HAL
open science

Etude de la précipitation dans les alliages Al-Li-Cu de troisième génération – Relations entre microstructures et propriétés mécaniques

Benjamin Decreus

To cite this version:

Benjamin Decreus. Etude de la précipitation dans les alliages Al-Li-Cu de troisième génération – Relations entre microstructures et propriétés mécaniques. Mécanique [physics.med-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2010. Français. NNT : . tel-00523350

HAL Id: tel-00523350

https://theses.hal.science/tel-00523350v1

Submitted on 5 Oct 2010

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.

UNIVERSITE DE GRENOBLE
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Université de Grenoble
délivré par l'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : « Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie »

préparée au laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés
dans le cadre de **l'Ecole Doctorale** « Ingénierie, Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production »

présentée et soutenue publiquement
par

Benjamin DECREUS

le lundi 22 mars 2010

Etude de la précipitation dans les alliages Al-Li-Cu de troisième génération – Relations entre microstructures et propriétés mécaniques

DIRECTEUR DE THESE
Alexis DESCHAMPS
CO-DIRECTEUR DE THESE
Patricia DONNADIEU

JURY

M. Eric ANDRIEU	, Président
M. Michel PEREZ	, Rapporteur
M. Jacques BESSON	, Rapporteur
M. Alexis DESCHAMPS	, Directeur de thèse
Mme Patricia DONNADIEU	, Co-directeur de thèse
Mme Aude SIMAR	, Examinateur
M. Christophe SIGLI	, Examinateur

Remerciements

Lorsqu'on évoque une thèse, on pense souvent à toutes les difficultés rencontrées par le thésard ; conduire une étude de trois ans sur un sujet de pointe, résumer ce travail en un manuscrit cohérent, préparer la soutenance et la tant redoutée épreuve des questions, ne pas oublier le pot…Mais au final ce que personne n'évoque c'est cette épreuve ci, celle des remerciements, qui reste, à mon sens, la plus périlleuse. Périlleuse pourquoi ? Simplement, un jour quelqu'un m'a dit : « Ce qui compte ce n'est pas ce sur quoi tu travailles, ce n'est pas non plus où tu travailles. Ce qui importe c'est avec QUI tu travailles. » Cette phrase n'a jamais autant eu de sens pour moi que maintenant, alors rendons à César ce qui est à César, mais rendons le avec justesse et si possible sans oublier personne !

Tout d'abord, merci à mes deux directeurs de thèse Alexis Deschamps et Patricia Donnadieu. Chacun a participé à sa manière à la réussite de ce projet mais ils m'ont toujours soutenu à l'unisson. La confiance qu'ils ont su me témoigner et l'indépendance qu'ils m'ont laissée lors de la réalisation de ce travail m'ont énormément appris, d'un point de vue professionnel comme personnel. Merci également à tous les membres du Jury pour avoir accepté de relire et de juger mon travail. Eric Andrieu, je crois qu'on ne pouvait pas rêver meilleur président. Vous avez tout de suite su me mettre à l'aise avec votre chaleur et votre gentillesse, vos commentaires lors des questions m'ont vraiment touché. Merci à Michel Perez et Jacques Besson, mes rapporteurs. Michel Perez pour ses remarques acérées mais tellement justes sur la modélisation, mais aussi pour être venu à la soutenance alors qu'il venait d'être papa. Merci enfin pour l'enthousiasme de vos commentaires sur la présentation. Jacques Besson pour avoir accepté d'être rapporteur après avoir subi durant 3 ans mes présentations toutes plus obscures les unes que les autres lors des réunions de projet ALICANTDE. Vos commentaires sur la rédaction ainsi que les discussions que nous avons pu avoir sur la ductilité et l'allongement réparti resteront gravées dans ma mémoire. Enfin merci à Aude Simar pour être venue de Louvain et pour avoir jugé mon travail depuis un angle de mécanicien et ainsi soulevé de nouvelles questions d'importance.

Pour en revenir à mes directeurs de thèse, je me devais d'ajouter quelques remerciements personnels.

Alexis, merci pour tes idées bouillonnantes, pour tes commentaires acérés mais toujours justes, et pour cette façon que tu as de transmettre ton savoir en faisant en sorte de nous aiguiller dans la bonne direction sans jamais nous donner l'œuf tout cuit dans l'assiette. Merci de ton soutien lors des quelques coups durs, et surtout merci de tes nombreux conseils qui furent et sont toujours d'une grande aide. Merci pour les répéts de dernière minute chez toi alors que tu avais vraiment plus lourd sur les bras (et sous les yeux !) et pour la relecture en 15 heures top chrono du manuscrit ! Pour le road trip jusque Porquerolles et une baignade dans la méditerranée un dimanche de mai en attendant un cours sur les transfos de phase du chocolat, mais aussi pour un certain agneau au curry dont je suis toujours demandeur de la recette ! La grande question qui reste en suspens est : Mais qui sautera de l'avion le premier ?!

Patricia, si je ne devais t'adresser qu'un remerciement ce serait merci pour ta disponibilité. Que ce soit pour une question technique, pour une relecture de manuscrit, pour une correction de présentation ou pour une séance de MET, tu as toujours répondu présente avec une rapidité et une efficacité à toutes épreuves. Merci également (oui ça fait plus d'un remerciement mais c'est mérité !) pour avoir su me transmettre ta passion pour la microscopie, depuis les cours théoriques, jusqu'à la pratique en passant par la préparation des échantillons et l'analyse des résultats. Merci pour ton pragmatisme et ta franchise, deux qualités qui sont selon moi l'apanage d'un bon meneur d'hommes. Enfin merci pour ne pas nous avoir regardé comme des extra-terrestres lors de nos nombreuses dérives des pauses à rallonge de midi (ou de 10h, de 16h, de 18h…) et au contraire d'y avoir participé avec Sabine, mais aussi de n'avoir jamais regardé ta montre d'un air exaspéré en me jetant un regard noir l'air de dire : « Hé coco c'est l'heure d'y retourner ! ».

Cette thèse a été financée par Alcan CRV, et je tenais à remercier de nombreuses personnes du Centre de Recherches de Voreppe. Tout d'abord, merci à mes deux encadrants industriels ; Christophe Sigli, mon encadrant direct et Jean-Christophe Ehrström coordinateur du projet ALICANTDE. Merci d'abord à Jean-Christophe de m'avoir fait confiance pour mener à bien cette thèse. Tu as montré un intérêt constant pour mes travaux sans jamais esquisser un bâillement lors de nos réunions trimestrielles, certains ont été jusqu'à dire bonjour à Morphée, tu as toujours résisté! Et pourtant les microstructures sont loin d'être ton domaine de prédilection… Merci à Christophe pour sa gentillesse et sa disponibilité. Toujours accueilli avec le sourire lors de mes visites au CRV, ce fut un plaisir que de partager ta passion pour la précipitation dans les alus et de discuter de théories, toutes plus alambiquées les unes que les autres, sur le rôle de Mg et Ag dans la précipitation de T_1. N'oublions pas le petit cours express d'œnologie lors d'un diner ALICANTDE à « la Panse » ni les conseils sur les bons coins rando en Chartreuse !

Lors de mon travail au CRV j'ai été amené à côtoyer de nombreuses personnes, toutes différentes mais toutes habitées par la même passion et toutes plus disponibles les unes que les autres. Parmi eux, j'en retiendrai trois, Laurent Demon, Belen Davo et Ludovic Charpenay. Laurent, que dire hormis que ce fut un immense plaisir de travailler avec toi, toujours dispo, toujours souriant, des idées plein la tête, et des discussions animées sur l'avenir de l'OL en Champion's League tout en répondant à mes questions sur les spécificités de tel ou tel banc d'essais mécaniques. Belen, tu travaillais sur des alliages similaires aux miens et on s'est formés ensemble au MET. Nos nombreuses discussions nous ont permis d'avancer dans la même direction de travail et ce fut un plaisir que de bénéficier de ton point de vue. Ludovic, merci pour ta gentillesse, toujours présent quand j'étais en manque de matière ou que j'avais besoin d'un traitement industriel sur un de mes alliages, j'aurais aimé pouvoir plus interagir avec toi.

Merci également à Thierry Odièvre, Cédric Gasquères, Bernard Bès, Thierry Trouilleton, Myriam Dalmasso, Frédéric Bron, Marie Hélène Fanget, Marie-Jo Gojon, Cécile Olek…

Enfin merci à Bruno Dubost pour m'avoir accordé sa confiance pour ce travail et pour avoir cru en mon potentiel.

Cette thèse faisait partie du projet ALICANTDE, soutenu par l'ANR. Dans ce cadre j'ai été amené à travailler avec de nombreuses personnes des Mines Paris-Tech, de l'ENSMA Poitiers et d'EADS. Je tenais à tous les remercier pour ces trois ans de réunions et de discussions endiablées sur la toldom, le da/dN et les évolutions de courbe R. Merci à Jacques Besson, Yazid Madi, Jean Petit, Christine Sarrazin-Baudoux, Gael Khelifati, Sophie Gourdet, Bertrand Journet, et Thilo Morgeneyer.

Merci à André Pinot et ses commentaires savoureux mais tellement justes sur les alliages aéro, et ses encouragements lors des réunions auxquelles il a pu assister.

