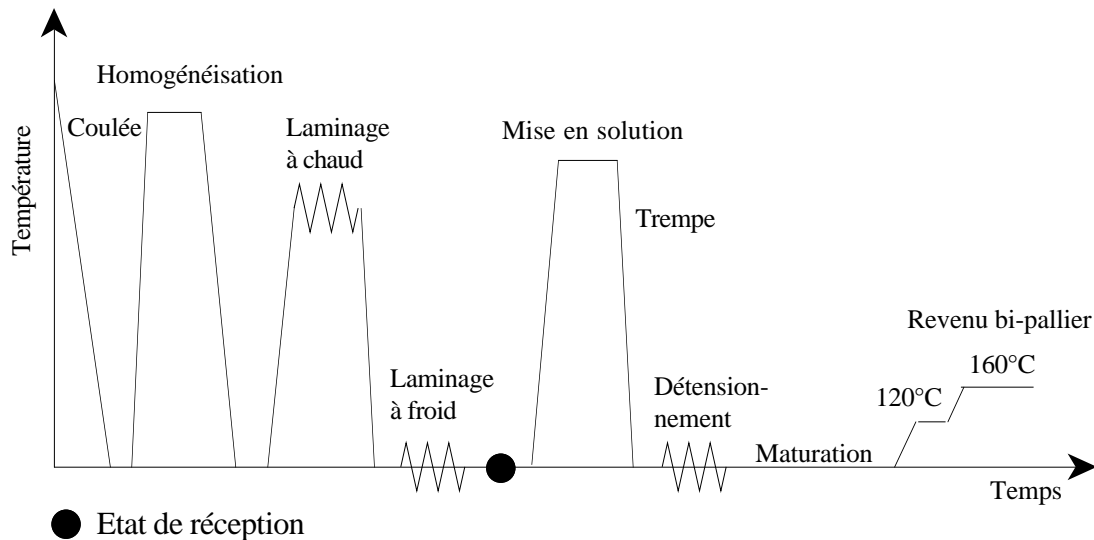


Figure II.1 : Traitement thermomécanique des alliages de type 7000

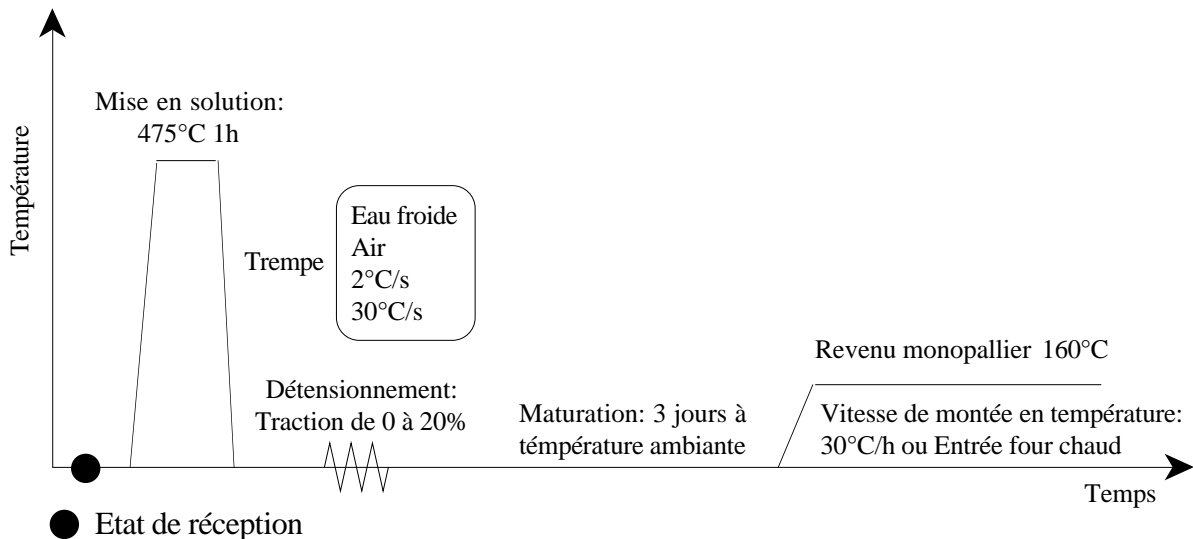


Figure II.2 : Traitements thermomécaniques que nous avons effectués

- La mise en solution se fait dans un four à air à la température de 475°C pendant une heure. Le but de cette mise en solution est double : d'une part, avoir après la trempe la totalité des éléments en solution solide, et d'autre part obtenir une structure granulaire bien contrôlée (fraction recristallisée, taille de grains, etc...).
- Nous avons ensuite trempé le matériau suivant différentes procédures : soit une trempe à l'eau froide, soit une trempe air, l'échantillon étant placé entre deux plaques de 3 mm d'épaisseur afin d'assurer une bonne homogénéité de refroidissement dans l'épaisseur de la tôle (voir figure II.3 pour la courbe de refroidissement dans ce cas). De plus quelques trempes à vitesse contrôlée ont été effectuées au laboratoire LSG2M à Nancy, à des vitesses de 2°C/s et 30°C/s.

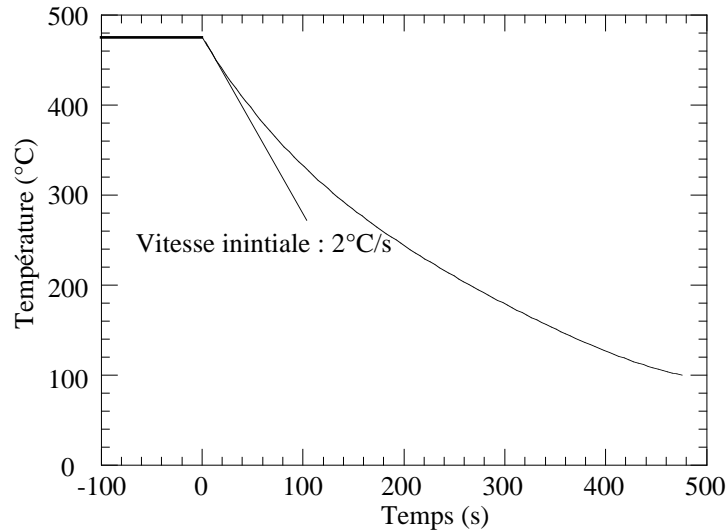


Figure II.3 : Courbe de refroidissement lors d'une trempe air. La vitesse de refroidissement initiale est environ de 2°C/s

- La deuxième étape du traitement que nous avons appliqué à nos alliages est le détensionnement. Celui-ci a été effectué par un essai de traction, effectué environ 10 minutes après la trempe (1/2h après le début de la trempe dans le cas de la trempe air, en raison de la faible vitesse de refroidissement). Nous avons choisi une vitesse de déformation de $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, et contrôlé la déformation à l'aide d'un extensomètre. Ainsi, la précision sur la déformation atteinte lors du détensionnement est environ $\pm 0.1\%$ (en valeur absolue). Notons qu'il s'agira toujours pour le détensionnement de **déformations plastiques**, et non totales.

Nous avons ensuite systématiquement effectué une maturation de 3 jours à température ambiante avant de procéder à un revenu à plus haute température. Cette valeur a été choisie de façon à effectuer les revenus à partir d'états stabilisés et donc à la fois reproductibles et proches des conditions industrielles.

Nous avons enfin suivi la cinétique de revenu à 160°C en traitement monopallier, par souci de simplification. Nous avons varié la vitesse de montée en température entre 30°C/h et rapide (entrée en four chaud, montée de l'ordre de la minute). La vitesse lente de montée en température a permis de tester des conditions de quasi-équilibre, proches des conditions industrielles de revenu (montée en température de l'ordre de 15°C/h). La montée rapide a permis d'étudier des conditions moins favorables à la précipitation.

B. METHODES D'INVESTIGATION DE LA STRUCTURE LOCALE

Le premier type de techniques d'investigation que nous avons utilisés concerne la caractérisation locale des microstructures. L'utilisation de ces techniques nous permettra de bien connaître les mécanismes de précipitation dans nos alliages, c'est-à-dire la nature, morphologie, répartition spatiale et composition de cette précipitation.

Pour cela, nous avons étudié la microstructure à plusieurs échelles : tout d'abord à l'échelle mésoscopique, par microscopie optique et mesure des textures, puis à l'échelle microscopique, par microscopie électronique, et enfin à l'échelle atomique, par sonde tomographique.

B.1. Microscopie optique

Dans notre étude, nous avons utilisé la microscopie optique afin de déterminer la structure granulaire après le traitement de mise en solution, c'est-à-dire fraction recristallisée et tailles de grains.

Les joints et sous-joints de grains sont révélés grâce à une attaque orthophosphorique effectuée sur les échantillons polis. Cette attaque révélant les précipités η , il est nécessaire de la faire sur un état revenu qui favorise la précipitation intergranulaire. Nous avons effectué les observations en microscopie optique après une mise en solution, une trempe eau et un traitement immédiat de 24h à 200°C.

La solution d'attaque comporte 10% d'acide orthophosphorique dilué dans l'eau. L'attaque se fait à 50°C pendant 1 à 10 min.

B.2. Microscopie Électronique en Transmission

Nous avons utilisé la microscopie électronique comme outil de caractérisation de la microstructure (essentiellement de la précipitation) après divers traitements thermomécaniques.

Les lames minces ont été prélevées dans le plan de laminage. Contrairement à l'étude détaillée des microstructures de déformation, où ce sens de prélèvement n'est pas adapté, dans le cas de l'étude de la précipitation, le sens de prélèvement n'est pas d'une importance capitale. En effet, à l'échelle sub-granulaire, la précipitation peut être considérée comme presque isotrope.

Les tôles sont d'abord découpées à l'aide d'une scie diamantée, puis polies mécaniquement jusqu'à une épaisseur de 100 à 150 μm avec des papiers abrasifs SiC. De cette tôle amincie sont prélevés des disques de 3 mm de diamètre par découpe abrasive ultrasonore.

Ces disques sont enfin percés par voie électrochimique (amincisseur à double jet Tenupol). Nous avons utilisé une solution composée de 1/3 d'acide nitrique (de concentration 68%) et de 2/3 de méthanol. Nous avons maintenu la solution à une température d'environ -20°C à l'aide d'un bain externe de méthanol refroidi à l'azote liquide. Le courant dans le Tenupol était ajusté autour de 15V de façon à obtenir un courant de 250 mA.

Nous avons effectué l'observation de ces lames sur un microscope JEOL 200CX fonctionnant à 200kV et sur un microscope JEOL 3010 fonctionnant à 300kV.

B.3. Sonde Atomique Tomographique

Dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Rouen, des mesures de sonde atomique tomographique ont été réalisées par A. Bigot afin de déterminer la composition des précipités que nous avons rencontrés. Le but de cette collaboration était essentiellement de tester dans quelles conditions les différentes techniques expérimentales permettant une détermination de la taille et de la composition des précipités (MET, RX, SAT), donnent des résultats cohérents.

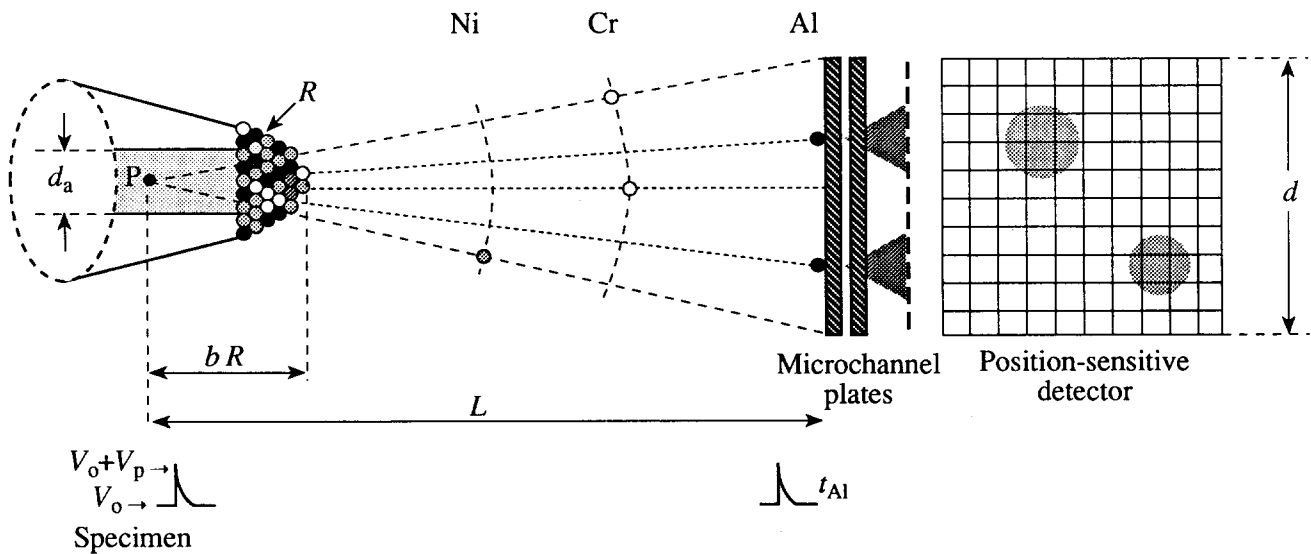


Figure II.4 : Principe de la sonde tomographique atomique (d'après Blavette et al. 1993)

On peut voir sur la figure II.4 le principe de la sonde atomique tomographique (Blavette et al. 1993, Blavette et Menand 1994) :

- Tout d'abord on fabrique une pointe très fine du matériau (dans notre cas par polissage électrolytique) : le rayon de pointe obtenu est de l'ordre de 10 à 50 nm.
- La pointe est mise dans le vide (10^{-8} Pa) sous une tension de 5 à 20 kV. On superpose à cette tension des pulses de 1 à 5 kV d'une durée de 10 ns environ (durée de montée <1 ns). À chaque pulse une "couche" d'atomes est arrachée de la pointe.
- La nature des atomes arrachés est obtenue par spectrométrie de masse à temps de vol entre la pointe et un détecteur 2D composé de 10×10 anodes.
- Chaque atome arrivant sur le détecteur cause une décharge d'électrons sur plusieurs anodes. La position de l'atome dans la pointe est déterminée à partir de la répartition de ces décharges dans le détecteur 2D.
 - Une distance d'1 Å correspond à une distance de 1 mm sur le détecteur.
 - À chaque pulse environ 800 atomes peuvent être analysés grâce à une électronique à 1 GHz.

À partir de ces mesures on peut reconstruire le volume de l'échantillon en 3D avec un contraste chimique, et ainsi déterminer la composition, taille et fraction volumique d'éventuels précipités (Figure II.5).

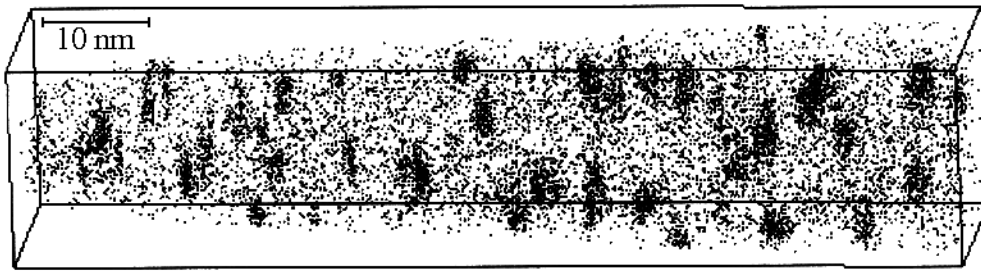


Figure II.5 : Exemple de cartographie chimique obtenue sur l'alliage ternaire (seuls les atomes de soluté sont représentés)

C. METHODES D'INVESTIGATION DE LA STRUCTURE MOYENNE

Le deuxième type de techniques d'investigation que nous avons utilisé concerne la caractérisation moyenne des microstructures. En d'autres termes, nous avons utilisé des techniques expérimentales qui permettent de caractériser un nombre important d'entités par des grandeurs moyennes. Dans notre cas, ces entités sont de deux sortes :

- D'une part, les grains ont été caractérisés par leur texture cristallographique, avec comme but la détermination du facteur de Taylor.
- D'autre part, les précipités ont été caractérisés par la Diffusion Centrale des rayons X, la Calorimétrie Différentielle à Balayage et la résistivité.

C.1. Diffusion Centrale des Rayons X aux Petits Angles

Lorsqu'il s'agit d'étudier quantitativement les cinétiques de précipitation dans des alliages tels que les alliages Al-Zn-Mg-Cu, la diffusion Centrale des rayons X s'impose comme une technique privilégiée. En effet, elle présente plusieurs avantages importants :

- Le rayon des phases pouvant être étudiées par cette méthode est compris entre quelques Å et environ une centaine d'Å. Ce sont des tailles très bien adaptées à l'étude des alliages Al-Zn-Mg-Cu, pour lesquels le rayon de transition cisaillement / contournement, correspondant au pic de durcissement, est autour de 30 Å.
- Le "contraste" (i.e. la différence de densité électronique) apporté par la précipitation des phases durcissantes est très fort, grâce à l'importante différence de numéro atomique entre Zn et Cu d'une part, et Al et Mg d'autre part.
- Les temps caractéristiques de revenu (de l'ordre de l'heure jusqu'à la centaine d'heures) sont bien adaptés à des études in-situ.

C.1.1. Préparation des échantillons

L'épaisseur de l'échantillon est ajustée de telle façon que sa transmission soit environ égale à e^{-1} . Cette transmission constitue le meilleur compromis pour avoir suffisamment d'interactions rayons X - électrons pour générer un signal intense et pour que ce signal ne soit pas trop absorbé par l'échantillon lui-même. La relation entre transmission aux rayons X et épaisseur se fait par l'intermédiaire du coefficient d'absorption massique des différents éléments d'alliage :

$$\text{Tr} = \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{alliage}} \rho_{\text{alliage}} e\right) \quad \text{avec} \quad \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{alliage}} = \sum_{\text{éléments}} C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad [\text{II.1}]$$

Tr est ici la transmission de l'échantillon, (μ/ρ) est le coefficient d'absorption massique, e est l'épaisseur de l'échantillon, ρ est la masse volumique de l'alliage, et C_i la concentration massique en élément i .

Pour les deux longueurs d'onde que nous avons utilisées, les coefficients d'absorption massique pour les différents éléments sont les suivants (en cm^2/g) :

Élément	Al	Zn	Mg	Cu	Zr	Fe
$(\mu/) 1.54 \text{ \AA}$	48.6	60.3	38.6	52.9	143	308
$(\mu/) 1.49 \text{ \AA}$	44.2	54.9	35.1	48.2	131.1	284

Ce qui donne pour nos deux alliages :

Alliage	$(\mu/) 1.54 \text{ \AA}$	$(\mu/) 1.49 \text{ \AA}$	
Ternaire	49.4	45	2.78
7010	49.5	45.1	2.8

Les échantillons sont tout d'abord polis mécaniquement jusqu'à $120 \mu\text{m}$ environ. Ils sont ensuite électropolis dans une solution composée de $1/3$ d'acide nitrique concentré à 68% et de $2/3$ de méthanol, de façon à éliminer les zones écrouies par le polissage mécanique. Cette solution est refroidie par de l'azote liquide jusqu'à -20°C environ et l'électropolissage est effectué à une tension de 10 à 15V. L'épaisseur finale idéale de l'échantillon est environ de $80 \mu\text{m}$.

C.1.2. Appareillages

C.1.1.a) Ligne du laboratoire

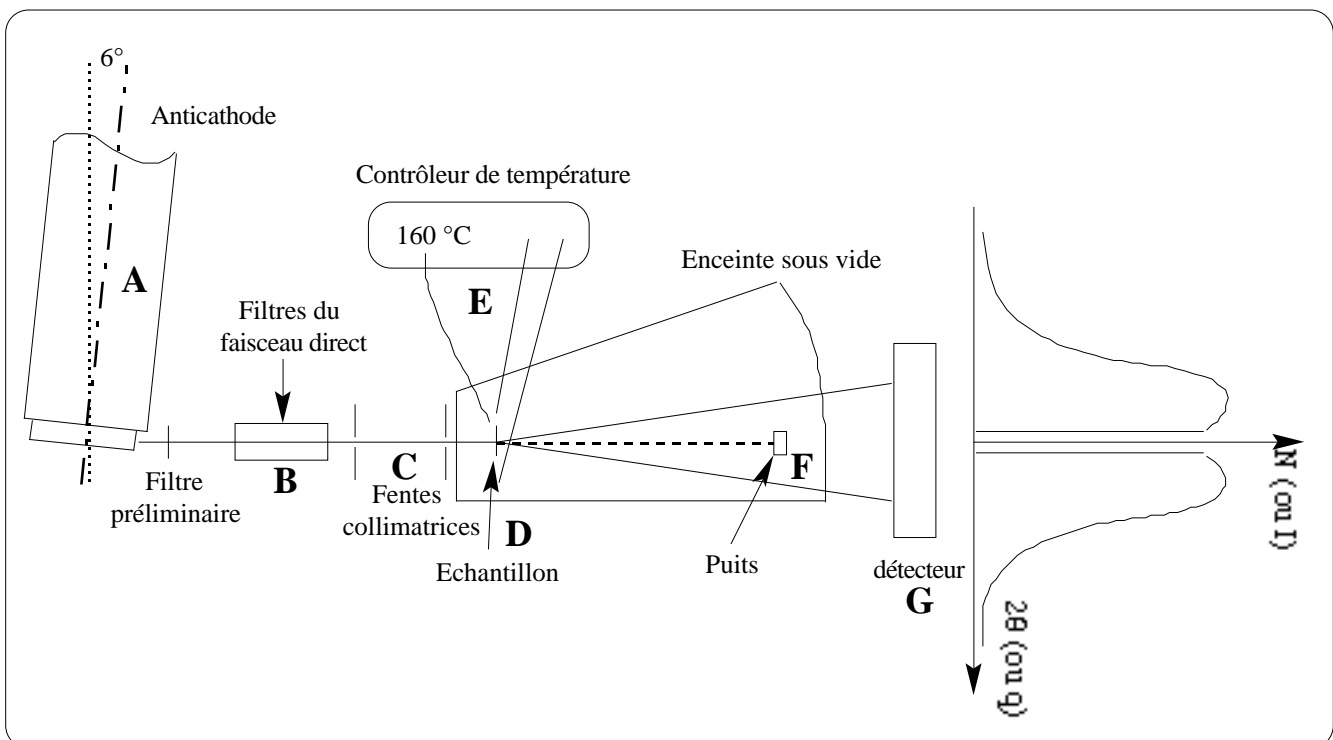


Figure II.6 : Schéma de principe du dispositif de diffusion centrale des RX du laboratoire

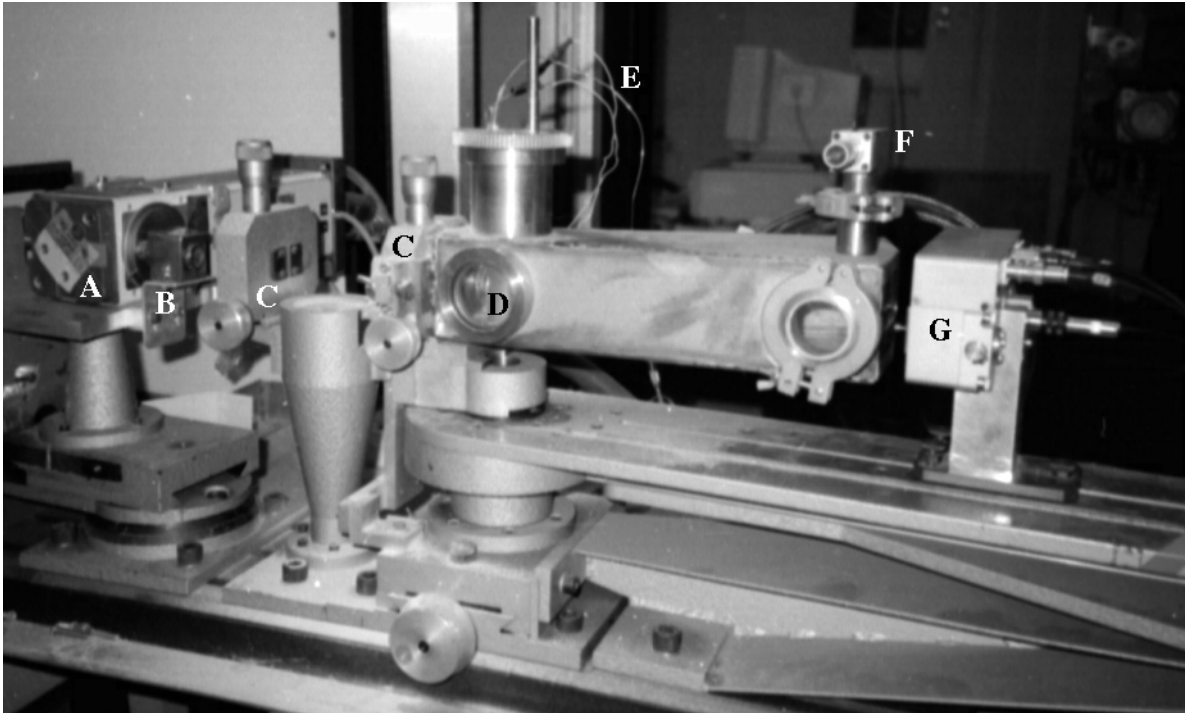


Figure II.7 : photographie de la ligne de diffusion centrale au laboratoire

Nous avons effectué la grande majorité de nos mesures sur la source de rayons X du laboratoire (Figures II.6 et II.7). Bien que peu puissante (maximum d'intensité de l'ordre de $3.5 \cdot 10^6$ RX/s), elle dispose d'un détecteur ayant une très bonne définition et est équipée d'un four, ce qui permet d'effectuer des expériences in-situ.

Le générateur de Rayons X est constitué d'une anticathode en Cuivre maintenue sous une tension de 20 kV. Un filtre de Nickel est placé en sortie de la source de façon à éliminer les rayons X "indésirables". Ceux-ci sont constitués principalement par la raie K_β du Cuivre et le rayonnement de Brehmstrahlung dans le domaine proche de la raie K_α du Cuivre (1.1 à 1.54 \AA), les rayons X de plus haute énergie étant éliminés par la fenêtre en énergie du détecteur. De ce fait, le flux de rayons X est quasi-monochromatique de longueur d'onde 1.54 \AA ($\delta\lambda/\lambda \approx 2 \cdot 10^{-3}$), correspondant à la raie K_α du Cuivre. Le faisceau est limité par des fentes collimatrices qui lui donnent une taille de 1mm par 0.2mm au niveau de l'échantillon.

L'appareillage est utilisé en deux modes : dans le mode de mesure, le puits est positionné au centre du faisceau pour en éliminer la partie la plus intense correspondant au faisceau non dévié et qui pourrait endommager le détecteur. Il n'y a aucun filtre supplémentaire dans le chemin du faisceau. Dans le mode de calibration, on retire le puits et on met 9 filtres de Nickel. Ceci permet de calculer l'intensité du faisceau incident ainsi que la transmission de l'échantillon..

Les rayons X sont mesurés à l'aide d'un détecteur à gaz, situé à 295 mm de l'échantillon, d'une résolution de $100 \text{ }\mu\text{m}$ et d'une taille de 5 cm . Celui-ci est équipé d'une sélection en énergie lui permettant de ne mesurer que les rayons X de la longueur d'onde choisie, à $\pm 15\%$. Cette détection en énergie est fondamentale car le faisceau n'est pas strictement monochromatique. Compte tenu des paramètres expérimentaux, l'éventail de vecteurs d'ondes que nous avons pu suivre est $[0.02, 0.6] \text{ \AA}^{-1}$.

Le porte-échantillons est relié à un régulateur en température pour les mesures in-situ en chauffage. Le thermocouple mesurant la température est placé à proximité de l'échantillon, dans le corps du porte-objet. La mesure est ensuite compensée pour la soudure froide, ce qui donne au

niveau du thermocouple une précision d'au moins 0.5°C . Le chauffage est effectué grâce à un bobinage à l'extérieur du porte-objet. Nous avons cependant noté un écart entre la température de l'échantillon et la température mesurée par le thermocouple. Nous avons donc réalisé une calibration de la température par des essais en four externe couplés à des essais in-situ.

C.1.1.b) Ligne D2AM à l'ESRF

Pour un problème particulier nécessitant des temps de comptage très courts (précipitation dynamique), nous avons utilisé la ligne D2AM de rayonnement synchrotron (ESRF). Le dispositif expérimental est dans le principe similaire au dispositif de celui de notre laboratoire (Figures II.8 et II.9). Les différences principales sont les suivantes :

- La longueur d'onde que nous avons utilisée est de 1.492 \AA . Issu d'un double monochromateur, le faisceau est très monochromatique ($\lambda / \Delta\lambda \approx 1.4 \cdot 10^4$).
- La taille du faisceau au niveau de l'échantillon est environ de $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$.
- La distance entre l'échantillon et le détecteur est de 900 mm . Cependant, le détecteur ayant une moins bonne résolution spatiale ($\approx 300 \mu\text{m}$) et étant de plus grandes dimensions (20 cm) que celui de notre laboratoire, le domaine de vecteurs d'onde balayé est sensiblement le même.
- Le faisceau est beaucoup plus brillant : l'intensité (monochromatique) est environ de 10^{11} RX/s . Ainsi une excellente statistique est obtenue avec des temps de comptage de l'ordre de 10 min , y compris pour des précipités de très petite taille.
- La mesure de la transmission ne se fait pas directement, mais au moyen de deux compteurs à scintillation (moniteurs) récoltant une fraction fixe du faisceau, diffusée par des films de kapton (voir schéma). Cette méthode ne permet pas par contre de faire une mesure absolue de l'intensité du faisceau incident, et celle-ci a été déduite grâce à la mesure d'un échantillon étalon.

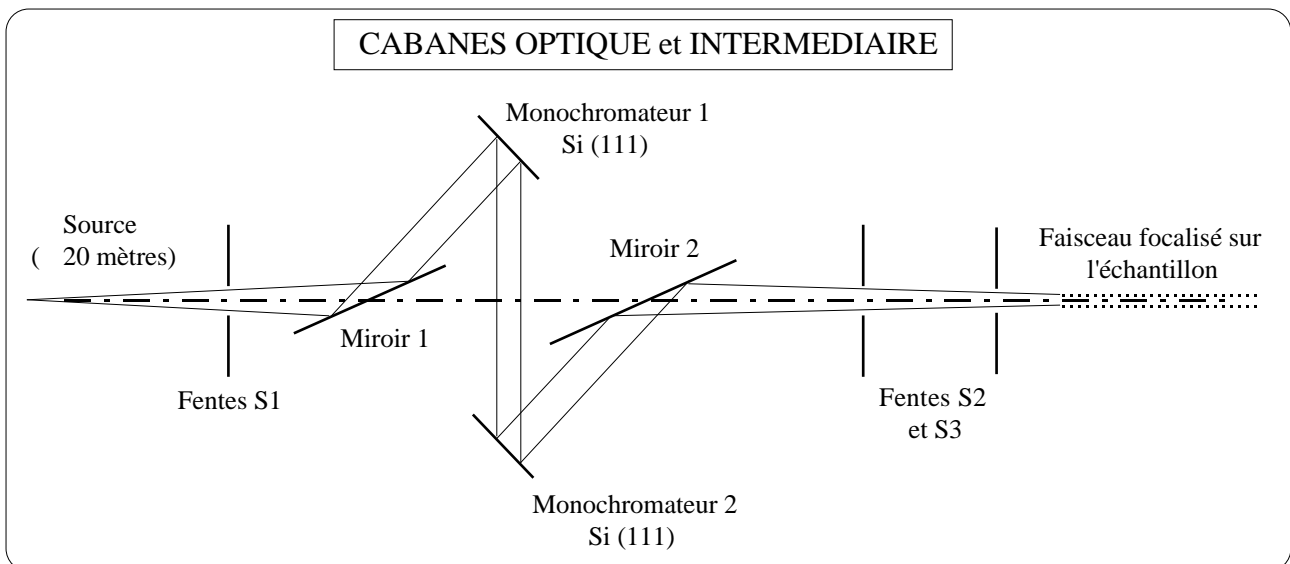


Figure II.8 : Schéma de principe de la ligne D2AM à l'ESRF : dispositifs optiques initiaux permettant d'obtenir un faisceau monochromatique focalisé sur l'échantillon.

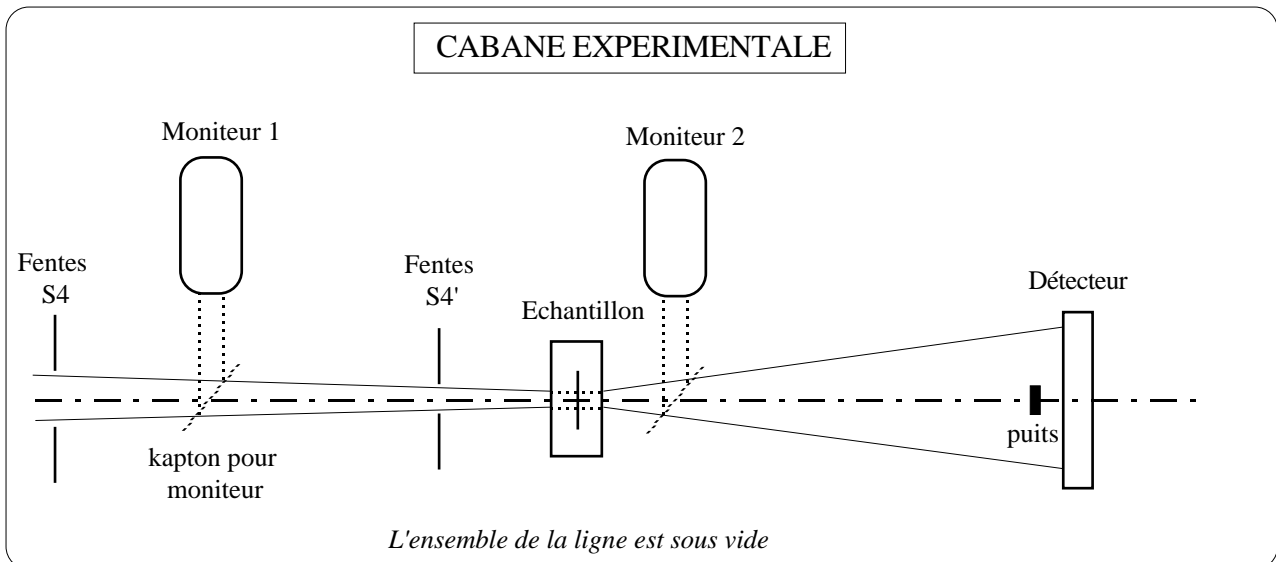


Figure II.9 : Schéma de principe de la ligne D2AM à l'ESRF : Dispositif de diffusion centrale

C.1.3. Normalisation

Il est nécessaire de procéder à plusieurs étapes avant d'obtenir un spectre normalisé à partir du spectre brut :

- Calcul de la transmission de l'échantillon. Celle-ci est donnée par la formule suivante (cas de l'expérience du laboratoire) :

$$tr = \frac{I_{ech}^{9Ni} - I_{ech}^{8Ni + Co}}{I_{direct}^{9Ni} - I_{direct}^{8Ni + Co}} \quad [II.2]$$

les différentes intensités correspondent au faisceau filtré d'une part par 9 filtres de Nickel et d'autre part par 8 filtres de Nickel et un filtre de Cobalt. C'est la méthode des filtres balancés (dite de Ross). Le Cobalt arrête la plupart des rayons X de la K du Cuivre et laisse passer sensiblement la même quantité de rayons X des autres longueurs d'onde que le filtre de Nickel.

- Mesure de l'intensité du faisceau incident. Cette mesure est importante car elle permet de normaliser l'intensité mesurée. Ceci n'a pas d'importance pour la mesure des tailles des précipités, mais est nécessaire pour avoir accès à la fraction volumique, par exemple. Cette mesure est par contre délicate, car il est nécessaire de mesurer la transmission des 9 filtres de Nickel. Pour cela, on mesure séparément la transmission de chaque filtre, les 8 autres filtres étant présents, de la même manière que ci-dessus. Il est nécessaire de faire une correction de temps mort. La transmission totale est alors le produit de toutes les transmissions. La précision relative sur la transmission d'un filtre est d'environ 0.2%. Ceci fait une précision d'environ 2% sur la transmission de l'ensemble des filtres. Cependant, en raison d'autres erreurs systématiques non prises en compte (par exemple mauvais comptage des X durs), la précision n'est sans doute pas meilleure que 5%.
- Soustraction du bruit de fond : On mesure le signal sans échantillon, que l'on soustrait (en tenant compte de la transmission de l'échantillon) du signal avec échantillon.
- Soustraction des signaux non représentatifs de la précipitation. Le premier provient de l'intensité diffusée par la solution solide désordonnée. Celle-ci, appelée intensité de Laue, est constante sur tout le spectre. La deuxième provient de la non-monochromaticité du faisceau : les

rayons X les plus énergétiques excitent la fluorescence du Zinc, provoquant un signal constant de rayons X sur tout le spectre, que l'électronique du détecteur n'arrive pas à éliminer (longueur d'onde trop proche de la longueur d'onde utilisée).

Ces signaux sont aisés à soustraire lorsque les précipités sont de grande taille. En effet, le signal dû aux précipités est alors intense, dans un intervalle restreint de vecteurs d'ondes. Par contre, dans les premiers stades de la précipitation, il est difficile de distinguer ces bruits de fond du signal dû aux précipités. Après des mesures dans de tels états, nous avons donc chauffé in-situ l'échantillon de façon à mesurer l'intensité de Laue et de fluorescence sur un état sur-vieilli.

- Calcul de l'intensité normalisée. Celle-ci s'exprime par :

$$I(q) = \frac{I_{\text{mes}}(q)}{I_{\text{mes}}^{\text{direct}}} \frac{1}{r_e^2 d\Omega \text{tr e}} \quad [\text{II.3}]$$

q est le vecteur d'onde ($= 4\pi \sin\theta / \lambda$), $I(q)$ est l'intensité normalisée par unité de volume au vecteur d'onde q , I_{mes} est le nombre de rayons X détectés dans l'angle solide $d\Omega$ (en cps), $I_{\text{mes}}^{\text{direct}}$ est l'intensité du faisceau incident (en cps), tr e et r_e sont la transmission et l'épaisseur de l'échantillon, et r_e est le "rayon de l'électron", donné par :

$$r_e = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \approx 2.81 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \quad [\text{II.4}]$$

C.1.4. Interprétation des données

C.1.4.a) Principes généraux

La diffusion Centrale des Rayons X repose sur la différence de densité électronique existant entre une ou plusieurs phases et le milieu qui les entoure (Glatter et Kratky, 1982).

Considérons tout d'abord le cas d'une particule isolée dans le vide. Les électrons de cette particule interagissent avec le rayonnement incident, chaque électron se trouvant au centre d'une onde de diffusion cohérente (diffusion Thomson). L'intensité de cette onde décroît avec l'angle de diffusion à cause de l'extension spatiale des électrons de la particule. Pour une particule seule cette intensité est minimale lorsque les interférences sont destructives, i.e. lorsque la différence de chemin maximale dans la particule est proche de la longueur d'onde des rayons X incidents (voir schéma). L'angle à partir duquel cette condition sera remplie sera d'autant plus grand que le rayon de la particule est petit. Ainsi une grande particule donnera-t-elle lieu à une diffusion intense à très petits angles, et une petite particule à une diffusion plus étendue. La quantification de cette dépendance angulaire de la diffusion permet d'accéder aux tailles caractéristiques des particules.

Une première hypothèse fondamentale du calcul de diffusion centrale est que l'intensité diffusée par les électrons d'un atome dans toutes les directions est constante, et simplement reliée à la moyenne de la densité électronique locale ($\rho(r) = \sum x_i(r) Z_i / v_i^{\text{at}}$ (x_i étant la composition atomique en élément i) si on ne tient pas compte de l'effet anomal). En effet, la diffusion aux petits angles n'est sensible qu'aux distances interatomiques et ne dépend donc pas de l'arrangement atomique local.

Dans le cadre de cette approximation, l'intensité diffractée à un vecteur d'onde q s'écrit¹ :

$$I(q) = \iiint_V \tilde{\rho}^2(r) e^{-i q \cdot r} dV \quad [\text{II.5}]$$

¹ Ces intensités sont des intensités par unité de volume (qui sont les entités mesurées), et non pas par atome

où $\tilde{\rho}^2(r)$ est la fonction d'auto-corrélation du rayon r , caractéristique de la structure de l'objet diffractant :

$$\tilde{\rho}^2(r) = \frac{1}{V} \iiint_V \rho(\mathbf{R}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) dV \quad [\text{II.6}]$$

Généralement on introduit une nouvelle fonction d'autocorrélation qui exprime l'écart à la valeur moyenne de la densité électronique (la soustraction d'un terme constant dans l'expression de $I(q)$ n'influe pas sur le résultat) :

$$\gamma(r) = \widetilde{(\rho(r) - \bar{\rho})^2} = \tilde{\rho}^2(r) - \bar{\rho}^2 \quad [\text{II.7}]$$

Si le système est isotrope on peut alors simplifier l'expression II.5 :

$$I(q) = \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} \quad [\text{II.8}]$$

soit par transformée de Fourier inverse :

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad [\text{II.9}]$$

C.1.4.b) Intensité intégrée

L'expression ci-dessus devient particulièrement simple pour $r=0$. Dans ce cas la fonction d'autocorrélation n'est sensible qu'à la densité électronique de chaque site, et non pas à l'arrangement des atomes entre eux. On appelle intensité intégrée l'invariant suivant :

$$I_0 = \int_0^\infty q^2 I(q) dq \quad [\text{II.10}]$$

Dans le cadre d'un modèle à deux phases (i.e. une phase précipitée comprise dans une matrice, de densités électroniques respectives ρ_p et ρ_m et de fractions volumique f_v et $(1-f_v)$), $\gamma(0)$ s'exprime simplement par :

$$\gamma(0) = \frac{1}{V} \int_V (\rho - \bar{\rho})^2 dV = (\rho_p - \rho_m)^2 f_v (1 - f_v) \quad [\text{II.11}]$$

L'intensité intégrée s'exprime alors simplement en fonction de la différence de densité électronique entre le précipité et la matrice et la fraction volumique de précipités :

$$I_0 = 2\pi^2 (\rho_p - \rho_m)^2 f_v (1 - f_v) \quad [\text{II.12}]$$

Ainsi, si on connaît le contraste électronique entre les deux phases, la mesure de l'intensité intégrée permet d'obtenir la fraction volumique précipitée. Malheureusement, ce contraste dépend fortement de la composition chimique des précipités, qui est généralement mal connue.

C.1.4.c) Rayon de Guinier

Dans la partie centrale de la diffusion, un développement en série de l'intensité aboutit à l'approximation de Guinier :

$$I(q) \approx (\Delta\rho)^2 V \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad [\text{II.13}]$$

Dans le cas d'une répartition monodisperse de particules sphériques, le rayon de giration est simplement relié au rayon R des sphères par : $R_g = \sqrt{3/5} R$.

Plus généralement, il est défini par : $R_g = \sqrt{\frac{\langle R^8 \rangle}{\langle R^6 \rangle}}$. [II.14]

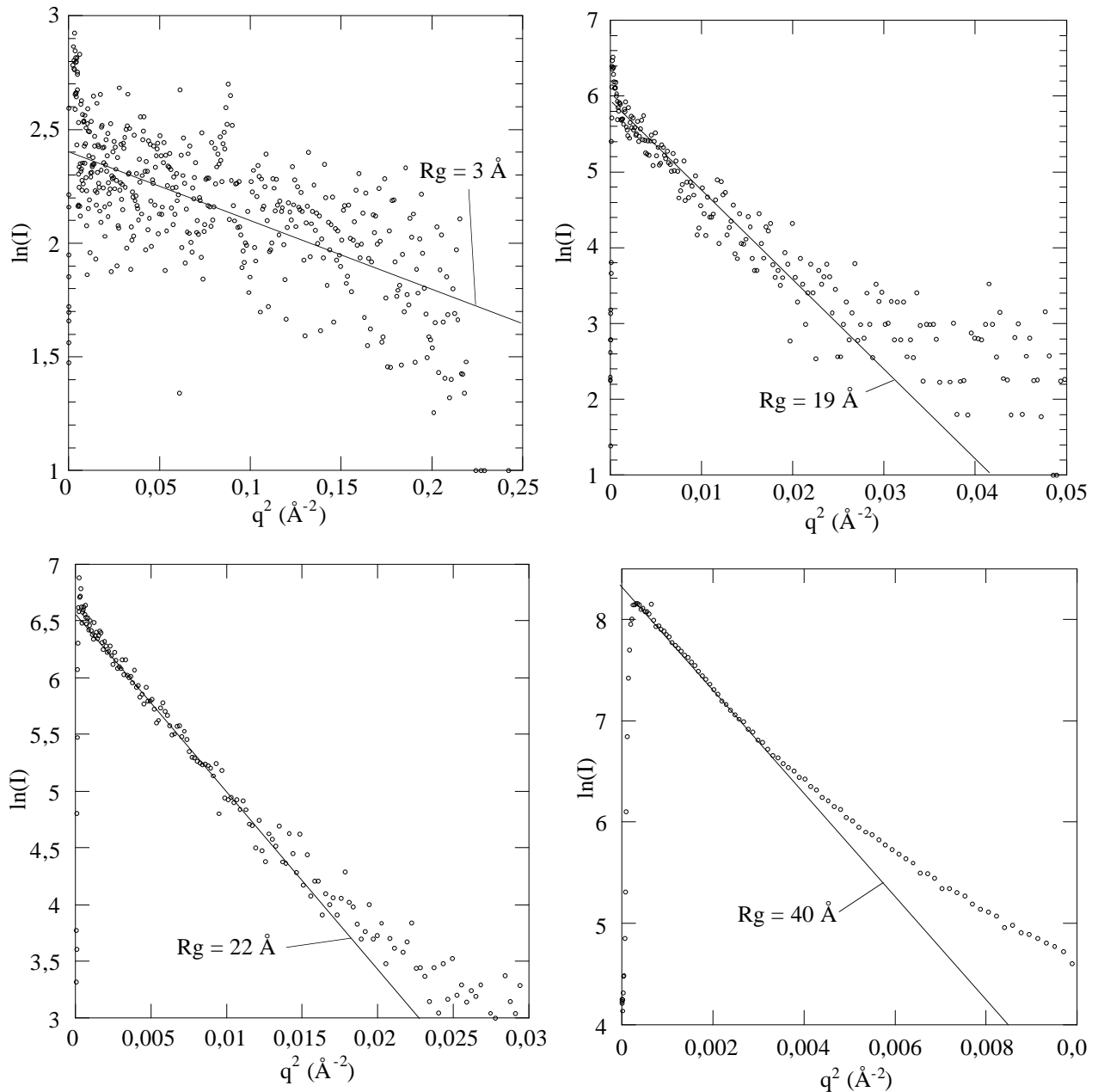


Figure II.10 : Évolution du tracé de Guinier au cours d'un revenu in-situ à 160°C réalisé sur le 7010 trempé à l'eau, gardé trois jours à température ambiante. La montée en température est obtenue en 2 minutes environ. Les fits de Guinier sont tracés sur les graphes. a) après trois jours à température ambiante; b) après 30 min à 160°C; c) après 2h20 à 160°C; d) après 92h à 160°C

Dans le cas général, le rayon de Guinier est plus sensible aux grandes dimensions des précipités et représente donc une borne supérieure de la taille de ceux-ci. Pour des précipités s'écartant très

notamment de la forme sphérique, on peut accéder à plusieurs tailles caractéristiques si l'on connaît leur forme (plaquettes, bâtonnets, ...).

La validité de l'approximation de Guinier n'est valable en toute rigueur que pour $q.R_g \ll 1$. Cependant, en pratique cette approximation est valable au-delà de cette limite. L'étude de l'ensemble de nos spectres montre que l'intervalle de $q.R_g$ sur lequel la mesure du rayon de Guinier doit être faite est $0.8 < q.R_g < 2$. La méthode pour obtenir le rayon de Guinier est alors une première estimation graphique de celui-ci (dans un plot dit de Guinier, représentant $\ln(I)$ vs. q^2), puis une régression linéaire sur l'intervalle $0.8.R_g - 2.R_g$, puis on recommence sur le nouvel intervalle obtenu jusqu'à atteindre une convergence. De cette manière, on est certain d'obtenir des résultats cohérents entre eux (Figure II.10).

Cependant, dans certains cas on ne peut appliquer l'approximation de Guinier à un spectre, les termes de degré supérieur du développement en série devenant trop importants. C'est notamment le cas lorsque la dispersion en taille des précipités est très grande. Nous avons rencontré ce cas dans les matériaux prédéformés puis revenus, car à la précipitation fine et homogène vient se superposer une précipitation plus grossière. Dans quelques cas très particuliers (figure II.11a), les deux familles de précipités peuvent être différenciées. Par contre, dans la grande majorité des cas les tailles de ces deux populations de précipités ne sont pas suffisamment différentes pour pouvoir être séparées sur un tracé de Guinier, qui montre alors une concavité continue (figure II.11b). Dans ce cas il est impossible d'appliquer l'algorithme de convergence exposé ci-dessus et il est nécessaire de caractériser la microstructure par d'autres paramètres.

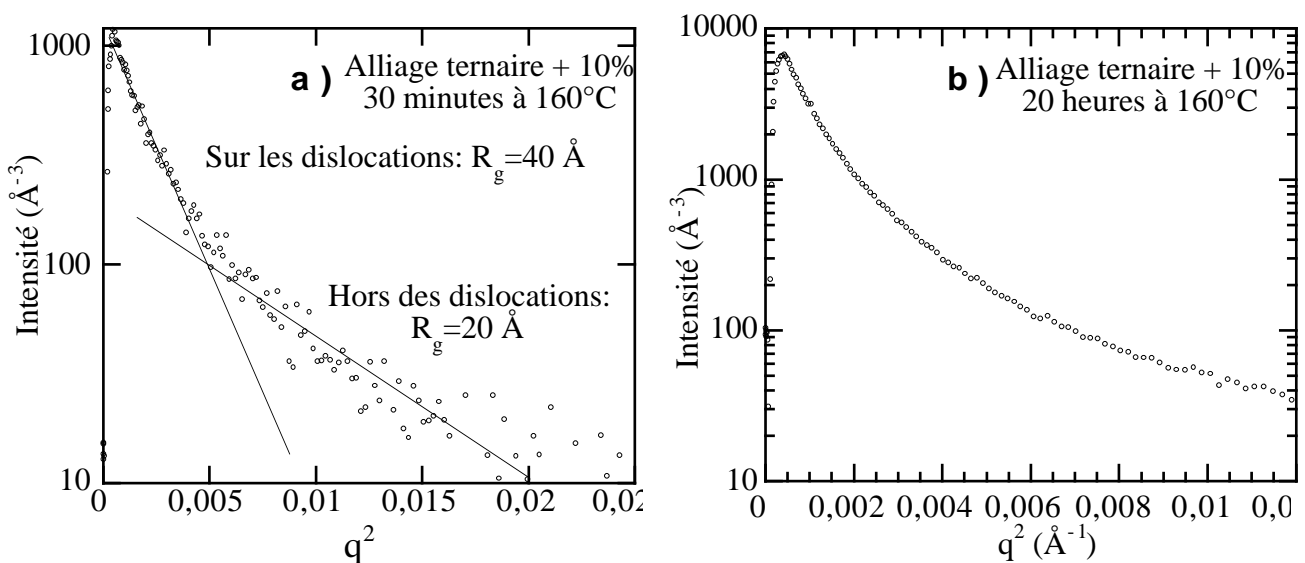


Figure II.11 : Alliage ternaire : tracés de Guinier pour un alliage ternaire déformé 10%, mûri 3 jours à température ambiante, puis revenu a) 30 minutes à 160°C et b) 20 heures à 160°C. Dans le premier cas on peut distinguer les précipités situés sur les dislocations des précipités dans le volume par leur taille. Dans le deuxième cas, ce n'est plus possible.

C.1.4.d) Rayon de Porod

L'intensité diffusée à de plus grands angles dépend essentiellement de la structure fine de la particule. Un développement en série de l'intensité montre que l'intensité suit asymptotiquement une loi en $1/q^4$ (loi de Porod) que l'on peut relier à la surface des précipités :

$$I(q) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} 2\pi(\Delta\rho)^2 \frac{1}{q^4} \frac{f_v S}{V} \quad [\text{II.15}]$$

que l'on peut réécrire :

$$I(q) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} \frac{I_0 S}{\pi(1-f_v)V} \frac{1}{q^4} \quad [\text{II.16}]$$

On peut en déduire une longueur caractéristique de la microstructure, appelée rayon de Porod :

$$R_p = \frac{3V}{S} = \frac{3}{\pi(1-f_v)} \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} (I(q) \cdot q^4)}{\int_0^\infty I(q) q^2 dq} \quad [\text{II.17}]$$

C.2. Calorimétrie Différentielle à Balayage

C.2.1. Principe et appareillage

La Calorimétrie Différentielle à Balayage permet de mesurer les libérations ou absorptions d'énergie qui ont lieu dans un échantillon lorsqu'on lui fait subir un cycle thermique. On peut ainsi accéder à plusieurs types de modifications de la microstructure d'un matériau : transformations de phases (exothermique pour une précipitation, endothermique pour une dissolution), restauration et recristallisation (exothermique).

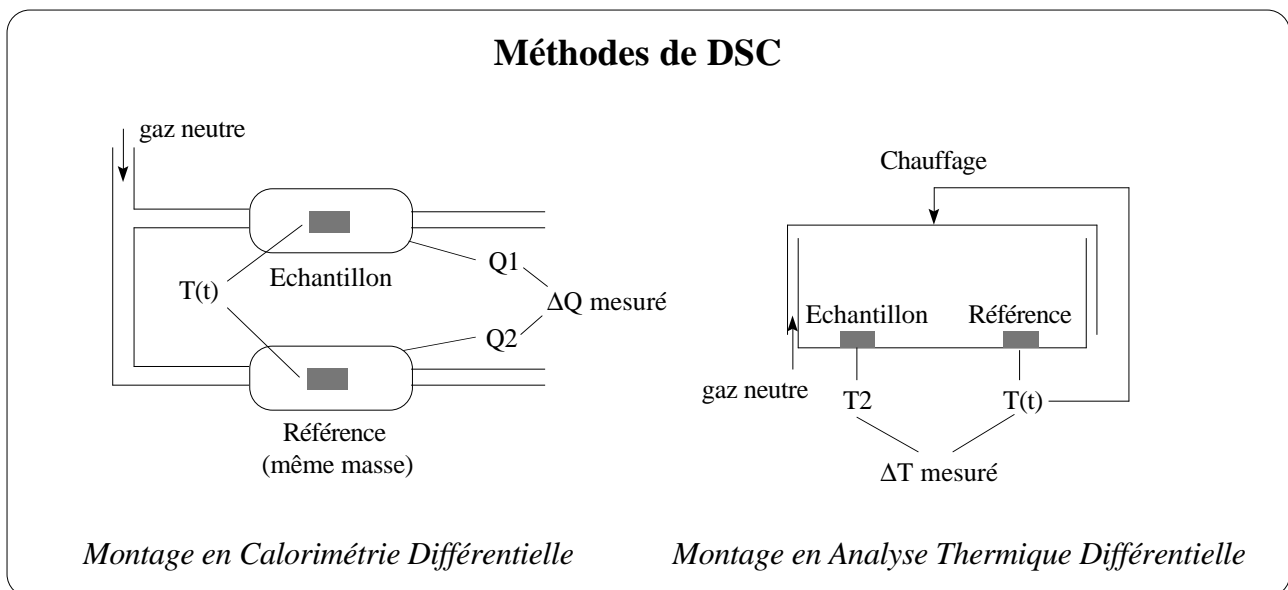


Figure II.12 : Appareillages de DSC utilisés

Deux méthodes permettent de mesurer le flux de chaleur (figure II.12). Pour la première (Calorimétrie différentielle à balayage proprement dite) on dispose de deux fours indépendants

dans lesquels on place d'une part l'échantillon, et d'autre part un échantillon de référence ayant la même capacité calorifique que l'échantillon mais ne présentant pas de transformations dans la gamme de températures utilisée (Aluminium pur 5N dans notre cas). On enregistre la différence de flux de chaleur ΔQ nécessaire pour maintenir à la même température l'échantillon et la référence, température imposée par le cycle thermique.

Pour la deuxième méthode (Analyse Thermique Différentielle), l'échantillon et la référence sont placés dans la même enceinte, chauffée de façon à suivre le cycle thermique imposé. On mesure la différence de température entre deux thermocouples placés respectivement sous l'échantillon et la référence. De ce ΔT on remonte au ΔQ par une calibration de l'appareil.

Schématiquement, l'ATD est mieux adaptée pour des montées en température très rapides. En effet, pour cette technique la mesure provient d'un écart de température entre les deux matériaux, qui s'ajuste très rapidement, même si la précision sur la rampe en température globale (et donc sur la quantité de chaleur $\Delta Q(t)$ apportée au dispositif) n'est pas très bonne. Lors d'un essai très lent, par contre, la différence de température entre les deux échantillons étant très faible, elle est difficilement mesurable. Inversement, la méthode DSC est mieux adaptée à des tests très lents (comme les tests à $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ que nous avons effectués).

Nous avons utilisé les deux méthodes (DSC au laboratoire LSG2M à Nancy, ATD au LTPCM), et pu vérifier que les résultats obtenus sont identiques. Les vitesses de montée en température qui ont été utilisées sont $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ et $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les informations que l'on peut obtenir d'un thermogramme DSC sont de deux ordres : tout d'abord, qualitativement, les types et températures de transformation, ensuite, quantitativement, l'énergie totale d'une réaction, par intégration d'un pic exo- ou endo-thermique.

C.2.2. Interprétation et reproductibilité

Pour obtenir un thermogramme DSC, il suffit de soustraire au signal obtenu le signal de ligne de base obtenu à partir de deux échantillons d'Aluminium pur (Figure II.13).

La reproductibilité des diagrammes DSC est excellente, comme le montre la Figure II.14. Il est pratiquement impossible de distinguer entre deux diagrammes successifs. Cette reproductibilité est moins bonne dans le cas de la vitesse de montée en température à $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$, car on atteint là les limites de la détectabilité de l'appareil, et l'appareil de DSC se trouve alors sensible par exemple à des variations de la température de la pièce. Les tests étant très longs dans cette condition (15h), on observe alors une dérive du signal DSC de la ligne de signal nul. Cependant les pics sont toujours visibles et les courbes exploitables qualitativement.

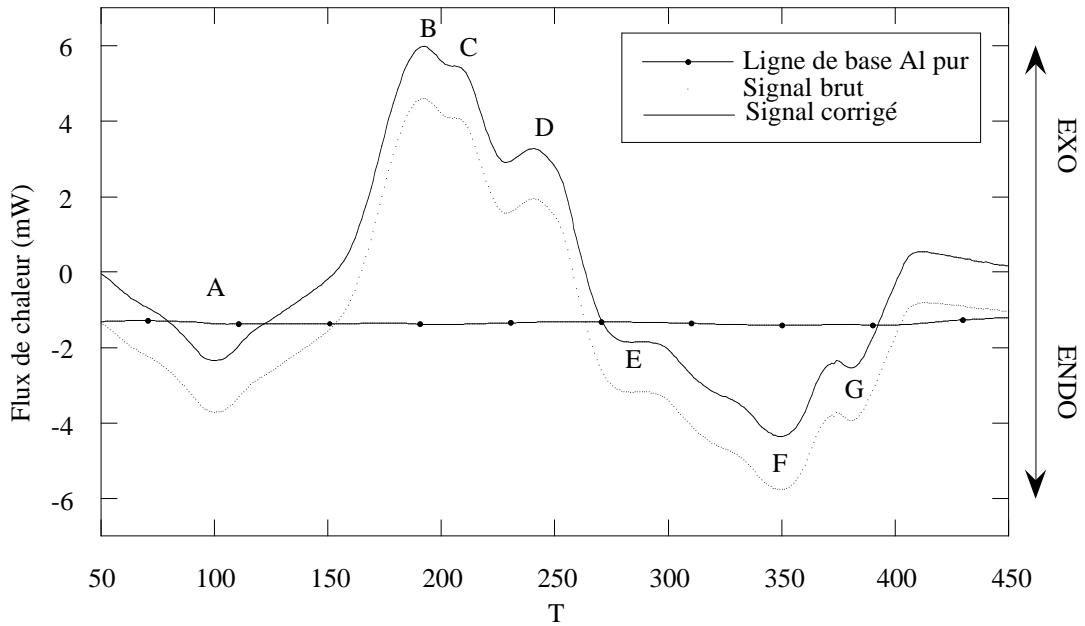


Figure II.13 : Obtention d'un diagramme DSC à partir de la ligne de base obtenue avec deux échantillons d'Al 5N et du signal brut obtenu avec l'alliage ternaire trempé eau, maturation trois jours à température ambiante. La vitesse de montée en température est de 300°C/h

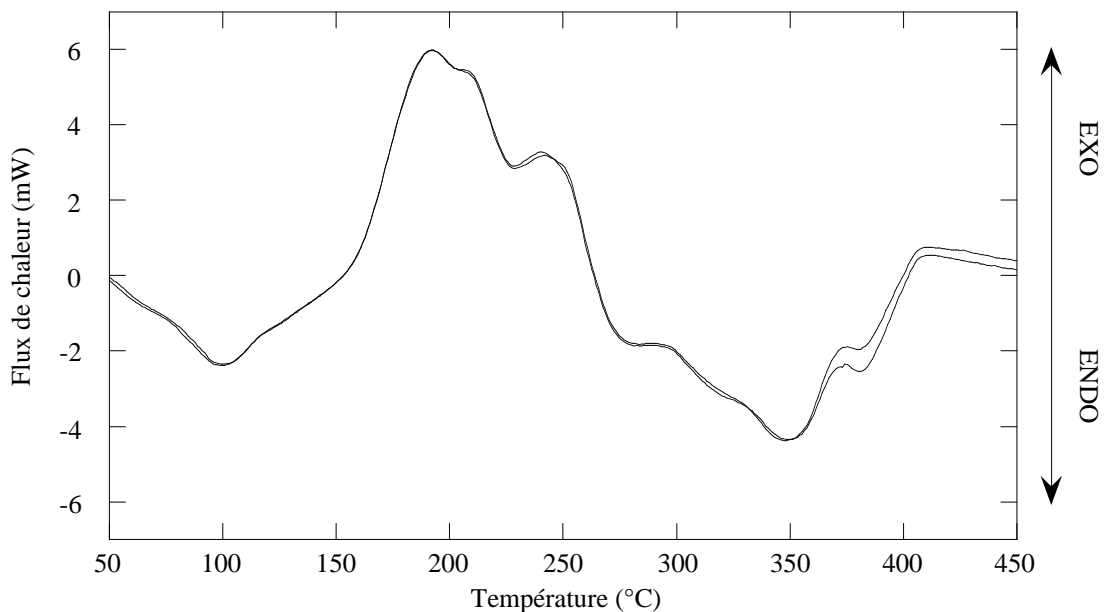


Figure II.14 : Reproductibilité du signal corrigé dans les mêmes conditions que la figure II.13

C.3. Résistivité

La résistivité d'un alliage dépend à la fois de sa température (contribution des phonons) et des défauts de la structure cristallographique tels que solutés, précipités, lacunes et dislocations. Nous avons utilisé cette technique expérimentale pour suivre in-situ l'évolution de la microstructure lors d'essais de traction à des températures comprises entre 4.2K et 300K. Ces expériences ont été réalisées par Ludovic Le Sinq et Marek Niewczas à McMaster University, Canada (Figure II.15). L'échantillon est maintenu dans un gaz conducteur (ici Helium), lui-même refroidi par un liquide,

qui peut être de l'Helium liquide, de l'azote liquide ou bien tout simplement de l'air suivant la température recherchée. La résistivité est mesurée par la méthode dite des 4 points en utilisant un courant alternatif afin de s'affranchir de la résistivité résiduelle des fils de contact. La résistivité est corrigée pour tenir compte de la déformation de l'échantillon au cours du test.

L'interprétation des données de résistivité utilise généralement la loi de Matthiessen qui exprime l'approximation que les contributions thermique et des défauts s'additionnent linéairement :

$$r = r(T) + r_{\text{défauts}} \quad [\text{II.18}]$$

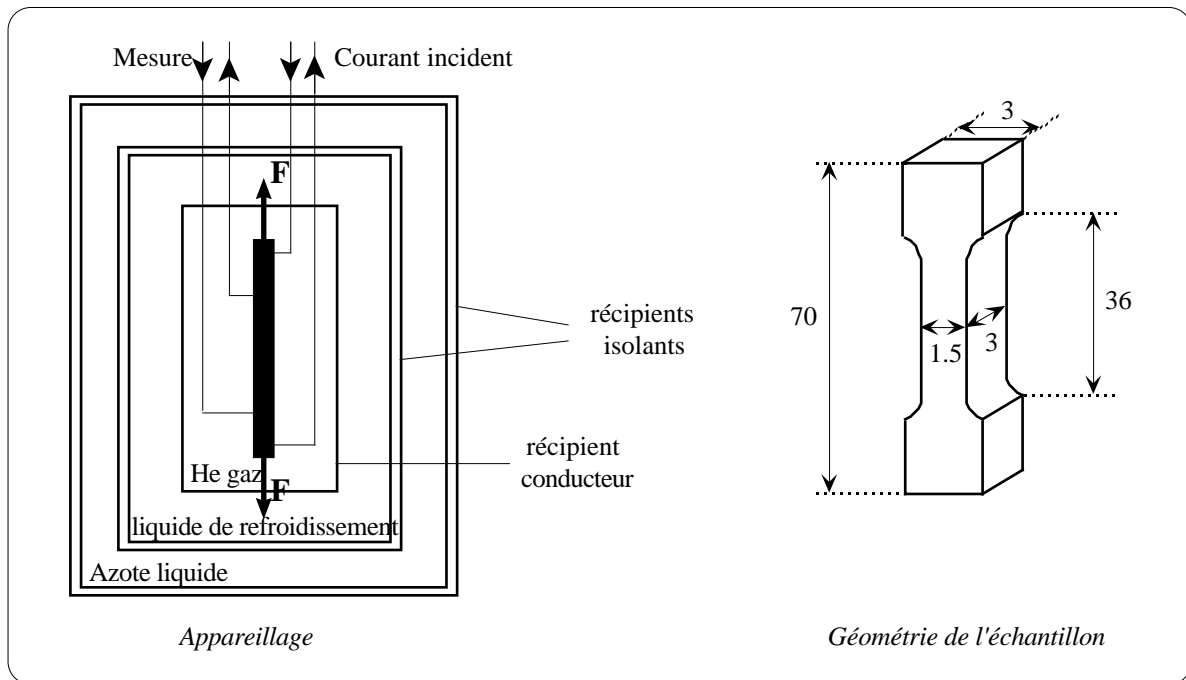


Figure II.15 : Appareillage de résistivité in-situ (McMaster University, Canada)

La contribution de différents types de défauts à la résistivité a été estimée expérimentalement et théoriquement par de nombreux auteurs. Fickett (1971) en a fait la revue, et on peut donner les valeurs spécifiques suivantes :

- Phonons : à 300K $r_{\text{Al pur}} = 2.73 \pm 0.002 \mu \cdot \text{cm}$ [II.19]

- Lacunes : $dr/dc_v = 2.6 \pm 0.5 \mu \cdot \text{cm} / \text{at\%}$ [II.20]

- Solutés : $dr/dc_{\text{Mg}} = 0.46 \mu \cdot \text{cm} / \text{at\%}$ [II.21]

$dr/dc_{\text{Zn}} = 0.23 \mu \cdot \text{cm} / \text{at\%}$ [II.22]

- Dislocations : $dr/d = 3 \pm 1 \cdot 10^{-13} \mu \cdot \text{cm}^3$ [II.23]

La contribution des précipités est plus délicate à estimer. En effet, lorsqu'un alliage précipite, la résistivité est modifiée par deux phénomènes compétitifs : d'une part elle est augmentée en raison du pouvoir diffusant des précipités, d'autre part elle est diminuée en raison de l'appauvrissement de la solution solide. La résistivité augmente lorsqu'on précipite des précipités de petite taille (dont le pouvoir diffusant est grand), et diminue lorsqu'on précipite des précipités plus gros.

On peut en effet observer une anomalie de résistivité dans les alliages Al-Zn-Mg aux temps courts de traitement thermique, c'est-à-dire une augmentation initiale suivie d'une diminution (voir par exemple Ceresara et Fiorini 1972).

Hillel et co-auteurs (1975) ont développé un modèle permettant de rendre compte de l'anomalie de résistivité dans des alliages contenant des zones GP. Leur modèle est basé sur la diffraction des électrons par les zones GP : plus les zones GP sont petites, plus une fraction significative des électrons est diffractée, et plus la conduction est difficile. Ils donnent une expression semi-phénoménologique de l'évolution de la résistivité pendant la précipitation, comportant quelques paramètres ajustables :

$$r = \left[\frac{1 - f_N}{r_0 + (C_a - ZN) r_a} + \frac{f_N}{r_0 + (C_a - ZN) r_a + ZN^{4/3} \beta} \right]^{-1} \quad [\text{II.24}]$$

$$\text{où } f_N = \left[1 + \left(\frac{N}{N_c} \right)^\alpha \right]^{1/3\alpha} \quad [\text{II.25}]$$

représente phénoménologiquement la fraction de la conduction perturbée par les zones GPs

α est proche de 2

N est le nombre d'atomes par zone GP

N_c est le nombre d'atomes par zone GP à partir duquel la diffraction des électrons par la zone devient anisotrope ($N_c \approx 50$)

r_0 est la résistivité intrinsèque du matériau pur

r_a est la résistivité spécifique du soluté

C_a est la concentration atomique totale en soluté

$Z = n C_p v_{at}$ (n : nombre de zones par unité de volume, C_p : concentration en soluté de la zone, v_{at} : volume atomique) est une mesure normalisée de la densité de zones. ZN est la concentration en soluté qui a précipité dans les zones GP.

β est un paramètre ajustable permettant de retrouver la bonne valeur du pic de résistivité

D'autres modèles ont été développés mais n'apportent pas le même pouvoir de prédiction (qui vient sans doute du nombre de paramètres ajustables!). Guyot et Simon (1977), par exemple, ont développé un modèle *ab initio* avec un seul paramètre ajustable qui reproduit qualitativement l'anomalie de résistivité dans les alliages Al-Zn.

Toujours dans les alliages Al-Zn, Luiggi et co-auteurs (1980) estiment que la résistivité est isotrope uniquement pour des zones dont la taille est inférieure à 4 Å, et qu'au-delà la loi de Mathiessen n'est plus valable. Ils observent de plus que la loi HEW montre un bon accord avec des données collectées en MET. Enfin, ils observent une décroissance de la résistivité lorsque le rayon des zones GP dépasse environ 10Å.

Application à nos alliages

Dans les alliages Al-Zn-Mg, Lendvai et co-auteurs (1976) mesurent une relation entre l'incrément de résistivité aux temps courts de maturation et la fraction volumique des zones GP : $\Delta r \propto f^{2/3}$. Ils indiquent qu'une fraction surfacique de 1% de zones GP apporte un incrément de résistivité de 62 nΩcm.

Les mêmes auteurs (Lendvai et al. 1977) ont aussi considéré la résistivité spécifique des différents éléments de soluté dans ces alliages et obtiennent :

$$dr/dc_{Mg} \approx 0.6 \mu\Omega.cm / at\%$$

$$dr/dc_{Zn} \approx 0.3 \mu\Omega.cm / at\%$$

Enfin, Hillel et al. (1975) indiquent la résistivité spécifique pour les atomes de Cuivre :

$$dr/dc_{Cu} \approx 0.75 \mu\Omega.cm / at\%$$

Ces valeurs, déduites d'expériences menées directement sur les alliages Al-Zn-Mg, sont très proches des valeurs plus générales répertoriées par Fickett.

C.4. Texture

Les mesures de texture ont été réalisées par diffraction des rayons X à l'aide d'un goniomètre 2θ sur un appareil Siemens Kristalloflex DN500. Les rayons X sont émis par une anode en Cuivre. Nous avons mesuré l'intensité des grains orientés selon deux types de plans cristallographiques : {111} et {200}.

Les angles sont mesurés par pas de 5° entre 0 et 360° pour ϕ et 0 et 85° pour χ . Les intensités mesurées sont ensuite corrigées du bruit de fond et de la défocalisation (à l'aide d'un échantillon de référence non texturé). Les figures de pôles complètes sont enfin recalculées de façon à obtenir la compatibilité entre les figures {111} et {200}.

Le facteur de Taylor est calculé à partir de la fonction de distribution des orientations (ODF) à l'aide d'une simulation de déformation à $\varepsilon_{\text{plast}}=1\%$ par un modèle autocohérent, puis comparé à la même simulation sur une texture aléatoire.

D. ESSAIS MECANIQUES

D.1. Microdureté

Dans un premier temps nous avons caractérisé les propriétés mécaniques de nos matériaux par microdureté Vickers. Cette technique, de part sa grande simplicité et rapidité, et de part la faible quantité de matériau qu'elle requiert, est bien adaptée à une approche systématique et qualitative des phénomènes métallurgiques.

Les échantillons sont préalablement polis à la pâte diamantée 1 μm . Les tests de microdureté sont effectués avec un poids de 500 g. 5 essais sont effectués pour chaque état. On prend en compte la valeur moyenne des deux diagonales de l'empreinte. La déviation standard σ est généralement de l'ordre de 2 HV.

La dureté Vickers étant la technique par laquelle nous avons déterminé l'évolution des caractéristiques mécaniques au cours du revenu, il est important de connaître la relation entre microdureté et limite d'élasticité dans nos alliages en fonction de la microstructure : celle-ci conditionne la valeur de l'interprétation des courbes de dureté. On peut voir sur la figure II.16 que la microdureté et la limite d'élasticité sont corrélées de façon à peu près linéaire, la relation étant proche de la relation habituelle $\sigma_{0,2}=3\text{HV}$, et ceci pour des états métallurgiques très variés représentant tous les types de microstructure rencontrés ici.

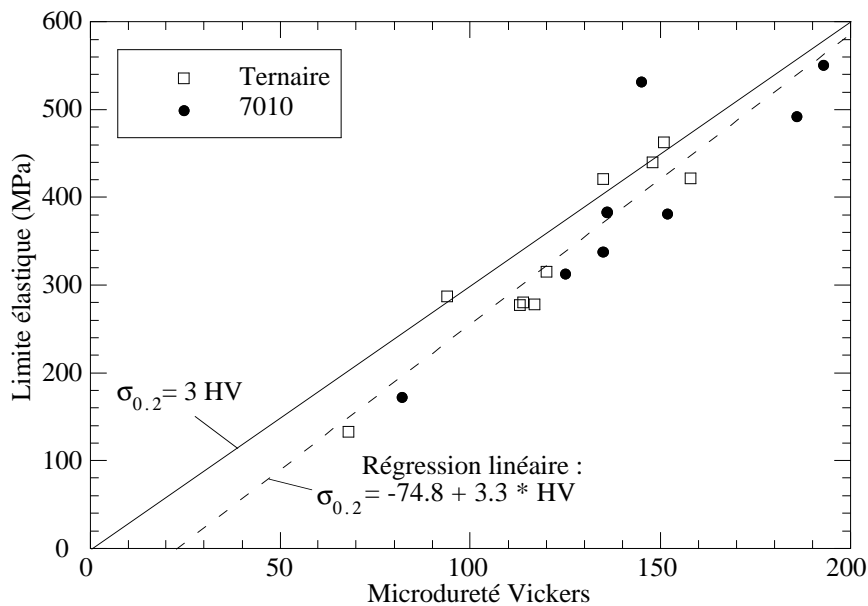


Figure II.16 : relation entre microdureté et limite d'élasticité à 0.2% pour le ternaire et le 7010 pour une variété de traitements de précipitation

D.2. Essais de Traction

La microdureté nous ayant renseigné sur l'évolution de la limite d'élasticité en fonction du traitement thermomécanique, nous avons de plus effectué des essais de traction dans des états

métallurgiques choisis de façon à caractériser les propriétés d'écrouissage en fonction de la microstructure.

Nous avons réalisé les essais de traction à vitesse de déformation imposée variant entre 2.10^{-5} s^{-1} et 2.10^{-2} s^{-1} . Tous les essais de traction ont été réalisés dans le sens long de laminage. La déformation a été mesurée par un extensomètre dans tous les cas. Dans les cas où un effet Portevin-Le-Châtelier est présent, ceci n'est pas nécessairement la bonne méthode. En effet, lorsque la déformation a lieu par propagation de bandes le long de l'intégralité de la longueur de l'éprouvette, la déformation mesurée par l'extensomètre n'est pas la déformation moyenne à tout instant, et la vitesse mesurée peut varier de deux ordres de grandeur suivant qu'une bande se trouve ou non entre les mors de l'extensomètre. Cependant, même si pour une étude très détaillée (comme celle de la statistique de l'effet PLC ou bien la détermination précise de volumes d'activation par des sauts de vitesse de déformation) cette procédure de mesure est insuffisante, dans notre cas, c'est-à-dire la mesure des propriétés d'écrouissage sur l'ensemble de la courbe de traction, la précision obtenue a été jugée satisfaisante. Nous avons également vérifié la reproductibilité des courbes de traction (Figure II.17).

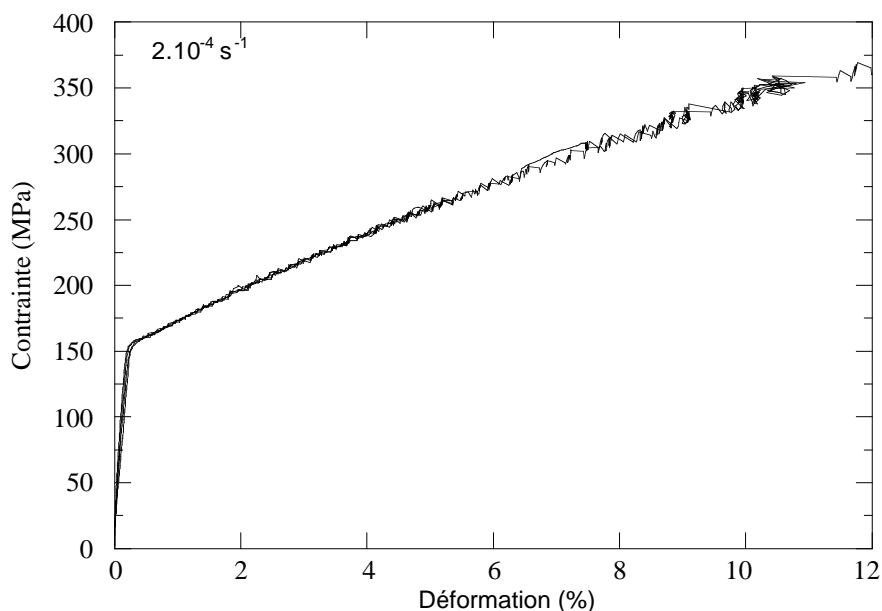


Figure II.17 : 7010 trempé eau, 4 expériences montrent la reproductibilité des essais

Dans le cas des essais en solution solide, il est important que le délai entre la trempe depuis la mise en solution à 475°C et le début de l'essai soit le plus faible possible. Celui-ci a été fixé à 10 minutes.

Pour étudier l'écrouissage des matériaux, il est nécessaire d'obtenir des valeurs fiables du taux d'écrouissage θ lors de la déformation. Ce taux d'écrouissage étant la pente de la courbe de traction, il est impossible de le calculer à partir des données brutes de déformation, notamment lorsque celle-ci présente des instabilités de type PLC. Nous avons donc effectué des fits polynomiaux des courbes de traction, puis dérivé ces fits (Figure II.18). Lorsque le fit reproduit la courbe de traction à la précision de la mesure près, on peut considérer que la précision maximale sur la mesure du taux d'écrouissage est atteinte, et donc que la forme mathématique particulière du fit (polynôme) n'importe pas.

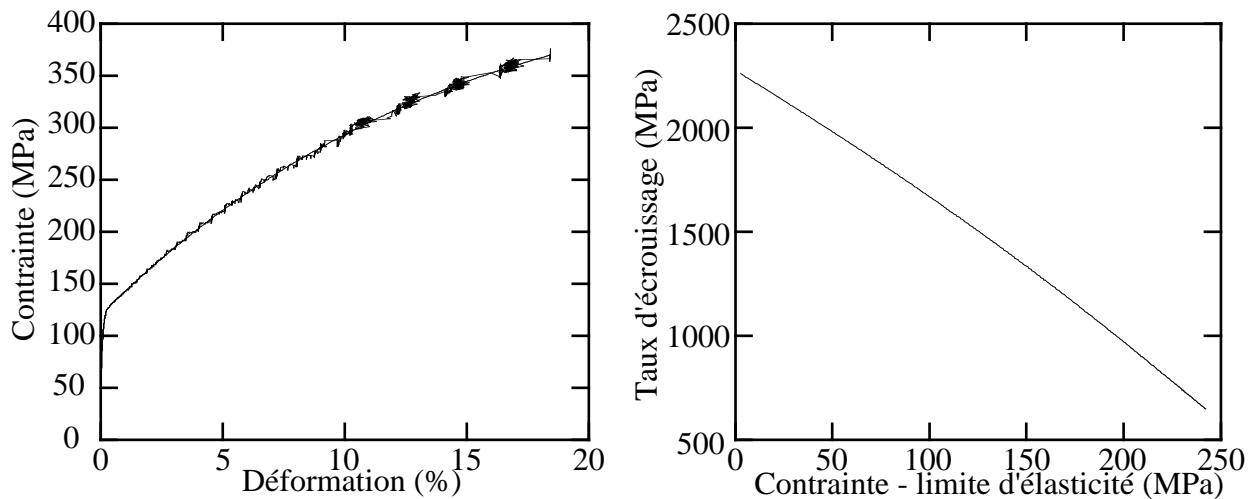


Figure II.18 : a) Courbe brute de traction et fit polynomial (ici pour l'alliage ternaire en solution solide) b) Courbe d'écroutissage obtenue à partir du fit polynomial.

L'écroutissage est alors représenté en fonction de la contrainte moins la limite élastique prise à 0.2% de déformation. Cette représentation en diagrammes $\theta/(\sigma - \sigma_{0.2})$ permet d'une part de comparer directement l'écroutissage de matériaux ayant une limite élastique très différente et d'autre part de tester des modèles classiques d'écroutissage (type Kocks-Mecking).

CHAPITRE III

Microstructures

Le but de ce chapitre est de décrire les différents types de microstructures que nous avons rencontré dans nos alliages, et ceci à plusieurs échelles : depuis l'échelle mésoscopique (taille de grains, texture) jusqu'à l'échelle microscopique (précipitation). Pour chaque type de microstructure, deux aspects nous intéresseront plus particulièrement : sa nature et sa répartition spatiale.

L'ordre que nous suivrons pour cette description s'inscrit dans la logique de la gamme de transformation : nous présenterons tout d'abord les microstructures que l'on peut rencontrer après la trempe, puis celles qui sont développées au cours des différents revenus.

A. STRUCTURE GRANULAIRE

Dans cette partie nous décrirons la structure granulaire de nos alliages, à la fois en termes de nature, morphologie et répartition (taille de grains, fraction recristallisée, ...) et en termes de texture cristallographique.

Le traitement de mise en solution d'une heure à 475°C apporte deux modifications métallurgiques au matériau tel que nous l'avons reçu : tout d'abord une mise en solution, bien sûr, qui sera plus ou moins conservée lors de la trempe, mais également une recristallisation et / ou restauration de la structure, qui était initialement écrouie.

La structure granulaire obtenue après une mise en solution et une trempe dépend de nombreux paramètres, dont la maîtrise est importante pour le métallurgiste : c'est une étape décisive pour la genèse des propriétés d'usage du matériau final. Deux phénomènes compétitifs ont lieu pendant la mise en solution : d'une part, la restauration, qui diminue la densité de dislocations dans les sous-grains issus du laminage, et d'autre part la recristallisation, qui crée de nouveaux grains, dénués de dislocations. La restauration conduit à une structure fibrée, fortement orientée dans la direction de laminage, et la recristallisation à une structure plus équiaxe de grains plus gros. Les proportions respectives de zones fibrées et de zones recristallisées à la fin de la mise en solution sont des paramètres très importants pour les propriétés d'usage du matériau final, et notamment pour les problèmes de propagation de fissures (Petton, 1995). D'autre part, la structure granulaire obtenue, de part sa texture et sa morphologie, entraîne une anisotropie des propriétés mécaniques qu'il est important de bien connaître (Solas et al. 1996).

En dehors du traitement thermomécanique précédant la mise en solution (que nous n'avons pas étudié ici), les paramètres importants du traitement de mise en solution sont les suivants :

- vitesse de montée en température : une diminution de cette vitesse entraîne une diminution de la fraction recristallisée, du fait de la restauration partielle de l'énergie stockée au cours de la montée en température.
- température de mise en solution : plus elle est haute et plus la recristallisation est facile
- temps de traitement : plus la mise en solution est longue, plus la fraction recristallisée est importante.

Nous n'avons pas au cours de cette thèse cherché à étudier l'effet détaillé de ces paramètres. Ceci fait par ailleurs l'objet d'une thèse dans le cadre du CPR "alliages durs" à l'École des Mines de St-Etienne (B. Morere). Ainsi nous nous sommes tenus à un traitement unique dont nous détaillerons l'effet sur la structure granulaire.

A.1. Morphologie

La structure granulaire de l'alliage ternaire est présentée en Figure III.1. C'est une structure partiellement recristallisée, aux grains allongés dans la direction de laminage. La structure est homogène dans l'épaisseur de la tôle. Les grains recristallisés ont un diamètre d'environ 30 μm

dans le plan de laminage et une épaisseur d'environ 10 μm dans l'épaisseur de la tôle. Les sous-grains des zones fibrées ont une taille de typiquement quelques microns. Nous avons observé que le temps de mise en solution influait peu sur la structure obtenue : en effet, un traitement de 10 heures à 475 $^{\circ}\text{C}$ n'apporte pas de différence significative par rapport à un traitement de 1 heure en taille de grains ou fraction recristallisée. Cette absence d'évolution est due à la présence des dispersoïdes antirecristallisant Al_3Zr .

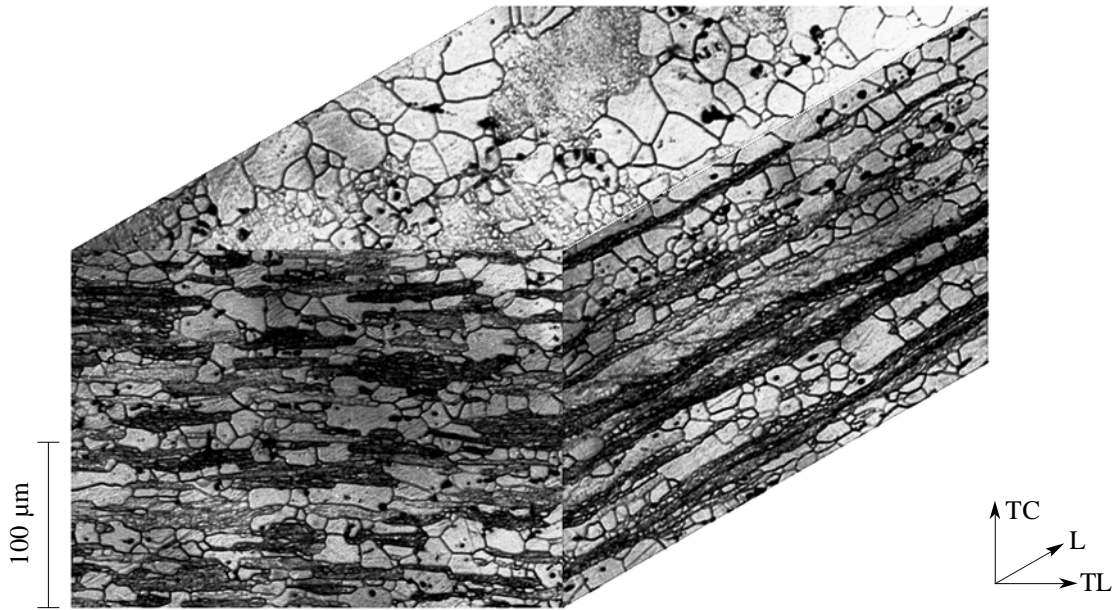


Figure III.1 : Structure granulaire de l'alliage ternaire après mise en solution et trempe

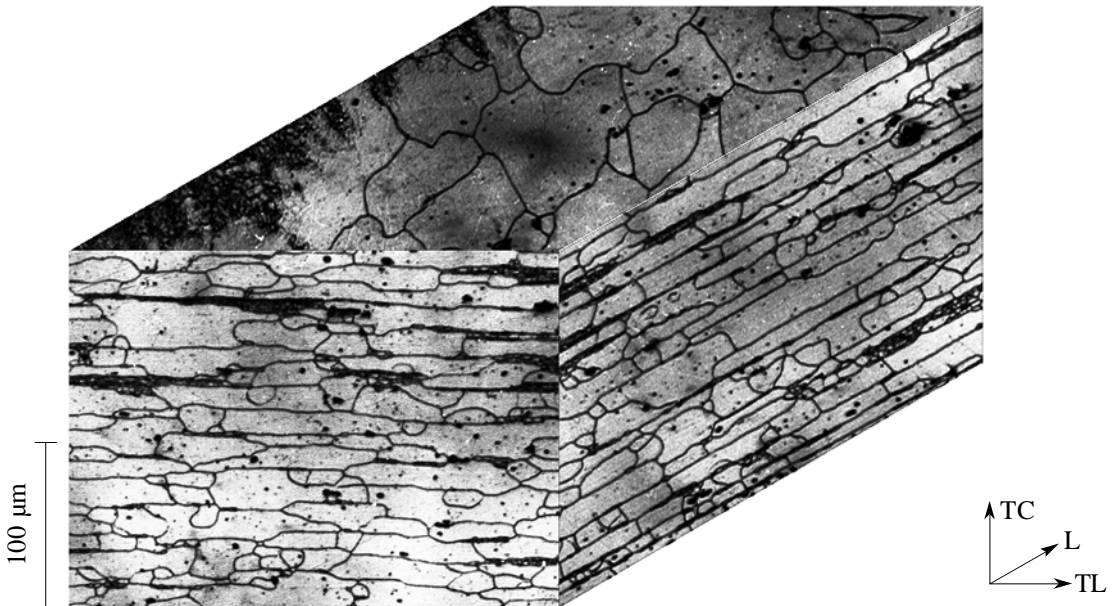


Figure III.2 : Structure granulaire du 7010 en bord de tôle après mise en solution et trempe

La structure du 7010 est notablement différente : près de la surface de la tôle on observe une structure presque entièrement recristallisée (Figure III.2), alors que la structure à coeur de tôle est presque entièrement fibrée (Figure III.3). Cette hétérogénéité de structure granulaire peut avoir deux origines :

- tout d'abord elle peut s'expliquer par une macroségrégation, qui entraîne une répartition non homogène des éléments d'addition dans l'épaisseur de la tôle : on peut observer par microsonde un déficit en éléments d'addition eutectiques (Zn, Mg, Cu) près de la surface de la tôle, et surtout en coeur de tôle (Figure III.4).