Merci à Jianqiang Chen et Sébastien Richard, les deux autres thésards de ce projet, respectivement à Paris et à Poitiers. On était tous dans le même bateau et on a pu partager nos interrogations et nos expériences afin de converger vers une étude globale cohérente, le tout dans une sacrée bonne humeur ! Seb merci pour la balade jusqu'à Chasseneuil et la microscopie confocale, et pour une expression qui restera gravée dans ma mémoire, rapport à un musée et à des tableaux…. Jianqiang merci pour les discussions qu'on a eues et pour t'être adapté à nous et à la culture française comme tu as su le faire !

Merci à Jessica Delacroix thésarde à Lyon qui a su venir nous écouter lors d'une réunion sous le soleil de Juin à Grenoble et nous présenter sa problématique très en relation avec la notre. Merci d'être venue à la soutenance, ça m'a vraiment fait plaisir.

Durant cette thèse j'ai également pu travailler avec le GPM de Rouen et en particulier Williams Lefebvre, et Khalid Hoummada (maintenant à Marseille). Khalid merci pour m'avoir permis de faire mes premiers pas dans le monde de la sonde atomique et de m'avoir conseillé lors de séances de DSC. Williams, merci pour ta simplicité, ta gentillesse et toutes les discussions qu'on a pu avoir sur la présence ou non d'amas au cuivre dans le premier DNA jamais observé en sonde atomique ! Merci pour les quelques bières partagées dans un bar à Aachen, n'oublie pas les normands buvaient dans des crânes et les allemands en ont fait des cendriers ! Enfin merci aux Danoix, couple emblématique du GPM que j'ai pu croiser à Porquerolles pour les quelques parties de Uno endiablées (quelle mauvaise foi !) et le farniente sur les plages turquoises entre deux présentations.

La majeure partie de ce travail s'est déroulée au laboratoire SIMAP de Grenoble. Durant ces trois ans de thèse, j'ai côtoyé et travaillé avec de nombreux chercheurs, post-docs, techniciens, doctorants de ce laboratoire et je ne serai pas en mesure de tous les citer, toutefois, je ne peux pas passer à côté de certains noms.

D'abord l'équipe de techniciens, on ne pense pas souvent à eux, et pourtant ils participent plus que l'on ne se l'imagine à la réussite d'un projet ! Merci donc à eux et en particulier à Alain Domeyne (hein chef ?!) et Bernard Bonnet (Nanard rien à dire le vin du Périgord il vaut son pesant de truites !). Alain, je n'ai toujours pas goûté ton pâté !!!

Merci aussi à l'ensemble du groupe PM, et à Sandrine Brice Profeta, Annie Antoni, Sabine Lay, Catherine Tassin, Hélio Goldenstein.

Enfin, le personnel administratif, parfois oublié, jamais égalé, merci à Nathalie, Jessica, Augustine, Jacqueline, Virginie !

On parle souvent du SIMAP mais on oublie trop fréquemment le CMTC. Fred, Francine, merci à vous deux pour m'avoir donné gout au MEB et m'avoir formé sur le FEG. Votre gentillesse n'a d'égal que votre disponibilité ! Merci aussi à Graziella, Florence et Stéphane, avec qui j'ai pu travailler ponctuellement mais toujours dans la bonne humeur emprunte d'une sacrée dose de professionnalisme.

Merci à tout le personnel de la ligne D2AM de l'ESRF pour leur présence bienveillante lorsqu'on devait maniper en roue libre et globalement pour leur accueil au sein de leur ligne de lumière.

Pour en finir avec les remerciements de travail, il y a trois personnes qui méritent un paragraphe individuel.

Tout d'abord Françoise Bley. Je dois t'avouer que je redoutais de travailler avec toi, et comme bien souvent les peurs viennent de l'inconnu. Au cours de nos manips à l'ESRF et par la suite, je pense que c'est en suivant ton exemple que j'ai réellement appris à travailler. De par ton calme, ton attitude posée face à n'importe quel problème et le temps nécessaire que tu prends avant de foncer tête baissée dans l'interprétation d'un résultat tu m'as vraiment appris à prendre du recul et à analyser les choses avant d'agir. Mais réduire ce que tu m'as apporté à ça serait injuste car j'oublierai ta gentillesse, ta rigueur, tes connaissances inénarrables dans l'exploitation de données SAXS depuis la programmation des routines, jusqu'à l'interprétation des données de diffusion anomale ET tes petits cakes poire-bleu-noix ; j'en oublie mais il me faudrait des pages. Merci Françoise.

Dans le bureau de Françoise, par un beau jour de Mars, un kangourou Luxembourgeois a débarqué, avec son petit rire malicieux et son bronzage outrancier venu de l'hémisphère sud. Frédéric De Geuser, pour ceux qui ne l'auraient pas reconnu… Fred en deux ans tu es passé du statut de post doc inconnu à qui j'envoyais quelques mails pour discuter de la ségrégation de Mg et Ag dans T_1 à celui de frère d'armes dans la lutte contre la sphère d'Ewald et ses effets pernicieux sur les mesures d'épaisseurs. Simplicité, Gentillesse, Disponibilité, Humour, Intelligence, Savoir Faire, Pédagogie, Compétence, ce sont quelques mots, avec des majuscules et j'y tiens, qui peuvent te résumer. Je n'ai qu'une hâte c'est de pouvoir travailler avec toi sur un autre projet ! Et n'oublie pas les frères d'armes arrosent les victoires et on a toujours un truc à arroser (et même sans truc à arroser c'est toujours un plaisir que d'aller boire des bières avec toi) ! Merci Fred.

Au cours de ma thèse j'ai eu la chance de croiser la route de Pierre Guyot qui était intéressé par la problématique de mon sujet. De fil en aiguille nous en sommes venus à échanger et à collaborer en échangeant les résultats issus de nos modélisations respectives. Travailler avec vous fut un vrai plaisir et un moment très enrichissant aussi bien personnellement que professionnellement. Merci Pierre.

Durant ces trois ans j'ai été amené à encadrer des TP, des TD et divers projets pour l'école, merci aux élèves que j'ai encadrés durant ces heures de diktat pour s'être intéressés (ou du moins avoir bien fait semblant) à ce que je racontais. A priori ils n'ont pas été trop traumatisés, même psychologiquement, puisque certains sont revenus pour faire une thèse !

Trois ans c'est long, mais quand on a la chance d'avoir une ambiance comme il y en a eu dans le bâtiment thermo, le temps passe à une vitesse folle… Ambiance grandement assurée par toute l'équipe de thésards et post-docs qui sont devenus comme une seconde famille, toujours là dans les coups durs, toujours là pour rigoler, toujours là pour être de bon conseil…merci à vous tous ! Comme vous avez bien patiemment lu jusque la, je vais être obligé de faire un truc nominatif sinon vous allez m'en vouloir, hein les loulous ?! ☺

Donc pas dans l'ordre (ni chronologique, ni alphabétique, ni par préférence !) mais c'est pas grave…merci à Papa Seb et son alfa, notre grand frère à tous, addict au café et aux rois coupés, Coraline cheftaine cadeaux de thèse, que serions nous devenus sans ton pragmatisme (« bah tant que ça se sait pas c'est pas grave ! ») ? Albin et ses pantalons sortis d'un délire psychédélique. Oussama, my friend, bientôt papa ! On en a fait des trucs mais si je dois me souvenir de deux choses, c'est l'aprem faisage de couscous et ta façon bien à toi de réveiller la chambre à Porquerolles ! Gwenaël, parti trop tôt mais l'apéro de départ au pommeau et couchen envoyait du lourd ! Valérie, notre grande sœur sourire, ta gentillesse n'a d'égal que tes talents de pâtissière. Qui parle de talents culinaires pense à Clairette (paradoxal vu le surnom) reine de la tartiflette pour 15 à la coloc ; que de bonne humeur, de cauchemars avec les électrons dans une colonne de MEB et de fous rires !

Merci à Benoît, capitaine de notre équipe de foot qui nous a mené en finale, je n'ai qu'une chose à te dire : « je reprendrai du café vas-y envoie la sauce ! » Guillaume, que dire des nuits passées à l'ESRF ou à répéter (de gré ou de force ?!) ta keynote à Aachen ? Juste merci pour plein de trucs, depuis ton humour jusqu'aux spécialités allemandes (quoique, les spaghettis de patate la… je t'en veux un peu…heureusement que le vin était bon pour faire passer ça !) en passant par 2 démontages de machine de traction-SAXS ! Tant qu'on parle du pays de Goethe passons à Malika (ça troue le *** !) Depuis la piscine jusqu'à Dresde (ou sur le dos de Lolo entre les cuisses d'Antoine dans un bus…) juste un million de fous rires !! Qui dit Malika dit Lolo, son alter-ego masculin, que de patate, de gentillesse, de simplicité ET d'appétit ! Sans toi je serais encore en train de manger les restes de mon pot de thèse…PLEIN de bonheur à vous deux !!! Il faut une transition et comme Lolo est grand on va rester sur le grand et parler de Jean-Jean-Marie ! Petit (?!) breton tout fraichement débarqué tu portes déjà bien haut et fort les couleurs des thésards drogués au travail mais tellement heureux de l'être ! On se retrouve sur des skis autour d'une bière avec un jeu de tarot à la main ?! Certains on senti venir la transition…bière….. JEAN PHI … Notre George-Emmanuel Clooney à nous, pub vivante pour les Free Hugs et pour Wikipedia. Vétéran de toutes les guerres, grand cinéphile devant l'éternel, adepte du « on va juste boire une bière » qui se finit a 2h du mat avec des inconnus …juste what else ?! Prenez en soin les loulous et n'oubliez pas de remonter son mécanisme de temps en temps ! A côté de Jipé il y a notre Calory nationale ! Vougra on n'aurait pas dit comme ça quand tu faisais ta toute sage en projet de spécialité mais en fait t'es une vraie tornade de déconne ! Et la tu me diras « C'est pas faux » ce à quoi je te répondrai « Chips », la suite on la connaît…

Dans le genre tornade de déconne mais avec une petite touche de poésie bovine, c'est l'heure de remercier notre BigLove national, alias Jean-Guilhem, spécialiste des plaquages austénitico-martensitiques (tu m'étonnes que tu revenais blessé tous les lundis !), des expressions fleuries, du coteau du Layon ET du « ha ben désolé les gars je vous laisse bobonne m'attend a la maison » (hahaha…)

Le bureau 109 a longtemps abrité un couple mythique, Laurel & Hardy, Simon & Garfunkel, 118 & 218 font tous pâle figure face à Sylvain & Jean-Jo !! Humour décalé, bonne humeur, pourrissage dans les règles de l'art d'une certaine collègue de votre bureau à forte tendance volubile, sessions de ski endiablées, bonnes bouffes, parties de tarot acharnées à coup de gardes contre, buvage intensif de bières suivi de dégustation d'autres spiritueux, pétages de bide au Régional, pétanque au soleil, vous en étiez presque à chaque fois ! Sylvain, ta petite devrait plus tarder on attend les photos (et la vidéo de ton évanouissement !), Jojo reviens viiiiiiiiiiiite le Subway est mort sans toi !!!!!

N'oublions pas Thorsten que seul les plus vieux connaissent, merci pour tous les conseils que tu m'as donné et aussi pour ne pas m'avoir arraché les yeux au cure-dents lors de cette fameuse manip ESRF ou je t'ai fait perdre 7 heures de manip. Nico le roi de la modestie et de la gentillesse (et du vélo !) c'est toujours un plaisir que de rediscuter avec toi. Mister l'Emir Béchir adepte kleptomane et grand farceur devant l'éternel, on a toujours une revanche à prendre au foot contre toi et tes jambes qui traînent ! Sinh, photographe des grands évènements. Cécile et ses morceaux de péricarde qui a tenté avec succès d'importer ses talents de bouchère en Allemagne chez John Dunlop. Johanna qui a partagé mon bureau pendant 6 mois et quelques descentes sur les pistes avec nous. Christophe pour les sessions de free ride avec le dos en miettes à Samoens. Céline, merci pour la soirée tarot chez toi et les traces d'ongles à jamais imprimées dans la chair de mes avants bras depuis la soirée disco roller. Et puis Emre notre turc national des montagnes à la gentillesse et au sens de l'humour sans égaux ! Merci enfin à Audrey, Greg, Antoine(s), François-une-fois, Fabiola, Ian, Jean-Louis….

Pour finir sur cette énumération excessivement détaillée, je crois que j'ai oublié quelqu'un …. Zzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzzz…. Ha excusez moi elle vient de me parler et comme à mon habitude ça m'a endormi ! Vous l'aurez tous reconnue, il s'agit de notre Lili bien à nous, avec ses tirades à faire pâlir Harpagon, ses attaques chimiques sournoises, ses histoires étranges impliquant des elfes barbues à forte poitrine, son café et ses crumbles, sa propension à tendre le bâton pour se faire battre (t'es masochiste en fait hein avoue ?), son Hélium, son Gillou, ses BWAAAAAH, sa petite session météo quotidienne, et ses vannes qui se sont de plus en plus épicées au fil des 3 ans ! Aurait-on eu une mauvaise influence ?! Que Nenni ! Merci pour tout et à très vite à ton mariage keupine ! Tu le feras en roller hein dis dis dis ?!

Avant de clore (ou presque) ces remerciements, une grosse pensée et un gros merci à Patrick, chef cuistot de « l'Epicéa », tes innombrables invitations au salon de l'érotisme et au parc Mistral après 22h vont presque autant me manquer que tes tartes aux pommes géantes rien que pour nous, tes pichets de Malibu-Ananas et tes tropéziennes pour fêter les grands événements !

Un petit peu de sérieux pour finir, le temps de remercier toute la famille et les amis qui eux aussi m'ont soutenu pendant ces trois ans et qui, pour certains ont fait une plongée violente dans le monde de la science lors de la soutenance. Merci donc à mes parents, ainsi qu'à Stéphane et Benjamin pour leur confiance sans cesse renouvelée, l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et leur coup de main dantesque lors du pot de thèse ! Maman je ne te le dirai jamais assez (et j'avoue que ca me va !) mais merci pour toute la confiance et tout le soutien que tu m'apportes c'est grace à tes conseils que j'en suis arrivé la, si il y a bien quelqu'un qui mérite d'etre appelé César dans ces remerciements c'est toi ! en espérant t'avoir rendu un peu de ce que tu m'as donné avec ce travail condensé en un gros bout de papier !

Une pensée pour Lucie qui a partagé ma vie pendant la quasi-totalité de cette thèse, tu m'as toujours soutenu dans les moments difficiles, tu as su me donner les coups de fouets quand il fallait et par-dessus tout tu as toujours cru en moi. J'espère que tu deviendras la super infirmière que tu es en passe de devenir ! Merci également à tes parents pour tout leur soutien et leur confiance ainsi que pour leur accueil toujours aussi chaleureux à chaque fois !

Merci à tous les amis et les proches qui ont été la une partie ou durant toute cette aventure : TK, Céline, ma petite Marie, Magali, Solweig, Nico & Claire, Pauline, Sandra, Thomas, Madame la Chef, Pierrot et Laura, Mathieu, Romain, Tilde,……

Enfin, je dédie cette thèse à Christelle ; merci à toi pour tout ce que tu m'apportes à chaque instant. On dit qu'une vie peut basculer en une fraction de seconde, c'est exactement ce qui m'est arrivé lorsque tu as plongé ton regard dans le mien.

Pour terminer ces remerciements, il convient de vous remercier, vous qui vous apprêtez à lire ce manuscrit, je vous souhaite de prendre autant de plaisir à le lire que j'en ai eu à l'écrire.

Table des matières

Remerciements ..... **i**
Table des matières ..... **ix**
Introduction générale **13**
Contexte industriel **13**
Présentation du projet ALICANTDE **15**
Objectifs de la thèse **16**
Plan du manuscrit **18**
Chapitre I. Synthèse Bibliographique **19**
I.1 Phases cristallographiques dans la série 2000 de type Al-Cu-Li **19**
I.1.1 Les zones de Guinier-Preston 20
I.1.2 Les précipités δ' (Al_3Li) 23
I.1.3 Les précipités θ' (Al2Cu), S (Al_2CuMg) et Ω (Al_2Cu) 25
I.1.4 Les précipités T_1 (Al_2CuLi) 29
I.1.5 Dispersoïdes et intermétalliques 36
I.1.6 Conclusions 37
I.2 Genèse des microstructures de précipitation dans les Al-Li-Cu **38**
I.2.1 Influence de la déformation 38
I.2.2 Influence de la température et de la durée du revenu 40
I.3 Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques **43**
I.3.1 Durcissement structural des alliages d'aluminium 43
I.3.2 Aspects microscopiques de la déformation 46
I.3.3 Rupture ductile 49

I.3.4 Propriétés en fatigue 53
I.4 Conclusion 55
Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales 57
II.1 Matériaux et traitements thermomécaniques 57
II.1.1 Alliages étudiés 57
II.1.2 Traitements thermomécaniques 61
II.2 Techniques de caractérisation 64
II.2.1 Observations de la microstructure 64
II.2.2 Caractérisation des propriétés mécaniques 73
II.3 Diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) 75
II.3.1 Théorie générale de la diffusion 75
II.3.2 Présentation des dispositifs utilisés 79
II.3.3 Préparation des échantillons 83
II.3.4 Traitement des données brutes 84
II.3.5 Exploitation des résultats, dans le cas d'une distribution isotrope 86
II.3.6 Exploitation des résultats dans le cas anisotrope 88
II.4 Essais « Short Bars » 91
II.4.1 Géométrie et préparation des éprouvettes 91
II.4.2 Essais de déchirement et exploitation 92
Chapitre III. Genèse des microstructures : caractérisation et modélisation 95
III.1 Séquence et identification de la précipitation de l'alliage AA2198 95
III.1.1 Séquence de précipitation depuis l'état T351 96
III.1.2 Etude de la précipitation durant le revenu 97
III.2 Etude quantitative de la précipitation dans l'alliage AA2198 104
III.2.1 Identification de la texture du AA2198 et des trainées de diffusion. .. 105
III.2.2 Précipitation durant le revenu : étude qualitative 107
III.2.3 Mesure de l'évolution des amas et identification de leur nature. 108
III.2.4 Quantification des évolutions de la précipitation de T_1 au cours du revenu… 115
III.2.5 Observation d'un état fortement sur-revenu. 120
III.3 Etude de l'influence des paramètres antérieurs au revenu. 121
III.3.1 Influence de la traction 123