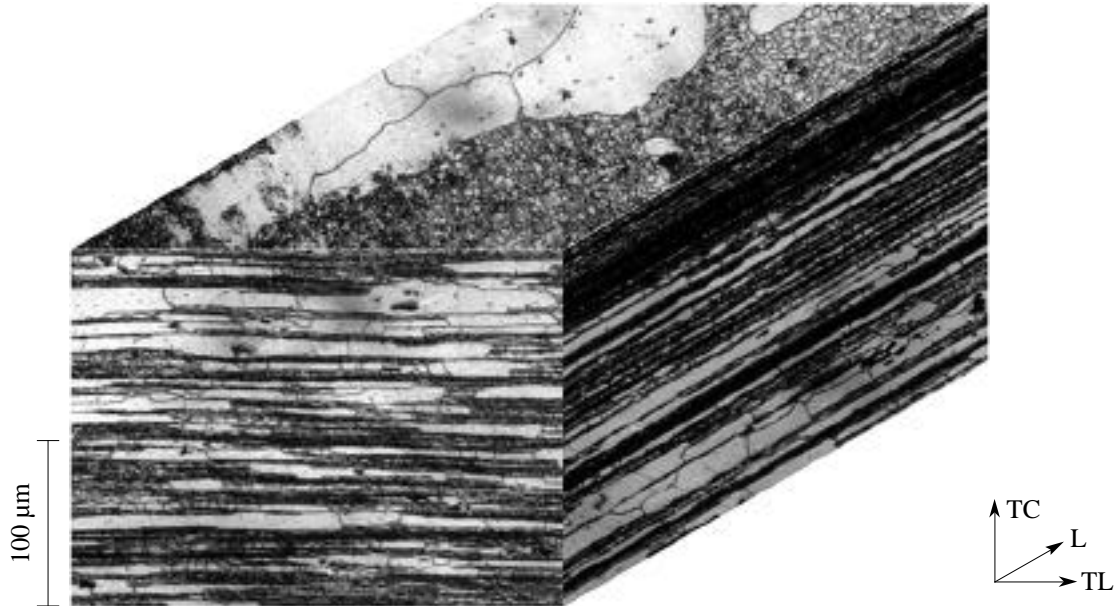


Figure III.3 : Structure granulaire du 7010 en coeur de tôle après mise en solution et trempe

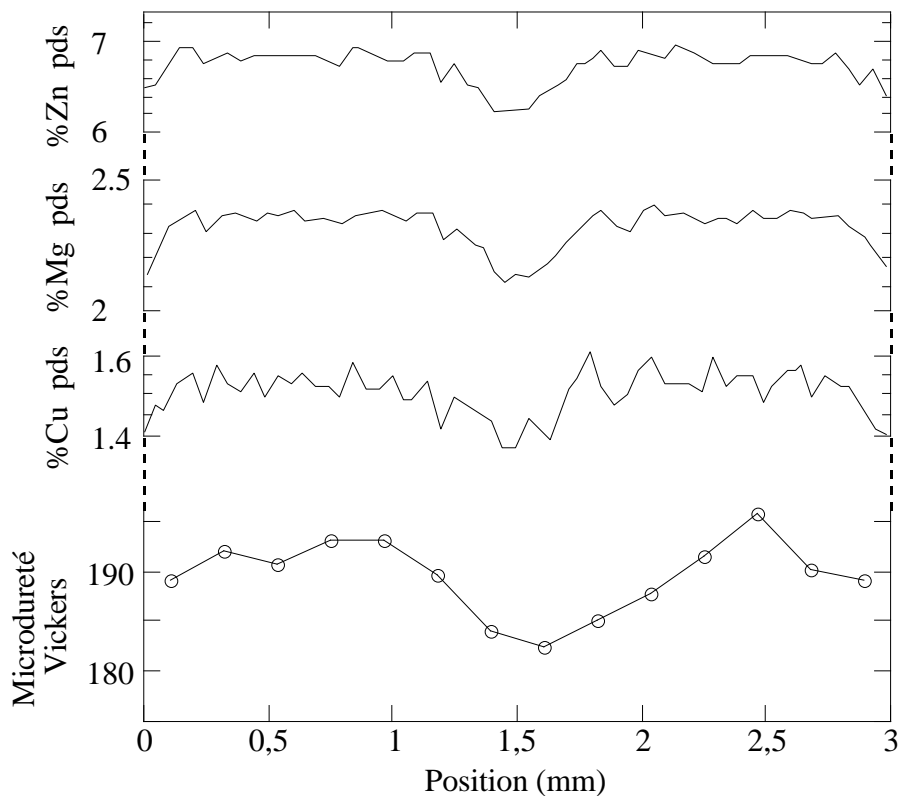


Figure III.4 : profils de concentration des éléments principaux d'addition pour le 7010 obtenus par microsonde à travers l'épaisseur de la tôle (3 mm). Nous avons également mesuré le profil de microdureté Vickers après un traitement au pic de dureté. Ces profils montrent un creux d'éléments d'addition eutectiques et par suite un creux de propriétés mécaniques à coeur de tôle.

La ségrégation de surface s'explique par une macroségrégation classique : la surface étant solidifiée en premier, elle est moins riche en éléments eutectiques. Par contre, à coeur on s'attend à un enrichissement en soluté. En fait, en raison du mode de solidification (solidification verticale semi-continue), le front de solidification n'est pas plan et les dendrites créées près de la surface ont tendance à tomber au point le plus bas du front de solidification, i.e. au coeur de la tôle, créant ainsi une ségrégation inverse.

Nous avons également représenté en bas de la Figure III.4 l'évolution de la microdureté dans l'épaisseur de la tôle après un traitement au pic de dureté. On peut observer que ce déficit d'éléments d'addition se répercute sur les propriétés mécaniques, qui sont plus faibles à coeur.

Pour l'élément péritectique qu'est le Zirconium, cette ségrégation s'inverse, et le coeur de la tôle se trouve enrichi en Zr. Les dispersoïdes d'Al Zr freinant la recristallisation, l'enrichissement en Zr se traduit par une fraction recristallisée moindre à coeur de tôle. Les grains recristallisés en bord de tôle ont un diamètre dans le plan de laminage pouvant atteindre 100 μm , et une épaisseur de 5 à 20 μm dans l'épaisseur de la tôle.

- Une autre raison possible de l'hétérogénéité macroscopique de la structure granulaire est la différence de chemin de déformation subi à coeur et en surface lors des étapes du laminage. Ces différences peuvent être de caractère qualitatif (compression plane ou cisaillement), ou quantitatif (quantité de déformation subie), et se traduire par des différences de mode de recristallisation.

En raison de cette hétérogénéité de structure granulaire et de teneur en solutés, nous avons effectué l'étude du 7010 exclusivement sur des échantillons prélevés à 1/4 de tôle (sauf bien sûr les essais de traction qui se font sur la tôle entière).

A.2. Texture

Nous avons effectué l'analyse de la texture de nos matériaux pour obtenir deux types d'informations qui nous permettent de fiabiliser nos interprétations des propriétés mécaniques (notamment en écrouissage).

- D'une part, connaître l'influence éventuelle sur les caractéristiques mécaniques de l'hétérogénéité de la structure granulaire que nous avons observée par microscopie optique dans le cas du 7010.
- D'autre part, calculer les facteurs de Taylor de nos matériaux, de façon à pouvoir interpréter les propriétés mécaniques macroscopiques en fonction des contraintes et déformations résolues sur les systèmes de glissement.

Nous pouvons voir en Figure III.5 les figures de pôle $\{111\}$ et $\{200\}$ pour les alliages ternaire et 7010, sur des échantillons prélevés à coeur d'échantillon et à quart d'échantillon.

Rappelons que la texture d'un métal est généralement analysée par ses composantes principales, correspondant à des orientations particulières souvent rencontrées. Nous avons rappelé les composantes habituellement rencontrées dans les alliages d'aluminium dans le tableau ci-dessous.

Dans le cas de l'alliage ternaire, les textures apparaissent essentiellement identiques à coeur et à quart de tôle, et sont composées principalement de l'orientation S, avec également la présence de Laiton et de Cuivre, et de Goss en moins grande quantité. Ce sont des textures de laminage

classiques. Or nous avons vu dans le paragraphe précédent que la structure granulaire de l'alliage ternaire comporte une fraction assez importante de grains recristallisés. La texture de laminage observée indique une recristallisation principalement par croissance de sous-grains, ce qui est attendu du fait de la faible fraction de particules intermétalliques présentes dans cet alliage.

	Monocrystal équivalent
Cuivre	{112} <111>
Laiton	{011} <211>
S	{123} <634>
Goss	{011} <100>
Cube	{025} <100>

Dans le cas du 7010, on peut observer une différence assez marquée de texture entre le coeur et le quart de tôle. À quart de tôle, la texture est proche de la texture de l'alliage ternaire, avec par ordre d'importance S, Laiton, Goss puis Cube. Cette texture est assez diffuse, indiquant la présence d'une forte fraction recristallisée, dont une partie a vraisemblablement été germée sur des particules (amenant une texture aléatoire, contrairement à la recristallisation par croissance de sous-grains).

À coeur de tôle, par contre, la texture est plus proche d'une texture de laminage. Sa composante principale est Laiton, avec la présence de S et de Goss. Cette texture est bien définie, du fait de la forte structure granulaire fibrée.

Nous avons calculé pour ces différentes textures les facteurs de Taylor par un modèle autocohérent :

Texture	Aléatoire	Ternaire Q	Ternaire C	7010 Q	7010 C
M	2.7	2.95	2.94	2.8	3.1

Tout d'abord, nous pouvons voir que le facteur de Taylor pour une texture aléatoire n'est pas égal à la valeur obtenue à partir d'un modèle de Taylor qui est 3.07. Il est effectivement habituel de trouver des facteurs de Taylor plus faibles par une méthode autocohérente.

Il apparaît que les valeurs des facteurs de Taylor sont égales pour l'alliage ternaire à coeur et à quart de tôle. Ceci correspond tout à fait à la fois avec nos observations de microscopie optique et avec notre examen visuel des figures de pôle. Dans le cas de l'alliage 7010, les valeurs à coeur et à quart se trouvent de part et d'autre des valeurs de l'alliage ternaire. Ceci correspond au fait que la structure granulaire de l'alliage ternaire est intermédiaire (mi fibrée mi recristallisée) entre les deux types de structure granulaire rencontrées dans l'alliage 7010.

Enfin, les facteurs de Taylor sont toujours supérieurs au facteur correspondant à une structure aléatoire. Ceci est également habituel dans le cas d'un essai de traction effectué dans la direction de laminage.

Pour conclure, nous pourrions considérer par la suite que l'alliage ternaire possède une microstructure homogène vis-à-vis des propriétés mécaniques. De plus, le facteur de Taylor est suffisamment proche des valeurs habituelles pour que l'on puisse interpréter de façon fiable les

propriétés mécaniques en termes de mécanismes résolus sur des systèmes de glissement (comme le taux d'écroutissage macroscopique du stade II $\theta_{II}=\mu/20$).

Pour l'alliage 7010, il existe une hétérogénéité de la structure granulaire, entraînant un facteur de Taylor plus important à coeur. Cependant, d'une part cette différence reste faible, et d'autre part elle vient compenser la moins grande concentration d'éléments de soluté. Ainsi, à toutes fins utiles, nous pourrions faire le même type d'étude que sur l'alliage ternaire.

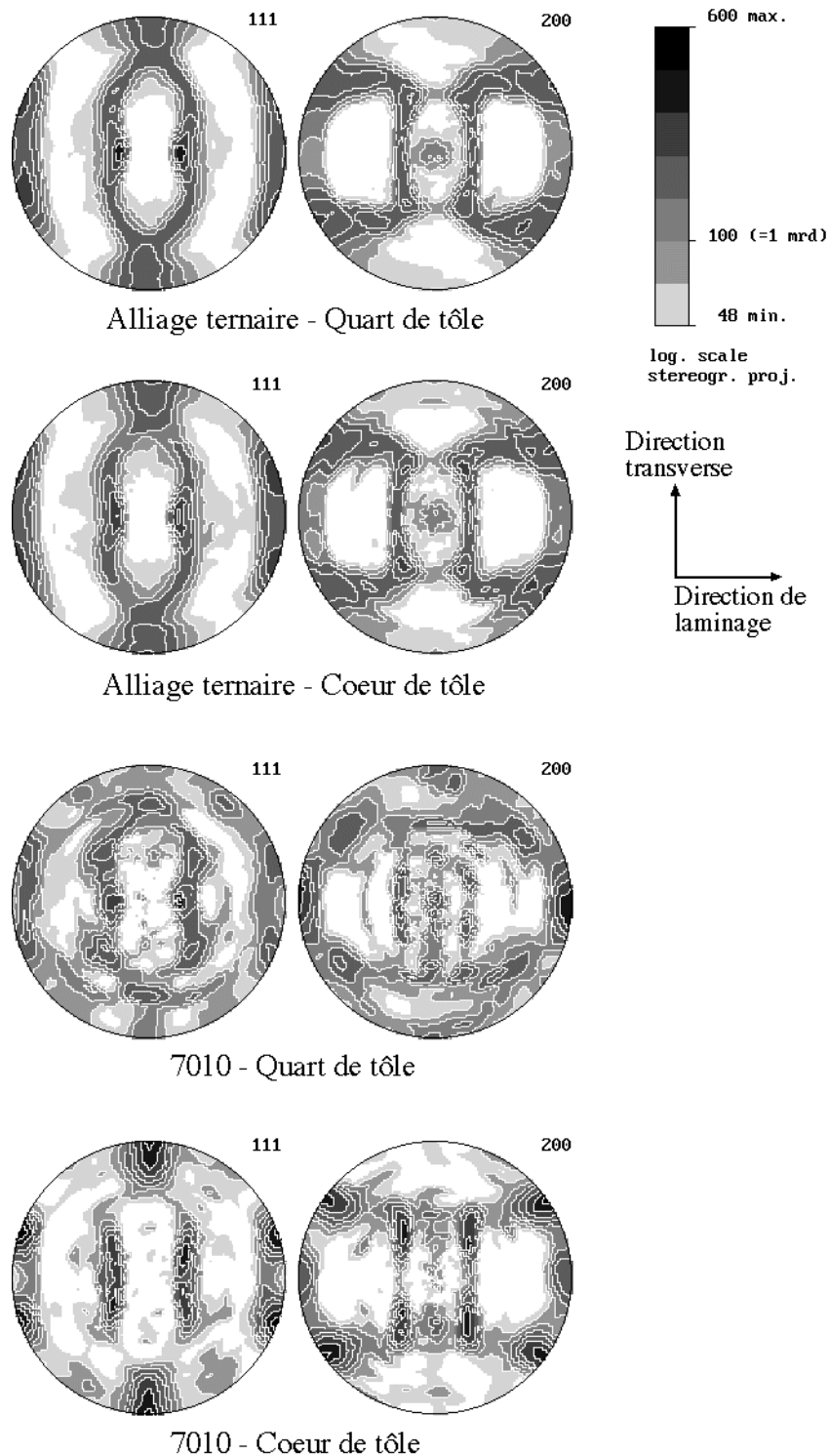


Figure III.5 : figures de pôle (111) et (200) dans l'alliage ternaire et le 7010, à coeur et à quart de tôle.

B. PRECIPITATION PRESENTE APRES LA TREMPE

Ainsi que nous l'avons vu dans la revue bibliographique, on peut trouver plusieurs types de phases après la mise en solution et la trempe : les phases constituantes (par exemple $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Mg_2Si), les dispersoïdes Al_3Zr , stables à la température de mise en solution, et éventuellement des précipités germés au cours de la trempe. Dans cette étude, nous nous sommes limités à la caractérisation des dispersoïdes et des précipités de trempe. En effet, les phases constituantes sont essentiellement importantes pour les caractéristiques de durabilité (ténacité, comportement en fatigue), que nous n'avons pas considérées au cours de notre travail.

Nous avons étudié l'état de précipitation après trempe dans deux conditions de trempe extrême, la trempe eau et la trempe air. Nous présenterons successivement ces deux conditions.

B.1. Microstructure après une trempe eau

Après une trempe très rapide, les seuls précipités observés dans le ternaire sont les dispersoïdes d'Al Zr. Dans l'alliage 7010, on observe de plus en faibles quantités d'autres phases issues des impuretés du matériau (Fe, Si). Nous verrons ici simplement les caractéristiques des dispersoïdes Al_3Zr .

B.1.1. Nature et cohérence des dispersoïdes Al_3Zr

B.1.1a) Alliage ternaire

Dans l'alliage ternaire, ceux-ci sont sphériques, d'une taille de 200 Å environ, et de structure L_{12} . Malgré un désaccord paramétrique d'environ 1% avec la matrice d'Aluminium (que l'on peut vérifier approximativement sur les diagrammes de diffraction), ceux-ci sont généralement cohérents, comme le montre la figure III.6. Sur la figure III.6a, on peut observer les taches de surstructure de la maille cfc d'Al Zr à mi-chemin des taches de l'Aluminium. Les précipités imagés en champ noir sur une des taches de surstructure sont les mêmes que les précipités imagés en champ clair, montrant que les dispersoïdes sont tous de même orientation commune avec Al et donc probablement cohérents (étant donné la faible taille des précipités et le faible désaccord paramétrique avec la matrice, il est peu probable que des précipités en épitaxie aient perdu leur cohérence).

- Cette cohérence est systématiquement rencontrée dans les zones fibrées : la figure III.7 montre plusieurs sous-grains successifs, chacun comportant une densité importante de dispersoïdes. On peut voir sur ce montage que dans chacun des sous-grains les dispersoïdes sont en cohérence avec la matrice.
- Dans les zones recristallisées, par contre, les deux situations de cohérence et de non-cohérence sont rencontrées. En effet, lorsqu'un grain recristallisé s'étend, son joint englobe les précipités environnants. Après le passage de ce joint, la matrice n'a évidemment plus du tout la même

orientation cristallographique. Deux situations sont rencontrées, on peut les décrire de la même manière que le passage d'un précipité par une dislocation :

- Cisaillement : le joint de grain peut traverser le précipité, ainsi le précipité sera toujours en cohérence avec la matrice, que ce soit avant le passage du grain ou après.
- Contournement : le joint de grain peut contourner le précipité cohérent, créant alors une interface entre le précipité et le nouveau grain. Le précipité n'est alors plus cohérent.

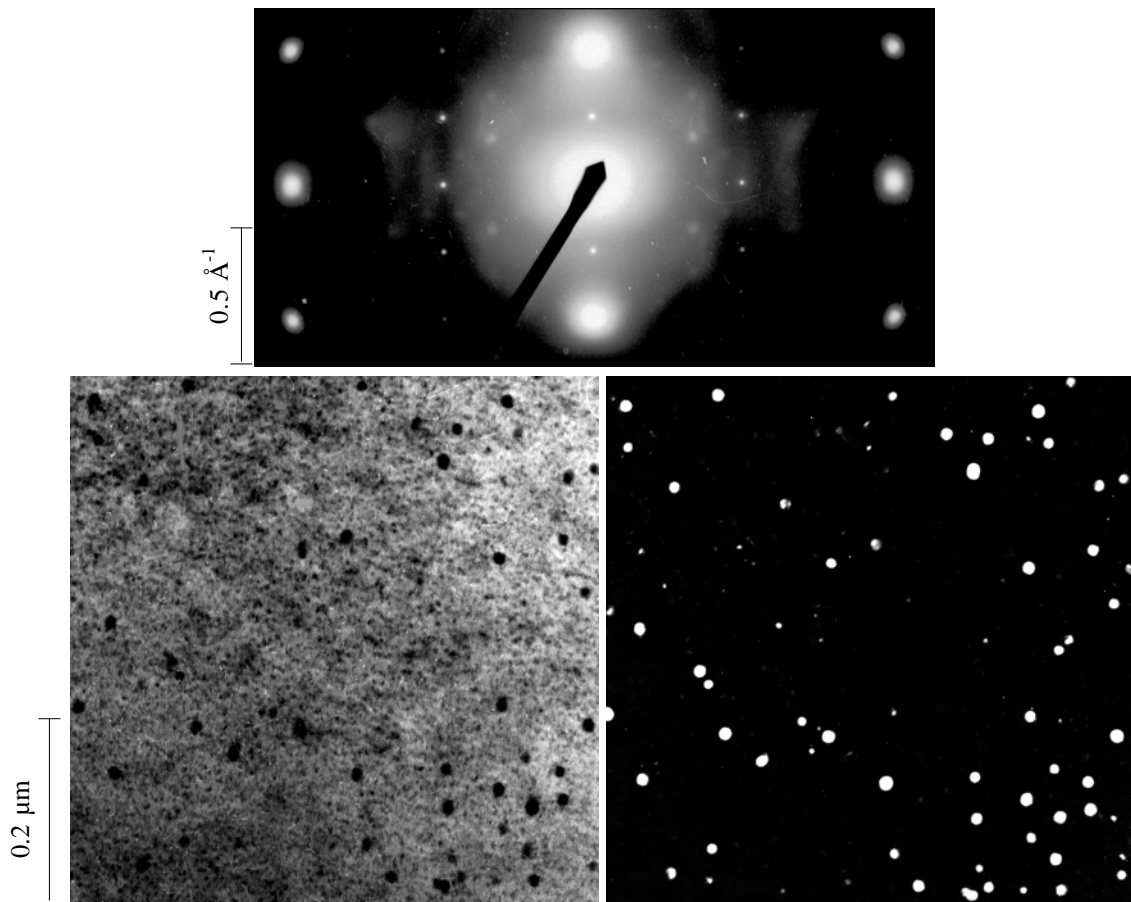


Figure III.6 : Microstructure de l'alliage ternaire après trempe eau. a) Figure de diffraction d'axe de zone [210] de Al montrant les taches de surstructure des dispersoïdes Al_3Zr b) Dispersoïdes en champ clair c) Dispersoïdes en champ sombre obtenu sur une des taches de surstructure de a)

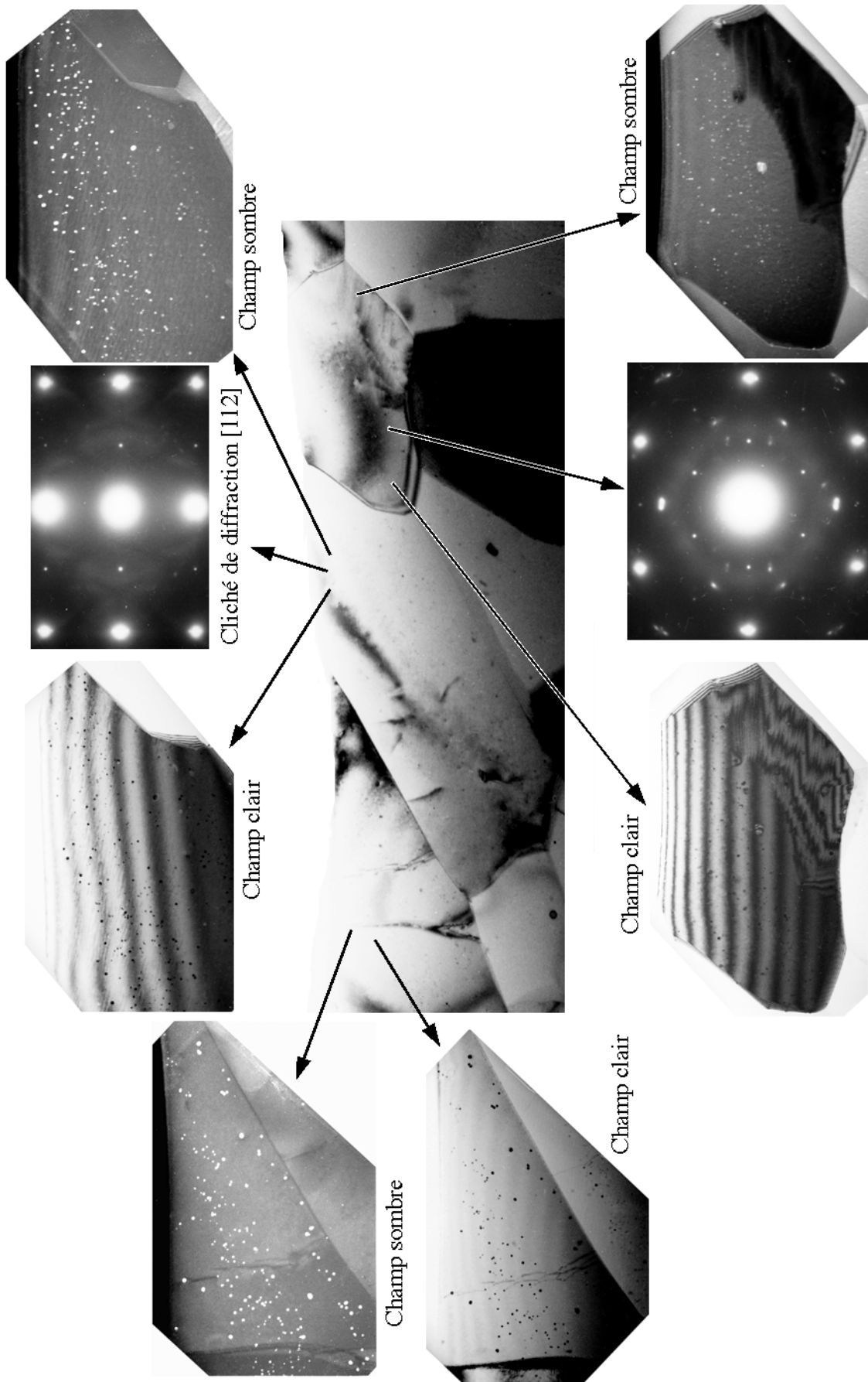


Figure III.7 : alliage ternaire : dans plusieurs sous-grains côte-à-côte d'orientation différente, les dispersoïdes Al₃Zr sont en cohérence avec la matrice d'aluminium.

B.1.1b) Comparaison avec l'alliage 7010

On observe la même nature de précipitation dans le 7010, comme on peut le voir sur les Figures III.8 et III.9, où l'on peut observer des figures de diffraction et des champs clairs et sombre en axe de zone de l'aluminium [111] et [100] respectivement. Les champs noirs sont effectués à partir des taches de surstructure.

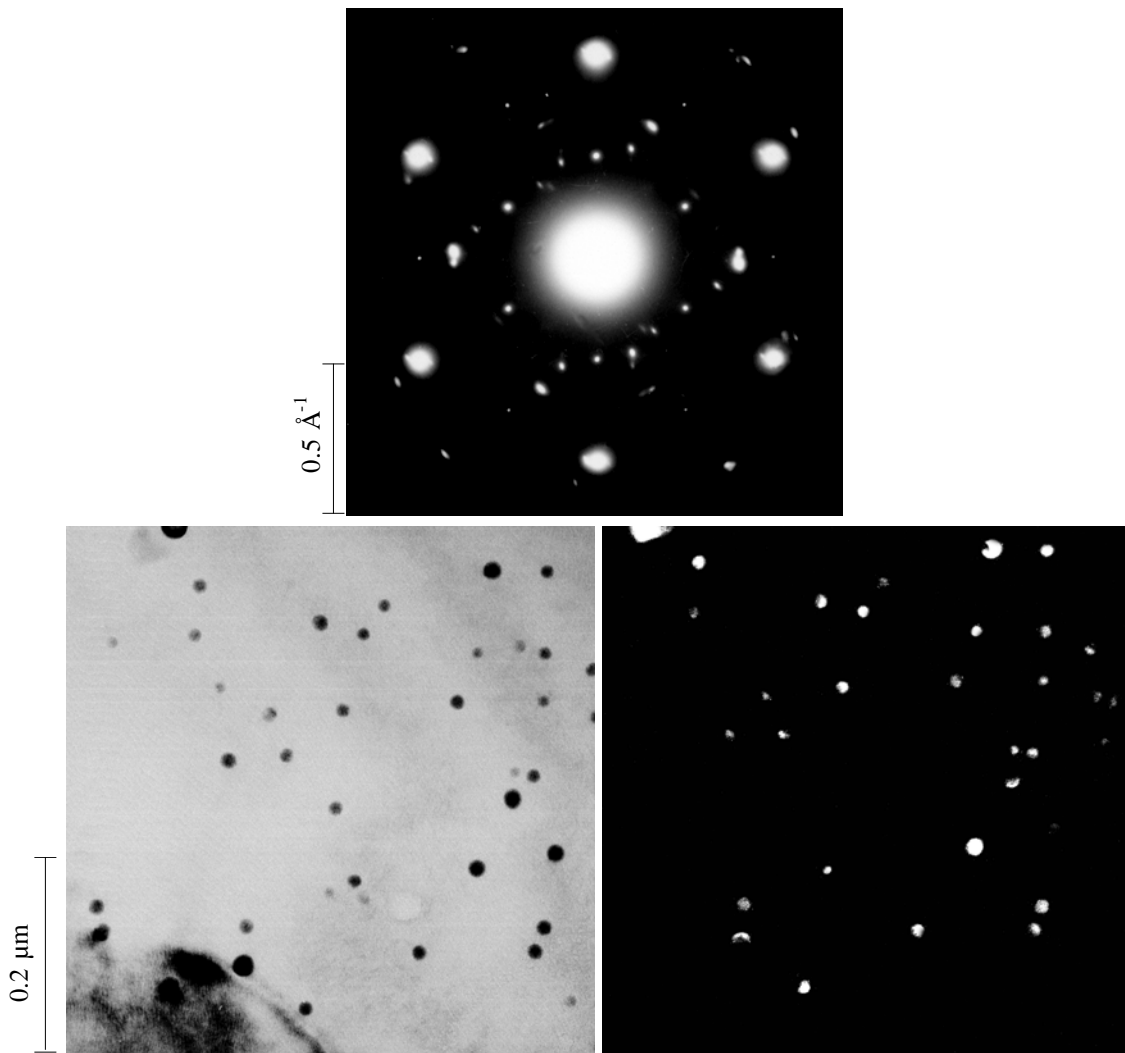


Figure III.8 : Microstructure du 7010 après trempe eau. a) Figure de diffraction [111] de Al montrant les taches de surstructure de Al_3Zr à mi-chemin des taches $\{220\}$ de Al; b) dispersoïdes en champ clair c) dispersoïdes en champ sombre obtenu sur une tache de surstructure $\{110\}$.

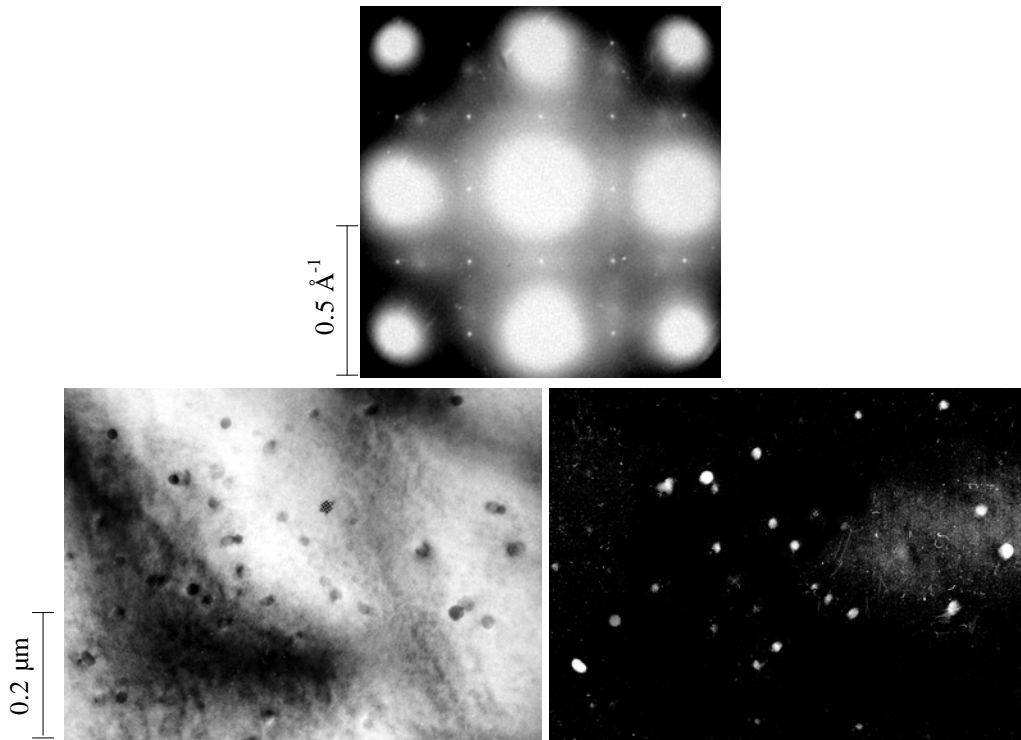


Figure III.9 : Microstructure du 7010 après trempe eau. a) Figure de diffraction [100] de Al montrant les taches de surstructure de Al_3Zr à mi-chemin des taches $\{220\}$ et $\{200\}$ de Al; b) dispersoïdes en champ clair c) dispersoïdes en champ sombre obtenu sur une tache de surstructure $\{110\}$.

B.1.2. Répartition spatiale des dispersoïdes

- Bandes de précipités

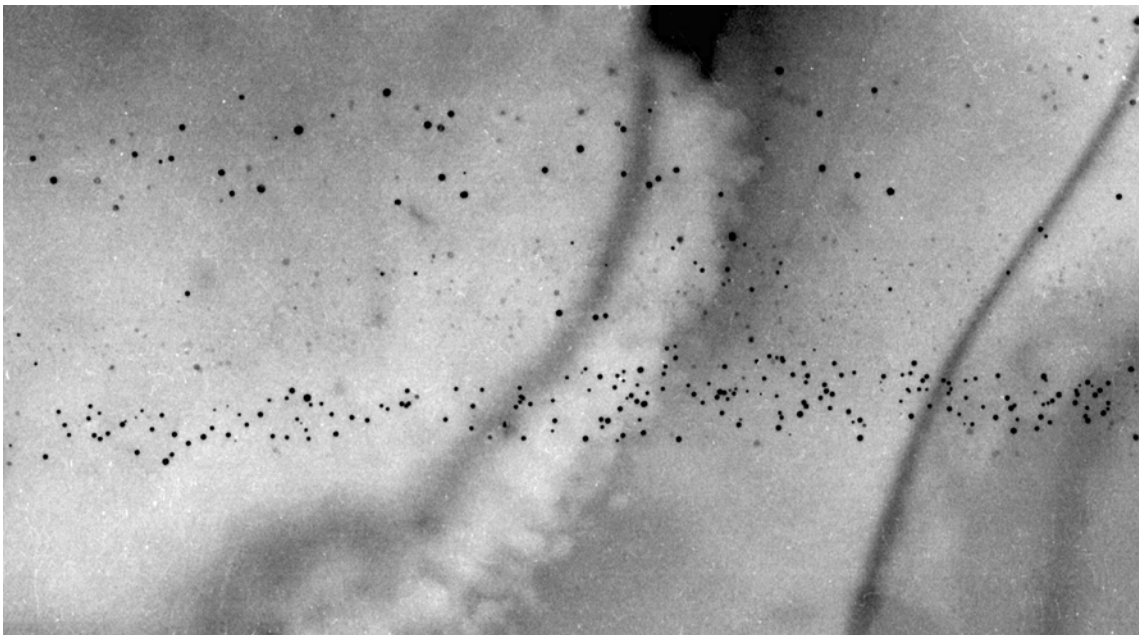


Figure III.10 : répartition en bandes des précipités Al_3Zr dans l'alliage ternaire après une trempe eau.

En observant la microstructures de ces alliages, on est immédiatement frappé par l'hétérogénéité de la répartition spatiale des dispersoïdes. En effet, ceux-ci sont répartis en bandes (Figure III.10), étalées dans le plan de laminage. La morphologie de ces bandes traduit le laminage important qu'ont subi les alliages depuis leur élaboration : leur épaisseur est de l'ordre du μm et leur longueur peut dépasser la centaine de μm , ces bandes traversant alors plusieurs grains!

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué ci-dessus à propos des structures granulaires, cette répartition en bandes est principalement due à la ségrégation péritectique du zirconium, qui se trouve après la coulée en forte concentration en coeur de dendrite. Cependant, il s'agit cette fois-ci d'une microségrégation.

Le coefficient de diffusion du zirconium dans l'aluminium étant extrêmement faible, la ségrégation héritée de la coulée est conservée tout au long du traitement thermomécanique de l'alliage. D'autre part, on peut observer que la taille des dispersoïdes est minimale en coeur de bande et maximale loin de la bande, confirmant que les bandes correspondent à un lieu de plus grande concentration (et donc sursaturation initiale) en Zr.

- *Effet antirecristallisant*

On peut aisément observer l'effet antirecristallisant des dispersoïdes sur les joints de grains et sous-joints de grains. Sur la Figure II.11 on peut voir un sous-joint de grain incliné dans une lame mince. Ce sous-joint est clairement fortement ancré par ces précipités.

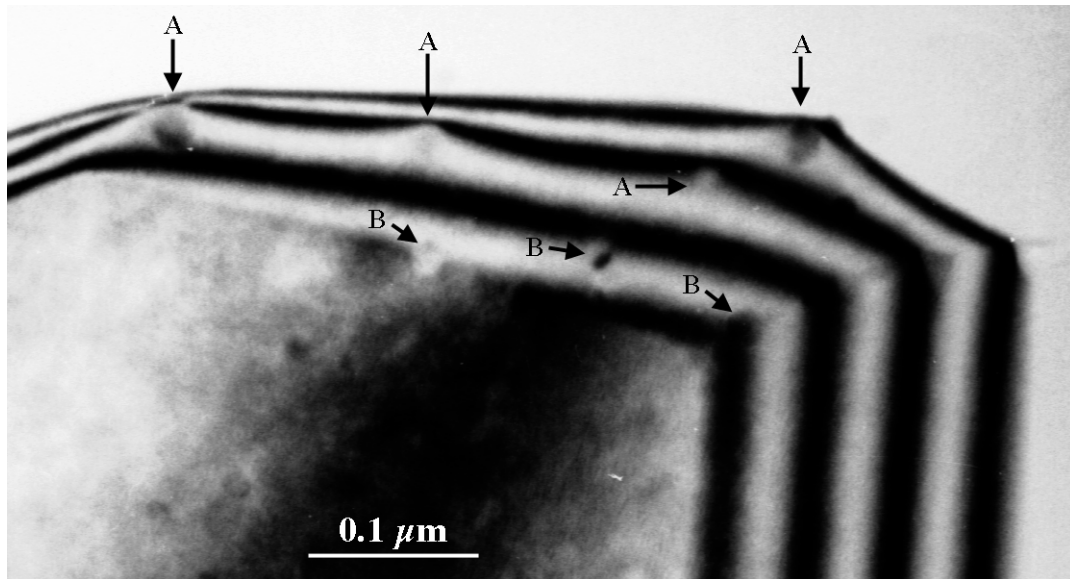


Figure III.11 : Sous-joint de grains dans l'alliage ternaire après une trempe eau. On distingue de nombreux dispersoïdes ancrant ce sous-joint. Les dispersoïdes notés A sont effectivement en contact avec le sous-joint de grain, contrairement aux dispersoïdes notés B qui ne le touchent pas.

B.2. Microstructure après une trempe air

B.2.1. Nature de la précipitation hétérogène

B.2.1a) Alliage ternaire

Lors d'une trempe lente une décomposition partielle de la solution solide a le temps de s'effectuer. Cette précipitation s'effectuant à haute température, il se forme de préférence des phases d'équilibre sous forme grossière, germées de façon hétérogène. Ces précipités hétérogènes ont généralement des faces droites et un rapport d'élançement assez élevé, indiquant une relation d'orientation avec la matrice d'Aluminium. On observe d'autre part que les dispersoïdes Al_3Zr sont des sites privilégiés de germination de ces phases hétérogènes (Figure III.12).

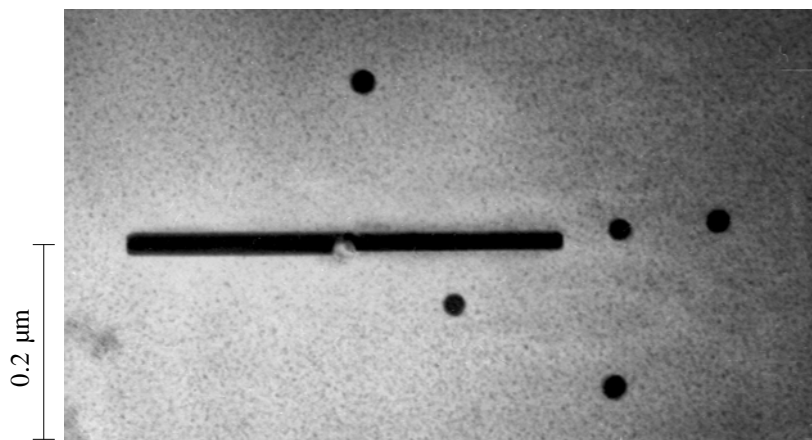


Figure III.12 : Microstructure de l'alliage ternaire après trempe air, maturation 3 jours, montée $30^\circ\text{C}/\text{h}$ à 120°C + 10h à 120°C : précipité η germé lors de la trempe air sur un dispersoïde Al_3Zr

Ces précipités hétérogènes sont des précipités η , majoritairement dans l'orientation η_2 , de relation d'orientation $(00.1)_\eta // (111)_{\text{Al}}$ et $[10.0]_\eta // [110]_{\text{Al}}$, caractérisés par leur doublet de taches (10.0) , (20.0) parallèles aux taches (220) de la matrice Al. On peut voir ces taches sur les diagrammes de diffraction $[110]$ et $[100]$ de l'aluminium Figure III.13

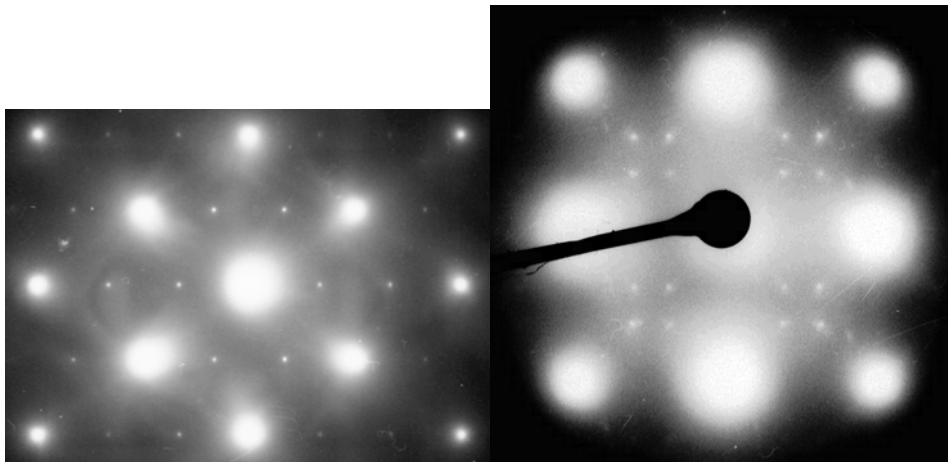


Figure III.15 : Microstructure de l'alliage ternaire après trempe air : figures de diffraction des phases η formées au cours de la trempe. a) axe de zone $[110]_{\text{Al}}$ b) axe de zone $[100]_{\text{Al}}$

B.2.1b) Comparaison avec l'alliage 7010

Dans le 7010 on observe le même type de précipitation hétérogène (Figures III.16 et III.17) germée sur les dispersoïdes. On peut de plus remarquer que dans le cas du 7010 coexistent deux familles de précipités hétérogènes, les uns dont la plus grande taille peut atteindre 1 μm , et les autres de taille 0.1 μm environ.

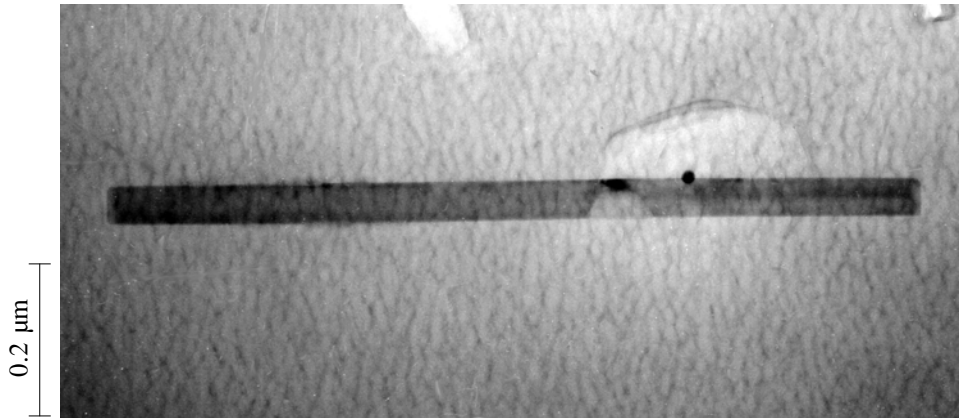


Figure III.16 : Microstructure du 7010 après trempe air : précipité η germé lors de la trempe sur un dispersoïde Al_3Zr

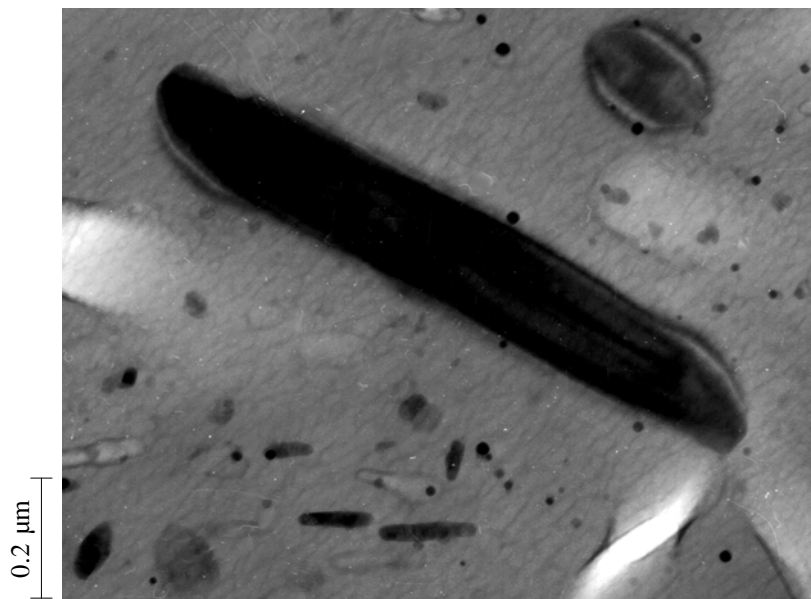


Figure III.17 : microstructure du 7010 après trempe air : présence de deux familles de η formées pendant la trempe, toutes deux germées sur les dispersoïdes

Dans le 7010, ainsi que dans l'alliage ternaire, ces précipités hétérogènes sont des précipités η , majoritairement η_2 , ainsi qu'on peut l'observer sur les figures de diffraction [110] et [100] de la matrice d'aluminium (Figure III.18).

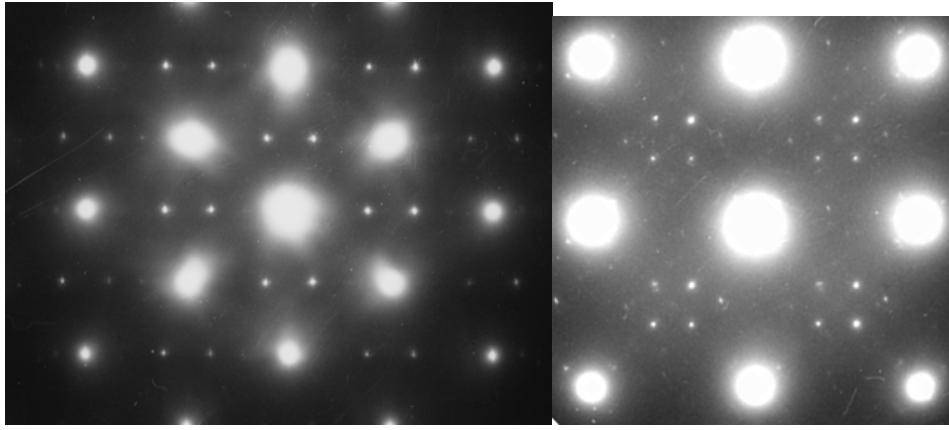


Figure III.18 : Microstructure du 7010 après trempe air : figures de diffraction des phases η formées au cours de la trempe. a) axe de zone $[110]_{Al}$ b) axe de zone $[100]_{Al}$

Dans le 7010 nous avons également observé une nouvelle relation d'orientation de la phase η , déduite du diagramme de diffraction de la figure III.19. Dans la direction verticale, on peut voir les taches $(0001)_{\eta}$ ainsi que les taches $(020)_{Al}$, et dans la direction horizontale les taches $(10.0)_{\eta}$ ainsi que les taches $(002)_{Al}$. Ainsi on se trouve en axe de zone $[100]_{Al}$ et $[\bar{1} 2.0]_{\eta}$, et la relation d'orientation peut s'exprimer $(00.1)_{\eta} // (010)_{Al}$ et $[10.0]_{\eta} // [001]_{Al}$. À partir du diagramme de diffraction de la figure III.19, on peut tracer des profils d'intensité dans les directions verticale (Figure III.20) et horizontale (Figure III.21). En connaissant la position des spots $\{200\}$ de l'aluminium on peut interpréter l'ensemble des taches de diffraction en trois familles : simple diffraction, double diffraction générée par un des spots $\{200\}_{Al}$, et double diffraction générée par l'autre spot $\{200\}_{Al}$. Le calcul des paramètres de la maille de η par ces deux profils donne (pour $a_{Al} = 4.04 \text{ \AA}$) $c_{\eta} = 8.48 \text{ \AA}$ et $a_{\eta} = 5.18 \text{ \AA}$.

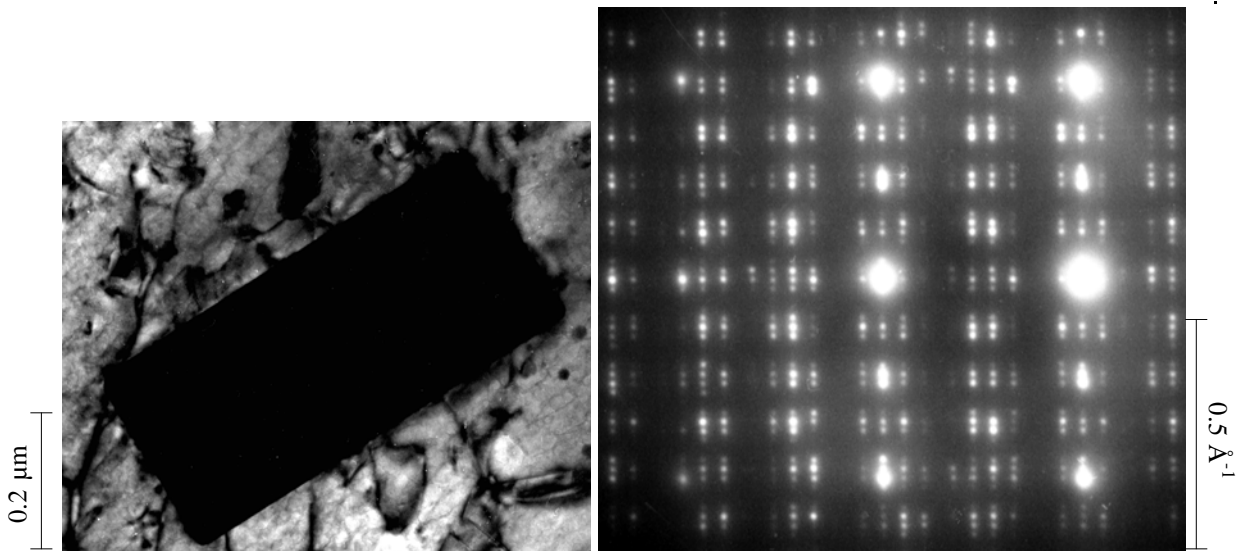


Figure III.19 : Microstructure du 7010 après trempe air : a) précipité η formé au cours de la trempe b) Figure de diffraction associée en axe de zone $[100]_{Al}$

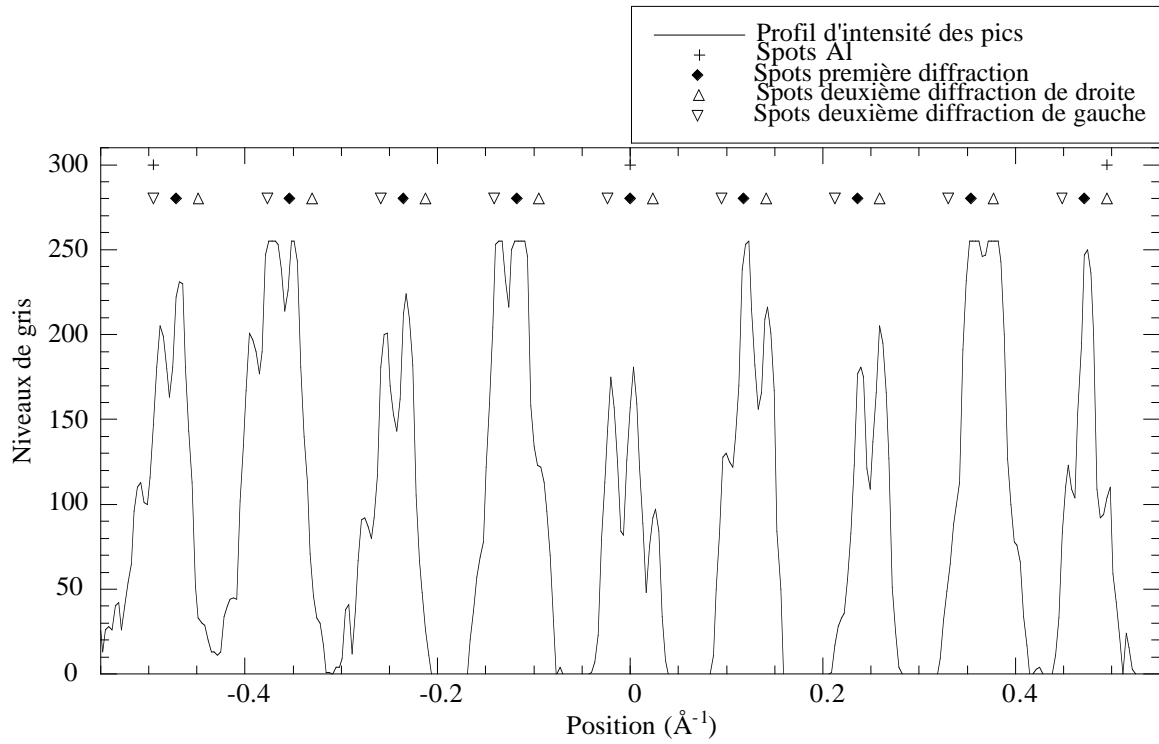


Figure III.20 : Interprétation de la figure III.19b : Profil d'intensité des pics de diffraction dans la direction verticale. Les positions calculées des pics de première diffraction et double diffraction sont indiquées

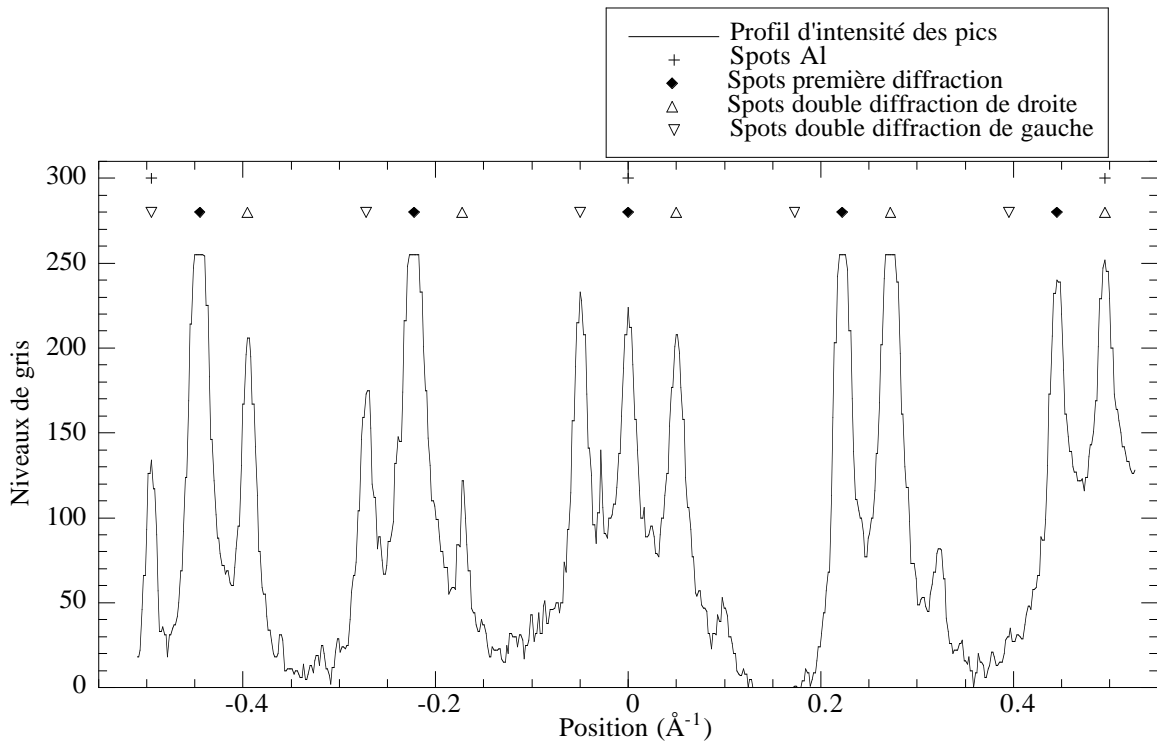


Figure III.21 : Interprétation de la figure III.19b : Profil d'intensité des pics de diffraction dans la direction horizontale. Les positions calculées des pics de première diffraction et double diffraction sont indiquées

B.2.2. Répartition de la précipitation après une trempe air

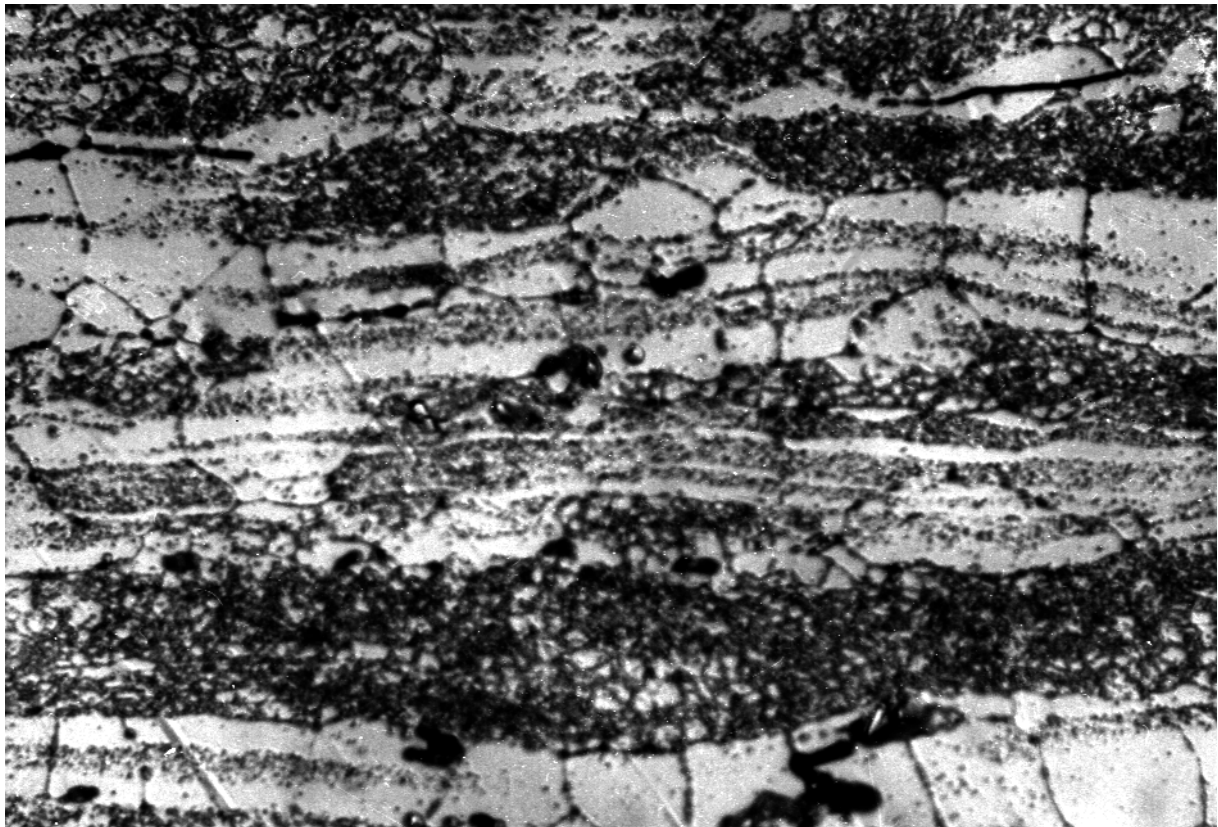
B.2.2a) Alliage ternaire

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, les sites de germination de la précipitation hétérogène de la trempe, i.e. les dispersoïdes Al_3Zr , ne sont pas répartis de façon homogène dans les deux matériaux que nous avons étudiés.

Cette répartition hétérogène des dispersoïdes entraîne bien évidemment une répartition hétérogène de la précipitation développée lors de la trempe. Cette précipitation va suivre la répartition des dispersoïdes, et il se forme des bandes de précipités hétérogènes, que l'on peut suivre en microscopie électronique (Figures III.23), mais également en microscopie optique (Figure III.22) après attaque sélective des précipités. On observe que ces bandes de précipités sont présentes aussi bien dans les zones fibrées que dans les zones recristallisées, et que dans ces dernières elles peuvent traverser plusieurs grains.

Ainsi, dans le cas de la trempe lente, on a un matériau hétérogène à plusieurs échelles :

- à l'échelle microscopique, une précipitation hétérogène importante;
- à l'échelle mésoscopique, une répartition non uniforme de cette précipitation hétérogène en bandes;
- à l'échelle macroscopique, une fraction de ces bandes de précipités hétérogènes différente à coeur et à quart de tôle (uniquement dans l'alliage 7010).



20 µm

Figure III.22 : Microstructure de l'alliage ternaire après une trempe air étudiée en microscopie optique : répartition en bandes (grisées) de la précipitation hétérogène formée au cours de la trempe résultant de la répartition des dispersoïdes qui sont les sites de germination de cette précipitation. Les zones noires correspondent aux régions fibrées, contenant une grande quantité de sites de germination hétérogène

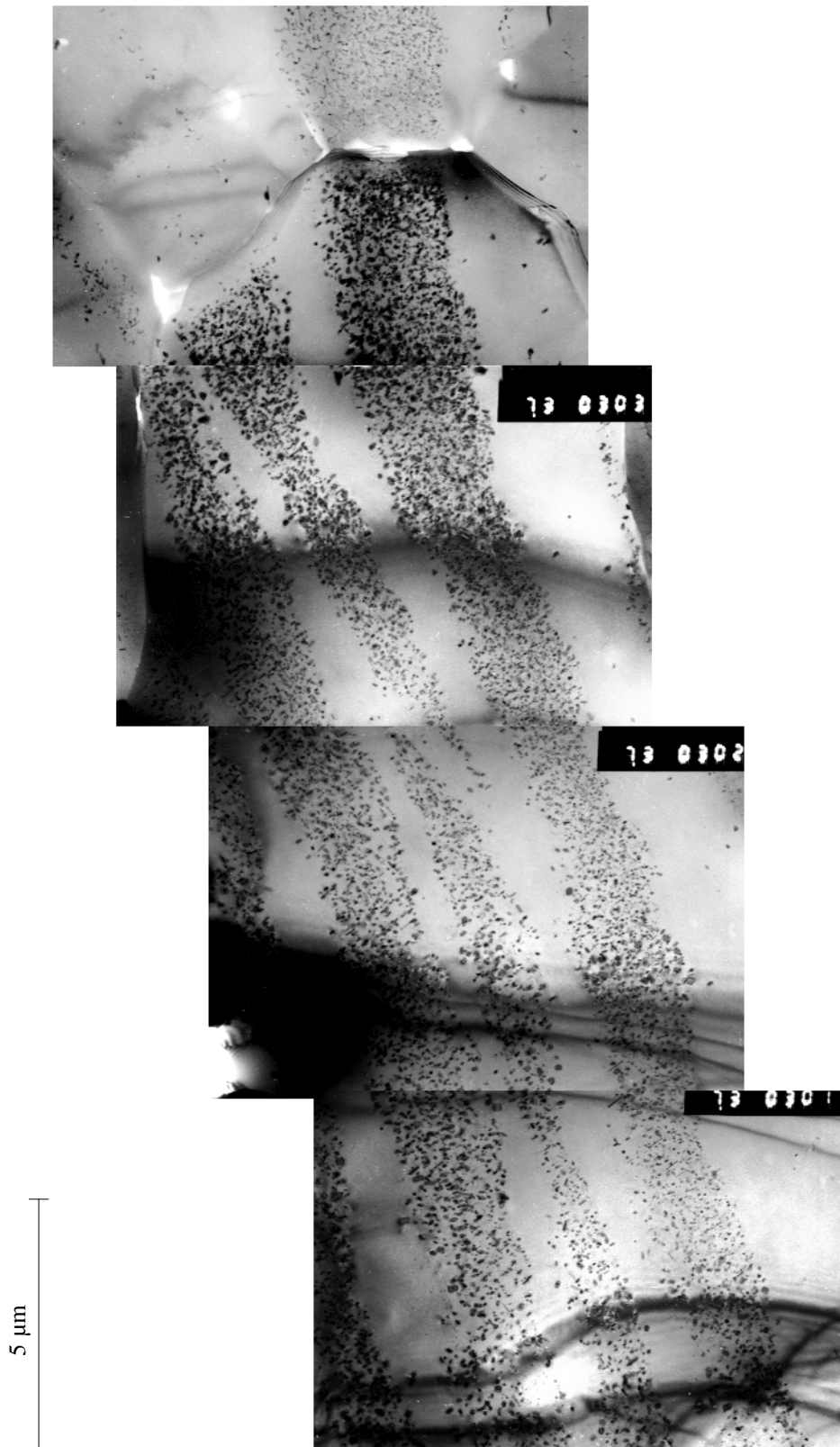


Figure III.23 : Microstructure de l'alliage ternaire après une trempe air : répartition en bandes de la précipitation hétérogène formée au cours de la trempe résultant de la répartition des dispersoïdes qui sont les sites de germination de cette précipitation

B.2.2b) Comparaison avec l'alliage 7010

Dans l'alliage 7010, on observe de façon similaire une répartition non uniforme de la précipitation hétérogène (Figure III.24). La principale différence entre les deux alliages réside dans la fraction du matériau concernée par cette précipitation hétérogène : elle est beaucoup plus importante dans l'alliage 7010. Ainsi, cet alliage est beaucoup plus sensible à une trempe lente que l'alliage ternaire. Ceci peut être dû à sa plus grande teneur en éléments d'addition : à la température de mise en solution, l'alliage 7010 est très proche de son solvus, et a rapidement au cours du refroidissement une sursaturation suffisante pour causer une précipitation hétérogène.

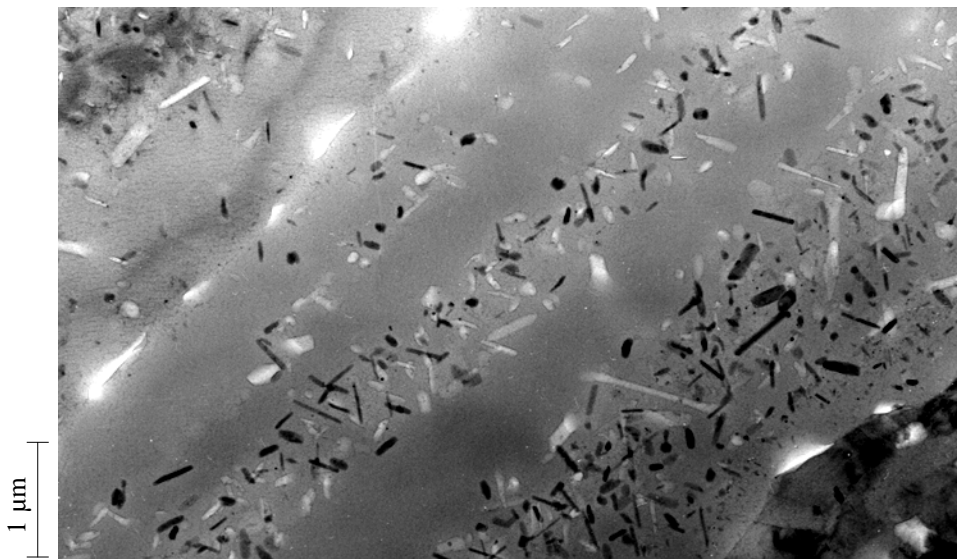


Figure III.24 : Microstructure du 7010 après une trempe air : répartition en bandes de la précipitation hétérogène formée au cours de la trempe résultant de la répartition des dispersoïdes qui sont les sites de germination de cette précipitation

C. PRECIPITATION AU COURS DU REVENU

Dans cette partie, nous allons étudier la phénoménologie de la précipitation structurale, c'est-à-dire la précipitation développée au cours du revenu à 160°C pour le cas que nous avons traité. Tout d'abord, nous étudierons le cas de la précipitation dans un milieu "homogène", c'est-à-dire après une trempe rapide et sans prédéformation. Dans un deuxième temps, nous étudierons l'effet de l'introduction d'hétérogénéités dans la microstructure, qu'elles soient microscopiques comme celles causées par une prédéformation, ou mésoscopiques comme celles causées par une trempe lente.

C.1. Nature de la précipitation structurale

Nous allons tout d'abord étudier la nature de la précipitation structurale, c'est-à-dire d'une part la séquence de précipitation qui est suivie en fonction des différents paramètres du traitement thermomécanique, puis les informations cristallographiques que nous avons pu obtenir sur ces phases, et enfin la composition des différents précipités en présence.

C.1.1. Séquence de précipitation

C.1.1.a) Alliage ternaire, Précipitation homogène

Lors d'un traitement de revenu, nous avons pu vérifier que nous suivions la séquence de précipitation conduisant des zones GP formées à température ambiante à la phase métastable η' puis à la phase d'équilibre η , suivant plusieurs relations d'orientation cristallographique avec la matrice d'aluminium :

$$\begin{array}{ll}
 \eta_1 & (0001)_\eta // (110)_{Al} \quad [10\bar{1}0]_\eta // [001]_{Al} \\
 \eta_2 & (0001)_\eta // (111)_{Al} \quad [10\bar{1}0]_\eta // [110]_{Al} \\
 \eta_4 & (0001)_\eta // (110)_{Al} \quad [\bar{1}2\bar{1}0]_\eta // [1\bar{1}\bar{1}]_{Al}
 \end{array}$$

Pour caractériser les différentes phases présentes, nous avons étudié principalement les diagrammes de diffraction d'axe de zone $\langle 111 \rangle_{Al}$. On peut voir en Figure 25 un tel diagramme, après un revenu de 50 heures à 160°C. Dans cette orientation, la diffraction simultanée des différentes familles de précipités, ainsi que la double diffraction, forment un diagramme complexe.

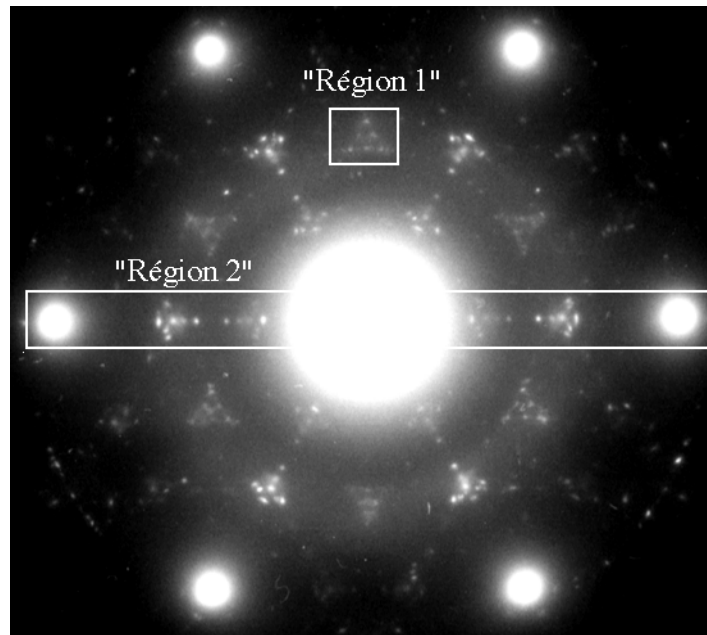


Figure III.25 : diagramme de diffraction $\langle 111 \rangle_{Al}$ pour l'alliage ternaire après une trempe eau et un revenu de 50 heures à $160^\circ C$

- Considérons tout d'abord la région du diagramme de diffraction située environ au tiers des taches $\{422\}_{Al}$ ("région 1"). Dans cette région apparaissent les taches $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\eta_2}$, $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\eta'}$ et $\{20\bar{2}0\}_{\eta_4}$, ainsi que leurs homologues en double diffraction depuis les taches $\{220\}_{Al}$ (Figure III.26). Dans le cas de la tache $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\eta'}$, les taches de double diffraction est superposée à la tache de simple diffraction.

Aux temps courts de revenu à $160^\circ C$ (Figure III.26 (a) : 1 heure), on peut voir que la phase majoritaire est η' , qui vérifie la relation d'orientation avec la matrice Al : $(0001)_{\eta'} // (111)_{Al}$ et $(10\bar{1}0)_{\eta'} // (110)_{Al}$. Pour des temps de revenu plus longs (Figure III.26 (b) : 50h), η' est transformé en la phase d'équilibre η , dont on peut observer les orientations η_4 , et en faible proportion η_2 . Pour des temps très longs de revenu (Figure III.26 (c) : 700h), la famille η_2 est quasiment éliminée, par contre la famille η_4 est renforcée.

- On peut également étudier la bande dans le diagramme de diffraction comprenant les taches $\{220\}_{Al}$ ("région 2") (Figure III.27). Aux 2/3 environs de ces taches se trouvent de nombreuses taches caractéristiques des phases qui nous intéressent : $\{0004\}_{\eta_1}$, $\{0004\}_{\eta_4}$, $\{20\bar{2}0\}_{\eta'}$, $\{20\bar{2}0\}_{\eta_2}$, $\{2\bar{1}\bar{1}2\}_{\eta_1}$ et $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\eta_1}$. Toutes ces taches ne peuvent pas être interprétées sans ambiguïté : en effet, certaines se superposent, notamment $\{0004\}_{\eta_1}$, $\{0004\}_{\eta_4}$ et $\{20\bar{2}0\}_{\eta'}$. Ainsi, cette région est surtout utile pour détecter la présence de η_1 (que nous ne pouvons pas observer dans la région précédemment étudiée), ainsi que la présence de η_2 .

Aux temps courts de revenu (Figure 27 (a) : 1 heure), ni η_1 ni η_2 ne sont présentes, ce qui confirme l'observation précédente de la domination de la phase métastable η' . Pour des temps plus longs de revenu, on observe tout d'abord une apparition de η_1 et η_2 , puis une disparition de η_2 (Figures III.27 (b) et (c)).

Notons que dans certains cas il est probable qu'une légère fraction de phase T' soit présente (deuxième paire de "satellites" dans la région 2 du diagramme de diffraction). Cependant, celle-ci est toujours assez faible et nous la considérerons comme négligeable.

- Enfin, on peut également utiliser d'autres diagrammes de diffraction : par exemple, la figure III.28 montre la présence de η' sur un diagramme de diffraction $[100]$ après une heure à $160^\circ C$.

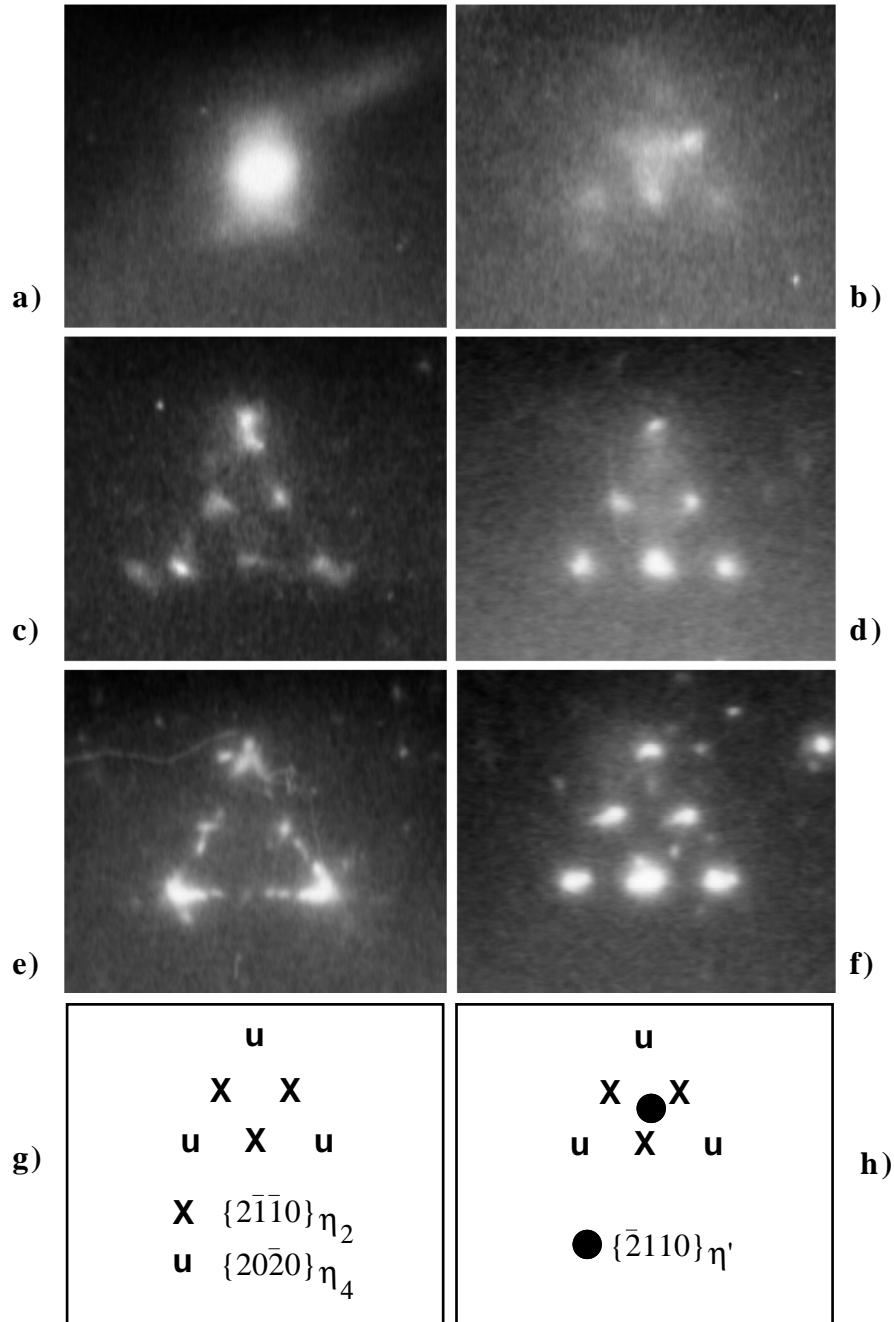


Figure III.26 : Région 1 du diagramme de diffraction pour l'alliage ternaire après divers traitements thermomécaniques comprenant une trempe eau et une maturation de trois jours ((a) (c) et (e)) : sans déformation ; (b) (d) et (f) avec une prédéformation de 10%), puis un revenu à 160°C avec entrée four chaud de 1 heure ((a) et (b)), 50 heures ((c) et (d)) et 700 heures ((e) et (f)). En (g) et (h) sont répertoriées les différentes taches apparaissant sur ces diagrammes.

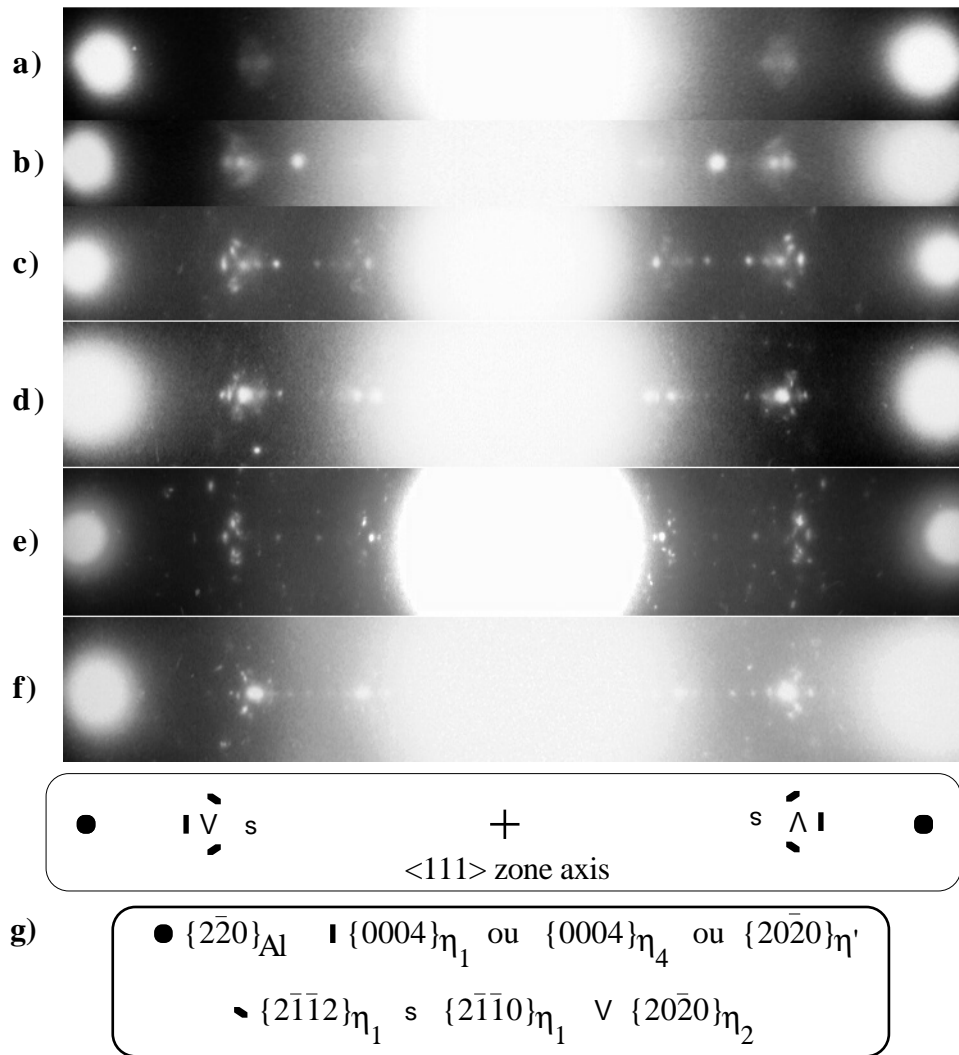


Figure III.27 : Région 2 du diagramme de diffraction pour l'alliage ternaire après divers traitements thermomécaniques comprenant une trempe eau et une maturation de trois jours ((a) (c) et (e)) : sans déformation ; (b) (d) et (f) avec une prédéformation de 10%), puis un revenu à 160°C avec entrée four chaud de 1 heure ((a) et (b)), 50 heures ((c) et (d)) et 700 heures ((e) et (f)). En (g) sont répertoriées les différentes taches apparaissant sur ces diagrammes.

Pour résumer, lors d'un revenu à 160°C après une trempe eau et sans prédéformation, la séquence de précipitation peut se décomposer comme suit :

- i) solution solide
- ii) zones GP
- iii) η'
- iv) $\eta_1 + \eta_2 + \eta_4$
- v) $\eta_1 + \eta_4$

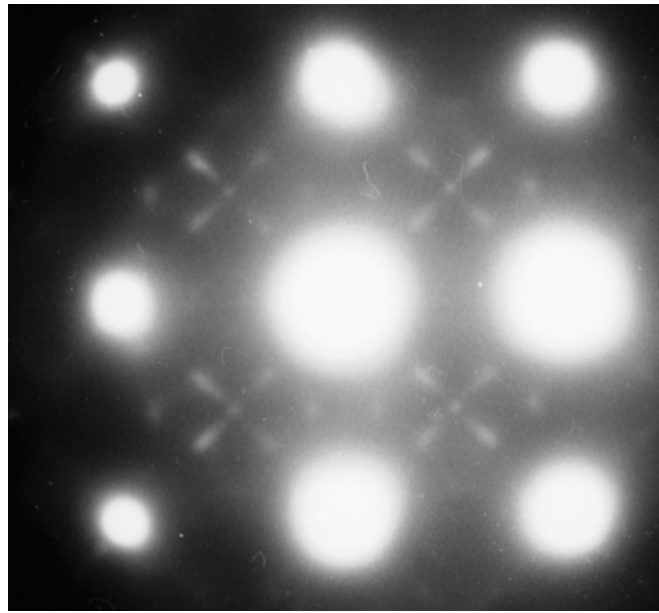


Figure III.28 : Figure de diffraction $[100]_{Al}$ pour l'alliage ternaire après une trempe eau, une maturation de trois jours et un revenu de 1 heure à $160^{\circ}C$ avec entrée en four chaud montrant les taches $(10\bar{1} 0)_{\eta'}$ et $(20\bar{2} 0)_{\eta'}$

C.1.1b) Effet d'une hétérogénéité mésoscopique : trempe lente

L'effet de la trempe lente sur la précipitation structurale développée lors du revenu agit principalement sur la répartition mésoscopique de celle-ci. En effet, il apparaît que, loin des précipités hétérogènes de trempe, la précipitation structurale se développe de façon similaire à la précipitation après une trempe rapide, ce que nous avons pu vérifier grâce aux mesures de calorimétrie différentielle (cf. Chapitre IV).

C.1.1c) Effet d'une hétérogénéité microscopique : prédéformation

En utilisant la même démarche que ci-dessus, on peut caractériser la séquence de précipitation au cours d'un traitement thermique après une prédéformation. Nous étudierons donc parallèlement la "région 1" (située au tiers des taches $\{422\}_{Al}$) (Figure III.26) et la "région 2" (bande dans le diagramme de diffraction comprenant les taches $\{220\}_{Al}$) (Figure III.27).

Pour l'étude de la séquence de précipitation, nous nous pencherons ici sur un cas particulier : trempe eau, prédéformation de 10%, entrée en four chaud, et revenu à $160^{\circ}C$.

- Aux temps courts de revenu (1h à $160^{\circ}C$), on peut observer dans la région 1 la présence importante de η' , et l'absence de η_4 et η_2 en proportions détectables. Cependant, la région 2 montre la présence d'une faible quantité de η_2 et d'une quantité à peine détectable de η_1 .
- Aux temps plus longs de revenu (50h à $160^{\circ}C$), on observe dans la région 1 la disparition totale de η' , ainsi qu'un renforcement très net de la présence de η_2 et l'apparition de η_4 . Dans la région 2 on observe également la présence dominante de η_2 , mais aussi la présence de η_1 en plus faibles proportions.
- Aux temps très longs de revenu (700h à $160^{\circ}C$), on observe toujours une domination de η_2 , alors que la famille η_4 reste stable et que la famille η_1 a pratiquement disparu.

Nous avons pu vérifier par des observations en champ noir sur les taches η_2 que les précipités sur les dislocations appartiennent majoritairement à la famille η_2 . Cependant, dans certains cas on peut également trouver des précipités sur les dislocations appartenant à la famille η_4 .

Pour résumer, il apparaît que la précipitation sur les dislocations est directement la phase stable dans les orientations η_2 et η_4 . Ceci est cohérent avec les observations de Ryum (1975), d'Allen et Vander Sande (1980a) et de Gomiero et co-auteurs (1994).

D'autre part, la séquence de précipitation dans le milieu homogène (i.e. loin des dislocations) ne semble pas modifiée.

C.1.1d) Comparaison avec l'alliage 7010

L'alliage 7010 obéit à une cinétique de précipitation assez similaire. On retrouve principalement la phase η' , aux temps courts de revenu (Figure III.29 (a)), puis elle se transforme en la phase η en de multiples orientations, dont principalement η_1 (Figure III.30 (a)). Nous n'avons pas cherché à déterminer toutes les orientations présentes.

L'effet d'une prédéformation est également dans ce cas d'induire la précipitation directe de la phase η , dans les orientations η_2 et η_4 (Figures III.29 (b) et III.30 (b)).

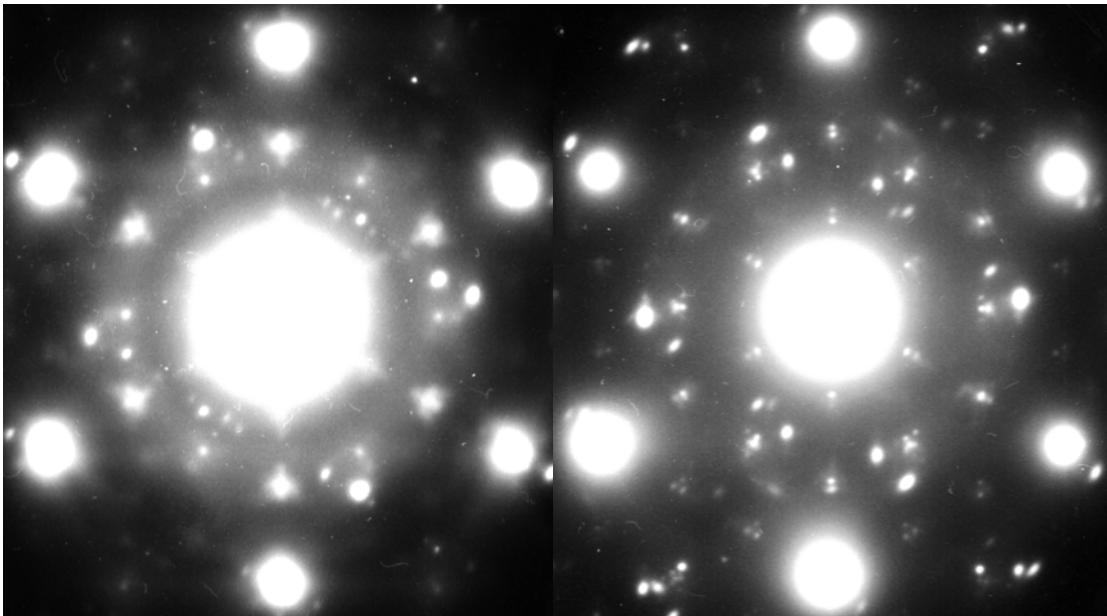


Figure III.29 : Alliage 7010 : diagrammes de diffraction $[111]_{Al}$ après une trempe eau, une prédéformation de (a) 0% et (b) 10%, puis une maturation de 3 jours et un revenu d'une heure à $160^{\circ}C$ avec entrée four chaud

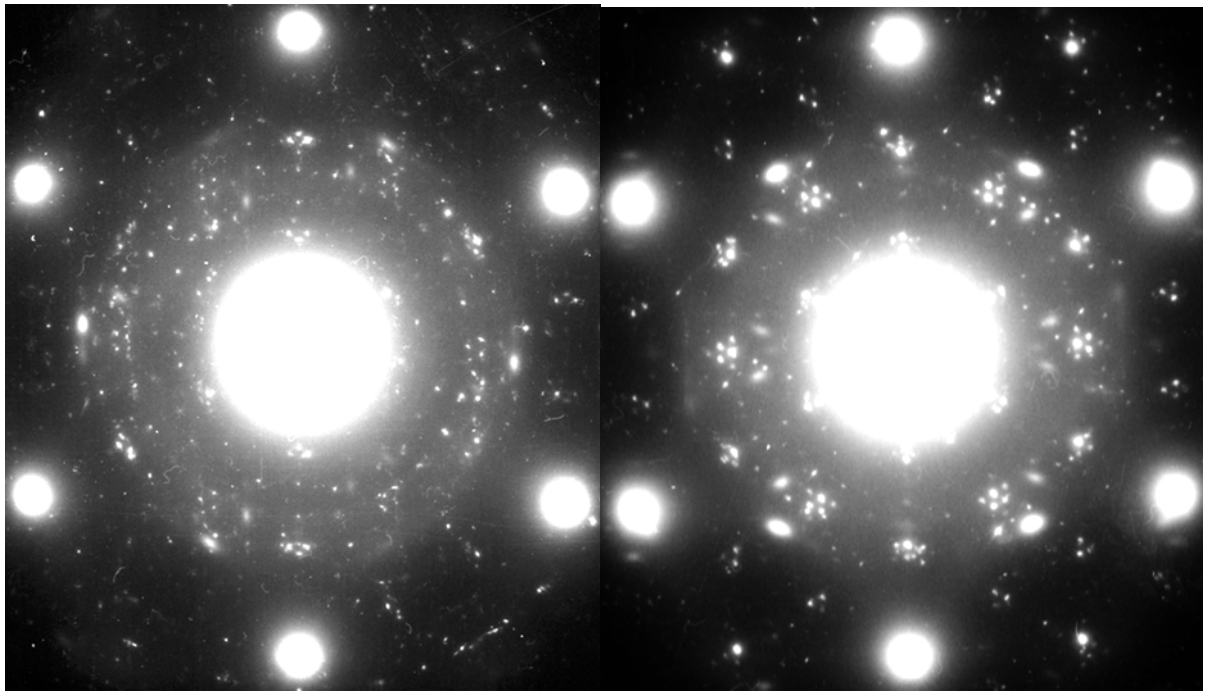


Figure III.30 : Alliage 7010 : diagrammes de diffraction $[111]_{Al}$ après une trempe eau, une prédéformation de (a) 0% et (b) 10%, puis une maturation de 3 jours et un revenu de 700 heures à $160^{\circ}C$ avec entrée four chaud

C.1.2. Informations cristallographiques

Il est souvent important de connaître les paramètres de maille des phases précipitées. En effet, leur valeur détermine notamment la valeur du désaccord paramétrique avec l'aluminium, et intervient donc dans le calcul des contraintes de cohérence, et donc du pouvoir durcissant.