III.3.2 Influence de la maturation et de l'ordre des traitements..... 125
III.4 Séquence et identification de la précipitation dans le AA2196..... 127
III.4.1 Séquence de précipitation depuis l'état T351 127
III.4.2 Etude de la précipitation durant le revenu..... 129
III.5 Modélisation 139
III.5.1 Modèle de croissance de la phase T_1 140
III.5.2 Calibration du modèle et résultats..... 144
III.5.3 Application à l'alliage AA2196..... 153
III.5.4 Discussion sur le modèle 155
III.6 Conclusions..... 156
Chapitre IV. Propriétés mécaniques 159
IV.1 Evolution de la dureté et de la limite d'élasticité..... 159
IV.1.1 Dureté des deux alliages..... 159
IV.1.2 Propriétés en traction des deux alliages 162
IV.1.3 Influence du traitement thermomécanique 166
IV.1.4 Conclusions..... 171
IV.2 Plasticité et localisation..... 172
IV.2.1 Théorie de l'écrouissage dans un matériau contenant des précipités173
IV.2.2 Etude de l'écrouissage isotrope 176
IV.2.3 Etude de l'écrouissage cinématique..... 185
IV.2.4 Conclusions sur les interactions entre la précipitation et la réponse à une sollicitation mécanique. 195
IV.3 Etude des modes de rupture dans le sens travers-court, influence de la précipitation aux joints de grains..... 196
IV.3.1 Essais short bars sur de l'alliage AA2198 à différents états de revenu…..... 196
IV.3.2 Précipitation aux interfaces 204
IV.3.3 Influence de la séquence de déformation et la vitesse de trempe..... 211
IV.3.4 Conclusions sur la rupture intergranulaire..... 213
Chapitre V. Discussion..... 217
V.1 Evolutions microstructurales..... 217
V.1.1 Microstructures de maturation..... 217

V.1.2 Microstructures de revenu 222
V.1.3 Conclusions 226
V.2 Relations microstructures / propriétés mécaniques 227
V.2.1 Evolution du durcissement lié à la précipitation 227
V.2.2 Evolutions de la plasticité et de la ténacité 233
Conclusions et perspectives 237
Conclusions 237
Perspectives 240
Compréhension des mécanismes de germination de T_1 240
Etude des propriétés mécaniques 243
Annexe : Correction des données de diffusion centrale dans le cas d'un polycristal texturé contenant des précipités fortement anisotropes 245
Différences avec le modèle du monocristal parfait 245
Désorientation des grains 245
Effet de la courbure de la sphère d'Ewald 246
Adaptation du traitement des données 251
Calcul de la longueur des plaquettes 253
Calcul de l'épaisseur des plaquettes 254
Références bibliographiques 257

Introduction générale

Contexte industriel

La diminution de la consommation en carburant est devenue un enjeu important dans le secteur de l'aéronautique civile, dans le double objectif d'abaisser le coût moyen par passager et par trajet et de limiter les émissions polluantes rejetées dans l'atmosphère sous forme de gaz à effet de serre. A l'heure actuelle on vise des réductions de masse de l'ordre de 20% par rapport à la technologie du début des années 2000.

Dans ce contexte, les alliages d'aluminium sont soumis à une forte compétitivité avec les matériaux composites dans le domaine de l'aéronautique aussi bien civile que militaire. Afin de proposer des produits concurrentiels face à ces nouveaux matériaux, les industriels se focalisent sur l'amélioration du compromis résistance statique spécifique (σ_y/E) – tolérance aux dommages, tout en conservant une bonne tenue à la corrosion.

Les alliages aéronautiques traditionnels, comme la série 7000, qui ont atteint des compositions en éléments d'addition très élevées, (près de 10% en zinc), entraînant une augmentation importante de la densité du matériau, ne semblent plus avoir de très grandes marges de progression.

Ce contexte a donné un regain d'intérêt aux alliages Al-Li qui combinent à la fois une augmentation du module d'Young, une baisse de densité avec l'augmentation de la teneur en lithium et de bonnes caractéristiques mécaniques. Ainsi chaque pourcent massique de lithium ajouté permet une réduction de la densité de l'alliage de 3% et une augmentation du module d'Young de 6% (Polmear 2004). La limite de solubilité maximale du lithium dans l'aluminium est de 4.2 wt% soit 14.5% atomiques dans un alliage binaire. L'incrément de propriétés mécaniques obtenu permet d'atteindre des limites d'élasticité proches des 700 MPa au pic de revenu tout en conservant une bonne ténacité (Starke Jr. et Staley 1996). Cette ténacité est toutefois sujette à des contraintes de vieillissement en service associée à la précipitation secondaire de phases au lithium à basse température.

Dans le programme de l'Airbus A350 par exemple, les alliages au lithium représentent jusqu'à 20% de la masse totale de l'avion à vide, soit deux fois plus que les autres alliages d'aluminium (Air&Cosmos 2006).

Les alliages Al-Li ont fait l'objet de programmes de recherche américains, russes et européens au cours des années 60 à 80. Ces programmes n'ont abouti qu'à peu d'applications commerciales, hormis les réservoirs de combustible des navettes de la NASA car ces alliages présentent une très bonne tenue cryogénique, et le fuselage et le cockpit des avions MIG29 (Immarigeon, Holt et al. 1995). Les deux principaux obstacles à la commercialisation à grande échelle de ces alliages étaient les coûts de fabrication, et de recyclage des chutes d'alliages avec un fort risque explosif d'une part, et les problèmes de vieillissement à basse température (<100℃) liés à l'évolution de la phase δ' (Al_3Li) d'autre part.

Les coûts de production étant moins restrictifs depuis l'émergence sur le marché des matériaux composites et l'augmentation des couts du pétrole, une nouvelle gamme d'alliages dits de « troisième génération », utilisés notamment pour des applications de peaux de fuselage et d'intrados de voilure a été développée. Le rapport Cu/Li est plus important dans cette nouvelle gamme d'alliages (AA2196, AA2198, AA2098, AA2050) contrairement aux alliages dits de seconde génération (AA2090 et AA2091), comme illustré dans la Figure 1 ci-dessous. La réduction en poids est moindre que dans un alliage de seconde génération mais ce compromis cuivre-lithium permet d'obtenir une meilleure tenue mécanique, ainsi que de diminuer le vieillissement en service et la corrosion sous contrainte en limitant la précipitation de la phase δ' (Al_3Li) au profit de la phase T_1 (Al_2CuLi). La Figure 2 illustre le choix fait par les industriels concernant cette nouvelle gamme d'alliages, c'est-à-dire de diminuer la concentration en lithium, donc la diminution de densité pour obtenir une meilleure stabilité thermique et mécanique.

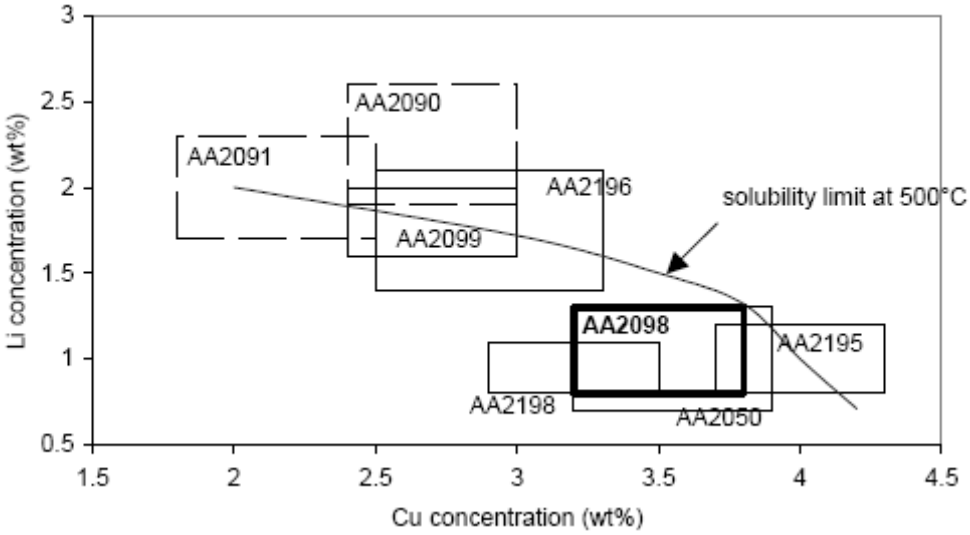


Figure 1 : Positionnement des alliages de troisième génération comparé aux alliages de seconde génération (pointillés) par rapport à la limite de solubilité à 500℃ d'un Al-Cu-Li, en fonction de la concentration en Li et Cu (Warner 2006)

Présentation du projet ALICANTDE

Le dimensionnement des structures aéronautiques est basé sur le concept de tolérance aux dommages. Les points critiques à étudier et à optimiser pour les applications industrielles de telles structures sont donc la résistance à la déchirure ductile et la résistance à la propagation de fissures.

Comme les alliages des séries 6000 et 7000, les alliages de la série 2000 sont des alliages à durcissement structural, c'est-à-dire que leurs propriétés mécaniques leurs sont conférées par un traitement thermique, dit de revenu, durant lequel la solution solide sursaturée évolue en précipités durcissants.

Cependant, les chemins et la cinétique de précipitation en fonction de la composition de ces alliages sont encore mal connus, de même que l'influence des différentes étapes du traitement thermomécanique qui jouent un rôle important dans le contrôle de la microstructure de revenu, (Gable, Zhu et al. 2001). D'autre part, il n'y a pour l'instant pas de compréhension quantitative des relations microstructures / propriétés mécaniques ni des paramètres influençant les évolutions de ductilité et de ténacité. Le but du projet ALICANTDE (Aluminium-Lithium pour Constructions Aéronautiques Tolérantes aux DommagEs) est donc de caractériser et de comprendre les différentes corrélations pouvant exister entre les propriétés mécaniques et la microstructure de précipitation des alliages Al-Li de troisième génération afin de pouvoir améliorer leur tolérance aux dommages tout en optimisant les gammes de traitements thermiques mises en œuvre.