Nous avons pour cela utilisé plusieurs techniques d'analyse des clichés de microscopie électronique, certaines s'appuyant sur les clichés de diffraction, d'autres sur les franges de Moiré obtenues sur les images des précipités. Nous présenterons successivement les informations pour la phase η' puis pour la phase η .

C.1.2.a) Paramètre a de la phase η'

Nous avons essentiellement observé les taches de diffraction correspondant à la phase η' sur des diagrammes $\langle 111 \rangle_{Al}$. En effet, étant donné la température assez élevée des traitements thermiques que nous avons étudiés, la phase η' n'existe qu'en petite taille, et se transforme rapidement en η . La faible taille des précipités η' a pour conséquence de rendre sa détection difficile dans des diagrammes de diffraction de l'aluminium comportant des taches de faible indice telles que $\{110\}$. Nous avons également observé la présence de η' dans les diagrammes de diffraction $\langle 200 \rangle_{Al}$, cependant dans ces clichés les taches de η' sont trop diffuses pour permettre un calcul précis du paramètre de maille.

Dans ces conditions, il nous a été impossible de déterminer complètement la nature cristallographique de la phase η' . Cependant, nous avons pu vérifier que les diagrammes de diffraction que nous avons obtenus sont compatibles avec la structure hexagonale généralement admise et l'orientation cristallographique $(0001)_{\eta'} // (111)_{Al}$ et $(10\bar{1}0)_{\eta'} // (110)_{Al}$.

Dans tous les cas, nous avons déterminé la valeur du paramètre a de la phase η' à partir des taches $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ et $\{20\bar{2}0\}$ entre 4.95 et 4.96 Å. Ceci est la valeur habituelle attribuée à cette phase (Degischer et al. 1980) et correspond à un désaccord paramétrique nul entre les plans $\{30\bar{3}0\}_{\eta'}$ et $\{220\}_{Al}$, c'est-à-dire à un bon accord entre les structures de l'aluminium et de η' dans le plan d'habitat de celles-ci, i.e. $\{111\}_{Al}$ et $\{0001\}_{\eta'}$. Cet accord est normal pour une phase métastable et cohérente, qui cherche à minimiser les contraintes de cohérence dans son plan de plus grande dimension.

C.1.2b) Paramètres a de la phase η

On peut déterminer le paramètre a de la phase η , soit à partir de l'exploitation directe des distances entre taches, soit à partir des taches de double diffraction depuis les taches $\{220\}$ de l'aluminium, qui forment un triangle équilatéral dans la "région 2" du diagramme $\langle 111 \rangle_{Al}$ (Figure III.31).

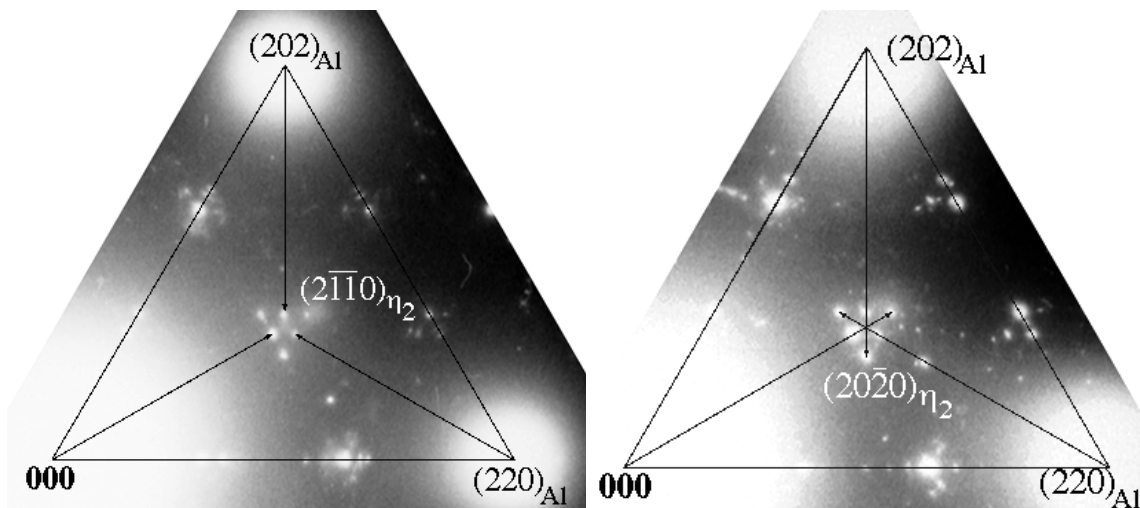


Figure III.31 : Double diffraction des taches $\{220\}_{Al}$. a) cas de $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\eta_2}$; b) cas de $\{20\bar{2}0\}_{\eta_2}$

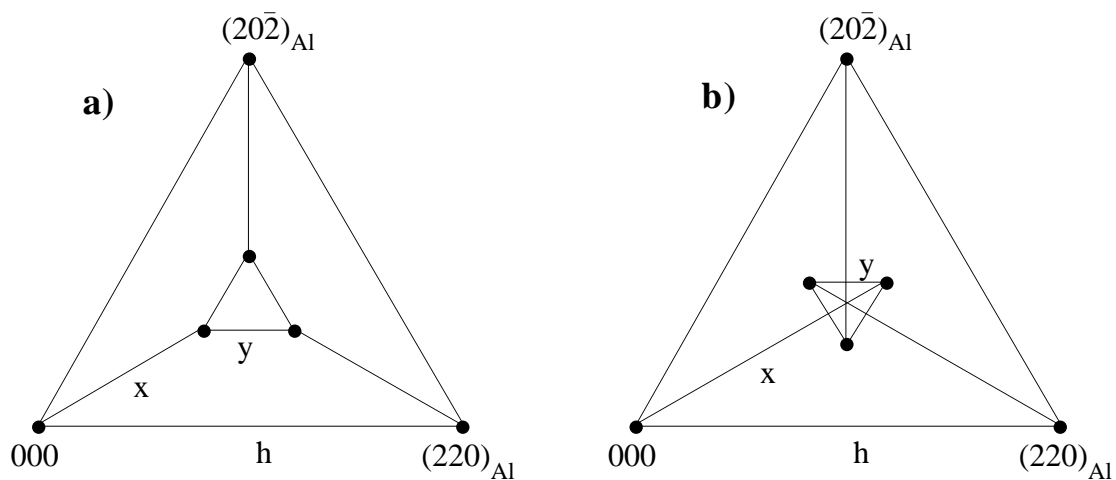


Figure III.32 : Relations entre les distances sur le diagramme de diffraction correspondant aux taches de la matrice et des précipités dans le cas de la double diffraction de la figure III.31. a) cas où $x < h/\sqrt{3}$ b) cas où $x > h/\sqrt{3}$.

En effet, comme le montre la Figure III.32, la valeur du côté de ce triangle équilatéral est reliée aux paramètres de maille de l'aluminium et du précipité par les relations suivantes :

$$x = \frac{h-y}{\sqrt{3}} \quad \text{si } x < \frac{h}{\sqrt{3}}$$

$$x = \frac{h+y}{\sqrt{3}} \quad \text{si } x > \frac{h}{\sqrt{3}}$$

On peut utiliser la méthode ci-dessus pour les familles η_2 et η_4 . La présence de double diffraction depuis les taches $\{220\}_{Al}$ permet de localiser très précisément la position des taches de l'aluminium et donc de déterminer l'échelle du diagramme de diffraction à partir de la connaissance de $a_{Al}=4.04\text{\AA}$.

Plaçons-nous dans le cas d'un traitement thermomécanique de 50 heures après une trempe eau et une prédéformation de 10% (Figure III.26 (d)). Les taches que nous pouvons localiser précisément sont :

$\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\eta_2}$, $\{20\bar{2}0\}_{\eta_4}$ dans la région 1 et $\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\eta_1}$ dans la région 2. Le tableau ci-dessous récapitule les différentes valeurs du paramètre a_η que l'on peut obtenir à partir, soit de la mesure directe des taches, soit à partir de l'espacement relatif des taches de double diffraction. Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature (Degischer et al. 1980).

Type de mesure	$\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\eta_1}$ directe	$\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\eta_2}$ directe	$\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\eta_2}$ double diffraction	$\{20\bar{2}0\}_{\eta_4}$ directe	$\{20\bar{2}0\}_{\eta_4}$ double diffraction
a_η (Å)	5.21	5.23	5.21	5.17	5.14

C.1.2c) Détermination du paramètre c de la phase η

Pour déterminer la valeur du paramètre c_η dans l'alliage ternaire, on peut tout d'abord mesurer directement l'espacement des taches $\{0004\}_{\eta_1}$ et $\{0004\}_{\eta_4}$ sur les figures de diffraction $\langle 111 \rangle_{Al}$. Le paramètre obtenu est alors $c_\eta = 8.35 \text{ \AA}$.

Nous avons appliqué une autre méthode à deux précipités η_1 ou η_4 observés dans une direction $\langle 111 \rangle_{Al}$ (Figure III.33). On peut observer sur ces précipités des franges de Moiré régulièrement espacées résultant du désaccord de translation entre les plans $\{220\}_{Al}$ et les plans $\{0006\}_\eta$. Le paramètre c_η déterminé à partir de l'espacement de ces franges de Moiré est $c_\eta = 8.38 \text{ \AA}$.

Sur un de ces deux précipités, le contraste des franges de Moiré permet de plus de localiser le point d'arrivée de la dislocation sur laquelle le précipité a germé.

La valeur d'environ 8.36 \AA est inférieure aux valeurs généralement observées (autour de 8.6 \AA), et aux valeurs que nous avons déterminées dans le cas des précipités germés pendant une trempe lente. Ceci est sans doute dû à la faible dimension des précipités dans la direction $[0001]$ et à leur cohérence avec la matrice d'aluminium.

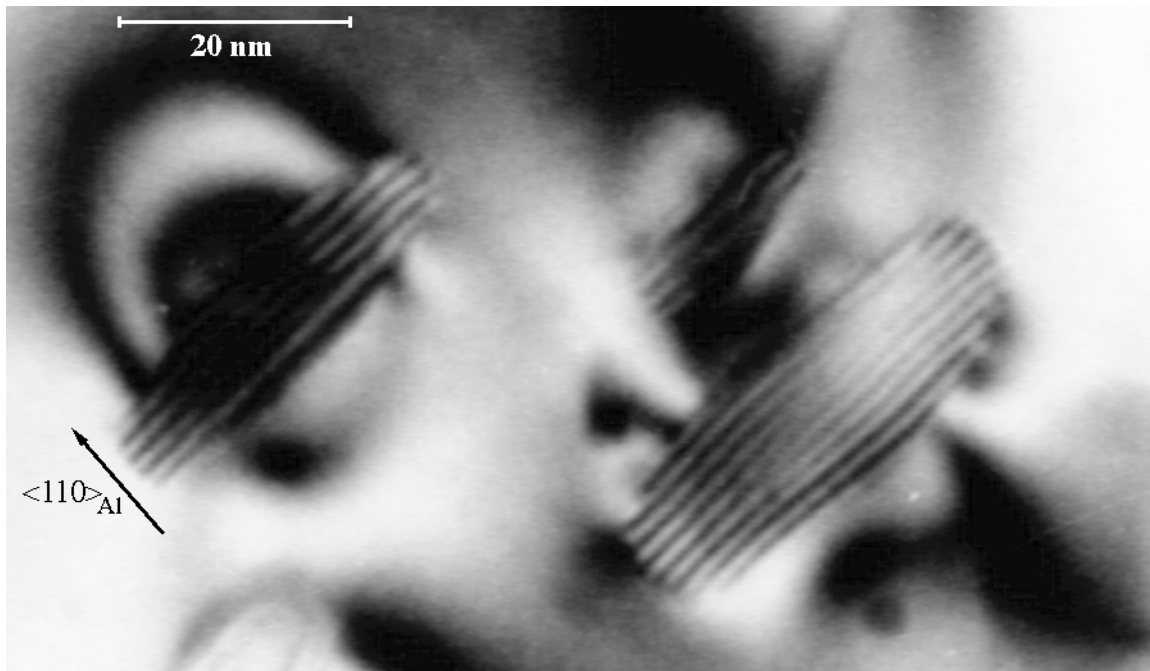


Figure III.33 : précipités η_1 ou η_4 vus en champ clair selon leurs plans $\{0001\}$. Alliage ternaire, trempe eau, prédéformation 10%, 700h à 160°C

C.1.2d) Comparaison avec l'alliage 7010

Par les mêmes méthodes que celles exposées ci-dessus, nous avons pu déterminer les valeurs des paramètres de maille des différentes phases (sauf c_η) :

$$a_{\eta'} = 4.95 \text{ \AA}$$

$$a_\eta = 5.2 \text{ \AA}$$

$$c_\eta = 8.38 \text{ \AA}$$

Dans le cas de l'alliage 7010, nous avons également utilisé une autre méthode de détermination du paramètre a_η : l'exploitation des figures d'interférence de Moiré résultant du désaccord paramétrique entre η et la matrice. Nous avons utilisé cette méthode dans le cas du 7010 après une trempe eau, une prédéformation de 10% et un traitement de 4 heures à 160°C (Figure III.34).

On peut en effet observer un contraste de Moiré dans les directions $\langle 10\bar{1}0 \rangle_\eta$ qui, étant donné la relation d'orientation du précipité avec la matrice, est un contraste de translation pure. La période D du contraste dans les différentes directions $\langle 10\bar{1}0 \rangle_\eta$ est de 40 à 42 Å. le paramètre de maille dans le plan basal de η peut en être déduit car le contraste de Moiré de translation résulte du désaccord entre les plans $\{220\}_{Al}$ et $\{30\bar{3}0\}_\eta$, et s'exprime donc par :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{d_{(220)_{Al}}} - \frac{3}{d_{(10\bar{1}0)_\eta}}$$

$$\text{soit } a_\eta = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{a_{Al} D}{D - \frac{a_{Al}}{2\sqrt{2}}}$$

En prenant $a_{Al} = 4.04 \text{ \AA}$, on trouve $a_{\eta} = 5.12 \text{ \AA}$ à 5.13 \AA .

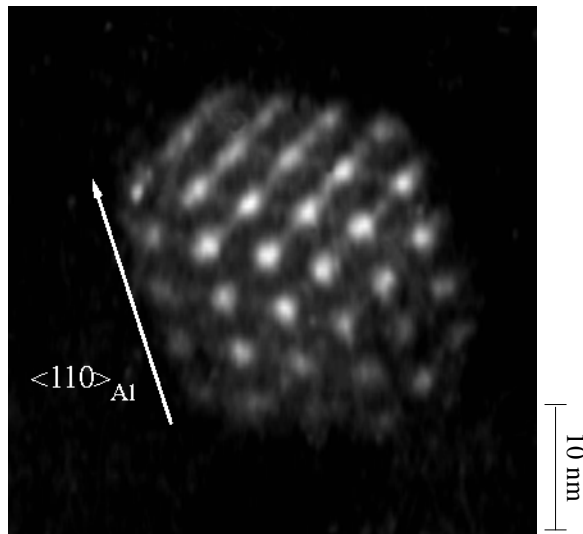


Figure III.34 : Précipité en champ noir effectué sur une tache $\{20\bar{2}0\}_{\eta_2}$. Alliage 7010, trempe eau, maturation 3 jours à température ambiante et 4h à 160°C

Pour déterminer la valeur du paramètre c_{η} dans l'alliage 7010, nous avons également utilisé les informations provenant de la double diffraction, mais cette fois-ci pour un diagramme $\langle 112 \rangle_{Al}$ (Figure III.35).

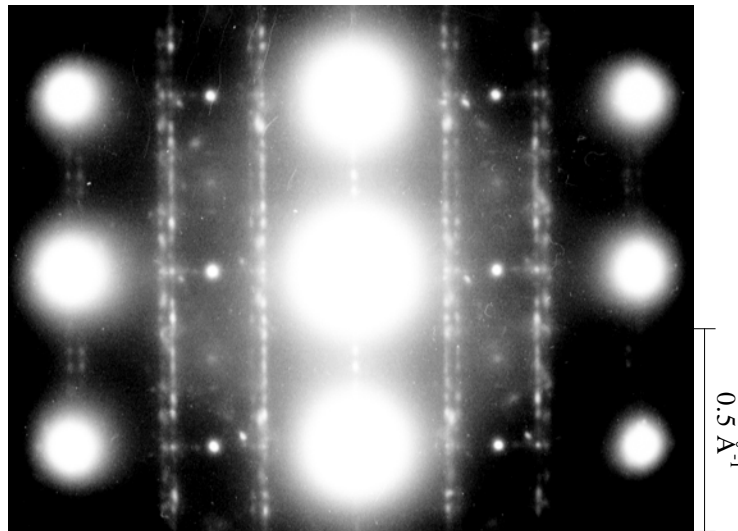


Figure III.35 : Microstructure du 7010 après une trempe eau, prédéformation de 10%, maturation 3 jours et 4h à 160°C avec entrée four chaud : figure de diffraction $[112]_{Al}$ montrant les taches de surstructure des dispersoïdes et les taches des précipités η

La détermination du paramètre c des précipités peut se faire en traçant un profil de l'intensité des pics de diffraction de la figure III.35 (verticalement) (Figure III.36). On peut alors interpréter les pics de diffraction en termes de simple diffraction de η , et de double diffraction des spots de l'Aluminium. Le rapport entre la périodicité des pics de diffraction de η et des pics de diffraction de Al donne la valeur de $c_{\eta} = 8.59 \text{ \AA}$ (toujours en prenant $a_{Al} = 4.04 \text{ \AA}$).

Il est surprenant que cette méthode donne des résultats fort différents des autres méthodes. Nous n'avons pas d'explication de cette différence.

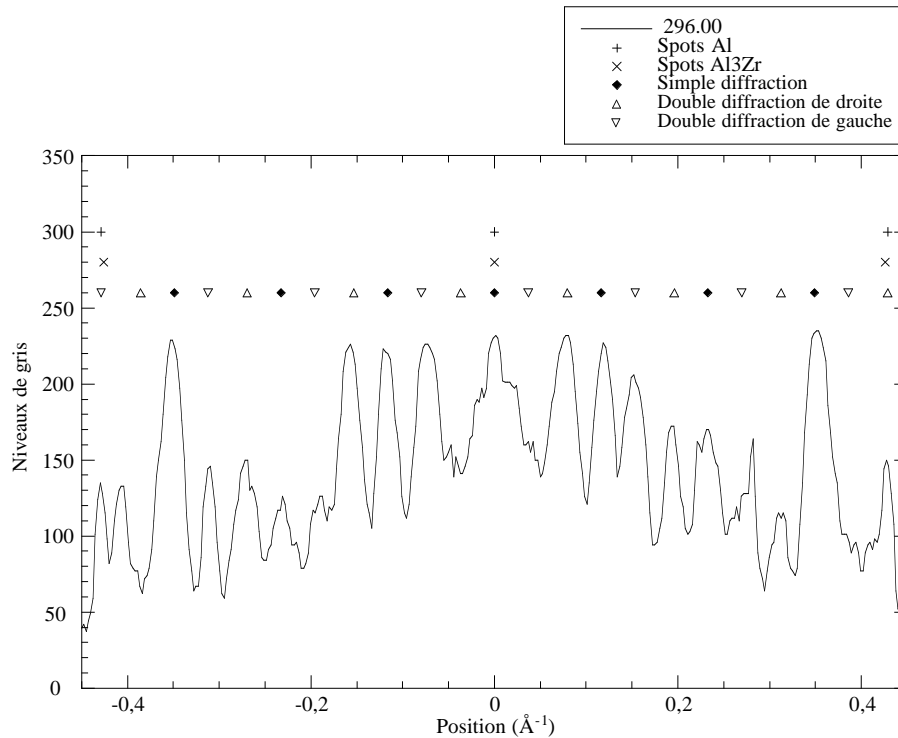


Figure III.36 : Interprétation de la figure III.35 : profil d'intensité des pics de diffraction dans la direction verticale. Les positions calculées des pics de première diffraction et de double diffraction sont représentées

C.2. Composition des précipités

Nous avons vu dans le chapitre I que la détermination de la composition des précipités est très délicate et reste une question très ouverte dans le domaine des précipités de taille nanométrique. Étant donné l'importance pratique de connaître l'évolution de cette composition (et notamment l'évolution de la teneur en Aluminium des précipités, qui conditionne la fraction volumique de précipités), il nous a paru intéressant de tenter de la caractériser en utilisant plusieurs méthodes d'analyse complémentaires : deux méthodes locales et directes (MET et sonde atomique tomographique), et une méthode moyenne et plus indirecte (diffusion centrale des rayons X). Les mesures et analyses de sonde atomique tomographique ont été réalisées à l'Université de Rouen par A. Bigot.

Nous avons choisi de caractériser la composition des échantillons sur l'alliage ternaire (dont l'intensité intégrée est plus simple à interpréter) dans trois états métallurgiques :

- État 1 : trempe eau, maturation 3 jours, montée 30°C/h à 160°C
- État 2 : trempe eau, maturation 3 jours, montée 30°C/h à 160°C, 10h à 160°C
- État 3 : trempe eau, maturation 3 jours, montée rapide à 160°C, 50h à 160°C (les analyses sont en cours)

C.2.1. Étude au MET

On peut voir sur les Figures III.37 et III.38 que la microstructure de l'état 1 comprend essentiellement des précipités η' d'un rayon compris entre 8 et 20 Å dans leur plan {0001} et d'une épaisseur d'environ 12 Å.

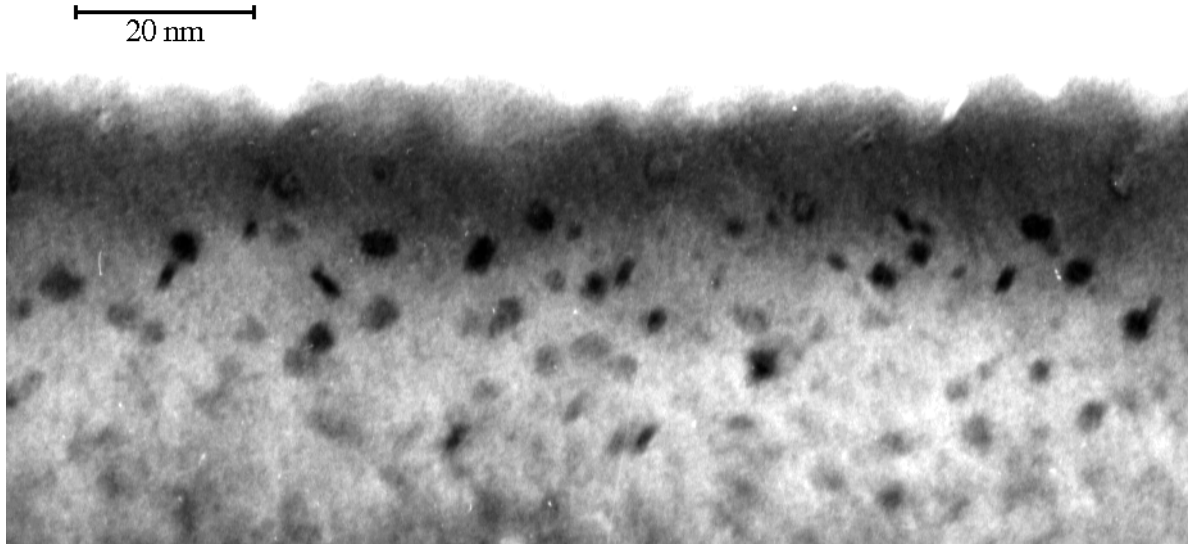


Figure III.37 : Microstructure de l'état 1 : Alliage ternaire après une trempe eau, une maturation de 3 jours et une montée à 30°C/h à 160°C

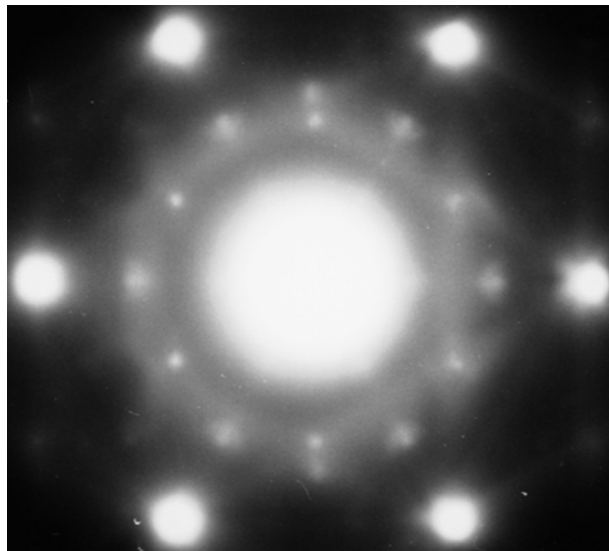


Figure III.38 : Figure de diffraction $\langle 111 \rangle_{Al}$ correspondant à la figure III.37 et montrant la présence de η'

La microstructure de l'état 2 comprend principalement des précipités η_1 mais également une faible quantité de η_2 et de η' (figures III.39 et III.40). Le rayon des précipités est compris entre 15 et 40 Å.

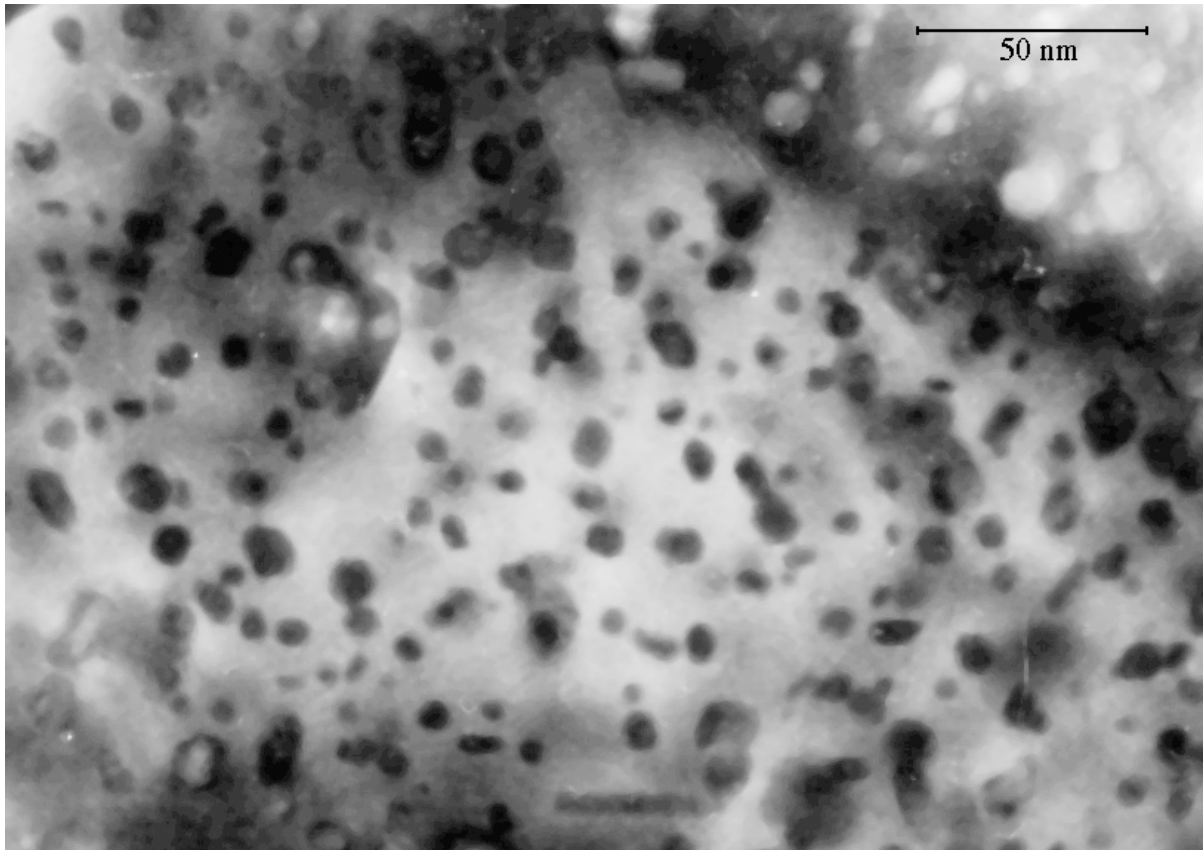


Figure III.39 : Microstructure de l'état 2 : Alliage ternaire après une trempe eau, une maturation de 3 jours et une montée à 30°C/h à 160°C puis 10 heures à 160°C.

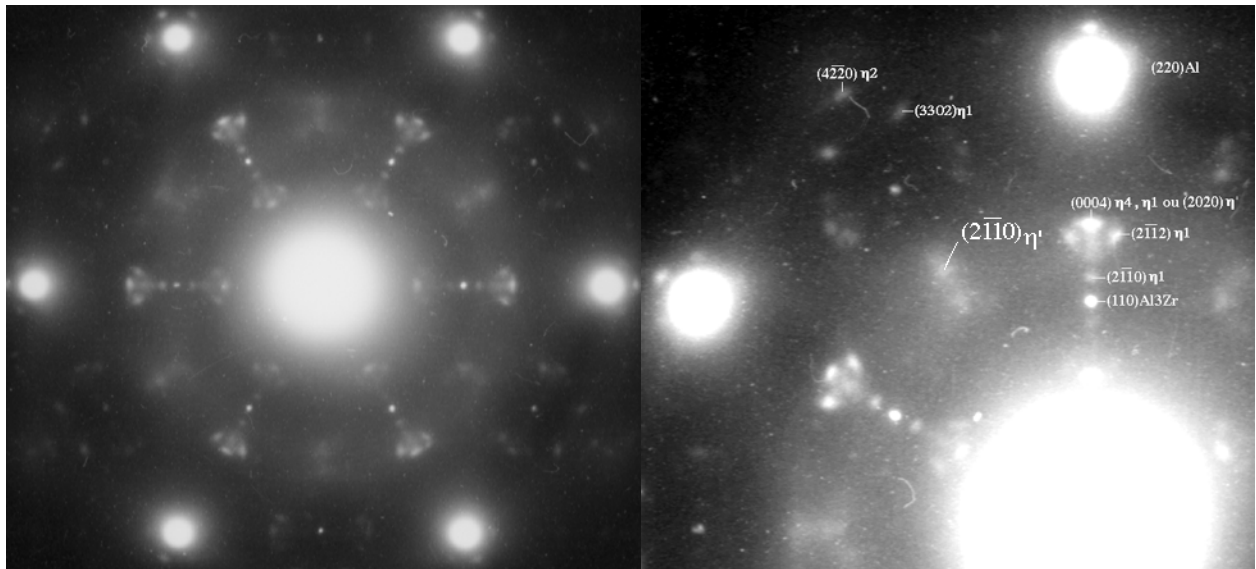


Figure III.40 : Figure de diffraction $\langle 111 \rangle_{Al}$ correspondant à la figure III.39 et montrant la présence principalement de η_1 mais également de η_2 et de η' .

C.2.2. Étude en sonde atomique tomographique

Pour l'état (1), 27 précipités ont été analysés

Pour l'état (2), 21 précipités ont été analysés

Pour l'état (3), les mesures sont en cours.

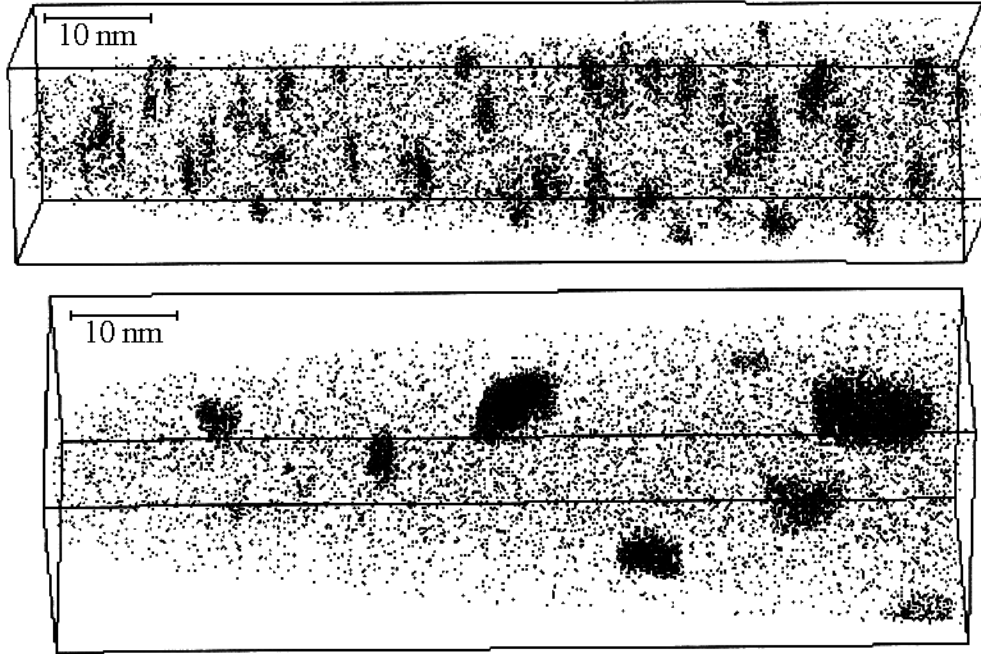


Figure III.41 (a) Cartographie chimique de l'état 1 (atomes de solutés seuls représentés) ; (b) idem pour l'état 2

La cartographie obtenue à partir des analyses de sonde atomique tomographique indique des tailles de précipités tout à fait compatibles avec nos observations de MET : des plaquettes d'un rayon d'environ 15 Å dans l'état 1, et des précipités de rayon 15 à 50 Å dans l'état 2. Ainsi, il apparaît que la résolution spatiale de la sonde tomographique est excellente : il n'apparaît pas de dispersion géographique des atomes de soluté des précipités.

La composition des précipités analysés dans les deux états est décrite dans le tableau ci-dessous.

	état 1 (η')	état 2 (η' et η)	
		1 ^{ère} famille	2 ^{ème} famille
C_{Mg} solution solide	$1.67 \% \pm 0.03$	$0.9\% \pm 0.02$	
C_{Zn} solution solide	$1.65\% \pm 0.03$	$0.54\% \pm 0.01$	
C_{Al} précipités	$53 \pm 10 \%$	$35.5 \pm 7 \%$	$12 \pm 1.5 \%$
C_{Mg} précipités	$17.5 \pm 4 \%$	$24.5 \pm 4 \%$	$29 \pm 1.3 \%$
C_{Zn} précipités	$29 \pm 7 \%$	$40 \pm 5 \%$	$59 \pm 0.25 \%$
Rapport Zn/Mg précipités	1.68 ± 0.27	1.68 ± 0.3	2 ± 0.09
Fraction volumique estimée	3.4%	5.1%	

- Pour l'état comportant uniquement des précipités η' , nous pouvons voir tout d'abord que la solution solide est encore très sursaturée.

Les compositions des précipités sont assez disparates : les compositions des différents éléments varient d'un précipité à l'autre quasiment d'un facteur 2! Ceci correspond à une variation assez notable de la composition en aluminium des précipités, qui est par ailleurs toujours très élevée : 35 à 65%. Cette disparité peut s'expliquer par le faible degré d'avancement de la réaction, certains précipités pouvant avoir tout juste germé.

Cependant, il apparaît que le rapport de composition entre l'élément Zn et l'élément Mg est assez constant d'un précipité à l'autre, et s'écarte assez notablement de la valeur 2 de la composition à l'équilibre du précipité η . Ainsi, une valeur moyenne de 1.7 peut être considérée dans notre cas comme étant caractéristique des précipités η' .

- Après 10 heures à 160°C, la solution solide s'est considérablement appauvrie, cet appauvrissement étant plus important dans le cas du Zn.

La composition en aluminium présente une dispersion très importante : elle est comprise entre 10 et 45%! Il est possible de séparer la population des précipités en deux familles, suivant leur teneur en aluminium :

La première famille de précipités a un rapport Zn/Mg de 1.7, équivalent au rapport observé dans l'état 1. La composition en aluminium de ces précipités est plus faible que dans l'état 1, mais reste élevée : environ 35%.

La deuxième famille de précipités, de loin la moins nombreuse (3 précipités sur 20), a une teneur en aluminium faible (de l'ordre de 10%), et un rapport Zn/Mg proche du rapport d'équilibre de 2.

Logiquement, la première famille devrait correspondre aux précipités η' encore présents, en voie d'appauvrissement en aluminium, mais pas encore transformés en η , et la deuxième famille aux précipités η . Cependant, il n'apparaît pas que la séparation en composition des deux familles se traduise par une séparation en taille que l'on attendrait : les précipités η devraient être plus gros que les précipités η' . De plus, cette hypothèse impliquerait la présence d'une écrasante majorité de η' dans l'état 2, alors que l'étude en MET montre exactement le contraire.

En résumé, l'état 2 est caractérisé par une teneur en aluminium plus faible que pour l'état 1, et un rapport Zn/Mg plus proche de la valeur d'équilibre 2. Il n'est par contre pas possible d'associer les disparités de composition entre précipités à des différences de taille et de nature des précipités.

- Les premières mesures de l'état 3 (50 heures à 160°C) semblent indiquer que l'on s'approche vers la composition d'équilibre MgZn_2 , bien qu'il reste quelques petits précipités plus riches en aluminium.

Nous verrons ci-dessous si les valeurs obtenues par cette méthode sont cohérentes avec les mesures de diffusion centrale des rayons X.

C.2.3. Étude en diffusion centrale des rayons X

C.2.3a) Résultats bruts

La diffusion centrale des Rayons X nous a permis de tester les résultats obtenus par microsonde atomique. Nous avons à cet effet mesuré les spectres pour les deux états ci-dessus. Précisons que ces échantillons de RX ont été prélevés sur la plaque ayant servi aux expériences de tomographie, et que les échantillons de MET ont été préparés par amincissement chimique des échantillons de RX après leur mesure.

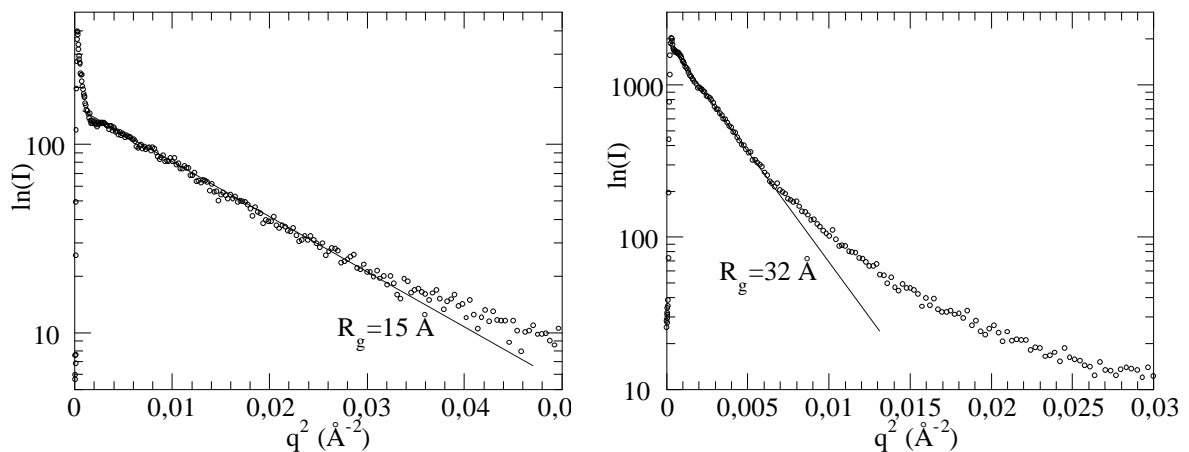


Figure III.42 : spectres de rayons X pour les états 1 et 2

	Rayon de Guinier	Intensité intégrée
État 1	15	0.14
État 2	32	0.194

Nous pouvons voir sur le tableau ci-dessus que les valeurs mesurées par rayons X des tailles de précipités correspondent parfaitement aux mesures de MET et de tomographie.

C.2.3b) Principe de la méthode d'analyse de l'intensité intégrée

Le contraste que l'on peut observer en rayons X entre la matrice et les précipités provient de la différence de densité électronique entre les deux phases. Or cette densité électronique dépend de la composition des deux phases en présence. Ainsi, il est nécessaire de calculer en détail les différentes contributions à l'intensité intégrée pour obtenir des informations quantitatives de composition. Nous effectuerons le calcul détaillé pour le système quaternaire Al-Zn-Mg-Cu, l'application étant faite pour l'alliage ternaire en considérant simplement $C_{Cu}=0$.

Dans les alliages Al-Zn-Mg-Cu, le contraste aux rayons X entre les différents éléments provient essentiellement du contraste entre (Al,Mg) et (Zn,Cu). Les contrastes entre Al et Mg d'une part et Zn et Cu d'autre part sont très faibles car dans les deux cas $\Delta Z=1$. Ainsi notre démarche sera de calculer l'intensité intégrée en fonction d'un terme principal (en l'occurrence $\Delta f_{Zn/Mg}$) puis d'estimer les termes correctifs, le tout en fonction de la composition des précipités et de la matrice.

Pour un modèle à deux phases, la formule donnant l'intensité intégrée pour un spectre de RX est la suivante (Glatter et Kratky 1982) :

$$I_0 = 2\pi^2 |\Delta\rho|^2 f_v (1 - f_v) \quad [\text{III.1}]$$

La différence de densité électronique entre le précipité et la matrice est donnée par :

$$\Delta\rho = \frac{\sum_i f_i C_i^p - \sum_i f_i C_i^m}{v_{\text{at}}} \quad [\text{III.2}]$$

i représente les différentes espèces en présence, v_{at} est le volume atomique (supposé être le même dans la matrice et le précipité), f_i sont les facteurs de diffusion aux rayons X de l'élément i , et C_i^p et C_i^m sont respectivement les concentrations (atomiques) en élément i du précipité et de la matrice.

Dans le système quaternaire Al-Zn-Mg-Cu, on a donc (en effectuant les bilans de masse $\sum_i C_i^p = 1$ et $\sum_i C_i^m = 1$) :

$$v_{\text{at}} \Delta\rho = (f_{\text{Zn}} - f_{\text{Mg}})(C_{\text{Zn+Cu}}^p - C_{\text{Zn+Cu}}^m) + (f_{\text{Al}} - f_{\text{Mg}})(C_{\text{Al}}^p - C_{\text{Al}}^m) + (f_{\text{Cu}} - f_{\text{Zn}})(C_{\text{Cu}}^p - C_{\text{Cu}}^m) \quad [\text{III.3}]$$

que nous noterons de manière plus succincte :

$$v_{\text{at}} \Delta\rho = \Delta f_{\text{Zn/Mg}} \Delta C_{\text{Zn+Cu}} + \Delta f_{\text{Al/Mg}} \Delta C_{\text{Al}} + \Delta f_{\text{Cu/Zn}} \Delta C_{\text{Cu}} \quad [\text{III.4}]$$

Le premier terme est le terme de contraste électronique du premier ordre, dépendant de la différence de composition en (Zn+Cu) entre le précipité et la matrice. Les deux autres termes sont du second ordre.

Les facteurs de diffusion aux rayons X sont en première approximation égaux au numéro atomique des éléments. Cependant, pour une analyse exacte il est nécessaire de considérer la diminution de ce facteur électronique lorsqu'on s'approche des longueurs d'onde correspondant aux seuils d'absorption des différents éléments. Ceci introduit des termes correctifs réels et imaginaires. Il est alors possible de calculer le contraste de diffusion entre les différents éléments à partir des formules de Cromer-Lieberman (Cromer et Lieberman 1970, 1981) :

$$\text{si on note } \begin{cases} \Delta f_{\text{Zn/Mg}} = A_0 + iB_0 \\ \Delta f_{\text{Al/Mg}} = A_1 + iB_1 \\ \Delta f_{\text{Cu/Zn}} = A_2 + iB_2 \end{cases} \text{ alors pour la raie } K_\alpha \text{ du Cuivre on a } \begin{cases} A_0 = 16.2214 \\ B_0 = 0.5004 \\ A_1 = 1.0399 \\ B_1 = 0.0684 \\ A_2 = -1.4115 \\ B_2 = -0.0889 \end{cases}$$

En reportant la relation III.4 dans l'équation III.1, on peut obtenir une relation entre la fraction volumique transformée et le contraste chimique principal. En d'autres termes, nous pouvons mesurer I_0 , et l'influence des termes correctifs ΔC_{Al} et ΔC_{Cu} est assez faible (du fait de la faible valeur du contraste de diffusion associé). Ainsi, nous avons une relation assez bien connue entre les deux termes donnant la plus grande contribution à l'intensité intégrée, c'est-à-dire la fraction volumique et le contraste chimique en éléments lourds (Zn+Cu) entre précipités et matrice.

$$\Delta C_{Zn+Cu} = a_1 \Delta C_{Al} + a_2 \Delta C_{Cu} + \left(a_3 \Delta C_{Al}^2 + a_4 \Delta C_{Cu}^2 + a_5 \Delta C_{Al} \Delta C_{Cu} + \frac{I_0 v_{at}^2}{2\pi^2 f_v (1-f_v)(A_0^2 - B_0^2)} \right)^{1/2} \quad [III.5]$$

$$\text{avec} \begin{cases} a_1 = -\frac{A_0 A_1 - B_0 B_1}{A_0^2 - B_0^2} = -0.064 \\ a_2 = -\frac{A_0 A_2 - B_0 B_2}{A_0^2 - B_0^2} = 0.0869 \\ a_3 = \left(\frac{A_0 B_1 - A_1 B_0}{A_0^2 - B_0^2} \right)^2 = 5.023 \cdot 10^{-6} \\ a_4 = \left(\frac{A_0 B_2 - A_2 B_0}{A_0^2 - B_0^2} \right)^2 = 7.834 \cdot 10^{-6} \\ a_5 = \frac{2(A_0 B_1 - A_1 B_0)(A_0 B_2 - A_2 B_0)}{(A_0^2 - B_0^2)^2} = -1.255 \cdot 10^{-5} \end{cases}$$

Pour l'alliage ternaire Al-Zn-Mg, la même formule est valable en prenant $\Delta C_{Cu}=0$:

$$\Delta C_{Zn} = a_1 \Delta C_{Al} + \left(a_3 \Delta C_{Al}^2 + \frac{I_0 v_{at}^2}{2\pi^2 f_v (1-f_v)(A_0^2 - B_0^2)} \right)^{1/2} \quad [III.6]$$

L'expression III.5 donne une première courbe possible pour la relation entre ΔC_{Zn+Cu} et f_v . Une autre relation permet de satisfaire le bilan de masse à partir de la solution solide :

$$\Delta C_{Zn+Cu} = \frac{C_{Zn+Cu}^i - C_{Zn+Cu}^m}{f_v} \quad [III.7]$$

La relation III.6 permet de relier ΔC_{Zn+Cu} et f_v à condition bien sûr que l'on connaisse la concentration résiduelle en solution solide. Ceci est une information que nous pouvons obtenir des mesures de sonde tomographique.

Ainsi, la représentation des deux relations III.5 et III.7 sur un même graphe permet de déterminer les deux paramètres ΔC_{Zn+Cu} et f_v à l'intersection des deux courbes.

Analyse des incertitudes :

- Intensité intégrée : $\pm 5\%$ de la valeur
- Concentration en solution solide : $\pm 0.1\%$
- ΔC_{Al} : ± 15 à 20%
- ΔC_{Zn} : ± 10 à 15%

C.2.3c) Comparaison entre les résultats de diffusion centrale et de sonde tomographique

Interprétation de l'état 1

Dans un premier temps nous pouvons tenter de calculer l'intensité intégrée à partir des valeurs moyennes indiquées par sonde tomographique. On trouve alors

$$I_0(\text{état 1})=0.04 \text{ \AA}^{-6}$$

Ceci est presque 4 fois plus faible que la valeur que nous avons mesurée! À l'évidence aucune des incertitudes indiquées ci-dessus ne peut permettre d'expliquer une telle différence.

Pour déterminer quels sont les valeurs qui ont pu être mesurées de manière erronée par SAT ou par diffusion centrale, nous pouvons utiliser la représentation des équations III.6 et III.7 que nous avons décrites ci-dessus. Nous avons dans la Figure III.43 représenté ces relations en faisant plusieurs hypothèses sur les deux paramètres ajustables de ces relations : la concentration résiduelle de la matrice en Zn pour le bilan de masse et la concentration en Al du précipité pour la relation de l'intensité intégrée.

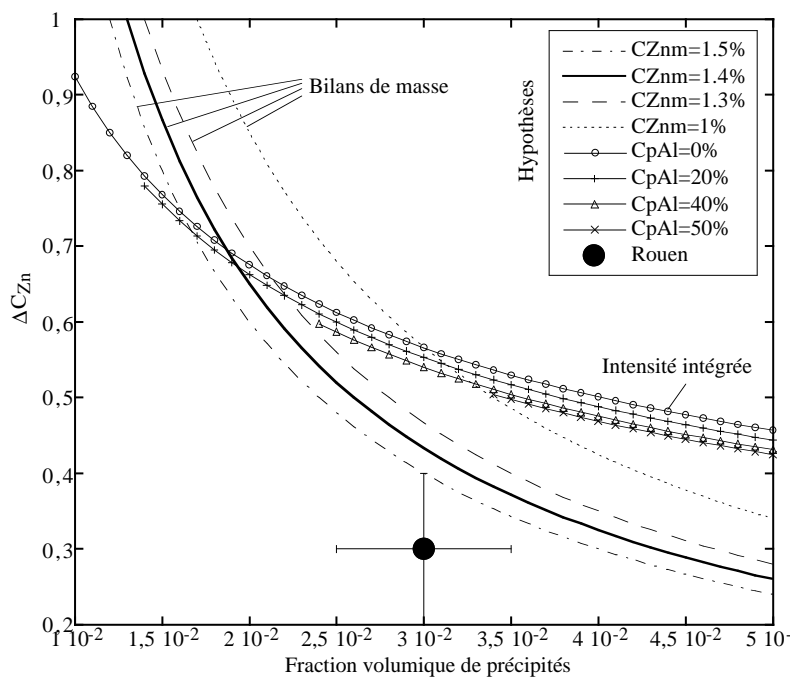


Figure III.43 : Représentation des relations reliant ΔC_{Zn} et f_v dans le cas de l'état 1 en fonction de divers hypothèses sur la concentration résiduelle en Zn en solution et sur la teneur en Al des précipités.

- Si l'on considère juste la mesure de la concentration résiduelle en solution solide effectuée par SAT (i.e. environ 1.5%), l'intersection des deux courbes ne peut se faire que pour des concentrations dans le précipité très faibles en Al (<25%) et fortes en Zn (>65%), le tout résultant en une concentration très faible en Mg ($1-C_{pAl}-C_{pZn}$), et une fraction volumique assez faible de 1.5 à 2%. Ceci ne correspond bien évidemment pas du tout aux résultats de sonde tomographique, mais ne semble pas une hypothèse très raisonnable : notamment, on s'attend à ce que le rapport Zn/Mg soit inférieur ou égal à 2, ce qui n'est pas le cas ici.
- Il est possible d'avoir des résultats plus raisonnables en considérant que les résultats de sonde tomographique surestiment quelque peu la concentration en solution solide. Ainsi, si l'on prend une concentration résiduelle en solution solide de Zn de 1%, les mesures de RX sont compatibles avec une fraction volumique de 3% et une concentration en Zn dans les précipités comprise entre 50 et 60%, l'aluminium et le magnésium se partageant le reste du précipité. Cependant, la mesure

de la composition résiduelle en solution solide par SAT est effectuée loin des précipités et est donc fiable. Ainsi, cette explication est peu probable.

- Le paramètre le plus critique des mesures de SAT (et notamment sur des précipités de très petite taille) est la différence de rayon de courbure à la pointe de l'échantillon lors de la mesure suivant qu'on se trouve dans un précipité ou dans la matrice. Cette différence entraîne un "effet de loupe" pour la mesure de l'origine des ions détectés, et peut fausser la répartition spatiale des solutés : plus le rayon de courbure est faible, et plus la dispersion spatiale mesurée des atomes est grande. Cependant, il n'est pas apparu de corrélation directe entre la taille des précipités et leur composition. Ainsi, il est peu probable qu'un effet de loupe puisse expliquer la divergence des résultats de SAT et de RX à lui seul.

Interprétation de l'état 2

Pour l'état 2 nous pouvons de nouveau calculer l'intensité intégrée à partir des valeurs mesurées en sonde tomographique :

Pour $f_v=5\%$ $I_0=0.14 \text{ \AA}^{-6}$

C'est encore une fois substantiellement inférieur à la valeur que nous avons mesurée. Cependant, cette fois-ci l'écart est nettement plus faible. Nous pouvons voir dans la figure III.44 que compte tenu des barres d'erreurs assez grandes (et nous n'avons pas représenté dans ce graphe l'erreur due à la mesure de l'intensité intégrée), la mesure de sonde atomique tomographique correspond beaucoup mieux à nos mesures de RX que pour l'état 1. Si l'on prend les valeurs pour les précipités les plus gros et les moins riches en Aluminium ($C_{pAl}=10\%$, $C_{pZn}=60\%$), on retrouve à partir des données de RX une fraction volumique de 4%, qui convient tout à fait.

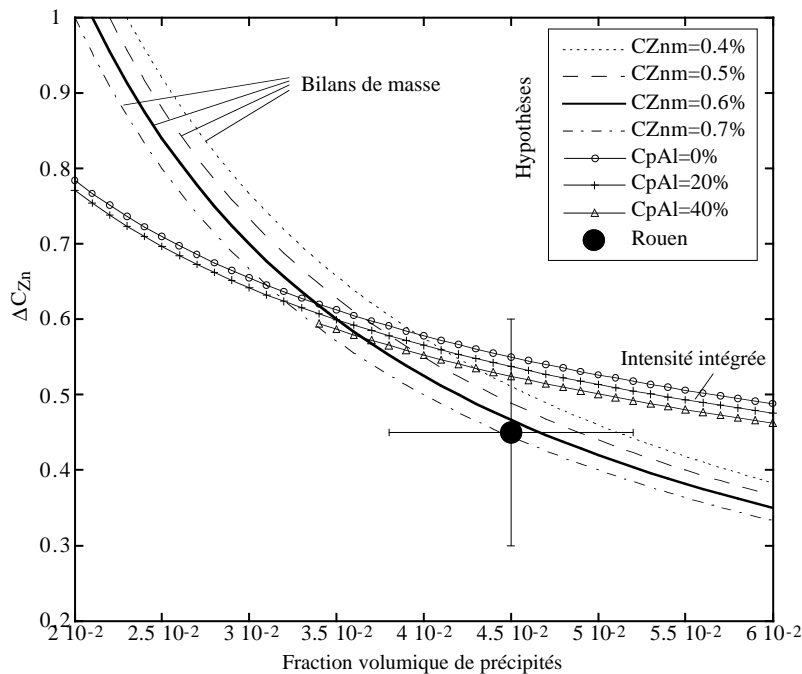


Figure III.44 : Représentation des relations reliant ΔC_{Zn} et f_v dans le cas de l'état 2 en fonction de divers hypothèses sur la concentration résiduelle en Zn en solution et sur la teneur en Al des précipités.

C.2.4. Récapitulation

L'étude combinée de plusieurs techniques de caractérisation pour étudier la composition de nos précipités nous permet de tirer certaines conclusions :

- Le rapport Zn/Mg dans les précipités semble être en augmentation au cours du revenu : notamment, il semble être plus grand pour la phase η par rapport à la phase η' .
- Il est difficile de déterminer avec certitude la teneur en aluminium des précipités. Cependant, il n'apparaît pas à partir de nos mesures de RX que pour les très petits précipités elle soit aussi grande que celle mesurée par la sonde tomographique. D'après nos expériences de diffusion centrale, elle se situerait plus vraisemblablement autour de 10 à 20% dans le cas du matériau contenant η' . Il semble tout de même qu'elle soit en diminution au cours du revenu.
- La fraction volumique après 10 heures à 160°C (nous verrons dans le chapitre IV que ceci correspond à la fin du pic de durcissement) est de l'ordre de 4 à 5%. Bien qu'elle puisse encore augmenter, ceci constitue une indication de la fraction maximale atteignable.

Au niveau de la comparaison entre les techniques de tomographie atomique et de diffusion centrale, nous pouvons en tirer quelques enseignements mais malheureusement pas de certitudes :

- Pour des précipités de très petite taille moyenne (dans l'état 1 les rayons sont de l'ordre de 15 Å), la résolution spatiale correspond à nos observations de MET (taille, morphologie). Par contre, la composition des précipités (et notamment en aluminium) ne correspond pas à la composition que nous pouvons déduire de nos mesures de diffusion centrale : il n'apparaît pas de consensus entre les différentes techniques. Il ne nous a pas été possible pour l'instant de déterminer la cause de ces divergences.
- Pour des précipités de plus grande taille moyenne, il apparaît une bien meilleure compatibilité entre les résultats de tomographie et de diffusion centrale. Des expériences sont en cours pour étudier des précipités de plus grande taille encore.

Bien sûr, il ne faut pas oublier que les mesures de tomographie sont effectuées sur un volume restreint, et que certaines disparités peuvent également être dues à des problèmes d'échantillonnage.

C.3. Taille et répartition de la précipitation

C.3.1. Informations spécifiques à la précipitation homogène

C.3.1a) Alliage ternaire

Lorsqu'il n'existe aucun site de germination hétérogène de grande densité comme dans le cas étudié dans cette partie, la répartition de la précipitation est essentiellement homogène, comme on peut le voir sur les Figure III.45, III.50 (a) et III.51 (a). Aux temps courts de revenu, les précipités η' sont sous forme de plaquettes d'un faible rapport d'élanement (épaisseur/diamètre ≈ 3). Pour un revenu d'une heure à 160°C avec introduction en four chaud, le rayon dans le plan de ces plaquettes peut être estimé à environ 20Å loin des joints de grains. Nous verrons que cette estimation correspond tout à fait aux mesures faites par rayons X. Aux temps plus longs de revenu leur forme évolue peu. Il est intéressant de noter qu'après 700 heures de revenu à 160°C

les précipités, dont la plus grande taille peut dépasser 50 nm, conservent une importante cohérence avec la matrice d'aluminium.

Les principales hétérogénéités présentes dans le matériau pour ce type de traitements thermiques sont bien sûr les joints de grains. On peut y observer des zones dénudées en précipités (PFZ) (Figures III.45 et III.46). Il est intéressant de noter que la taille des PFZ n'évolue pratiquement pas au cours du traitement thermique : en effet, d'environ 60 à 70 nm après une heure à 160°C, elle est d'environ 80 nm après 700 heures! Ceci est tout à fait habituel (Raghavan 1980) et peut être relié à l'absence d'interaction élastique entre les atomes de soluté et les joints de grains.

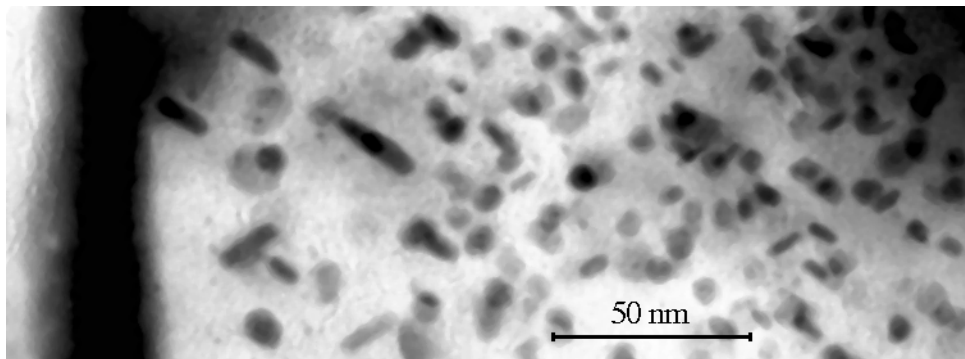


Figure III.45 : Zone dénudée en précipités près d'un joint de grains dans l'alliage ternaire après une trempe eau, 3 jours de maturation à température ambiante et 1 heure à 160°C avec entrée en four chaud

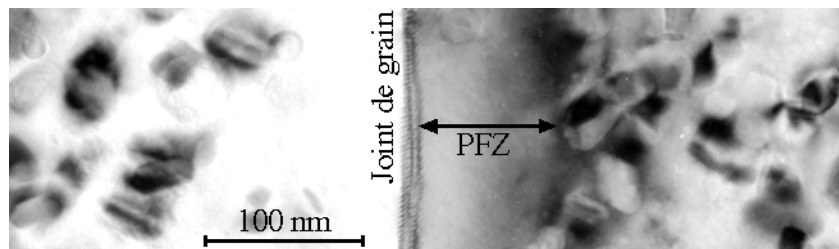


Figure III.46 : Zone dénudée en précipités près d'un joint de grains dans l'alliage ternaire après une trempe eau, 3 jours de maturation à température ambiante et 700 heures à 160°C avec entrée en four chaud.

Les autres hétérogénéités présentes dans le matériau sont les dispersoïdes Al_3Zr . Cependant, ceux-ci n'altèrent pas la précipitation, comme on peut le voir sur la figure III.47. On pourra donc les oublier à toutes fins utiles.

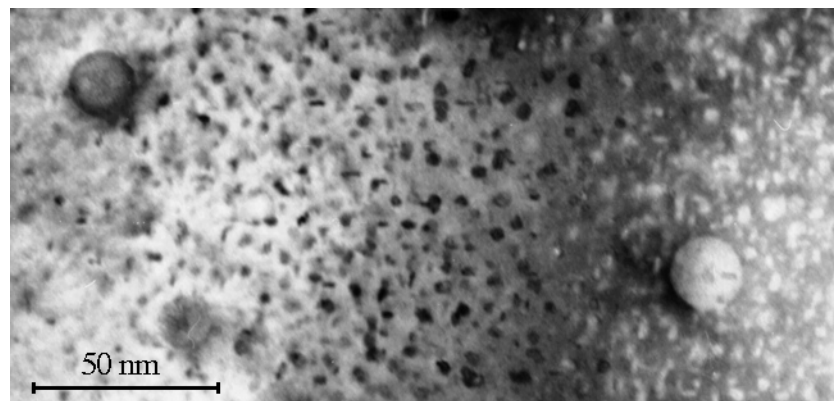


Figure III.47 : Précipitation autour des dispersoïdes d' Al_3Zr dans l'alliage ternaire montrant que ces dispersoïdes n'influencent pas la précipitation homogène.

C.3.1b) Comparaison avec l'alliage 7010

La microstructure développée lors du revenu sans déformation préalable dans l'alliage 7010 est très similaire à celle développée dans l'alliage ternaire (Figure III.48). On notera tout de même une zone dénudée en précipités moins importante que dans l'alliage ternaire (30 à 40 nm). Nous verrons dans le chapitre IV que ceci est dû à la germination plus facile des précipités η' dans l'alliage 7010.

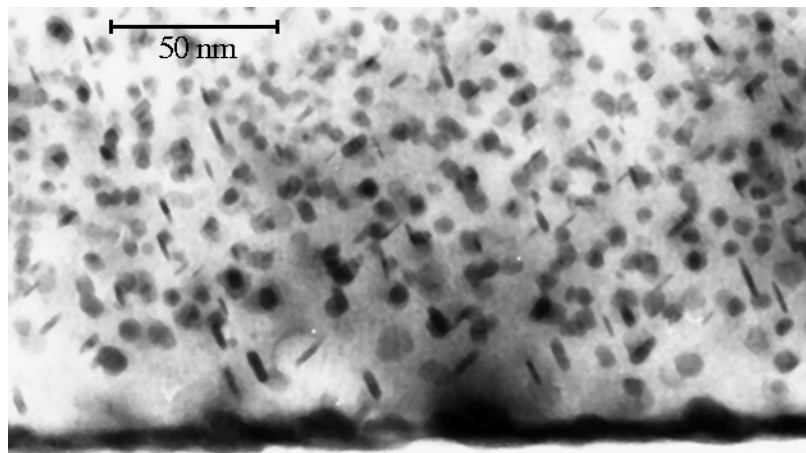


Figure III.48 : 7010 : Microstructure proche d'un joint de grain après une trempe eau, une maturation de 3 jours et un revenu d'une heure à 160°C avec introduction en four chaud.

C.3.2. Influence d'une prédéformation sur le revenu

C.3.2a) Alliage ternaire

Nous allons aborder ici l'influence de la prédéformation sur les microstructures développées au cours du revenu par un cas particulier. Dans un deuxième temps, nous verrons comment les différents paramètres de la gamme de traitement thermomécanique peuvent changer l'effet de cette prédéformation.

Le traitement thermomécanique que nous considérons ici comporte une trempe eau, une prédéformation de 10%, une maturation de 3 jours à température ambiante, et une entrée en four chaud à 160°C. Ce traitement est une bonne illustration de l'effet des dislocations sur le revenu par la combinaison d'un fort taux de déformation (en comparaison du taux de 2% utilisé industriellement) et d'une vitesse rapide de montée en température pour le revenu, ces deux paramètres étant défavorables pour la précipitation homogène.

- Après un traitement thermique d'une heure (donc avant le pic de durcissement, cf. Chapitre V), nous pouvons voir en figure III.49 que la microstructure de l'état prédéformé présente déjà une grande hétérogénéité. En effet, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la dislocation, on passe de gros précipités (sur les dislocations) à une zone dénudée en précipités (autour de la dislocation), puis à des précipités de taille moyenne, puis à de fines plaquettes de η' dont la taille est identique à celle de l'état non prédéformé (cf. figure III.45).

• Pour des temps plus longs de revenu, la situation est similaire (figures III.50 et III.51) : la taille des précipités sur les dislocations continue à croître, les dislocations sont presque saturées en précipités, la zone dénudée en précipités autour des dislocations croît également. Dans le même temps, les régions loin des dislocations gardent des précipités répartis de façon homogène et de taille similaire à celle des précipités de l'état non prédéformé. Par contre, il est important de noter que pour des temps longs de revenu, on n'observe plus de gradient de taille au fur et à mesure qu'on s'éloigne des dislocations.

Après 700 heures à 160°C, il semble que les zones dénudées en précipités se rejoignent : il ne reste que très peu de précipités homogènes.

En résumé, l'influence de la prédéformation sur les microstructures du revenu se traduit par

- Des précipités de plus grande taille.
- Une répartition spatiale hétérogène (présence de zones dénudées en précipités).
- Une distribution plus large des tailles des précipités.

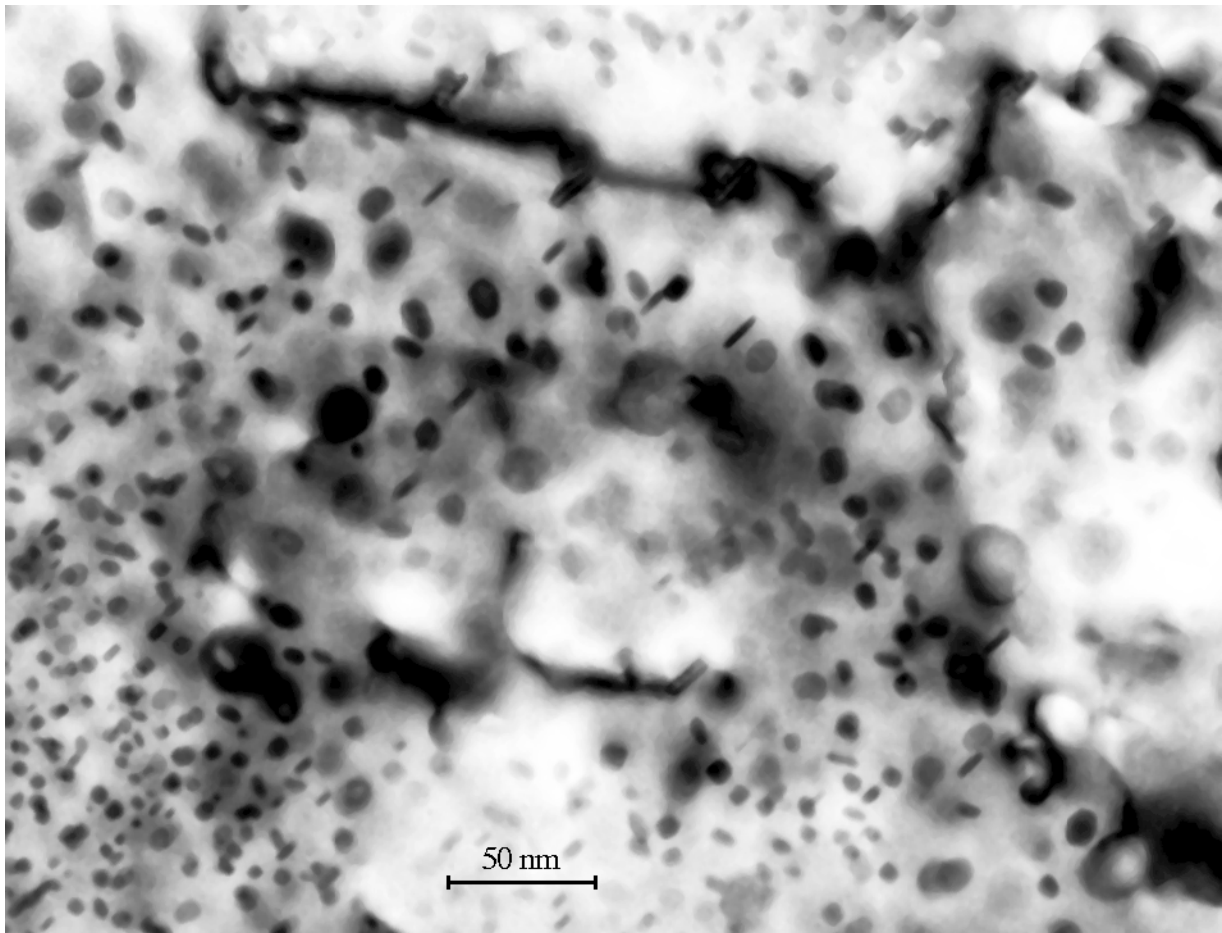


Figure III.49 : Microstructure de l'alliage ternaire après une trempe eau, une prédéformation de 10%, une maturation de 3 jours puis 1 heure à 160°C avec entrée en four chaud

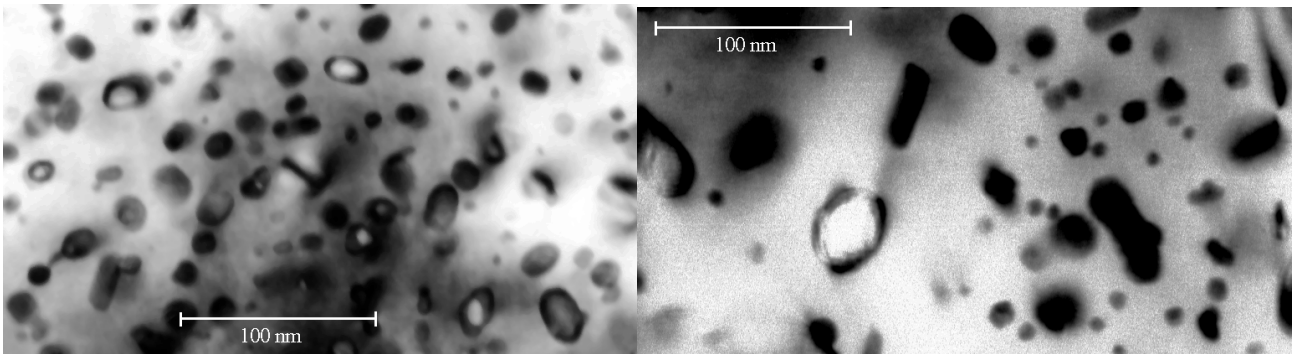


Figure III.50 : Microstructure de l'alliage ternaire après une trempe eau, a) sans prédéformation et b) avec une prédéformation de 10%, une maturation de 3 jours puis 50 heures à 160°C avec entrée en four chaud

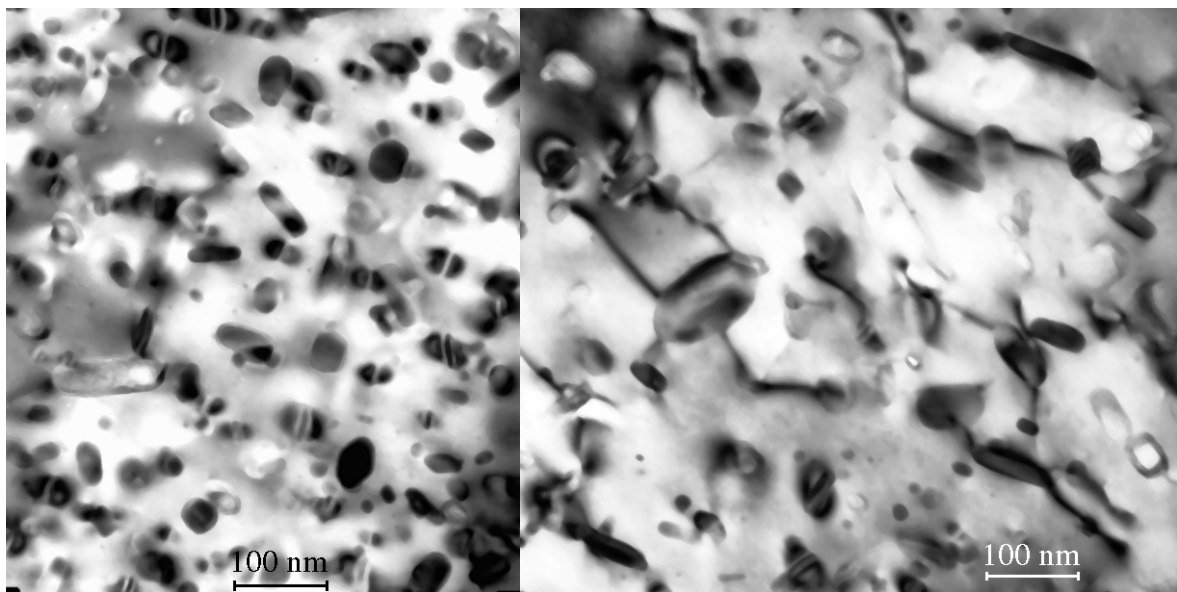


Figure III.51 : Microstructure de l'alliage ternaire après une trempe eau, a) sans prédéformation et b) avec une prédéformation de 10%, une maturation de 3 jours puis 700 heures à 160°C avec entrée en four chaud

C.3.2b) Comparaison avec l'alliage 7010

L'influence de la prédéformation sur la morphologie et la répartition de la précipitation dans l'alliage 7010 est similaire à l'alliage ternaire : aux temps courts on trouve une large distribution en taille de précipités, depuis des précipités de grande taille sur les dislocations jusqu'aux précipités de même taille que dans l'alliage non déformé loin des dislocations (Figure III.52).

Aux temps longs de revenu (Figure III.53), on observe toujours une zone dénudée en précipités autour des dislocations et des précipités d'une taille comparable aux précipités de l'état non prédéformé loin des dislocations. La différence principale avec l'alliage ternaire est qu'il semble que l'envahissement de la microstructure par les précipités sur les dislocations est moins avancé : il reste encore de larges zones non affectées.

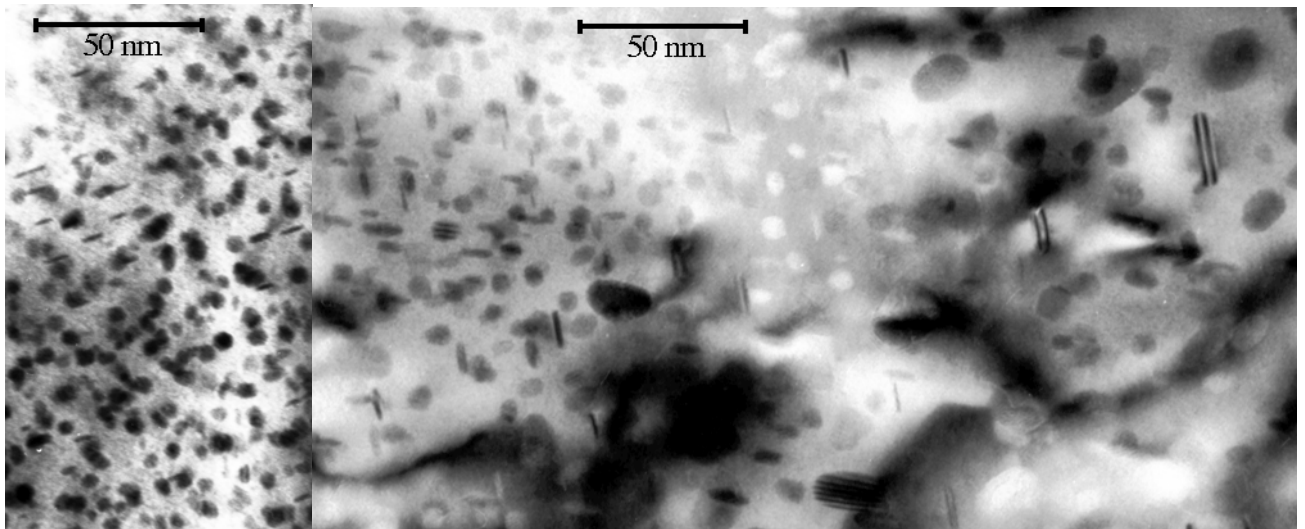


Figure III.52 : Microstructure de l'alliage 7010 après une trempe eau, a) sans prédéformation et b) avec une prédéformation de 10%, puis 1 heure à 160°C avec entrée en four chaud

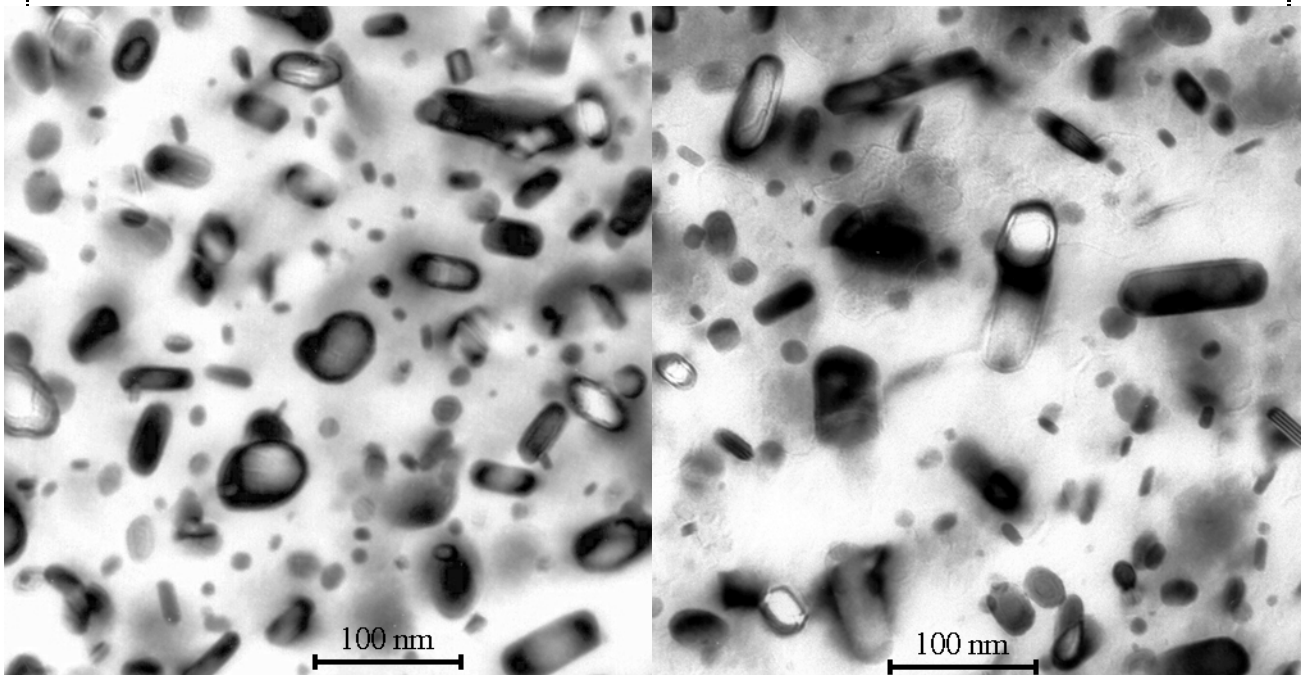


Figure III.53 : Microstructure de l'alliage 7010 après une trempe eau, a) sans prédéformation et b) avec une prédéformation de 10%, puis 700 heures à 160°C avec entrée en four chaud

C.3.3. Paramètres influençant l'effet de la prédéformation

Nous avons vu ci-dessus dans un cas particulier que la présence de dislocations au cours du revenu modifiait la taille et la répartition spatiale de la précipitation. Cependant, cette modification peut prendre des formes différentes suivant les paramètres du traitement thermomécanique. Nous verrons ici l'influence de deux paramètres : le taux de déformation et la vitesse de montée en température.

C.3.3a) Taux de déformation

Nous avons vu précédemment qu'on peut, pour des temps de revenu "raisonnables", considérer chaque dislocation comme étant isolée, et que son influence est alors circonscrite à son entourage immédiat, délimité par la zone dénudée en précipités, et dans une certaine mesure par une zone affectée où la précipitation est plus grossière pour des temps très courts de revenus.

Ainsi, le taux de déformation n'influence-t-il pas qualitativement la microstructure de précipitation : une augmentation du taux de prédéformation augmente simplement la fraction de zone affectée par la dislocation.

Par contre, aux temps très longs de revenu, on peut observer que, si pour un taux de prédéformation important la quasi-totalité du matériau est affectée par les dislocations (figure III.51), pour un taux faible de prédéformation il n'en est rien, comme le montre la Figure III.54. Ainsi, le taux de prédéformation joue principalement sur la fraction de matériau affectée par les dislocations, et ceci en relation directe avec la densité de dislocations introduites.

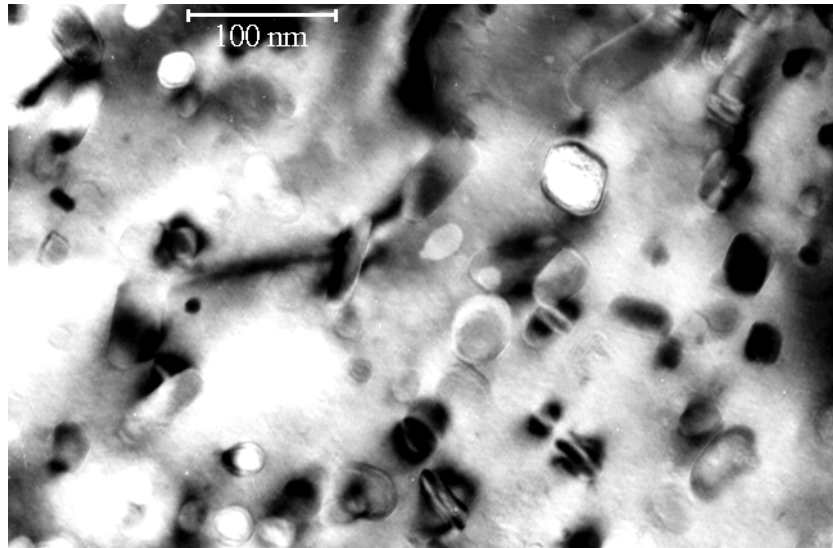


Figure III.54 : Microstructure de l'alliage ternaire après une trempe eau, une prédéformation de 1%, une maturation de trois jours puis 700 heures à 160°C avec entrée en four chaud

Nous pouvons voir sur la figure III.55 que l'effet du taux de prédéformation est similaire sur l'alliage 7010 : après un revenu de 700 heures, la microstructure du matériau prédéformé de 1% est beaucoup plus proche de celle du matériau non prédéformé que de celle du matériau prédéformé de 10%.

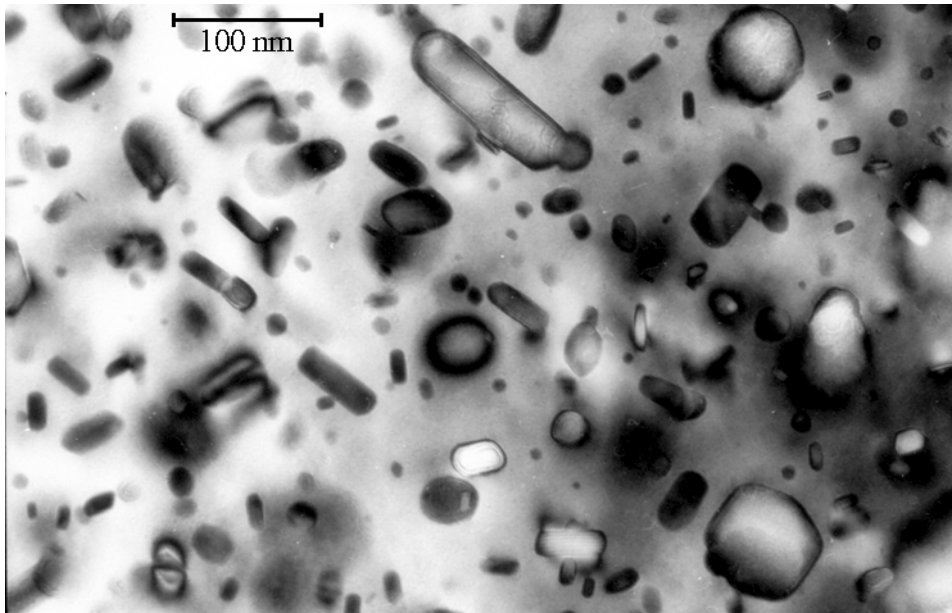


Figure III.55 : Microstructure de l'alliage 7010 après une trempe eau, une prédéformation de 1%, une maturation de trois jours puis 700 heures à 160°C avec entrée en four chaud

C.3.3b) Vitesse de montée en température

La vitesse de montée en température a tout d'abord un effet d'échelle général : pour des temps courts de revenu, l'ensemble des précipités (les précipités homogènes comme ceux sur les dislocations) sont nettement plus petits, indiquant une germination plus efficace.

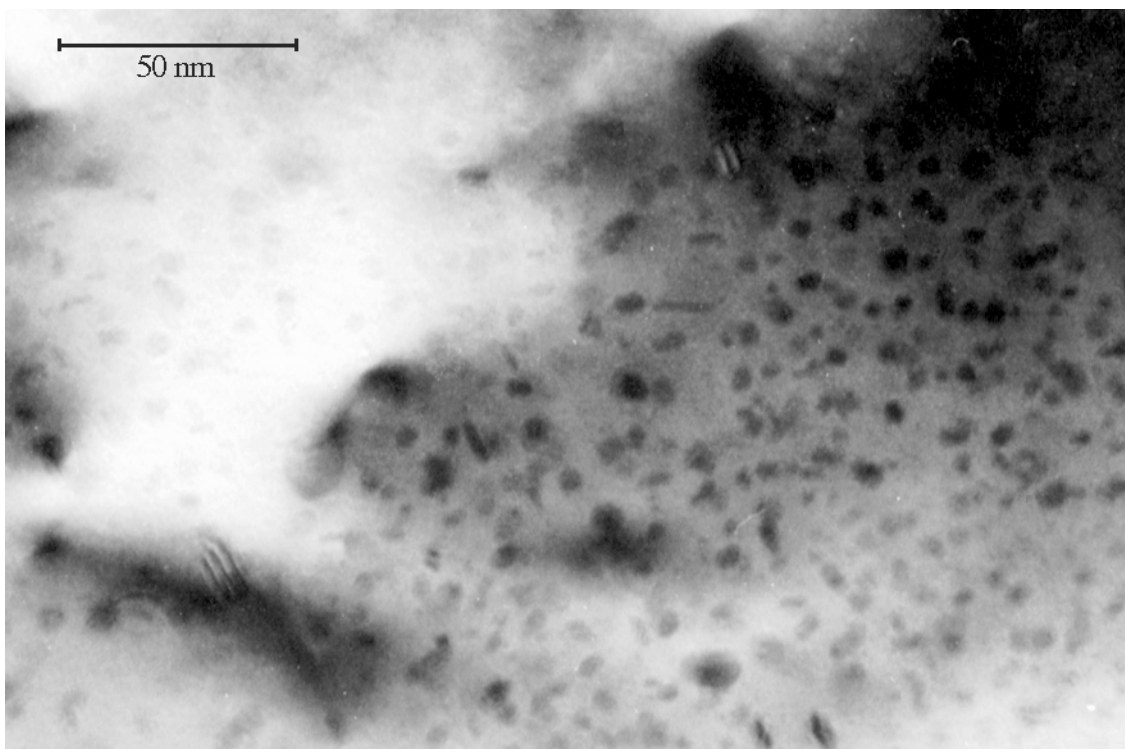


Figure III.56 : Microstructure de l'alliage ternaire après une trempe eau, une prédéformation de 10%, une maturation de trois jours, une montée à 30°C/h à 160°C et 1h à 160°C

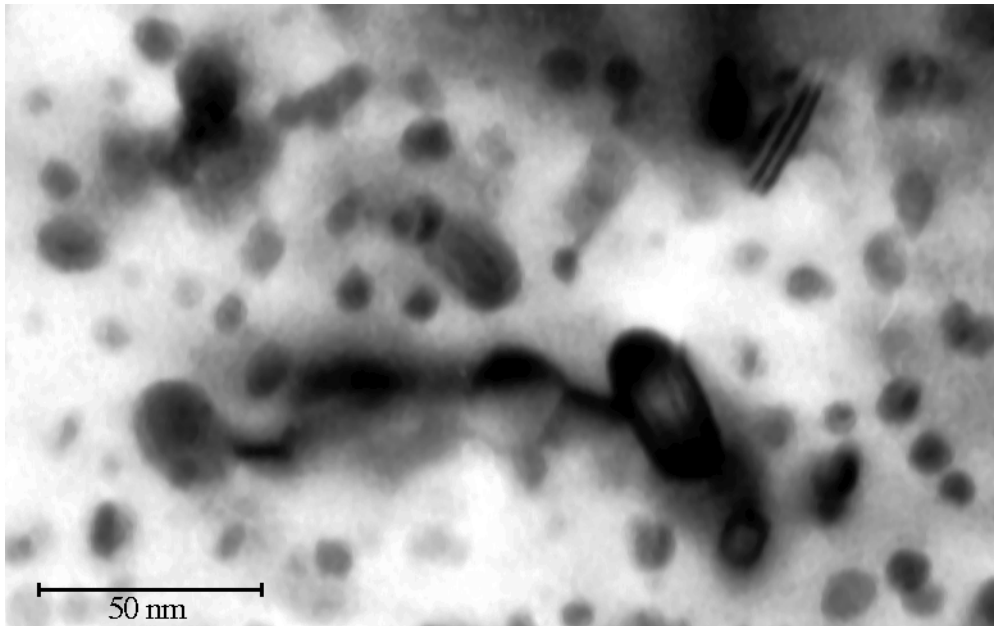


Figure III.57 : Microstructure de l'alliage ternaire après une trempe eau, une prédéformation de 10%, une maturation de trois jours, une montée à 30°C/h à 160°C et 20h à 160°C

L'autre effet marquant est semblable à ce qu'on peut observer pour les zones dénudées en précipités au voisinage des joints de grains : lorsqu'on diminue la vitesse de montée en température (et donc qu'on favorise la germination homogène), on fait disparaître, d'une part la zone dénudée autour des dislocations, et d'autre part le gradient de tailles de précipités lorsqu'on s'éloigne de la dislocation (Figures III.56 et III.57).

Ainsi, après une montée lente en température et un revenu modéré, la microstructure ne semble pas beaucoup affectée par la présence des dislocations. Il y a effectivement quelques précipités de grosse taille sur les dislocations, mais leur influence ne s'étend pas au-delà.

Par contre, pour des temps longs de revenu, la situation rejoint celle de la vitesse de montée rapide, et on ne peut observer de différences entre les deux états après 700 heures à 160°C.

On retrouve le même effet dans l'alliage 7010 (Figure III.58).

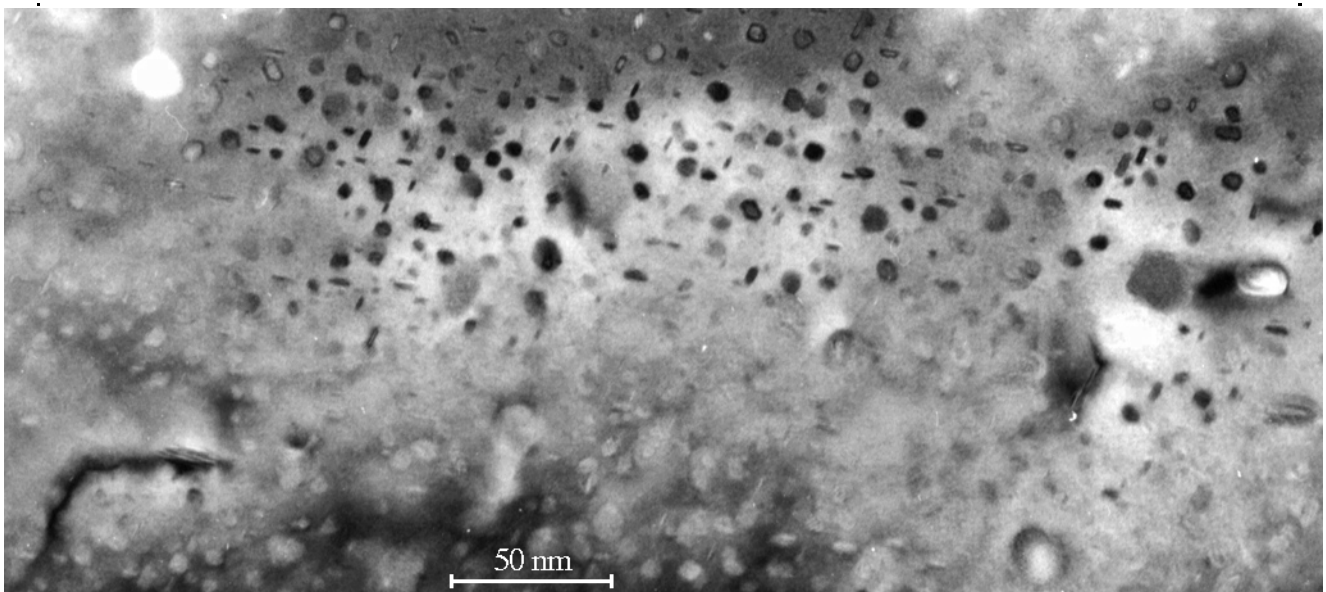


Figure III.58 : Microstructure de l'alliage 7010 après une trempe eau, une prédéformation de 10%, une maturation de trois jours, une montée à 30°C/h à 160°C et 1h à 160°C

C.3.4. Influence de la trempe sur le revenu

L'effet de la trempe lente sur la précipitation structurale développée lors du revenu agit principalement sur la répartition mésoscopique de celle-ci. En effet, il apparaît que, loin des précipités hétérogènes de trempe, la précipitation structurale se développe de façon similaire à la précipitation après une trempe rapide, ce que nous avons pu vérifier grâce aux mesures de calorimétrie différentielle (cf. Chapitre IV).

Nous n'avons donc pas étudié dans le détail la séquence de précipitation correspondant au revenu suivant une trempe lente, mais plutôt la répartition spatiale de celle-ci. Il apparaît qu'il se développe autour des précipités hétérogènes issus de la trempe une zone dénudée en précipités (Figure III.59). Celle-ci correspond essentiellement à la quantité de soluté perdu lors de la précipitation de ces précipités grossiers. On se trouve donc après une trempe lente et un revenu avec d'une part une plus faible quantité de précipités formés et d'autre part une hétérogénéité spatiale de la répartition de ces précipités.

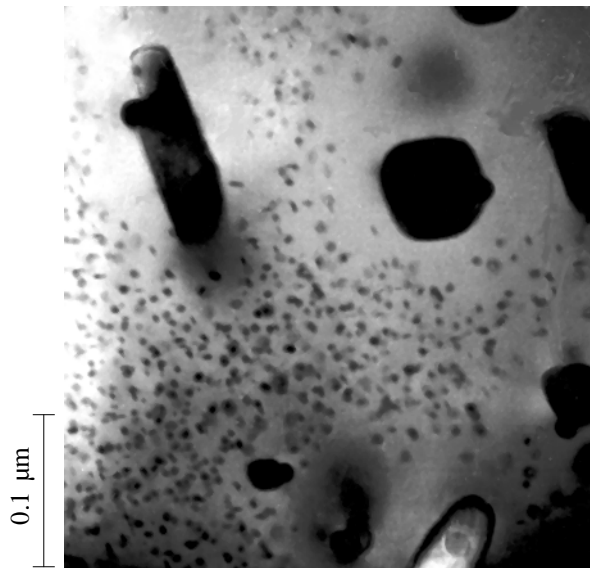


Figure III.59 : Microstructure de l'alliage ternaire après trempe air, maturation 3 jours, montée 30°C/h à 160°C + 2h à 160°C : présence de précipités η germés sur les dispersoïdes Al_3Zr , avec entre ceux-ci la précipitation durcissante apparue au cours du revenu.

On peut voir sur la Figure III.60 que la précipitation après une trempe lente se développe de façon similaire pour le 7010, avec une proportion de zones aptes à précipiter de façon homogène plus faible, du fait de la plus grande fraction volumique de précipités de trempe.

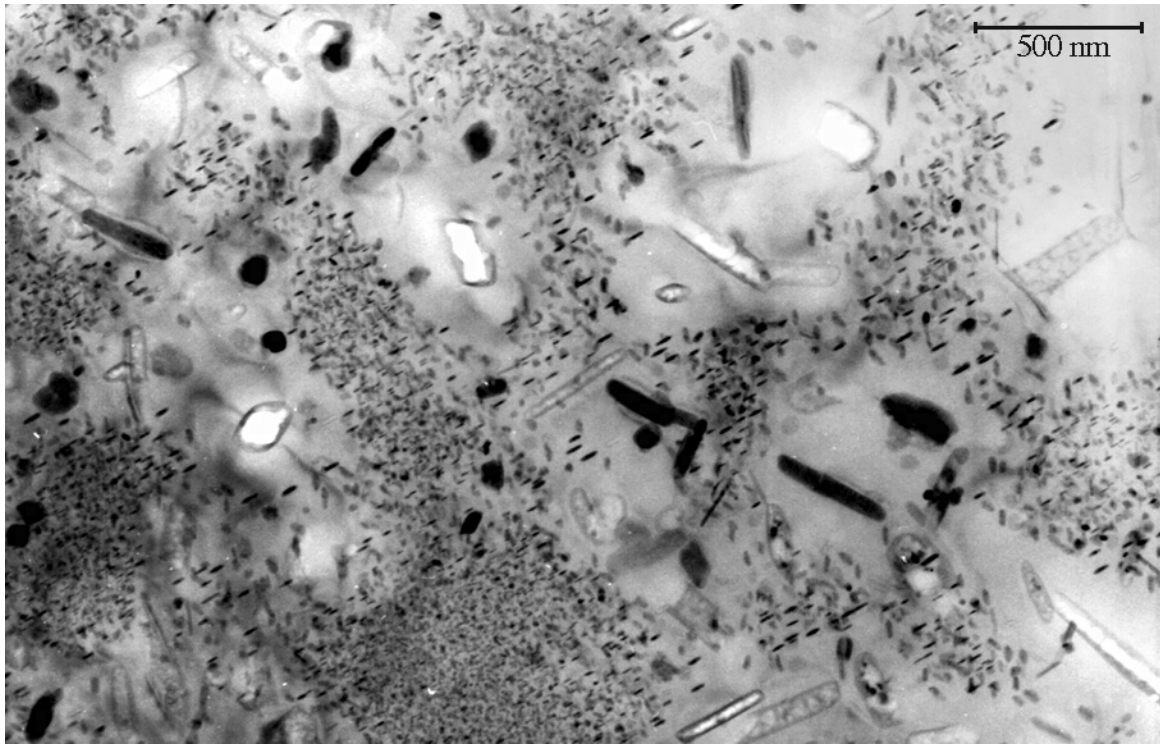


Figure III.60 : Microstructure de l'alliage 7010 après une trempe air, une maturation de 3 jours, une montée en température de 30°C/h à 160°C et 24 heures à 160°C.

D. SYNTHÈSE

Voici une synthèse des différentes microstructures que nous avons rencontrées au cours des traitements thermo-mécaniques que nous avons effectués.

État structural après la trempe

Après une trempe eau :

- Nous pourrions considérer que les matériaux sont essentiellement homogènes.
- La seule hétérogénéité se situe à une échelle macroscopique pour l'alliage 7010 : un déficit en soluté et une fraction recristallisée plus importante à coeur de tôle.

Après une trempe air :

Les matériaux sont hétérogènes à plusieurs échelles :

- Échelle macroscopique : macroségrégation et structure granulaire dans l'alliage 7010.
- Échelle mésoscopique : bandes de dispersoïdes et bandes de précipités hétérogènes associées.
- Échelle microscopique : zones dénudées en soluté puis en précipités autour des précipités hétérogènes de trempe.

Principales différences ternaire / 7010 :

- Présence d'une macroségrégation dans le 7010 et pas dans l'alliage ternaire
- Plus grande sensibilité à la trempe de l'alliage 7010

État structural après une trempe eau et un revenu

Séquence de précipitation :

η' \rightarrow η_1 , η_4 (ou η_2)

Seule hétérogénéité significative :

zone dénudée en précipités de 50 à 100 nm n'évoluant pratiquement pas au cours du revenu.

Composition :

- Le rapport Zn/Mg dans les précipités augmente au cours du revenu pour se rapprocher du rapport à l'équilibre de 2.
- La composition en Aluminium des précipités semble ne pas dépasser 10 à 20%.

Principales différences ternaire / 7010 :

- PFZ plus étroite dans l'alliage 7010
- On relève de nombreuses autres orientations cristallographiques dans l'alliage 7010 de la phase η

État structural après une trempe eau, une prédéformation et un revenu**Séquence de précipitation :**

Directement η_2 et η_4 , leur taille est plus grande que celle des précipités en volume

Précipitation aux temps courts de revenu :

- Si les conditions sont favorables à la précipitation homogène (montée en température lente) l'influence des dislocations est localisée aux précipités germés sur celles-ci. Ailleurs, on retrouve la même taille et densité de dislocations que dans le cas non déformé.
- Si les conditions sont défavorables à la précipitation homogène (montée en température rapide) on observe une zone dénudée en précipités autour des dislocations accompagnée d'un gradient continu de tailles de précipités depuis les précipités sur la dislocation jusqu'aux précipités loin des dislocations qui ont toujours la même taille et densité que dans le cas non déformé.

Précipitation aux temps longs de revenu :

Dans tous les cas on observe une zone dénudée en précipités autour des dislocations qui croît au cours du revenu jusqu'à l'envahissement total du matériau. Cet envahissement est d'autant plus rapide que la densité de dislocations et donc le taux de prédéformation sont grands.

Principales différences ternaire / 7010 :

Pas de différences significatives quant à l'effet de la prédéformation sur la microstructure

CHAPITRE IV

Cinétiques de précipitation et durcissement structural

Dans ce chapitre, nous exposerons les cinétiques de précipitation de nos alliages, ainsi que l'effet de ces cinétiques sur le durcissement structural, c'est-à-dire essentiellement sur la limite d'élasticité vue à travers la microdureté. Nous chercherons avant tout à caractériser les effets des différents paramètres du procédé thermomécanique sur les propriétés du matériau. Rappelons que ces paramètres sont au nombre de trois : la vitesse de trempe, le taux de prédéformation et la vitesse de montée en température.

Nous présenterons tout d'abord la phénoménologie de la précipitation dans le matériau non prédéformé, puis nous verrons l'influence de la prédéformation. Enfin, nous caractériserons un phénomène particulier à nos alliages : la précipitation dynamique pendant les essais de traction effectués sur les états sursaturés.

A. MATERIAU NON PREDEFORME

A.1. Cinétique de précipitation à température ambiante

Après la trempe, la première étape du traitement thermique est la maturation à température ambiante. Nous avons vu dans le chapitre I que cette étape est caractérisée par la précipitation des zones GP. Nous avons vu également que cette précipitation des zones GP revêt une importance primordiale, puisqu'elle apporte les sites de germination indispensables à la formation d'une fine répartition des précipités durcissants η' . Il importe donc de comprendre comment celle-ci est influencée par les paramètres du procédé, qui sont ici la vitesse de trempe et le taux de prédéformation.

Nous avons caractérisé cette précipitation par deux techniques expérimentales : la diffusion centrale des rayons X aux petits angles et la microdureté. Bien que les rayons X donnent a priori plus d'informations, ils restent dans ce cas d'utilisation et d'interprétation délicate : en effet, étant donnée la très faible taille des zones GP, il est difficile d'évaluer de façon fiable leur fraction volumique, qui est le paramètre clef de la précipitation à température ambiante. Par contre, la microdureté (i.e. dans une certaine mesure la limite d'élasticité) s'impose comme un outil simple et d'interprétation robuste : le rayon des précipités évolue peu à température ambiante car la précipitation est au départ principalement en régime de germination. Dans ce cas, la microdureté est essentiellement proportionnelle à la racine de la fraction volumique de zones GP.

A.1.1. Alliage ternaire

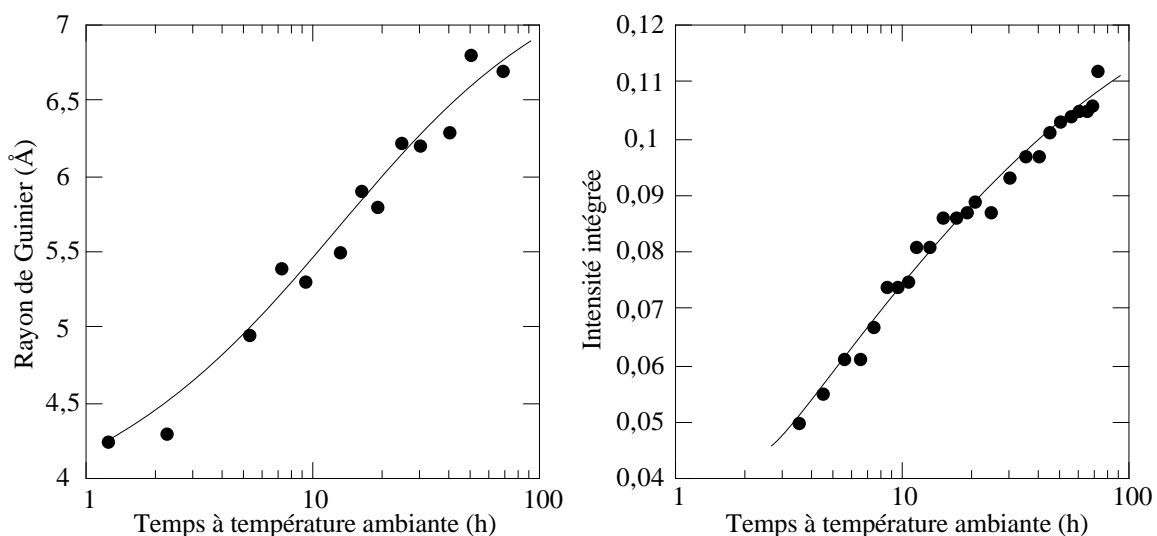


Figure IV.1 : Alliage ternaire : étude par diffusion centrale des rayons X de la précipitation à température ambiante après une trempe eau. a) évolution du rayon de Guinier b) évolution de l'intensité intégrée

On peut tout d'abord étudier l'évolution de la précipitation à température ambiante par diffusion centrale des rayons X (Figure IV.1). Cette étude montre que, pour les temps qui nous intéressent (i.e. les trois jours de maturation à température ambiante), on se trouve principalement dans un

régime de germination, avec une fraction volumique qui augmente rapidement et un rayon de zones GP qui augmente plus lentement. Le rayon des zones GP formées est très faible, de l'ordre de 4 Å initialement.

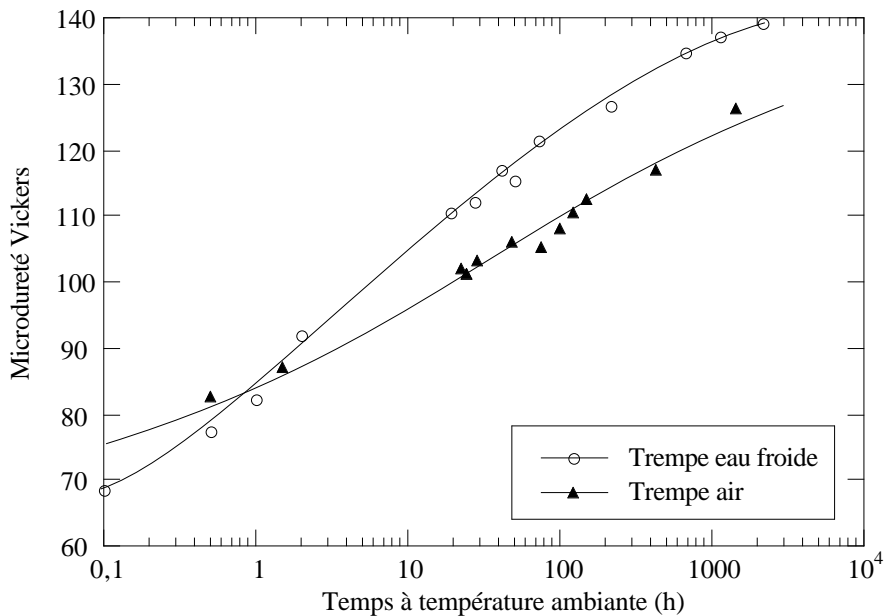


Figure IV.2 : Alliage ternaire : effet de la vitesse de trempe sur la maturation à température ambiante

Nous avons étudié à l'aide de la microdureté l'influence de la vitesse de trempe sur la cinétique de précipitation à température ambiante. On peut voir sur la figure IV.2 que cette influence est très forte dans l'alliage ternaire : immédiatement après la trempe, l'alliage présente une dureté plus importante qu'après une trempe rapide, sans doute en raison de la précipitation qui a eu lieu dans les derniers stades du refroidissement. Cependant, cette tendance s'inverse rapidement et une forte vitesse de trempe favorise une cinétique plus rapide.

On peut noter ici que les cinétiques après les deux vitesses de trempe sont très voisines qualitativement : le passage de l'une à l'autre se fait simplement par un changement de l'échelle de temps.

Deux causes principales peuvent expliquer la diminution de la cinétique de précipitation causée par une diminution de la vitesse de trempe : d'une part, la diminution de la concentration de lacunes en sursaturation (Fabian et Wolter 1991), et d'autre part, la diminution de la force motrice de précipitation due à la précipitation hétérogène développée au cours de la trempe lente. La première hypothèse est la plus vraisemblable : en effet, elle se traduit simplement par un changement du coefficient de diffusion apparent de l'alliage et donc par une dilatation de l'échelle de temps.

A.1.2. Comparaison avec l'alliage 7010

La précipitation à température ambiante a lieu de façon similaire dans l'alliage 7010. Dans le cas de cet alliage, le rayon de germination est encore plus petit : on peut l'estimer à 3 Å par diffusion centrale des RX.

On peut voir sur la figure IV.3 que l'influence de la vitesse de trempe est de même nature que dans l'alliage ternaire, avec une influence nettement plus marquée de la vitesse de trempe. Nous avons vu dans le chapitre III que la fraction volumique de précipitation hétérogène formée au cours de la trempe lente était bien plus grande dans le 7010 que dans l'alliage ternaire. Ceci a pour conséquence un long temps d'incubation pour la courbe de dureté après une trempe air, caractéristique d'un grand rayon de germination et donc d'une faible saturation. Ainsi l'effet dominant de la vitesse de trempe sur la maturation à température ambiante dans le 7010 n'est pas un effet de concentration en lacunes mais un effet de sursaturation en soluté : le premier effet se traduit simplement par une dilatation de l'échelle de temps, alors que le deuxième change la forme de la courbe de durcissement en créant un stade prolongé d'incubation.

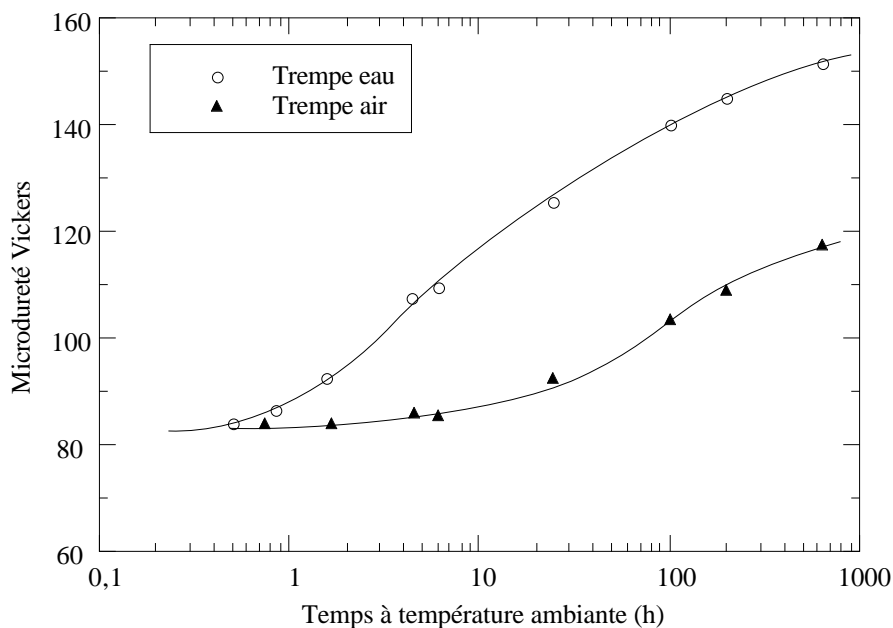


Figure IV.3 : Alliage 7010 : effet de la vitesse de trempe sur la maturation à température ambiante

A.2. Influence de la vitesse de trempe sur le revenu

Nous avons étudié deux types de traitements thermiques : le premier a pour but de se placer dans des conditions proches des conditions industrielles, c'est-à-dire des conditions favorables à une précipitation fine, apportant de bonnes propriétés. Pour cela nous avons utilisé une montée lente en température au revenu (30°C/h).

Le deuxième traitement thermique a pour but de tester la sensibilité du matériau à des conditions de précipitation moins favorables. Dans ce cas, nous avons introduit les échantillons dans le four à la température de revenu.

Nous avons représenté légèrement différemment ces deux types de traitements thermiques : dans le cas de la montée rapide en température, le durcissement est suivi en prélevant des échantillons à différents temps du traitement isotherme. Par contre, lors du traitement avec montée lente en température, il est nécessaire de prélever des échantillons également lors de la montée en température : les phénomènes métallurgiques ayant lieu lors de cette montée sont très importants. Nous représenterons dans ce cas l'évolution des propriétés du matériau selon une double échelle, composée d'une échelle de température correspondant à la montée en température, puis d'une

échelle de temps correspondant à l'isotherme à 160°C, une fois que la montée en température est terminée (voir figure ci-dessous).

A.2.1. Alliage ternaire

Nous avons représenté sur les figures IV.4 et IV.5 l'influence de la vitesse de trempe sur les courbes de durcissement de l'alliage ternaire pour des vitesses de montée respectivement lente et rapide.

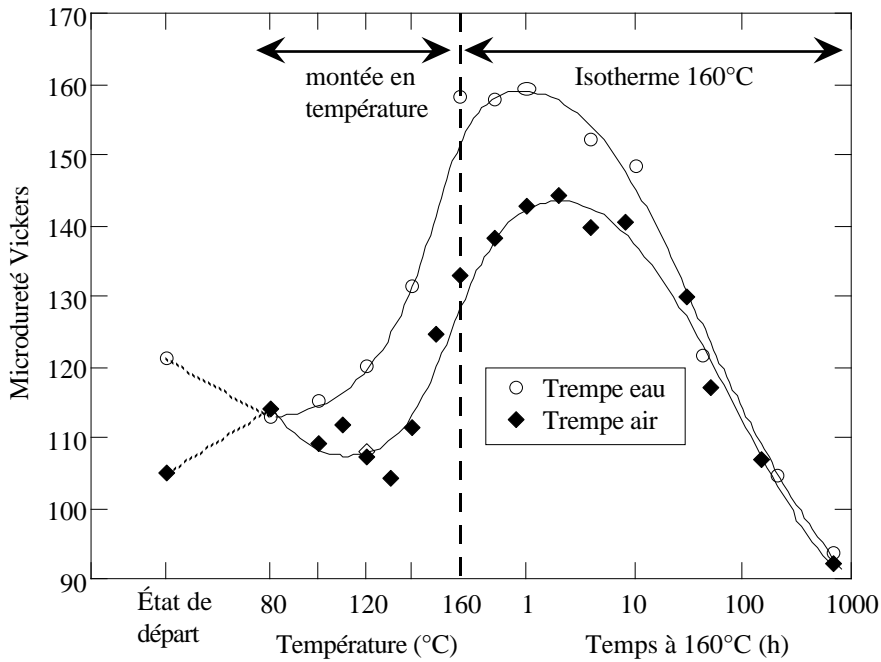


Figure IV.4 : Alliage ternaire : influence de la vitesse de trempe sur la précipitation après 3 jours à température ambiante, une vitesse de montée en température de 30°C/h et un maintien à 160°C

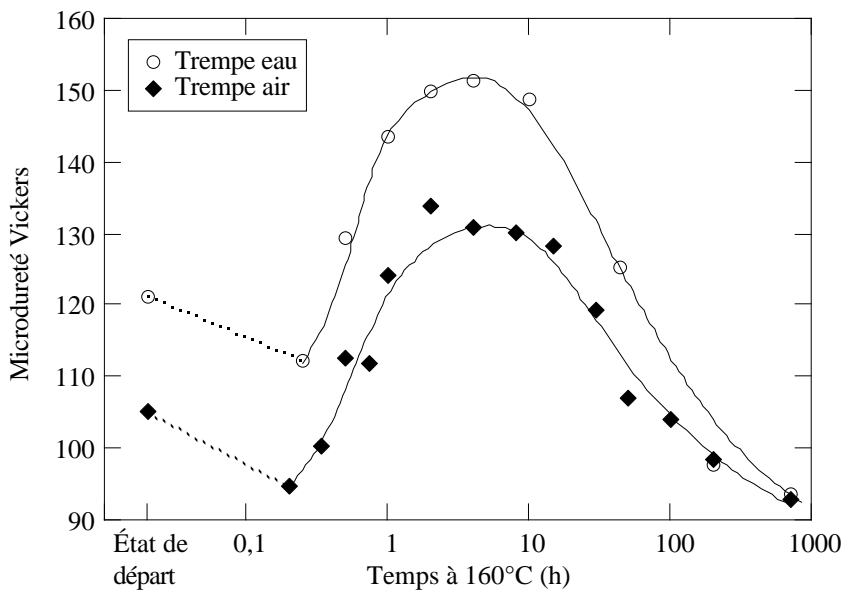


Figure IV.5 : Alliage ternaire : influence de la vitesse de trempe sur la précipitation après 3 jours à température ambiante, une introduction en four chaud à 160°C et un maintien à 160°C

Décrivons tout d'abord le revenu dans son ensemble tel qu'on peut l'observer sur une courbe de durcissement (Figure IV.4 et IV.5). On peut décomposer cette courbe de durcissement en trois

stades successifs : les états sous-revenus, pic de durcissement et survenu. Lors d'une montée lente en température, les états sous-revenus correspondent à peu près à la montée jusqu'à 160°C. Le pic de durcissement a lieu pour 1 à 2 heures à 160°C.

- Intéressons-nous tout d'abord au stade sous-revenu. Nous pouvons voir dans la figure IV.4 que deux types de comportement peuvent être observés lors d'une montée lente en température, en fonction de la vitesse de trempe : soit la valeur de dureté est en constante augmentation depuis la valeur atteinte au cours de la maturation à température ambiante (cas de la trempe eau), soit le début de la montée en température est accompagné par une baisse sensible de la dureté (réversion), avant que celle-ci ne remonte de façon importante dans la suite du traitement. Dans le cas d'une montée rapide en température (Figure IV.5), on observe pour toutes les vitesses de trempe une réversion marquée, qui se traduit par une chute de la dureté par rapport à la valeur atteinte après la maturation à température ambiante.

Les résultats de DSC aux basses températures (Figure IV.6 et IV.7) montrent que dans tous les cas une dissolution est présente (pic endothermique A). Cependant, ces résultats ne font pas apparaître d'effet de la vitesse de trempe sur la dissolution : il semble que la quantité de réversion soit à peu près la même dans le cas de la trempe eau et de la trempe air (rappelons cependant que puisque la fraction volumique précipitée dans l'alliage ternaire après un temps donné à température ambiante est plus faible après une trempe lente, une même quantité dissoute laisse une plus faible fraction volumique de zones GP disponibles pour la germination de la phase η').

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, cette dissolution s'explique par la compétition lors de la montée en température entre croissance des zones GP et croissance du rayon critique de dissolution de ces mêmes zones. En effet, comme dans un processus de coalescence, les précipités dont le rayon est plus petit que le rayon critique se dissolvent. Dans le cas d'une coalescence en revenu isotherme, cette dissolution s'effectue au bénéfice des précipités dont le rayon est supérieur au rayon critique. Mais dans le cas d'une montée en température, cette dissolution peut se faire au bénéfice de la solution solide si le rayon critique augmente plus rapidement que le rayon moyen des précipités.

- Le stade de réversion cesse lorsque la température atteint environ 120°C (pour la vitesse de montée lente, bien sûr), qui est la température où la germination de η' commence (Ungar et al. 1979b).

Pour les temps intermédiaires de revenu (autour du pic de dureté), on peut voir qu'une augmentation de la vitesse de trempe apporte une augmentation de la dureté maximale mesurée. Cet effet peut avoir deux causes : d'une part, l'influence de la quantité de zones GP restantes au moment de la germination de η' , d'autre part la différence de fraction volumique disponible pour la précipitation durcissante (i.e. la fraction volumique maximale moins la fraction volumique précipitée lors de la trempe).

Nous pouvons séparer ces deux effets à l'aide des mesures de DSC :

- Dans le cas d'une montée lente en température, nous pouvons observer (Figure IV.6) que le premier pic exothermique (pic B), correspondant à la précipitation de η' , est présent à peu près à la même intensité pour la trempe air et la trempe eau, montrant que la germination de η' n'est pas plus difficile dans le cas de la trempe air que dans le cas de la trempe eau. Ainsi, la différence de durcissement maximal observée s'explique essentiellement par la différence de fraction volumique disponible pour la précipitation durcissante.

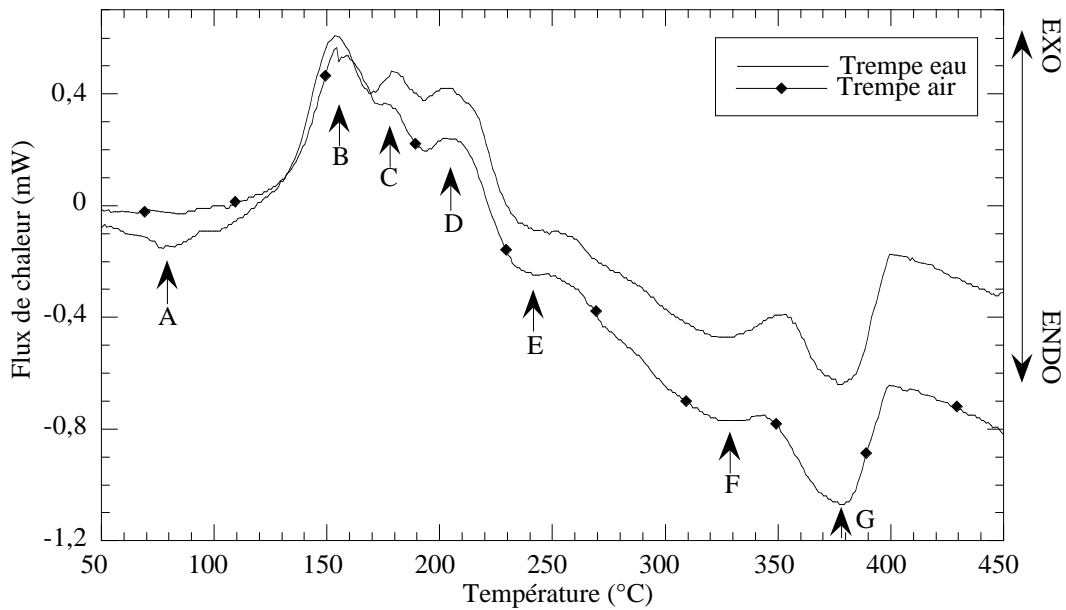


Figure IV.6 : Alliage ternaire : influence de la vitesse de trempe sur le thermogramme DSC après trois jours à température ambiante avec une vitesse de montée en température de $30^{\circ}\text{C}/\text{h}$. A : dissolution des zones GP ; B : précipitation de η' ; C : précipitation de η ; D : précipitation de T ; E, F et G : dissolution des phases.

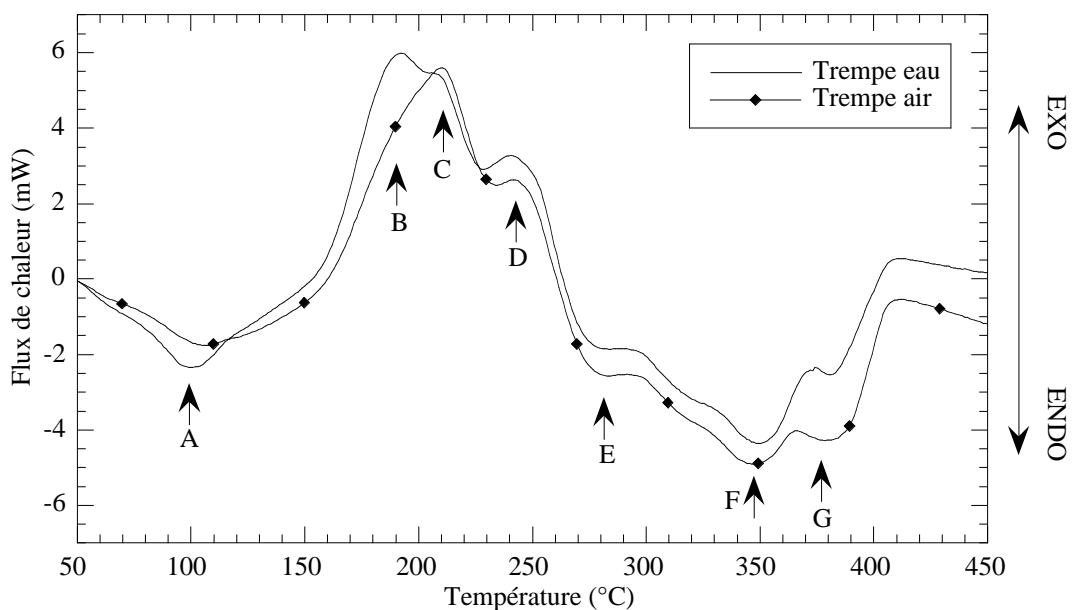


Figure IV.7 : Alliage ternaire : influence de la vitesse de trempe sur le thermogramme DSC après trois jours à température ambiante avec une vitesse de montée en température de $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$. A : dissolution des zones GP ; B : précipitation de η' ; C : précipitation de η ; D : précipitation de T ; E, F et G : dissolution des phases.

- Dans le cas d'une montée rapide en température, on peut observer le même effet de la vitesse de trempe sur le pic de durcissement, mais avec une amplitude plus grande. Dans cas, on assiste donc à un effet combiné d'une fraction volumique disponible plus faible et d'une germination difficile. Les résultats de DSC vont dans ce sens : La figure IV.7 montre que le pic de η' est encore très présent pour le matériau trempé à l'eau, mais quasiment inexistant pour le matériau trempé à l'air, montrant que, pour celui-ci, la germination de η' sur les zones GP a été impossible et que l'on est donc passé dans une large mesure directement à la germination de η (pic exothermique C), beaucoup moins intéressante en termes de propriétés mécaniques.

• Enfin, pour les temps de revenu importants, c'est-à-dire pour le régime de coalescence des précipités, on n'observe pas de dépendance notable de la courbe de durcissement en fonction de la vitesse de trempe. Ceci indique que tant que le mode de transport des solutés (ici diffusion en volume uniquement) n'est pas modifié, un changement de microstructure initiale (comme un plus grand rayon de germination ou la présence d'une précipitation hétérogène de trempe) ne change pas les propriétés dans le régime de coalescence.

A.2.2. Comparaison avec l'alliage 7010

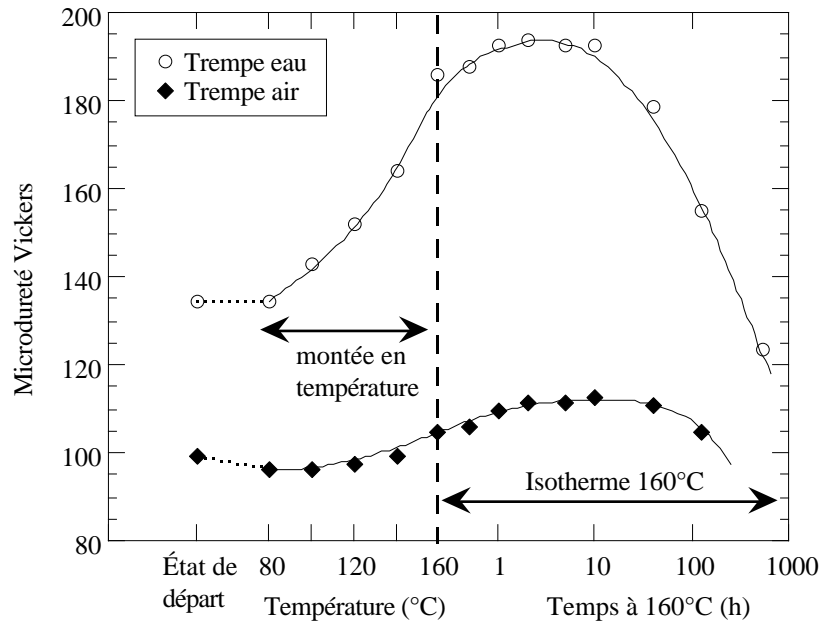


Figure IV.8 : 7010 : Influence de la vitesse de trempe sur la précipitation après 3 jours à température ambiante, une vitesse de montée en température de 30°C/h et un maintien à 160°C

L'alliage 7010 se comporte qualitativement de façon assez similaire à l'alliage ternaire (Figures IV.8 et IV.9) : on retrouve la même dépendance de la réversion et du pic de dureté en fonction de la vitesse de trempe. Cependant, plusieurs différences méritent d'être notées :

- La différence entre la trempe eau et la trempe air est beaucoup plus nette que dans le ternaire, en raison de la très faible sursaturation restant en fin de trempe air (en raison de la précipitation hétérogène). Ainsi, après une trempe air, l'alliage 7010 n'a pratiquement plus de capacité au durcissement structural.
- Le 7010 après une trempe eau ne semble pas présenter de réversion marquée même avec une vitesse de montée rapide en température. Ceci est dû à deux facteurs : d'une part, nous avons vu que la précipitation à température ambiante dans le 7010 est plus rapide que dans l'alliage ternaire, et d'autre part, le 7010 présente un plus grand domaine de recouvrement entre les températures de formation des zones GP et de la phase β' .

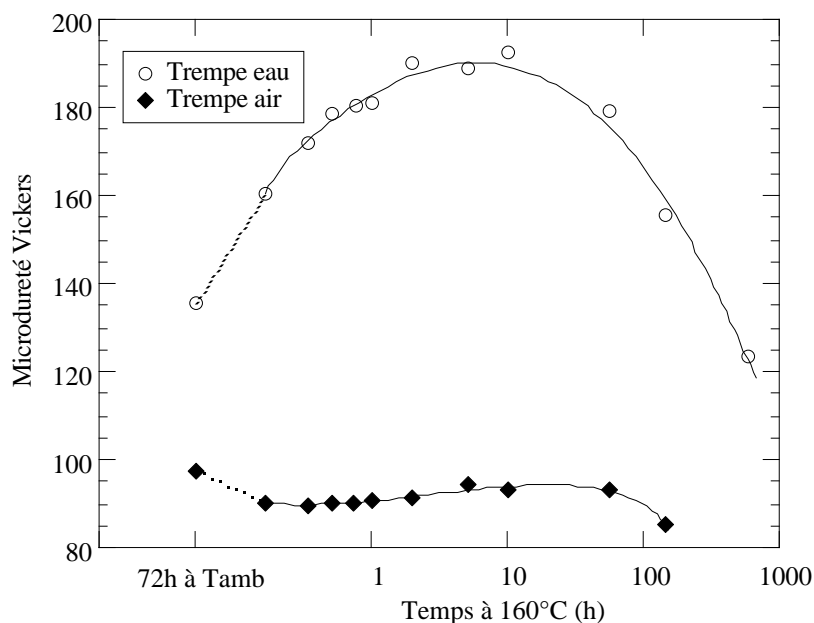


Figure IV.9 : 7010 : Influence de la vitesse de trempe sur la précipitation après 3 jours à température ambiante, une introduction en four chaud à 160°C et un maintien à 160°C

A.3. Influence de la vitesse de montée en température sur le revenu

Après avoir étudié ci-dessus l'influence de l'état de départ (déterminé par la vitesse de trempe) à vitesse de montée en température constante, nous allons étudier ici l'influence de la vitesse de montée en température sur le revenu, à état de départ fixé.

A.3.1. Alliage ternaire après une trempe eau

On peut observer sur la figure IV.10 l'influence de la vitesse de montée en température sur la courbe de durcissement à 160°C. Précisons que, sur ce graphique, les échelles représentées pour la montée lente en température et pour la montée rapide ne se correspondent pas : pour une montée lente, l'échelle est tout d'abord la température lors de la montée, puis le temps à 160°C, alors que pour une montée rapide les données sont représentées sur une échelle unique.

- Tout d'abord on peut observer que la montée rapide en température conduit à une dissolution importante, qui se traduit par une chute de la microdureté. On peut estimer sur la courbe de durcissement que cette dissolution est plus importante que lors de la montée lente en température. Le thermogramme DSC vient confirmer cette hypothèse (Figure IV.11) : l'aire du pic de dissolution est nettement plus importante lors d'une vitesse de montée rapide (notons cependant que nous n'avons pas atteint, lors des expériences de DSC, la vitesse de montée réelle rencontrée lors d'une entrée en four chaud).

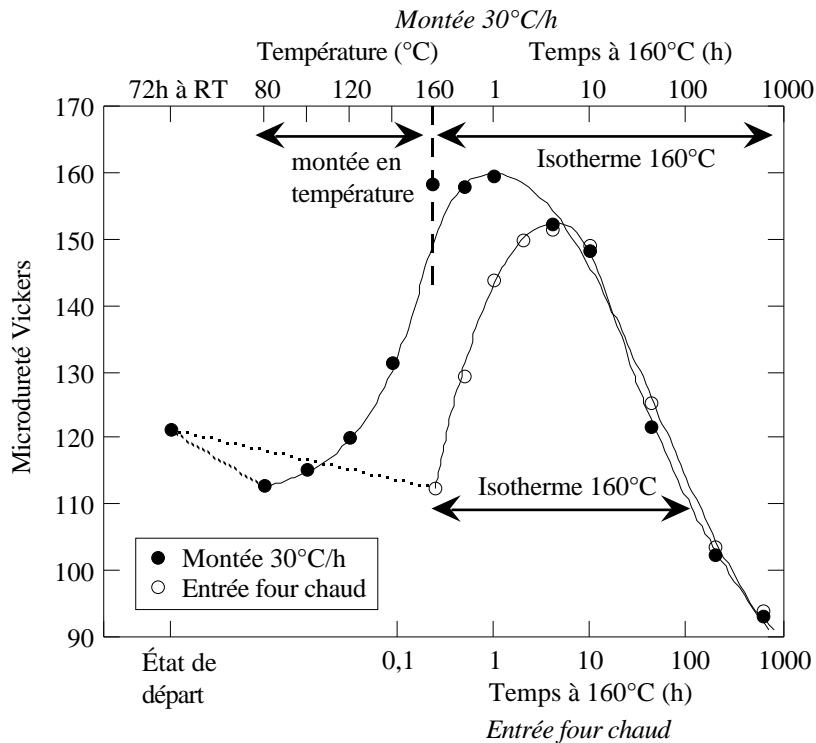


Figure IV.10 : Alliage ternaire : influence de la vitesse de montée en température sur la précipitation après une trempe eau, 3 jours à température ambiante et un revenu à 160°C. L'échelle de température / temps du haut correspond à la vitesse de montée de 30°C/h et l'échelle de temps du bas à l'introduction en four chaud.

- On peut observer d'autre part une diminution importante du pic de durcissement lorsqu'on augmente la vitesse de montée en température.

Pour expliquer ce fait, revenons à l'origine du pic de durcissement. Plaçons-nous tout d'abord dans le cas simple où la fraction volumique maximale de précipités est atteinte. Lorsque le rayon des précipités augmente, on atteint le pic de durcissement quand le rayon moyen est égal au rayon de transition R_t entre cisaillement des précipités et contournement d'Orowan (ce rayon vaut environ 30 Å dans nos alliages (Kovacs 1987, Guyot et Cottignies 1996)).

Dans le cas réel, la fraction volumique de précipités augmente conjointement avec le rayon des précipités. Si la fraction volumique atteinte lorsque $R=R_t$ est très faible, le durcissement peut continuer à augmenter pour $R>R_t$ en raison de l'augmentation de la fraction volumique, et le pic de durcissement aura lieu à un rayon plus grand. Dans ce cas la majorité des précipités sera en régime de contournement et le pic de durcissement est plus faible.

Le suivi in-situ aux rayons X de l'évolution du rayon de Guinier pour les deux vitesses de montée en température montre que tel est le cas pour la vitesse de montée rapide (Figure IV.12). En effet, dans ce cas, le rayon de germination est de l'ordre de 25 Å, ce qui est très proche de la valeur de R_t , et le rayon atteint la valeur critique pour des temps de revenu très courts, où la fraction transformée est encore assez faible. On retrouve le fait que le maximum de durcissement a lieu pour un rayon supérieur à R_t dans la courbe de durcissement : le maximum de durcissement a lieu pour un temps plus long dans le cas de la vitesse de montée rapide.

La cause de ce grand rayon de germination peut être déduite de l'étude du thermogramme DSC. Lors d'une montée lente en température, on observe très distinctement un pic d'apparition de θ' puis un pic de transformation de θ' en θ . Par contre, lors d'une montée rapide en température, les pics de θ' et de transformation $\theta' \rightarrow \theta$ sont presque superposés, indiquant une germination plus difficile de θ' . Ceci est cohérent avec la dissolution plus prononcée des zones GP, dont la présence est nécessaire pour une bonne germination des précipités θ' .

- Aux temps longs de revenu, il apparaît de nouveau que la vitesse de montée en température n'a pas d'importance. On peut en effet observer une totale invariance des propriétés mécaniques et du rayon de Guinier des précipités en fonction de la vitesse de montée en température dans le stade de coalescence (typiquement après 10h à 160°C).

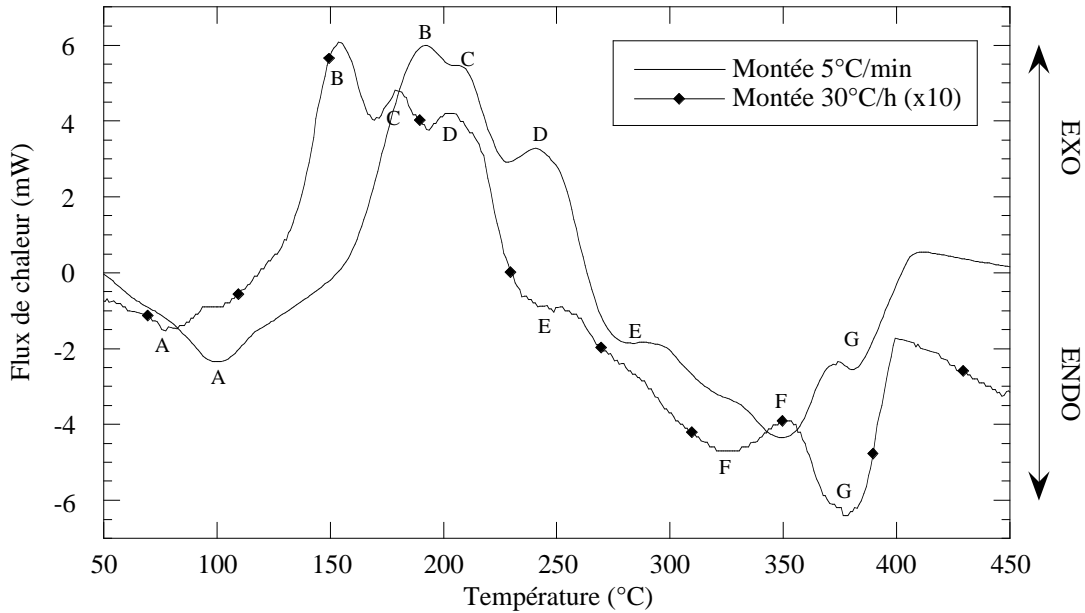


Figure IV.11 : Alliage ternaire : influence de la vitesse de montée en température sur le thermogramme DSC après une trempe eau et trois jours à température ambiante. A : dissolution des zones GP ; B : précipitation de η' ; C : précipitation de η ; D : précipitation de T

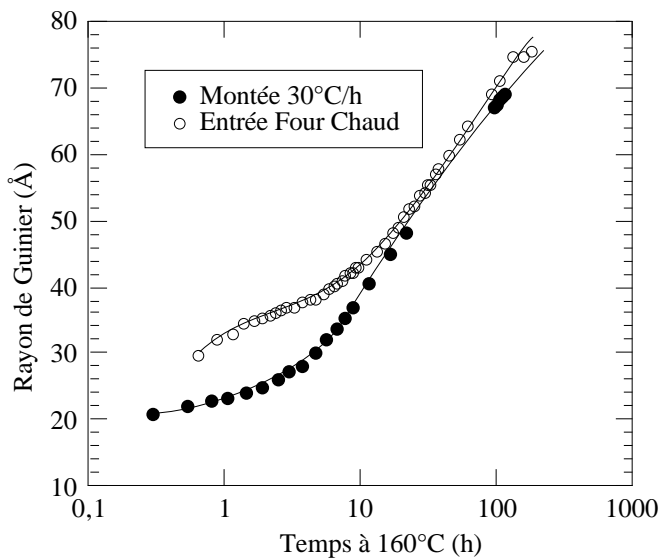


Figure IV.12 : Alliage ternaire : étude par Diffusion Centrale des rayons X de l'influence de la vitesse de montée en température sur la précipitation après une trempe eau, 3 jours à température ambiante et un revenu à 160°C. Nous n'avons représenté ici que le temps à la température de revenu (i.e. pas le temps correspondant à la montée en température).

A.3.2. Alliage ternaire après une trempe air

L'alliage ternaire après une trempe à l'air est soumis aux mêmes phénomènes que ceux décrits ci-dessus, mais avec une amplitude plus grande.

On peut voir dans la figure IV.13 qu'une vitesse de montée en température rapide entraîne une réversion importante aux temps courts de maturation, ainsi qu'une chute des propriétés mécaniques au voisinage du pic de durcissement.

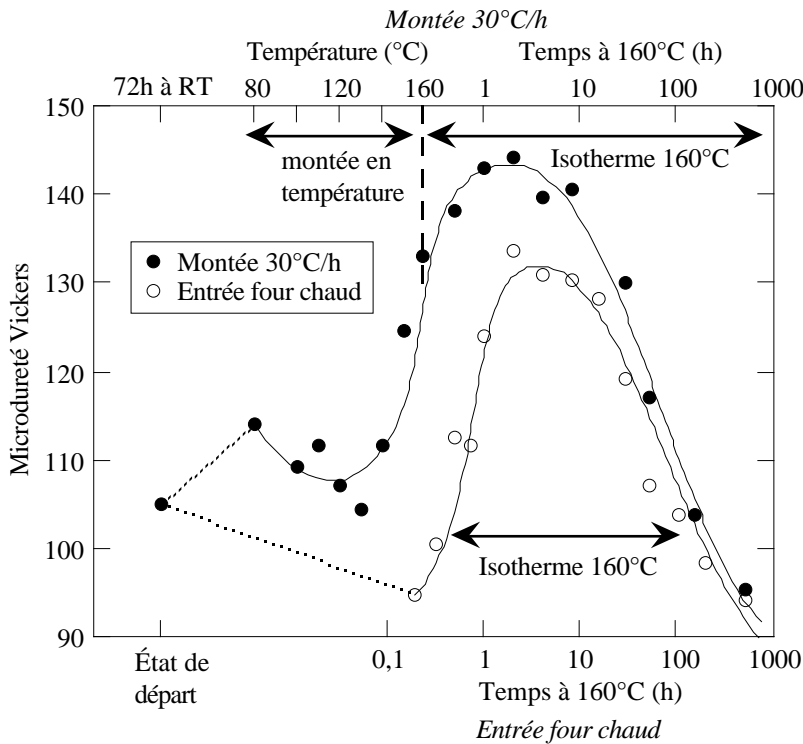


Figure IV.13 : Alliage ternaire : influence de la vitesse de montée en température sur la précipitation après une trempe air, 3 jours à température ambiante et un revenu à 160°C. L'échelle de température / temps du haut correspond à la vitesse de montée de 30°C/h et l'échelle de temps du bas à l'introduction en four chaud.

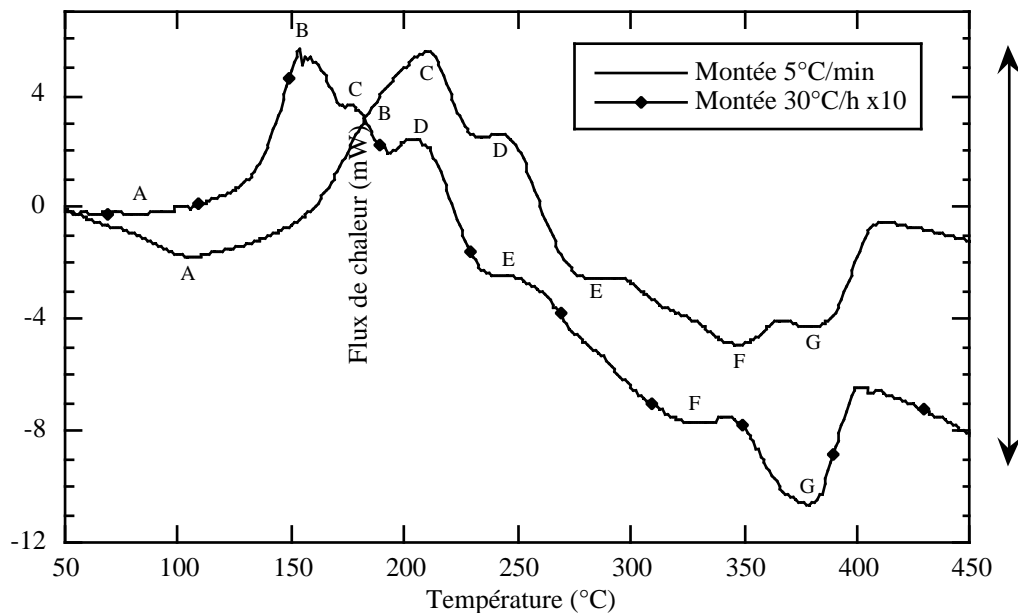


Figure IV.14 : Alliage ternaire : influence de la vitesse de montée en température sur le thermogramme DSC après une trempe air et trois jours à température ambiante. A : dissolution des zones GP ; B : précipitation de η' ; C : précipitation de η ; D : précipitation de T

Nous avons vu que dans le cas d'une vitesse de montée lente en température la baisse du pic de durcissement entre la trempe eau et la trempe air était principalement causée par une fraction volumique de précipités réduite. Nous pouvons voir ici que dans le cas de la trempe air suivie d'une vitesse de montée rapide, la faible valeur du pic de durcissement est associée à l'effet

combiné d'une germination difficile et d'une fraction volumique disponible faible. Ceci est confirmé par le thermogramme DSC (Figure IV.14), qui montre une quasi-disparition du pic associé à la formation de γ' dans le cas d'une trempe lente et d'une vitesse de montée rapide.

Dans le cas de la trempe lente comme dans le cas de la trempe rapide, on n'observe pas de dépendance du régime de coalescence en fonction de la vitesse de montée en température.

A.3.3. Comparaison avec l'alliage 7010

On observe de nouveau les mêmes phénomènes dans le 7010 que dans l'alliage ternaire. Un certain nombre de différences apparaissent cependant :

- Pour le 7010 trempé à l'eau, la réversion est très faible que ce soit pour la vitesse de montée lente ou la vitesse de montée rapide, et donc la germination de γ' peut se faire de manière satisfaisante quelle que soit la vitesse de montée en température. Ainsi la perte des propriétés mécaniques causée par l'augmentation de la vitesse de montée en température est elle aussi très faible (Figure IV.15). Dans ce cas également on n'observe pas de différence dans le régime de coalescence.
- Pour le 7010 trempé à l'air, le durcissement structural est déjà très faible avec une montée lente en température. Dans ces conditions, une vitesse de montée rapide supprime tout durcissement structural : la valeur du pic de dureté est plus faible que la dureté après maturation (Figure IV.16)!

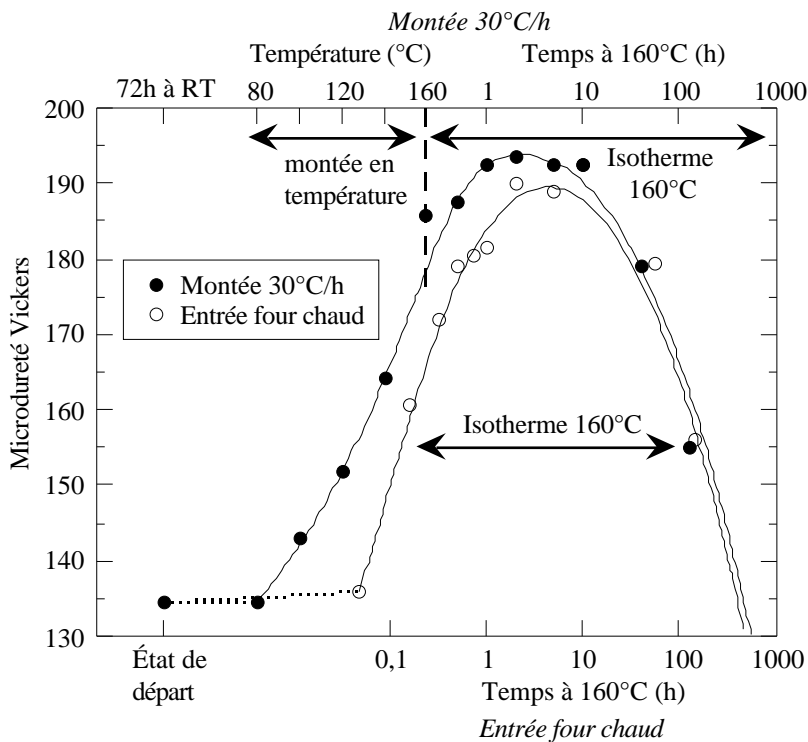


Figure IV.15 : 7010 : influence de la vitesse de montée en température sur la précipitation après une trempe eau, 3 jours à température ambiante et un revenu à 160°C. L'échelle de température / temps du haut correspond à la vitesse de montée de 30°C/h et l'échelle de temps du bas à l'introduction en four chaud.

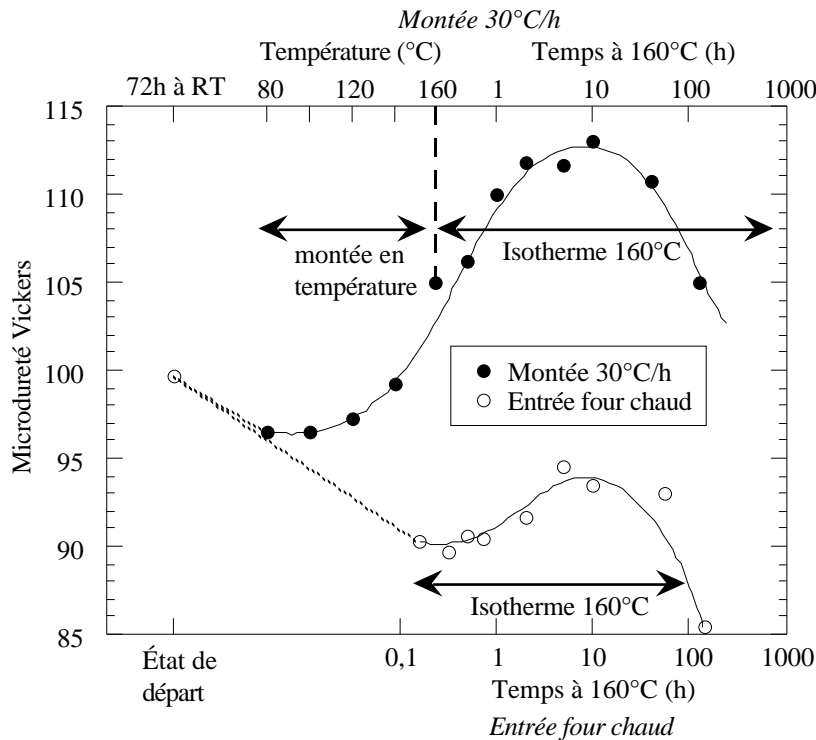


Figure IV.16 : 7010 : influence de la vitesse de montée en température sur la précipitation après une trempe air, 3 jours à température ambiante et un revenu à 160°C. L'échelle de température / temps du haut correspond à la vitesse de montée de 30°C/h et l'échelle de temps du bas à l'introduction en four chaud.

Il est également intéressant de comparer directement le 7010 et l'alliage ternaire dans quelques cas particuliers. Dans le cas le plus favorable, c'est à dire après une trempe eau et une montée lente en température (Figure IV.17), on peut observer que le 7010 offre des caractéristiques mécaniques bien supérieures à celles de l'alliage ternaire. La comparaison avec les résultats obtenus en rayons X (dans le cas de la figure IV.18, il s'agit d'une montée rapide en température) permet de montrer que cet effet est dû tout d'abord à la plus grande fraction volumique de ceux-ci : en effet, l'intensité intégrée au pic de durcissement est bien plus grande pour l'alliage 7010.

On peut de plus observer que le rayon de Guinier correspondant au pic de dureté est plus petit dans le 7010 que dans le ternaire (un peu plus de 20 Å contre 30 Å environ). Comme cette valeur ne dépend a priori que de l'énergie nécessaire pour cisailer un précipité, on peut en déduire que l'addition de cuivre renforce nettement la résistance des précipités au cisaillement par les dislocations. Ainsi, la capacité au durcissement structural du 7010 est augmentée, non seulement par une plus grande fraction volumique disponible, mais également par une augmentation de la force d'obstacle en cisaillement des précipités.

La comparaison du comportement des deux alliages en DSC (Figure IV.19) permet de confirmer certaines hypothèses formulées concernant leurs différences de sensibilité aux paramètres du traitement thermique :

- L'alliage 7010 subit une réversion moins importante que l'alliage ternaire.
- La précipitation de γ' se fait plus tôt dans l'alliage 7010. Ainsi le domaine de recouvrement entre les zones GP et la phase γ' est plus grand que dans l'alliage ternaire. Notons également que par contre le pic de transformation $\gamma' \rightarrow \gamma$ se situe approximativement à la même température pour les deux alliages.
- La fraction transformée totale est plus importante dans l'alliage 7010 (pour lequel il y a plus de soluté).

On peut observer d'autre part que la cinétique de précipitation du 7010 est plus lente que celle de l'alliage ternaire : notamment, le temps pour atteindre le pic de dureté est plus long que dans l'alliage ternaire.

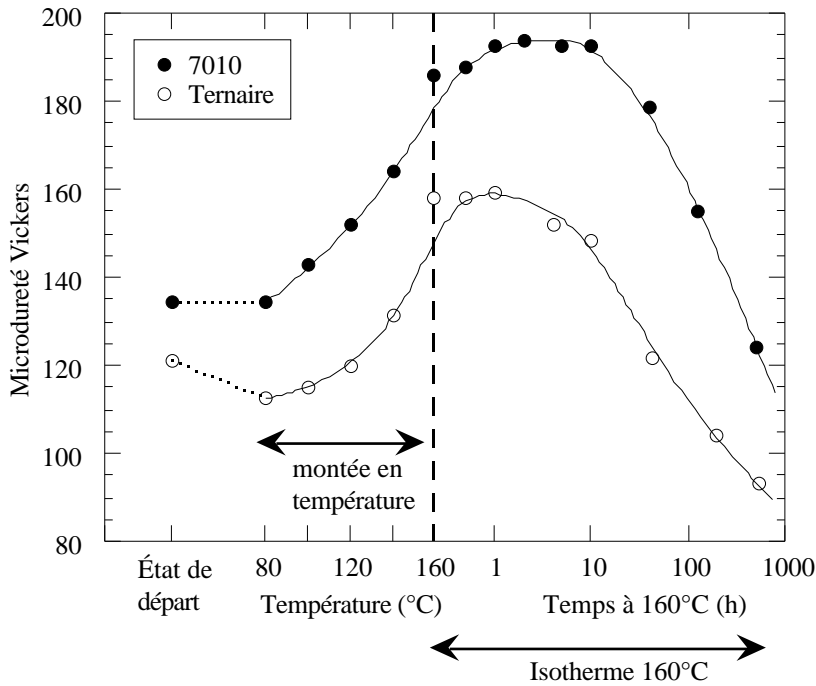


Figure IV.17 : Courbe de dureté lors d'un revenu à 160°C effectué après une trempe eau, 3 jours à température ambiante et une montée à 30°C/h pour l'alliage ternaire et le 7010.

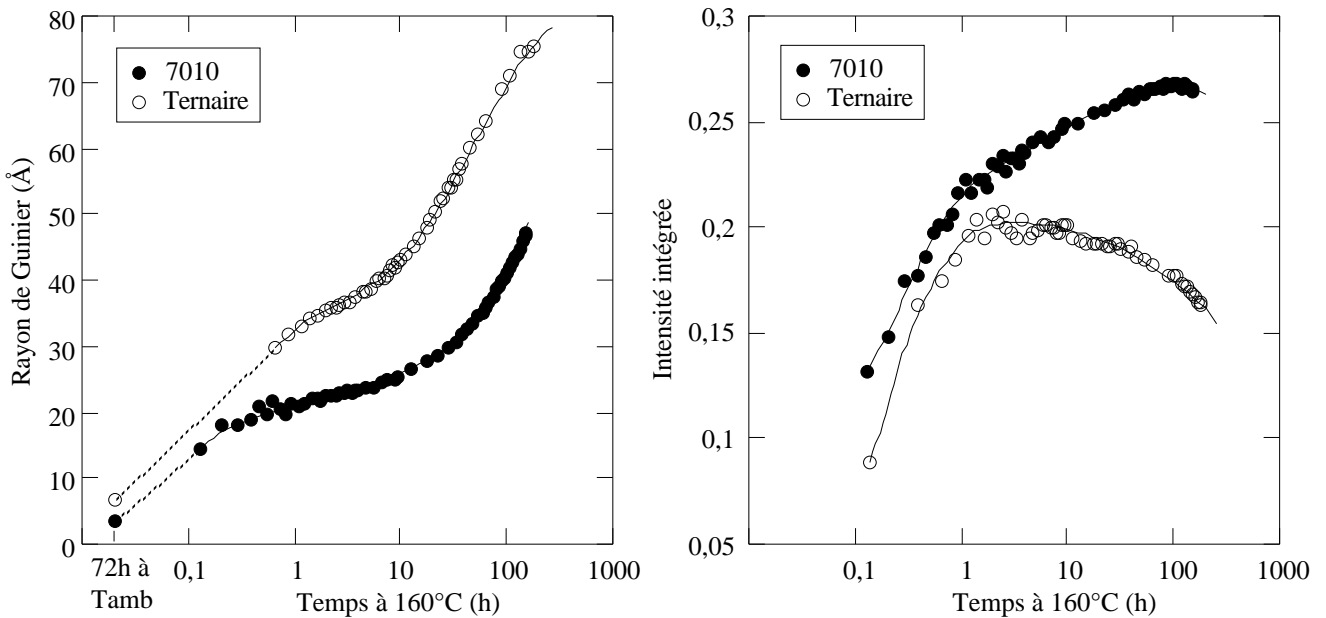


Figure IV.18 : Étude par Diffusion Centrale des rayons X de la précipitation dans l'alliage ternaire et le 7010 lors d'un revenu à 160°C après 3 jours à température ambiante et une introduction en four chaud.

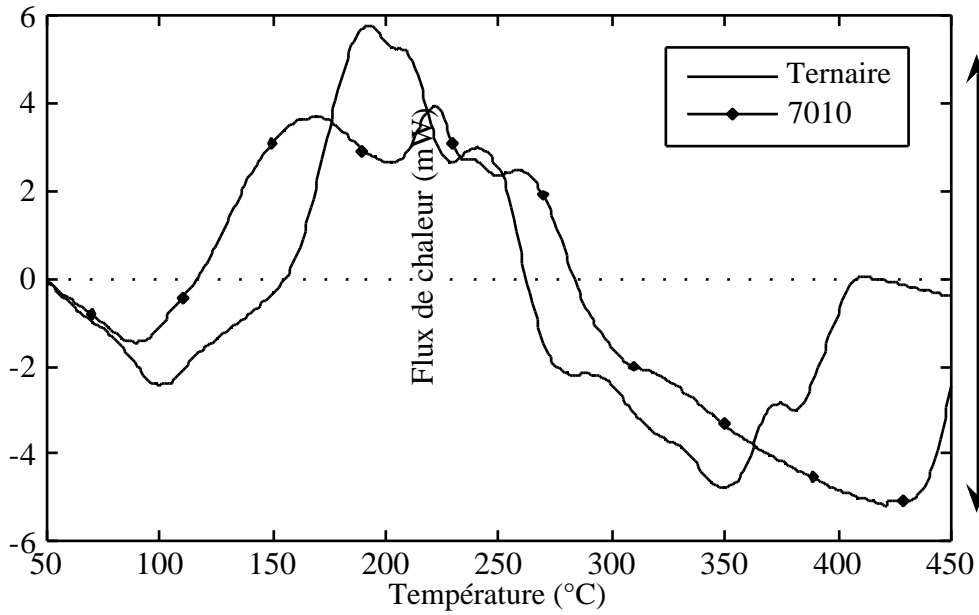


Figure IV.19 : comparaison des thermogrammes de l'alliage ternaire et de l'alliage 7010 pour une vitesse de montée en température de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ après une trempe eau et une maturation de trois jours.

Lorsque l'on compare les deux alliages après une trempe air, l'effet s'inverse (Figure IV.20) : comme l'alliage 7010 est très fortement sensible à la trempe lente, l'alliage ternaire se trouve avoir dans ce cas de meilleures propriétés mécaniques.

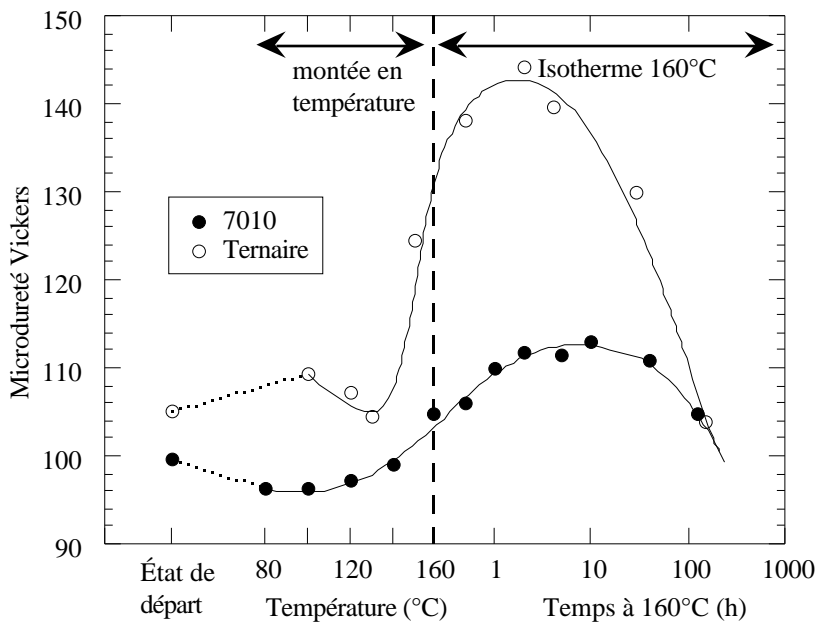


Figure IV.20 : Courbe de dureté lors d'un revenu à 160°C effectué après une trempe air, 3 jours à température ambiante et une montée à $30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ pour l'alliage ternaire et le 7010.

A.4. Récapitulation

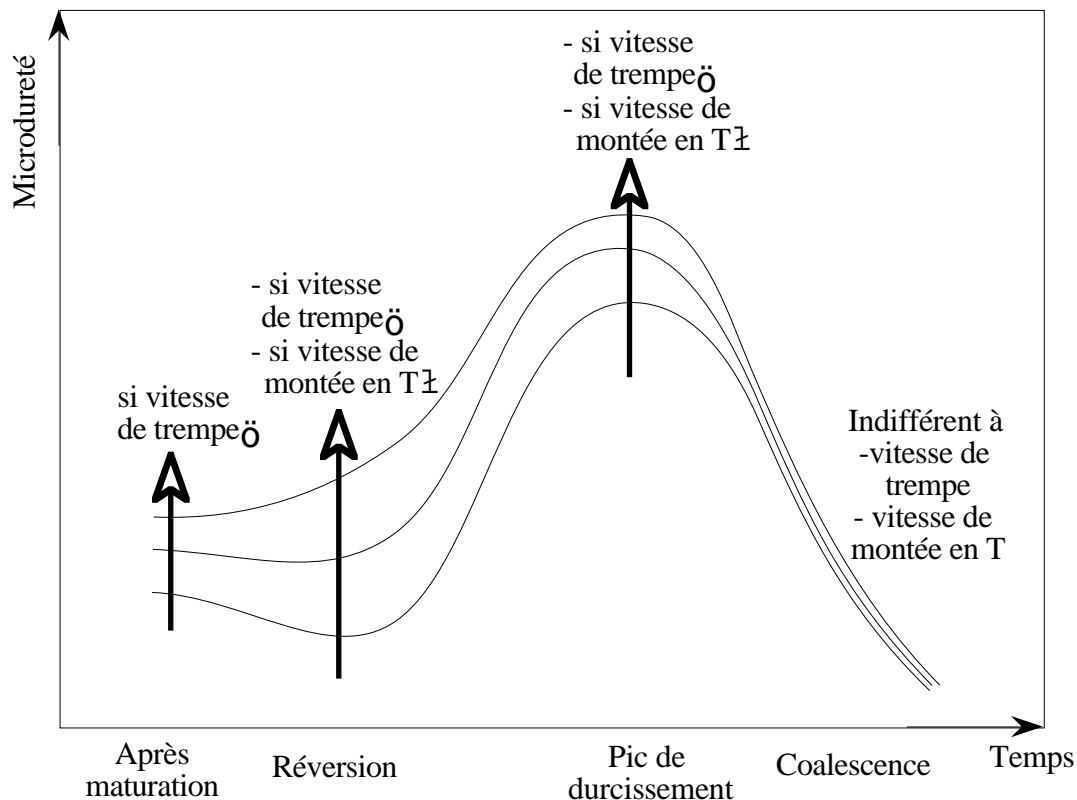


Figure IV.21 : Schéma d'une courbe de durcissement récapitulant l'effet des différents paramètres du traitement thermique

Nous récapitulons ici les grandes tendances que nous avons pu dégager sur les cinétiques de précipitation et le durcissement structural pour les matériaux non prédéformés :

∂ La maturation à température ambiante est d'autant plus rapide que la vitesse de trempe est grande. Dans l'alliage ternaire, cet effet est essentiellement lié à la concentration en lacunes. Dans le 7010, on observe un effet combiné des lacunes et de la sursaturation.

Σ La réversion lors du début d'un revenu à 160°C est d'autant plus importante que la vitesse de trempe est lente et que la montée en température est rapide. Cet effet peut être directement corrélé à l'état de précipitation après la maturation.

Π Le durcissement maximal atteint est d'autant plus élevé que la trempe est rapide et que la montée en température est lente. Deux paramètres influencent principalement l'amplitude de ce pic :

- La fraction volumique maximale de précipitation durcissante, déterminée par la vitesse de trempe.
- La germination de la phase durcissante η' . Celle-ci est d'autant plus fine que la vitesse de trempe est élevée et surtout que la montée est lente (conséquence directe de -2-). Il apparaît qu'il existe un seuil pour la valeur du pic de durcissement : si la germination de η' se fait avec un rayon suffisamment plus faible que le rayon critique de transition cisaillement / contournement, alors lorsque le rayon moyen atteint ce rayon de transition, la fraction volumique transformée et donc le pic de durcissement sont proches de leurs valeurs maximales.

π Le stade de coalescence ne dépend pas de la vitesse de trempe ni de la vitesse de montée en température.

B. EFFET D'UNE PREDEFORMATION

Nous avons vu dans la partie précédente l'effet de deux paramètres du traitement thermique, la vitesse de trempe et la vitesse de montée en température, sur le revenu sans prédéformation. Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord l'effet de la prédéformation sur la maturation à température ambiante. Puis nous étudierons l'effet du taux de déformation sur le revenu dans différentes configurations du traitement thermique. Enfin nous étudierons l'influence des paramètres du traitement thermique à prédéformation fixée.

B.1. Maturation à température ambiante

L'introduction de dislocations dans le matériau brut de trempe peut avoir a priori de nombreuses conséquences sur la maturation à température ambiante :

- i- Lors de la déformation elle-même, les lacunes en sursaturation, essentielles pour la formation des zones GP, peuvent être soit annihilées soit créées.
- ii- Lors de la déformation il peut y avoir précipitation dynamique des zones GP (voir partie C de ce chapitre).
- iii- Les dislocations peuvent servir de sites de germination pour les précipités lors de la maturation à température ambiante.
- iv- Les dislocations peuvent accélérer la formation des précipités en servant de court-circuit de diffusion pour les atomes de soluté.
- v- Les dislocations peuvent freiner la formation des précipités en servant de site d'annihilation pour les lacunes au cours de la maturation.

Nous allons tenter de déterminer les effets principaux dans nos alliages à la lumière des données expérimentales.

B.1.1. Alliage ternaire

- Nous pouvons tout d'abord voir sur la figure IV.22 que l'introduction d'une prédéformation après la trempe augmente fortement la microdureté : c'est l'effet combiné de l'érouissage et de la précipitation dynamique.
- Dans les premiers stades de la maturation, il apparaît que les cinétiques de précipitation avec et sans prédéformation sont voisines : c'est donc que la prédéformation n'a pas modifié de manière significative les paramètres qui gouvernent la formation des zones GP, i.e. la sursaturation et la concentration en zones GP. Ceci n'est pas surprenant : en effet, malgré la précipitation dynamique, la sursaturation après un essai de traction n'a pas vraiment de raison d'être beaucoup modifiée. De plus, la quantité de lacunes pouvant être annihilées directement lors du passage des dislocations est connue pour être faible, pour les taux de déformation qui nous intéressent ici, au regard de la sursaturation présente.
- Dans les stades ultérieurs de la maturation, il apparaît qu'une prédéformation entraîne un ralentissement de la cinétique de formation des zones GP, et ceci d'autant plus que le taux de déformation est élevé. Nous interprétons ce phénomène par le mécanisme -v- décrit ci-dessus, i.e.

l'annihilation progressive des lacunes en sursaturation aux dislocations (Howard et al. 1985). En effet, si on considère des valeurs typiques du coefficient de diffusion des lacunes dans l'Aluminium ($D_0 = 0.1 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $E = 0.95 \text{ eV}$ (Embury et Nicholson 1965)) et que l'on reporte la distance caractéristique de diffusion \sqrt{Dt} sur les graphes de microdureté, on observe que l'apparition du ralentissement de la cinétique de formation des zones GP correspond à des distances de diffusion proches des distances inter-dislocations (de l'ordre de $0.1 \mu\text{m}$), et que ce ralentissement est d'autant plus précoce que la densité de dislocations est grande, i.e. que la distance à parcourir par les lacunes pour s'annihiler est faible. De plus, l'effet de ralentissement est plus sensible pour la trempe eau que pour la trempe air : dans le cas de la trempe air, il y a moins de lacunes à éliminer.

Ainsi, aux longs temps de maturation, la dureté du matériau prédéformé se trouve inférieure à celle du matériau non prédéformé, et ceci malgré le durcissement d'érouissage. D'autre part, nous avons pu vérifier par diffusion centrale des RX que la taille des zones GP durant la précipitation à température ambiante n'est pas affectée par la prédéformation, ce qui est compatible avec un effet de simple ralentissement de la cinétique de précipitation. On se trouve donc en présence d'une fraction volumique de zones GP plus faible dans le matériau prédéformé par rapport au matériau non prédéformé en fin de maturation..

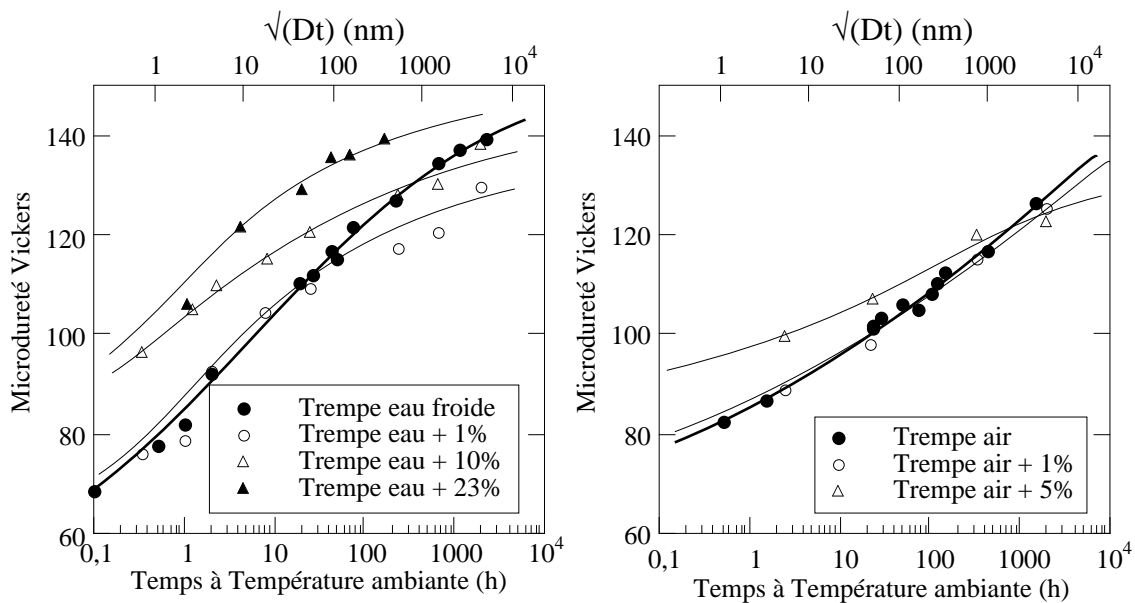


Figure IV.22 : Alliage ternaire : influence de la prédéformation sur la précipitation à température ambiante a) après une trempe eau b) après une trempe air. Sur l'échelle du haut est représentée la distance caractéristique de diffusion des lacunes correspondant au temps de l'échelle du bas.

B.1.2. Comparaison avec l'alliage 7010

L'effet est similaire dans le 7010 (Figure IV.23). On peut de nouveau observer que l'effet de la trempe est plus important que dans l'alliage ternaire : après une trempe air et une prédéformation, la combinaison d'une faible sursaturation et d'une concentration en lacunes affaiblie supprime presque complètement toute maturation.

D'autre part, on peut observer que l'alliage 7010 présente une cinétique de durcissement plus rapide que l'alliage ternaire : ceci s'explique par une plus grande sursaturation, qui augmente notablement le taux de germination.

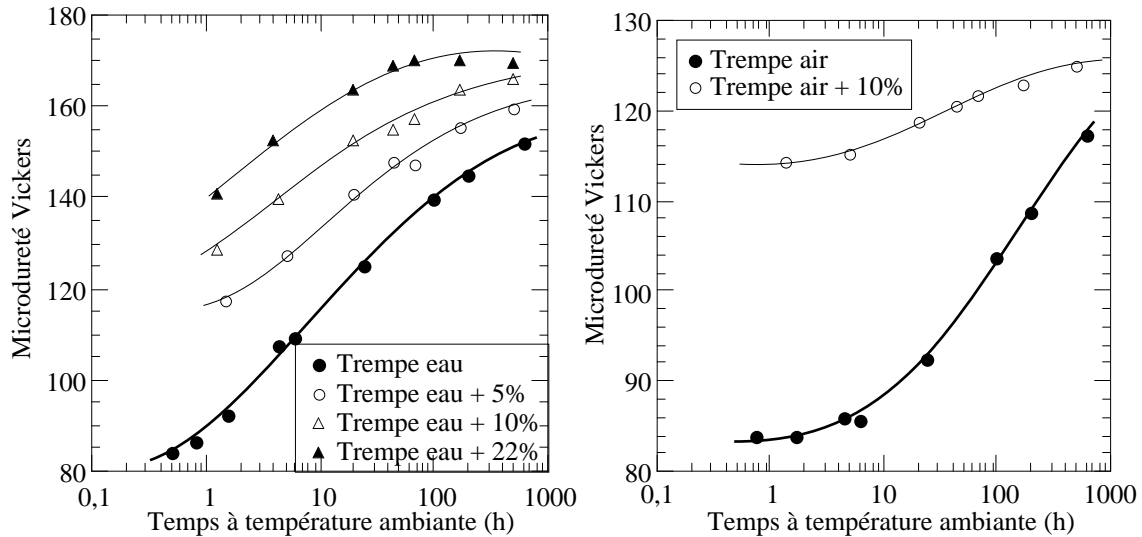


Figure IV.23 : 7010 : influence de la prédéformation sur la précipitation à température ambiante a) après une trempe eau b) après une trempe air.

B.2. Influence du taux de prédéformation sur le revenu pour différents traitements thermiques

Nous avons étudié l'influence de la prédéformation sur la précipitation au cours du revenu sous trois angles différents : d'une part la DSC, qui donne des informations sur les types de phases et les cinétiques globales, d'autre part les rayons X qui donnent des informations plus précises et quantitatives sur les cinétiques de précipitation, et enfin la microdureté qui informe sur l'évolution des propriétés mécaniques.

Le cas qui nous intéresse dans cette partie est complexe : en effet, d'une part la précipitation a lieu sur deux sites différents, dans le cristal massif et sur les dislocations, et d'autre part le durcissement global résulte d'une combinaison entre durcissement structural et durcissement par écrouissage. Aux deux populations de précipités sont associées des tailles et cinétiques différentes. Or, parmi les différentes techniques que nous avons utilisées, seuls les rayons X peuvent théoriquement donner un accès aux informations spécifiques à chacune de ces populations. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, il s'avère que cela n'est pas possible en pratique : à de très rares exceptions près, les deux populations de précipités ne sont pas suffisamment séparées pour être distinguées.

Ainsi, on n'a finalement accès qu'à des données englobant les deux processus de précipitation (précipitation homogène et précipitation hétérogène sur les dislocations) simultanément. Pour dégager les cinétiques spécifiques et leurs effets sur les propriétés mécaniques, il sera alors nécessaire de faire un travail de "détective" en comparant les résultats des différentes techniques entre elles, en comparant les différents taux de prédéformation, et en ayant toujours en mémoire les aspects qualitatifs de la microstructure déduits des observations de MET.

B.2.1. Trempe eau, vitesse de montée lente

Nous allons tout d'abord étudier l'effet d'une prédéformation sur le revenu dans le cas le plus favorable à la précipitation homogène, c'est-à-dire une trempe eau et une vitesse de montée lente en température. Nous avons vu dans le chapitre III que, dans ce cas, la microstructure était relativement peu affectée par la présence des dislocations, excepté pour les traitements thermiques très longs.

B.2.1a) Alliage ternaire

Étudions tout d'abord l'influence de la prédéformation du point de vue des propriétés mécaniques. La figure IV.24 montre l'évolution de la microdureté lors d'une montée en température de 30°C/h suivie d'un traitement à 160°C.

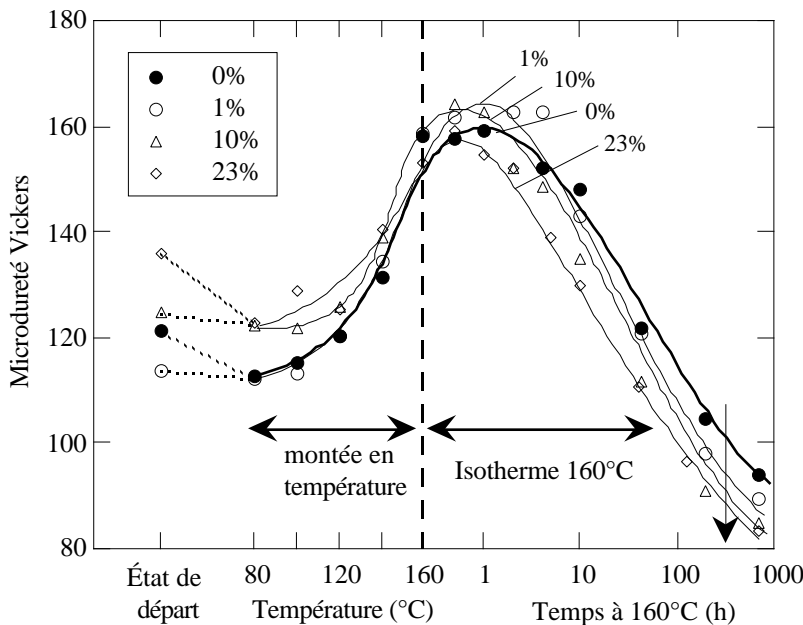


Figure IV.24 : Alliage ternaire : influence de la prédéformation appliquée après une trempe eau sur la précipitation lors d'un revenu effectué à 160°C après trois jours à température ambiante et une montée en température de 30°C/h

- L'effet de la prédéformation sur les premiers stades du traitement thermique n'est pas très important, bien qu'il semble que l'état prédéformé subisse une réversion plus importante, notamment pour les forts taux de prédéformation.

- L'effet de la prédéformation sur la valeur du pic de durcissement est assez faible mais complexe : nous pouvons voir qu'une faible prédéformation (1%) augmente la valeur du pic de durcissement. Lorsque le taux de prédéformation passe à 10%, la valeur du pic de durcissement est la même, malgré un écrouissage plus fort. Enfin, lorsque le matériau est déformé jusqu'à la striction (23%), le pic de durcissement est plus faible que le pic du matériau non prédéformé, et ceci malgré un durcissement d'écrouissage très important.

Il apparaît donc que pour de faibles prédéformations, la perte de durcissement due à la précipitation sur les dislocations est plus que compensée par l'écrouissage des dislocations. Par contre, pour de grandes prédéformations, l'écrouissage ne suffit plus à contrer l'effet de cette perte de durcissement structural.

- Enfin, la prédéformation entraîne une chute de durcissement dans le régime surrevenu, chute d'autant plus importante que le taux de prédéformation est grand. Ceci est un fait expérimental habituel (Ceresara et Fiorini 1972, Uno et Baba 1979, Hong 1985, Howard et al. 1985, Gomiero

et al. 1994, Poole et al. 1997), qui est généralement attribué à une accélération de la coalescence par diffusion le long des dislocations.

Les données de DSC permettent d'éclairer une partie de ces résultats (Figure IV.25) :

- Dans la phase de dissolution (50-120°C) on ne perçoit effectivement pas de différence notable entre le comportement des matériaux prédéformés et non prédéformés, ce qui correspond aux observations de microdureté.
- Par contre, la précipitation des phases durcissantes a lieu de manière radicalement différente : le pic de η' , bien marqué pour le matériau non prédéformé, est remplacé par un pic très intense à une température légèrement plus basse. Sur la base des observations de microscopie électronique (chapitre III), on peut attribuer ce pic à la précipitation simultanée de la phase η' dans le volume et de la phase η sur les dislocations. Il est naturel que ce pic soit nettement plus intense que le pic de précipitation de η' . En effet, la phase η étant stable, sa formation dégage une énergie plus grande que la formation de la phase métastable η' .

Le pic de transformation $\eta' \rightarrow \eta$ est toujours présent, mais moins intense. Ceci est fort compréhensible, car il ne concerne que les précipités dans le volume, dont la fraction volumique est moindre par rapport au matériau non prédéformé.