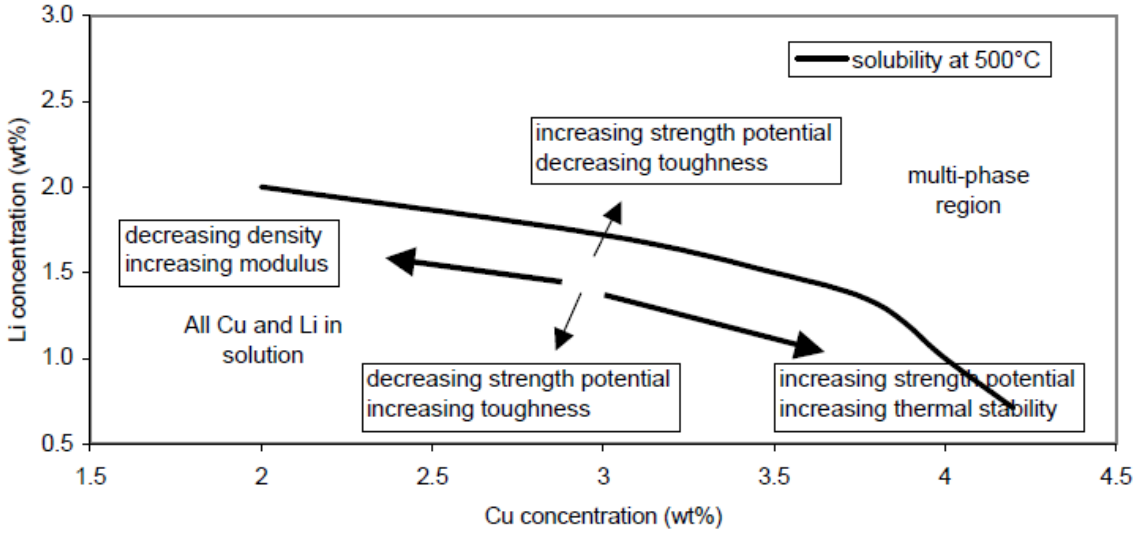


Figure 2 : Illustration schématique de la variation des propriétés des Al-Cu-Li en fonction des concentrations en Cu et Li (Warner 2006)

Ce projet soutenu par l'ANR se divise en trois thèses de doctorat :

- La première centrée sur l'étude des **microstructures** et sur les relations entre ces microstructures et les propriétés mécaniques résultantes. Cette thèse qui se déroule entre le laboratoire SIMAP (Université de Grenoble) et Alcan CRV, est l'objet de ce manuscrit.

- La seconde sur l'étude de la **ténacité** et de **l'anisotropie des propriétés mécaniques** de ces alliages, se déroulant au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris, et effectuée par Jianqiang Chen

- Et enfin, la dernière se focalisant sur la **propagation des fissures en fatigue** et se déroulant à l'ENSMA de Poitiers (laboratoire LMPM) en collaboration avec EADS-CCR et effectuée par Sébastien Richard.

Objectifs de la thèse

Les grandes étapes du processus industriel d'élaboration d'un panneau de fuselage à partir de tôles minces sont résumées sur la Figure 3 ci-dessous. Chaque étape a une influence sur les propriétés mécaniques finales du panneau de fuselage.

- L'étape de mûrissement induit la précipitation de petits précipités cohérents avec la matrice qui ne sont pas forcément dissous au cours du revenu. Il est donc important de connaître et de quantifier cette précipitation et son influence sur les propriétés finales.

- La mise en forme sur des pièces pouvant présenter une double courbure mène à une déformation plastique variant entre 0 et 7% de déformation plastique suivant la zone de la pièce. Les Al-Li-Cu sont connus pour avoir une précipitation fortement conditionnée par la déformation plastique avant revenu. Cette hétérogénéité de distribution de la déformation peut donc mener à une forte hétérogénéité de l'état de précipitation et donc des propriétés mécaniques résultantes.

- Enfin, le lithium résiduel en solution solide peut mener dans ces alliages à la germination en service d'une fine précipitation cohérente suite à une exposition thermique prolongée menant à un affaiblissement de la tolérance aux dommages.

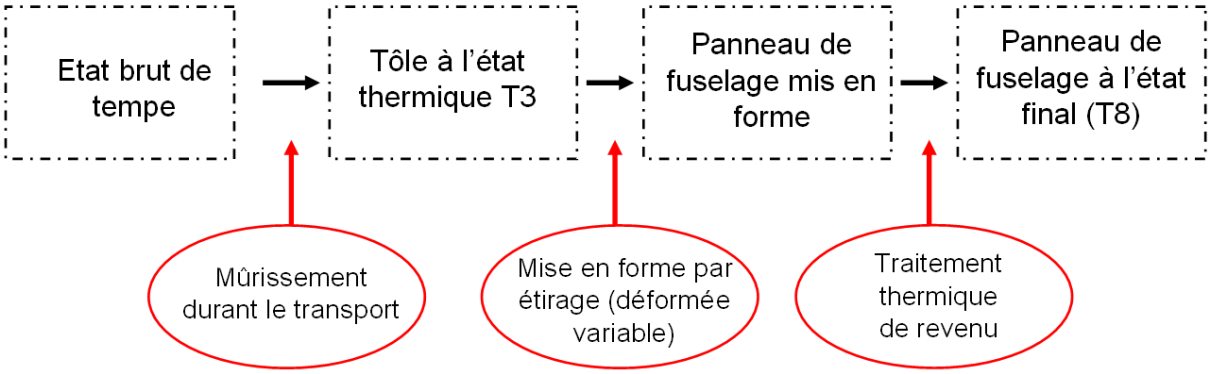


Figure 3 : Représentation schématique de l'enchaînement des étapes industrielles, de la tôle au panneau de fuselage.

Les objectifs de la thèse sont donc définis afin de permettre une meilleure approche de ces phénomènes:

i. Fournir une description de l'état de précipitation en fonction des déformations et des traitements thermiques de revenu.
ii. Intégrer ces données dans un modèle de cinétique de précipitation.
iii. Décrire l'état de précipitation intergranulaire en fonction des traitements de revenu afin d'en caractériser l'influence sur la tolérance aux dommages.
iv. Mesurer les caractéristiques mécaniques en fonction des états de précipitation permettant de quantifier l'effet de chaque type de précipités sur les propriétés mécaniques et d'intégrer ces données dans les modèles à base physique développés lors des autres thèses du projet.

Plan du manuscrit

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres.

Le Chapitre I résume l'état actuel des connaissances sur les microstructures de précipitation dans les alliages Al-Li-Cu. Nous aborderons également les relations ayant été mises en évidence entre les traitements thermomécaniques et les états de précipitation d'une part ; et l'influence de la précipitation dans ces alliages sur les propriétés de tolérance aux dommages d'autre part.

Le Chapitre II présente les deux alliages étudiés, ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation microstructurale et mécanique utilisées dans cette thèse. L'accent est mis sur la technique de caractérisation microstructurale utilisée de manière extensive durant cette étude : la diffusion centrale des rayons-X.

Dans le Chapitre III, nous caractérisons les microstructures de précipitation intra-granulaire dans les deux alliages au cours du traitement thermique de revenu. Nous nous attardons également sur l'influence du traitement thermomécanique antérieur au revenu sur la microstructure résultante. Ces résultats sont ensuite utilisés pour développer un modèle à base physique de croissance des précipités dominants dans la microstructure.

Le Chapitre IV présente l'évolution des propriétés mécaniques en traction dans les deux alliages en fonction du temps de revenu et des autres paramètres des traitements thermomécaniques étudiés. Une approche de la plasticité dans ces alliages par des lois de comportement basées sur des variables internes est utilisée pour décrire le comportement de la déformation vis-à-vis des précipités. Enfin, nous nous intéressons à l'évolution de la ténacité de ces alliages en fonction de l'état de précipitation, notamment intergranulaire.

Le dernier chapitre consiste en une confrontation des résultats obtenus au cours des deux chapitres précédents afin de mieux appréhender les relations microstructure / propriétés mécaniques dans ces alliages. Cette discussion permet à la fois de proposer une réponse aux questions soulevées lors des deux chapitres précédents ainsi que de mettre en avant les résultats clés de cette étude.

Nous terminons ce manuscrit en proposant diverses perspectives d'étude envisagées.

Chapitre I. Synthèse Bibliographique

Dans ce chapitre nous commencerons par cerner les différents acteurs de la précipitation dans les alliages d'aluminium de la série 2000. Puis, nous nous intéresserons à la genèse des microstructures dans ces alliages, avec une revue bibliographique sur les effets de séquence de déformation / maturation antérieure au revenu. Une fois ces bases posées, nous pourrons étudier les relations connues entre la microstructure et les propriétés mécaniques statiques mais également en fatigue.