Cette précipitation préférentielle et accélérée de η sur les dislocations telle qu'elle est montrée par les résultats de DSC est cohérente avec une précipitation plus grossière à un temps donné du revenu, et donc une chute de durcissement au cours du sur-revenu.

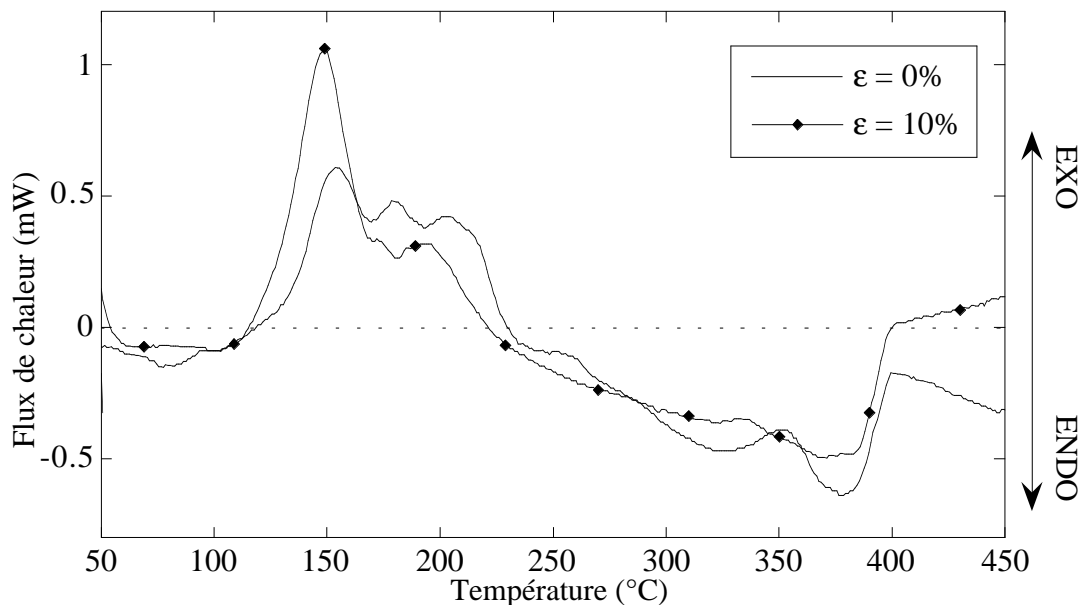


Figure IV.25 : influence de la prédéformation appliquée après la trempe sur le thermogramme DSC de l'alliage ternaire après une trempe eau et une maturation de trois jours, avec une montée en température de 30°C/h.

Examinons maintenant les informations apportées par l'étude en diffusion centrale des rayons X :

- Tout d'abord, nous pouvons examiner l'évolution de l'intensité intégrée au cours du revenu (Figure IV.26) :

Au départ (c'est-à-dire après trois jours de maturation à température ambiante), il apparaît que l'intensité intégrée est d'autant plus faible que la prédéformation est grande. Ceci traduit bien le fait que la prédéformation ralentit la cinétique de précipitation des zones GP à température ambiante.

Au cours de la première partie de la montée en température, l'intensité intégrée diminue en raison de la réversion des zones GP. On peut observer ici encore que la quantité révertie ne dépend pas de manière significative du taux de prédéformation.

À partir de 120°C environ, l'intensité intégrée augmente de nouveau en raison de la précipitation de β' . Il n'y a pas de différence notable entre les différents taux de prédéformation.

L'intensité chute ensuite très rapidement. Ceci est dû à la perte de la partie de la diffusion centrale correspondant aux précipités les plus gros dans le puits de protection du détecteur. Cette chute est ressentie dès que le rayon des précipités atteint 30 à 40 Å. Il est intéressant de noter que cette chute est nettement plus rapide dans le matériau prédéformé. Ceci est une première preuve de la plus grande taille des précipités dans ce cas.

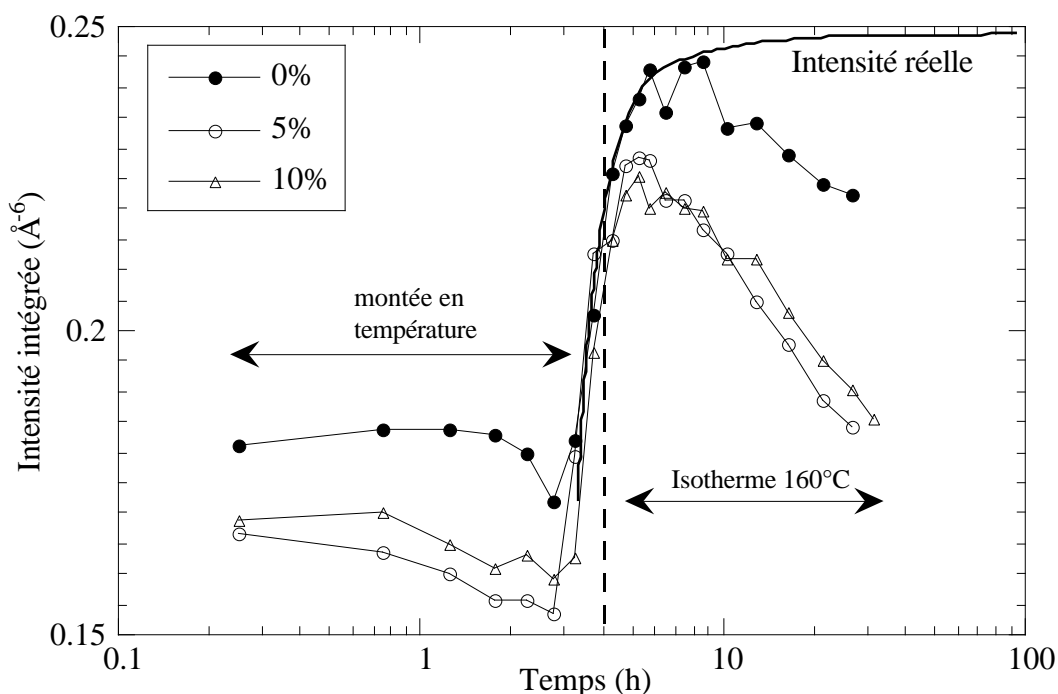


Figure IV.26 : alliage ternaire : évolution de l'intensité intégrée de diffusion centrale des rayons X au cours du revenu à 160°C après une trempe eau, une maturation de trois jours à température ambiante en fonction du taux de prédéformation. la chute de l'intensité aux temps longs de revenu est causée par la perte d'une partie du signal de diffusion centrale dans le puits de protection du détecteur.

- L'obtention d'informations quantitatives sur les tailles des précipités dans les matériaux prédéformés est délicate. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, il n'est pas possible en général de mesurer un rayon de Guinier en présence d'une précipitation bimodale lorsque les deux populations de précipités ne sont pas assez nettement séparées.

Ainsi, nous avons dans le cas des matériaux prédéformés utilisé le rayon de Porod (proportionnel au rapport entre le volume total des précipités et leur surface). Comme sa détermination nécessite la connaissance de l'intensité intégrée, nous avons extrapolé l'intensité intégrée mesurée de façon à corriger la perte de signal dans le puits (Figure IV.26).

Nous pouvons voir sur la Figure IV.27 l'évolution du rayon de Porod au cours de la montée en température à 30°C/h puis du revenu à 160°C.

- On peut tout d'abord noter que la valeur initiale du rayon de Porod est indépendante du taux de prédéformation. Ceci confirme le fait que l'effet de la prédéformation sur la maturation à température ambiante est essentiellement un effet de ralentissement par annihilation de lacunes, et joue sur la fraction volumique mais pas sur le rayon.

- À partir de la température de germination de θ dans le volume et de θ_s sur les dislocations, le rayon de Porod est d'autant plus grand que le taux de prédéformation est élevé. Ceci s'explique par la plus grande taille des précipités sur les dislocations et est donc cohérent avec les observations de MET.

Cette plus grande taille des précipités confirme donc les résultats de DSC et de MET quant à la cause de la baisse de durcissement au cours du revenu entraînée par la présence des dislocations.

Notons enfin que quelle que soit la prédéformation, la plus grande partie de la fraction disponible a précipité lorsque le rayon moyen des précipités atteint le rayon critique de cisaillement / contournement (30 Å). Ceci explique la faible dépendance de la valeur du pic de durcissement en fonction de la prédéformation.

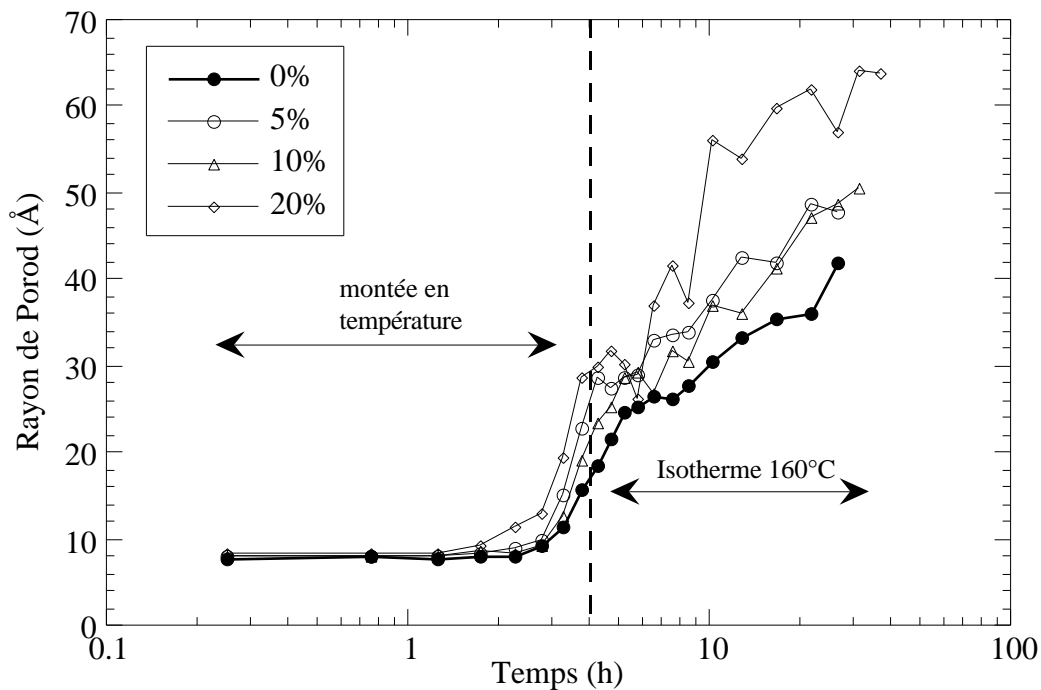


Figure IV.27 : alliage ternaire : évolution du rayon de Porod au cours du revenu à 160°C après une trempe eau, une maturation de trois jours à température ambiante en fonction du taux de prédéformation.

B.2.1b) Comparaison avec l'alliage 7010

Pour ce type de traitement thermique (trempe eau, maturation trois jours et revenu à 160°C avec montée en température à 30°C/heure), l'influence de la prédéformation sur le comportement de l'alliage 7010 est essentiellement la même que pour l'alliage ternaire.

- Étudions tout d'abord l'effet de la prédéformation sur les propriétés mécaniques (Figure IV.28). Il apparaît tout d'abord que le matériau subit une réversion assez marquée lors de la montée en température lorsqu'il a été prédéformé, alors que dans le cas du matériau non prédéformé, cette réversion n'est pas détectable par les propriétés mécaniques (bien que nous ayons pu voir par DSC qu'elle était tout de même présente). Ainsi l'effet de la prédéformation sur la réversion au cours de cette vitesse de montée est similaire à celui qu'on peut trouver dans l'alliage ternaire, et correspond bien aux observations faites pendant la maturation à température ambiante.
- Il apparaît par contre que l'effet de la prédéformation sur le pic de durcissement est toujours de décroître sa valeur. Même si cette chute reste assez faible, ceci est une différence notable par rapport à l'alliage ternaire, pour lequel il est nécessaire de dépasser 10% de prédéformation pour observer une détérioration de ce pic. D'autre part, le temps pour atteindre le pic de durcissement est d'autant plus court que la prédéformation est plus faible, ce qui n'était pas systématiquement observé dans l'alliage ternaire.
- Enfin, dans le stade de coalescence, la prédéformation entraîne une chute des propriétés mécaniques d'autant plus importante que la prédéformation est grande. Ceci correspond tout à fait aux observations faites sur l'alliage ternaire.

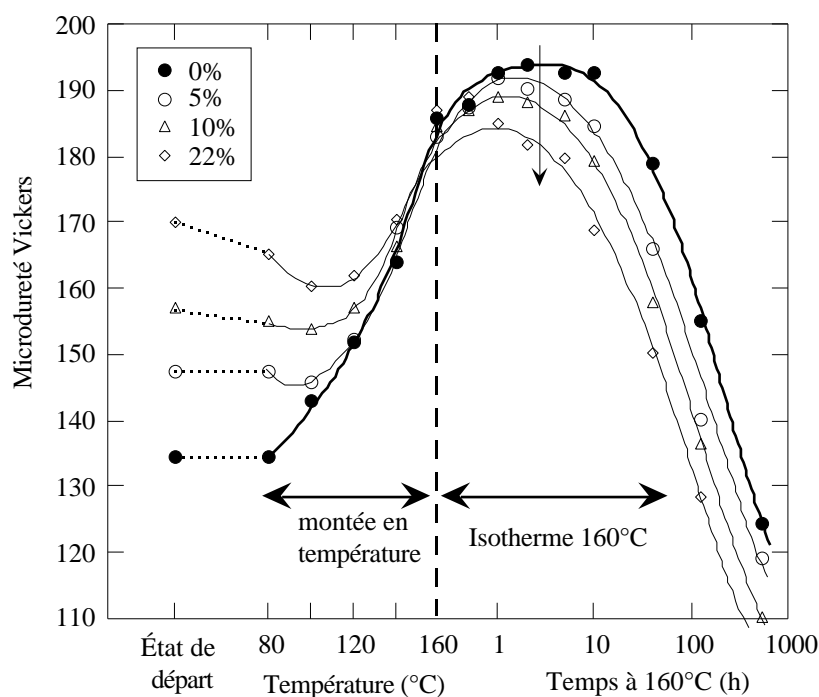


Figure IV.28 : 7010 : évolution de la microdureté au cours du revenu à 160°C avec montée en température à 30°C/h après une trempe eau, une maturation de trois jours à température ambiante en fonction du taux de prédéformation.

Nous pouvons expliquer une partie de ces résultats à l'aide des mesures in-situ du rayon de Porod en diffusion centrale des rayons X (Figure IV.29). Ici encore la dépendance de l'évolution de ce rayon en fonction de la prédéformation est très similaire à celle de l'alliage ternaire :

- Tout d'abord la prédéformation n'affecte pas la valeur du rayon de Porod des précipités à la fin de la maturation à température ambiante (nous avons pu vérifier également que, comme dans l'alliage ternaire, l'intensité intégrée en fin de maturation à température ambiante était plus faible dans l'état prédéformé).

- Au cours du revenu la taille des précipités augmente plus vite dans le cas du matériau prédéformé, ce qui va bien dans le sens de la chute de durcissement au cours de la coalescence que nous avons mesurée.

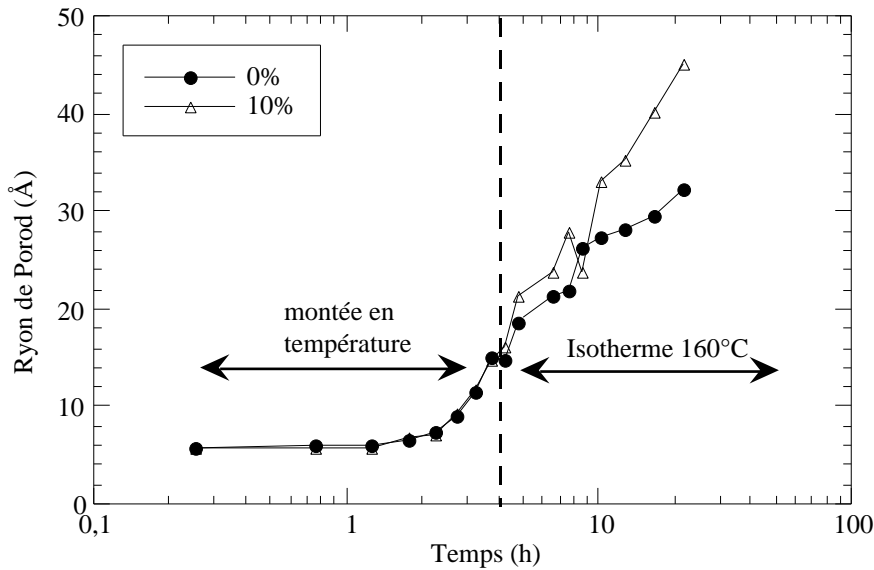


Figure IV.29 : 7010 : évolution du rayon de Porod au cours du revenu à 160°C avec montée en température à 30°C/h après une trempe eau, une maturation de trois jours à température ambiante en fonction du taux de prédéformation.

B.2.2. Trempe eau, vitesse de montée rapide

Nous allons maintenant étudier l'influence de la prédéformation dans une configuration moins favorable à la précipitation homogène : le cas d'une trempe eau, suivie d'une maturation de trois jours puis d'un revenu à 160°C avec une montée rapide en température.

Rappelons tout d'abord brièvement quelle est l'évolution de la microstructure de nos matériaux telle que nous avons pu la caractériser en MET (Chapitre III) :

- Aux temps courts de revenu, il y a précipitation massive de α' sur les dislocations, et précipitation de α' dans le volume. Les dislocations sont entourées d'une zone dénudée en précipités, puis d'une zone perturbée où la précipitation homogène existe mais est relativement grossière. Enfin, loin des dislocations, la précipitation est similaire à la précipitation en l'absence de dislocations.
- Aux temps longs de revenu, la précipitation sur les dislocations est toujours d'une taille supérieure à la précipitation homogène. La zone dénudée en précipités entourant les dislocations s'étend progressivement à l'ensemble du matériau.

B.2.2a) Alliage ternaire

Comme précédemment, nous considérerons tout d'abord l'évolution des propriétés mécaniques (Figure IV.30).

- Aux temps courts de revenu, on peut de nouveau observer une réversion. Cependant, comme dans le cas de la montée lente en température, ce régime de réversion ne change pas vraiment suivant le taux de prédéformation appliqué.
- L'effet le plus flagrant apparaît sur la valeur du pic de durcissement : en effet, si une faible prédéformation n'entraîne pas de modification sensible de ce maximum de durcissement, dès que la prédéformation devient importante la chute des propriétés mécaniques devient catastrophique.
- L'effet de la prédéformation sur le régime de coalescence est une baisse des propriétés mécaniques, d'autant plus importante que la prédéformation est forte, et à peu près constante au cours de la coalescence. Cette baisse correspond à un décalage de l'échelle des temps, probablement à cause de la diffusion accélérée le long des dislocations.

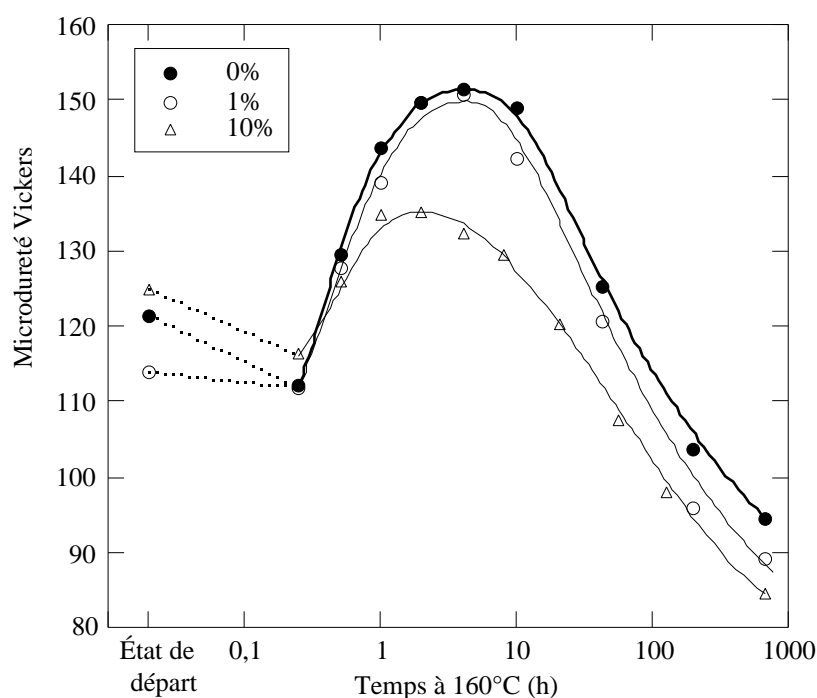


Figure IV.30 : alliage ternaire : évolution de la microdureté au cours du revenu à 160°C après une trempe eau, une prédéformation de 0 à 10%, une maturation de trois jours et une entrée en four chaud.

Essayons maintenant d'interpréter ces résultats à la lumière des résultats de calorimétrie différentielle (Figure IV.31).

- Les thermogrammes DSC confirment tout d'abord la faible dépendance de la réversion en fonction du taux de prédéformation. Nous pouvons voir dans le tableau IV.1 que l'énergie des réactions de réversion des zones GP ne dépend pas significativement du taux de prédéformation. Rappelons encore une fois qu'étant donné que la fraction volumique de zones GP présente à la fin de la maturation est plus faible dans le matériau prédéformé, une même quantité révertie correspond à une plus faible quantité de zones GP disponibles pour la précipitation de β' . Ce fait est confirmé par l'énergie dégagée lors de la précipitation : elle est d'autant plus grande que la prédéformation est importante, montrant que, dans le cas du matériau prédéformé, la fraction de zones GP en début de précipitation est plus faible que dans le matériau non prédéformé.
- L'apparition des phases durcissantes se fait de manière radicalement différente dans le matériau prédéformé : en accord avec les résultats de microscopie électronique, dans le matériau prédéformé la germination de β' sur les dislocations se fait à la même température, voire même à une température légèrement inférieure, à celle de la précipitation de β' en volume. Le pic de

transformation $\eta' \rightarrow \eta$ n'est alors plus détectable, car il ne concerne plus que les précipités en volume.

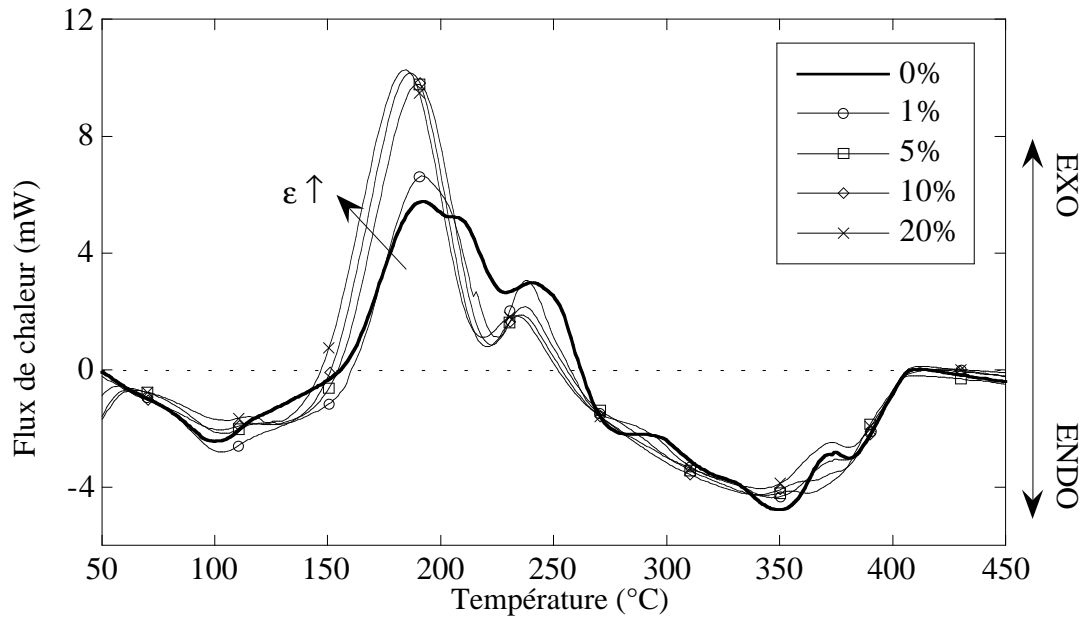


Figure IV.31 : alliage ternaire : thermogrammes DSC effectués à une vitesse de montée en température de 300°C/h après une trempe eau, une prédéformation de 0 à 20% et une maturation à température ambiante de trois jours.

Il apparaît également que l'influence d'une prédéformation de 1% affecte peu la précipitation, ce qui correspond aux propriétés mécaniques mesurées.

Taux de prédéformation	0%	1%	5%	10%	20%
Réversion GPs	5.8	7.7	6.4	6.2	5.4
Précipitation	15.5	13.6	17.5	18.1	19.2
Dissolution	17.9	17.7	18.6	19.2	17.5

Tableau IV.1 : évolution de l'énergie dégagée (en valeur absolue) lors des réactions de réversion des zones GP et de précipitation puis dissolution des précipités (en J/g) au cours des essais de DSC de la figure IV.30 en fonction de la prédéformation.

Nous pouvons affiner notre interprétation en considérant les résultats de diffusion centrale des rayons X.

- Considérons tout d'abord l'évolution du rayon de Porod (Figure IV.32). Il est très surprenant de constater que le rayon de Porod ne dépend absolument pas de la prédéformation!! À première vue, ceci est en totale contradiction avec les résultats de microscopie, de calorimétrie et des essais mécaniques. En fait, il faut revenir à la définition du rayon de Porod. En effet, celui-ci est proportionnel au rapport entre le volume et la surface des précipités. Or nous avons vu dans le chapitre III que les précipités sur les dislocations ont des rapports d'élanement bien supérieurs à ceux des précipités dans le volume, qui sont plutôt équiaxes. Ainsi, les précipités sur les dislocations peuvent présenter la même surface spécifique que les précipités en volume, tout en ayant une taille plus grande selon une direction.

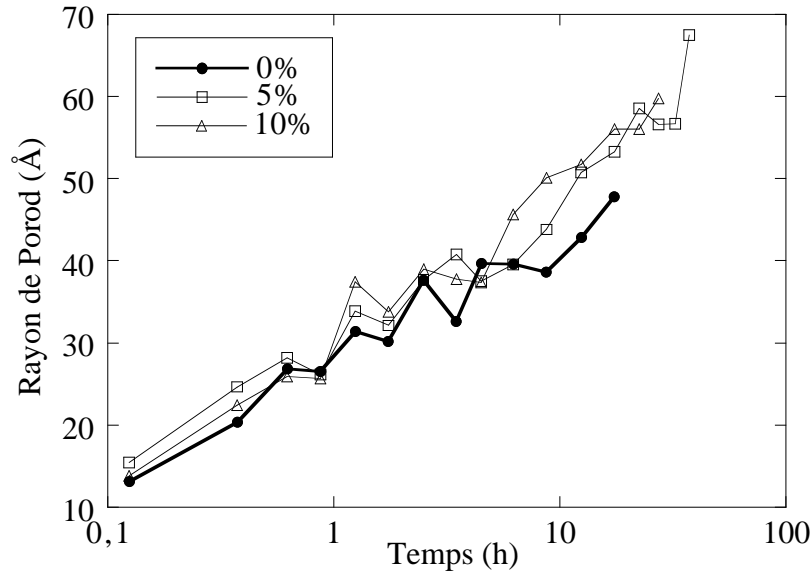


Figure IV.32 : alliage ternaire : évolution du rayon de Porod au cours du revenu à 160°C après une trempe eau, une maturation de trois jours et une montée rapide en température en fonction du taux de prédéformation.

Pour confirmer cette interprétation, nous pouvons comparer les spectres de diffusion centrale des matériaux déformés et non déformés dans un tracé de Guinier (représentant $\ln(I)$ en fonction de q^2 , I étant l'intensité mesurée au vecteur de diffusion q) (Figure IV.33).

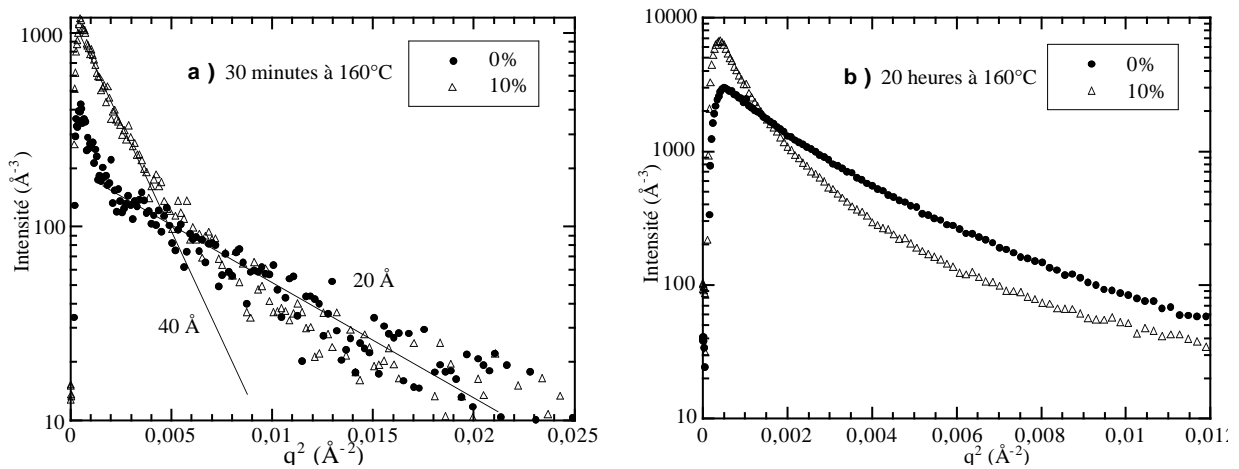


Figure IV.33 : alliage ternaire : tracés de Guinier pour les matériaux non prédéformé et prédéformé de 10% après une trempe eau, suivi de 3 jours de maturation puis d'une revenu de a) 30 minutes et b) 20 heures à 160°C avec montée rapide en température.

- Au tout début de la précipitation (après 30 minutes à 160°C), il est possible de séparer les populations de précipités sur les dislocations et dans le volume : sur les dislocations les précipités ont un rayon maximal d'environ 40 Å, alors que les précipités dans le volume ont un rayon d'environ 20 Å, qui est identique au rayon des précipités dans le matériau non prédéformé. Ces résultats sont en bon accord avec les observations en MET du chapitre III, tant qualitativement que quantitativement.
- Après un temps de revenu de 20 heures à 160°C, il n'est plus possible de séparer les deux populations de précipités dans le matériau prédéformé, le tracé de Guinier présentant une concavité continue. Cependant, on peut observer qualitativement que la taille maximale des

précipités est plus grande dans le matériau prédéformé : la diffusion est regroupée à plus petits angles.

En conclusion, la microstructure du matériau prédéformé puis revenu à 160°C avec une montée rapide en température diffère par de nombreux aspects de la microstructure du matériau non prédéformé. Pour les temps courts de revenu les précipités sont de natures différentes. La taille moyenne des précipités est plus grande dans le matériau prédéformé, mais la différence est surtout marquante en ce qui concerne la taille maximale des précipités. Enfin, nous avons vu en MET que la répartition en taille des précipités était élargie et leur répartition spatiale modifiée.

Au vu de ces résultats, il n'apparaît pas de raison immédiate permettant d'expliquer la très forte chute de durcissement causée par la prédéformation au cours de ce traitement thermique. En particulier, il n'apparaît pas clairement pourquoi on observe une telle chute de durcissement lors d'une montée rapide en température et non lors d'une montée lente. Dans le chapitre V (modélisation), nous testerons plusieurs hypothèses, et nous verrons que la chute de pic de durcissement est essentiellement liée à l'élargissement de la distribution en taille des précipités, alors que la moyenne reste à peu près identique.

B.2.2b) Comparaison avec l'alliage 7010

L'effet de la prédéformation sur le revenu dans le cas de l'alliage 7010 dans ces mêmes conditions de traitement thermique est très similaire à celui de l'alliage ternaire, comme nous pouvons le voir par microdureté (Figure IV.34), DSC (Figure IV.35) et diffusion centrale des RX (Figure IV.36). Cependant, il existe certaines différences importantes :

- Au niveau des propriétés mécaniques, l'effet de la prédéformation est sensiblement le même que dans l'alliage ternaire.
- Au niveau des transformations de phases telles qu'on peut les observer par DSC, le comportement du 7010 est similaire au comportement de l'alliage ternaire. Notamment, en étudiant l'aire sous le pic de précipitation durcissante, on peut clairement observer que la fraction qui précipite est d'autant plus grande que la prédéformation est importante (tableau IV.2). Comme la fraction totale de précipités est indépendante de la prédéformation, ceci montre bien que la quantité de zones GP au moment de la germination de η' et η est plus faible dans le matériau prédéformé. Il n'y a pas d'influence notable de la prédéformation sur la quantité révertie ni sur la dissolution finale des phases précipitées.

Une différence par rapport à l'alliage ternaire apparaît cependant : contrairement à ce qui se passe dans celui-ci, le début de précipitation de η' et η a lieu à une température plus élevée dans le matériau prédéformé par rapport au matériau non prédéformé. Ceci s'explique simplement : dans le matériau non prédéformé nous avons vu que le pic de transformation $\eta' \rightarrow \eta$ est très éloigné en température du pic de formation de η' . Ainsi, lorsque pour le matériau prédéformé une grande partie de cette précipitation de η' est remplacée par la précipitation directe de η , celle-ci n'a pas lieu à une température si basse que la température de formation de η' . En fait la température de formation de η sur les dislocations semble être à peu près identique dans l'alliage ternaire et dans le 7010.

- Au niveau de l'évolution de la taille de la précipitation, on notera une différence de taille par rapport à l'alliage ternaire : cette fois-ci, une prédéformation entraîne une forte augmentation du rayon de Porod! L'examen qualitatif de la microstructure au MET ne nous permet pas d'expliquer cette différence. Nous pouvons simplement dire qu'elle est probablement due à une combinaison, dans le cas de l'alliage 7010, d'une plus grande

différence de taille moyenne et d'un rapport d'éclatement moins grand des précipités sur les dislocations, sans pouvoir vraiment avancer d'explication de cette observation.

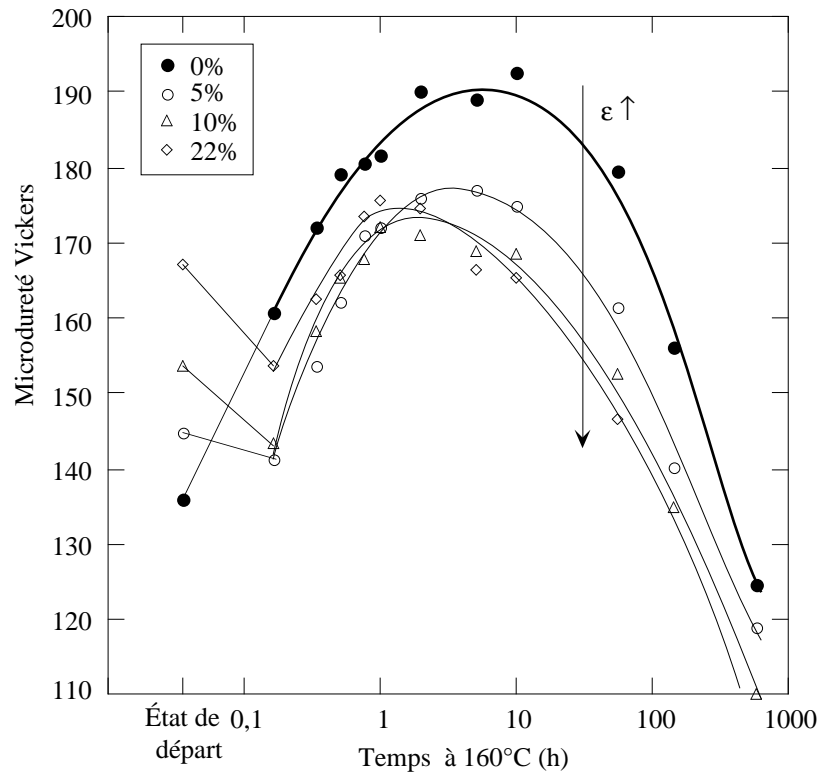


Figure IV.34 : 7010 : évolution de la microdureté au cours du revenu à 160°C après une trempe eau, une prédéformation de 0 à 10%, une maturation de trois jours et une entrée en four chaud.

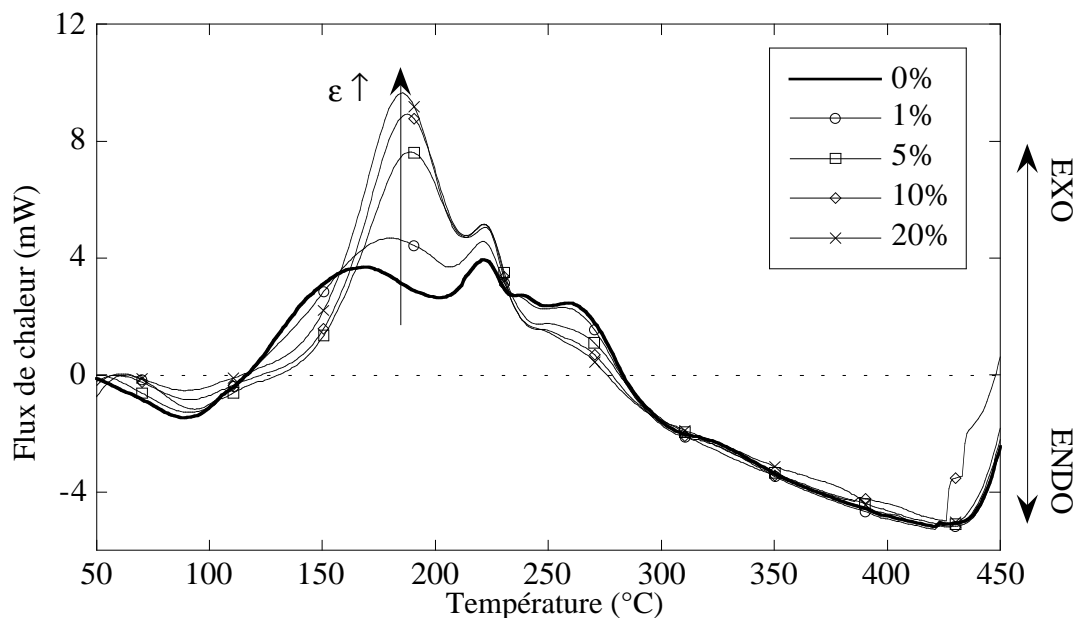


Figure IV.35 : 7010 : thermogramme DSC effectué à 5°C/min après une trempe eau, une prédéformation de 0 à 20% et une maturation de 3 jours.

Cette différence a deux conséquences pratiques notables. D'une part, elle indique les limites de l'utilisation de la diffusion centrale dans le cas de structures complexes comme

celles-ci, qui combinent plusieurs populations de précipités avec des tailles et des morphologies différentes. D'autre part elle indique que ce type de différence de comportement ne se traduit pas forcément par des différences de propriétés mécaniques.

Taux de prédéformation	0%	1%	5%	10%	20%
Réversion GPs	2.4	1.6	2.2	1.3	0.7
Précipitation	18.8	20.9	21.9	23.5	25.3
Dissolution	25.7	26.5	25.2	-	24.7

Tableau IV..2 : évolution de l'énergie dégagée (en valeur absolue) lors des réactions de réversion des zones GP et de précipitation puis dissolution des précipités (en J/g) au cours des essais de DSC de la figure IV.34 en fonction de la prédéformation.

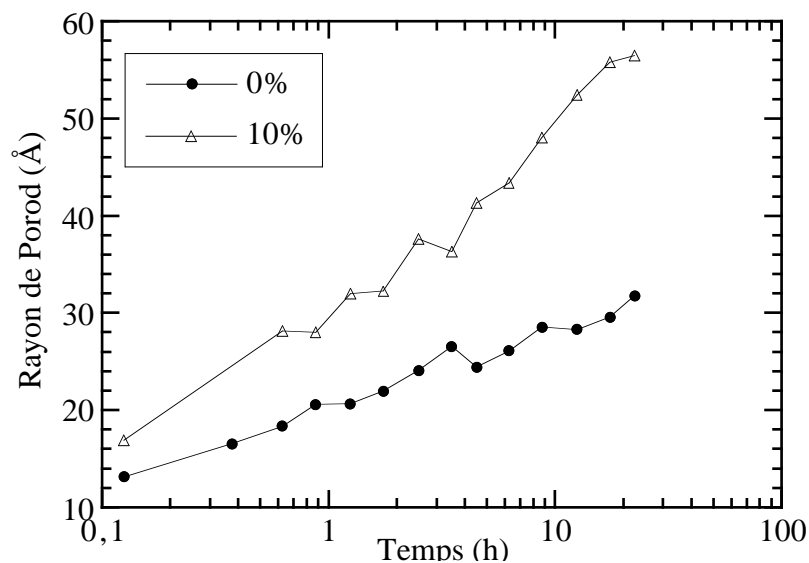


Figure IV.36 : 7010 : évolution du rayon de Porod au cours du revenu à 160°C effectué après une trempe eau, une prédéformation de 0 à 10%, une maturation de 3 jours puis une montée en température rapide.

B.2.3. Trempe air

Pour ce type de traitement thermique, nous n'avons étudié que l'alliage 7010. En effet, l'étude de la prédéformation après une trempe lente implique la combinaison d'un grand nombre d'hétérogénéités et rend le problème extrêmement complexe. Cependant, le comportement du 7010 dans cette configuration fait apparaître un nouveau type d'influence de la prédéformation sur le revenu, et mérite à ce titre d'être brièvement présenté.

Nous pouvons voir sur les figures IV.37 et IV.38 l'effet d'une prédéformation de 10% sur la microdureté au cours d'un revenu à 160°C avec respectivement une montée lente et rapide en température. Comme nous l'avons vu lors de l'étude de la maturation à température ambiante, après trois jours la dureté du matériau prédéformé reste nettement plus élevée que celle du matériau non prédéformé. Il apparaît ici que l'incrément de précipitation du matériau non prédéformé lors du revenu n'est pas suffisant pour dépasser l'érouissage du matériau prédéformé.

Il apparaît d'autre part que le matériau prédéformé n'est absolument pas sensible à la vitesse de montée en température, contrairement au matériau non prédéformé. Ceci est simplement dû au fait qu'il ne présente aucun durcissement significatif! Ainsi, pour une vitesse de montée rapide, le matériau prédéformé montre des propriétés mécaniques bien supérieures au matériau non prédéformé.

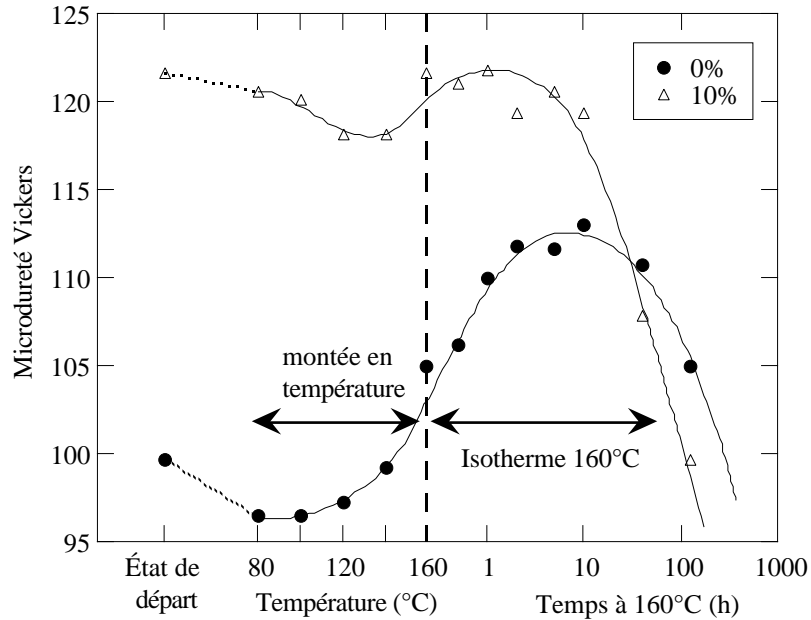


Figure IV.37 : 7010 : influence de la prédéformation appliquée après une trempe air sur la précipitation lors d'un revenu effectué à 160°C après trois jours à température ambiante et une montée en température de 30°C/h

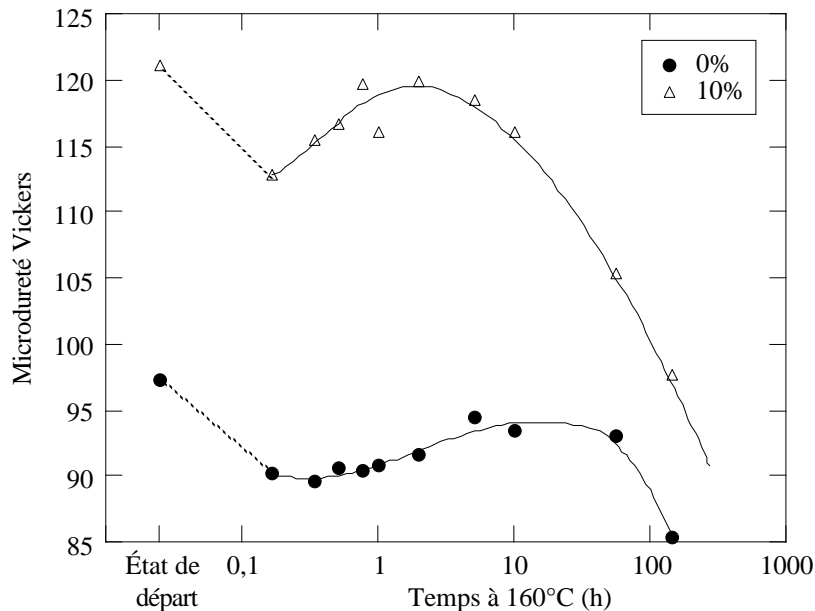


Figure IV.38 : 7010 : influence de la prédéformation appliquée après une trempe eau sur la précipitation lors d'un revenu effectué à 160°C après trois jours à température ambiante et une introduction en four chaud

B.3. Influence du traitement thermique sur le revenu d'un état prédéformé

Après avoir étudié dans les parties précédentes l'effet d'une prédéformation sur le revenu au cours d'une séquence de traitement thermomécanique, nous pouvons également représenter les données d'une manière différente : c'est-à-dire étudier la sensibilité aux différents paramètres du revenu pour un matériau prédéformé. Notamment, nous comparerons celle-ci à la sensibilité au traitement thermique d'un matériau non prédéformé telle que nous l'avons étudiée dans la partie A. N'ayant pas étudié de façon systématique l'effet de la prédéformation sur le revenu après une trempe lente, nous nous limiterons ici à l'étude de la sensibilité à la vitesse de montée en température.

B.3.1. Alliage ternaire

Nous avons représenté dans la figure IV.39 l'évolution de la microdureté lors d'un revenu à 160°C après une trempe eau, pour les vitesses de montée en température lente et rapide. Nous pouvons voir que dans ce cas l'augmentation de la vitesse de montée en température conduit à une chute très importante du pic de durcissement. Ceci traduit bien le fait que la microstructure est peu perturbée par une prédéformation dans le cas d'une montée lente, mais par contre l'est très fortement lors d'une montée rapide. Ainsi, l'alliage prédéformé est bien plus sensible à la vitesse de montée en température qu'un alliage non prédéformé.

Enfin, il est intéressant de noter que, dans ce cas également, le stade de coalescence n'est pas influencé par la vitesse de montée en température, et ceci malgré les différences importantes de microstructure initiale.

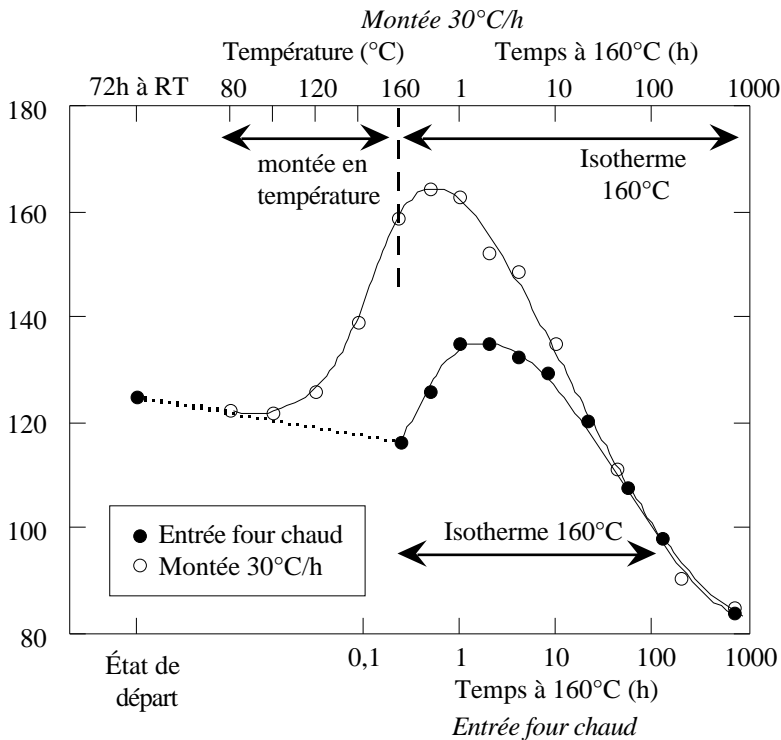


Figure IV.39 : Alliage ternaire : influence de la vitesse de montée en température sur la précipitation après une trempe eau, une prédéformation de 10%, 3 jours à température ambiante et un revenu à 160°C. L'échelle de température / temps du haut correspond à la vitesse de montée de 30°C/h et l'échelle de temps du bas à l'introduction en four chaud.

On peut confirmer par l'étude des thermogrammes DSC les causes de cette forte sensibilité (figure IV.40). Outre le décalage des températures de précipitation, naturel lorsqu'on compare deux vitesses de montée en température différentes, on peut observer dans le cas de la montée

rapide une plus forte dissolution, un élargissement du pic de précipitation de η sur les dislocations et la disparition du pic séparé de transformation $\eta' \rightarrow \eta$ que l'on peut observer dans le cas de la montée lente en température. Bien que ces effets soient compatibles avec une forte sensibilité à la vitesse de montée en température, nous voyons clairement qu'ils ne permettent pas de l'expliquer à eux seuls, et notamment d'expliquer pourquoi cette sensibilité est plus grande que dans le matériau non prédéformé. Pour expliquer cette différence il est nécessaire de considérer l'évolution de la microstructure telle que nous l'avons déterminée par microscopie électronique : notamment son hétérogénéité spatiale et la dispersion en taille des précipités.

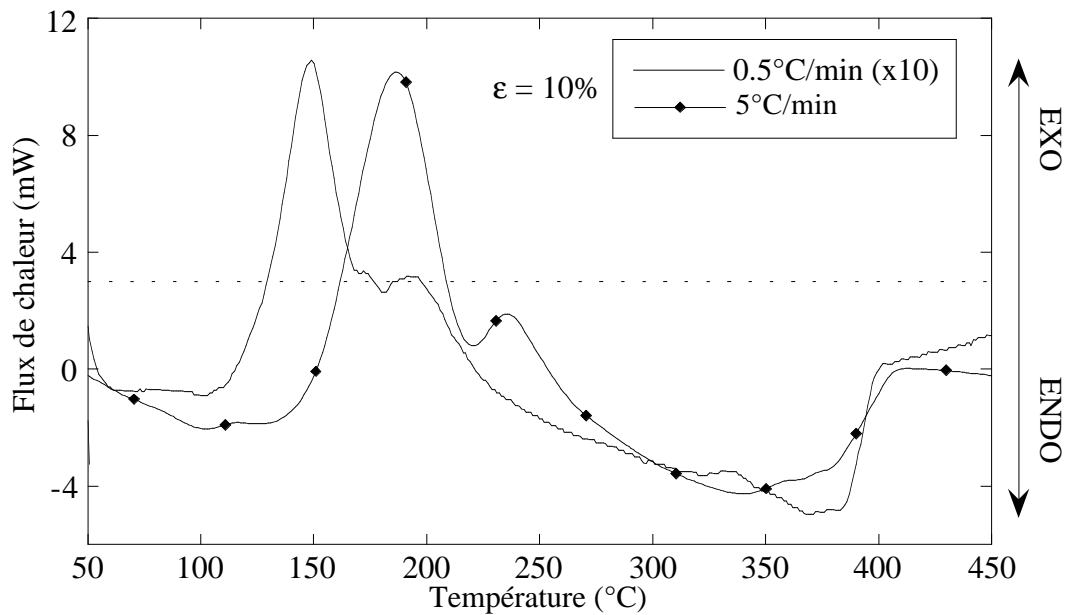


Figure IV.40 : Alliage ternaire : influence de la vitesse de montée en température sur le thermogramme DSC après une trempe eau, une prédéformation de 10% et une maturation de trois jours.

B.3.2 Comparaison avec l'alliage 7010

Nous pouvons voir sur la figure IV.41 que la sensibilité à la trempe dans l'état prédéformé est également très forte. Le contraste avec le matériau non prédéformé est ici encore plus grand que dans l'alliage ternaire. En effet, nous avons vu précédemment que dans celui-ci la vitesse de montée en température n'influence pratiquement pas les propriétés mécaniques : le 7010 non prédéformé n'est pas du tout sensible à la vitesse de montée en température.

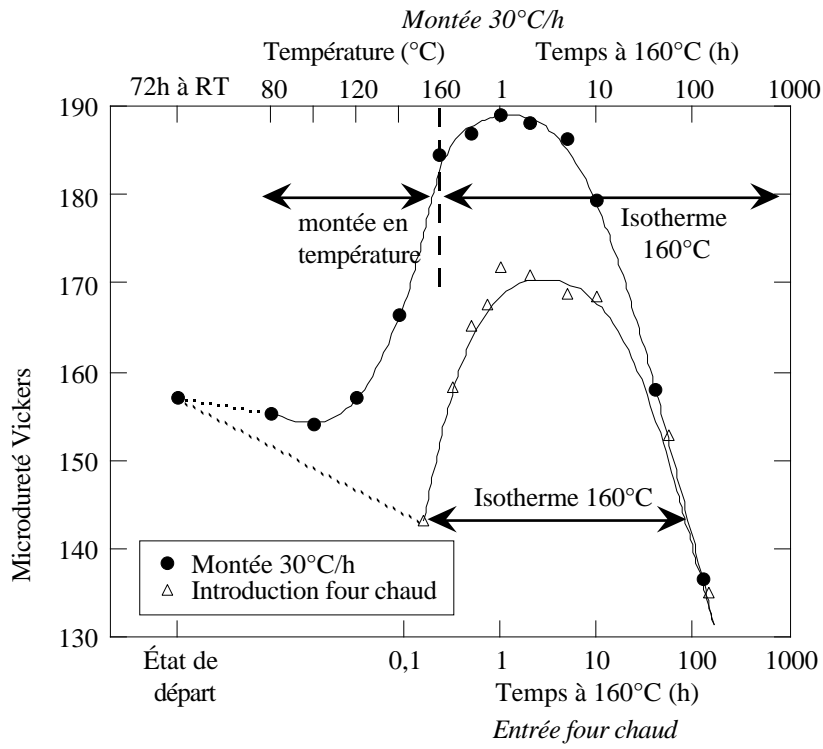


Figure IV.41 : 7010 : influence de la vitesse de montée en température sur l'évolution de la microdureté lors du revenu à 160°C après une trempe eau, une prédéformation de 10% et une maturation de 3 jours à température ambiante.

B.4. Récapitulation de l'effet de la prédéformation

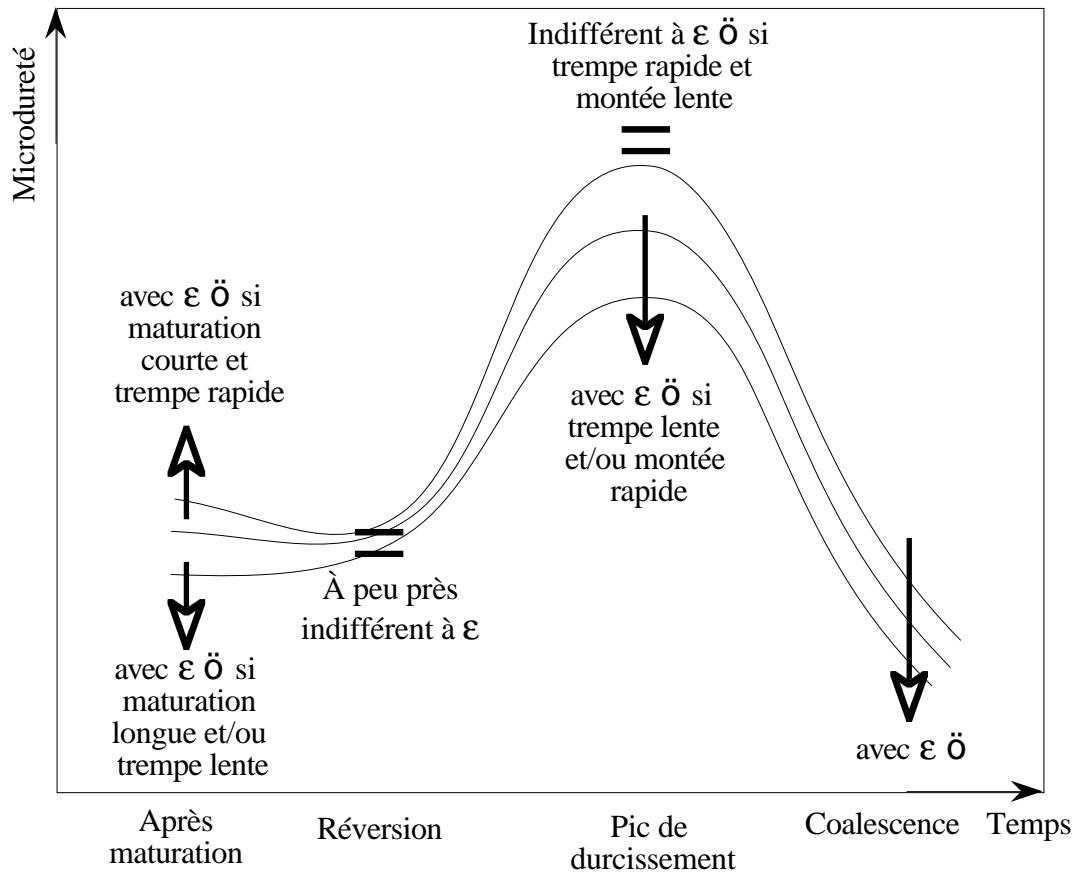


Figure IV.42 : Schéma d'une courbe de durcissement récapitulant les effets de la prédéformation en fonction du traitement thermique appliqué

∂ Effet de la prédéformation sur la maturation à température ambiante

- Dans l'alliage ternaire la prédéformation induit un ralentissement de la maturation à température ambiante. Nous avons pu associer cet effet à l'annihilation progressive des lacunes en sursaturation sur les dislocations. Ce ralentissement est plus sensible dans le cas de la trempe rapide du fait de la plus grande concentration initiale de lacunes pouvant être éliminées. Ce ralentissement correspond essentiellement à une diminution de la fraction volumique transformée, et non pas à une variation notable du rayon des précipités formés : il peut se décrire simplement par une dilatation de l'échelle de temps.
- Dans le 7010 l'effet est similaire. La seule différence notable est une plus grande sensibilité à la trempe : une trempe lente suivie d'une déformation supprime pratiquement toute capacité de maturation à température ambiante.

Σ Effet de la prédéformation sur la réversion lors de la montée en température

- Dans l'alliage ternaire, la prédéformation n'induit pas de modification notable de la quantité révertie lors de la montée en température, que ce soit lors d'une montée en température lente ou rapide. Cependant, une même quantité révertie correspond à une quantité de zones GP disponibles pour la germination de la phase η' plus faible dans le cas du matériau prédéformé, qui en a au départ une fraction moindre.

- Dans le 7010, le comportement en réversion ne laisse pas apparaître de différence notable avec l'alliage ternaire.

Π *Effet de la prédéformation sur le maximum de durcissement*

Nous allons ici décrire successivement les cas où l'effet de la prédéformation sur le maximum de durcissement est très favorable, indifférent ou défavorable.

• **Effet très favorable**

Le seul cas que nous ayons rencontré où la prédéformation améliore de façon significative le maximum de durcissement est le cas pathologique où celui-ci est pratiquement inexistant, c'est-à-dire dans l'alliage 7010 après une trempe air : la fraction de soluté disponible pour la précipitation durcissante est très faible et les zones GP pouvant servir de germes sont pratiquement inexistantes. La prédéformation apporte simplement son durcissement propre.

• **Effet à peu près indifférent**

Dans l'alliage ternaire, le maximum de durcissement est à peu près indifférent au taux de déformation lorsque le traitement thermique est favorable à la précipitation homogène, c'est-à-dire pour le matériau trempé à l'eau, et pour une montée en température lente au revenu. Dans ce cas en effet, la germination de η' dans le volume peut se faire efficacement sur les zones GP, et la précipitation grossière sur les dislocations ne concerne qu'un volume restreint du matériau.

Il faut noter cependant qu'une forte déformation dans ce cas induit une légère baisse du maximum de durcissement.

Dans le 7010 on observe le même type de dépendance, avec tout de même une baisse légèrement plus sensible du maximum de durcissement en fonction du taux de déformation.

• **Effet fortement négatif**

Dans l'alliage ternaire, la prédéformation diminue fortement les propriétés mécaniques au pic de durcissement lorsque la précipitation homogène est difficile. C'est le cas pour une trempe eau et une montée rapide en température lors du revenu. Dans ce cas la perte de durcissement au pic est associée à la précipitation en volume plus difficile de la phase durcissante η' , principalement au voisinage des dislocations, comme nous l'avons montré dans le chapitre III. Cette perte de durcissement ne peut être expliquée par une simple perte de fraction durcissante : elle correspond dans une large mesure à l'élargissement de la distribution en taille des précipités.

Dans le 7010, on observe le même type de dépendance. Une différence entre le 7010 et l'alliage ternaire réside dans les températures de précipitation (vues par DSC) : dans l'état non déformé, la précipitation de η' a lieu à plus basse température dans l'alliage 7010. Dans l'état déformé, la précipitation de η sur les dislocations a lieu à la même température dans l'alliage ternaire et dans le 7010. Cette température est légèrement plus basse que dans le cas non déformé pour l'alliage ternaire, mais nettement plus haute que dans le cas non déformé pour le 7010. Ainsi, dans une certaine mesure, la prédéformation accélère la précipitation dans l'alliage ternaire et la ralentit dans le 7010. Cependant, cette différence ne se traduit pas par une différence de comportement au niveau des propriétés mécaniques.

π *Effet de la prédéformation sur le régime de coalescence*

- Dans l'alliage ternaire, la prédéformation induit une accélération du régime de coalescence, accélération d'autant plus grande que le taux de prédéformation est important. On peut associer cette accélération à une diffusion accélérée le long des dislocations et à la perte de soluté de la matrice au profit des précipités sur les dislocations, qui grossissent donc plus vite.
- L'alliage 7010 montre un comportement tout à fait similaire

] Sensibilité au traitement thermique après une prédéformation

Que ce soit dans l'alliage ternaire ou le 7010, on note une plus grande sensibilité à la vitesse de déformation de l'état prédéformé par rapport à l'état non prédéformé. En effet, en présence de sites de germination hétérogène et de zones dénudées en lacunes et zones GP, les propriétés mécaniques sont nettement plus sensibles à un traitement thermique peu favorable à une bonne germination.

C. PRECIPITATION DYNAMIQUE

Lorsqu'on déforme plastiquement un matériau dans un état sursaturé, le matériau peut se décomposer pendant la déformation plastique, avec une cinétique bien plus grande que la décomposition "statique" en l'absence de déformation. Nous avons rencontré cette précipitation dynamique dans nos alliages, et avons pu la caractériser par deux méthodes expérimentales : la diffusion Centrale des rayons X, réalisée au Synchrotron à Grenoble, et la résistivité in-situ, réalisée dans le cadre d'une collaboration avec l'Université McMaster (Hamilton, Canada) et l'Université de Cambridge (UK).

C.1. Étude par diffusion centrale des rayons X

C.1.1. Résultats bruts : caractérisation qualitative

Tout d'abord il est intéressant de présenter les résultats bruts : sur cette base nous pourrions discuter de l'existence d'une preuve expérimentale de la précipitation dynamique.

C.1.1a) Alliage ternaire

Nous pouvons voir dans la figure IV.43a les spectres de diffusion centrale en solution solide et après une déformation de 10% effectuée sur cette solution solide. Avant la déformation on peut à peine détecter un début de mise en amas. Par contre, après une déformation de 10%, une précipitation a clairement eu lieu. Nous verrons dans le paragraphe suivant comment nous pouvons caractériser cette précipitation. Dans la figure IV.43b on peut voir que cette précipitation est d'autant plus avancée que la déformation est importante (les spectres de diffusion centrale sont lissés pour plus de clarté).

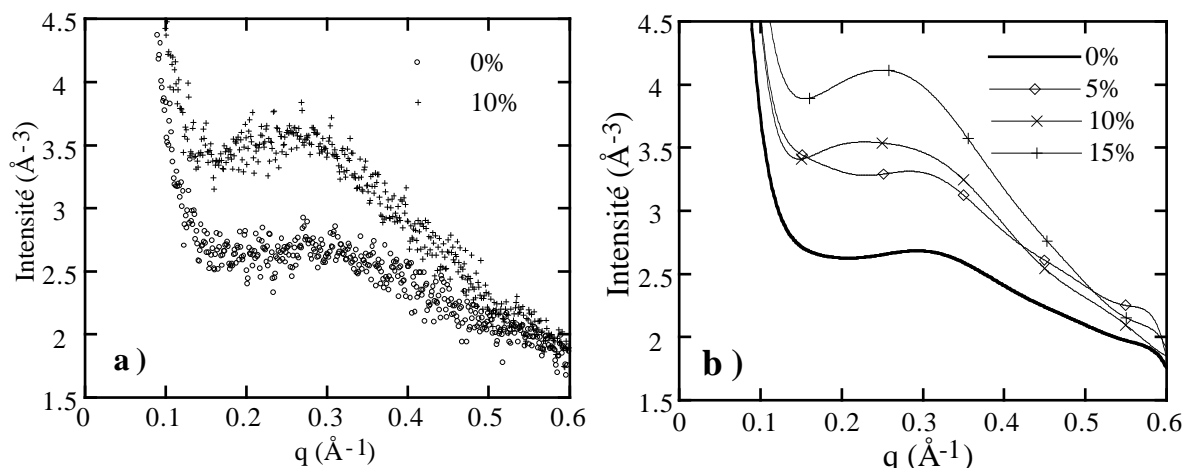


Figure IV.43 : alliage ternaire : spectres de diffusion centrale dans les états non déformé et déformé à différents taux immédiatement après une mise en solution et une trempe eau. En (a) sont représentés les spectres tels quels pour l'état non déformé et une déformation de 10%, en (b) les spectres lissés pour tous les taux de déformation.

Lorsque la déformation est effectuée après une maturation à température ambiante de 24 heures, le phénomène est qualitativement similaire : nous pouvons voir sur la figure IV.44 que la déformation se traduit par une augmentation du signal de diffusion centrale existant, augmentation d'autant plus importante que la déformation est grande. Bien sûr, cette augmentation est moins nette que dans le cas du matériau en solution solide, du fait du signal important des zones GP préexistantes à la déformation.

De plus, on peut observer que la différence entre les signaux avant et après déformation est localisée à de plus petits angles que dans le cas d'une déformation en solution solide. Nous verrons dans le paragraphe suivant comment ceci peut se quantifier en tailles de précipités.

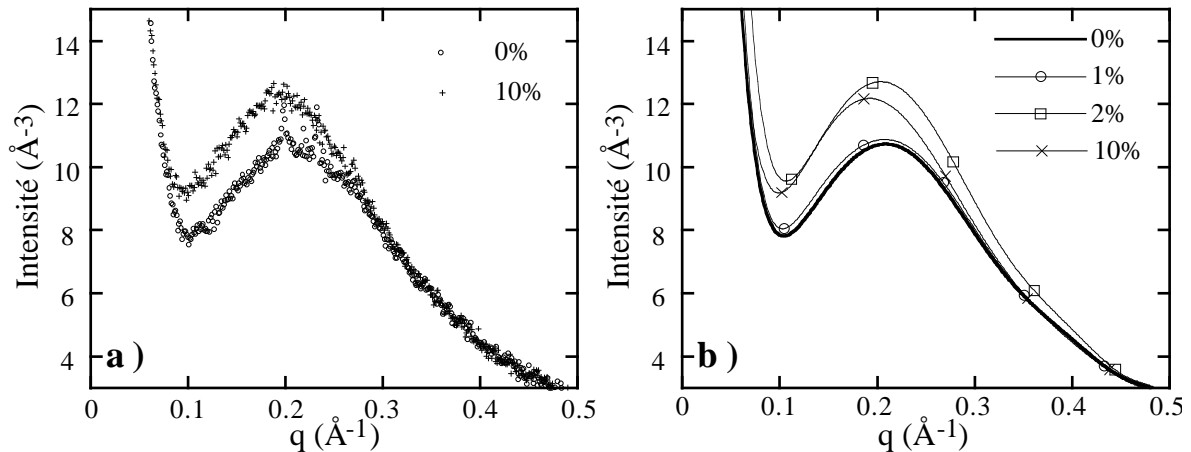


Figure IV.44 : alliage ternaire : spectres de diffusion centrale dans les états non déformé et déformé à différents taux après une mise en solution, une trempe eau et 24 heures à température ambiante. En (a) sont représentés les spectres tels quels pour l'état non déformé et une déformation de 10%, en (b) les spectres lissés pour tous les taux de déformation.

Lorsque la déformation est effectuée après 3 jours à température ambiante, c'est-à-dire avec une structure de zones GP bien établie, on peut voir sur la figure IV.45 que la déformation induit toujours une augmentation du signal de diffusion centrale. L'augmentation du signal de rayons X est localisée à des angles assez faibles : les précipités créés sont donc de grande taille.

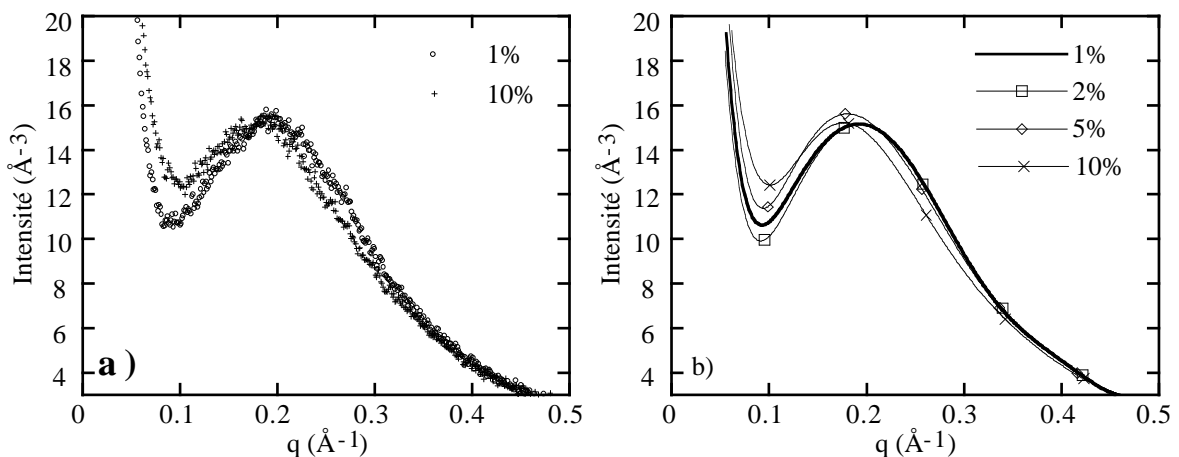


Figure IV.45 : alliage ternaire : spectres de diffusion centrale dans les états non déformé et déformé à différents taux après une mise en solution, une trempe eau et 3 jours à température ambiante. En (a) sont représentés les spectres tels quels pour l'état non déformé et une déformation de 10%, en (b) les spectres lissés pour tous les taux de déformation.

C.1.1b) Comparaison avec l'alliage 7010

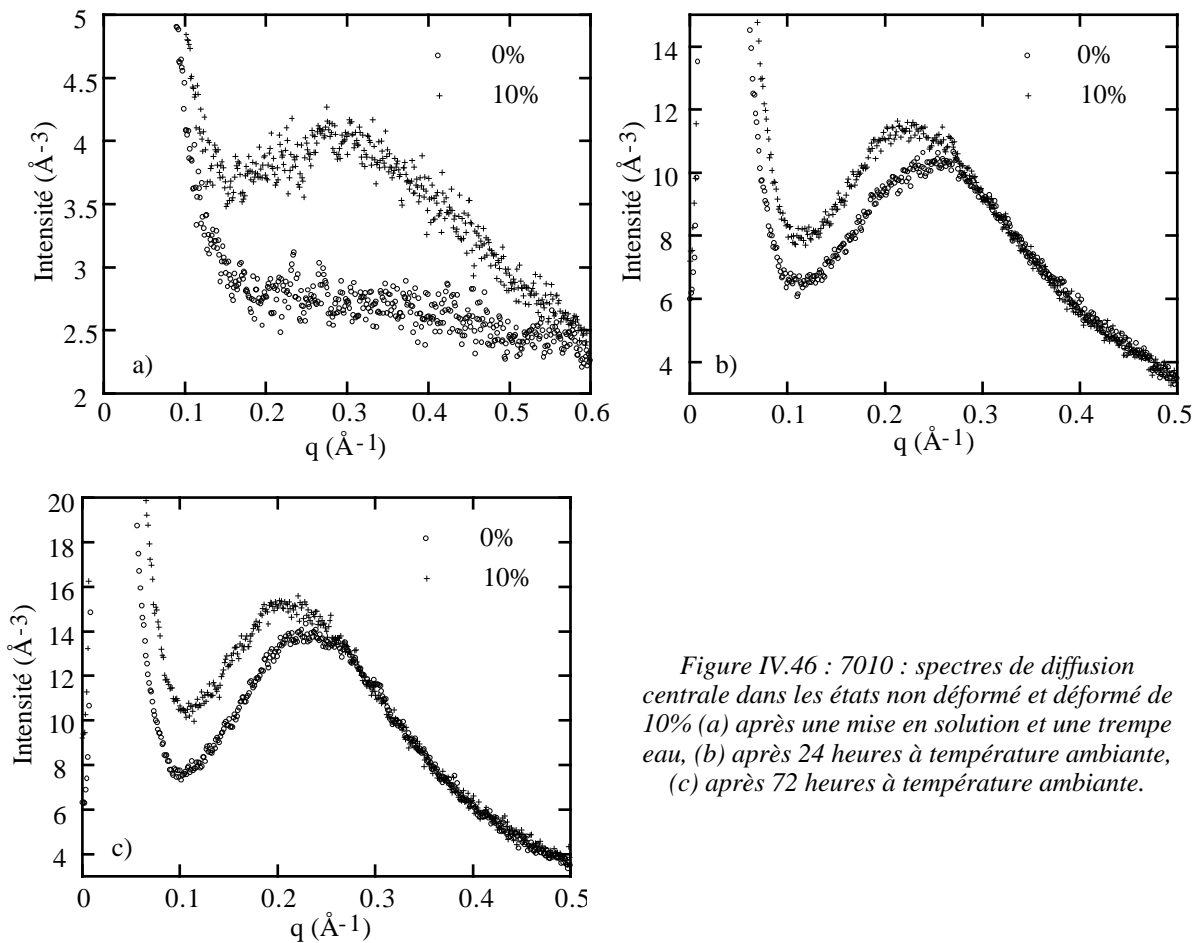


Figure IV.46 : 7010 : spectres de diffusion centrale dans les états non déformé et déformé de 10% (a) après une mise en solution et une trempe eau, (b) après 24 heures à température ambiante, (c) après 72 heures à température ambiante.

Nous avons effectué les mêmes expériences sur l'alliage 7010, mais seulement pour une déformation de 10%. Nous pouvons voir sur les figures IV.46(a), (b) et (c) que les mêmes phénomènes ont lieu : une augmentation du signal de diffusion centrale avec la prédéformation, que ce soit en solution solide ou en présence de zones GP, cette augmentation ayant lieu à de plus petits angles lorsque la déformation a lieu en présence de zones GP préexistantes.

C.1.2. Informations quantitatives

Nous allons maintenant tenter de caractériser plus quantitativement cette précipitation dynamique. Pour cela, on peut partir de deux hypothèses : soit la déformation crée de nouveaux précipités, soit elle fait grossir les précipités existants. Dans les deux cas, si l'on représente la différence entre le signal de diffusion centrale après et avant déformation, on peut obtenir une idée de la fraction volumique précipitée lors de la déformation en calculant l'intensité intégrée de la courbe "nette". De plus, en représentant cette courbe "nette" dans un tracé de Guinier, on peut estimer le rayon des précipités produits. Bien sûr, ce rayon n'a de sens que dans l'hypothèse où la déformation crée de nouveaux précipités.

Nous pouvons voir dans les figures IV.47 (a) et (b) les courbes "nettes" de diffusion centrale pour l'alliage ternaire en solution solide et après 24 heures à température ambiante : on peut y voir la différence entre les spectres non déformés et les spectres déformés. Nous n'avons pas pu représenter ces spectres pour l'alliage ternaire déformé après trois jours à température ambiante car nous ne disposons pas dans cet état de spectre fiable pour l'état non déformé.

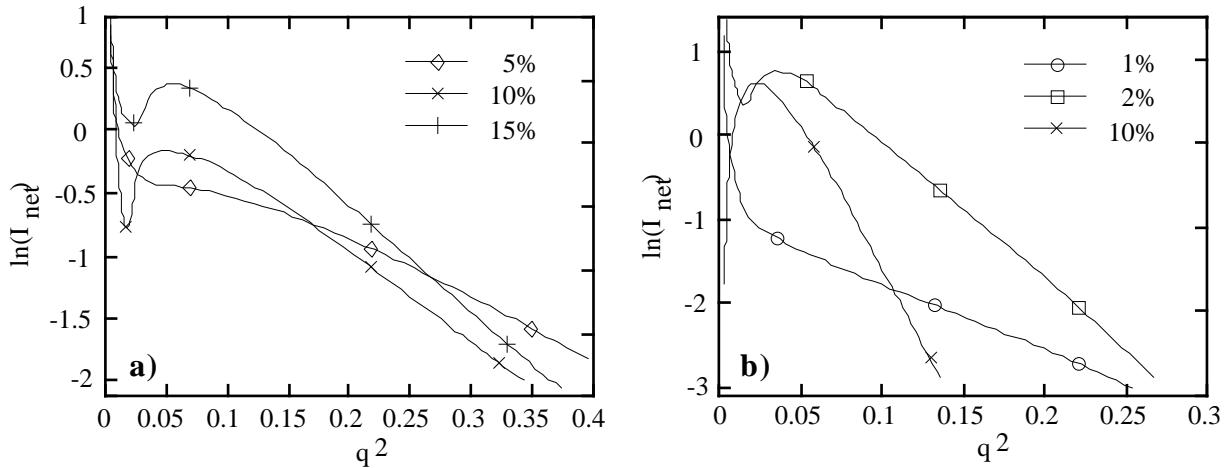


Figure IV.47 : Alliage ternaire : tracés de Guinier des spectres "nets", c'est-à-dire des spectres des matériaux déformés dont on a soustrait le spectre du matériau non déformé. (a) pour une déformation effectuée immédiatement après la mise en solution et trempe eau, (b), pour une déformation effectuée après 24 heures à température ambiante.

Nous avons représenté sur la figure IV.49 (a) l'évolution du rayon de Guinier que l'on peut déduire des figures IV.47 (a) et (b) en fonction du taux de déformation. Nous pouvons voir que lorsque la déformation a lieu en solution solide, le rayon des précipités créés est proche du rayon de la précipitation "statique" : le mécanisme de précipitation dynamique semble être dans ce cas la précipitation de nouvelles zones GP à un rayon proche du rayon de germination en volume.

Lorsque la déformation a lieu en présence de zones GP, le rayon des précipités produits est nettement plus grand, sauf pour le plus faible taux de déformation. Ainsi il semble que dans ce cas la précipitation dynamique ait plutôt lieu par grossissement des précipités existants.

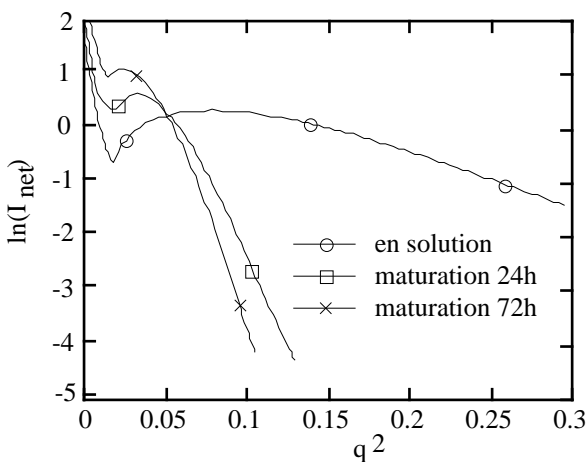


Figure IV.48 : 7010 : tracés de Guinier des spectres "nets", c'est-à-dire des spectres des matériaux déformés de 10% dont on a soustrait le spectre du matériau non déformé, en fonction du temps de maturation entre la trempe eau et la déformation.

On voit bien cette évolution au cours de la maturation à température ambiante sur les données de l'alliage 7010 (Figures IV.48 et IV.49 (b)) : le rayon des précipités produits augmente fortement lorsqu'on passe d'un état initial en solution solide à un état comportant des zones GP.

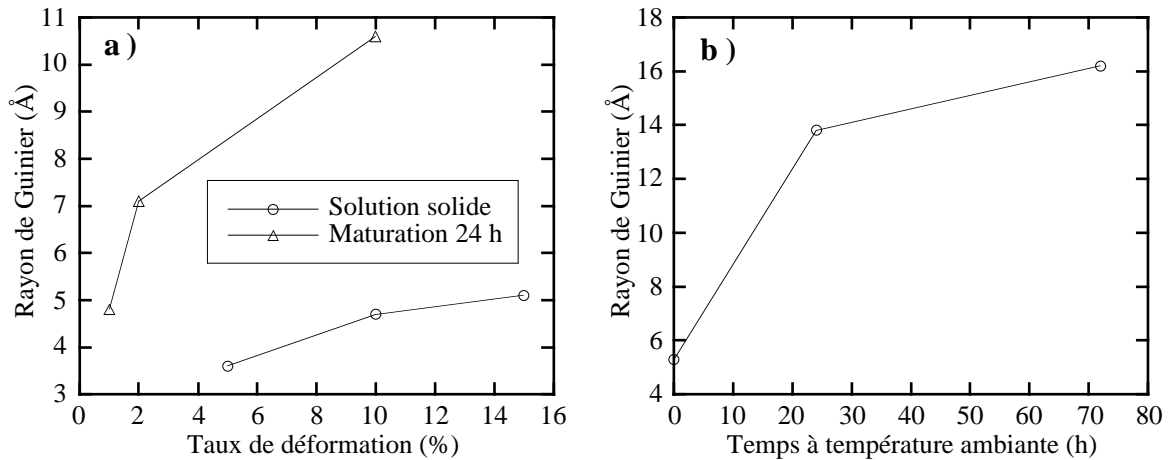


Figure IV.49 : (a) évolution du rayon de Guinier des spectres nets pour l'alliage ternaire (figures IV.43 et IV.44) en fonction du taux de déformation ; (b) évolution du rayon de Guinier des spectres nets pour le 7010 à 10% de déformation en fonction du temps à température ambiante

Nous avons également calculé dans les différentes situations l'intensité intégrée "nette", c'est-à-dire l'intensité intégrée correspondant à la différence entre les spectres après et avant la déformation (tableau IV.3). Nous pouvons voir que la précision que nous avons sur nos spectres ne nous permet pas vraiment d'interpréter l'évolution de cette intensité. On peut simplement observer qu'elle se rapproche de 0.05 \AA^{-6} au maximum, ce qui est important : ceci correspond à peu près à une fraction volumique de précipités de 1%.

	Ternaire solution sol.	Ternaire 24h à Tamb	7010 solution sol.	7010 24h à Tamb	7010 72h à Tamb
1%		0.0015			
2%		0.024			
5%	0.027				
10%	0.024	0.0087	0.044	0.0063	0.0112
15%	0.041				

Tableau IV.3 : Intensité intégrée "nette" de la précipitation dynamique dans les différents cas que nous avons étudiés.

C.2. Étude par résistivité in-situ

Dans le cadre d'une collaboration avec, d'une part, l'Université de McMaster (Hamilton, Canada), et d'autre part, l'Université de Cambridge (UK), nous avons pu confirmer les résultats de diffusion centrale par le suivi in-situ de la résistivité lors de la déformation dans un état sursaturé. Ces mesures ont été effectuées par L. Le Sinq et Dr. M. Niewczas à l'université McMaster.

C.2.1. Contribution de la précipitation statique

Tout d'abord il est nécessaire de considérer la contribution de la précipitation "naturelle" : c'est-à-dire la précipitation qui, par opposition à la précipitation dynamique, se produit hors du mouvement des dislocations.

Nous pouvons voir sur la figure IV.50 la variation de résistivité que l'on peut observer à température ambiante dans l'alliage ternaire après une trempe eau. Bien que nous n'ayons pas pu mesurer la résistivité pour de longs temps de maturation, on s'attend à ce que celle-ci finisse par redescendre lorsque le pouvoir diffractant des zones GP ne compense plus la perte de résistivité de la matrice due à son appauvrissement en solutés.

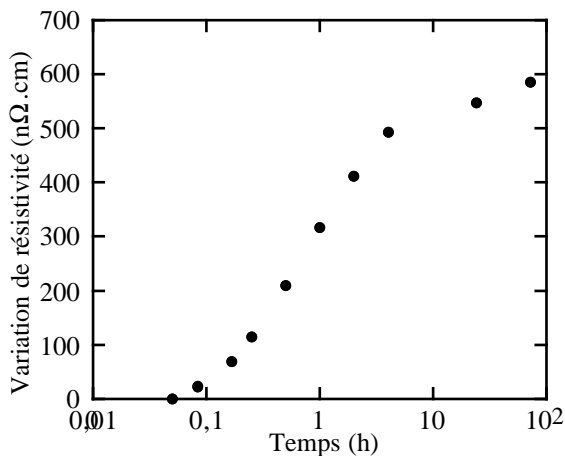


Figure IV.50 : alliage ternaire : variation de la résistivité à température ambiante après une mise en solution et une trempe eau.

Une des difficultés l'interprétation de la précipitation dynamique est de décorrélérer la précipitation qui aurait lieu de toute façon pendant le temps que prend la déformation même si celle-ci n'était pas effectuée. Ceci est particulièrement vrai lorsque la déformation est effectuée juste après la trempe, où la précipitation "naturelle" est très rapide. Par contre, lorsque la déformation est effectuée après 24 heures à température ambiante, par exemple, la précipitation qui pourrait avoir lieu sans l'aide des dislocations pendant la durée de l'essai est complètement négligeable : nous pouvons voir sur la figure IV.50 qu'après 24 heures de maturation la pente de la variation de résistivité est suffisamment faible pour que la précipitation naturelle soit négligeable pendant la durée d'un essai de traction effectué à une vitesse de déformation comprise entre 10^{-3} et 10^{-4} s $^{-1}$.

C.2.2. Contribution des dislocations à la résistivité

Lorsque l'on veut déduire des informations par résistivité sur la précipitation lors d'une déformation, il est bien sûr nécessaire de connaître la contribution des dislocations à cette résistivité : ce n'est que si nous pouvons l'estimer avec une précision suffisante que nous pourrions déduire des informations sur la contribution "nette" de la précipitation.

Pour arriver à cette estimation, nous avons mesuré la résistivité in-situ dans deux matériaux "modèles" : d'une part, dans de l'aluminium pur (5N) et à une température de 4.2K, et d'autre part dans notre alliage ternaire, dans un état de survenu (mise en solution, trempe eau puis 24 heures à 220°C). Dans le premier cas, nous estimerons la contribution "idéale" des dislocations à la résistivité dans de l'aluminium dénué de tout défaut. Dans le deuxième cas nous nous rapprochons plus des matériaux qui nous intéressent pour l'étude de la précipitation dynamique, tout en restant à peu près certains de ne pas avoir de précipitation dynamique importante.

La contribution des dislocations à la résistivité peut s'estimer à partir de la relation habituelle entre limite d'écoulement et densité de dislocations :

$$\sigma - \sigma_y = M \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad [\text{IV.1}]$$

Ainsi, si l'on représente l'évolution de la résistivité $\Delta r = r - r_0$ en fonction de $((\sigma - \sigma_y)/\mu)^2$, la pente K de cette évolution donne directement la résistivité spécifique des dislocations :

$$\frac{d\Delta r}{d\rho} = K M^2 \alpha^2 b^2 \rho \quad [\text{IV.2}]$$

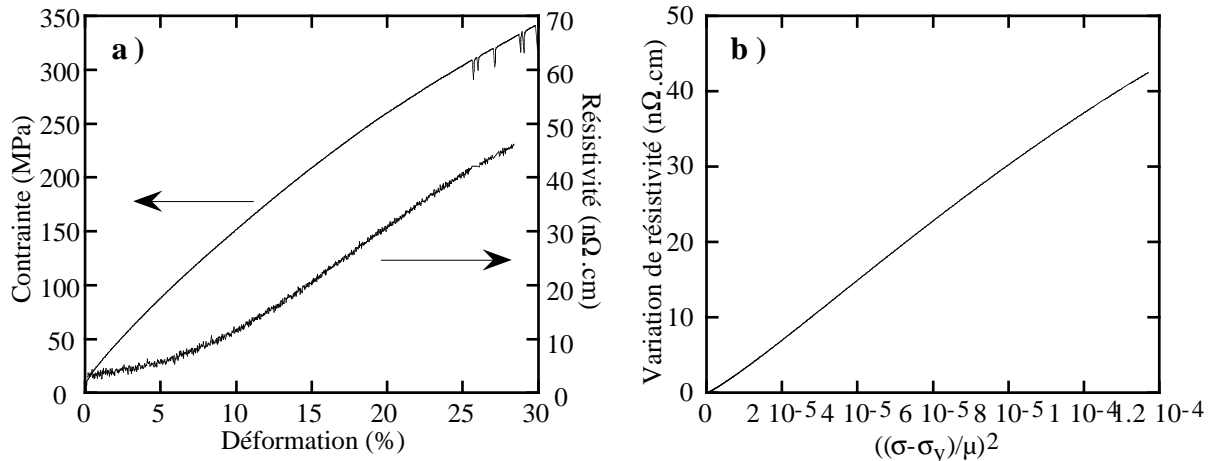


Figure IV.51 : (a) Courbe de déformation à 4.2K d'un échantillon d'aluminium pur et évolution associée de la résistivité ; (b) évolution de la résistivité en fonction de $((\sigma - \sigma_y)/\mu)^2$, représentant l'évolution de la densité de dislocations

Dans la figure IV.51 (a), nous avons représenté la courbe de déformation d'un échantillon d'aluminium pur à 4.2K ainsi que la variation de résistivité associée. Tout d'abord, on peut remarquer que la valeur initiale de la résistivité est très faible (environ 3 nΩ.cm). Ainsi les variations de résistivité peuvent être interprétées de manière fiable en termes de densité de défauts.

La représentation de la variation de résistivité par rapport à sa valeur initiale en fonction de $((\sigma - \sigma_y)/\mu)^2$ (figure IV.51 (b)) confirme la linéarité de la contribution des dislocations à la résistivité. On peut bien parler de résistivité spécifique des dislocations. En prenant $\alpha \approx 0.27$ et $M=3$, on obtient pour cette résistivité spécifique une valeur de $2 \cdot 10^{-19} \mu\Omega \cdot \text{cm}^3$, ce qui est en bon accord avec les valeurs données habituellement (Fickett 1971).

Nous avons collecté le même type d'information pour l'alliage ternaire dans un état survenu (24 heures à 220°C) (figure IV.52).