I.1 Phases cristallographiques dans la série 2000 de type Al-Cu-Li

Les alliages de la série 2000, très chargés en éléments d'addition, peuvent donner naissance à un grand nombre de précipités. Certains appartiennent à la famille de la précipitation durcissante, d'autres sont des dispersoïdes permettant d'inhiber la recristallisation. Le cœur de notre étude étant la précipitation durcissante, nous allons principalement étudier ce type de précipités, certains étant stables, d'autres étant métastables. Un bon exemple de la vaste gamme de précipitation est donné par les Figure I-1 et Figure I-2 ci-dessous, (Silcock 1959-1960) qui montrent notamment les différents précipités obtenus dans un ternaire Al-Li-Cu après 16 heures de revenu à 165℃ en fonction de la composition en cuivre et en lithium.

I.1.1 Les zones de Guinier-Preston

Les zones de Guinier-Preston sont issues d'une décomposition de la solution solide sursaturée après la trempe, formant des amas planaires d'atomes de soluté après un mûrissement à l'ambiante (Ringer et Hono 2000), ou en température. Ces amas sont présents en très grande densité, de l'ordre de 10^{17} à 10^{18} / cm ^{3} (Dubost et Sainfort 1991).

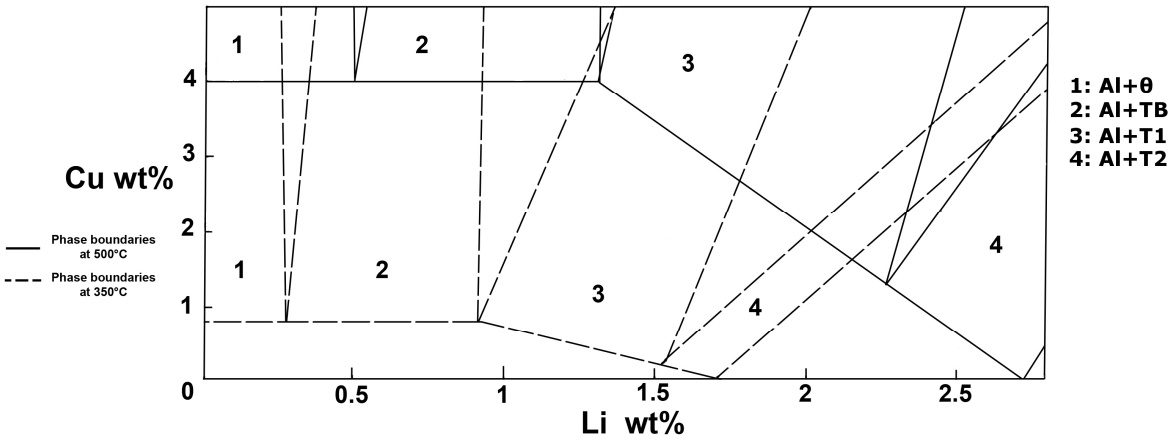


Figure I-1 : Coupes isothermes du diagramme ternaire Al-Li-Cu proposé par Hardy (Hardy et Silcock 1955-1956) et composés stables du diagramme de phase, d'après (Silcock 1959-1960)

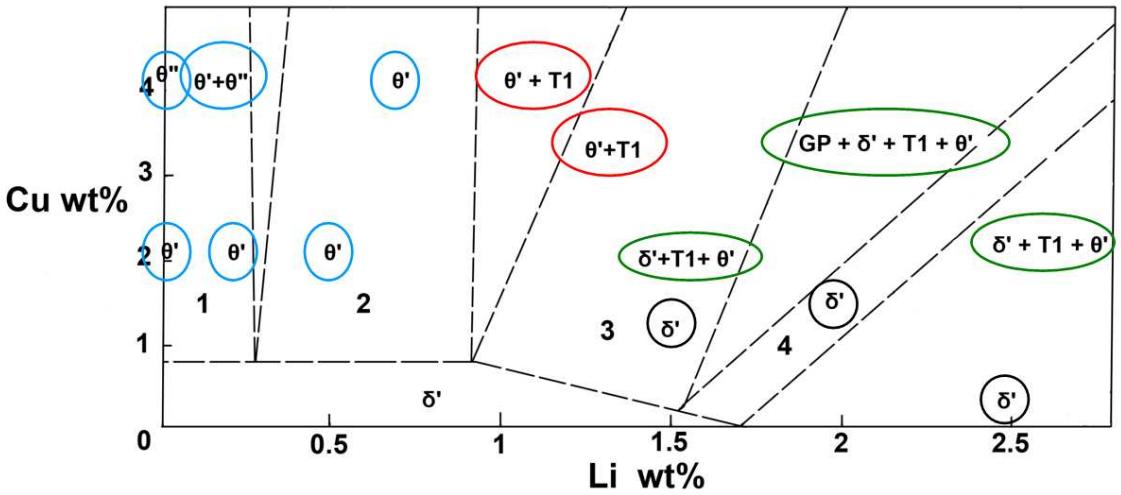


Figure I-2 : Ensemble des précipités observés par Silcock dans différents alliages Al-Li-Cu de composition en Li et Cu pouvant directement être lues sur la coupe à 350℃ du diagramme ternaire, après un revenu de 16 heures à 165℃ (Silcock 1959-1960). Les différents jeux de précipitation possibles sont entourés selon différentes couleurs.

La nature chimique des zones GP varie selon la nuance étudiée, des zones GP Al-Cu, Al-Mg, mais aussi Mg-Cu ou Mg-Ag ont été reportées (Sato et Kamio 1991; Huang et Zheng 1998), il est important de noter que quelle que soit la nature de la zone GP, son existence s'accompagne d'un champ de déformation en traction ou en compression en fonction de la nature du ou des éléments d'addition comme illustré sur la Figure I-3 ci-dessous. Le durcissement apporté par ces zones GP est donc à la fois d'origine chimique mais également d'origine élastique.

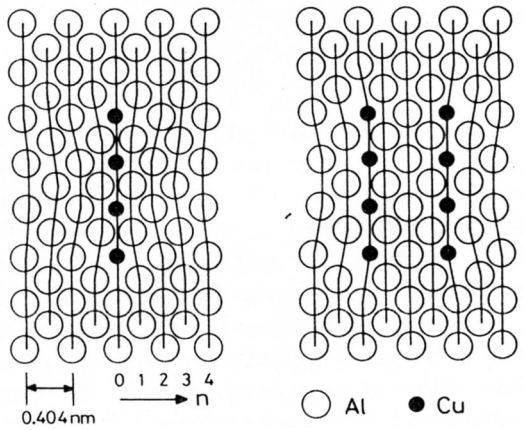


Figure I-3 : Illustration d'arrangements atomiques de zones GP monocouche et multicouches. (Sato et Kamio 1991)

Depuis les analyses en diffusion centrale aux rayons X menées parallèlement par Guinier et Preston en 1938, les études menées par la communauté scientifique ont montré l'existence de deux types d'amas atomiques apparaissant lors des premiers stades de la décomposition, les zones GP(1) et GP(2) dans les aluminium-cuivre, Figure I-4, comprenant respectivement une ou deux couches atomiques de cuivre. De nombreuses études ont été menées sur le sujet mettant en évidence l'existence de zones multicouches apparaissant plus tardivement lors du revenu. Sato *et al*, (Sato et Kamio 1991), ont étudié le problème par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) et concluent sur le fait que les zones bi et multicouches sont des zones monocouches ayant épaissi. Dans la suite de l'étude, nous ne ferons donc pas de distinction entre les zones mono et multicouches, ces dernières étant simplement appelées zones GP.

Du fait de leur très faible épaisseur (inférieure au nanomètre pour les zones GP(1)), les zones GP sont difficiles à observer au microscope en transmission autrement qu'en figure de diffraction, où elles produisent des traînées diffuses.

Dans le cas d'alliages Al-Cu-Mg, Bagaryatskii observe non seulement les taches caractéristiques de la matrice accompagnées de trainées diffuses des zones GP classiques mais également des taches diffuses en position 100 de l'espace réciproque (Gomiero 1990). Ces zones GPB sont constituées en égales proportions d'atomes de cuivre et de magnésium dans les plans (100) de l'aluminium sous forme d'aiguilles (Silcock 1961) arrangées de telle façon que le champ de contraintes environnant soit nul (Gomiero, Livet et al. 1991). On observe des zones GPB pour un rapport de concentration Cu/Mg < 2.2 wt% (Gomiero, Livet et al. 1992), bien que leur existence sous le terme zone « GP » soit encore grandement discuté (Starink, Wang et al. 1999; Noble, Harris et al. 2006). Ces zones agissent comme précurseurs à la phase S (Ringer et Hono 2000).

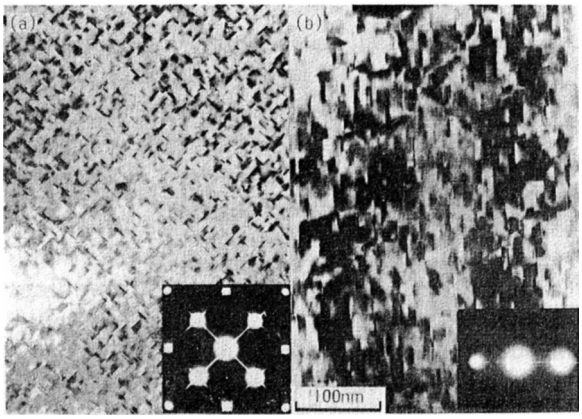


Figure I-4 : Images en champ clair de zones GP(1) et GP(2) avec les figures de diffraction correspondantes dans un Al-1.7at.%Cu. Noter les trainées caractéristiques de la diffraction des zones GP dans les figures de diffraction (Sato et Kamio 1991)

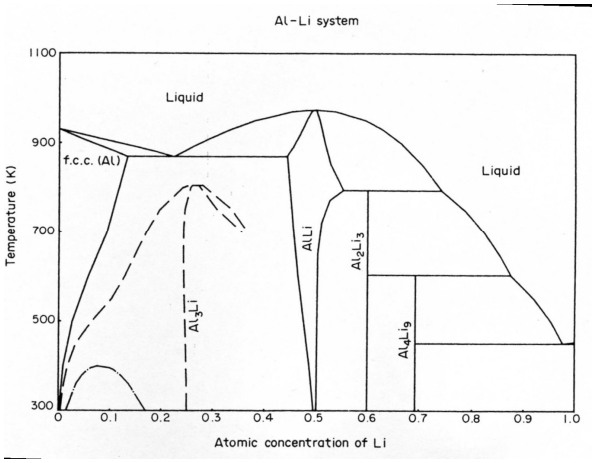


Figure I-5: Calcul du diagramme de phases Al-Li, zone stable : (___) , métastable (---) , et lacune de miscibilité métastable (-.-) (Sigli et Sanchez 1986)

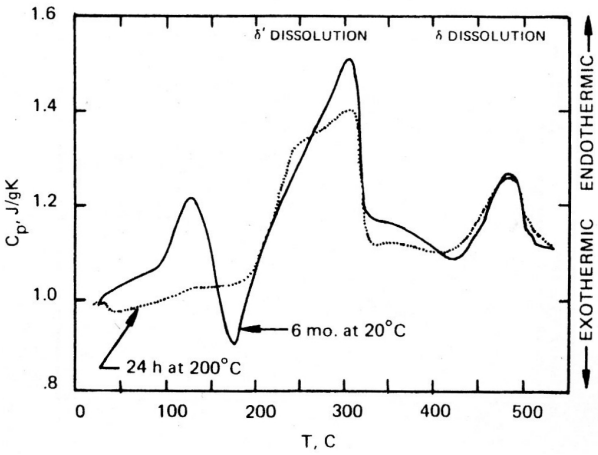


Figure I-6**:** Résultats de DSC obtenus sur un Al-2.5%Li à 10K/min (Papazian, Sigli et al. 1986)

L'existence de zones GP Al-Li reste difficile à prouver, toutefois, le calcul du diagramme de phases du binaire (Sigli et Sanchez 1986) montre une lacune de miscibilité en dessous de 400°K si la trempe est suffisamment rapide avec une décomposition de la solution solide $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$, Figure I-5. De plus des expériences de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur un binaire Al-2.5wt.%Li (Papazian, Sigli et al. 1986) permettent d'observer la dissolution d'un composé entre 100 et 150°C avec la même énergie de dissolution que les zones GP dans le système Al-Cu, à savoir entre 5 et 8 J/g, Figure I-6. Toutefois, les précipités de δ' sont observés dès la trempe suivant la mise en solution, l'apparition d'un ordre à courte distance entre Al et Li serait donc un signe de la précipitation de la phase δ' étudiée au paragraphe suivant.

Dans les deux alliages retenus pour cette étude, nous considérerons donc les zones GP classiques (Al-Cu), et les zones GPB (Cu-Mg).

I.1.2 Les précipités δ' (Al_3Li)

La phase δ' de composition chimique Al_3Li se présente sous forme de précipités sphériques de structure cristallographique ordonnée $L1_2$ (Livet, Gomiero et al. 1989), Figure I-7. Les précipités δ' sont métastables et évoluent lors du revenu sous la forme de δ (Al-Li) de structure type cfc et de groupe d'espace Fd3m qui est stable et précipite dans la matrice et sous forme de plaquettes aux joints de grains pour les alliages fortement surrevenus.

Le paramètre de maille des précipités de δ' est de a = 0,401 nm et le volume molaire correspondant est de 38.83 cm^3/mol, d'après (Ahmad et Ericsson 1985). Le paramètre de maille de la matrice d'aluminium étant de a_{Al} = 0.404 nm, les précipités sont très cohérents et assurent un durcissement par ordre chimique. Le paramètre de maille de la phase δ étant quant à lui plus éloigné de celui de l'aluminium, a_δ=0,637 nm (Villars et Calvert 1985), il entraine une diminution de la cohérence. On observe une fraction volumique de phase δ' allant jusqu'à 30% dans un alliage binaire Al-10%at.Li, Figure I-8, et ces précipités sont présents dès le début de la maturation après la trempe (Cassada, Shiflet et al. 1991; Kusiñski et Thomas 1995) .

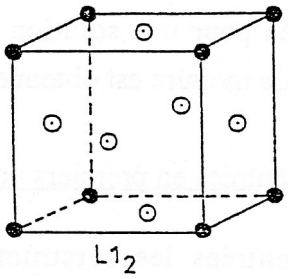


Figure I-7: Illustration de la structure $L1_2$, dans le cas de δ' les atomes de Li sont sur les arêtes du cube et les Al au centre des faces.

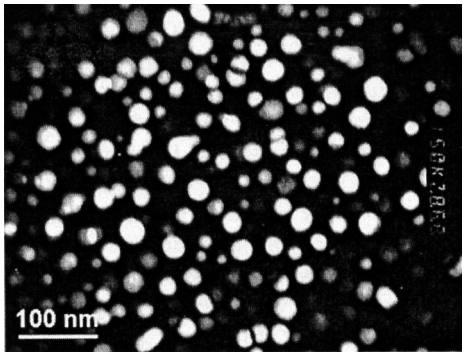


Figure I-8: Observation MET de précipités δ' en champ sombre (Shen, Oh et al. 2006)

La germination de δ' est soumise à controverse. Bien que de nombreux auteurs s'accordent sur le fait que les précipités germent rapidement à température ambiante après la trempe, le mécanisme reste flou. Pour Muddle *et al*, (Muddle et Nie 2006) la germination de δ' est le seul cas de germination homogène dans les alliages d'aluminium, cependant, ils observent une zone sans précipités autour des défauts structuraux ce qui les conduit à penser que cette germination serait assistée par les lacunes. Pour Zhi-Gang, (Zhi-Gang 2004) δ' se développe et coalesce par décomposition spinodale. Wang et Shiflet (Wang et Shiflet 1998), observent qu'il est plus facile pour δ' de germer sur des dislocations coin pour de faibles températures, Figure I-9, le voisinage de la dislocation étant riche en éléments de soluté. Pour (Pickens, Heubaum et al. 1992), la germination de δ' semble plus importante sans dislocations, car ils obtiennent, à l'ambiante, une limite d'élasticité de 593MPa pour un alliage non déformé avant le revenu, contre 520 MPa pour le même alliage déformé à 3%.

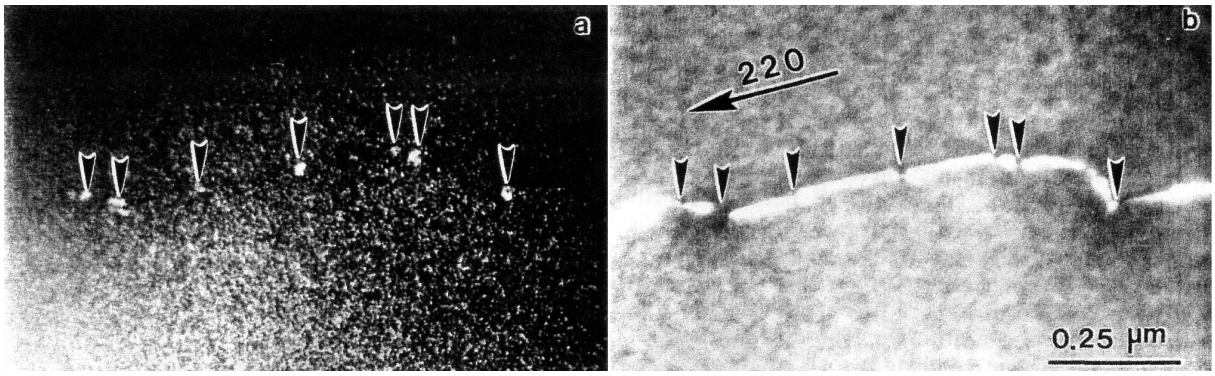


Figure I-9: Observation en champ sombre (a) et en champ clair (b) de précipités de δ' sur une dislocation pour un alliage Al-2.7wt.%Li revenu 5 minutes à 230℃ (Wang et Shiflet 1998)

La présence de précipités de β' (Al_3Zr) stimule l'apparition de δ', ceux-ci jouant le rôle de site de germination hétérogène (Kim 1992). Les précipités de β' étant des dispersoïdes, ils seront brièvement abordés plus tard.

A cette germination de δ' rapidement après la trempe vient s'ajouter une seconde germination de δ' qui se produit après les traitements thermomécaniques classiques de revenu, ou lors du vieillissement en service. On peut donc dans certains cas obtenir une distribution bimodale de précipités δ' (Noble, Harris et al. 2004) influencée par la teneur en magnésium, qui diminue la solubilité du lithium dans l'aluminium (pour 0 à 3wt% Mg, la fraction volumique de précipités secondaires passe de 0 à 0.03). Le cuivre peut également jouer un rôle en formant des zones GPB avec le magnésium qui forment des sites de germination préférentielle pour δ' après une exposition de 1000 heures à 70°C, (Noble, Harris et al. 2006). Tout comme les zones GP au cuivre qui servent de site de germination préférentiel à δ' (Yoshimura, Konno et al. 2003) en diminuant le champ de déformation en compression autour des zones GP.