À la température la plus basse (4.2 K), la courbe de traction présente des instabilités mécaniques que l'on peut attribuer à des bandes de cisaillement adiabatiques (voir chapitre VI). Ces bandes de cisaillement perturbent légèrement le signal de résistivité mais la variation de résistivité reste significative à la fois par rapport au bruit de l'expérience et par rapport à la valeur initiale avant déformation.

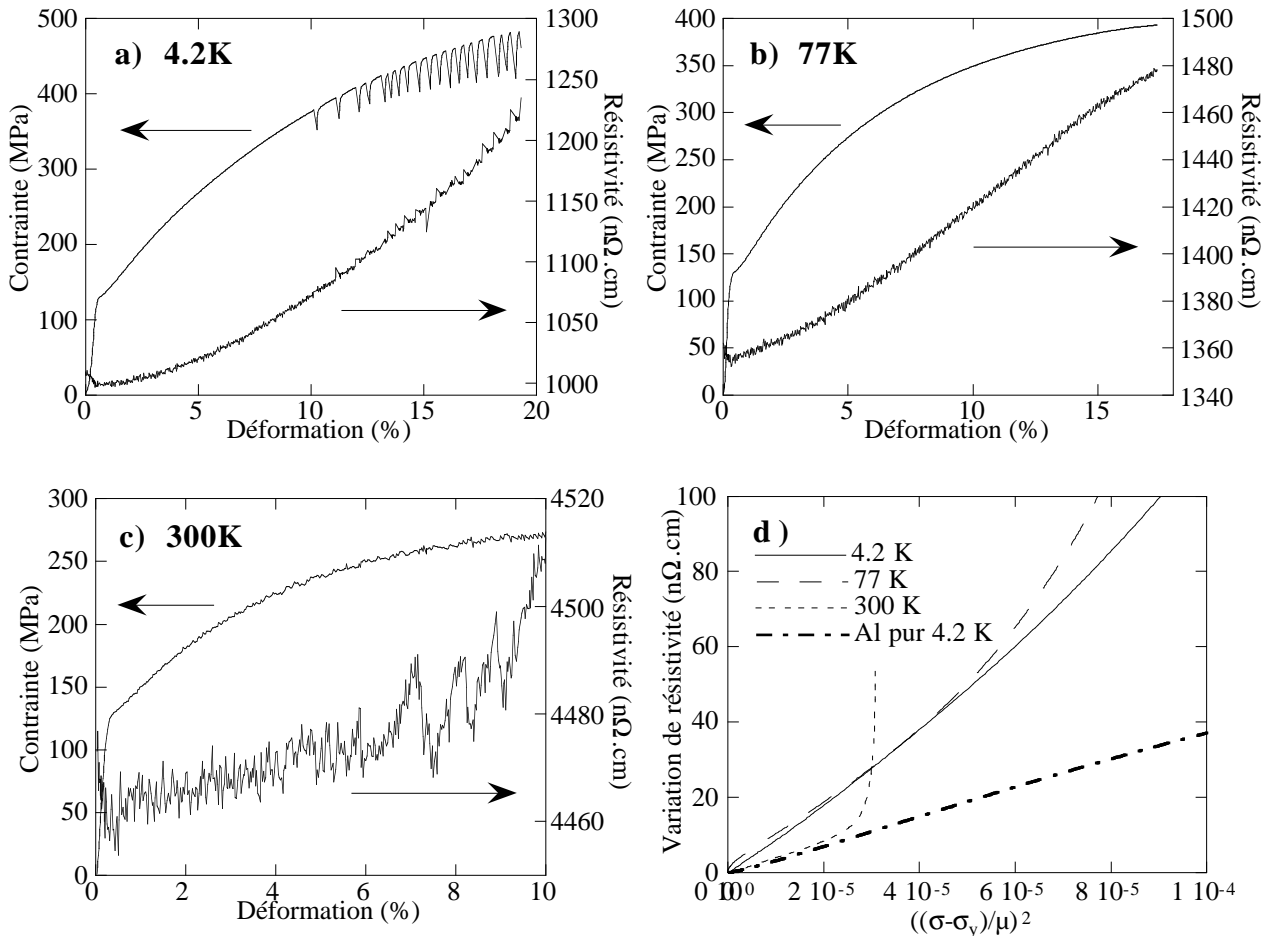


Figure IV.52 : (a) (b) et (c) : Courbes de déformation à 4.2K, 77K et 300K pour l'alliage ternaire après 24 heures à 220°C et évolution associée de la résistivité ; (d) évolution de la résistivité en fonction de $((\sigma - \sigma_y)/\mu)^2$, représentant l'évolution de la densité de dislocations.

À 77 K, ces instabilités thermomécaniques ont disparu, et la valeur initiale de la résistivité est augmentée. Le signal reste bien exploitable.

À 300K, le signal devient très faible, et ceci pour deux raisons : d'une part la valeur initiale de la résistivité est très élevée (4460 nΩ.cm), d'autre part, le taux d'écroutissage est assez faible, et donc la densité de dislocations stockée n'est pas élevée. La forte augmentation de la résistivité en fin de déformation est probablement un artefact expérimental.

La figure IV.52 (d) montre que dans ce cas il n'apparaît pas de valeur unique de la résistivité spécifique des dislocations. Notamment, celle-ci paraît plus grande à 77K et à 4.2K qu'à 300K, ce qui n'a pas d'explication immédiate. Cet état montre donc dans une certaine mesure les limites de l'exploitation des informations de résistivité in-situ.

C.2.3. Comportement en solution solide

Nous allons maintenant nous intéresser aux données concernant les états sursaturés, pour lesquels des essais de traction avec suivi in-situ de la résistivité ont été effectués aux trois températures (4.2, 77 et 300K).

- Nous pouvons examiner qualitativement le comportement plastique du matériau en solution solide (Figures IV.53 (a), (b) et (c)).

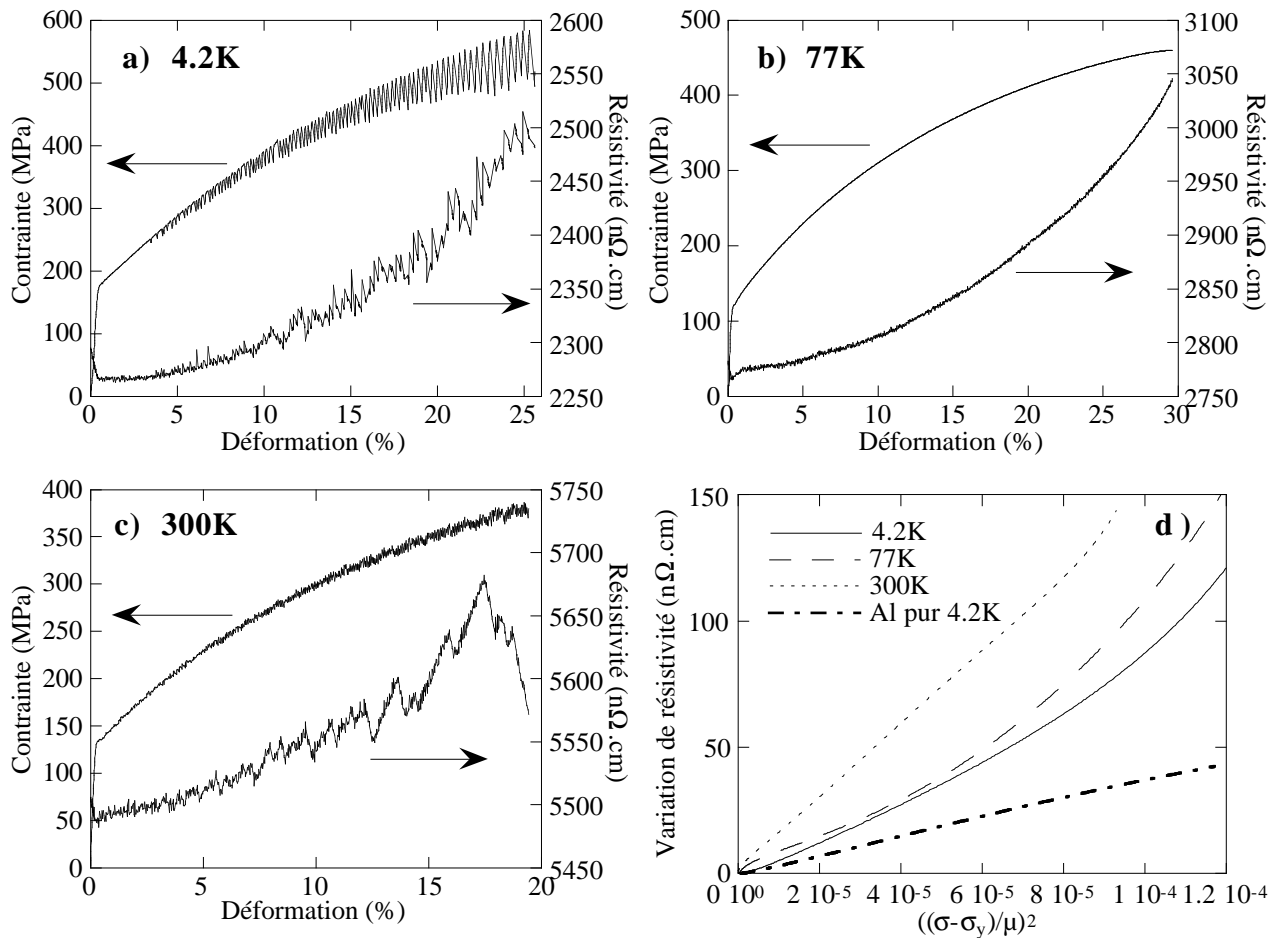


Figure IV.53 : (a) (b) et (c) : Courbes de déformation à 4.2K, 77K et 300K pour l'alliage ternaire en solution solide et évolution associée de la résistivité ; (d) évolution de la résistivité en fonction de $((\sigma - \sigma_y)/\mu)^2$, avec en comparaison la courbe pour l'aluminium pur déformé à 4.2K.

- À 4.2K, il présente de nouveau de fortes instabilités thermomécaniques, qui se manifestent sur la courbe de résistivité par des instabilités équivalentes. Cependant, le signal de résistivité reste parfaitement mesurable. Il faut noter qu'à cette température on obtient en fin de l'essai de traction une très forte limite d'écoulement (presque 600 MPa), équivalente à la limite élastique maximale obtenue par précipitation au revenu de ces alliages. Une forte contrainte d'écoulement à basse température est souvent le signal de la présence de zones GP, qui sont des obstacles faibles (et donc fortement thermiquement activés).

- À 77K, ces instabilités thermomécaniques ont cessé, et on n'observe pas encore d'effet Portevin-Le-Châtelier. Ainsi on obtient une très bonne précision à la fois sur la contrainte et sur la résistivité.

- À 300K, la courbe de traction présente de fortes instabilités plastiques du type Portevin-Le-Châtelier. La conséquence de ces instabilités plastiques est une mesure très bruitée de la résistivité, d'autant que la valeur initiale de celle-ci est très élevée (la variation maximale de la résistivité représente 5% de la valeur initiale).

• Comparons directement la variation de résistivité pour ces différentes températures à la variation de résistivité dans l'aluminium pur à 4.2K (Figure IV.53 (d)). Il apparaît que dès 4.2K la variation de résistivité (normalisée par rapport à l'incrément de contrainte d'écoulement) est largement supérieure pour l'alliage ternaire en solution solide que pour l'aluminium pur. Ainsi, il est vraisemblable que des obstacles soient stockés pendant la déformation. Lorsque la

déformation a lieu à 77K, la variation de résistivité est comparable à la variation observée à 4.2K. À 300K, on observe une augmentation de la résistivité encore plus rapide.

Ceci est tout à fait cohérent avec la présence d'une précipitation dynamique lors de l'essai de traction telle que nous l'avons mise en évidence grâce à la diffusion centrale des RX. De plus, il apparaît ici que cette précipitation dynamique peut avoir lieu à basse température, notamment à 77K et même à 4.2K, ce que nous n'avons pas pu vérifier avec les RX, ne disposant pas d'une chambre réfrigérée. Ainsi, il semble que cette précipitation soit possible sans nécessairement que des mécanismes de diffusion en volume soient présents.

C.2.4. Comportement en présence de zones GP

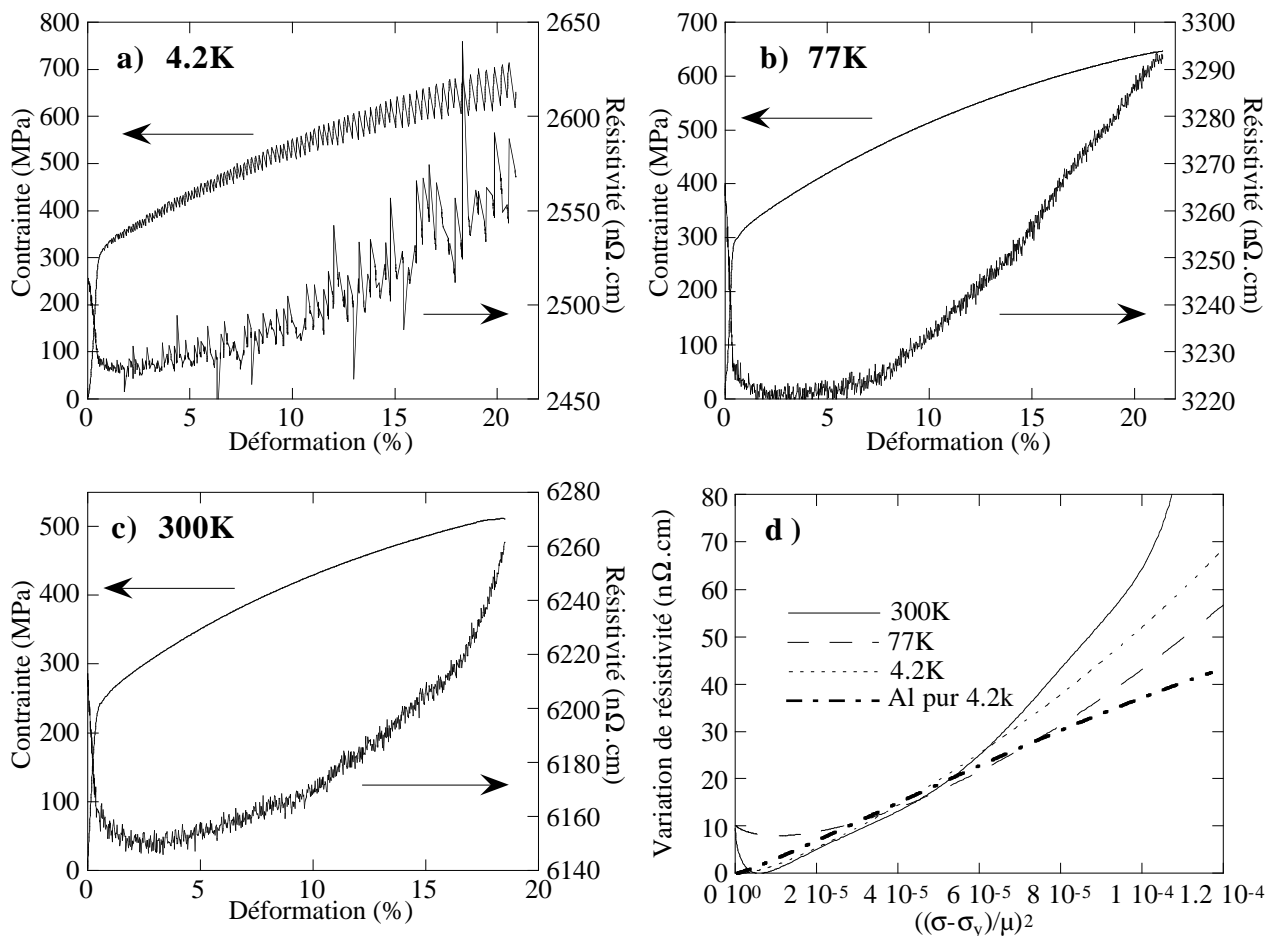


Figure IV.54 : (a) (b) et (c) : Courbes de déformation à 4.2K, 77K et 300K pour l'alliage ternaire après 24 heures à température ambiante et évolution associée de la résistivité ; (d) évolution de la résistivité en fonction de $((\sigma - \sigma_y)/\mu)^2$, avec en comparaison la courbe pour l'aluminium pur déformé à 4.2K.

Le comportement en présence de zones GP (après 24 heures à température ambiante) est très similaire au comportement en solution solide (Figure IV.54). On retrouve à 4.2K des instabilités thermomécaniques et une limite d'écoulement très élevée (jusqu'à 700 MPa). Par contre à 300K il n'y a plus d'instabilités de type PLC (cependant nous en avons observé dans les mêmes conditions d'essai mais sur des machines de traction ayant une rigidité différente).

Comme pour la déformation en solution solide, on peut observer une variation de résistivité qui s'écarte d'autant plus de la contribution des dislocations que la température de l'essai est élevée. Par contre, cet écart est bien moins marqué que dans le cas de la solution solide. Ceci est

compréhensible quand on prend en compte la taille des précipités créés lors de la précipitation dynamique : dans le cas de la solution solide, ceux-ci sont de très petite taille, et donc provoquent une forte augmentation de résistivité. Par contre, après une maturation, les précipités créés lors de la déformation sont plus gros (environ 30 Å), et ont donc un pouvoir diffusant moindre vis-à-vis des électrons.

Ici encore on peut tirer le même type de conclusion qualitative : les mesures de résistivité sont compatibles avec la précipitation dynamique telle que nous l'avons mise en évidence par diffusion centrale, et laissent supposer que cette précipitation dynamique pourrait avoir lieu à basse température également.

C.3. Récapitulation : que peut-on dire sur la précipitation dynamique?

Dans les parties C.1 et C.2, nous avons exposé les différents résultats expérimentaux que nous avons pu obtenir pour mettre en évidence et dans une certaine mesure caractériser la précipitation dynamique qui a lieu lorsqu'on déforme nos alliages à froid dans un état sursaturé. Nous allons maintenant récapituler ce que nous avons pu en apprendre sur ce phénomène :

- Lorsque la déformation a lieu à température ambiante dans l'état de solution solide, il apparaît clairement une précipitation dynamique, d'une taille du même ordre de celle de la précipitation "statique" (rayon d'environ 5 Å). Cette précipitation entraîne une augmentation anormale de la résistivité. Nous pouvons affirmer que la précipitation que nous avons détecté n'est pas une précipitation "naturelle" qui aurait eu lieu en l'absence du processus de déformation plastique. En effet, les essais de traction avant les mesures de diffusion centrale ont été effectués à une vitesse de déformation assez grande (environ 10^{-3} s^{-1}), et les mesures de RX ont été effectuées après un temps à température ambiante depuis la trempe constant quel que soit le taux de déformation.
- Lorsque la déformation a lieu à basse température dans l'état de solution solide, il apparaît par résistivité qu'il est probable qu'une précipitation dynamique ait également lieu (et ceci notamment en relation avec les essais mécaniques, voir chapitre VI). La précipitation dynamique apporte une plus grande contribution à la résistivité à 300K qu'à 77K et 4.2K, températures pour laquelle elle ne peut être cependant établie avec certitude. D'autre part, la valeur très élevée de la contrainte d'écoulement atteinte lors de la déformation dans ces conditions est révélatrice de la création d'obstacles faibles fortement activés thermiquement.
- Lorsque la déformation est effectuée dans un état comportant des zones GP, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une précipitation dynamique, qui est mise en évidence à la fois par les résultats de diffusion centrale et par les résultats de résistivité. Cette fois-ci, la précipitation dynamique a lieu, soit par la création de précipités plus gros que les précipités préexistants, soit plus probablement par grossissement des précipités existants. Dans ce cas également il semble qu'il existe une précipitation dynamique à basse température, bien qu'elle donne lieu à une moins grande amplitude de variation de résistivité que la déformation à température ambiante, en raison du moindre pouvoir diffusant aux électrons des précipités de grande taille.
- Le comportement en précipitation dynamique de l'alliage 7010 est très similaire à celui de l'alliage ternaire.

QUESTIONS A TRAITER DANS LES CHAPITRES SUIVANTS

Nous terminerons ce chapitre par une liste des points que nous devons traiter dans les deux chapitres suivants, c'est-à-dire d'une part, la modélisation des résultats expérimentaux que nous avons étudiés ici, et d'autre part la plasticité et l'écroissage de nos matériaux.

Modélisation des cinétiques de précipitation et du durcissement structural

Le but de notre démarche de modélisation dans le chapitre V sera de retrouver les grandes lignes de nos résultats expérimentaux par un modèle contenant le minimum de paramètres. Les principaux points qu'il faudra éclaircir sont les suivants :

- Peut-on décrire l'ordre de grandeur des cinétiques de précipitation et du durcissement structural par les modèles classiques de précipitation?

Les différences de comportement peuvent-elles être décrites quantitativement à l'aide des hypothèses que nous avons formulées pour les expliquer? Ceci s'appliquera plus précisément à :

- L'influence de la facilité de germination des phases durcissantes.
- L'influence de la sursaturation.
- L'influence de la prédéformation, et notamment la variation de cette influence en fonction du traitement thermomécanique.

Plasticité et écroissage

Dans le chapitre VI, nous chercherons à caractériser la plasticité et l'écroissage de nos alliages dans les différents états dont nous n'avons pour l'instant caractérisé que la microdureté. Notamment, nous tenterons d'éclaircir les points suivants :

- Les différents stades du durcissement se traduisent-ils par des lois d'écroissage spécifiques?
- Quelle est l'influence d'une prédéformation sur les propriétés plastiques après revenu?
- L'écroissage observé dans les états sursaturés est-il compatible avec notre caractérisation de la précipitation dynamique?

CHAPITRE V

Modélisation des cinétiques de précipitation et du durcissement structural

Dans ce chapitre, nous présenterons le modèle que nous avons développé pour rendre compte des phénomènes que nous avons observés dans le chapitre IV.

Ce modèle est séparé en deux points :

- un modèle de précipitation décrivant les cinétiques de précipitation compétitives dans le milieu homogène et sur les dislocations ;
- un modèle de durcissement structural décrivant la limite d'élasticité à partir des données microstructurales du modèle cinétique, permettant de tenir compte de la distribution en taille des précipités.

A. OBJECTIFS DU MODELE ET DEMARCHE GENERALE

La démarche générale que nous avons suivie pour développer un modèle de précipitation et de durcissement structural vise à répondre à plusieurs impératifs vis-à-vis de nos résultats expérimentaux :

- Il doit être capable de traiter la précipitation homogène et hétérogène de manière compétitive, que ce soit au niveau des cinétiques de précipitation ou des propriétés mécaniques.
- Il doit pouvoir rendre compte des différents paramètres du traitement thermomécanique qui influencent cette compétition entre précipitation homogène et hétérogène.
- Il doit être uniquement basé sur des lois physiques bien établies, y compris au niveau des approximations utilisées. Le nombre de paramètres ajustables sera gardé au minimum. Nous nous efforcerons de plus à ce que leur signification physique soit transparente de façon à pouvoir estimer leur ordre de grandeur.

Sur la base de nos résultats expérimentaux, nous avons donc développé un modèle en trois volets :

- Un modèle de précipitation homogène.
- Un modèle de précipitation hétérogène sur les dislocations en compétition avec la précipitation homogène entre les dislocations.
- Un modèle de passage aux propriétés mécaniques permettant de prendre en compte la distribution en taille des précipités.

Le modèle que nous avons développé est un modèle quasi-binaire : nous ne considérons pas séparément les différents éléments. Nous verrons qu'au sein d'un même alliage, et compte tenu de la précision de nos connaissances sur la thermodynamique et les cinétiques de diffusion des systèmes ternaires et quaternaires, cette démarche est suffisante.

D'autre part, nous ne considérons qu'une seule famille de précipités. Ceci est une limitation importante, dans ce type d'alliages où la précipitation est une succession de phases de nature différentes. Cependant, étant donné la méconnaissance des mécanismes et de la cinétique de transformation de ces différentes phases entre elles, la prise en compte de cette séquence de précipitation aurait entraîné une incertitude et une complexité trop importante du modèle, avec des paramètres ajustables surabondants. C'est pourquoi nous avons traité l'influence de la séquence d'une manière différente : la "pré-précipitation" (i.e. la précipitation des zones GP) n'est considérée que comme fournissant des germes plus ou moins efficaces à la précipitation considérée dans ce modèle. Ensuite, nous ne faisons pas de différenciation entre les phases η' et η .

Le modèle ne traite que des valeurs moyennes. Nous n'introduisons la distribution en taille des précipités que pour le calcul des propriétés mécaniques. Ce traitement en valeurs moyennes est bien justifié pour le traitement de la germination et de la croissance. Pour le traitement de la coalescence, par contre, on ne peut faire l'économie de la distribution en tailles des précipités.

C'est pourquoi nous avons pour ce stade repris directement la loi de Lifschitz, Slyozov et Wagner (LSW) qui intègre cet aspect du problème.

Enfin, le modèle se présente sous forme différentielle : le taux de variation des grandeurs étudiées (rayons et densité de précipités, ...) ne dépend que de la valeur instantanée de ces grandeurs : c'est un modèle "à variables internes sans effet mémoire". Ces équations sont résolues numériquement à l'aide d'un algorithme standard de Runge-Kutta. On pourra trouver en annexe le détail de la résolution numérique.

B. MODELE DE PRECIPITATION HOMOGENE

Pour la précipitation homogène, nous avons développé un modèle proche du modèle Langer et Schwarz modifié par Kampmann et Wagner (MLS) (Langer et Schwartz 1980, Wendt et Haasen 1983, Kampmann et Wagner 1984). Dans le modèle MLS, les auteurs traitent simultanément les trois stades de la précipitation, i.e. la germination, la croissance et la coalescence. Cependant, le traitement de la coalescence dans ce cadre est assez artificiel, et nous avons préféré traiter la précipitation en deux étapes : germination + croissance d'une part, et croissance + coalescence d'autre part.

B.1. Données thermodynamiques

Tout d'abord il est nécessaire de définir les données thermodynamiques de la précipitation, c'est-à-dire force motrice, rayon critique et énergie d'activation de la germination. Pour cela, nous avons pris les lois classiques que nous avons rappelées dans le chapitre I :

- Nous n'avons pas utilisé ici l'approximation du précipité pur pour le calcul de la force motrice, ce qui nous permettra par la suite d'étudier l'influence de la concentration en aluminium du précipité sur la précipitation. Ainsi, la force motrice est donnée par :

$$\Delta g = -\frac{kT}{v_{at}} \left[C_p \ln\left(\frac{C}{C_{eq}}\right) + (1 - C_p) \ln\left(\frac{1 - C}{1 - C_{eq}}\right) \right] \quad [V.1]$$

où v_{at} est la volume atomique moyen, C_p la concentration en soluté du précipité, et C_{eq} la concentration en soluté à l'équilibre dans la matrice.

- Le rayon critique de germination est donné par :

$$R^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g} \quad \text{qui peut s'écrire} \quad R^* = \frac{R_0}{S(C)} \quad [V.2]$$

$$\text{en posant } R_0 = \frac{2\gamma v_{at}}{kT} \quad \text{et} \quad S(C) = C_p \ln\left(\frac{C}{C_{eq}}\right) + (1 - C_p) \ln\left(\frac{1 - C}{1 - C_{eq}}\right) \quad [V.3]$$

où γ est l'énergie surfacique de l'interface précipité / matrice.

- L'énergie d'activation pour la germination est donnée par :

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{\Delta g^2} \text{ soit } \Delta G^* = \frac{\Delta G_0}{S^2(C)} \quad [\text{V.4}]$$

$$\text{avec } \Delta G_0 = \frac{4}{3} \pi R_0^2 \gamma \quad [\text{V.5}]$$

En fait cette valeur de l'énergie d'activation correspond à une germination purement homogène et ne prend pas en compte l'hétérogénéité des sites de germination habituels. C'est pourquoi nous avons considéré le paramètre ΔG_0 comme un paramètre ajustable, représentant l'efficacité plus ou moins grande des sites de germination présents (notamment la quantité de zones GP présentes au moment de la germination de η').

B.2. Régime de germination + croissance

Dans le régime combinant germination et croissance, la variation de la densité des précipités est donnée par le courant de germination, et la variation du rayon moyen des précipités est donnée par la combinaison de l'arrivée de nouveaux précipités au rayon de germination et la croissance des précipités existants.

- Le courant de germination suit une loi classique :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{germ}} = N_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad [\text{V.6}]$$

où N_0 est le nombre d'atomes par unité de volume

Z est le facteur de Zeldovich (facteur complexe pris constant entre 1/20 et 1/40, faute de mieux)

$\beta^* = \frac{4\pi R_0^2 D C_0}{a^4}$ est le nombre possible d'accrochages des atomes de soluté sur les germes par unité de temps

$\tau = \frac{1}{2\beta^* Z}$ est le temps d'incubation de la germination.

Le taux de germination s'exprime donc de la manière suivante :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{germ}} = \frac{4\pi Z D C_0 N_0 R_0^2}{a^4 S^2(C)} \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT} \frac{1}{S^2(C)}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad [\text{V.7}]$$

- L'évolution du rayon moyen des précipités est donnée par :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{C - C_{\text{eq}} \exp(R_0/R)}{C_p - C_{\text{eq}} \exp(R_0/R)} + \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} \left(\alpha \frac{R_0}{S(C)} - R \right) \quad [\text{V.8}]$$

- Le premier terme correspond à la croissance des précipités existants.

- Le deuxième terme représente l'évolution du rayon moyen liée à l'arrivée de dN nouveaux germes dans la population existante. En effet, si un nombre dN de précipités de rayon R_g a germé entre t et $t+dt$, la définition du rayon moyen en tant que barycentre des rayons (avec comme poids le nombre de précipités) donne :

$$(R + dR)(N + dN) = RN + R_g dN \quad [V.9]$$

$$\text{soit } dR = \frac{dN}{N}(R_g - R) \quad [V.10]$$

De façon à permettre la croissance du rayon au départ (ie lorsque le rayon des précipités est égal au rayon critique), on considère que les germes ont un rayon légèrement supérieur au rayon critique, d'un facteur multiplicatif α . Dans l'application du modèle, nous prendrons $\alpha=1.05$ (Wagner et Kampmann 1991), mais sa valeur exacte influe peu sur le résultat final.

B.3. Régime de croissance + coalescence

Nous avons traité le régime de croissance + coalescence de la manière suivante. Lorsque le rayon moyen est très grand devant le rayon critique, la coalescence est négligeable : pratiquement tous les précipités sont d'un rayon supérieur au rayon critique et sont en croissance. Lorsque le rayon moyen est égal au rayon critique, on considère un régime de coalescence pure. Enfin, entre les deux nous considérons une loi de passage progressif.

Pour la croissance pure, l'évolution du rayon des précipités et de leur densité est donnée par :

$$\begin{cases} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{croiss}} = \frac{D}{R} \frac{C - C_{\text{eq}} \exp(R_0/R)}{C_p - C_{\text{eq}} \exp(R_0/R)} \\ \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{croiss}} = 0 \end{cases} \quad [V.11]$$

Pour la coalescence pure, la théorie LSW donne l'évolution du rayon moyen, le rayon critique étant égal à celui-ci :

$$\begin{cases} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{coal}} = \frac{4}{27} \frac{C_{\text{eq}}}{C_p - C_{\text{eq}}} \frac{R_0 D}{R^2} \\ R = R^* = \frac{R_0}{\ln(C/C_{\text{eq}})} \end{cases} \quad [V.12]$$

De la deuxième expression on peut déduire la variation de la concentration en soluté de la matrice en coalescence pure :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{R_0 C}{R^2} \frac{dR}{dt} \quad [V.13]$$

Pour en déduire la variation de la densité de précipités, nous pouvons effectuer un bilan de soluté :

$$C \left(1 - \frac{4}{3} \pi N R^3 \right) = C_0 - \frac{4}{3} \pi N R^3 C_p \quad [V.14]$$

Ce qui nous donne :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{coal}} = \left[\frac{R_0 C}{R(C_p - C)} \left(\frac{3}{4\pi R^3} - N \right) - 3N \right] \frac{1}{R} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{coal}} \quad [V.15]$$

Que l'on peut également écrire :

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{coal}} = \frac{4}{27} \frac{C_{\text{eq}}}{C_p - C_{\text{eq}}} \frac{R_0 D}{R^3} \left[\frac{R_0 C}{R(C_p - C)} \left(\frac{3}{4\pi R^3} - N \right) - 3N \right] \quad [\text{V.16}]$$

Ainsi que nous l'avons défini ci-dessus, nous passons de la croissance à la coalescence en fonction du rapport entre le rayon moyen et le rayon critique. Le résultat de la modélisation est très peu sensible à la forme exacte de cette loi de passage. Nous l'avons prise sous la forme suivante :

$$f_{\text{coal}} = 1 - \text{erf} \left(4 \left(\frac{R}{R_0} \ln(C/C_{\text{eq}}) - 1 \right) \right) \quad [\text{V.17}]$$

$$\text{(On rappelle que } \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-u^2) du \quad [\text{V.18}]$$

avec $\text{erf}(0)=0$, $\text{erf}(-\infty)=-1$, $\text{erf}(\infty)=1$)

Dans ce cadre, l'évolution du rayon des précipités et de leur densité est donnée par :

$$\begin{cases} \frac{dR}{dt} = (1 - f_{\text{coal}}) \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{croiss}} + f_{\text{coal}} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{coal}} \\ \frac{dN}{dt} = f_{\text{coal}} \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{coal}} \end{cases} \quad [\text{V.19}]$$

B.4. Passage d'un régime à l'autre

Le passage du régime de germination + croissance au régime de croissance + coalescence se fait lorsque la diminution de la densité de précipités par coalescence prend le pas sur l'augmentation de la densité par germination, soit lorsque :

$$-\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{croiss+coal}} > \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\text{germination}} \quad [\text{V.20}]$$

C. PRECIPITATION SUR LES DISLOCATIONS

C.1. Principe général

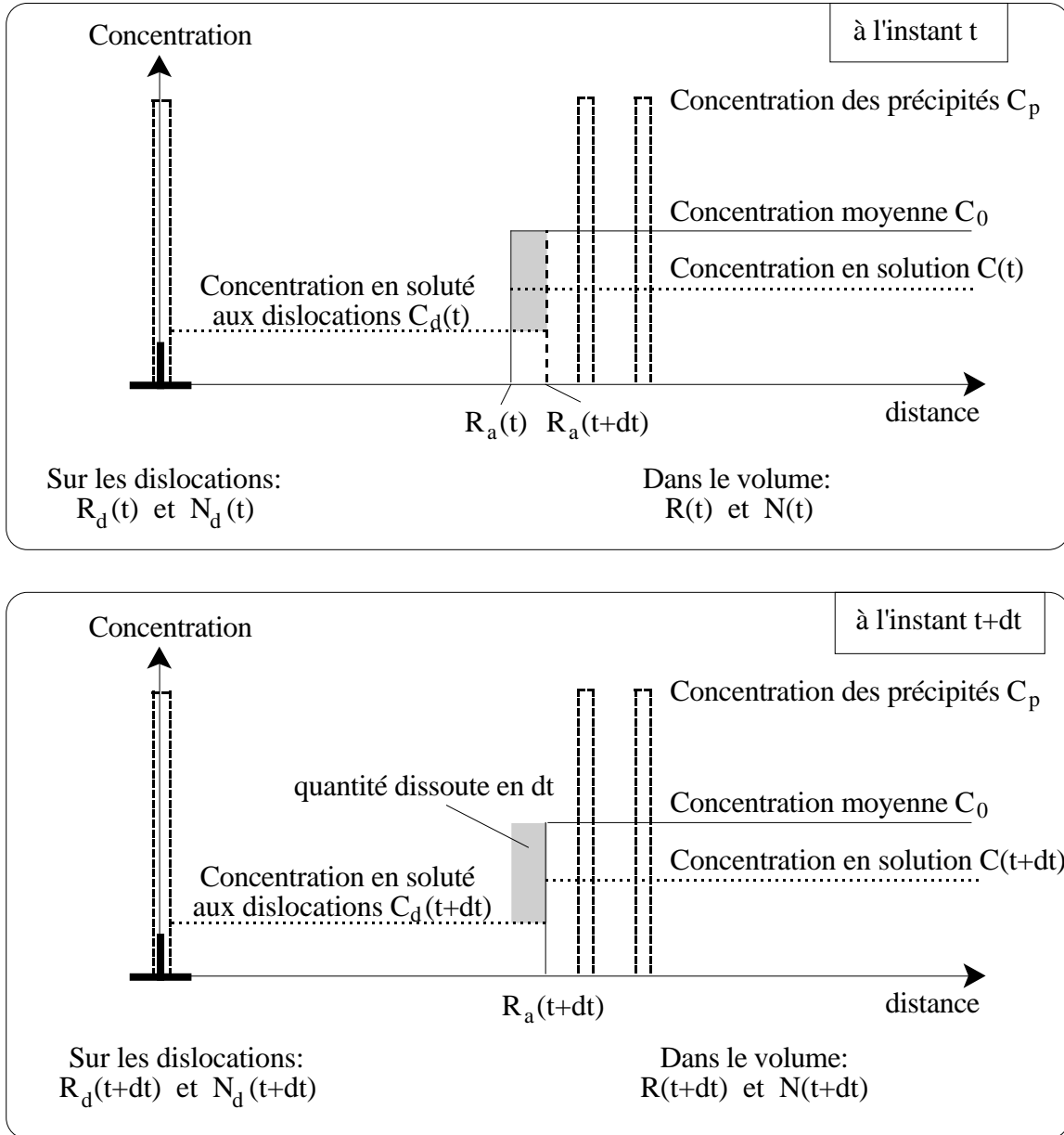


Figure V.1 : Principe de la croissance du rayon d'action des dislocations sous l'effet du gradient chimique entre les dislocations et le volume : bilan de masse entre les instants t et $t+dt$.

À partir des observations expérimentales, nous pouvons décrire un principe général de la précipitation sur les dislocations et son influence sur le reste du matériau :

- Les dislocations sont un site de précipitation hétérogène, ce qui nécessite une loi de germination spécifique.
- Les dislocations sont un court-circuit de diffusion des solutés, ce qui induit une coalescence interne entre les précipités sur les dislocations spécifique.

• Les dislocations sont un puits pour les solutés de part leur interaction élastique avec ceux-ci. Ainsi se développe au cours du revenu une zone dénudée en précipités autour des dislocations, le soluté collecté étant absorbé par les précipités sur les dislocations. Ce rayon d'action de la dislocation provient initialement de l'appauvrissement en lacunes de la matrice proche des dislocations pendant la maturation.

Pour décrire l'influence de la précipitation sur les dislocations, nous aurons donc, d'une part, une loi de précipitation (germination, croissance, coalescence) sur les dislocations, et d'autre part nous définirons un "rayon d'action" de la dislocation au sein duquel il n'y a plus de précipités, et verrons comment ce rayon d'action évolue dans le temps. Le principe de l'évolution de ce rayon d'action est défini dans les figures V.1(a) et (b).

La force motrice de l'évolution du rayon d'action est le gradient entre la concentration en soluté dans le volume ($C(t)$) et la concentration à l'équilibre avec les précipités sur les dislocations ($C_d(t)$), sur une distance $R_a(t)$. Cependant, la quantité de soluté à dissoudre pour faire évoluer le rayon d'action correspond à la différence de concentration entre la concentration moyenne en soluté dans la partie non affectée par les dislocations, c'est-à-dire C_0 , et $C_d(t)$.

Indépendamment de toute hypothèse sur les évolutions des différents paramètres en jeu, le bilan de masse permet d'avoir une première équation d'évolution :

À l'instant t le bilan de soluté dans le cylindre de longueur unité et de rayon $R_a(t+dt)$ s'écrit :

$$\int c = \frac{4}{3} \pi R_d^3(t) N_d(t) C_p + \pi R_a^2(t) C_d(t) + 2\pi R_a(t) dR_a C_0 \quad [V.21]$$

à l'instant $t+dt$ le même bilan s'écrit :

$$\int c = \frac{4}{3} \pi R_d^3(t+dt) N_d(t+dt) C_p + \pi R_a^2(t+dt) C_d(t+dt) \quad [V.22]$$

R_d est le rayon moyen des précipités (supposés sphériques) sur les dislocations et N_d est la densité de précipités aux dislocations (en nombre de précipités par unité de longueur).

En égalant les deux expressions ci-dessus, et en négligeant les termes du second ordre, on obtient l'équation d'évolution suivante :

$$R_a^2 \dot{C}_d + \frac{4}{3} R_d^3 \dot{N}_d C_p + 4 R_d^2 N_d \dot{R}_d C_p = 2 R_a \dot{R}_a (C_0 - C_d) \quad [V.23]$$

C.2. Évolution du rayon d'action des dislocations

Nous considérerons par la suite que le rayon d'action R_a ne varie que lorsque la matrice est dans le régime de croissance+coalescence. En effet, lorsque la force motrice pour la germination dans la matrice est encore importante, les atomes de soluté ressentent une "force chimique" vers les précipités homogènes suffisante pour éviter de migrer vers les dislocations.

Lorsque la matrice est en phase de coalescence, l'évolution de ce rayon d'action est liée à l'interaction élastique entre les atomes de soluté et la dislocation (que nous prendrons soin pour simplifier).

Si V est le potentiel d'interaction entre l'atome de soluté et la dislocation, alors le flux de soluté pour une sursaturation ($C - C_d$) est (Ham 1959) :

$$J_{\text{disl}} = - \frac{D}{kT} (C - C_d) \frac{\partial V}{\partial R} \quad [\text{V.24}]$$

Pour V on prendra : $\frac{\partial V}{\partial R} = \frac{2}{\pi^2} \mu b \Delta v \frac{1}{R^2}$ (Cottrell et Bilby 1949, Harper 1951) [V.25]

où μ est le module de cisaillement de la matrice, et Δv la variation relative de volume associée à l'atome de soluté.

Donc à travers le cylindre de rayon R_a et de longueur unité on a un flux de soluté :

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{R_a} = 2\pi R_a \frac{D}{kT} (C - C_d) \frac{2}{\pi^2} \frac{\mu b \Delta v}{R_a^2} \quad [\text{V.26}]$$

qui doit dissoudre une quantité de soluté $(C_0 - C_d) \frac{dR_a}{dt} 2\pi R_a$ [V.27]

On en déduit : $\frac{dR_a}{dt} = \frac{C - C_d}{C_0 - C_d} \frac{2}{\pi^2} \frac{D}{kT} \frac{\mu b \Delta v}{R_a^2}$ [V.28]

C.3. Germination et croissance sur les dislocations

C.3.1. Germination

La germination sur les dislocations s'écrit comme une germination hétérogène sur des sites de germination de densité linéique $1/b$. Pour simplifier on prend la même expression pour le rayon de germination sur les dislocations que dans le volume. Cette approximation est clairement fautive, mais nous considérons que la croissance des précipités après leur germination vient largement masquer leur rayon exact de germination. Ainsi on a :

$$\frac{dN_d}{dt} = \frac{J_{0d}}{S^2(C_d)} \exp\left(-\frac{\Delta G_{0d}}{S^2(C_d)}\right) \exp\left(-\frac{\tau_d}{t}\right) \quad [\text{V.29}]$$

avec $J_{0d} = \frac{4\pi ZDC_0 R_0^2}{a^4 b}$ [V.30]

τ_d étant le temps d'incubation sur les dislocations (paramètre ajustable, dont la valeur exacte n'est pas de grande importance tant que nous le prenons nettement plus faible que le temps d'incubation en volume).

C.3.2. Transition pour la fin de la germination :

La distance moyenne entre deux précipités sur les dislocations est $d=1/N_d$

Donc le temps moyen pour germer entre deux précipités existants est environ :

$$\delta t_1 = \frac{1}{d} \frac{dN_d}{dt} = \frac{N_d}{\frac{dN_d}{dt}} \quad [\text{V.31}]$$

D'autre part le temps qu'un atome de soluté met pour aller à un précipité existant est environ :

$$\sqrt{D_d} \delta t_2 = \frac{d}{2} \quad [\text{V.32}]$$

D_d étant le coefficient de diffusion au coeur des dislocations.

La fin de la germination a lieu lorsque ces deux quantités sont égales, soit lorsque :

$$N_d^3 = \frac{1}{4D_d} \frac{dN_d}{dt} \quad [\text{V.33}]$$

Pour traduire cette transition de façon progressive, on applique un facteur multiplicatif à dN_d/dt :

$$\left. \frac{dN_d}{dt} \right|_{\text{eff}} = \frac{dN_d}{dt} * \text{erf} \left(4 - \frac{16 N_d^3 D_d}{\frac{dN_d}{dt}} \right) \quad [\text{V.34}]$$

C.3.3. Croissance

La croissance des précipités situés sur les dislocations est donnée par une loi similaire à celle existant dans le volume, et qui traduit le fait que les précipités croissent rapidement en pompant du soluté autour de la dislocation :

$$\frac{dR_d}{dt} = \frac{D}{R_d} \frac{C_d - C_{\text{eq}} \exp(R_0 / R_d)}{C_p - C_{\text{eq}} \exp(R_0 / R_d)} + \frac{1}{N_d} \frac{dN_d}{dt} \left(\alpha \frac{R_0}{\ln(C_d / C_{\text{eq}})} - R_d \right) \quad [\text{V.35}]$$

Connaissant la variation de R_d et N_d , la concentration C_d s'ajuste de manière à satisfaire le bilan de masse (cf. équation V.23) :

$$\frac{dC_d}{dt} = \frac{1}{R_a^2} \left[2R_a \dot{R}_a (C_0 - C_d) - \frac{4}{3} R_d^3 \dot{N}_d C_p - 4R_d^2 N_d \dot{R}_d C_p \right] \quad [\text{V.36}]$$

C.4. Croissance et coalescence sur les dislocations

C.4.1. Cas de la coalescence pure

Nous allons tout d'abord considérer le cas simple où d'une part, les précipités sur les dislocations sont en coalescence interne pure et d'autre part, le rayon d'action de la dislocation n'évolue pas.

En coalescence pure, on considèrera que la concentration aux dislocations C_d est égale à la concentration à l'équilibre avec les précipités de rayon R_d . Ainsi, on peut relier la variation de concentration à la variation du rayon des précipités :

$$\frac{dC_d}{dt} = -\frac{R_0 C_d}{R_d^2} \frac{dR_d}{dt} = -\frac{C_d}{R_d^2} \frac{dR_d}{dt} \quad [\text{V.37}]$$

Dans ce cas, le bilan de masse s'écrit :

$$\left. \frac{dN_d}{dt} \right|_{\text{coal}} = \frac{3 R_a^2 R_0 C_d - 4 R_d^4 N_d C_p}{4 R_d^5 C_p} \left. \frac{dR_d}{dt} \right|_{\text{coal}} \quad [\text{V.38}]$$

L'évolution du rayon des précipités situés sur les dislocations est donnée par une loi mixte de coalescence considérant la coalescence en volume et la coalescence par la diffusion le long des dislocations (Kreye 1970) :

$$\left. \frac{dR_d}{dt} \right|_{\text{coal}} = \frac{\gamma v_{\text{at}} C_{\text{eq}} D_d R_c^2}{25 kT} \frac{1}{R_d^4} + \frac{4 C_{\text{eq}} R_0 D}{27(C_p - C_{\text{eq}})} \frac{1}{R_d^2} \quad [\text{V.39}]$$

où R_c est le rayon autour de la dislocation où la diffusion accélérée peut avoir lieu. Ainsi, la diffusion le long des dislocations est décrite, non pas simplement par D_d , mais plutôt par $D_d R_c^2$.

Il apparaît bien que lorsque les précipités sont de petite taille, c'est la diffusion le long des dislocations qui va être dominante pour la coalescence, alors que ce sera la diffusion en volume lorsque les précipités sont de grande taille.

C.4.2. Cas réel

Dans le cas réel on a une variation du rayon d'action R_a , qui amène vers les précipités un flux de soluté. Nous considérons que cet apport de soluté se superpose à la coalescence isolée des précipités situés sur les dislocations : alors l'évolution de la densité de précipités sur les dislocations est toujours donnée par la loi décrite ci-dessus (équations V.38 et V.39) :

$$\left. \frac{dN_d}{dt} \right|_{\text{coal}} = \frac{3 R_a^2 R_0 C_d - 4 R_d^4 N_d C_p}{4 R_d^5 C_p} \left(\frac{\gamma v_{\text{at}} C_{\text{eq}} D_d R_c^2}{25 kT} \frac{1}{R_d^4} + \frac{4 C_{\text{eq}} R_0 D}{27(C_p - C_{\text{eq}})} \frac{1}{R_d^2} \right) \quad [\text{V.40}]$$

On obtient alors l'augmentation du rayon des précipités sur les dislocations en effectuant le bilan de masse :

$$\frac{dR_d}{dt} = \frac{2 R_a \dot{R}_a (C_0 - C_d) - \frac{4}{3} R_d^3 \dot{N}_d C_p}{4 R_d^2 N_d C_p - \frac{R_a^2 R_0 C_d}{R_d^2}} \quad [\text{V.41}]$$

D. MODELE DE DURCISSEMENT STRUCTURAL

Une fois déterminée l'évolution des paramètres microstructuraux de la précipitation, il s'agit de prédire leur influence sur les propriétés mécaniques. Nous sommes pour cela confrontés à deux problèmes :

Tout d'abord nous tenterons d'estimer les propriétés mécaniques d'un milieu comportant une distribution de précipités dispersés aléatoirement, que nous approximerons par une gaussienne. Ceci nous permettra de décrire correctement la transition entre les régimes de cisaillement et de contournement des précipités, notamment vis-à-vis de la largeur de la distribution en taille des précipités.

Ensuite nous décrirons deux modèles simples pour passer de la connaissance de la précipitation dans deux milieux (milieu homogène et dislocations) aux propriétés mécaniques globales.

D.1. Cas d'un milieu homogène

D.1.1. Théorie générale

On définit par $f(R) dR$ la probabilité qu'un précipité soit de rayon compris entre R et $R+dR$.

Appelons L_F la distance entre obstacles le long de la dislocation (longueur de Friedel). En supposant que tous les obstacles doivent être franchis par la dislocation, l'équilibre mécanique le long de la dislocation au moment du franchissement s'écrit :

$$\sigma_p = \frac{1}{bL_F} \int_0^{\infty} f(R)F(R)dR \quad [V.42]$$

où $F(R)$ est la force de franchissement d'un précipité de rayon R .

La résolution de l'équation V.42 nécessite la connaissance d'une part de la force d'obstacle $F(R)$, et d'autre part la connaissance de cette distance L_F .

- La dépendance en R de la force de franchissement d'un précipité dépend du mécanisme mis en jeu. Nous verrons dans les paragraphes suivants la formulation que nous prendrons pour cette force de franchissement.
- Il est nécessaire de relier la distance L_F aux paramètres connus du système.

Si on se place dans le plan de glissement de la dislocation, plusieurs longueurs caractéristiques entrent en compte (Figure V.2) :

- Vis-à-vis de la ligne de glissement : la longueur moyenne entre deux précipités le long de cette ligne est L_F et la distance entre obstacles dans le sens d'avancée de la dislocation est h .

- Plus généralement dans le plan de glissement, on appelle L la distance moyenne entre précipités. Nous nous placerons dans la suite dans le cas d'une dislocation relativement rectiligne. Dans ce cas, on a $L \ll L_F$ et $L \gg h$.

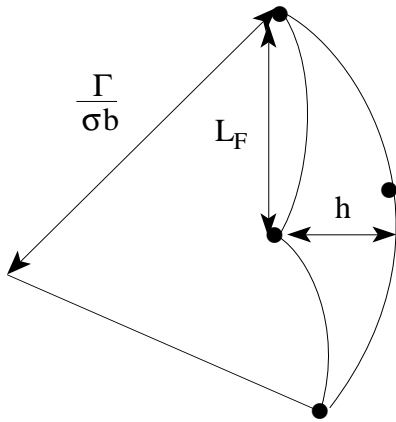


Figure V.2 : relation entre les différentes longueurs caractéristiques dans l'hypothèse de Friedel

On applique ensuite l'hypothèse d'écoulement stationnaire (Friedel 1956, 1964), qui suppose que l'aire balayée à chaque passage de précipité vaut $1/L^2$.

Cette hypothèse se traduit le long de la dislocation par $h L_F = L^2$ [V.43]

D'autre part, dans le cas où $h \ll R_{\text{courb}}$ on peut relier le rayon de courbure de la dislocation lorsqu'elle s'échappe (i.e. $R_{\text{courb}} = \Gamma / \sigma_p b$, où Γ est la tension de ligne de la dislocation) avec les autres grandeurs géométriques : la supposition $h \ll R_{\text{courb}}$ conduit alors à :

$$2h \frac{\Gamma}{b \sigma_p} = L_F^2 \quad [V.44]$$

(Cette hypothèse correspond à des obstacles faibles et n'est donc valable a priori que pour le régime de cisaillement. Nous verrons plus loin comment on peut l'adapter pour le régime de contournement)

En combinant cette équation avec l'équation V.43, on obtient une relation entre L et L_F :

$$L^2 = L_F^3 \frac{b \sigma_p}{2\Gamma} \quad [V.45]$$

Enfin, on peut relier la fraction volumique et la distance inter-précipités dans le plan de glissement de la dislocation :

$$f_v = \frac{4}{3} \frac{\pi \bar{R}^3}{2\bar{R}L^2} \quad \text{soit} \quad L^2 = \frac{2\pi}{3f_v} \bar{R}^2 \quad \text{avec} \quad \bar{R} = \int_0^\infty f(R)RdR \quad [V.46]$$

Des équations V.45 et V.46 on déduit l'expression suivante pour L_F :

$$L_F^3 = \frac{4\pi}{3f_v} \frac{\bar{R}^2 \Gamma}{b \sigma_p} \quad [V.47]$$

On retrouve bien ici l'expression de la distance inter-précipités de la statistique de Friedel que nous avons vu dans le chapitre I (équation I.28).

En introduisant cette expression de L_f dans l'expression V.42, on obtient la valeur de la contrainte d'écoulement en fonction de la distribution des rayons de précipités et de leur fraction volumique :

$$\sigma_p = \frac{1}{\sqrt{2}\Gamma b} \sqrt{\frac{3f_v}{2\pi}} \frac{1}{\bar{R}} \left[\int_0^{\infty} F(R)f(R)dR \right]^{\frac{3}{2}} \quad [V.48]$$

Nous prendrons par la suite $\Gamma = \beta\mu b^2$, β étant un paramètre ajustable de la tension de ligne. Il est reconnu que β peut être différent de la valeur classique de 1/2, notamment quand le champ élastique de la dislocation est écranté par une ségrégation de solutés sur celle-ci. Dans des alliages tels que les nôtres, β est généralement plus faible que 1/2 (Guyot et Cottignies, 1996).

L'expression V.48 peut alors s'exprimer :

$$\sigma_p = \frac{1}{2b^2} \sqrt{\frac{3}{\beta\pi\mu}} \left[\int_0^{\infty} F(R)f(R)dR \right]^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{f_v}}{\bar{R}} \quad [V.49]$$

D.1.2. Cas du cisaillement

Pour le cisaillement, nous ne considérerons pas dans le détail de mécanisme particulier de durcissement. Nous prendrons plutôt une forme plus générale, que nous avons vue dans le chapitre I (Gerold 1979) :

$$F(R) = k\mu b R \quad [V.50]$$

où k pourra être par la suite relié à différents types de mécanismes.

En cisaillement pur, la contrainte d'écoulement s'écrit alors :

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{3}{4\pi\beta}} \frac{k^{3/2}\mu}{\sqrt{b}} \sqrt{f_v} \bar{R} \quad [V.51]$$

D.1.3. Cas du contournement d'Orowan

Pour le contournement d'Orowan la force d'obstacle ne dépend pas du rayon du précipité, mais simplement de la tension de ligne :

$$F(R) = \pi \Gamma \quad [V.52]$$

La transition entre contournement et cisaillement se fait lorsque les forces d'obstacle sont égales pour le cisaillement et le contournement, et donc pour le rayon critique :

$$R_c = \frac{\pi\beta b}{k} \quad [V.53]$$

C'est pourquoi nous utiliserons également par la suite l'expression suivante de la force d'obstacle en contournement :

$$F(R) = k\mu b R_c \quad [V.54]$$

La contrainte d'écoulement s'écrit dans ce régime :

$$\sigma_p = \frac{\sqrt{3}\pi}{2} \beta \mu b \frac{\sqrt{f_v}}{R} \quad [V.55]$$

Notons que cette expression de la limite d'élasticité n'est valable que dans l'hypothèse d'une dislocation "rigide", c'est-à-dire pour $h \ll L_F$. Lorsqu'on est en régime de contournement et que les précipités sont très éloignés les uns des autres, la distance inter-précipités tend à se rapprocher de la distance inter-précipités dans le plan de glissement L , qui est supérieure à L_F d'un facteur $\sqrt{(\pi/2)} \approx 1.25$ (Gerold 1979). En fait, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, Kocks a montré que cette longueur est encore supérieure à L de 15% environ (Kocks 1966, 1967). Ainsi, la longueur inter-précipités le long de la dislocation selon Kocks L_K est asymptotiquement supérieure à L_F de 44%. La contrainte d'écoulement s'en trouve augmentée d'autant.

Pour prendre en compte ce changement de rigidité de la dislocation au cours du régime de coalescence, nous avons multiplié la contrainte d'écoulement selon Friedel par un facteur dépendant du rapport entre le rayon des précipités et le rayon de transition :

$$\sigma_p^{\text{eff}} = \sigma_p \left[1 + 0.44 \exp\left(\frac{R_c}{R_c - R}\right) \right] \quad [V.56]$$

Ainsi on retrouve $\sigma_p^{\text{eff}} = \sigma_p$ pour $R=R_c$ et $\sigma_p^{\text{eff}} = 1.44 \sigma_p$ pour $R \gg R_c$.

Nous pouvons voir sur la figure V.3 l'effet de la prise en compte de la longueur de Kocks en contournement.

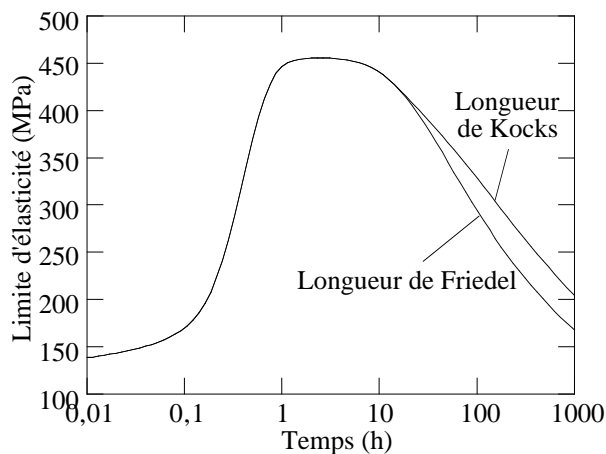


Figure V.3 : Courbe de durcissement dans le cas où l'on considère pour le contournement d'Orowan les longueurs de Friedel ou de Kocks.

D.1.4. Estimation des paramètres k et β

L'estimation des paramètres gouvernant les propriétés mécaniques dans les régimes de cisaillement et de contournement peut se faire de manière assez robuste :

- Tout d'abord, on connaît par la combinaison de l'étude des propriétés mécaniques et de la microstructure le rayon des précipités pour lequel on a le pic de durcissement (environ 35 Å pour l'alliage ternaire, par exemple) et la valeur associée de ce pic de durcissement. En égalant cette valeur du pic de durcissement à la limite d'élasticité en régime de contournement, on obtient la valeur de β :

$$\beta = \frac{2R\sigma_{p\text{max}}}{\sqrt{3}\pi\mu b\sqrt{f_v}} \quad [V.57]$$

Puis il suffit de calculer k à partir de la relation donnant le rayon critique de transition :

$$k = \frac{\pi\beta b}{R_c} \quad [\text{V.58}]$$

D.1.5. Cas général : calcul de la contrainte d'écoulement

Dans le cas général, les précipités sont distribués en taille. Certains ont une taille inférieure au rayon de transition R_c et seront cisailés, d'autres une taille supérieure et seront contournés par les dislocations. Nous avons calculé la contrainte d'écoulement dans le cas d'une distribution gaussienne des tailles de précipités :

$$f(R) = K \exp\left(-\frac{(R - \bar{R})^2}{\Delta^2}\right) \quad [\text{V.59}]$$

où \bar{R} est le rayon moyen et Δ la déviation standard de la distribution.

La condition $\int_0^{\infty} f(R) dR = 1$ s'écrit : $K = \frac{2}{\Delta\sqrt{\pi}} \frac{1}{1 + \operatorname{erf}(\bar{R}/\Delta)}$ [V.60]

Le terme correctif provient du fait que la gaussienne n'est pas centrée sur zéro.

- Tout d'abord on peut donner l'expression exacte du rayon moyen suivant cette loi :

$$\int_0^{\infty} f(R) R dR = \frac{K\Delta^2}{2} \exp\left(-\frac{\bar{R}^2}{\Delta^2}\right) + K\Delta\bar{R} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\bar{R}}{\Delta}\right)\right) \quad [\text{V.61}]$$

Ceci n'est pas exactement égal à \bar{R} car la distribution de précipités ne comporte pas de rayons négatifs, contrairement à la distribution gaussienne! Néanmoins nous considérerons par la suite qu'en première approximation :

$$\int_0^{\infty} f(R) R dR = \bar{R} \quad [\text{V.62}]$$

- Ensuite il est nécessaire de calculer la force moyenne des obstacles. Celle-ci s'écrit :

$$\int_0^{\infty} f(R) F(R) dR = \int_0^{R_c} k\mu b R f(R) dR + \int_{R_c}^{\infty} k\mu b R_c f(R) dR \quad [\text{V.63}]$$

Les deux intégrales peuvent être calculées séparément :

$$\int_0^{R_c} R f(R) dR = \frac{K\Delta^2}{2} \left[\exp\left(-\frac{\bar{R}^2}{\Delta^2}\right) - \exp\left(-\frac{(R_c - \bar{R})^2}{\Delta^2}\right) \right] + K\Delta\bar{R} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{\bar{R}}{\Delta}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{R_c - \bar{R}}{\Delta}\right) \right] \quad [\text{V.64}]$$

$$\int_{R_c}^{\infty} f(R) dR = \frac{K\Delta\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{R_c - \bar{R}}{\Delta}\right) \right] \quad [\text{V.65}]$$

La contrainte d'écoulement est ensuite obtenue simplement par l'expression V.49.

D.2. Application à la précipitation compétitive - lois de mélange

Dans le cas qui nous intéresse, il existe de nombreux obstacles aux dislocations, et ceux-ci ne sont pas nécessairement répartis de manière homogène : solutés, dislocations précédemment introduites, précipités homogènes, précipités hétérogènes sur les dislocations.

- Tout d'abord nous définissons une loi de mélange générale :

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_0 + \sigma_{\text{sol}} + \sqrt{\sigma_{\text{d}}^2 + \sigma_{\text{p}}^2} \quad [\text{V.66}]$$

où σ_0 est la contrainte de frottement de réseau, σ_{sol} est le durcissement en solution solide, σ_{d} est le durcissement d'écrouissage et σ_{p} est le durcissement par précipitation.

Le fait d'additionner linéairement, d'une part, la contrainte de frottement, d'autre part, la contrainte de solution solide et enfin une contrainte liée aux défauts forts est assez transparent. En effet, ces trois types de contraintes se placent à des échelles, densités et forces d'obstacles très différentes.

L'addition des contributions des dislocations et des précipités est par contre plus délicate. Lorsque les précipités sont de grande taille, l'addition quadratique est logique, car on se trouve alors en présence de deux types d'obstacles forts de densités comparables (Kocks et al. 1975). Par contre, lorsque les précipités sont de petite taille, on s'attendrait davantage à une addition linéaire. Cependant, ceci conduirait en pratique à une limite d'élasticité systématiquement supérieure dans le cas d'un matériau prédéformé, même si celui-ci perdait une partie substantielle de son durcissement structural, ce qui n'est pas du tout observé en pratique : même dans les cas les plus favorables, l'incrément de durcissement apporté par les dislocations est très faible. C'est pourquoi une loi d'addition quadratique maintenue tout le long du revenu nous a semblé rendre le mieux compte des observations expérimentales, sans que nous n'ayons d'argument physique bien établi pour justifier ce choix.

Nous prendrons pour σ_{sol} et σ_{d} des expressions classiques :

$$\sigma_{\text{sol}} = K C_{\text{sol}}^{2/3} \quad [\text{V.67}]$$

(K est calculé sur la base de la limite d'élasticité en solution solide)

$$\sigma_{\text{d}} = M \alpha \mu b \sqrt{\rho_{\text{d}}} \quad [\text{V.68}]$$

Appelons f_{a} la fraction volumique de matériau compris dans le rayon d'action des dislocations :

$$f_{\text{a}} = 4\pi R_{\text{a}}^2 \rho_{\text{d}} \quad [\text{V.69}]$$

- Dans un premier modèle que l'on peut qualifier de "composite", on additionne avec une loi de mélange les contraintes d'écoulement du milieu homogène et du milieu avec dislocations :

$$\sigma_{\text{p}} = (1 - f_{\text{a}}) \sigma_{\text{pv}} + f_{\text{a}} \sigma_{\text{pd}} \quad [\text{V.70}]$$

où σ_{pv} et σ_{pd} sont les limites d'écoulement pour les deux milieux, que l'on calcule par les expressions données ci-dessus à partir de la connaissance des tailles de précipités et des fractions volumiques dans les deux milieux. Pour la contribution des précipités sur les dislocations, la fraction volumique est calculée à partir du volume du cylindre de rayon R_a .

• On peut également utiliser un modèle "moyen", en calculant simplement le rayon moyen et la fraction volumique totale de l'ensemble de la microstructure, puis en appliquant à ces valeurs le calcul de la contrainte d'écoulement. Dans ce cas ces deux paramètres sont donnés par :

$$\begin{cases} R_{\text{moy}} = \frac{R_v f_{pv}(1-f_a) + R_d f_{pd}}{f_{pd} + f_v(1-f_a)} \\ f_{\text{totale}} = f_v(1-f_a) + f_{pd} \end{cases} \quad [\text{V.71}]$$

où f_{pd} est la fraction volumique de précipités sur les dislocations :

$$f_{pd} = \frac{4}{3} \pi N_d R_d^3 \rho_d \quad [\text{V.72}]$$

Nous verrons lors de l'étude de l'influence des dislocations que ces deux types d'approche donnent des résultats essentiellement identiques.

E. APPLICATIONS DU MODELE

E.1. Validation du modèle mécanique

Dans un premier temps, nous allons valider le modèle que nous avons décrit ci-dessus sur un exemple.

Les paramètres que nous avons pris pour cet exemple sont :

$$C_0 = 5.4\% \quad C_{eq} = 1\% \quad C_p = 100\%$$

$$D = 1.10^{-19} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad \gamma = 300 \text{ mJ.m}^{-2}$$

$$\Delta G_0 = 1.75 \text{ eVZ} = 1/20$$

$$k=0.111 \quad \beta=0.43$$

Commentons brièvement ces valeurs :

- La valeur de D est extrêmement basse quand on la compare aux valeurs de diffusion des solutés seuls indiquées dans la littérature (cf. Chapitre I) : il y a un rapport de presque 10^{10} ! La seule façon d'expliquer ceci est une diffusion, non pas de solutés seuls, mais de paires de soluté Mg-Zn : l'un étant plus gros que l'atome d'aluminium, et l'autre plus petit, de telles paires se forment naturellement, et leur diffusion est beaucoup plus lente que celle des solutés individuels. Ceci est confirmé par la comparaison entre les alliages Al-Zn et les alliages Al-Zn-Mg : la précipitation est beaucoup plus rapide dans les premiers (notamment à température ambiante).
- rappelons que ΔG_0 n'est pas la barrière d'activation de la germination, puisque celle-ci est donnée par $\Delta G^* = \Delta G_0 / S^2(C)$. Au début de la précipitation, on a donc $\Delta G^* = 0.6 \text{ eV}$, ce qui est une valeur très raisonnable puisque nous avons considéré un mécanisme de germination hétérogène.
- Si nous considérons une germination purement homogène, nous trouverions $\Delta G_0 \approx 6 \text{ eV}$! Ainsi il s'avère bien nécessaire pour avoir une loi réaliste de germination de considérer une germination hétérogène.
- La valeur de l'énergie interfaciale est tout à fait habituelle pour les précipités cohérents ou semi-cohérents que nous considérons ici (Kovacs 1987, Ungar et al. 1976).

Tout d'abord nous pouvons voir sur la Figure V.4 l'évolution des différents paramètres de la microstructure. Le rayon de germination est environ de 10 \AA , mais atteint très vite 20 à 30 \AA par croissance. Le régime de germination pure est assez court : moins d'une minute! Après la croissance des précipités devient importante, et le rayon moyen s'écarte du rayon critique. Par contre, on ne peut pas définir non plus vraiment de régime de croissance pure : le temps où le nombre de précipités est constant est très limité. Ceci justifie la considération simultanée de la germination et la croissance d'une part, et la croissance et la coalescence d'autre part.

Au bout de deux heures environ (soit proche du pic de durcissement), le rayon moyen et le rayon critique se rejoignent : on entre dans le régime de coalescence. Après on peut vérifier que le rayon suit une loi de LSW (c'est celle qu'on a introduite dans le modèle!). Dans ce stade, la densité de précipités diminue progressivement, et il est intéressant de constater que la concentration reste significativement supérieure à la concentration d'équilibre, même après des temps assez longs de revenu. Ceci justifie les résultats de résistivité obtenus par Poole et co-auteurs, qui ont observé une chute continue de résistivité aux temps longs de revenu.

Nous voyons donc que les paramètres microstructuraux obtenus à partir de ce modèle sont très raisonnables.

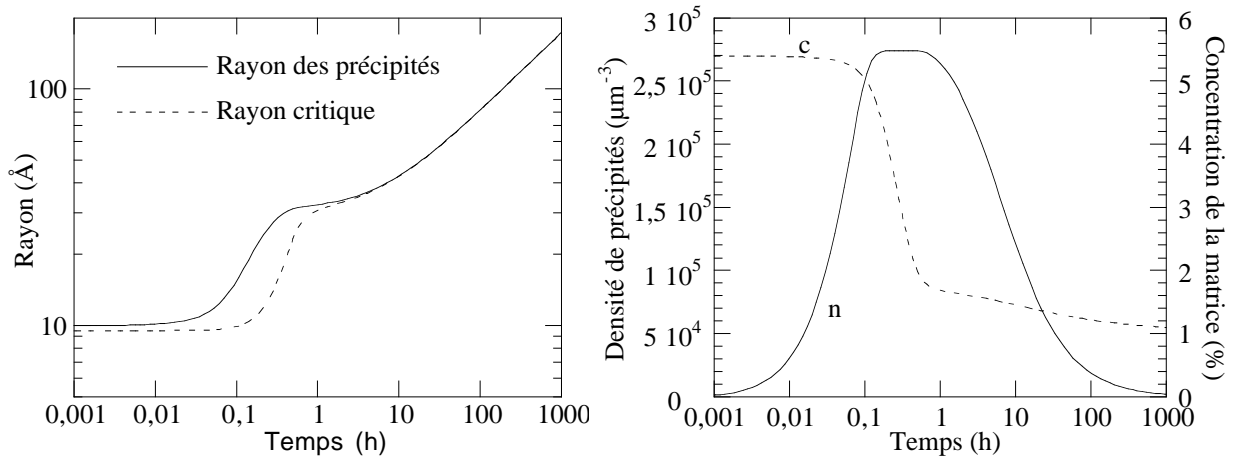


Figure V.4 : Description par le modèle de l'évolution des différents paramètres de la microstructure au cours d'un revenu ; (a) évolution du rayon moyen et du rayon critique (b) évolution de la densité de précipités et de la sursaturation.

Dans un deuxième temps, nous pouvons étudier les propriétés mécaniques résultant de ce modèle, et notamment l'évolution de la limite d'élasticité pendant le revenu. Dans la figure V.5, nous avons représenté l'évolution de la limite d'élasticité pour plusieurs largeurs de distribution en taille des précipités. Dans tous les cas, la largeur de la distribution a été prise proportionnelle au rayon moyen.

Pour une largeur de distribution nulle (i.e. tous les précipités sont de rayon identique), nous pouvons voir très clairement la transition entre cisaillement et contournement : celle-ci se traduit par un maximum de limite d'élasticité très bien défini (voire "trop" bien défini).

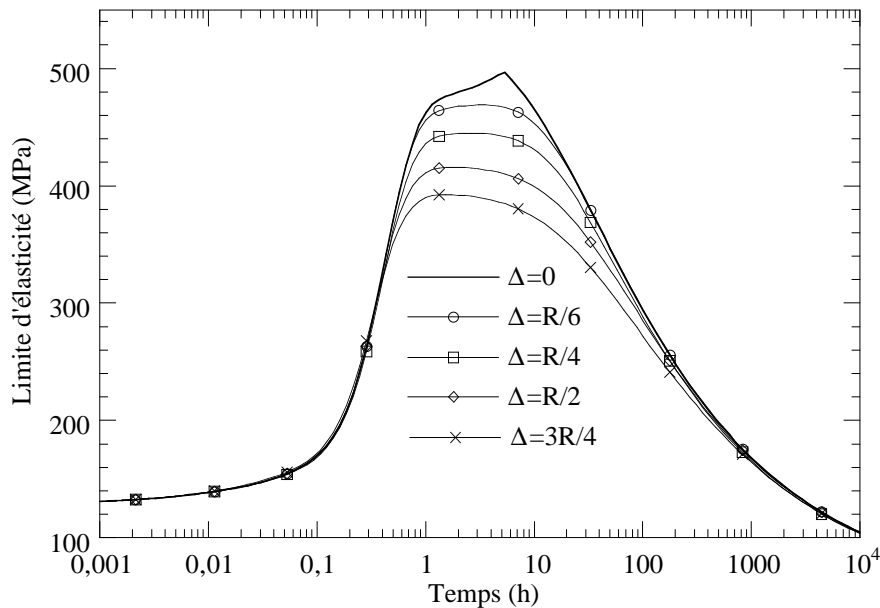


Figure V.5 : Évolution de la limite d'élasticité au cours d'un revenu dans les mêmes conditions que pour la figure V.4, en fonction de la largeur de la distribution en taille des précipités

Si nous introduisons une dispersion de taille des précipités, nous pouvons tout d'abord voir que la limite d'élasticité aux temps très courts et très longs de revenu ne s'en trouve pas modifiée : lorsque tous les précipités sont, soit en cisaillement, soit en contournement, celle-ci ne dépend pas de la largeur de la distribution. Ceci est une indication de la robustesse du modèle. Par contre, les propriétés au pic de durcissement sont beaucoup moins élevées : celui-ci est d'autant plus bas que la distribution est étendue, et en passant de la distribution la plus étroite à la distribution la plus large, on peut perdre plus de 100 MPa de limite d'élasticité. Ceci s'explique aisément : plus la dispersion est grande, et moins il y aura de précipités ayant une taille optimale lorsque le rayon moyen est égal au rayon de transition cisaillement / contournement.

Nous pouvons enfin faire deux remarques :

- Dans le cas d'une distribution large de tailles de précipités, le maximum de durcissement ne correspond pas nécessairement au rayon moyen égalant le rayon de transition.
- La courbe de durcissement s'écarte assez tard de la courbe à distribution nulle avant le pic de durcissement, mais la rejoint beaucoup plus tard après celui-ci. Ceci résulte simplement de la proportionnalité entre la largeur de la distribution et le rayon moyen : la distribution est très fine aux temps courts, et très large aux temps longs.

À partir de cet exemple, le modèle semble bien adapté, tout au moins pour la précipitation homogène, à la description de l'influence de différents paramètres de nos traitements thermiques

E.2. Matériau homogène

E.2.1. Influence de la température : construction d'une courbe TTT

Tout d'abord nous allons examiner l'influence de la température de revenu. Bien sûr, nous n'avons pas fait varier ce paramètre lors de notre étude expérimentale, mais un comportement "sain" en température nous permettra de valider notre modèle et de tester sa robustesse.

Les deux paramètres de notre modèle (de précipitation homogène) dépendant de la température sont le coefficient de diffusion et le solvus.

Pour le coefficient de diffusion, nous avons pris une énergie d'activation de 1.3 eV, en ajustant D_0 à $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ de façon à retrouver un coefficient de $10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à la température de 160°C .

Pour le solvus, nous avons considéré une loi exponentielle donnant une concentration à l'équilibre de 1% à 160°C , et dissolvant nos 5.4% de soluté vers 360°C , conduisant ainsi à une "énergie d'activation" de 0.2 eV et un terme préexponentiel de 2.12.

Nous avons représenté dans la figure V.6 la variation en fonction de la température du solvus et du coefficient de diffusion.

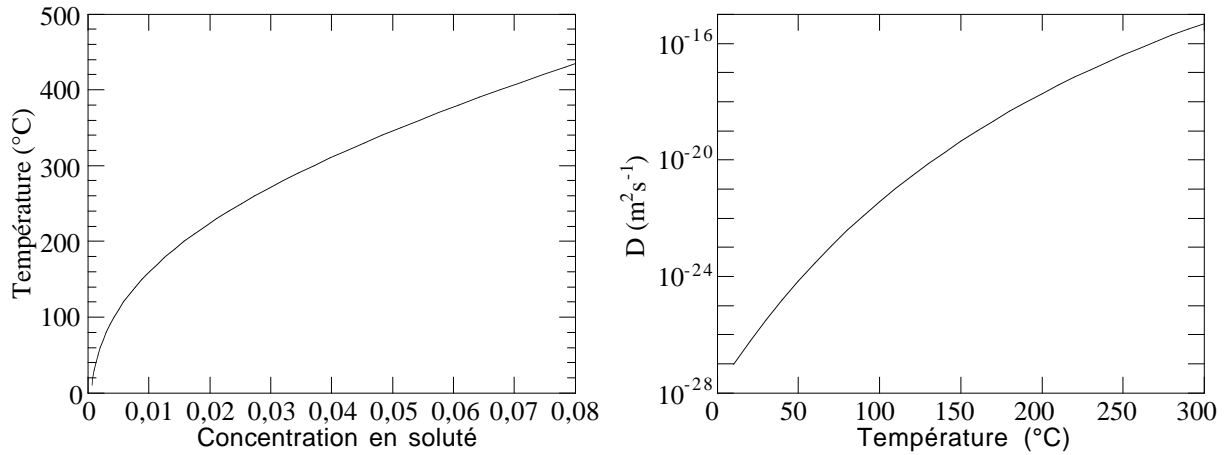


Figure V.6 : (a) Évolution du solvus en fonction de la température ; (b) Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température

On peut ensuite étudier l'évolution de la fraction transformée pour des revenus aux différentes températures, et tracer une courbe TTT à partir des temps pour atteindre la fraction 10% (i.e. $C=C_{eq}+9(C_0-C_{eq})/10$) et 90% ($C=C_{eq}+(C_0-C_{eq})/10$). Nous pouvons voir dans la figure V.7 le résultat du modèle selon cette représentation

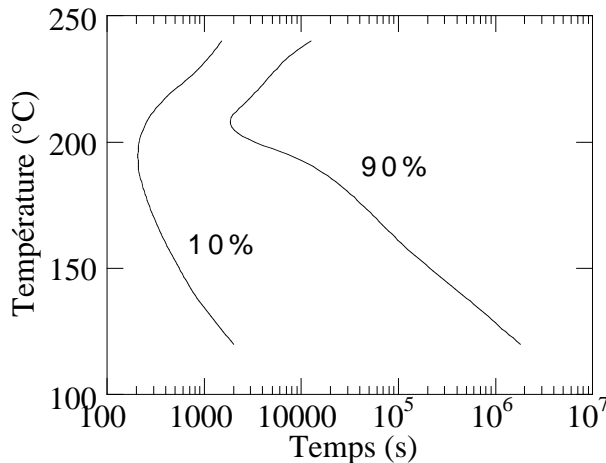


Figure V.7 : Diagramme TTT calculé à partir du modèle de précipitation homogène

La courbe TTT paraît assez raisonnable, tant au niveau de la température du nez de précipitation (200°C environ) qu'au niveau des temps de précipitation observés.

À partir de la connaissance de cette courbe, il est facile de simuler des refroidissements en cours de trempe et de tracer donc des courbes TRC. Cependant, pour que cette démarche soit utile, il faudrait superposer au modèle de précipitation homogène un modèle de précipitation hétérogène sur les sites de germination que nous avons identifiés, c'est-à-dire les sites intergranulaires, inter-subgranulaires et les dispersoïdes. Une telle approche, du même type que l'approche de Bratland et co-auteurs (1997) sur les alliages 6000, devrait être possible d'une manière similaire à l'approche que nous avons développée pour la précipitation sur les dislocations.

E.2.2. Notion de temps équivalent

Ayant à notre disposition un modèle de précipitation décrivant correctement l'influence de la température sur le revenu d'un alliage à durcissement structural, nous pouvons nous intéresser à la notion de temps équivalent. Cette notion consiste à décrire les traitements de revenu, non pas en fonction du temps, mais en fonction d'un temps équivalent, appelé également "kinetic

strength" (Shercliff et Ashby 1990 a) et b)). Suivant le mécanisme considéré (germination, croissance, coalescence), la notion de temps équivalent n'est pas la même. Une définition possible repose sur le mécanisme de croissance :

$$t_{eq} = t \cdot \exp(-E_d/kT)$$

où E_d est l'énergie d'activation du coefficient de diffusion en volume des solutés.

Dans le cas où le revenu est contrôlé uniquement par la croissance des précipités, cette description permet de ramener les courbes de revenu à une seule courbe maîtresse, et ainsi de traiter les traitements non isothermes par les lois des traitements thermiques isothermes. Dans le cas de la coalescence, une notion légèrement différente doit être utilisée ($t_{eq} = t \cdot \exp(-E_d/kT)/T$), mais est assez proche de la définition ci-dessus.

Cette notion a été beaucoup utilisée dans les dix dernières années pour décrire les revenus des alliages à durcissement structural (Shercliff et Ashby 1990, Guyot et Cottignies 1996, Poole et al. 1997). Cependant, il n'apparaît pas encore très clairement dans quelles conditions son utilisation est valable.

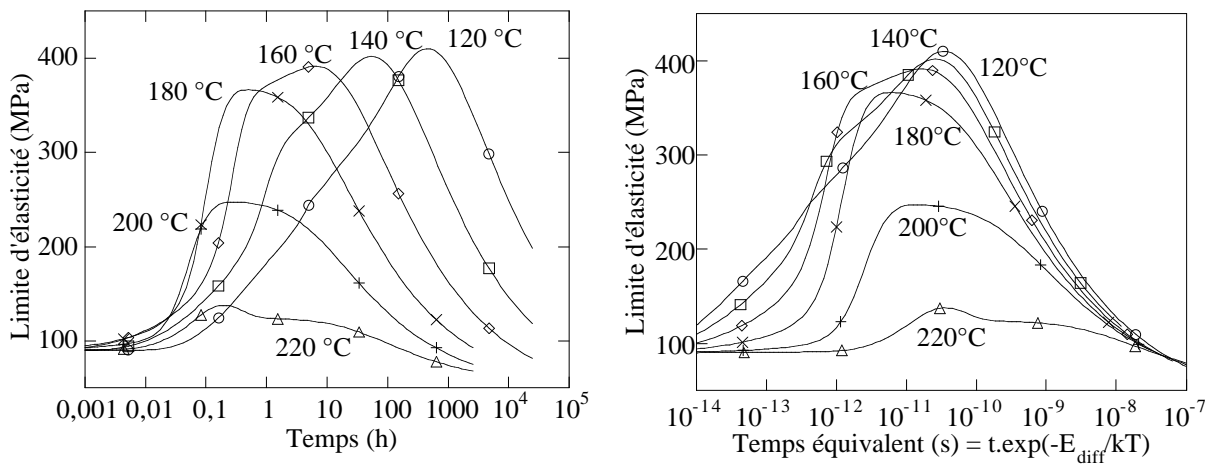


Figure V.8 : Évolution de la limite d'élasticité au cours de revenus à différentes températures allant de 120°C à 220°C ; (a) en fonction du temps (b) en fonction du temps équivalent

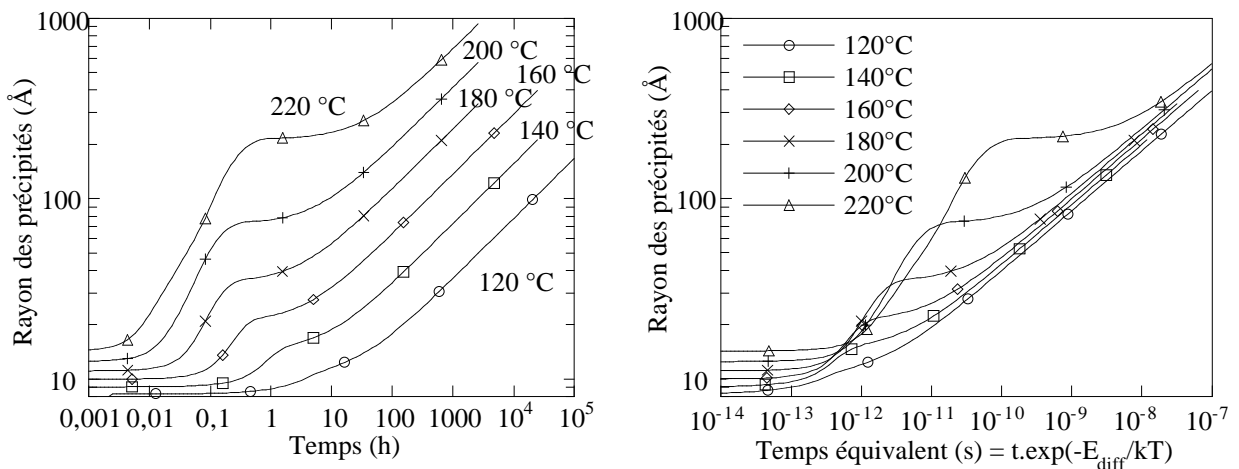


Figure V.9 : Évolution du rayon moyen des précipités au cours de revenus à différentes températures allant de 120°C à 220°C ; (a) en fonction du temps (b) en fonction du temps équivalent

À l'aide de notre modèle, nous pouvons représenter l'évolution des paramètres de la microstructure lors de revenus à différentes températures, et ceci à la fois en fonction du temps réel et du temps équivalent. Les figures V.8 et V.9 montrent l'évolution de la limite d'élasticité et du rayon des précipités en fonction du temps de revenu à des températures comprises entre 120°C et 220°C.

N.B. : Dans le cas présent nous avons considéré une largeur de distribution de tailles des précipités $\Delta=R/4$. Ainsi la quasi-totalité des précipités sont compris entre $R/2$ et $3R/2$, ce qui est proche des valeurs expérimentales pour la précipitation homogène (Wagner et Kampmann 1991).

Il apparaît que depuis la température de 120°C jusqu'à la température de 160°C, les propriétés mécaniques sont assez bien décrites par une courbe maîtresse, sauf en ce qui concerne la germination, bien sûr. À 180°C, les propriétés mécaniques commencent à chuter, et à des températures supérieures cette description ne convient plus du tout.

L'examen de l'évolution de la taille des précipités nous donne une indication de la raison de cette chute des propriétés mécaniques au-delà de la température de 180°C : en effet, pour ces températures, le rayon des précipités croît au-delà du rayon de transition cisaillement / contournement très rapidement, bien avant que la fraction volumique ait atteint sa valeur maximale. Il faut de plus noter que dans notre cas nous avons considéré l'énergie d'activation de la germination hétérogène sur les zones GP comme étant constante en fonction de la température du revenu, ce qui n'est pas vrai en pratique : plus on précipite à une haute température, plus la germination est difficile (en raison de la dissolution des zones GP notamment).

Ainsi il apparaît que la description de l'ensemble du processus de revenu par une courbe maîtresse en fonction du temps équivalent n'est valable que lorsque la germination est suffisamment facile pour ne pas être une étape limitante dans les propriétés mécaniques au pic de durcissement. Plus précisément, tant qu'une fraction volumique suffisante est atteinte avant que le rayon des précipités ne dépasse le rayon de transition cisaillement-contournement.

E.2.3. Détermination des paramètres pour nos alliages

Nous revenons maintenant au cas qui nous intéresse plus particulièrement : celui de la précipitation isotherme à 160°C. Nous allons ici présenter la valeur des paramètres de notre modèle qui permettent de décrire au mieux les données expérimentales pour les deux alliages que nous avons étudiés. Puis nous verrons séparément l'influence de chaque paramètre sur le résultat de la modélisation, de façon à déterminer la sensibilité du modèle.

Considérons tout d'abord le cas le plus simple : il s'agit du traitement isotherme à 160°C avec introduction en four chaud. Dans ce cas, on s'affranchit d'une partie des problèmes de régime transitoire entre les zones GP et les phases ultérieures, car une grande partie de celles-ci sont dissoutes lors de la montée en température.

On peut voir sur la figure V.10 que dans cette situation on peut obtenir un excellent accord entre les prévisions du modèle et les expériences, tant du point de vue de l'évolution du rayon des précipités que du point de vue de la limite d'élasticité. Les paramètres du modèle sont dans ce cas :

$$\begin{aligned}
 C_0 &= 5.4\% & C_{eq} &= 1\% & C_p &= 100\% & D &= 10^{-19} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \\
 \gamma &= 300 \text{ mJ.m}^{-2} & \Delta G_0 &= 1.75 \text{ eVZ} = 1/20 \\
 K_{sol} (= \sigma_{sol}/c^{2/3}) &= 840 \text{ MPa} & \Delta &= 0.25 * R & k &= 0.111 & \beta &= 0.43
 \end{aligned}$$

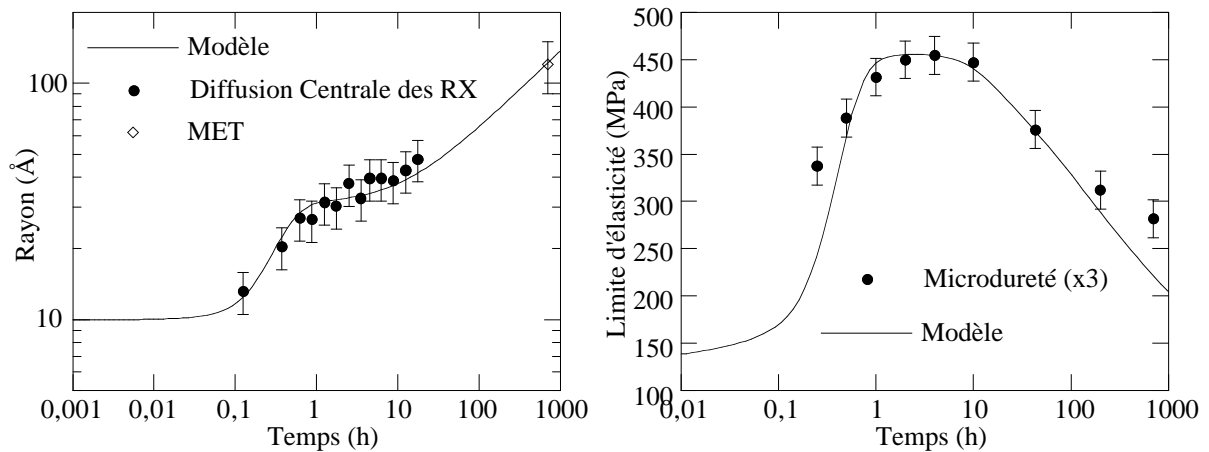


Figure V.10 : Comparaison entre les résultats du modèle et des expériences de diffusion centrale des RX, de MET et de microdureté pour le revenu de l'alliage ternaire effectué avec une montée rapide en température après une trempe eau et une maturation de trois jours

Nous pouvons cependant observer qu'aux temps très courts et surtout très longs la limite d'élasticité s'écarte notablement de la courbe calculée.

- Pour les temps très courts cela peut s'expliquer par une dissolution incomplète des zones GP : ainsi, pour un même rayon que celui prédit par le modèle, la fraction volumique est en fait plus importante que prévue, et la limite d'élasticité également. Un autre facteur pouvant expliquer cette disparité serait un mécanisme de durcissement en cisaillement différent que celui que nous avons considéré ici, c'est-à-dire autre que le durcissement par création d'interface. Mais ceci n'expliquerait pas les disparités que nous avons rencontré pour les autres traitements thermiques que nous verrons ci-dessous.
- Pour les temps très longs de revenu, il apparaît que le modèle sous-estime systématiquement la limite d'élasticité. Ceci ne peut être dû qu'à une faille dans notre modèle mécanique, car l'évolution du rayon est décrite correctement par le modèle cinétique. Il est possible que cet écart soit encore dû à une mauvaise estimation de la distance inter-obstacles le long de la ligne de dislocation, ou à une augmentation de la tension de ligne lorsque la solution solide s'appauvrit.

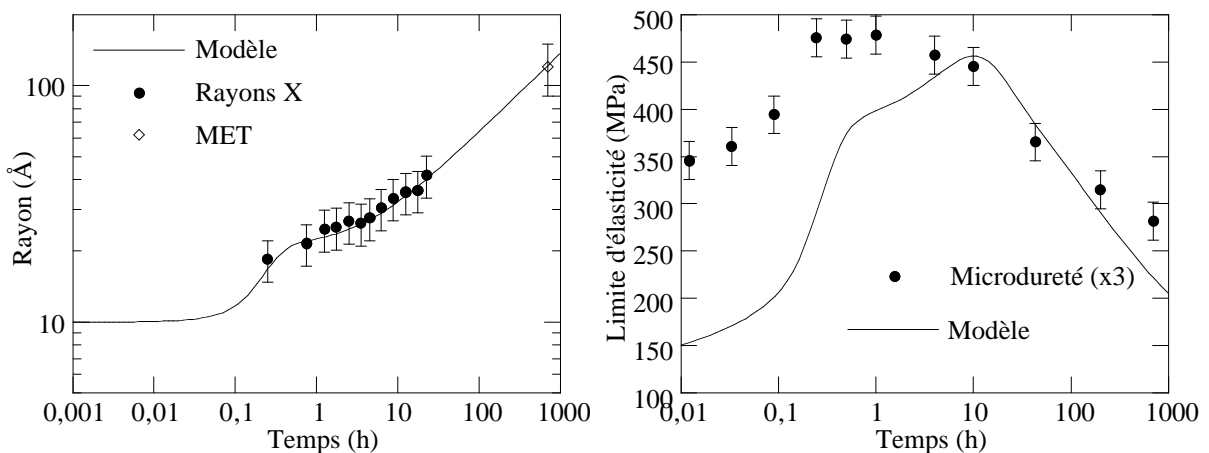


Figure V.11 : Comparaison entre les résultats du modèle et des expériences de diffusion centrale des RX, de MET et de microdureté pour le revenu de l'alliage ternaire effectué avec une montée lente en température après une trempe eau et une maturation de trois jours

Nous nous sommes également intéressés au revenu à 160°C avec une montée plus lente. De façon à décrire l'évolution du rayon des précipités, et l'augmentation du maximum de durcissement, nous avons modifié dans le modèle la valeur de ΔG_0 à 1.56 eV : ceci correspond physiquement à une germination plus facile en raison de la moindre dissolution des zones GP. D'autre part, il n'y a pas de raison physique de changer la valeur des autres paramètres.

Nous pouvons voir dans la figure V.11 qu'avec ces paramètres nous pouvons de nouveau très bien décrire l'évolution du rayon des précipités. Cependant, la description n'est plus du tout valable pour les propriétés mécaniques. La modification du terme ΔG_0 permet de décrire correctement l'augmentation de la limite d'élasticité, mais les états sous-revenus et sur-revenus ne sont pas du tout décrits correctement.

- Pour les états sous-revenus, ce manque de correspondance correspond bien à ce que nous avons supposé ci-dessus : cette fois-ci les zones GP se dissolvent très peu, et donc à même rayon que prédit par le modèle, la fraction transformée est bien plus grande que si la germination se faisait ab initio. Les propriétés mécaniques s'en trouvent donc considérablement élevées.
- Pour les états sur-revenus, la disparité est similaire à celle rencontrée ci-dessus.

Comparaison avec l'alliage 7010

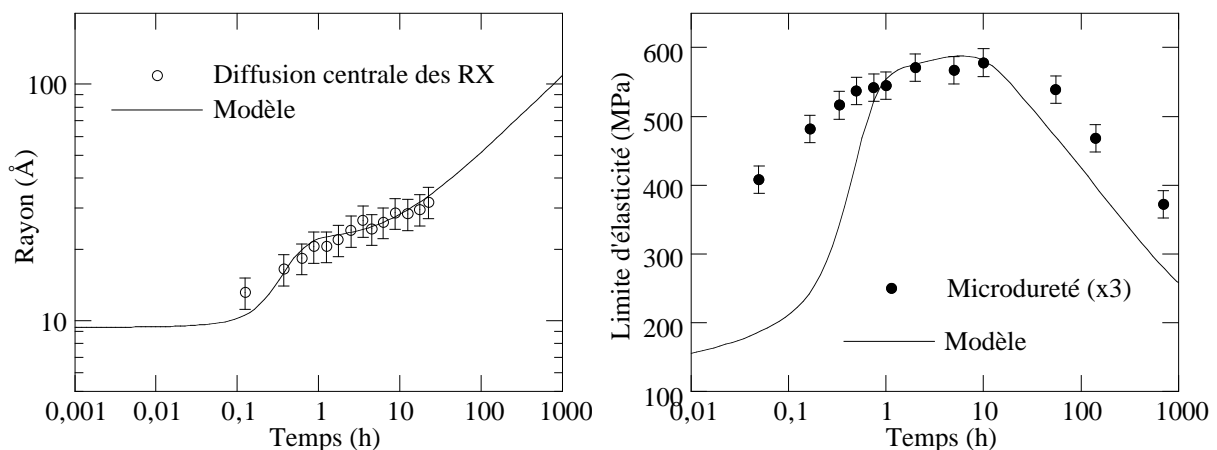


Figure V.12 : Comparaison entre les résultats du modèle et des expériences de diffusion centrale des RX et de microdureté pour le revenu de l'alliage 7010 effectué avec une montée rapide en température après une trempe eau et une maturation de trois jours

Nous nous intéressons maintenant à l'alliage 7010, pour un traitement isotherme à 160°C avec une montée rapide en température (Figure V.12).

- Nous pouvons décrire correctement l'évolution du rayon des précipités ainsi que le maximum de durcissement en changeant simplement la valeur de trois paramètres par rapport à l'alliage ternaire :

$$C_0 = 6\% \quad D = 5.10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad \alpha = 0.14$$

- Le premier n'est pas vraiment un paramètre : nous savons de combien nous modifions la sursaturation!

- La diminution du coefficient de diffusion est attendue : d'une part le Cu diffuse plus lentement à cette température que le Zn et le Mg (cf. Chapitre I), et d'autre part, sa présence permet de faire plus efficacement des complexes avec les autres atomes de soluté, ralentissant la diffusion.

- L'augmentation de la force d'obstacle des précipités est attendue : nous avons vu dans le chapitre IV que le rayon de transition cisaillement / contournement était plus faible dans l'alliage 7010 que dans l'alliage ternaire.

- Par contre, nous avons toujours les mêmes problèmes de description des propriétés mécaniques.
- Pour les états sous-revenus, nous pouvons évoquer la même raison que pour l'alliage ternaire pour une montée lente en température : en effet, nous avons vu dans le chapitre IV que l'alliage 7010 était beaucoup moins sujet à la réversion que l'alliage ternaire : ainsi, dans un état sous-revenu, la fraction transformée est beaucoup plus importante que celle prédite par le modèle dans une hypothèse de germination ab initio.
- Pour les états sur-revenus, le modèle sous-estime encore une fois la limite d'élasticité, la disparité étant encore plus frappante que dans l'alliage ternaire. Comme on a une fraction volumique de précipités supérieure dans l'alliage 7010, cette disparité pourrait être due au fait que nous ne sommes pas dans une géométrie de fraction volumique faible, causant des problèmes de statistique d'obstacle.

Nous pouvons pour récapituler donner les valeurs des différents paramètres pour les deux alliages dans un tableau :

	C_0 (%)	C_{eq} (%)	D ($m^2 \cdot s^{-1}$)	γ ($J \cdot m^{-2}$)	ΔG_0 (eV)	k	β
Ternaire	5.4	1	$5 \cdot 10^{-20}$	0.3	1.75	0.111	0.43
7010	6	1	$1 \cdot 10^{-19}$	0.3	1.75	0.14	0.43

E.2.4. Analyse de l'influence des différents paramètres

Pour clore l'exploitation du modèle en précipitation homogène, nous allons analyser systématiquement l'influence des différents paramètres du modèle autour des valeurs que nous avons ajustées pour le cas de l'alliage ternaire revenu à 160°C avec introduction en four chaud, c'est-à-dire autour des valeurs :

$$\Delta G_0 = 1.75 \text{ eV} \quad D = 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \gamma = 300 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} \quad C_p = 100\%$$

E.2.4a) Influence de l'énergie d'activation

- Considérons tout d'abord l'influence de l'énergie d'activation de la germination (Figure V.13). Lorsqu'on augmente celle-ci, on diminue fortement le taux de germination. Ainsi, les précipités se trouvent plus en régime de croissance : les courbes s'écartent nettement plus de la courbe d'évolution du rayon critique.

La conséquence de cette baisse de germination sur les propriétés mécaniques est une chute du pic de durcissement lorsque la taille des précipités atteint trop rapidement la valeur de transition cisaillement / contournement (ici pour $\Delta G_0 > 1.75 \text{ eV}$). En-deçà, on n'observe pas de différence marquante, à part sur les états sous-revenus, qui sont directement reliés au taux de germination.

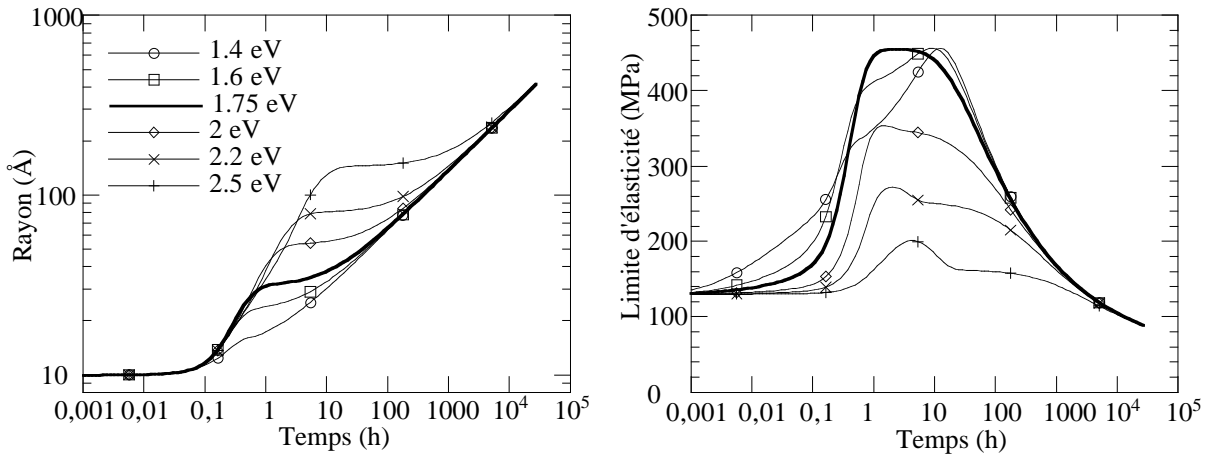


Figure V.13 : Influence de l'énergie d'activation de la germination homogène sur l'évolution du rayon des précipités et de la limite d'élasticité au cours du revenu.

E.2.4b) Influence du coefficient de diffusion

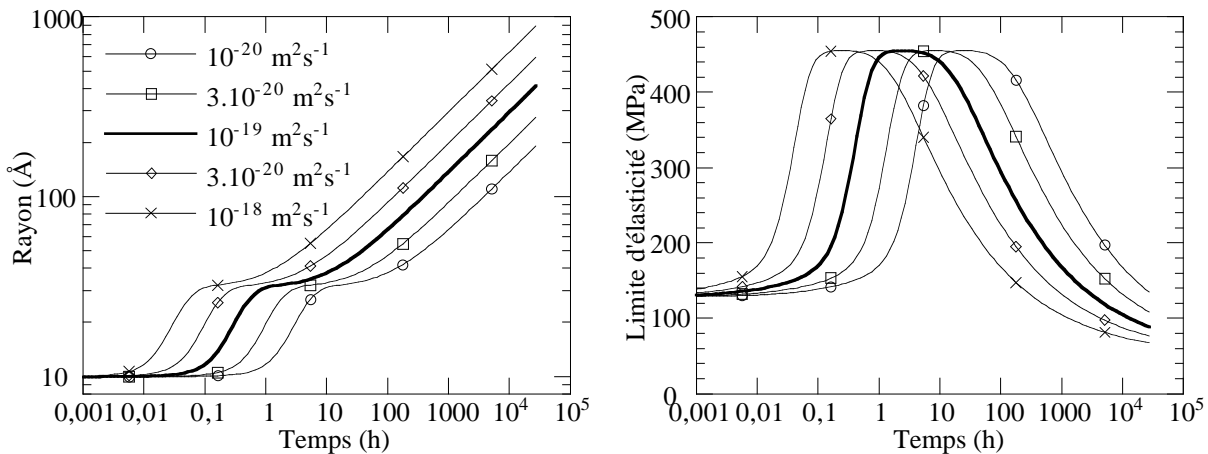


Figure V.14 : Influence du coefficient de diffusion sur l'évolution du rayon des précipités et de la limite d'élasticité au cours du revenu.

- On peut ensuite étudier l'influence du coefficient de diffusion (Figure V.14). Il apparaît clairement que celui-ci a simplement comme influence de changer l'échelle de temps. Ceci confirme l'analyse que nous avons fait ci-dessus de l'influence de la température sur le revenu : celle-ci intervient essentiellement sur le diagramme de phases.

La conséquence pratique de cette translation simple est que le coefficient de diffusion équivalent des espèces en présence peut être connu avec une bonne précision à partir des expériences (si tant est que les lois que nous avons mises dans le modèle sont justes...).

E.2.4c) Influence de l'énergie interfaciale

- Il est également intéressant de considérer l'influence de l'énergie interfaciale (Figure V.15). Il apparaît que l'influence de γ sur l'évolution du rayon des précipités est relativement négligeable (à part sur le rayon de germination). De même, les propriétés mécaniques ne sont pas altérées de façon notable par un changement de γ , à moins que ce paramètre ne soit vraiment très faible.

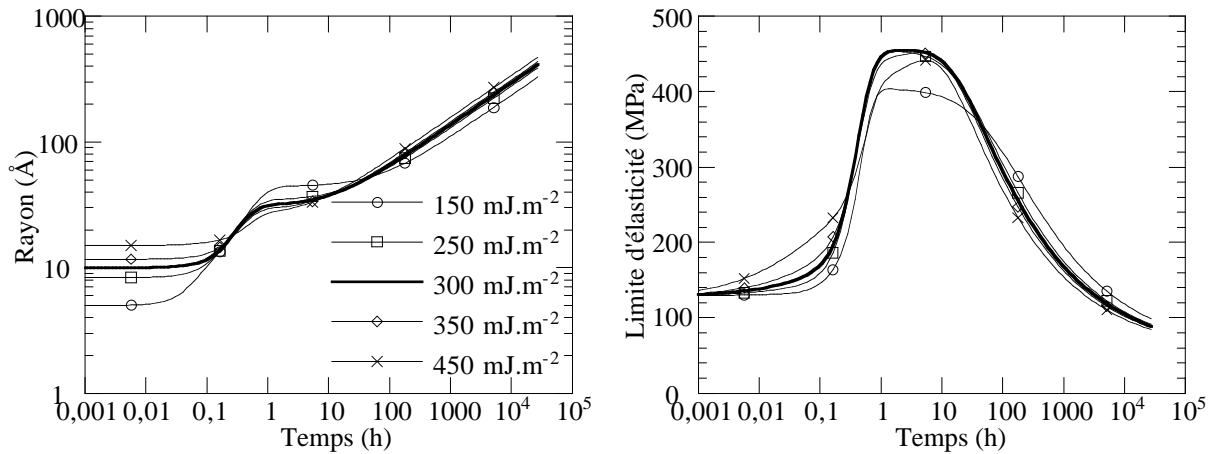


Figure V.15 : Influence de l'énergie interfaciale précipité/matrice sur l'évolution du rayon des précipités et de la limite d'élasticité au cours du revenu.

E.2.4d) Influence de la composition des précipités

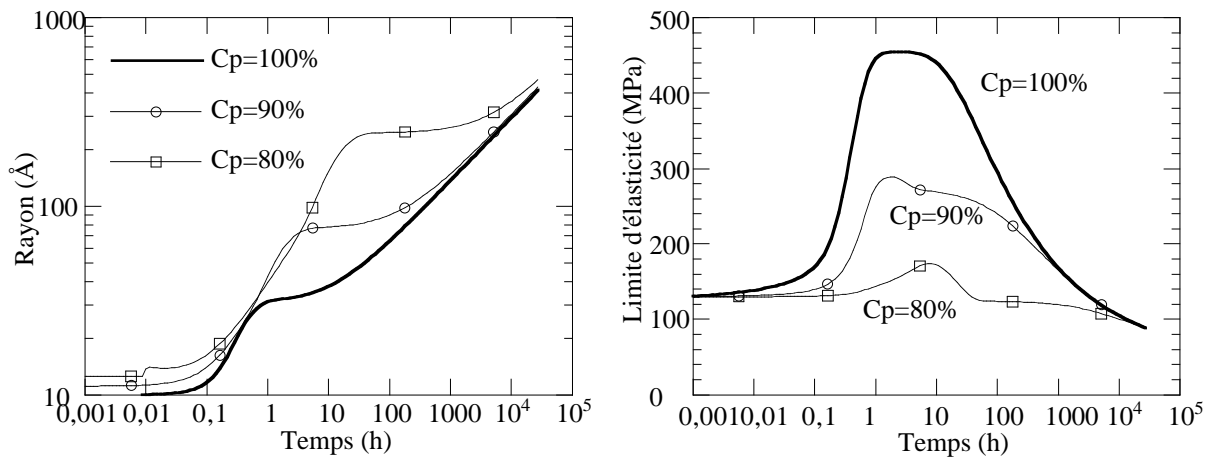


Figure V.16 : Influence de la composition des précipités sur l'évolution du rayon des précipités et de la limite d'élasticité au cours du revenu.

• Enfin, il est également intéressant de considérer l'influence de la composition des précipités sur le revenu (Figure V.16). Il apparaît que la diminution de la composition des précipités en soluté diminue de manière très importante les propriétés mécaniques, d'une manière fort similaire à l'influence de ΔG_0 . Ceci a une explication toute naturelle : dans le terme exponentiel du taux de germination apparaît $\Delta G_0/S^2(C)$, où $S(C)$ dépend fortement de la composition du précipité.

Ceci est dû au fait que lorsqu'on augmente la composition en aluminium du précipité, on diminue la force motrice pour la précipitation. Cependant, tout n'est pas perdu : il paraît logique que l'énergie d'activation soit également diminuée dans ce cas ! Ainsi, si l'on diminue ΔG_0 à 1eV, par exemple, le comportement pour $C_p=80\%$ est très proche du comportement pour $C_p=100\%$ et $\Delta G_0 = 1.75$ eV (Figure V.17). La différence principale entre ces deux états est la hauteur du pic de durcissement : en effet, si les précipités contiennent 20% d'aluminium en plus, leur fraction maximale est augmentée d'autant (mais le pic de durcissement n'est augmenté que selon \sqrt{f}). Ici encore il faut rester prudent : si la composition en aluminium des précipités augmente, on peut

s'attendre à une baisse d'efficacité des précipités pour le durcissement en cisaillement, et donc à une baisse des propriétés mécaniques...

Finalement, il apparaît qu'en l'état des choses, la composition des précipités est un paramètre un peu inutile : la considération des trois paramètres ΔG_0 , k et C_p n'apporte pas une meilleure description que la considération de deux paramètres seulement.

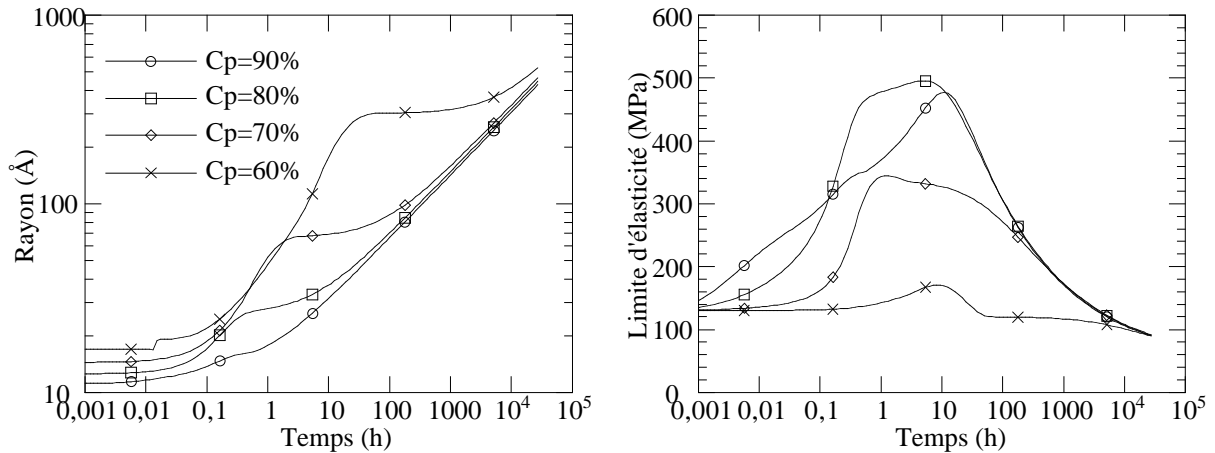


Figure V.17 : Influence de la composition des précipités sur l'évolution du rayon des précipités et de la limite d'élasticité au cours du revenu dans le cas où $\Delta G_0 = 1$ eV.

E.3. Matériau prédéformé

Nous allons maintenant juxtaposer à ce modèle de précipitation homogène le modèle de précipitation sur les dislocations. Pour la précipitation homogène, nous nous placerons de nouveau pour les valeurs des paramètres correspondant au matériau ternaire.

E.3.1. Évolution des différents paramètres sur un exemple

Voici les paramètres que nous avons utilisés pour la précipitation hétérogène sur les dislocations :
 $\tau_d \approx 0$ $\Delta G_{0d} = 1 \text{ eV}$ $D_d = 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ $R_c = 10 \text{ \AA}$ ($\approx 3b$) $R_d(t=0) = 50 \text{ \AA}$ $\Delta v = 30\%$

- Nous avons pris une valeur très faible du temps d'incubation en considérant que la précipitation sur les dislocations apparaît plus rapidement que la précipitation en volume. Ainsi, le densité maximale de précipités sur les dislocations est principalement gouvernée par la valeur du coefficient de diffusion sur les dislocations à travers la loi d'arrêt de la germination que nous utilisons.
- De même, nous avons pris une valeur assez faible d'énergie d'activation sur les dislocations. Ce paramètre avait pour but de retrouver in fine une densité maximale de précipités réaliste.
- Le coefficient de diffusion sur les dislocations est 100 fois plus élevé qu'en volume. Étant donné que les deux coefficients de diffusion n'ont pas du tout la même énergie d'activation, il est difficile de savoir si c'est une valeur raisonnable. Encore une fois, cette valeur est empirique. De même, la valeur du rayon R_c autour de la dislocation où ce coefficient de diffusion s'applique (qui détermine avec D_d la vitesse de coalescence sur les dislocations) est "raisonnable".

- $R_a(t=0)$ est le rayon d'action initial de la dislocation, i.e. le rayon autour duquel il n'y a pas initialement de précipités. Sa valeur n'influe pas sur le résultat du modèle.
- Enfin, le paramètre dont la valeur est la moins justifiée à première vue est la différence de volume entre les solutés et la matrice : 30% est bien sûr une valeur beaucoup trop élevée, qui nous a été imposée pour une description correcte des résultats expérimentaux. Cette valeur très élevée signifie simplement que l'interaction entre les solutés et les dislocations n'est pas simplement l'interaction élastique que nous avons considéré, et que la valeur de Δv que nous trouvons englobe les différents mécanismes d'interaction.

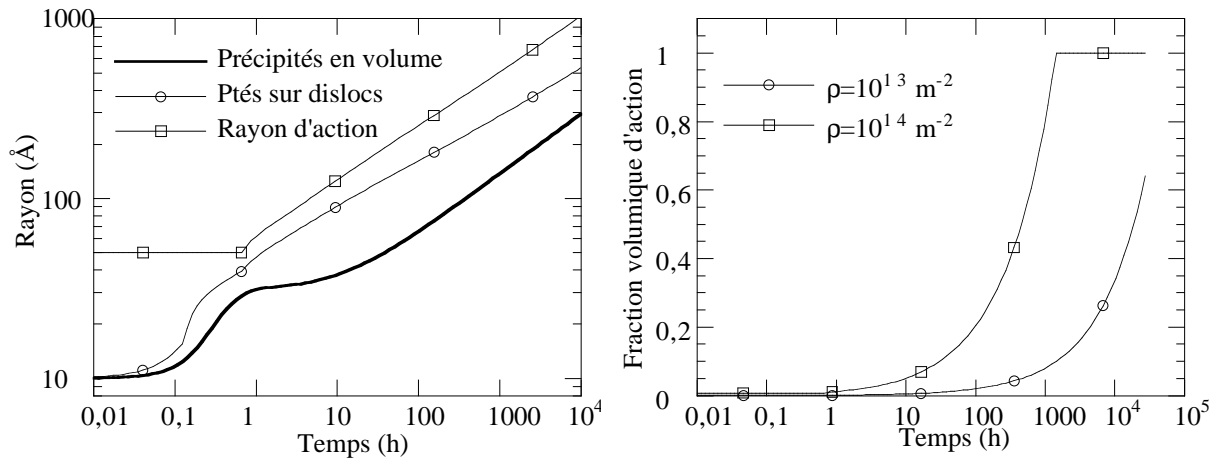


Figure V.18 : (a) Évolution au cours d'un revenu des différentes dimensions caractéristiques de la précipitation : rayon des précipités en volume, rayon des précipités sur les dislocations, et rayon d'action de la dislocation ; (b) Évolution de la fraction envahie par les dislocations au cours du revenu pour deux valeurs de la densité de dislocations.

Sur la Figure V.18 nous pouvons voir l'évolution du rayon des précipités sur les dislocations et du rayon d'action des dislocations par rapport au rayon des précipités en volume. Ces deux paramètres varient sainement : le rapport entre les précipités sur dislocations et précipités en volume est assez important, comme vérifié expérimentalement, et le rayon d'action croît continûment au-delà de celui-ci.

Nous pouvons également voir l'évolution de la fraction volumique du matériau affectée par les dislocations : dans le cas d'une densité de dislocations de 10^{14} m^{-2} (correspondant environ à 10% de déformation), Le matériau est totalement envahi après un peu plus de 1000 heures. Par contre, pour $\rho=10^{13} \text{ m}^{-2}$, la fraction d'action atteint seulement 10% après 1000h : ceci correspond bien à l'observation expérimentale qu'après 700 heures à 160°C la quasi-totalité du matériau est envahie pour $\epsilon=10\%$ mais pas pour $\epsilon=1\%$.

Sur la figure V.19, nous pouvons voir conjointement (sur deux échelles différentes bien sûr) l'évolution de la densité de précipités en volume et sur les dislocations. Il apparaît que la germination sur les dislocations se fait très rapidement, comme nous l'avons souhaité, puis la coalescence est très rapide (nous ne la faisons démarrer que lorsque $C_d < C_0/2$). Pour ce qui est des concentrations en soluté on retrouve bien que la concentration en équilibre avec les précipités sur les dislocations est inférieure à la concentration de soluté en volume, ceci servant de moteur chimique à la croissance du rayon d'action.

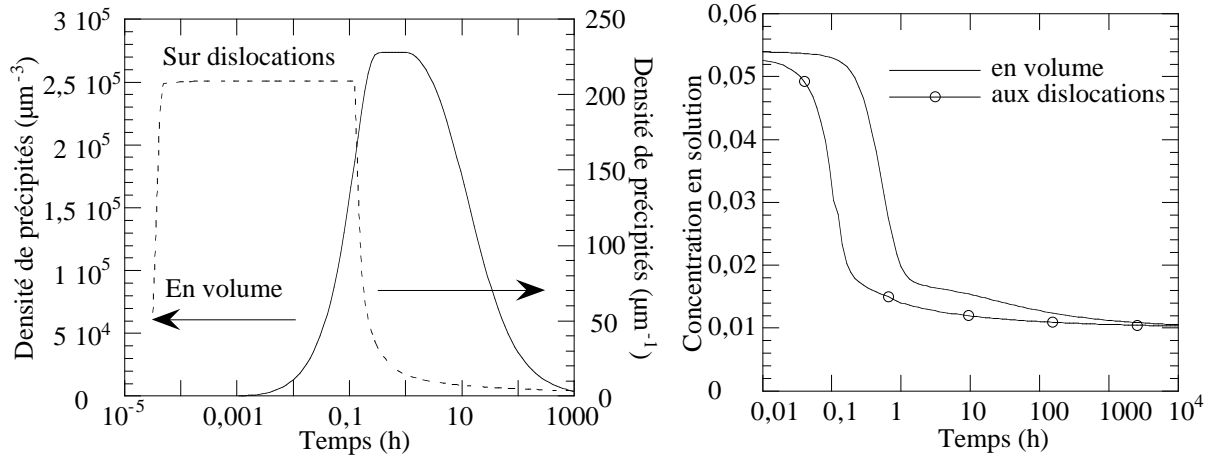


Figure V.19 : (a) Évolution des densités de précipités sur les dislocations et en volume ; (b) Évolution de la concentration en équilibre avec les dislocations et de la concentration moyenne en soluté dans la matrice.

E.3.2. Influence du taux de déformation

Maintenant nous avons les outils pour étudier l'influence de la déformation sur les propriétés mécaniques. Nous avons représenté sur la figure V.20 les courbes de durcissement avec et sans dislocations, pour deux densités de dislocations différentes, et ceci dans le cadre de deux hypothèses pour le calcul des propriétés mécaniques : l'hypothèse moyenne et l'hypothèse composite.

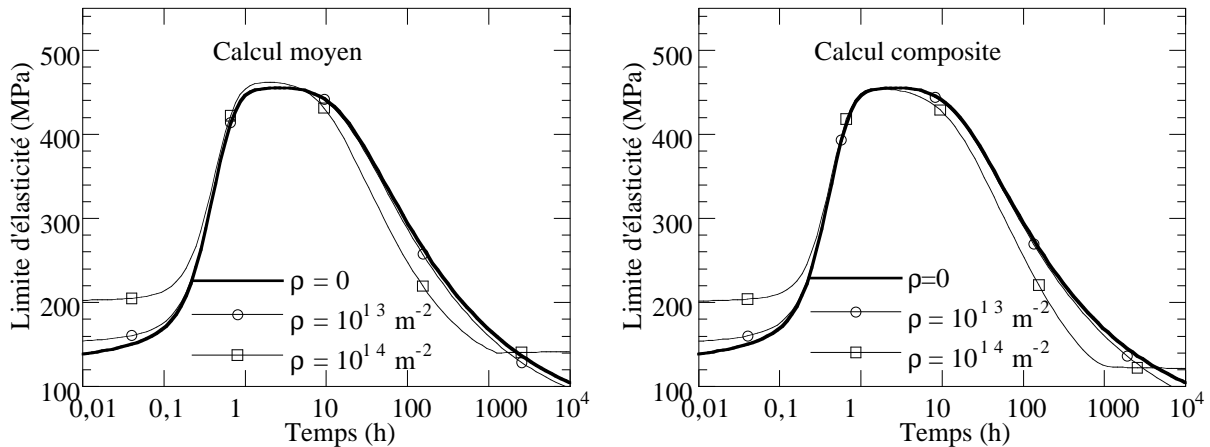


Figure V.20 : Influence de la densité de dislocations sur l'évolution de la limite d'élasticité au cours du revenu (a) Calcul moyen ; (b) calcul composite.

- Tout d'abord, nous voyons que ces deux hypothèses de sommation des différentes contributions mènent pratiquement au même résultat. Par la suite, nous considérerons toujours le calcul moyen.
- Le durcissement initial est augmenté par la présence des dislocations. Ceci correspond aux résultats expérimentaux.
- Le pic de durcissement n'est pas du tout affecté par la présence des dislocations. Ceci provient naturellement des hypothèses que nous avons prises : la loi de mélange dislocations / précipités empêche que le maximum de durcissement ne soit fortement augmenté par l'introduction des dislocations, et la fraction d'action présente au pic de durcissement n'est largement pas suffisante

(même pour des densités de dislocations importantes) pour baisser celui-ci de manière significative.

- Dans les états sur-revenus, on observe une baisse constante des propriétés mécaniques dans le cas du matériau prédéformé, ce qui correspond aux observations expérimentales.

L'ensemble de ces résultats semble très bien correspondre au cas de l'alliage ternaire dans les conditions favorables, c'est-à-dire déformé puis revenu avec une montée lente en température. Dans ce cas en effet, l'influence des dislocations est strictement limitée au seul entourage de celles-ci, et le reste du matériau se comporte comme le matériau homogène, tant au niveau de la dispersion des tailles de précipités que de la taille moyenne.

Cependant, il apparaît que le modèle tel quel ne peut expliquer la baisse considérable de propriétés mécaniques observée dans des conditions moins favorables à la précipitation homogène, c'est-à-dire pour un revenu avec montée rapide en température.

E.3.3. Influence du traitement thermique

Pour expliquer cette forte baisse de pic de durcissement dans ce cas, il apparaît naturellement à partir de nos résultats expérimentaux (c.f. Chapitre III) qu'il est nécessaire de faire varier la largeur de dispersion en taille des précipités : en effet, nous avons vu qu'en raison de la perte de lacunes pendant la maturation, la microstructure d'un état prédéformé pour des temps courts de revenu avec montée rapide en température consiste en une très large distribution de tailles de précipité allant des précipités volumiques loin des dislocations jusqu'aux précipités sur les dislocations, de grande taille.

Nous pouvons vérifier sur la figure V.21 qu'en faisant varier la largeur de la distribution, nous pouvons retrouver les résultats expérimentaux : c'est-à-dire une forte chute du pic de durcissement (causée par la largeur de la distribution) suivie d'une perte moins importante de propriétés en coalescence (causée par la croissance du rayon d'action).

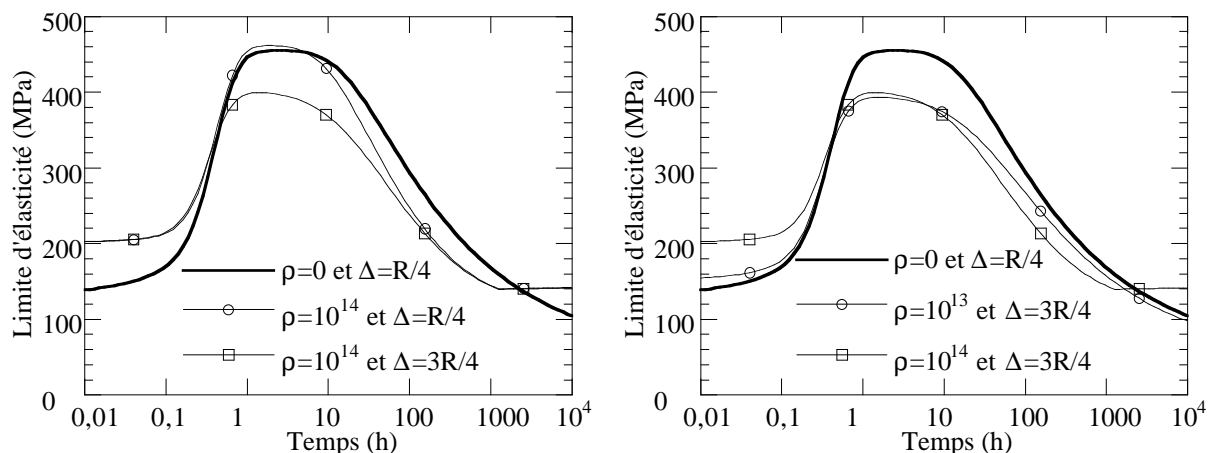


Figure V.21 : (a) : Influence de la largeur de la distribution en taille des précipités sur l'effet des dislocations sur les propriétés mécaniques au cours du revenu ; (b) Influence de la densité de dislocations sur l'effet des dislocations sur les propriétés mécaniques au cours du revenu pour $\Delta=3R/4$.

De plus, nous pouvons voir que ce paramètre a une influence bien plus importante que le taux de déformation (Figure V.21 (b)). Ainsi la description correcte de l'influence du taux de déformation

sur le maximum de durcissement devrait se faire plus sur la caractérisation de la distribution en taille des précipités plutôt que sur la taille du rayon d'action ou sur la densité de dislocations.

F. CONCLUSIONS SUR LE MODELE

+ Dans ce modèle, nous avons cherché à minimiser le nombre de paramètres. Les paramètres que nous avons utilisé ont tous un sens physique, en voici une liste :

- **Paramètres cinétiques pour la précipitation homogène**

- Énergie d'activation pour la germination (ΔG_0)
- Énergie de l'interface précipité / matrice (γ)
- Coefficient de diffusion en volume (D)
- Concentrations en soluté (C_0, C_{eq}, C_p)

- **Paramètres cinétiques pour la précipitation sur les dislocations**

- Énergie d'activation pour la germination sur les dislocations (ΔG_{0d})
- Coefficient de diffusion sur les dislocations et rayon d'action de cette diffusion (D_d et R_c)
- Rayon d'action initial de la dislocation ($R_a(t=0)$)
- Différence relative de volume entre les atomes de soluté et les atomes de la matrice Δv

- **Paramètres du comportement mécanique**

- Facteur d'efficacité des précipités en cisaillement (k)
- Facteur intervenant dans la tension de ligne (β)
- Largeur de la distribution en taille des précipités (Δ)

+ Avec ce modèle, nous avons pu décrire correctement certains comportements de nos alliages :

- Dans tous les cas, nous avons abouti à une très bonne description de l'évolution du rayon des précipités.
- Dans le cas le plus proche de la précipitation d'une phase unique (alliage ternaire, montée en vitesse rapide) nous avons abouti à une très bonne description de l'évolution de la limite d'élasticité.
- Nous avons décrit correctement l'effet de la prédéformation et l'influence de la montée en température lors du revenu sur cet effet, notamment en considérant une évolution de la largeur de distribution en taille des précipités.

+ De plus, nous avons examiné des extensions de ce modèle, et notamment l'influence de la température sur le modèle de précipitation homogène, avec comme application possible la précipitation en cours de trempe.

+ Par contre, nous n'avons pas pu décrire certains phénomènes :

- L'influence de la présence des zones GP dans les états sous-revenus : ceci nous a fait sous-estimer la limite d'élasticité dans ces états. Ceci n'apparaît pas comme ingrédient de départ du modèle, mais il devrait être possible de l'introduire de manière relativement simple.
- Le comportement asymptotique aux temps très longs de revenu : bien que nous décrivions correctement l'évolution du rayon des précipités, nous sous-estimons la limite d'élasticité. Il est à noter que le modèle décrit correctement les données expérimentales dans les états qui sont technologiquement les plus importants, c'est à dire autour du pic de durcissement et pour de légers sur-revenus. Ainsi, en pratique, la mauvaise description des très longs temps de revenu n'est pas handicapante.

CHAPITRE VI

Déformation plastique et écoulement

Dans ce chapitre, nous présenterons le comportement en déformation plastique de nos alliages en fonction du traitement thermomécanique que nous leur appliquons. Le but est ici de décrire la déformation en traction dans la gamme des déformations modérées ($\epsilon=30\%$ max). Nous décrirons ces propriétés plastiques essentiellement à travers l'écoulement : nous n'avons pas étudié les propriétés liées à l'endommagement (ductilité, ténacité, fatigue, etc...).

A. DE LA SOLUTION SOLIDE AUX ZONES GP

Nous allons tout d'abord présenter les états sous-revenus, ou plus précisément les matériaux après la trempe et pendant la maturation à température ambiante. Dans un premier temps, nous étudierons l'effet de l'état de précipitation sur l'érouissage de nos matériaux, puis nous verrons l'influence sur ces propriétés des paramètres de l'essai de traction, (température et vitesse de déformation).

A.1. Influence de l'état de précipitation

A.1.1. Effet de la présence des zones GP

Nous avons vu dans le chapitre IV que lorsqu'on effectue un essai de traction sur un état sursaturé (soit en solution solide, soit contenant des zones GP), la solution solide restant en sursaturation se décompose partiellement, donnant lieu à une précipitation dynamique. On s'attend bien sûr à ce que cette précipitation dynamique ait un effet sur les propriétés d'érouissage de nos matériaux : la création de nouveaux obstacles au mouvement des dislocations pendant la déformation entraîne une augmentation de la limite d'élasticité, et donc un érouissage apparent du matériau.

A.1.1a) Alliage ternaire

- Nous avons représenté sur la figure VI.1 (a) les courbes de traction de l'alliage ternaire en fonction du temps de maturation à température ambiante. Nous pouvons voir tout d'abord que, comme nous l'a montré la microdureté, la limite d'élasticité augmente fortement lors de la maturation, cette augmentation étant très rapide dans les premiers stades de la maturation (premières 24 heures).

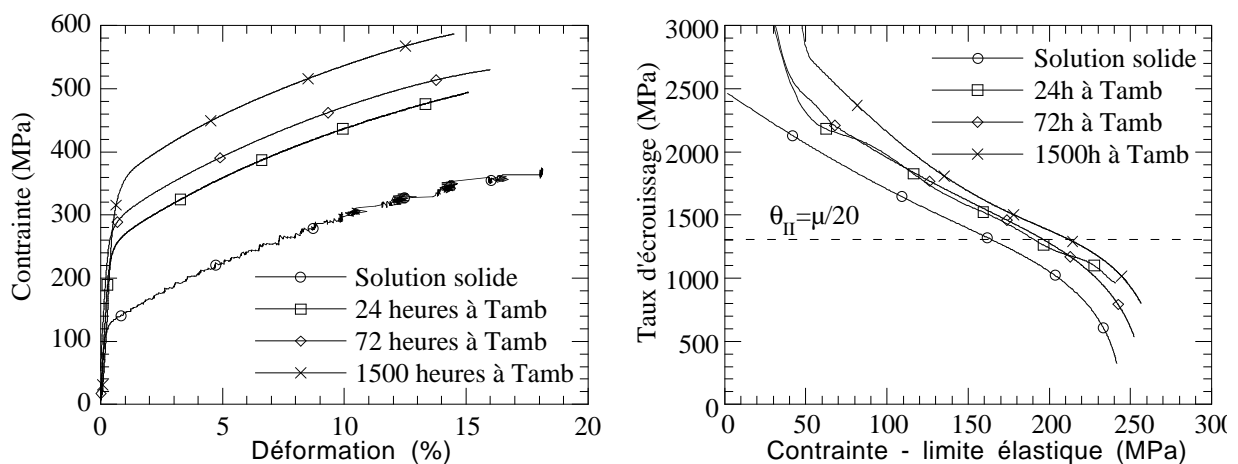


Figure VI.1 : (a) courbes de traction et (b) diagrammes d'érouissage pour l'alliage ternaire. Les essais sont effectués à une vitesse de $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ après une trempe eau et divers temps à température ambiante.

- On peut ensuite considérer l'homogénéité de la déformation : pour l'alliage en solution solide, on observe un effet Portevin-Le-Châtelier (PLC) très prononcé. Ceci est tout à fait habituel dans

ce type d'alliage comportant des solutés très mobiles comme le magnésium et le zinc. Après une maturation de 24 heures, les serrations sur la courbe de traction disparaissent. Cette disparition peut être attribuée à la diminution de la concentration en soluté mobile après la précipitation des zones GP.

- Ensuite, il apparaît de façon évidente sur les courbes de traction que l'écrouissage est très élevé dans tous les cas. D'autre part, il ne semble pas dépendre du temps de maturation à température ambiante. Pour caractériser plus précisément cet écrouissage, nous avons tracé l'évolution du taux d'écrouissage en fonction de la contrainte, ou plus précisément de la contrainte diminuée de la limite d'élasticité (Figure VI.1 (b)). Ce type de diagramme permet de comparer la capacité au stockage des obstacles aux dislocations pour des matériaux présentant des limites d'élasticité très différentes.

L'observation de ces courbes d'écrouissage appelle une première remarque : pendant la quasi-totalité de l'essai de traction, le taux d'écrouissage est supérieur au taux d'écrouissage du stade II des monocristaux ($\theta_{II}=\mu/20$), qui est le taux d'écrouissage maximal du stockage des dislocations sur elles-mêmes. Or, il n'existe au départ aucun site de stockage des dislocations dans le matériau : ni les atomes de soluté ni les zones GP ne peuvent stocker des boucles de dislocation. C'est donc que cet écrouissage résulte du stockage simultané des dislocations et de la création d'un autre type d'obstacle lors de la déformation. Nous avons vu dans le chapitre IV que ces obstacles supplémentaires sont des précipités qui apparaissent dynamiquement lors de la déformation.

Nous pouvons ainsi voir que la présence de zones GP, non seulement augmente la limite d'élasticité, mais augmente dans une certaine mesure la capacité d'écrouissage net de l'alliage! Ce type de comportement peut également être observé en représentant les données de Kral et co-auteurs (1994) dans des diagrammes $\theta/(\sigma-\sigma_0)$. C'est donc que la précipitation dynamique augmente la limite d'écoulement de manière plus efficace dans le matériau comportant des zones GP que dans le matériau en solution solide. Ceci peut être lié à l'absence d'une étape limitante de germination de précipités pour la précipitation dynamique après une maturation.

Il apparaît également que la précipitation dynamique n'est pas limitée à des temps courts de maturation à température ambiante : après 1500 heures à température ambiante (environ 2 mois), celle-ci est toujours présente, c'est même dans cet état qu'on observe le plus fort taux d'écrouissage! Qualitativement, on peut comprendre que la précipitation dynamique soit toujours présente après un temps de maturation si long : en effet, nous avons vu dans le chapitre IV que le mécanisme de précipitation dynamique passait de la création de nouveaux précipités dans le cas de la solution solide au grossissement des précipités existants dans le cas des états après maturation. Ce grossissement peut avoir lieu même lorsque la sursaturation a fortement diminué, pourvu que celle-ci soit encore suffisante pour permettre au précipité de se reformer après son cisaillement par une dislocation.

- Enfin, on peut observer que l'écrouissage dans les tous premiers stades de la précipitation (à 0.2% de déformation plastique) augmente fortement lorsqu'on passe de la solution solide à l'état après maturation. Ceci signifie simplement qu'un état de précipitation plus avancé entraîne une transition élastique-plastique plus longue, où le taux d'écrouissage $d\sigma/d\varepsilon$ est compris entre le taux d'écrouissage "plastique" et le module d'Young.

A.1.1b) Comparaison avec l'alliage 7010

Nous pouvons voir sur la figure VI.2 que l'influence de la maturation sur les propriétés d'érouissage de l'alliage 7010 est en tous points similaire à l'alliage ternaire. On retrouve une forte augmentation de la limite d'élasticité avec la maturation, un effet PLC très prononcé dans le cas de la solution solide, disparaissant après maturation, et une invariance de l'érouissage avec la maturation. Ceci confirme les résultats de Diffusion Centrale des Rayons X (Chapitre IV) qui suggèrent que le mécanisme de précipitation dynamique est très proche dans les deux alliages.

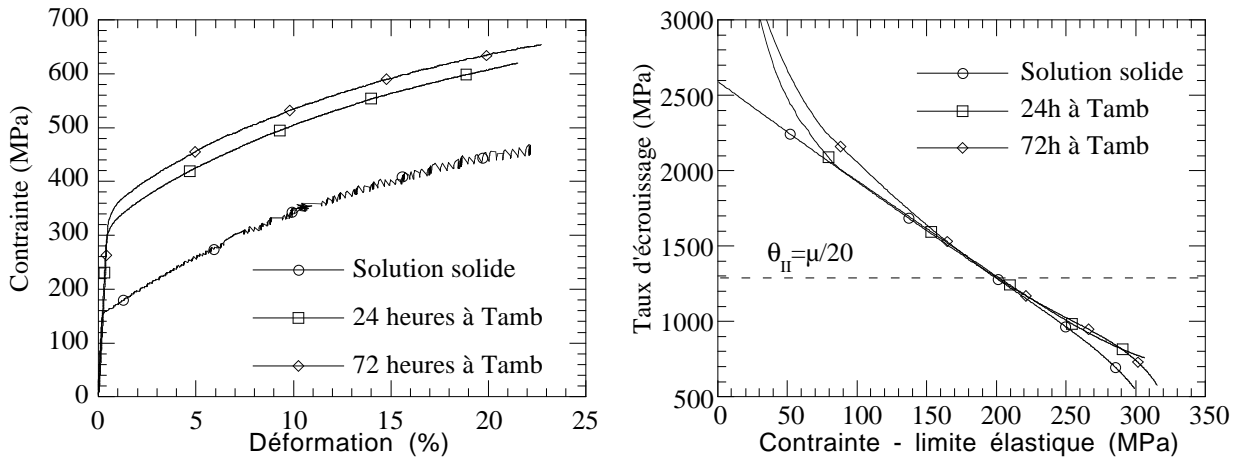


Figure VI.2 : (a) courbes de traction et (b) diagrammes d'érouissage pour l'alliage 7010. Les essais sont effectués à une vitesse de $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ après une trempe eau et divers temps à température ambiante.

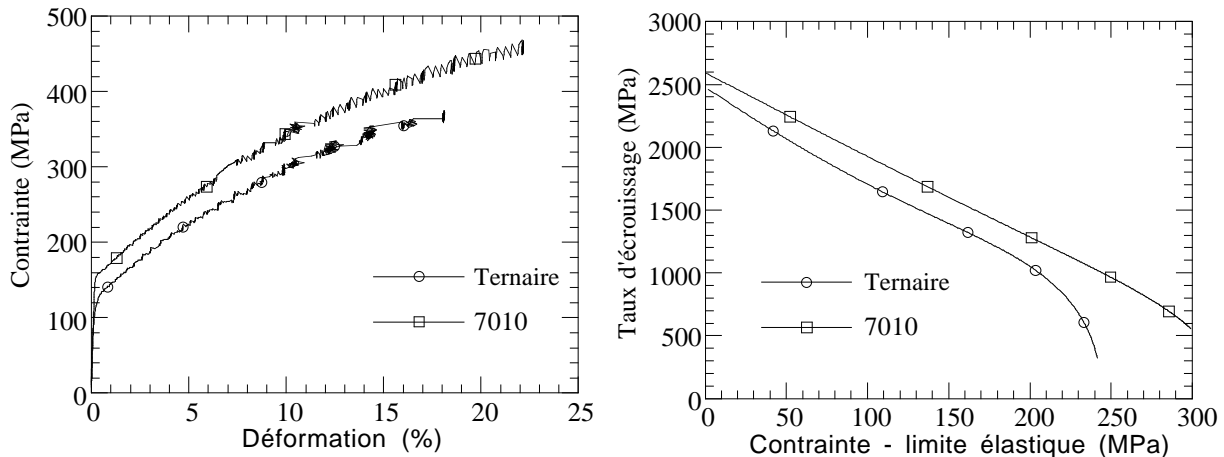


Figure VI.3 : Comparaison entre l'alliage ternaire et l'alliage 7010 pour une traction à $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ après une trempe eau ; a) courbes de traction, b) diagrammes d'érouissage

Il est également intéressant de comparer les propriétés plastiques des deux alliages directement. C'est ce que nous avons fait dans la figure VI.3 pour l'état en solution solide. On peut voir que les courbes de traction des deux alliages sont qualitativement très similaires. L'alliage 7010 présente une limite d'élasticité plus élevée en raison de sa plus grande teneur en élément d'addition. Ensuite, cette différence de contrainte d'écoulement entre les deux alliages

s'accroît légèrement au cours de la déformation. Ceci est confirmé par le diagramme d'écrouissage, qui montre deux droites parallèles : l'alliage 7010 présente un écrouissage supérieur à celui de l'alliage ternaire d'une valeur constante.

Ce fait expérimental est souvent observé dans les alliages d'aluminium en solution solide. Cependant, ici ce fait n'est pas nécessairement relié à des différences de comportement en termes de mécanismes de restauration dynamique, par exemple, mais peut être simplement expliqué par un comportement légèrement différent en précipitation dynamique, i.e. une cinétique de précipitation dynamique plus rapide dans l'alliage 7010 que dans l'alliage ternaire, par analogie à la cinétique plus rapide de maturation que nous avons observée dans le chapitre IV.

A.1.2. Effet de la vitesse de trempe

A.1.2a) Alliage ternaire

Nous avons représenté dans la Figure VI.4 les courbes de traction et d'écrouissage pour l'alliage ternaire après une trempe rapide et une trempe lente.

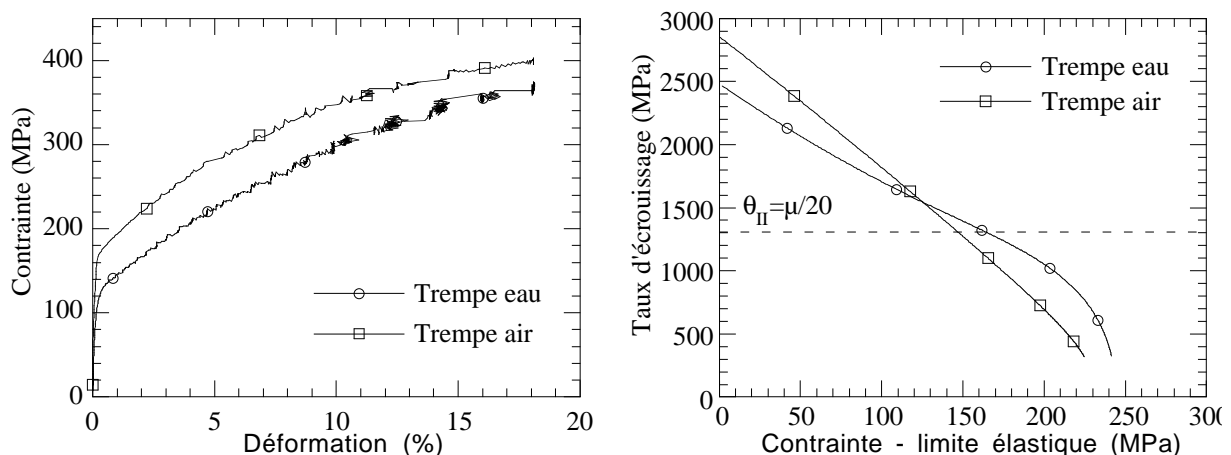


Figure VI.4 : Alliage ternaire : comparaison d'une traction à $2.10^{-4} s^{-1}$ effectuée après une trempe eau ou une trempe air ; a) courbes de traction, b) diagrammes d'écrouissage

- Il apparaît tout d'abord que la limite d'élasticité est supérieure après une trempe lente. Ceci est analogue à ce que nous avons observé en microdureté (Chapitre IV), et peut être attribué à l'effet de la précipitation structurale dans les derniers instants de la trempe.
- Du point de vue des instabilités mécaniques, le comportement est très similaire dans les deux états : ainsi, il apparaît qu'il subsiste suffisamment de soluté après la trempe lente pour que l'effet PLC n'en soit pas significativement modifié.
- Du point de vue de l'écrouissage, nous pouvons voir que la trempe air entraîne un écrouissage initial encore supérieur à la trempe eau : près de 3 GPa. Dans cette valeur, nous pouvons voir l'effet combiné de la précipitation dynamique (qui peut probablement encore se produire malgré la légère perte en soluté), et du durcissement par les dislocations géométriquement nécessaires stockées autour des précipités de trempe.

Ensuite, on peut observer que la diminution du taux d'écroissage est plus rapide après une trempe lente. Ceci peut être expliqué, soit par une cinétique de précipitation dynamique plus lente, soit par une restauration rapide des dislocations géométriquement nécessaires : les deux explications conduisent au même résultat. Dans tous les cas, à la fin de l'essai de traction, la différence de contrainte d'écoulement entre les deux alliages est légèrement plus faible qu'à la limite d'élasticité.

A.1.2b) Comparaison avec l'alliage 7010

On retrouve le même type de comportement dans l'alliage 7010. Cependant nous noterons quelques différences importantes :

- Tout d'abord, la limite d'élasticité est presque la même dans les deux matériaux. On a ici une compensation entre une forte perte de soluté d'une part, et une précipitation de trempe d'autre part.
- Après une trempe air, le 7010 présente un taux d'écroissage extrêmement élevé (plus de 4 GPa). Ceci conforte l'idée selon laquelle une bonne partie de cet écroissage est dû au stockage de dislocations géométriquement nécessaires : le 7010 développe une plus grande fraction de précipités lors d'une trempe lente que l'alliage ternaire.
- La décroissance du taux d'écroissage est également plus rapide dans le cas de la trempe air pour l'alliage 7010 par rapport à l'alliage ternaire. Ceci peut probablement s'expliquer par une absence presque totale de précipitation dynamique et une forte relaxation des dislocations géométriquement nécessaires.

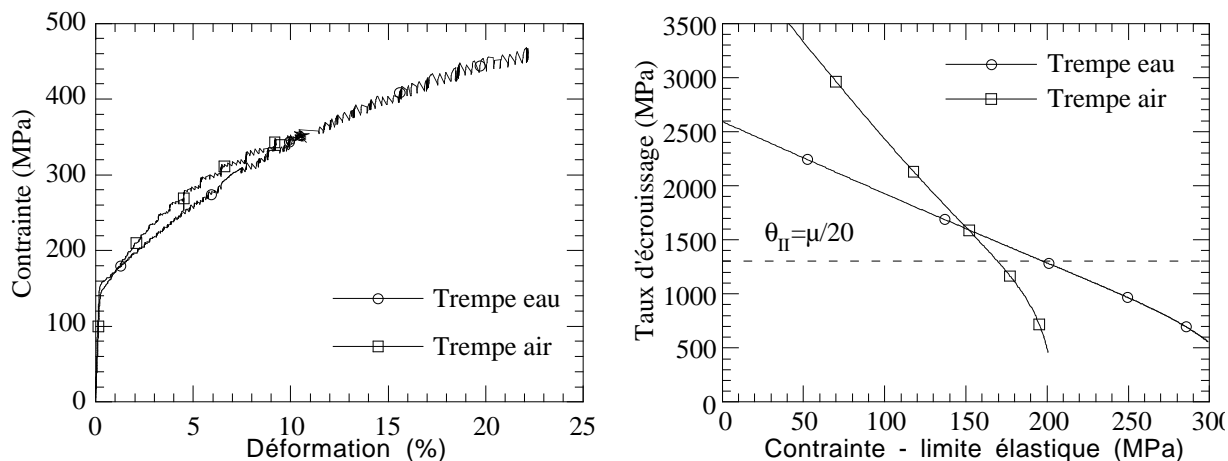


Figure VI.5 : Alliage 7010 : comparaison d'une traction à $2.10^{-4} s^{-1}$ effectuée après une trempe eau ou une trempe air ; a) courbes de traction, b) diagrammes d'écroissage

A.2. Influence des paramètres de l'essai

Nous allons maintenant étudier la sensibilité des propriétés plastiques aux paramètres d'un essai de traction, c'est-à-dire à la vitesse de déformation et à la température. Devant la forte similitude du comportement de l'alliage ternaire et de l'alliage 7010, nous n'avons réalisé cette étude que pour l'alliage ternaire.

A.2.1. Influence de la vitesse de déformation

Étudions tout d'abord l'effet de la vitesse de déformation : dans un contexte où nous rencontrons un phénomène de précipitation dynamique, il est intéressant de savoir à quel point ce phénomène dépend du temps. Ceci peut nous renseigner dans une certaine mesure sur les mécanismes de cette précipitation dynamique.

C'est pourquoi pour les différents temps de maturation nous avons effectué des essais à deux vitesses de déformation : $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. On peut voir dans la figure VI.6 les courbes d'écrouissage correspondantes.

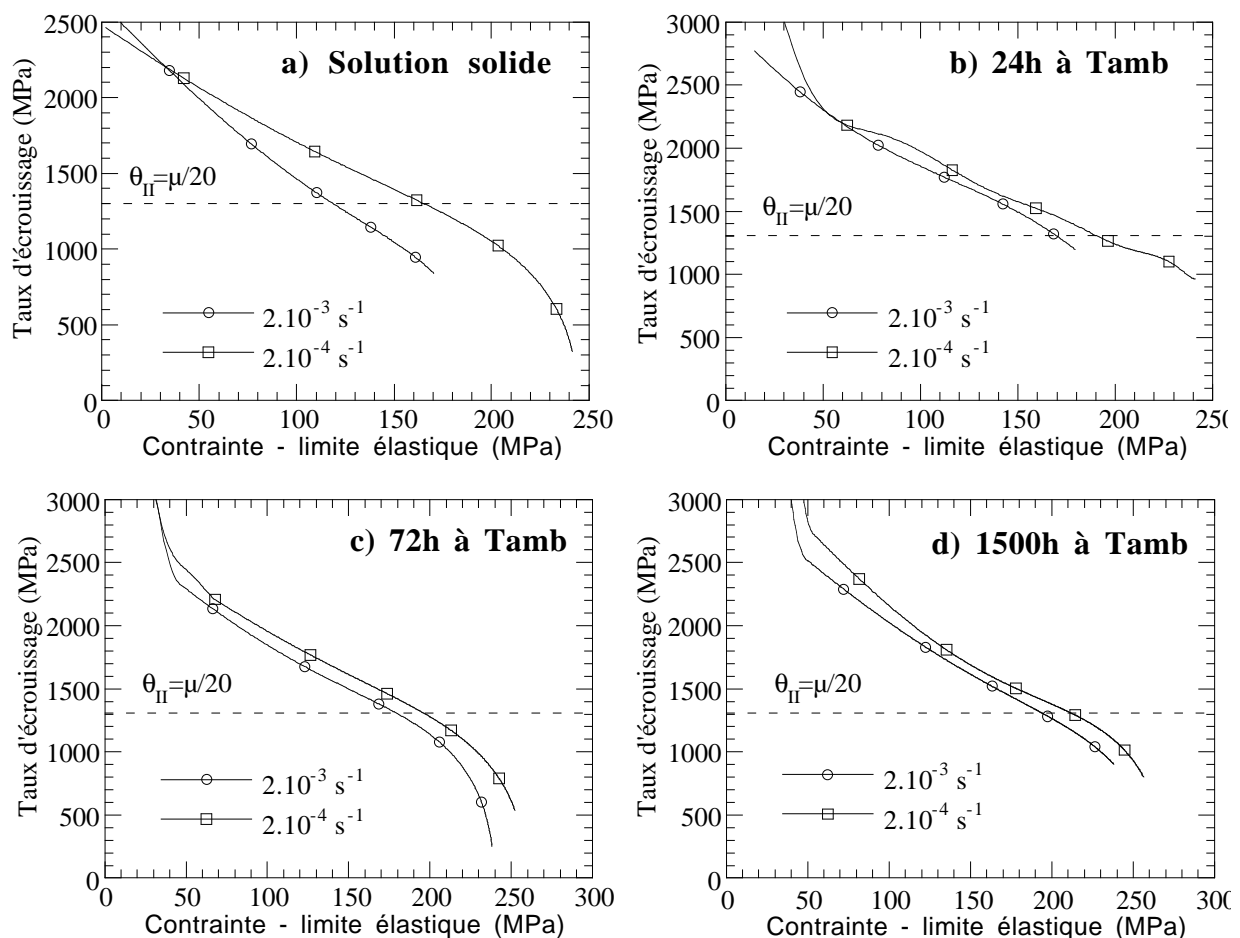


Figure VI.6 : Alliage ternaire : influence de la vitesse de déformation sur les diagrammes d'écrouissage après une trempe eau et divers temps de maturation à température ambiante.

- Nous pouvons voir que dans l'état de solution solide, l'alliage ternaire montre une sensibilité assez fortement négative à la vitesse de déformation : notamment, la vitesse de décroissance du taux d'écrouissage est beaucoup plus rapide dans le cas d'une vitesse de déformation rapide. On s'attend effectivement à une sensibilité négative dans un régime d'effet PLC (Estrin et Kubin 1989). Cependant, dans un contexte de précipitation dynamique ceci peut être expliqué par une cinétique plus lente de précipitation lors de l'essai. Mais la différence de précipitation dans ce cas ne peut pas être reliée de manière non équivoque à la précipitation dynamique elle-même : en effet, lors d'un essai de traction à $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, il faut environ 20 minutes pour atteindre $\epsilon=20\%$ de déformation. Or, en solution solide, 20 minutes suffisent amplement à la précipitation pour se développer de façon significative. Ainsi, la différence d'écrouissage entre les deux vitesses de

déformation peut être due à une différence de précipitation "naturelle", la cinétique de précipitation dynamique restant à peu près identique.

Cette interprétation est confortée par le fait qu'initialement les taux d'érouissage sont voisins : en effet, au début de l'essai la maturation "naturelle" ne prend pas encore beaucoup d'ampleur.

- Pour des temps de maturation plus longs, la précipitation "naturelle" devient négligeable pour les deux vitesses de déformation. Dans ce cas, on observe une légère sensibilité négative à la vitesse de déformation : le taux d'érouissage est légèrement plus faible pour une déformation rapide. Ainsi, il semble que le mécanisme de précipitation dynamique soit dans une certaine mesure dépendant de la vitesse de déformation (et donc du temps d'arrêt des dislocations aux obstacles). Cependant, cette dépendance est assez faible, et il existe probablement une forte composante de précipitation dynamique largement indépendante de la vitesse de déformation.

A.2.2. Influence de la température

Grâce aux essais de traction effectués à l'université de McMaster par L. Le Sinq et M. Niewczas, nous avons pu étudier l'influence de la température sur les propriétés plastiques de l'alliage ternaire à basse température, ce qui nous a permis d'obtenir des informations, notamment, sur la restauration dynamique et la précipitation dynamique.

A.2.2a) Aluminium pur : alliage de référence

Tout d'abord, nous avons étudié un alliage de référence, de l'aluminium 5N, de façon à obtenir un ordre de grandeur des paramètres d'activation thermique de la déformation. Nous pouvons voir dans la figure VI.7 les courbes de traction et d'érouissage pour ce matériau déformé à 4.2, 77 et 300K.

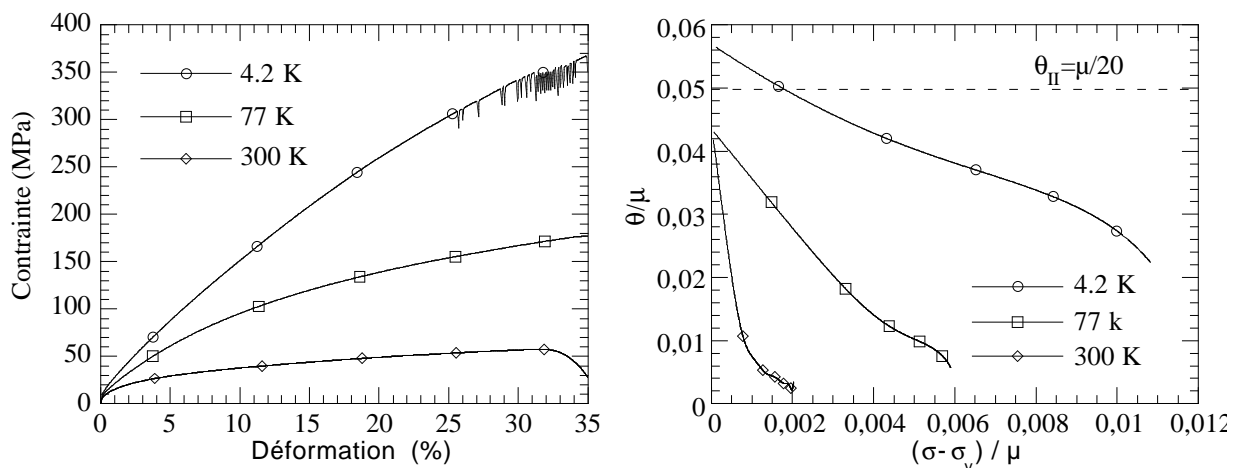


Figure VI.7 : Aluminium 5N : influence de la température sur la traction à 10^{-4} s^{-1} a) courbes de traction, b) diagrammes d'érouissage

Il apparaît tout d'abord que la limite d'élasticité est très faible (environ 10 MPa) et ne dépend pas de la température : en effet, les principaux obstacles aux dislocations à cette température sont des obstacles forts (joints de grains), et donc peu activés thermiquement à basse température.

L'érouissage initial est dans tous les cas très proche de la valeur maximale théorique de $\mu/20$, puis la décroissance du taux d'érouissage avec la contrainte d'écoulement est à peu près linéaire,

conformément à la théorie Kocks-Mecking. La pente de cette décroissance est d'autant plus négative que la température de déformation est élevée, en accord avec un mécanisme de restauration dynamique thermiquement activé.

On peut quantifier ces observations en considérant que la pente de cette décroissance est directement reliée à la distance y_0 d'annihilation entre les dislocations (cf. Chapitre I) :

$$\frac{\theta}{\sigma - \sigma_y} = -2 \frac{y_0}{b}$$

Les valeurs de distances critiques d'annihilation mesurées à partir de la figure VI.7 sont répertoriées dans le tableau ci-dessous. On voit qu'à 4.2K deux dislocations n'ont pratiquement aucune chance de s'annihiler si elles ne sont pas directement sur le même plan de glissement.

Température	4.2 K	77 K	300 K
y_0/b	1.4	3.9	26.5

Ces valeurs de $y_0(T)$ ne suivent pas du tout une loi d'activation thermique du type :

$$y_0 = y_0^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Al pur}}}{kT}\right)$$

Ainsi il apparaît qu'on ne peut pas décrire aux trois températures la restauration dynamique par une même loi. Ceci peut se comprendre : si y_0 suivait la même loi d'activation thermique à 4.2K par rapport à 77K et 300K, la distance critique d'annihilation à 4.2K serait de l'ordre de $10^{-20} b$! Il est bien évident que lorsqu'on atteint des valeurs aussi faibles, d'autres mécanismes viennent prendre le relais pour permettre la restauration dynamique.

A.2.2b) Déformation en solution solide

Nous pouvons voir sur la figure VI.8 les courbes de déformation et d'écrouissage pour l'alliage ternaire en solution solide.

- La limite d'élasticité est identique à 77K et 300K, mais plus haute à 4.2K. Ceci peut être le résultat de l'impossibilité du désancrage par activation thermique seule des atomes de soluté par les dislocations à cette très basse température.
- La courbe de traction présente des instabilités très marquées à 300K et 4.2K. À 300K, ce sont clairement des instabilités du type Portevin-Le-Châtelier, ainsi que nous l'avons vu précédemment. A 4.2K, ce sont des instabilités thermomécaniques causées par la combinaison d'un échauffement dû à la déformation plastique, une baisse de la diffusivité thermique et une forte dépendance en température de la limite d'écoulement (cf. chapitre I). Nous avons vérifié que ces instabilités sont bien de ce type en procédant à un essai dans les mêmes conditions mais à une vitesse de déformation 10 fois plus faible (10^{-5} s^{-1}). Nous pouvons voir sur la figure VI.9 que ces instabilités apparaissent toujours, mais à une contrainte presque deux fois plus forte. Ce type de comportement, où une contrainte plus forte vient compenser un meilleur échange thermique, est très caractéristique des instabilités de type thermomécanique (Kubin et al. 1982). Enfin, nous pouvons voir sur l'agrandissement d'une partie de la figure VI.9 l'extrême brutalité de la chute de la contrainte lorsque ces instabilités apparaissent, puisqu'il est impossible de distinguer un seul point d'acquisition dans la partie descendante de chaque instabilité.

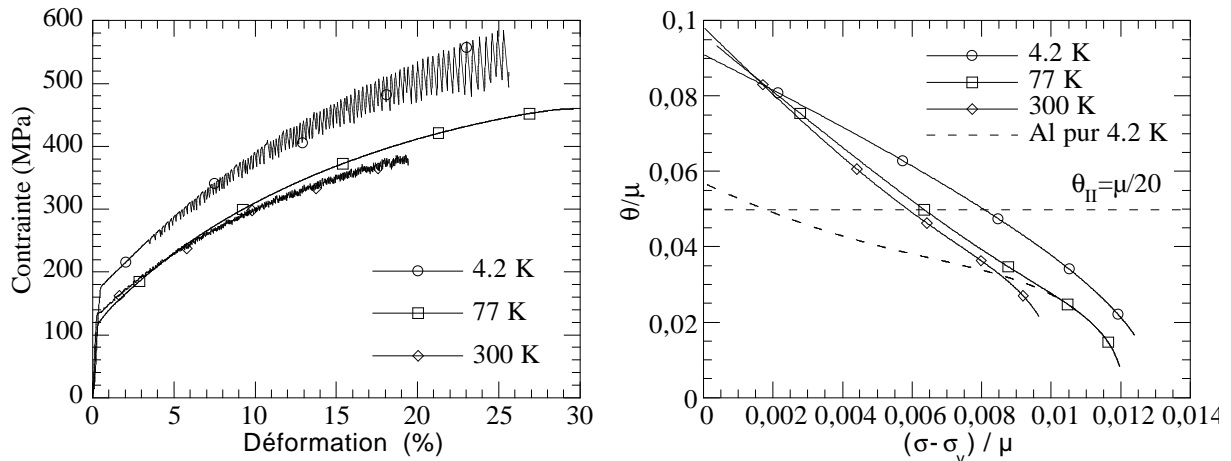


Figure VI.8 : Alliage ternaire : influence de la température sur la traction à $10^{-4} s^{-1}$ après une trempe eau ; a) courbes de traction, b) diagrammes d'écroissage (comparaison avec le diagramme d'écroissage de l'aluminium pur déformé à 4.2K)

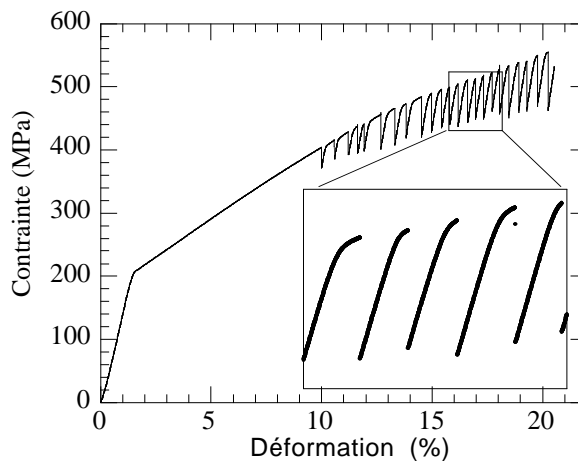


Figure VI.9 : courbe de traction de l'alliage ternaire après une trempe eau à 4.2K et à $10^{-5} s^{-1}$. L'encadré montre un agrandissement partiel des instabilités thermomécaniques.

• Le comportement du taux d'écroissage est assez inhabituel :

- Tout d'abord, le taux d'écroissage initial est proche de $\mu/10$, et donc deux fois plus grand que le taux d'écroissage maximal de durcissement par stockage des dislocations. À 300K, ceci s'explique par le phénomène de précipitation dynamique que nous avons mis en évidence dans le chapitre IV. Aux autres températures, ce fort taux d'écroissage signifie qu'il existe également une précipitation dynamique, confirmant les suppositions que nous avons faites dans le chapitre IV.

- Ensuite, la décroissance du taux d'écroissage est plus rapide que dans l'aluminium pur. Si un mécanisme de simple stockage et annihilation de dislocations permettait de rendre compte de la courbe de traction, cela signifierait que la distance critique d'annihilation entre dislocations serait plus grande dans l'alliage ternaire déformé à 4.2K que dans l'aluminium pur à la même température! Ceci est fort peu probable, et est une confirmation de la présence de précipitation dynamique aux trois températures.

- Le phénomène le plus surprenant est la quasi-invariance de la courbe d'écroissage en fonction de la température. Soit cette invariance est une pure coïncidence, soit elle est la signature que les mécanismes de précipitation dynamique sont proches aux trois températures. Or nous avons vu

précédemment qu'une partie de la précipitation dynamique semblait avoir lieu de façon indépendante de la vitesse de déformation à température ambiante. Il semble que cette invariance en vitesse de déformation se retrouve en température.

A.2.2c) Déformation après maturation

Nous pouvons voir sur la figure VI.10 les courbes de déformation et d'écrouissage après une maturation à température ambiante de 24 heures.

- Cette fois-ci, la limite d'élasticité est identique à 4.2K et 77K et inférieure à 300K. Ce décalage des températures par rapport à l'état en solution solide s'explique par la plus grande force d'obstacle opposée par les zones GP aux dislocations, par rapport aux atomes de soluté.
- On retrouve des instabilités mécaniques à 4.2K, cependant à 300K le matériau ne présente pas d'effet PLC.

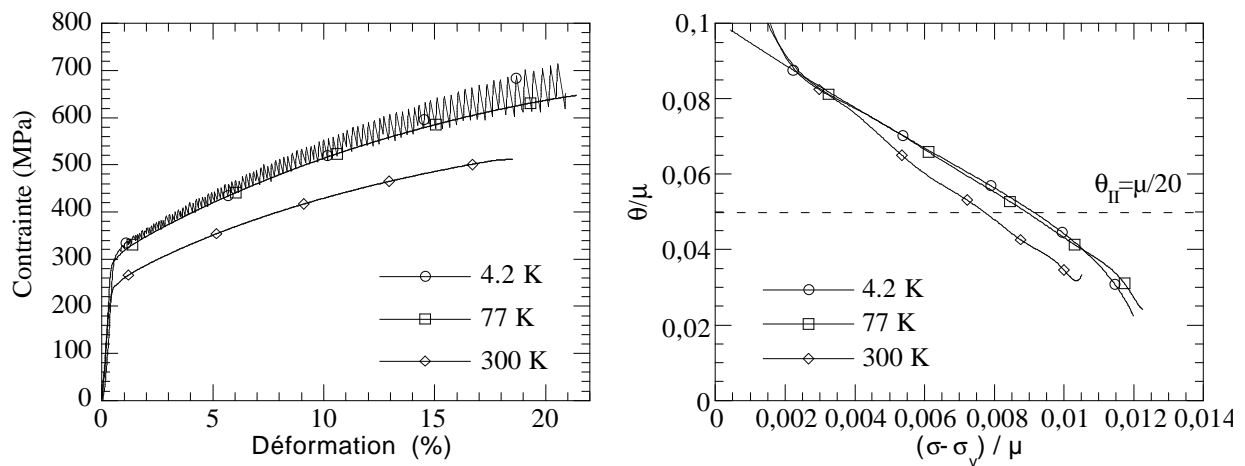


Figure VI.10 : Alliage ternaire : influence de la température sur la traction à $10^{-4} s^{-1}$ après une trempe eau et 24 heures à température ambiante ; a) courbes de traction, b) diagrammes d'écrouissage (comparaison avec le diagramme d'écrouissage de l'aluminium pur déformé à 4.2K)

- Le taux d'écrouissage initial est toujours aussi élevé, de l'ordre de $\mu/10$, et sa décroissance du même ordre que celle observée pour l'état en solution solide. Enfin, l'écrouissage est toujours indépendant de la température. Ces faits ne peuvent être expliqués que par la présence d'une précipitation dynamique aux trois températures, et correspondent encore une fois à la faible dépendance en vitesse de déformation de l'écrouissage à 300K.

A.3. Durcissement dû à la précipitation dynamique

Après avoir caractérisé la précipitation dynamique par résistivité et par diffusion centrale des rayons X, nous avons vu dans ce chapitre l'effet de cette précipitation dynamique sur l'écrouissage lors des essais de traction dans des états sursaturés. Il est intéressant de savoir si ces différentes méthodes de caractérisation donnent des résultats cohérents. Nous allons étudier la cohérence des différentes méthodes sur un exemple simple : l'alliage ternaire déformé en solution solide.

- Tout d'abord il est nécessaire d'estimer une loi d'écrouissage "normal" de notre matériau, c'est-à-dire la contribution des dislocations à la contrainte d'écoulement.

Nous considérerons que l'évolution de la contribution des dislocations à la limite d'écoulement σ_d suit une loi de Voce, dont le taux d'écrouissage initial est $\mu/20$ (taux d'écrouissage du stade II) et la pente de décroissance est la même que la pente de décroissance de la courbe (θ/σ) pour l'essai de traction. Si l'on se reporte à la figure VI.1, une telle courbe d'écrouissage mène à une contrainte de saturation de 200 MPa, et la loi de Voce pour σ_d s'écrit alors :

$$\sigma_d = 200 \left(1 - \exp \left(-\frac{\epsilon}{0.154} \right) \right)$$

Nous allons nous fixer à un taux de déformation de $\epsilon = 15\%$. Alors la contribution des dislocations est de $\sigma_d = 120$ MPa.

Or nous pouvons voir sur la figure VI.1 que la limite d'écoulement à 15% est de 350 MPa, environ, pour une limite d'élasticité de 130 MPa. Ainsi, la contribution de la précipitation dynamique peut être estimée à :

$$\sigma_{\text{DPN}} (\epsilon=15\%) \approx 350 - (130+120) \approx 100 \text{ MPa}$$

- Nous pouvons estimer la fraction volumique de précipitation dynamique correspondant à cet incrément de durcissement en considérant le modèle de précipitation en cisaillement pur vu dans le chapitre V :

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{3}{4\pi\beta} \frac{k^{3/2}\mu}{\sqrt{b}}} \sqrt{f_v R}$$

avec $\beta = \Gamma/\mu b^2 \approx 0.43$ dans notre cas.

Ainsi on peut calculer la fraction volumique :

$$f_v = \frac{4\pi\beta b \sigma_{\text{DPN}}}{3\mu^2 R k^3}$$

Le facteur k d'efficacité des précipités vis-à-vis du durcissement ($k=F/\mu b R$, F étant la force d'obstacle maximale du précipité) est délicat à estimer. Nous pouvons lui donner une borne supérieure comme étant la valeur pour les précipités η' que nous avons déterminé dans le chapitre V, et comme borne inférieure environ la moitié de cette valeur :

$$0.06 < k < 0.111$$

Avec la valeur de $R = 5 \text{ \AA}$ que nous avons mesuré par diffusion centrale, on obtient une fraction volumique :

$$1.2\% < f_v < 7.6\%$$

On voit que l'éventail est très large. Il est bien évidemment fort peu probable que la fraction volumique de précipitation dynamique soit à des valeurs aussi élevées que 8%, et ce calcul nous donne une borne inférieure de 1.2% qui est déjà assez élevée.

• Nous pouvons maintenant estimer la fraction volumique précipitée dynamiquement à partir de l'intensité intégrée mesurée en diffusion centrale ($I_0 \approx 0.04$). En reprenant l'expression de l'intensité intégrée que nous avons vue dans le chapitre III, nous pouvons exprimer la fraction volumique en fonction des différentes concentrations en présence :

$$f_v = \frac{I_0 v_{at}^2}{2\pi^2 (A_0^2 - B_0^2) \left[\Delta C_{Zn}^2 + (a_1^2 - a_3) \Delta C_{Al}^2 - 2a_1 \Delta C_{Zn} \Delta C_{Al} \right]}$$

Il est maintenant nécessaire de faire des hypothèses sur la concentration des précipités.

- Tout d'abord, nous pouvons utiliser les concentrations données par Groma et co-auteurs (1979) :

10% Al, 50% Zn, 40% Mg (i.e. $\Delta C_{Zn} = 0.5$ et $\Delta C_{Al} = -0.9$)

La fraction volumique obtenue est alors de 1%.

- Nous pouvons également considérer les données de Hono et co-auteurs (1992) :

50% Al, 25% Zn, 25% Mg (i.e. $\Delta C_{Zn} = 0.25$ et $\Delta C_{Al} = -0.5$)

La fraction volumique obtenue est alors de 4.4%.

Ainsi, l'étude en rayons X nous indique une fraction volumique comprise dans l'intervalle :

$1\% < f_v < 4.4\%$

Les deux estimations indépendantes (propriétés mécaniques et diffusion centrale) sont tout à fait compatibles. De plus, l'hypothèse basse (1%) correspond à des obstacles forts et pauvres en aluminium, et l'hypothèse haute (4 à 7%) à des obstacles faibles et riches en aluminium. Ce sens de variation est logique.

B. DES ZONES GP AU PIC DE DURCISSEMENT

B.1. Alliage ternaire

B.1.1. Matériau non prédéformé

Nous allons ici examiner le comportement en écrouissage de l'alliage ternaire dans les états allant de la maturation à température ambiante (contant des zones GP) jusqu'à la fin du pic de durcissement (contenant des précipités η'). Nous verrons comment l'augmentation de la limite d'élasticité que nous observons au cours du revenu lorsque nous approchons le pic de durcissement se traduit en termes de comportement plastique.

Nous avons représenté sur la Figure VI.11 les courbes de traction obtenues après plusieurs traitements thermiques. Le premier est, pour comparaison, l'état de fin de maturation à température ambiante (3 jours), puis nous avons étudié les états en cours de montée en température, et enfin les états aux temps courts de revenu (montée lente puis 2h à 160°C).

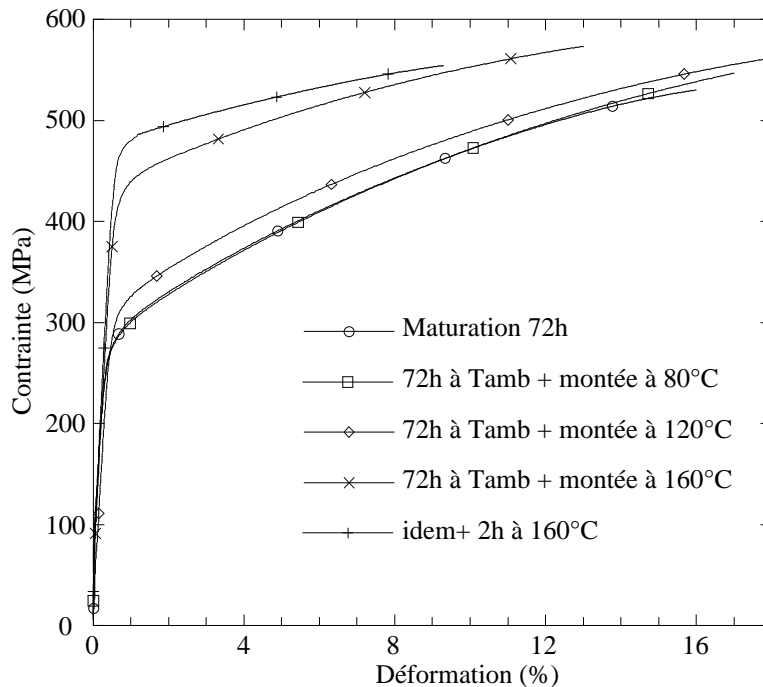


Figure VI.11 : Alliage ternaire : courbes de traction à $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour différents traitements thermiques suivant une trempe eau

- Tout d'abord, nous pouvons observer qu'après une montée à 80°C aucun changement n'est détectable, ni au niveau de la limite d'élasticité, ni au niveau de l'écrouissage. Ainsi, la réversion et/ou le grossissement des zones GP présentes n'affectent pas encore les propriétés mécaniques de façon notable.
- À la température de 120°C, le comportement du matériau commence à changer : la limite d'élasticité augmente, l'écrouissage reste fort mais est légèrement plus faible que pour les états précédents. Il reste cependant bien plus grand que l'écrouissage par stockage de dislocations, ce qui indique la présence de la précipitation dynamique. Le taux d'écrouissage légèrement plus faible indique une précipitation dynamique moins importante, ceci s'expliquant par la moins

grande sursaturation présente après la montée à 120°C par rapport aux températures inférieures, en raison du grossissement des précipités.

- À la température de 160°C, le matériau entre dans un nouveau type de comportement. Ainsi que nous l'avons vu dans les chapitres III et IV, à cette température le matériau comporte principalement des précipités η' . Ces précipités permettent une forte augmentation de la limite d'élasticité, mais la quasi-disparition de la sursaturation supprime quasiment toute précipitation dynamique, et ainsi on se retrouve dans un comportement proche du comportement classique des précipités cisailables, c'est-à-dire une forte limite d'élasticité accompagnée d'un faible écrouissage. Cependant pour ce traitement thermique l'écrouissage reste encore assez important, sans doute en raison d'une sursaturation résiduelle, et on observe encore une bonne ductilité, ainsi qu'une contrainte à la rupture très élevée.

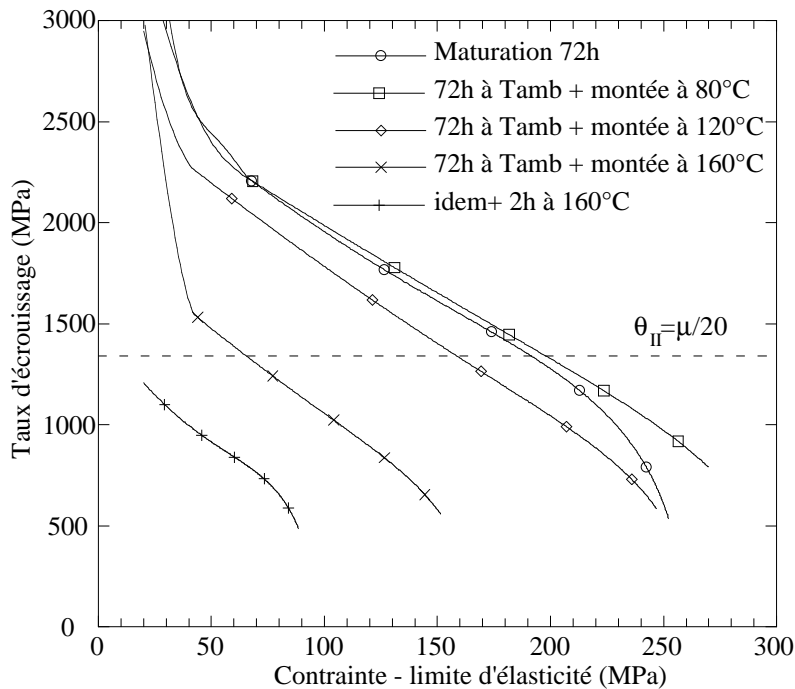


Figure VI.12 : diagrammes d'écrouissage correspondant aux courbes de traction de la figure VI.11

- Lorsqu'on se place au voisinage du pic de durcissement (pour 2 heures à 160°C), la sursaturation est pratiquement nulle et on trouve un comportement typique des états T6 contenant des précipités cisailables (Düneloh et al. 1973, 1974, Ungar et al. 1987) : la limite d'élasticité la plus élevée, mais accompagnée d'un écrouissage très faible et donc d'une ductilité également très faible. Le taux d'écrouissage initial est cette fois-ci proche de la valeur "normale" de $\mu/20$, montrant l'absence de précipitation dynamique, et la chute de l'écrouissage pendant la déformation très rapide, traduisant l'apparition de chemins faciles de passage des dislocations après le cisaillement des précipités.

- Enfin, nous pouvons remarquer que les échantillons rompent alors que leur taux d'écrouissage est encore très élevé (supérieur à 500 MPa). Ceci est simplement le fait de la valeur très élevée de la contrainte d'écoulement, et du critère de stabilité de l'écoulement plastique de Considère ($\sigma = d\sigma/d\varepsilon$).

B.1.2. Influence de la prédéformation

Pour le matériau au pic de revenu (environ 2 heures à 160°C), nous avons étudié l'influence d'une prédéformation sur les propriétés plastiques, pour une montée lente (matériau prédéformé de 1% et 10%) et pour une montée rapide (matériau prédéformé de 10%) (Figure VI.13).

- Pour ce qui est de la courbe de traction, on ne peut distinguer d'influence de la prédéformation pour les revenus avec montée lente en température. Au niveau de la limite d'élasticité, nous attendions ceci à partir des essais de microdureté. Par contre, pour les propriétés plastiques on aurait pu s'attendre à une baisse rapide de la ductilité et à un taux d'écouissage encore inférieur en présence des dislocations. Cette non - dépendance peut être expliquée par l'effet "modérateur" des dislocations et des précipités germés sur celles-ci, qui viendrait compenser la perte d'écouissage : en effet, ces obstacles "forts" (les précipités sur les dislocations sont de grande taille) peuvent empêcher la formation trop rapide de bandes de cisaillement caractéristiques de la déformation au pic de durcissement.
- Par contre, pour le matériau après un revenu avec une montée rapide, on observe une importante chute de limite d'élasticité, mise en évidence par les mesures de microdureté. Cependant, cette chute de limite d'élasticité ne semble pas s'accompagner d'une variation significative du taux d'écouissage.
- Nous pouvons affiner notre analyse du taux d'écouissage par l'étude des diagrammes $\theta/(\sigma-\sigma_0)$. Ces diagrammes viennent confirmer que l'écouissage ne dépend pas de la prédéformation pour la montée lente en température. Il est difficile de se prononcer sur la forme exacte de ces diagrammes pour un durcissement maximal de 80 MPa.

Par contre, il apparaît que le taux d'écouissage initial après une montée rapide en température est plus élevé, et dépasse nettement $\mu/20$. Ceci peut s'expliquer par un durcissement aux particules non cisailables sur et près des dislocations.

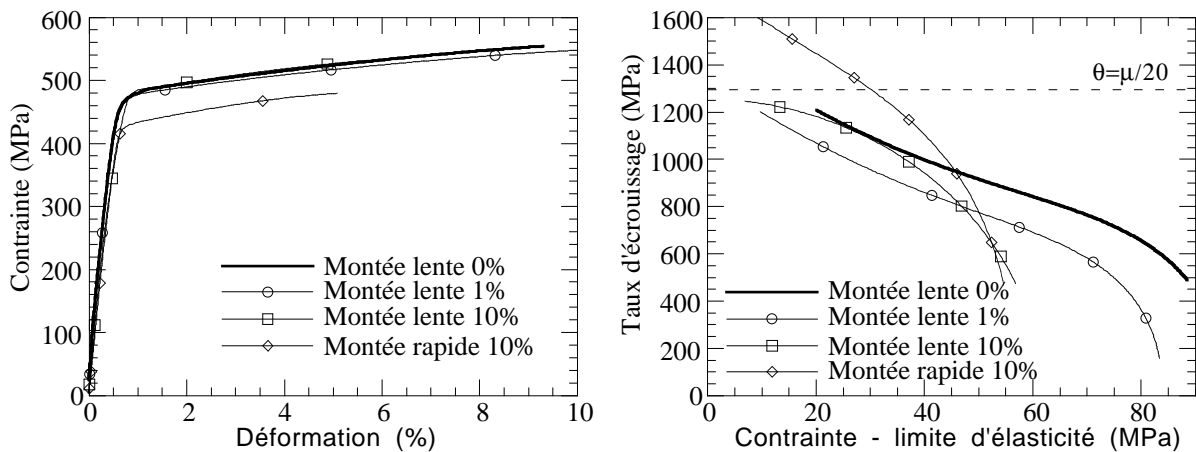


Figure VI.13 : Alliage ternaire : influence de la prédéformation sur la traction à $10^{-4} s^{-1}$ après une trempe eau une maturation de trois jours et un traitement de 2 heures à 160°C avec montée en température lente ou rapide ; (a) courbes de traction, (b) diagrammes d'écouissage.

B.2. Comparaison avec l'alliage 7010

B.2.1. Matériau non prédéformé

Nous pouvons voir sur la figure VI.14 les courbes de traction pour l'alliage 7010 après divers traitements thermiques entre les états de maturation à température ambiante et le du pic de durcissement, et sur la figure VI.15 les courbes d'écrouissage correspondantes.

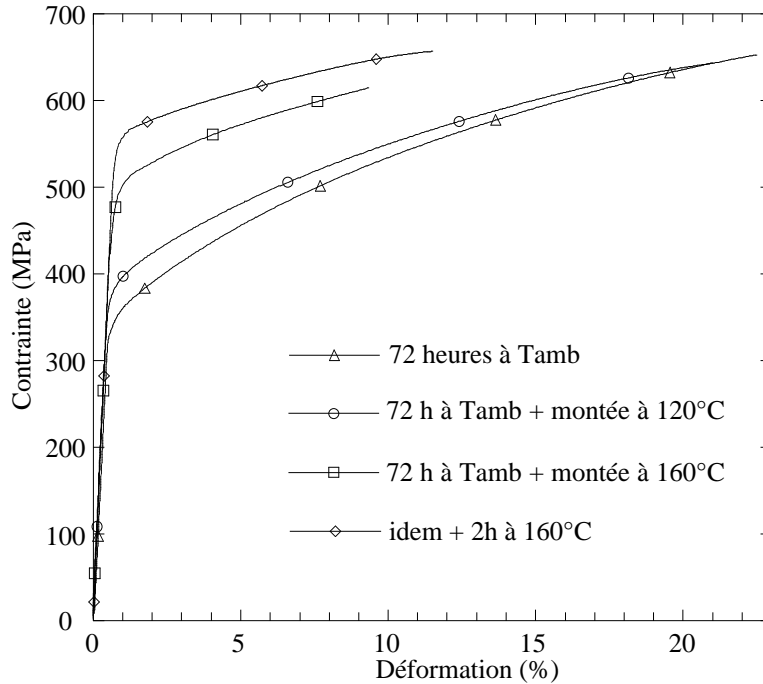


Figure VI.14 : Alliage 7010, courbes de traction à $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ après une trempe eau et divers traitements thermiques.

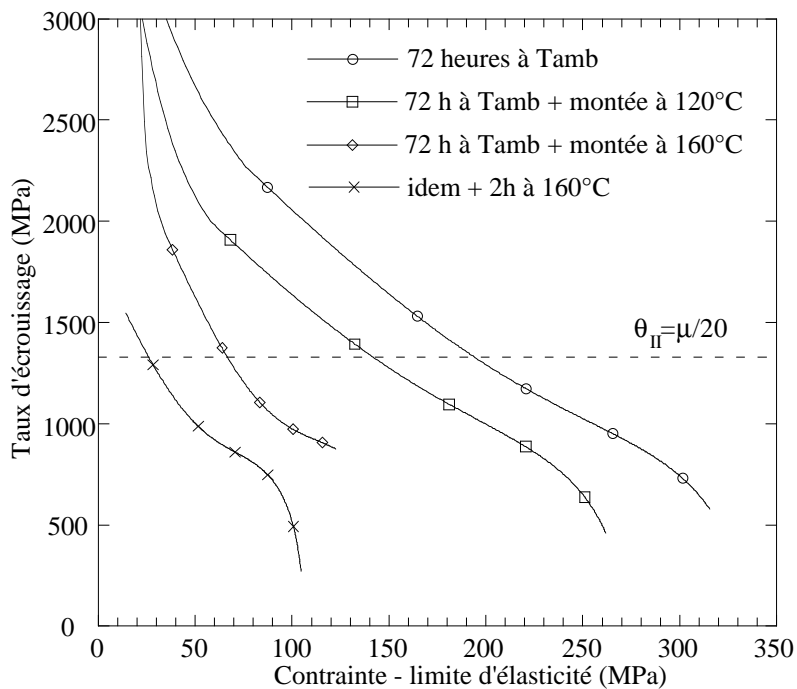


Figure VI.15 : diagrammes d'écrouissage correspondant aux courbes de traction de la figure VI.14.

Nous ne pouvons pas déceler de différence importante entre la phénoménologie de l'écrouissage dans l'alliage 7010 et dans l'alliage ternaire. Après une montée à 120°C ,

l'écrouissage a plus diminué dans l'alliage 7010 par rapport à l'alliage ternaire. Ceci traduit simplement que la transformation des zones GP en η' commence à une température plus basse dans l'alliage 7010, et donc qu'à 120°C elle est déjà assez avancée. Autour du pic de durcissement, on retrouve ici encore un taux d'écrouissage initial proche du taux d'écrouissage par les dislocations $\mu/20$, puis celui-ci diminue très rapidement avec l'augmentation de la limite d'écoulement.

B.2.2. Influence d'une prédéformation

Ainsi que dans le ternaire, nous avons étudié pour le matériau au pic de durcissement l'effet d'une prédéformation sur les propriétés plastiques après revenu (Figure VI.16).

- On observe une légère augmentation de la limite d'élasticité dans le cas d'une montée lente en température (bien que nous ayons observé une très légère baisse en microdureté). Pour une montée rapide en température, on observe une chute importante de la limite d'élasticité, comme en microdureté.
- Une première approche simple de l'écrouissage (i.e. par la courbe de traction) nous indique que celui-ci n'est pas vraiment affecté par la présence des dislocations induites lors de la prédéformation. Une étude plus détaillée par les diagrammes d'écrouissage nous permet d'observer un comportement inhabituel : l'apparition d'une bosse de durcissement. Nous verrons ci-dessous que celle-ci est caractéristique des états sur-revenus. Cette bosse étant plus marquée dans le cas de la vitesse de montée en température rapide, elle peut probablement s'expliquer par l'apparition d'une fraction importante de précipités contournables.

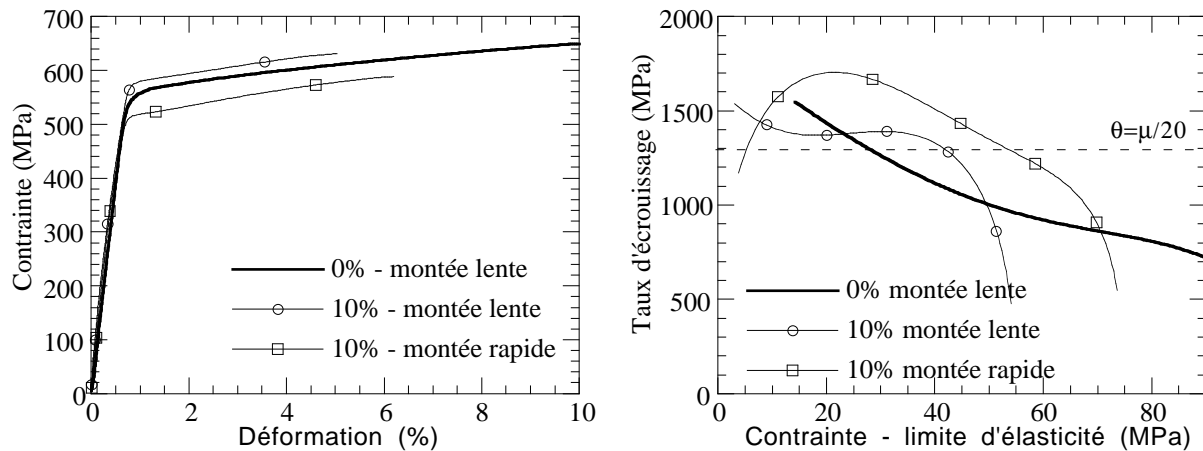


Figure VI.16 : 7010 : influence de la prédéformation sur la traction à $10^{-4} s^{-1}$ après une trempe eau une maturation de trois jours et un traitement de 2 heures à 160°C avec montée en température lente ou rapide ; (a) courbes de traction, (b) diagrammes d'écrouissage.

C. ETATS SUR-REVENUS

C.1. Alliage ternaire

C.1.1. Influence du temps de revenu

Nous pouvons voir sur les figure VI.17 et VI.18 l'influence du temps de revenu sur les courbes de traction et d'écrouissage dans les états sur-revenus.

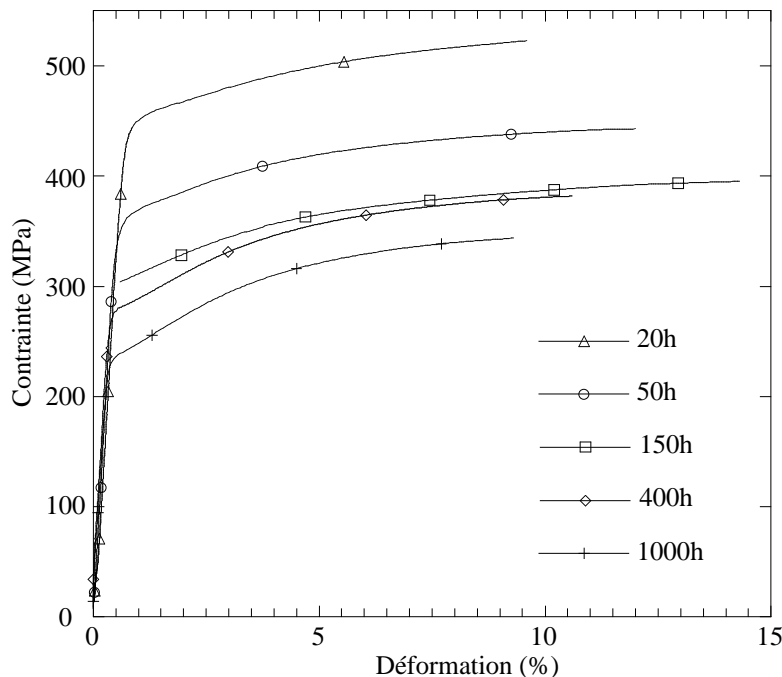


Figure VI.17 : Alliage ternaire : courbes de traction à $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ après une trempe eau, trois jours de maturation à température ambiante, une montée de 30°C/h à 160°C et différents temps à 160°C

- Tout d'abord nous observons bien sûr une diminution de la limite d'élasticité au cours du sur-revenu.
- Le comportement en écrouissage est plus intéressant. Dans les premiers stades du sur-revenu, le taux d'écrouissage dans les premiers stades de la déformation est proche du durcissement par stockage de dislocations statistiques $\mu/20$. Pour des temps de revenus plus longs, le taux d'écrouissage initial augmente : c'est l'effet bien connu du stockage de dislocations géométriquement nécessaires aux précipités contournés, et au développement d'une contrainte interne associée à ces dislocations.
- Nous pouvons également observer un comportement assez inhabituel dans les tous premiers stades de la déformation (environ 1 à 2% de déformation plastique) : en effet, le taux d'écrouissage commence par augmenter avec la contrainte, et présente donc un maximum. Ceci ne concorde pas avec les des modèles existants : ils prédisent une évolution de la contrainte avec la déformation proportionnelle à ϵ^n avec n compris entre 0.5 et 1, ce qui correspond à un taux d'écrouissage compris entre une loi constante en fonction de σ et une loi en $1/\sigma$.

Nous pouvons caractériser ce maximum de taux d'écrouissage comme ayant lieu toujours à peu près à la même valeur de contrainte "structurale" (i.e. la contrainte d'écoulement diminuée de la

limite d'élasticité), et à un taux d'érouissage d'autant plus grand que le temps de revenu est grand.

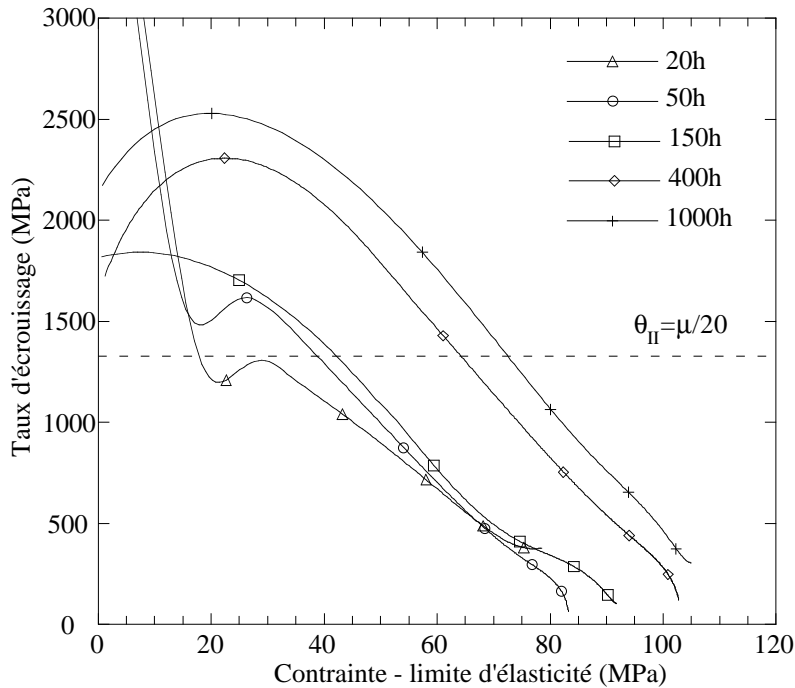


Figure VI.18 : Diagrammes d'érouissage correspondant aux courbes de traction de la figure VI.17.

- Nous étudierons plus loin l'origine de ce maximum de durcissement. Terminons tout d'abord l'analyse qualitative de l'érouissage : si nous supposons que le maximum de durcissement est en fait un plateau, comme le prédit la théorie de Brown et Stobbs (1971) (accumulation de contraintes internes), on peut voir que la fin du plateau correspond à une contrainte "structurale" constante, i.e. dans une certaine mesure à une accumulation de contrainte interne constante. Ceci correspond bien à une amorce de restauration des dislocations géométriquement nécessaires pour relaxer une contrainte interne trop élevée. Ensuite, le taux d'érouissage chute rapidement avec la contrainte, résultat de la restauration dynamique des dislocations statistiques d'une part, et de la restauration des dislocations géométriquement nécessaires d'autre part. On peut observer que la chute du taux d'érouissage a lieu de manière similaire quel que soit le temps de revenu, et donc que l'incrément final de contrainte d'écoulement est d'autant plus élevé que le temps de revenu est long. Cependant, ceci ne suffit pas à compenser la perte de limite d'élasticité, et la limite à rupture diminue au cours du survenu.

C.1.2. Influence d'une prédéformation

Enfin nous avons étudié l'effet d'une déformation préalable au traitement thermique sur les propriétés plastiques après un survenu (Figure VI.19).

- L'influence de la prédéformation sur la limite d'élasticité correspond bien à ce que nous avons observé en dureté : celle-ci diminue légèrement avec la prédéformation, et ceci d'autant plus que la prédéformation est grande.

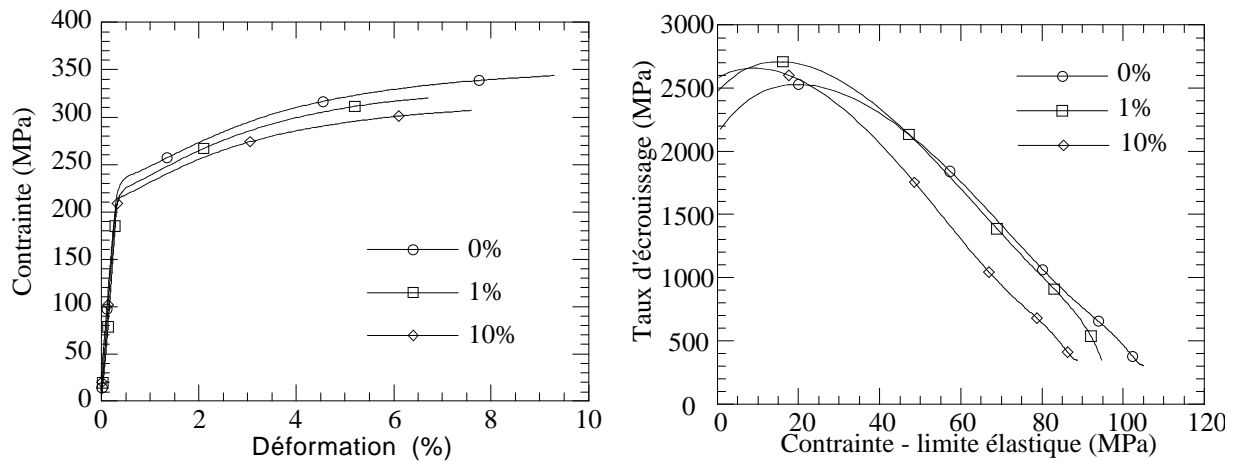


Figure VI.19 : Alliage ternaire : influence du taux de prédéformation sur la traction à $2.10^{-4} s^{-1}$ après une trempe eau, une prédéformation de 0 à 10%, une maturation de trois jours, une montée à $30^{\circ}C/h$ à $160^{\circ}C$ et 700 heures à $160^{\circ}C$

- Il apparaît par contre que la prédéformation n'a pratiquement aucun effet sur l'écrouissage, que ce soit au niveau du maximum de taux d'écrouissage ou bien pour la décroissance de ce taux d'écrouissage. Ceci est assez surprenant, car la présence de dislocations dans le matériau avant la déformation devrait diminuer l'écrouissage (en augmentant la probabilité de restauration dynamique) et donc diminuer fortement la ductilité. Si on observe effectivement une légère baisse de la ductilité, on ne peut par contre pas déceler de modification du taux d'écrouissage, sauf légèrement pour le matériau prédéformé de 10%. Ceci peut être dû à la quasi-saturation des dislocations par les précipités que nous avons observée dans le chapitre III : dans ce cas les dislocations ne peuvent servir de site efficace d'annihilation et donc ne modifient pas notablement la restauration dynamique.

Il est également possible qu'une grande partie des dislocations présentes après la prédéformation ait disparu par restauration au cours du revenu. Nous n'avons pas pu vérifier quantitativement si tel est le cas, mais nous avons tout de même observé qu'il reste une grande quantité de dislocations, même après les plus longs revenus : les dislocations ne peuvent bouger aisément, étant bloquées par les précipités qui ont germé sur elles.

C.1.3. Influence de la température

Grâce aux expériences effectuées par L. Le Sinq et M. Niewczas à l'université McMaster, nous avons pu étudier l'influence de la température sur le comportement plastique de l'alliage ternaire dans un état sur-revenu (Figure VI.20). Celui-ci concerne un revenu de 24 heures à $220^{\circ}C$.

- Tout d'abord, nous pouvons remarquer l'indépendance de la limite d'élasticité en fonction de la température. Ceci correspond au fait que les obstacles aux dislocations sont ici très forts (précipités contournables) et donc que l'énergie mise en jeu pour passer ces obstacles est bien plus grande que l'activation thermique aux trois températures étudiées.
- Ensuite, on peut observer que le comportement aux faibles déformations est pratiquement indépendant de la température : ceci correspond bien au stockage athermique de dislocations géométriquement nécessaires aux précipités.
- Par contre, plus la température est basse, et plus le taux d'écrouissage tarde à diminuer : les courbes de traction s'écartent progressivement les unes des autres. On peut voir effectivement sur

le diagramme d'écroissage que plus la température est basse, et plus la contrainte structurale nécessaire pour que le taux d'écroissage quitte son "plateau" est grande. Ceci montre que le mécanisme de relaxation des contraintes internes dépend de la température, et correspond donc bien à une réorganisation ou une restauration des dislocations géométriquement nécessaires.

• Enfin, la pente de décroissance du taux d'écroissage est d'autant plus grande que la température est élevée, correspondant à un mécanisme thermiquement activé, bien que cette pente ne puisse être décrite simplement par une loi d'activation thermique (comme c'était le cas dans l'aluminium pur). De toute façon, cette pente ne peut être reliée simplement à une distance critique d'annihilation comme dans les modèles de Kocks-Mecking, car la décroissance du taux d'écroissage correspond ici à l'effet combiné de la restauration dynamique des dislocations statistiques et géométriquement nécessaires.

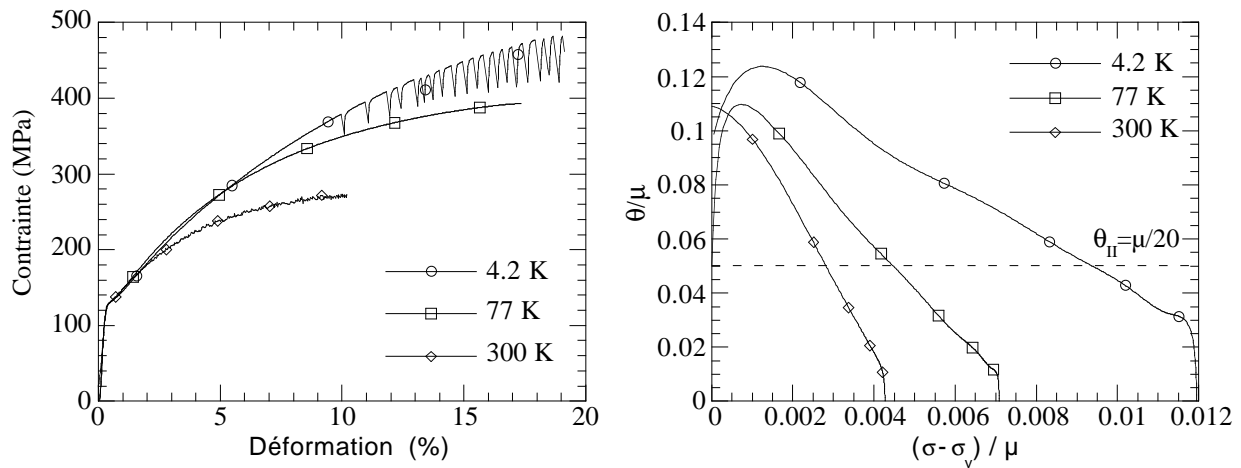


Figure VI.20 : Alliage ternaire : influence de la température sur la traction à 10^{-4} s^{-1} après une trempe eau et un revenu de 24 heures à $220 \text{ }^\circ\text{C}$; a) courbes de traction, b) diagrammes d'écroissage

C.2. Comparaison avec l'alliage 7010

C.2.1. Influence du temps de revenu

Nous pouvons voir dans les figure VI.21 et VI.22 que le comportement dans les états surrevenus est similaire dans l'alliage 7010 par rapport à l'alliage ternaire. On retrouve en effet les principales caractéristiques suivantes :

- Un maximum d'écroissage ayant lieu à une valeur constante de la contrainte structurale (légèrement supérieure à celle de l'alliage ternaire) et pour une valeur de taux d'écroissage d'autant plus grande que le temps de revenu est long.
- Une décroissance de l'écroissage selon une pente indépendante du temps de revenu.

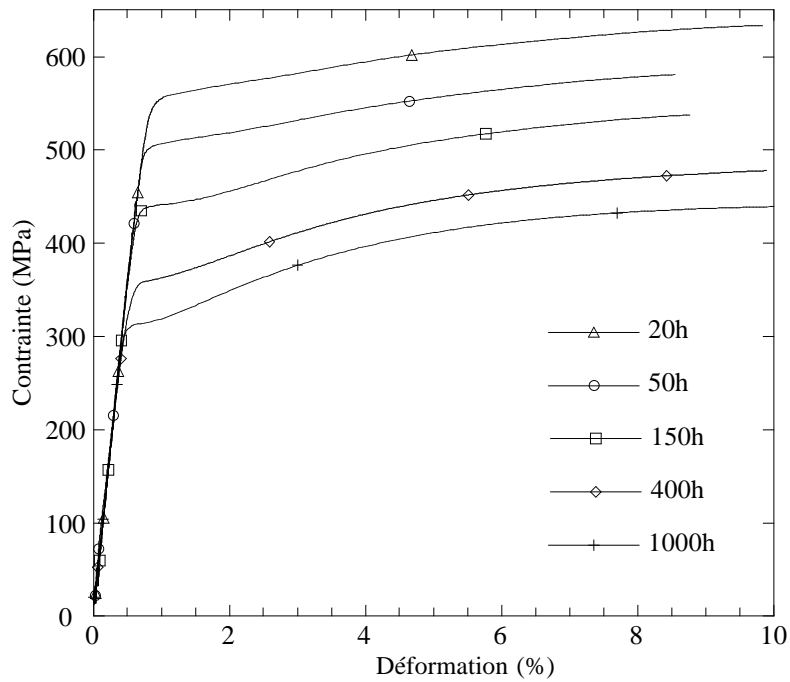


Figure VI.21 : Alliage 7010 : courbes de traction à $2.10^{-4} s^{-1}$ après une trempe eau, trois jours de maturation à température ambiante, une montée de $30^{\circ}C/h$ à $160^{\circ}C$ et différents temps à $160^{\circ}C$

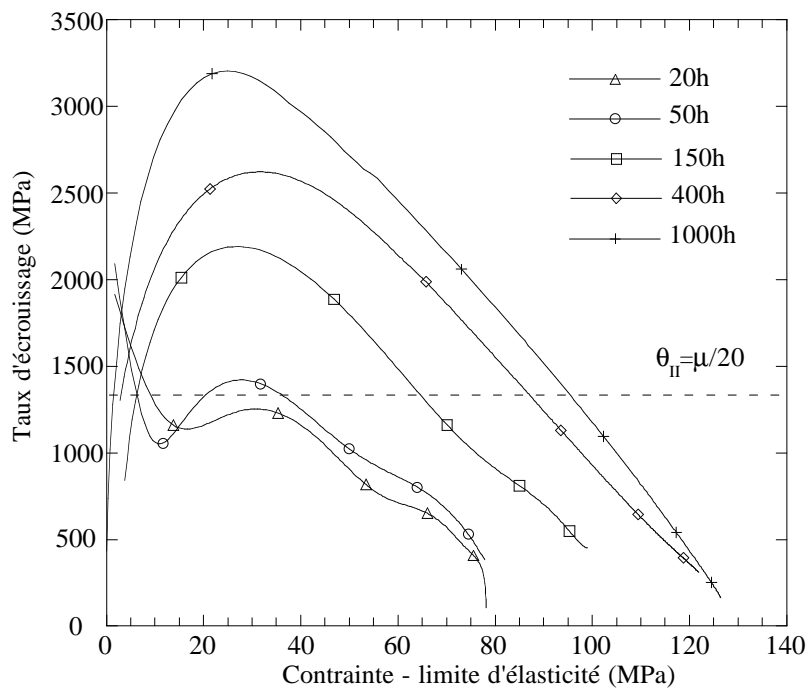


Figure VI.22 : Diagrammes d'écrouissage correspondant aux courbes de traction de la figure VI.21

Sur la figure VI.23 nous avons comparé directement l'alliage ternaire et l'alliage 7010 après 400 heures à $160^{\circ}C$. Les principales différences observées entre les deux alliages sont un maximum d'écrouissage plus marqué et plus haut, et une décroissance plus tardive de ce taux d'écrouissage pour l'alliage 7010.

Le premier point correspond à la plus grande fraction volumique de précipités présents. Le deuxième peut résulter d'une plus grande concentration en soluté restant dans l'alliage après la précipitation : les deux courbes d'écrouissage parallèles correspondent bien à une différence de concentration en soluté.

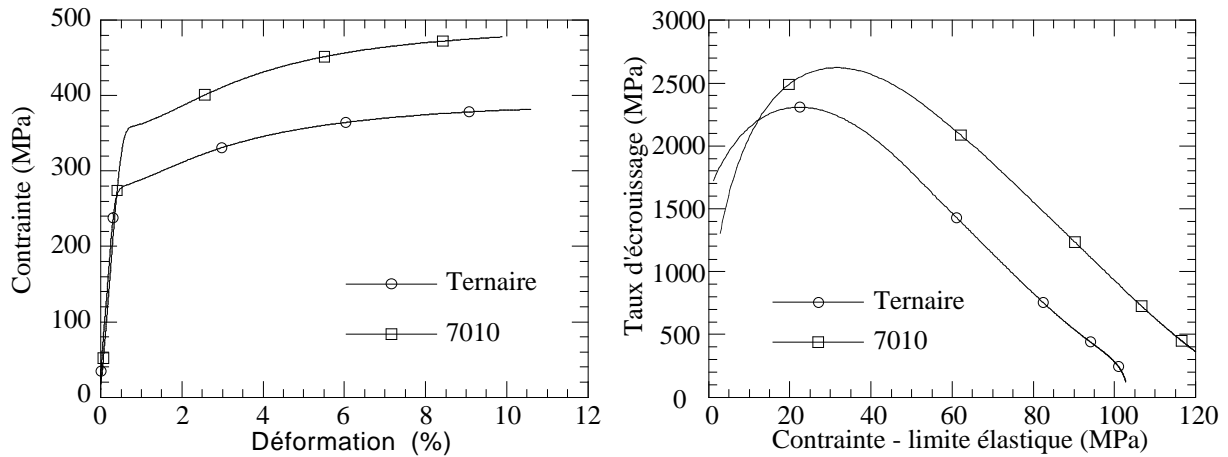


Figure VI.23 : Comparaison entre la traction à $2.10^{-4} s^{-1}$ de l'alliage ternaire et de l'alliage 7010 après une trempe eau, une maturation de trois jours, une montée à $30^{\circ}C/h$ à $160^{\circ}C$ et 400 heures à $160^{\circ}C$; a) courbes de traction ; b) diagrammes d'écroissage

C.2.2. Influence d'une prédéformation

Enfin nous avons également étudié l'effet d'une déformation préalable au traitement thermique sur les propriétés plastiques après un survenu (Figure VI.24). La prédéformation a le même type d'effet que pour l'alliage ternaire :

- La prédéformation entraîne une légère baisse de la limite d'élasticité
- La prédéformation ne modifie pratiquement pas l'écroissage du matériau
- La prédéformation entraîne une légère baisse de ductilité

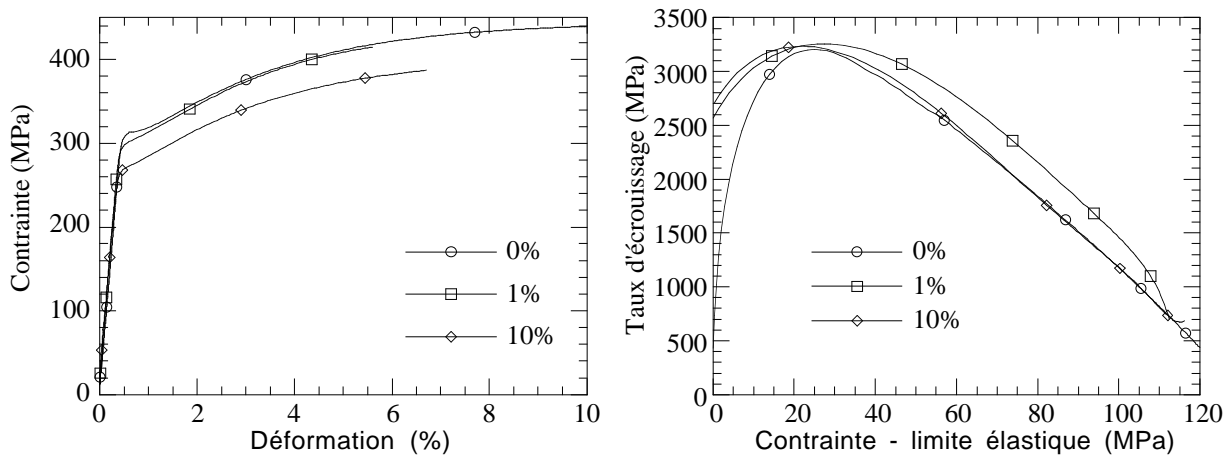


Figure VI.24 : Alliage 7010 : influence du taux de prédéformation sur la traction à $2.10^{-4} s^{-1}$ après une trempe eau, une prédéformation de 0 à 10%, une maturation de trois jours, une montée à $30^{\circ}C/h$ à $160^{\circ}C$ et 700 heures à $160^{\circ}C$

C.3. Description quantitative de l'écroissage des états sur-revenus

Nous allons dans ce paragraphe tenter de décrire l'écroissage des états sur-revenus de manière plus quantitative. Notamment, les deux points que nous chercherons à éclaircir sont :

- le niveau du taux d'écroissage maximal ;

- l'origine de la bosse de durcissement.

Tout d'abord, nous pouvons reprendre les différents modèles possibles du durcissement d'écrouissage que nous avons vu dans le chapitre I. Rappelons que deux types de modèles existent :

- Un premier type de modèle suppose que les dislocations accumulées autour des précipités en boucles d'Orowan restent sous forme d'anneaux, et ainsi provoquent une accumulation de contrainte interne dans la particule, qui n'est pas cisailée plastiquement. Cette contrainte interne à longue distance est transmise à la matrice et s'oppose à l'avancée des dislocations. C'est le modèle de Brown et Stobbs (1971), et l'incrément de contrainte d'écoulement au cours de la déformation s'exprime par :

$$\Delta\sigma_{BS} = \frac{1}{2} M \mu f_v \varepsilon$$

- Un deuxième type de modèle suppose que ces dislocations accumulées autour des précipités s'échappent (par glissement dévié, par exemple), et durcissent le matériau en devenant des dislocations de la forêt. Plusieurs expressions existent pour exprimer ce cas, elles s'expriment toutes sous la forme :

$$\Delta\sigma_f = A\mu \sqrt{\frac{f_v b}{R}} \sqrt{\varepsilon}$$

Dans le cas du durcissement par stockage de dislocations géométriquement nécessaires sans relaxation décrit par Ashby (1970), A prend la valeur :

$$A = 2 M^{3/2} \alpha \approx 2.8$$

Dans le cas relaxé, Ashby (1968, 1970, 1971) trouve une valeur de A plus faible :

$$A = 0.19 M \approx 0.57$$

Enfin, Hirsh et Humphreys (1970) proposent une autre expression :

$$A = \frac{M}{\sqrt{2\pi}} \approx 1.2$$

Examinons les ordres de grandeur des taux d'écrouissage correspondants. Nous prendrons ici une valeur de $f_v = 4.4\%$ et $R = 50$ ou 120 \AA (correspondant à un revenu de 50h et 700h à 160°C).

- Dans le cas de Brown et Stobbs, le taux d'écrouissage est constant et vaut 1650 MPa. Ceci est assez proche des valeurs minimales de durcissement que nous observons avant la bosse de durcissement.

- Dans les autres cas, le durcissement diminue au cours de la déformation. Plaçons-nous par exemple à $\varepsilon = 1\%$ et $R = 120 \text{ \AA}$. Suivant le modèle retenu, le taux d'écrouissage vaut entre 2300 et 11300 MPa! La première valeur semble plus raisonnable, et nous nous placerons par la suite dans le cas relaxé d'Ashby.

Maintenant il est nécessaire de décrire la transition entre les deux régimes. En effet, au départ, les dislocations s'accumulent normalement sur les précipités suivant le modèle de Brown et Stobbs. Puis au fur et à mesure de la déformation, la contrainte dans l'empilement de dislocations autour des précipités devenant trop forte, une fraction de plus en plus importante des dislocations est relaxée et participe au durcissement par la forêt, selon un modèle d'Ashby.

Pour cela, nous pouvons considérer que pour une déformation plastique totale ε , une quantité de déformation ε^* peut être considérée comme relaxée. Pour des faibles déformations on aura $\varepsilon^* = 0$

et pour des grandes déformations on aura $\varepsilon^* = \varepsilon$. On peut prendre une loi de passage simple pour la transition :

$$\varepsilon^* = \varepsilon \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \right]$$

où ε_0 est une déformation caractéristique de la relaxation. Nous pouvons voir la variation de cette déformation relaxée en fonction de la déformation totale dans la figure VI.25.

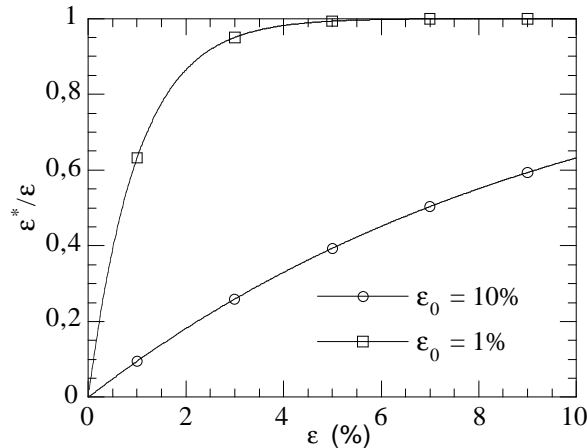


Figure IV.25 : évolution du rapport $\varepsilon^*/\varepsilon$ en fonction de la valeur de ε_0 .

L'évolution de la contrainte d'écoulement peut alors être simplement écrite :

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\sigma_{BS} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon^*} \Delta\sigma_f}{1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon^*}}$$

et on peut calculer le taux d'écrouissage correspondant.

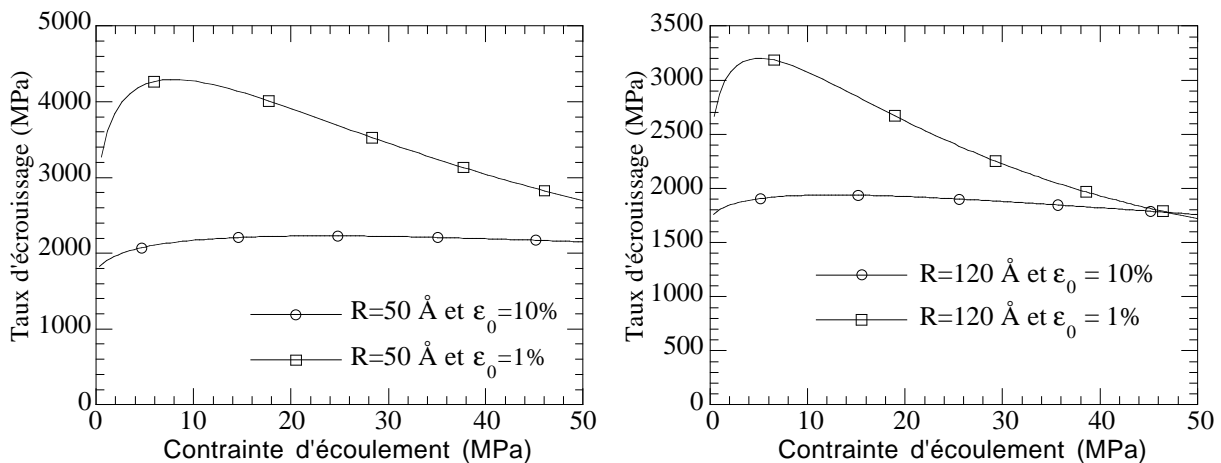


Figure VI.26 : Application du modèle ci-dessus pour différents rayons et déformations critiques de relaxation

Nous avons testé ce modèle dans plusieurs conditions en faisant varier le rayon des précipités et la déformation critique de relaxation (Figure VI.26).

- Il apparaît que la déformation critique est nécessairement assez basse : 1% paraît même être une borne supérieure. Ceci concorde bien avec ce que l'on peut trouver dans la littérature.

- Le niveau de durcissement minimal et celui maximal au pic de durcissement sont du bon ordre de grandeur. De plus, la contrainte à partir de laquelle le taux d'écrouissage chute concorde elle aussi avec les résultats expérimentaux.
- Par contre, le modèle ne permet pas de décrire correctement l'influence du rayon des précipités : nos expériences nous indiquent que plus il est grand, plus le pic de durcissement est prononcé. Or le modèle prédit exactement l'inverse! Probablement s'agit-il d'un mode de relaxation différent suivant le rayon des précipités.

Conclusions et perspectives

A. POINT DE DEPART

Rappelons tout d'abord le point de départ de notre étude sur les alliages 7000 :

- ***Microstructures :***

- Très bonne connaissance des différentes phases en présence
- Très bonne connaissance des conditions d'apparition de ces phases
- Connaissance plus limitée de la répartition spatiale de ces phases en fonction des différents types d'hétérogénéité

- ***Cinétiques de précipitation :***

- Bonne connaissance des cinétiques de précipitation homogène et des mécanismes qui la gouvernent (trempe, lacunes, réversion, ...)
- Connaissance limitée de la précipitation en présence de dislocations :
 - soit trop spécifique (croissance d'un précipité isolé sur une dislocation)
 - soit trop technologique (on essaie tous les traitements thermomécaniques jusqu'à ce qu'on trouve le bon)

- ***Modélisation de la précipitation et du durcissement :***

- Bonne connaissance de tous les phénomènes individuels de précipitation et du durcissement structural
- Il manque une approche intégrée permettant de décrire un revenu dans son ensemble

- ***Plasticité :***

- Bonne connaissance qualitative de la plasticité et de l'écrouissage en fonction de l'état de précipitation
- Il manque une connaissance plus quantitative

B. CONCLUSIONS

À partir de cet état des lieux, nous avons développé au cours de notre étude les points suivants :

- ***Caractérisation des microstructures :***

Nous avons caractérisé les microstructures développées par nos alliages aux différentes échelles en fonction des paramètres du traitement thermomécanique. Plus particulièrement :

- Nous avons effectué la caractérisation de la répartition spatiale de la précipitation en relation avec les différents types d'hétérogénéité issues de la trempe ou d'une prédéformation : notamment apparition d'une zone dénudée en précipités autour des dislocations, et d'un gradient de tailles de précipités depuis les dislocations jusqu'aux précipités formés par précipitation homogène loin de celles-ci.
- Nous avons effectué une caractérisation quantitative de la précipitation fine par plusieurs techniques complémentaires, tant au niveau de la taille de la précipitation que de sa composition.

- ***Cinétiques de précipitation et durcissement structural :***

- Grâce à la mise en oeuvre de nombreuses techniques expérimentales, nous avons pu relier l'influence des différents paramètres du traitement thermomécanique de revenu aux phénomènes physiques importants. Notamment nous avons mis en évidence l'influence de la montée en température au revenu sur l'effet d'une prédéformation.
- Nous avons également pu caractériser de manière quantitative la précipitation dynamique qui a lieu lors des essais de traction dans des états sursaturés.

- ***Modélisation :***

- Nous avons pu caractériser la précipitation compétitive homogène / hétérogène sur les dislocations de façon intégrée tout le long du revenu, depuis la germination jusqu'à la coalescence, et depuis le cisaillement jusqu'au contournement. À l'aide de ce modèle, nous avons pu retrouver la plupart des caractéristiques de cinétique et de durcissement mises en évidences expérimentalement.

- ***Plasticité :***

Nous avons caractérisé l'influence de l'état de précipitation sur l'érouissage de nos matériaux et notamment avons pu faire ressortir les points essentiels suivants :

- États sous-saturés : nous avons mis en évidence l'influence de la précipitation dynamique sur les propriétés plastiques : un érouissage très élevé et athermique entre 4.2K et 300K.

- États de maximum de limite d'élasticité : écrouissage très faible en raison du cisaillement des précipités.
- États sur-revenus : très fort écrouissage, et présence d'un maximum d'écrouissage aux petites déformations.
- Influence très faible de la prédéformation sur l'écrouissage après un revenu.

C. PERSPECTIVES

Ces résultats ouvrent des perspectives de travaux futurs :

• *Caractérisation quantitative des microstructures complexes :*

Vis-à-vis de l'étude des microstructures complexes, nous avons mis en évidence la difficulté de la caractérisation quantitative de microstructures complexes, qui comportent plusieurs échelles d'hétérogénéité.

- Il apparaît qu'il est difficile d'obtenir une caractérisation quantitative de plusieurs familles de précipités par une technique unique (par ex : diffusion centrale des RX).
- Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre plusieurs techniques complémentaires. Parmi celles qui nous semblent prometteuses pour les problèmes que nous avons étudié, citons :
 - Analyse d'image au MET (avec détermination de l'épaisseur pas faisceau convergent ou par EELS).
 - Sonde tomographique : paraît assez fiable pour des précipités de rayon > 20 à 30 \AA .
 - Diffusion centrale des RX comme outil de vérification (savoir si le faible volume étudié par les autres techniques est représentatif).

• *Cinétiques de précipitation :*

Nous avons tenté de faire une étude assez systématique des paramètres du traitement thermomécanique de revenu sur la précipitation et le durcissement. Qu'en ressort-il?

- On commence à mieux comprendre l'effet des dislocations sur les processus de précipitation.
- Il faut passer maintenant à une phase d'optimisation pour trouver les conditions les plus favorables : par exemple effectuer la déformation juste avant le revenu.
- Le type d'étude que nous avons mené doit nécessairement s'accompagner d'études parallèles des autres propriétés d'emploi du matériau : cycliques, d'endommagement, de corrosion, etc... Ce n'est qu'en menant ces études en parallèle que l'on pourra obtenir les meilleurs compromis de propriétés.

• Modélisation :

- Tout d'abord, de nombreuses améliorations du modèle que nous avons développé sont envisageables :
 - États sous-revenus : il faudrait arriver à tenir compte de la présence des zones GP. Pour cela, il apparaît qu'il faut essentiellement jouer sur la fraction volumique transformée.
 - États sur-revenus : il est nécessaire de mieux décrire le régime de contournement aux longs temps de revenu.
 - Amélioration des lois de mélange dislocations / précipités : la loi de mélange que nous avons considéré n'est applicable a priori que dans le cas du contournement. Bien qu'elle donne d'assez bons résultats, elle ne permet pas de décrire l'augmentation de la limite d'élasticité avec la prédéformation, que l'on rencontre dans les cas les plus favorables. On pourrait envisager une loi plus raffinée évoluant en fonction du rayon moyen des précipités.
 - Il serait souhaitable de procéder à une vérification expérimentale de l'évolution calculée des grandeurs reliées à la dislocation, i.e. rayon des précipités sur les dislocations et rayon d'action des dislocations. En effet, l'amplitude des lois que nous avons prises a été simplement ajustée pour obtenir le bon comportement mécanique, et nous n'avons pas pu tester la cohérence de nos hypothèses avec des données microstructurales.

- Extensions du modèle :
 - Il serait intéressant d'adapter le modèle de précipitation hétérogène à la précipitation sur des défauts du type dispersoïdes, et notamment d'avoir une dépendance en température robuste de cette précipitation.
 - Ainsi, nous pourrions étudier la précipitation en cours de trempe, et notamment la compétition entre précipitation homogène et hétérogène sur les dispersoïdes et joints de grains.
 - D'autre part, il serait intéressant de coupler notre approche de "rayon d'action" des défauts de la microstructure avec des hétérogénéités initiales de concentrations induisant des champs de diffusion à longue distance : ainsi on peut traiter le cas de la précipitation dans les alliages de moulage comportant ce type d'hétérogénéité.
 - Enfin, il serait intéressant de sortir de l'approximation quasi-binaire, de façon à connaître sa robustesse. Notamment, ceci semble nécessaire si on veut traiter de nombreux alliages ayant des compositions très différentes à l'aide d'un même modèle.

• Plasticité :

- Précipitation dynamique :
 - Il apparaît que la résistivité, même poussée dans ses limites, reste un outil essentiellement qualitatif pour caractériser la précipitation dynamique. Cependant, elle permet de tester les matériaux à très basse température.
 - La diffusion centrale des RX avec des sources à haut flux semble permettre une description plus quantitative de ces démixions dynamiques à cinétique rapide. Une extension de notre travail serait notamment d'effectuer une traction in-situ sous le

faisceau de rayons X pour suivre la cinétique de précipitation dynamique et s'affranchir des problèmes d'échantillonnage. De plus, il serait envisageable de procéder à des tests in-situ à différentes températures.

- Le comportement mécanique de nos matériaux à très basse température pose des questions très ouvertes sur les mécanismes possibles de précipitation dynamique à des températures où la diffusion en volume est impossible.
 - Il serait enfin intéressant d'étudier la transition entre précipitation dynamique à basse température (qui augmente la limite d'écoulement) et précipitation dynamique à chaud (qui la diminue).
- Plasticité des états précipités :
- Il manque une description vraiment quantitative de l'écrouissage en fonction de l'état de précipitation, notamment dans les états sur-revenus.
 - L'absence d'influence de la prédéformation sur l'écrouissage après un revenu reste à expliquer : notamment, ceci est-il toujours le cas quel que soit le traitement thermomécanique?
 - Un couplage de l'étude de l'écrouissage avec une étude détaillée des microstructures de déformation permettrait de mieux préciser ces effets.

Références bibliographiques

- Aaron H.B. and Aaronson H.I. (1968), *Acta Metall.* **16**, 789
- Aaron H.B., Fainstain D., Kotler G.R. (1970), *J. Appl. Phys.* **41**, 4404
- Abe M., Asano K. and Fujiwara A. (1973), *Metall. Trans.* **4**, 1499
- Adenis D., Moulins J.P., Guilhaudis A. (1969), *Mem. Sci. Rev. Met.* **66**, 135
- Alipova A.A., Zhidkikh V.V., Kuchkin V.V. and Ivanov V.V. (1983), *Phys. and Chem. of Mater. Treat.* **17**, 99
- Allen R.M. and Vander Sande J.B. (1978), *Metall. Trans.* **A9**, 1251
- Allen R.M. and Vander Sande J.B. (1980a), *Acta Metall.* **28**, 1185
- Allen R.M. and Vander Sande J.B. (1980b), *Acta Metall.* **28**, 1197
- Ardell A.J. (1972), *Acta Metall.* **20**, 601
- Ardell A.J. (1985), *Metall. Trans.* **A16**, 2131
- Asano K., Abe M. and Fujiwara A. (1976), *Mat. Sci. and Eng.* **22**, 61
- Ashby M.F. (1966), *Phil. Mag.* **14**, 1157
- Ashby M.F. (1968), in *Proc. of the Second Bolton Landing Conf. on Oxide Dispersion Strengthening*, Gordon and Breach, 143
- Ashby M.F. (1970), *Phil. Mag.* **21**, 399
- Ashby M.F. (1971), in *Strengthening methods in crystals*, Elsevier, Amsterdam, 137
- Auger P., Raynal J.M., Bernole M. and Graf R. (1974), *Mém. et Et. Sc. Rev. de Métall.* **71**, 557
- Auld J.H. and Cousland S.M. (1971), *Scripta Metall.* **5**, 765
- Ayer R., Koo J.Y., Steeds J.W., Park B.K. (1985), *Metall. Trans.* **A16**, 1925
- Banizs K. (1977), *Aluminium* **53**, 417
- Bardhan P. and Starke E.A. (1968), *J. Mat. Sc.* **3**, 577
- Basinski Z.S. (1957), *Proc. Roy. Soc. London* **A240**, 229
- Basinski Z.S. (1959), *Phil. Mag.* **4**, 393
- Basinski S.J., Basinski Z.S. (1979), in *Dislocations in Solids*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, The Netherlands, **4**, 260
- Bigot A., Danoix F., Auger P., Blavette D. and Reeves A. (1996), *Mat. Sc. Forum* **217-222**, 695
- Blaschko O., Ernst G., Fratzl P., Bernole M. and Auger P. (1982), *Acta Metall.* **30**, 547
- Blavette D., Bostel A., Sarran J.M., Deconihaut B., Menand A. (1993), *Nature* **363**, 432
- Blavette D., Menand A. (1994), *MRS Bulletin* **19** (7) 21
- Bockstein B.S. (1996), *Mat. Sc. Forum* **217-222**, 685
- Bratland D.H., Grong Ø., Shercliff H.R., Myhr O.R., Tkotta S. (1997), *Acta Metall.* **45** (1), 1
- Brenner S.S., Kowalik J. and Ming-Jian H. (1991), *Surface Science* **246**, 210
- Brown L.M. and Stobbs W.M. (1971), *Phil. Mag.* **23**, 1185

- Cassada W.A., Shiflet G.J. and Starke Jr E.A. (1991), *Metall. Trans.* **A22**, 299
- Ceresara S. and Fiorini P. (1972), *Mat. Sci. and Eng.* **10**, 205
- Cerri E., Evangelista E., Forcellese A. and Mcqueen H.J. (1994), in *Proc. of the 10th ICSMA, Sendai, Japan, 1994*, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 799
- Charles J.A. and Crane F.A.A. (1984), *Selection and use of engineering materials*, Butterworths, London
- Chou A.C. (1978), *Scripta Metall.* **12**, 421
- Christian J.W. (1965), *The theory of transformations in metals and alloys*, Pergamon Press, Oxford
- Conserva M., Di Russo E., Caloni O. (1971), *Metall. Trans.* **2**, 1227
- Cornish A.J. and Day M.K.B. (1969), *J. Inst. Metals* **97**, 44
- Cottrell A.H. and Bilby B.A. (1949), *Proc. Roy. Soc. London* **A62**, 49
- Cromer D.T. et Liberman D.A. (1970), *J. Chem. Phys.* **53** 1891
- Cromer D.T. et Liberman D.A. (1981), *Acta Crystall.* **A37** 267
- Degischer H.P., Lacom W., Zahra A. and Zahra C.Y. (1980), *Zeit. Metallk.* **71**, 231
- Dahmen U. and Westmacott K.H. (1983)
- Deschamps A., Bréchet Y., Necker C.J., Saimoto S., Embury J.D. (1996), *Mat. Sci. Eng.* **A207**, 143-152
- Diffusion in solid metals and alloys, Landolt-Bernstein Series, Group III, v. 26. Ed : H. Mehrer, Springer Verlag, 1990
- Di Russo E., Conserva M., Gatto F. and Markus H. (1973), *Metall. Trans.* **4**, 1133
- Dlubek, G. (1987), *Mat. Sc. Forum* **13-14**, 11
- Dlubek G., Brummer O. and Moser B. (1981), *Phys. Stat. Sol.* **A63**, K115
- Doig P., Edington J.W., Hibbert G. (1973), *Phil. Mag.* **38**, 971
- Dunkeloh K.H., Gerold V. and Kralik G. (1973), *Microstructure and Design of Alloys* **1**, 296
- Dunkeloh K.H., Kralik G. and Gerold V. (1974), *Zeit. Metallk.* **65**, 291
- Edwards M.R. and Whiley M.J. (1994), in *Proc. of the 4th ICAA, Atlanta, Ga, 1994*, Georgia Institute of Technology, 473
- Embury, J.D. and Nicholson, R.B. (1965), *Acta Metall.* **13**, 403
- Eshelby J.D. (1957), *Proc. Roy. Soc. London* **A241**, 376
- Estrin Y. and Mecking H. (1984), *Acta Metall.* **32**, 57
- Estrin Y. and Kubin L.P. (1989), *J. Mech. Beh. Mat.* **2**, 255
- Estrin Y. (1996), in *Unified constitutive laws for plastic deformation*, Academic Press
- Evangelista E., Mcqueen H.J. and Cerri E. (1992), in *Proc. of the 13th Risø Int. Symp. on Mat. Sc., Roskilde, Denmark, 1992*, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 265
- Fabian H.G. and Wolter R. (1991), *Cryst. Res. and Techn.* **26**, 93
- Federighi T. (1958), *Acta Metall.* **6**, 379
- Federighi T. and Thomas G. (1962), *Phil. Mag.* **7**, 127
- Fickett F.R. (1971), *Cryogenics* **11**, 349
- Fisher J.C. (1959), *Acta Metall.* **2**, 9
- Flinn P.A. (1958), *Acta Metall.* **6**, 631
- Friedel J. (1956), *Les Dislocations*, Gauthier-Villars, Paris

- Friedel J. (1964), *Dislocations*, Pergamon Press, Oxford
- Gerold V. and Haberkorn H. (1966), *Phys. Stat. Sol.* **16**, 675
- Gerold V. and Hartmann K. (1968), *Proc. ICSMA, Trans. Jpn. Inst. Met.* **9**, 510
- Gerold V. (1979), in *Dislocations in Solids*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, The Netherlands, **4**, 219
- Girifalco L.A. and Herman H. (1965), *Acta Metall.* **13**, 583
- Gjonnes J. and Simensen C.J. (1970), *Acta Metall.* **18**, 881
- Glatter O. and Kratky O. (1982), *Small Angle X-ray Scattering*, Academic press, London
- Gleiter H. (1988), *Materials Forum* **11**, 140
- Gomiero P., Reeves A., Pierre A., Bley F., Livet F. and Vichery H. (1994), in *Proc. of the 4th ICAA, Atlanta, Ga, 1994*, Georgia Institute of Technology, 644
- Groma G. and Kovacs-Csetenyi E. (1975), *Phil. Mag.* 869
- Groma G. and Szentirmay Z. (1978), *Scripta Metall.* **12**, 991
- Groma G., Kovacs-Csetenyi E., Kovacs I., Lendvai J. and Ungar T. (1979), *Phil. Mag.* **A40**, 653
- Gueffroy B. and Loffler H. (1981), *Cryst. Res. and Techn.* **16**, 1079
- Guyot P. and Simon J.P. (1977), *Scripta Metall.* **11**, 751
- Guyot P. (1979), in *Proc. of : Dislocations et Déformation Plastique, Yrivals*, Diffusion les Editions de Physique, Paris, 185
- Guyot P. and Cottignies L. (1996), *Acta Metall.* **44** (10), 4161
- Haasen P. (1978), *Physical Metallurgy*, Cambridge University Press
- Haasen P. (1979), in *Dislocations in Solids*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, The Netherlands, **4**, 155
- Ham F.S. (1959), *J. Appl. Phys.* **30**, 915
- Harendranath C.S. and Mallik A.K. (1982), in *Proc. of the Yugoslav Int. Symp. on Aluminium, Titograd, Yugoslavia*, 41
- Harper S. (1951), *Phys. Rev.* **83** (4), 709
- Hart E.W. (1972), *Acta Metall.* **10**, 275
- Healey J.T. and Gould R.W. (1977), *Metall. Trans.* **8**, 1907
- Hillel A.J., Edwards J.T. and Wilkes P. (1975), *Phil. Mag.* **32**, 189
- Hirsch P.B. and Humphreys F.J. (1970), *Proc. Roy. Soc. London* **A318**, 45
- Holl H.A. (1964-65), *J. Inst. Metals* **93**, 364
- Holl H.A. (1967), *Metal Science J.* **1**,
- Hong B.D., Jiang D.M., Sun T.G. and Zhao C.Y. (1985), in *Proc. of the 7th ICSMA, Montreal, Canada*, Pergamon Press, Oxford, 489
- Hono K., Sano N. and Sakurai T. (1992), *Surface Science* **266**, 350
- Howard P., Pilkington R., Lorimer G.W., Sale F.R. (1985), *High T. - High P.* **17**, 123
- Hoyt J.J. (1991), *Acta Metall.* **39**, 2091
- Hughes D.A. and Nix W.D. (1989), *Mat. Sc. Eng.* **A122**, 153
- Kabisch O., Dlubek G., Loffler H., Brummer O. and Gerlach R. (1980), *Phys. Stat. Sol.* **A59**, 731
- Kampmann R. and Wagner R. (1984), in *Decomposition of Alloys : the early stages*, Pergamon Press, Oxford, 91
- Kaufman L. and Bernstein H. (1970), *Computer Calculations of Phase Diagrams*, Academic

- Press, New York, USA
- Kaufman L. (1977), *CALPHAD*, Pergamon Press, Oxford
- Kelly A. et Chiou C. (1958), *Acta Metall.* **6**, 565
- Kelly A. and Nicholson R. B. (1963), *Prog. in Mat. Sc.* **10**, 149
- Kim J.D. and Park J.K. (1993), *Metall. Trans.* **A24**, 2613
- Knowles F. and Kelly P.M. (1971), in *Proc. of the BSC/ISI Conf., Scarborough*
- Kocks U.F. (1966), *Phil. Mag.* **13**, 541
- Kocks U.F. (1967), *Can. J. Phys.* **45**, 737
- Kocks U.F., Argon A.S. and Ashby M.F. (1975), *Prog. Mat. Sc.* **19**, 1
- Kocks, U. F. (1976), *J. Eng. Mat. Techn.* **98**, 76
- Komatsu S., Nakata Y., Sugimoto T. and Kamei K. (1980), *J. Jap. Inst. Light Met.* **30**, 330
- Koppenaar T.J. and Kuhlmann-Wilsdorf D. (1964), *Appl. Phys. Lett.* **4**, 59
- Kovacs I., Lendvai J., Ungar T., Banizs K. and Lakner J. (1977), *Aluminium* **53**, 497
- Kovacs (1987)
- Kral R., Lukac P. and Pink E. (1994), *Key Eng. Mat.* **97-98**, 365
- Kreye H. (1970), *Zeit. Metallk.* **61**, 108
- Krishtal M.A., Vyboyshchik M.A. and Sudnik V.A. (1973), *Fiz. Met. Metalloved* **36**, 1103
- Kubin L.P., Spiesser P. and Estrin Y. (1982), *Acta Metall.* **30**, 385
- Labush R. (1962), *Z. Phys.* **167**, 452
- Labush R. (1970), *Phys. Stat. Sol.* **41**, 959
- Langer J.S. and Schwartz A.J. (1980), *Phys. Rev.* **A21**, 948
- Larché F.C. (1979), in *Dislocations in Solids*, North-Holland Publ. Co, Amsterdam, Netherlands, 4, 135
- Lendvai J., Ungar T., Kovacs I. and Groma G. (1976), *Phil. Mag.* **33**, 209
- Lendvai J., Honyek G. and Kovacs I. (1979), *Scripta Metall.* **13**, 593
- Lendvai J. (1996), *Mat. Sc. Forum* **217-222**, 43
- Lifshitz I.M. and Slyozov V.V. (1961), *Phys. Chem. Solids* **19**, 35
- Liu K.S., Wu T.B., Mao B.Y. (1978), *J. Chin. Inst. Eng.* **1** (1), 49
- Livak R.J. and Papazian J.M. (1984), *Scripta Metall.* **18**, 483
- Lloyd D.J. and Kenny D. (1982), *Metall. Trans.* **A13**, 1445
- Loffler, H., Kabisch, O., Gueffroy, B., Radomsky, M., Honyek, G. And Ungar, T. (1979), *Kristall und Technik* **14**, 721
- Lorimer G.W. and Nicholson R.B. (1966), *Acta Metall.* **14**, 1009
- Ludtka G.M. and Laughlin D.E. (1982), *Metall. Trans.* **13A**, 411
- Luiggi N., Simon J.P. and Guyot P. (1980), *J. Phys. Fr.* **10**, 865
- Lyman C.E. and Vander Sande J.B. (1976), *Metall. Trans.* **7**, 1211
- Matsuda K., Tada S. and Ikeno S. (1994), in *Proc. of the 4th ICAA, Atlanta, Ga, 1994*, Georgia Institute of Technology, 605
- Matsura K., Hamaguchi Y. et Koda S. (1957), *J. Phys. Soc. Jpn* **12**, 1424
- McCormick P.G. and Estrin Y. (1991), in *Modelling the deformation of crystalline solids*, TMS, 293

- McReynolds A.W. (1949), *Metals Transactions*, 32
- Mecking H. and Kocks U F. (1981), *Acta Metall.* **29**, 1865
- Mecking H., Nicklas B., Zarubova N. and Kocks U. F. (1986), *Acta Metall.* **34**, 527
- Melander A. and Persson P.A. (1978), *Acta Metall.* **26**, 267
- Mondolfo L.F. (1971), *Metals and Materials* **5**, 95
- Mukhopadhyay A.K., Yang Q.B. and Singh S.R. (1994), *Acta Metall.* **42**, 3083
- Nagy P., Kovacs-Csetenyi E., Turmezey T., Honyek G., Kovacs I. and Lendvai J. (1984), *Aluminium* **84**, 368
- Nes E. (1972), *Acta Metall.* **20**, 499
- Neuhauser et Schwink (1991)
- Niikura M., Takahashi K. and Ouchi C. (1986), in *Proc. of the Conf. "Al-Li Alloys III"*, Oxford, UK, 1985, The Institute Of Metals, London, UK
- Nix W.D., Gibeling J.C. and Hughes D.A. (1985), *Metall. Trans.* **A16**, 2215
- Papazian, J.M. (1982), *Metall. Trans.* **13**, 761
- Park J.K. and Ardell A.J. (1983), *Metall. Trans.* **14**, 1957
- Petton G. (1996), thèse de l'INSA de Lyon
- Pickens J.R. and Langan T.J. (1987), *Metall. Trans.* **18A**, 1735
- Pink E. et Webernig W.M. (1987), *Acta Metall.* **35** (1), 127
- Pink E. (1989), *Acta Metall.* **37**, 1773
- Poole W.J. and Shercliff H.R. (1996), *Mat. Science Forum* **217-222**, 1287
- Poole W.J., Shercliff H.R., Castillo T. (1997), *Materials Science and Technology* (in press)
- Raghavan M. (1980), *Metall. Trans.* **11**, 993
- Rajkovits Z., Toth L.S., Kovacs I. and Lendvai J. (1985), *Cryst. Res. Techn.* **20**, 419
- Regner C. (1981), thèse de l'INPG, Grenoble
- Ringer S.P., Muddle B.C. and Polmear I.J. (1995), *Metall. Trans.* **26A**, 1659
- Rollett A. D. (1988), *Strain hardening at large strains in Aluminium alloys*, PhD thesis, Los Alamos National Laboratory, USA
- Russell K.C. and Brown L. (1972), *Acta Metall.* **20**, 969
- Ryum N. (1969), *Acta Metall.* **17**, 269
- Ryum N. (1975), *Aluminium* **51**, 595
- Saji S., Yasuhara K. and Hori S. (1987), *Trans. Jpn. Inst. Met.* **28**, 773
- Schmitz A., Verlinden B. and Delaey L. (1990), in *Proc. of "Advanced Al and Mg Alloys"*, Amsterdam, The Netherlands, 1990, ASM International, Ohio, Usa, 607
- Shannette G.W. and Smith J.F. (1969), *Scripta Metall.* **3**, 33
- Shercliff H.R. and Ashby M.F. (1990a), *Acta Metall.* **38** (10) 1789
- Shercliff H.R. and Ashby M.F. (1990b), *Acta Metall.* **38** (10) 1803
- Smith W.F. and Grant J. (1971), *Metall. Trans.* **2**, 1333
- Solas D., Canova G., Bréchet Y. and Sainfort P. (1996), *Mat. Sc. Forum* **217-222**, 1533
- Speight W.V. (1968), *Acta Metall.* **16**, 133
- Sun D.L. Yang D.Z., Hong Y. and Lei T.C. (1988), in *Proc. of the 8th ICSMA, Tampere, Finland, 1988*, Pergamon Press, Oxford, 591

- Takeuchi Y. (1971), *Aluminium* **47**, 665
- Thomas G. and Nutting J. (1959), *J. Inst. Metals* **88**, 81
- Ungar T., Lendvai J., Kovacs I., Groma G. and Kovacs-Csetenyi E. (1976), *Zeit. Metallk.* **67**, 683
- Ungar T., Lendvai J., Kovacs I., Groma G. and Kovacs-Csetenyi E. (1979a), *J. Mat. Sc.* **14**, 671
- Ungar T., Lendvai J. and Kovacs I. (1979b), *Aluminium* **55**, 663
- Ungar T. and Honyek G. (1985), *Cryst. Res. and Techn.* **20**, 527
- Uno T. and Baba Y. (1979), *Sumimoto Light Metals Technical Reports* **20**, 3
- Unwin P.N.T. and Nicholson R.B. (1969), *Acta Metall.* **17**, 1379
- Taylor G.I., *J. Inst. Met.* **62**, 307
- Thomson D.S., Subramanya B.S. and Levy S.A. (1971), *Metall. Trans.* **2**, 1149
- Voce E. (1948), *J. Inst. Met.* **74**, 537
- Volmer M. and Weber A. (1926), *Zeit. Phys. Chem.* **119**, 277
- Wagner C. (1961), *Z. Electrochem.* **65**, 581
- Wagner R. et Kampmann R. (1991), in *Materials Science and Technology, a comprehensive treatment*, VCH, Weinheim, Germany, **5**, 213
- Warren P.J., Grovenor C.R.M. and Crompton J.S. (1992), *Surface Science* **266**, 342
- Wendt H. and Haasen P., *Acta Metall.* **31**, 1649
- Wiedersich H. (1968), *Proc. ICSMA, Trans. Jpn. Inst. Met.* **9**, 34
- Wintemberger M. (1959), *Acta Metall.* **7**, 549
- Wolter R., Fabian H.G., Czurratis P. and Kroggel R. (1990), *Cryst. Res. and Techn.* **25**, 177
- Woo K.D., Lee K D. and Cho H.K. (1980), *J. Korean Inst. of Met.* **18**, 313
- Yan J., Chunzhi L. and Minggao Y. (1991), *Mat. Sc. Eng.* **A141**, 123
- Zahra A., Zahra C.Y., Lacom W. and Degisher H.P., *Mém. et Etudes Sc. Rev. Metall.*, 17
- Zeldovich J.B. (1949), *Acta Physicochim.* **18**, 1
- Zener C. (1949), *J. Appl. Phys.* **20**, 950

Annexe : Modèle numérique de précipitation et de durcissement

- Les variables du modèle sont :

r : rayon des précipités homogènes

n : densité des précipités homogènes

ra : rayon d'action des dislocations

rd : rayon des précipités sur les dislocations

nd : densité des précipités sur les dislocations

cd : concentration en soluté au voisinage des précipités

Toutes sont des variables adimensionnelles définies à partir des variables physiques comme suit :

$$r = \frac{R}{R_0} \text{ avec } R_0 = \frac{2\gamma v_{at}}{kT}$$

$$n = 10^{10} N v_{at}$$

$$r_a = \frac{R_a}{R_0}$$

$$r_d = \frac{R_d}{R_0}$$

$$n_d = 10^{10} \cdot N_d \cdot b$$

- Le programme a deux fichiers d'entrée :

Le premier définit les paramètres physiques du modèle :

5.0	Dv (1e-20 m ² s ⁻¹)
0.3	Gamma (Jm ⁻²)
0.0625	N0 (1e30m ⁻³)
4.04	aAl (Å)
16.0	Vat (1e-30m ³)
0.6	kT (1e-20J)
0.05	Z
1.75	DeltaG0 (eV)
0.06	C0
0.01	Ceq
1.0	Cp
1.05	alpha
10.0	Sig0 (MPa)
840	Ksol (MPa)
0.14	Kcis (Jm ⁻²)
1.0	kKocks
0.43	beta
0.01	taud (s)

16.0	DeltaGod (1e-20J)
10000.0	Dd (1e-20 m2s-1)
10.0	Rc (A)
50.0	Rai (A)
0.1	deltaV
25000	Mu (MPa)
1.0	Malpha
0.25	devia
0.0	rhod (1e10 m-2)

Le deuxième définit les paramètres numériques de la simulation :

0.1	t1
100000000.	t2
0 1000000	NSTEPmax
1000	tps1s
0.15	tpssauv

Le programme a deux fichiers de sortie :

le premier conserve les paramètres de la simulation, le deuxième consigne la valeur des variables au cours de la simulation.

L'évolution des paramètres du modèle au cours du temps est évalué de manière différentielle à partir des équations décrites dans le chapitre V. Elle est incluse dans le modèle dans la routine "derivs". L'intégration se fait à l'aide d'une résolution de Runge-Kutta standard (Numerical Recipes in C). L'organisation du programme est comme suit :

- Définition des variables principales
- Routines annexes
 - Fonction de passage croissance / coalescence
 - Détermination de la limite d'élasticité
 - Lecture du fichier paramètre
 - Ecriture du fichier résultat
- Routine de calcul différentiel
- Routine d'appel à Runge-Kutta
- Programme principal

Voici ci-dessous le listing du programme:

```

/* Programme de précipitation */

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <stdlib.h>
#include "nr.h"
#include "nrutil.h"

#define NVAR 6
int NSTEP;

/* Définition des variables */

```

```

float **y,**xx; /*referencing declaration */

float D; /* coeff de diffusion x1e-20 m2s-1 */
float Gamma; /* Energie de surface J/m2 */
float N0; /* Nbre d'atomes/unite de volume x1e30 m-3 */
float aAl; /* parametre de maille, Angstroms */
float Vat; /* volume atomique, Angstroms cubes */
float kT; /* x1e-20 J */
float kT_div_Vat; /* x1e10 J/m3 */
float Z; /* facteur de Zeldovich */
float DeltaG0; /* x1e-20 J */
float C0;
float Ceq;
float Cp;
float tau; /* temps d'incubation */
float alpha; /* constante pour la germination */
float R0; /* 2.0*Gamma*Vat/kT; *//* en Angstroms */
float j_0; /* =12.57*Z*k2*R0*R0*D*C0/aAl/aAl/aAl/aAl; */
float Ksi; /* =DeltaG0/kT; */
float TauC; /* =D/R0/R0; */
float Nat0; /* =4.19*R0*R0*R0*N0; */
float DiffC0; /* =Cp-Ceq; */
float DiffC0_TauC; /* =DiffC0*TauC; */
float taud; /* Temps d'incubation sur les dislocs */
float j0d; /* tx de germ disl en nbre de germes/s/u de long */
float DeltaG0d; /* energie d'activation de germ dislocs */
float Ksid; /* DeltaG0d/kT */
float Dd; /* Coeff de diff sur les disl */
float Rc; /* Rayon d'efficacite de la diffusion acceleree sur les dislocs */
float rc; /* Rayon reduit de ce rayon d'efficacite */
float Rai; /* rayon d'action initial */
float rai; /* rayon reduit */
float deltaV; /* changement relatif de volume des atomes de solute */
float Mu; /* module de cisaillement en 1e10 Pa */
float Mub;
float b;
float MAlpha;
float rhod /* en 1.e10 m-2 */;
float Sig0;
float Ksol;
float Kcis;
float Rt;
float Kbeta;
float kKocks;
float Pas_sauv;
float temps1s;
float *ra;
float x1,x2;
float devia;

/* ----- */
float fraction(u)
/* ----- */
/* Fonction de passage de la croissance a la coalescence */

float u[];

{ float r3v,auxv,cres,surs,res;

r3v=u[1]*u[1]*u[1];
auxv=r3v*(u[2]/1.e10)*Nat0;

```

```

cres=(C0-auxv*Cp)/(1.0-auxv);
surs=Cp*log(cres/Ceq)+(1-Cp)*log((1-cres)/(1-Ceq));

res=1.0-erf(4*(u[1]*surs-1.0));
if (res>0.9999) res=1.0;
return(res);
}

/* ----- */
float sigmap(u)
/* ----- */
/* Determination de la contrainte d'ecoulement a partir des parametres
de la microstructure */

float u[];

{ float ray,dev,Konst,Konst1,Konst2,r3v,auxv,res;
ray=u[1];
auxv=u[2];
dev=ray*devia;
Konst=1.1284/dev/(1+erf(ray/dev));
Konst1=Konst*dev*dev*(exp(-ray*ray/dev/dev)-exp(-(Rt-ray)*(Rt-ray)/dev/dev));
Konst1=Konst1+Konst*dev*ray*1.77245*(erf(ray/dev)+erf((Rt-ray)/dev));
Konst1=Konst1*Kcis*Mub/2;
Konst2=Konst*dev*1.77245*Kcis*Mub*Rt/2*(1-erf((Rt-ray)/dev));

r3v=u[1]*u[1]*u[1];

res=0.4489*sqrt(auxv/Mu/Kbeta)/b/b/ray*exp(1.5*log(Konst1+Konst2)); /* en 1.e10 Pa */

if (ray>Rt) res=res*(1+0.44*exp(Rt/(Rt-ray)));

return(res);
}

/* ----- */
derivs (x, y, dydx)
/* ----- */
/* fonction principale donnant le taux de variation des variables
en fonction de leur valeur a l'instant t */

float x;
float y[];
float dydx[];
/* variable1 : rv rayon des precipites homogenes
variable2 : nv densite des precipites homogenes
variable3 : ra rayon d'action des dislocations
variable4 : nd densite des precipites sur dislocations
variable5 : rd rayon des precipites sur dislocations
variable6 : cd concentration en solute a la dislocation */

{

float aux,c,A,E1,E2,G;
float frac,r_3v,incub,sursat,numer,denom,Cd,sursatd;
float auxv,incubd,dnddt,drddt,dcddt,dnddt1,drddt1,dcddt1,dndt1,dndt2,drdt1,drdt2;
float rdotcoal,ndotcoal,rdot,dcddtcoal,coalv,coald,cdnew,rdnew;
int germinationv;

r_3v=y[1]*y[1]*y[1];
auxv=r_3v*(y[2]/1.e10)*Nat0; /* fraction atomique precipitee */
c=(C0-auxv*Cp)/(1.0-auxv); /* concentration en solution solide */

incub=(float)exp((double)(-tau/x)); /* facteur d'incubation en volume */

```



```

incubd=(float)exp((double)(-taud/x)); /* facteur d'incubation sur les dislocations */
sursat=Cp*log(c/Ceq)+(1-Cp)*log((1-c)/(1-Ceq));

/* -----
Si la germination est terminee
on est en croissance + coalescence
----- */

E1=(c-Ceq*(float)exp((double)(1.0/y[1])))/(Cp-Ceq*(float)exp((double)(1.0/y[1]))/TauC/y[1]; /* drdt par
croissance */
E2=4.0*D*Ceq/27.0/DiffC0/R0/R0/y[1]/y[1]; /* drdt par coalescence */
frac=fraction(y);
drdt1=(1.0-frac)*E1+frac*E2; /* variation du rayon des precipites */
G=c*(1.e10/Nat0/r_3v-y[2])/y[1]/(Cp-c)-3.0*y[2];
dndt1=4.0*Ceq*D*frac*G/27/DiffC0/r_3v/R0/R0; /* variation de la densite des precipites */

/* -----
Si la germination n'est pas terminee
on est en germination + croissance
----- */

/* Taux de germination : */
A=1.e10*_j_0*(float)exp((double)(-1.0*Ksi/sursat/sursat))*incub/sursat/sursat;
if (y[2]==0)
{ E1=0;
E2=0; } /* pas de variation de rayon s'il n'existe pas de precipites */
else
{ E1=(c-Ceq*(float)exp((double)(1.0/y[1])))/(Cp-Ceq*(float)exp((double)(1.0/y[2]))/TauC/y[1]; /*
croissance des precipites existants */
E2=A*(alpha/sursat-y[1])/y[2]; } /* arrivee de nouveaux precipites */

drdt2=E1+E2; /* variation du rayon des precipites */
dndt2=A; /* variation de la densite des precipites */

if ((c<(C0/2.0))&&((-1.0*dndt1)>dndt2))
{ /* croissance + coalescence */
dydx[1]=drdt1;
dydx[2]=dndt1;
germinationv=0;
}
else
{ /* germination + croissance */
dydx[1]=drdt2;
dydx[2]=dndt2;
germinationv=1;
}

/* ----- */
/* Precipitation sur les dislocations */
/* ----- */

/* ----- */
/* Croissance du rayon d'action */
/* ----- */

if (germinationv==1) dydx[3]=0; /* le rayon d'action ne croit que si la germination en volume est terminee */
else dydx[3]=3*8*(c-Cd)*D*Mub*deltaV/(C0-Cd)/9.87/kT/Nat0/y[3]/y[3]/1.e4;

/* ----- */
/* precipitation sur les dislocs */
/* ----- */

```

```

Cd=y[6];
sursatd=log(y[6]/Ceq);

/* Si la germination n'est pas terminee */

A=1.e15*j0d*incubd*(float)exp((double)(-1.0*Ksid/sursatd/sursatd))/sursatd/sursatd;

if (A!=0)
{ /* Diminution progressive de la germination */
aux=4.0-16.0*y[4]*y[4]*y[4]*Dd/A/1.e20/b/b;
if (aux<=0) A=0;
else A=A*erf(aux);
}

if (y[4]==0) /* Pas de variation de rayon si nd = 0 */
{ E1=0;
E2=0; }
else
{ E1=(c-Ceq*(float)exp((double)(1.0/y[5])))/(Cp-Ceq*(float)exp((double)(1.0/y[5])))/TauC/y[5];
E2=A*(alpha/sursatd-y[5])/y[4]; }
drddt1=E1+E2;
dnddt1=A;
dcddt1=(2.0*y[3]*dydx[3]*(C0-Cd)-4.0/3.0*y[5]*y[5]*y[5]*Cp*A*1.e-10*R0/b-
4.0*y[5]*y[5]*drddt1*y[4]*Cp*1.e-10*R0/b)/y[3]/y[3];

/* En coalescence */

coald=0.12*Gamma*Ceq*Dd*rc*rc/R0/R0/R0/kT_div_Vat/y[5]/y[5]/y[5]/y[5];
coalv=4.0*D*Ceq/27.0/DiffC0/R0/R0/y[5]/y[5];

rdotcoal=coalv+coald;

ndotcoal=3.e10*b/Cp/R0*(y[3]*y[3]*Cd/4-R0*y[5]*y[5]*y[5]*y[5]*y[4]*Cp*1.e-
10/b)*rdotcoal/y[5]/y[5]/y[5]/y[5];

numer=2*y[3]*dydx[3]*(C0-Cd)-4.0/3.0*y[5]*y[5]*y[5]*Cp*ndotcoal*R0*1.e-10/b;
denom=4.0*y[5]*y[5]*y[4]*Cp*R0*1.e-10/b-y[3]*y[3]*Cd/y[5]/y[5];
rdot=numer/denom;
dcddtcoal=-Cd*rdot/y[5]/y[5];

/* Choix */

if (((y[6]<C0/2)&&(-1.0*ndotcoal>dnddt1))||y[6]<=Ceq)
{ /* coalescence */
dnddt=ndotcoal;
drddt=rdot;
dcddt=dcddtcoal;
}
else
{ /* Germination + croissance */
dnddt=dnddt1;
drddt=drddt1;
dcddt=dcddt1;
}

dydx[4]=dnddt;
dydx[5]=drddt;
dydx[6]=dcddt;

cdnew=y[6]+dydx[6];

```

```

rdnew=y[5]+dydx[5];
if (cdnew<Ceq*exp(1.0/rdnew)) dydx[6]=Ceq*exp(1.0/rdnew)-y[6];
/* La concentration a l'equilibre avec les precipites sur les dislocations
ne peut etre inferieure a la concentration de Gibbs Thompson */
}

/* ----- */
void rkdumb(vstart,nvar,x1,x2,derivs,tps1s)
/* ----- */
/* Routine d'appel a Runge-Kutta (cf. Numerical Recipes) */

int nvar;
float vstart[],x1,x2;
void (*derivs)(); /* ANSI: void (*derivs)(float,float *,float *); */
float tps1s;

{
    int i,k;
    float x, h;
    float r3,car,G1,H1,dcdt,aux,fp1,fp1_3,rameca;
    float xold,y1old,y2old,haux;
    float *v,*vout,*dv,*vector();
    void rk4(),nrerror(),free_vector();

    v=vector(1,nvar);
    vout=vector(1,nvar);
    dv=vector(1,nvar);
    for (i=1;i<=nvar;i++) {
        v[i]=vstart[i];
        y[i][1]=v[i];
    }
    xx[1]=x1;
    x=x1;
    k=0;
    while ((x<x2)&&(k<=NSTEP)) {
        k++;
        h=x/tps1s; /* Pas de temps variable (augmente exponentiellement */

        (*derivs)(x,v,dv);
        rk4(v,dv,nvar,x,h,vout,derivs);

        if (x+h == x) nrerror("Step size too small in routine RKDUMB");
        xold=x;
        y1old=v[1];
        y2old=v[2];
        x += h;
        xx[k+1]=x;

        for (i=1;i<=nvar;i++) {
            v[i]=vout[i];
            y[i][k+1]=v[i];
        }

    }
    free_vector(dv,1,nvar);
    free_vector(vout,1,nvar);
    free_vector(v,1,nvar);
}

```

```

/* ----- */
void read_file(name,name1)
/* ----- */
/* Lecture des parametres physiques du modele */

char *name,*name1;
{
FILE *fp;
fp=fopen(name,"r");
if(fp==NULL)
{
printf("cannot open file \n");
exit(1);
};
fscanf(fp,"%f \n",&D);
fscanf(fp,"%f \n",&Gamma);
fscanf(fp,"%f \n",&N0);
fscanf(fp,"%f \n",&aAl);
fscanf(fp,"%f \n",&Vat);
fscanf(fp,"%f \n",&kT);
fscanf(fp,"%f \n",&Z);
fscanf(fp,"%f \n",&DeltaG0);
fscanf(fp,"%f \n",&C0);
fscanf(fp,"%f \n",&Ceq);
fscanf(fp,"%f \n",&Cp);
fscanf(fp,"%f \n",&alpha);
fscanf(fp,"%f \n",&Sig0);
fscanf(fp,"%f \n",&Ksol);
fscanf(fp,"%f \n",&Kcis);
fscanf(fp,"%f \n",&kKocks);
fscanf(fp,"%f \n",&Kbeta);
fscanf(fp,"%f \n",&taud);
fscanf(fp,"%f \n",&DeltaG0d);
fscanf(fp,"%f \n",&Dd);
fscanf(fp,"%f \n",&Rc);
fscanf(fp,"%f \n",&Rai);
fscanf(fp,"%f \n",&deltaV);
fscanf(fp,"%f \n",&Mu);
fscanf(fp,"%f \n",&MAlpha);
fscanf(fp,"%f \n",&devia);
fscanf(fp,"%f \n",&rhod);
fclose(fp);

fp=fopen(name1,"a");

/* Impression de sparametres a l'ecran */
printf("D %f Gamma %f N0 %f aAl %f Vat %f kT %f \n",D,Gamma,N0,aAl,Vat,kT);
printf("Z %f DeltaG0 %f C0 %f Ceq %f \n",Z,DeltaG0,C0,Ceq);
printf("Cp %f tau %f alpha %f \n",Cp,tau,alpha);
printf("Ksol %f Kcis %f kKocks %f beta %f \n",Ksol,Kcis,kKocks,Kbeta);
printf("taud %f deltaG0d %f Dd %f Rc %f Rai %f \n",taud,DeltaG0d,Dd,Rc,Rai);
printf("deltaV %f Mu %f MAlpha %f devia %f rhod %f \n",deltaV,Mu,MAlpha,devia,rhod);

/* Sauvegarde des parametres dans un fichier */
fprintf(fp,"x1 %f x2 %f Nstep %d temps1s %f\n",x1,x2,NSTEP,temps1s);
fprintf(fp,"Pas_sauv %f\n",Pas_sauv);
fprintf(fp,"D %f Gamma %f N0 %f aAl %f Vat %f kT %f \n",D,Gamma,N0,aAl,Vat,kT);
fprintf(fp,"Z %f DeltaG0 %f C0 %f Ceq %f \n",Z,DeltaG0,C0,Ceq);
fprintf(fp,"Cp %f tau %f alpha %f \n",Cp,tau,alpha);
fprintf(fp,"Ksol %f Kcis %f kKocks %f beta %f \n",Ksol,Kcis,kKocks,Kbeta);
fprintf(fp,"taud %f deltaG0d %f Dd %f Rc %f Rai %f \n",taud,DeltaG0d,Dd,Rc,Rai);
fprintf(fp,"deltaV %f Mu %f MAlpha %f devia %f rhod %f \n",deltaV,Mu,MAlpha,devia,rhod);

fclose(fp); }

```

```

/* ----- */
void write_file(name)
/* ----- */
/* Ecriture du resultat de la simulation */

char *name;
{
FILE *fp;
int i,j;
float xres,xold,cres,r_3v;
float auxv,rdres,fpd;
float SigSol,Sigd,SigP1,SigP2,Sigpd,Sigpv,faction,Sigvrai1,Sigvrai2;
float *yres,*moy;

yres=vector(1,NVAR);
moy=vector(1,2);
fp=fopen(name,"a");
xold=0;
Sigd=MAlpha*Mub*sqrt(rhod)/1.e5;
fprintf(fp,"t r n c r a n d r d c d sigmoy sigcomp \n");
for(i=1;i<=NSTEP;i++)
  if ((xx[i]-xold)>Pas_sauv*xold)
    { xres=xx[i];
      yres[1]=y[1][i];
      yres[2]=y[2][i];
      yres[3]=y[3][i];
      yres[4]=y[4][i];
      yres[5]=y[5][i];
      yres[6]=y[6][i];

      r_3v=yres[1]*yres[1]*yres[1];
      auxv=r_3v*(yres[2]/1.e10)*Nat0;
      cres=(C0-auxv*Cp)/(1.0-auxv);

      if (rhod<0.0001) faction=0;
      else faction=3.1415*y[3][i]*y[3][i]*R0*R0*rhod*1.e-10;
      if (faction>1) faction=1;

      SigSol=Ksol*(float)exp(2.0*log((double)cres)/3.0);

/* -----
   premiere hypothese Calcul de la moyenne des precipites
   ----- */
      rdres=y[5][i]*R0;

      fpd=4.19*rdres*rdres*rdres*y[4][i]/b*rhod*1.e-20;

      moy[1]=(yres[1]*R0*auxv*(1-faction)+rdres*fpd)/(fpd+auxv*(1-faction));
      moy[2]=auxv*(1-faction)+fpd;
      SigP1=sigmap(moy);

/* -----
   deuxieme hypothese : modele composite
   ----- */
      moy[1]=yres[1]*R0;
      moy[2]=auxv;
      Sigpv=(1-faction)*sigmap(moy);
      if (rhod<0.0001) Sigpd=0;
      else
      {
        moy[1]=rdres;
        moy[2]=1.333*y[5][i]*y[5][i]*y[5][i]/y[3][i]*1.e-10*R0/b;
        Sigpd=faction*sigmap(moy);
      }
    }
}

```



```

rc=Rc/R0;
rai=Rai/R0;
b=aAl/sqrt(2);
Rt=3.14159*b*Kbeta/Kcis;
tau=aAl*aAl*aAl*aAl*log(C0/Ceq)*log(C0/Ceq)/25.13/Z/R0/R0/D/C0;
printf("tau %f\n",tau);
printf("Rt %f\n",Rt);

xx=vector(1,NSTEP+1);
y=matrix(1,NVAR,1,NSTEP+1);

ra=vector(1,NSTEP+1);

/* Initialisation des parametres */
vstart[1]=1.0/(float)log((double)(C0/Ceq));
vstart[2]=0;
vstart[3]=rai;
vstart[4]=0;
vstart[6]=C0;
vstart[5]=1.0/(float)log((double)(vstart[6]/Ceq));

rkdumb(vstart,NVAR,x1,x2,derivs,temps1s);

printf("%8s %17s \n", "x", "integrated");

if(argc==5) write_file(argv[4]);

free_matrix(y,1,NVAR,1,NSTEP+1);
free_vector(xx,1,NSTEP+1);
free_vector(vstart,1,NVAR);
}

```