I.1.3 Les précipités θ' (Al2Cu), S (Al_2CuMg) et Ω (Al_2Cu)

Ces trois précipités entrent dans la même catégorie, ils viennent des systèmes Al-Cu et Al-Cu-Mg et ne contiennent pas de lithium. On les retrouve cependant dans de nombreux alliages à base Al-Li puisque le cuivre et le magnésium sont des éléments d'addition permettant la précipitation durcissante de la phase T_1, précipitation qui sera détaillée dans la partie suivante. Il est fort possible que l'on retrouve un ou plusieurs de ces précipités dans les nuances de cette étude en fonction du traitement thermomécanique que l'on aura fait subir aux alliages étudiés.

Les précipités θ' (Al2Cu)

La phase métastable θ' a une structure tétragonale (a = 0.404 nm et c = 0.508nm) de groupe d'espace I4/mmm (Yoshimura, Konno et al. 2003), Figure I-10. Ces précipités sont semi-cohérents avec la matrice.

Cette phase se présente sous forme de plaquettes dans la famille de plans {100} de la matrice d'aluminium, Figure I-11. Sa germination peut suivre plusieurs mécanismes : germination hétérogène sur des défauts de la matrice (précipités déjà existants ou dislocations), germination sur les zones GP au cuivre évoluant en précipités θ'' puis θ'. Certains cas de germination autocatalytique à l'aide d'autres précipités de θ' ont également été reportés (Perovic, Purdy et al. 1981).

Il existe cependant une distinction entre ces différents types de germination. Le diagramme de phases métastables Al-Cu (Dubost et Sainfort 1991) indique 3 régions métastables à basse température, celle des zones GP, puis θ'' puis θ' et enfin la zone stable θ. Les trois types de précipités diffèrent dans leur stabilité thermique, dans leur cristallographie et la cohérence de ces derniers avec la matrice. Ainsi, les précipités θ'' directement issus des zones GP ont tendance à germer de façon homogène dans la matrice, puis la phase θ', thermodynamiquement plus stable, germe sur les dislocations. Gable *et al* (Gable, Zhu et al. 2001) ne notent aucune différence entre ces deux familles en microscopie, si ce n'est une épaisseur des plaquettes légèrement plus importante pour θ' (0.8 nm pour θ'' contre 1.2nm pour θ'). La phase θ quant à elle ne germe qu'à haute température, supérieure à 300℃. Nous considèrerons donc durant toute l'étude, les précipités en forme de plaquettes présents dans les plans {100} de l'aluminium comme θ' qui est le plus stable thermodynamiquement des deux composés (comparé à θ'').

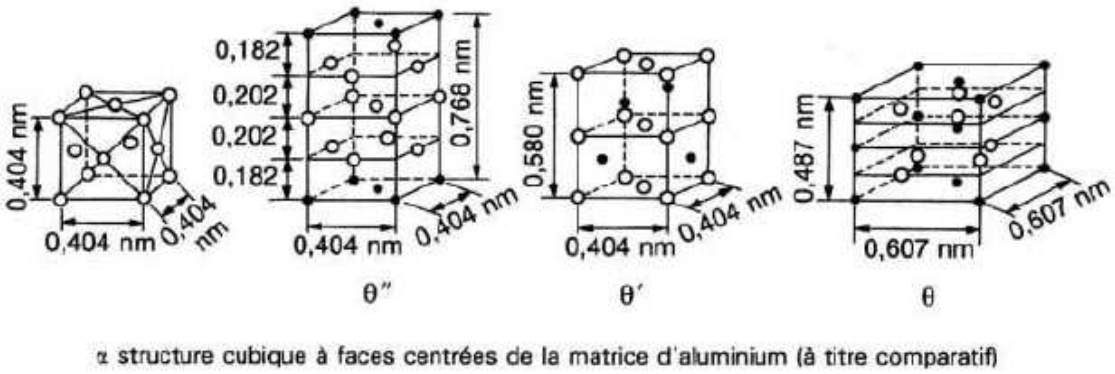


Figure I-10: Réseau des composés intermétalliques métastables et stables θ'', θ' et θ. Les atomes d'Al sont en noir et ceux de soluté en blanc (Dubost et Sainfort 1991).

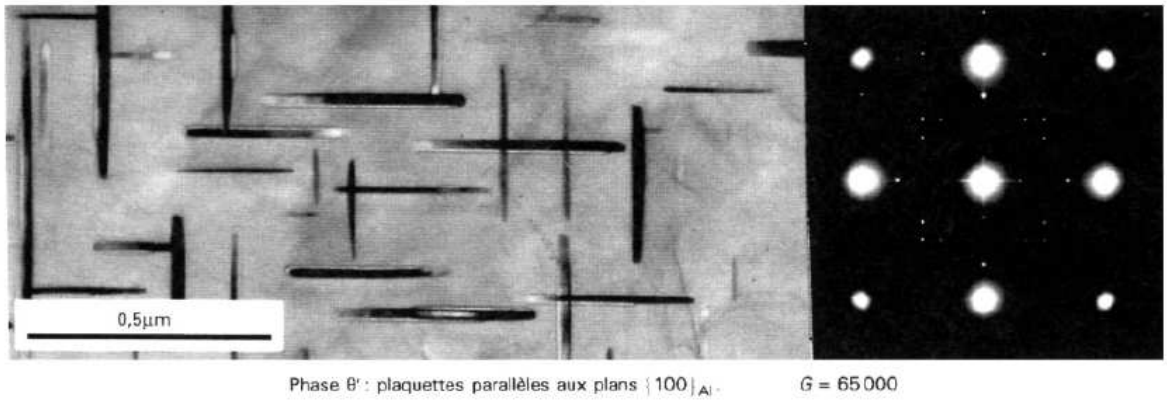


Figure I-11: Champ clair et figure de diffraction d'un Al-4%Cu revenu 24 heures à 250℃ montrant les plaquettes de θ' (Dubost et Sainfort 1991).

Les précipités S (Al_2CuMg)

La phase métastable S' a une structure orthorhombique (a = 0.405nm, b = 0.916 nm et c = 0.720 nm), les précipités croissent dans la famille de plans {021} sous forme de bâtonnets orientés selon la direction <100> de la matrice (Khireddine, Rahouadj et al. 1989).

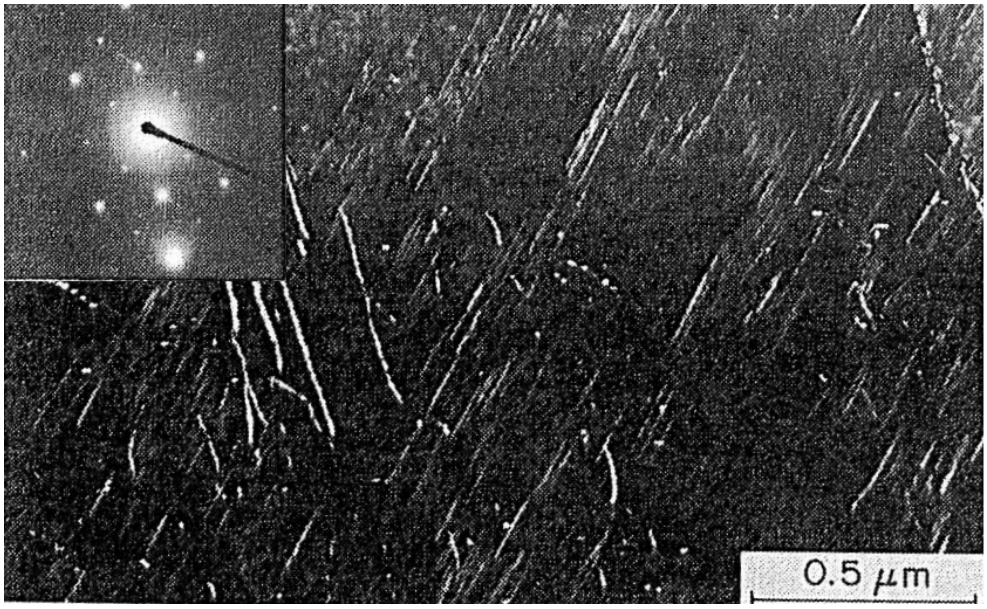


Figure I-12: Micrographie en champ sombre et figure de diffraction montrant la répartition des précipités de S (Khireddine, Rahouadj et al. 1989)

La séquence de précipitation associée implique des co-amas Mg et Cu qui évoluent en zones GPB (cf I.1.1) et a été étudiée en détails par (Ringer et Hono 2000; Bastow et Hill 2006). La germination de S est très influencée par le désaccord paramétrique entre précipités et matrice. Ces précipités ne germent que sur les dislocations de la matrice et s'orientent de façon à ce que leur vecteur de Burgers soit parallèle à $[010]_S$ qui est la direction avec le désaccord paramétrique minimal (Kim et Park 1993). Comme pour θ', une polémique est toujours d'actualité comme le soulignent Starink *et al* (Starink, Wang et al. 1999). En effet il apparaît de plus en plus clair que la phase S' n'est qu'une version déformée de la phase stable S incohérente. La tendance actuelle étant de désigner les phases orthorhombiques de composition Al_2CuMg, déformées ou non comme étant S.

Les précipités de Ω (Al_2Cu)

La phase Ω a été décrite comme monoclinique, hexagonale, orthorhombique ou encore tétragonale (Unlu, Gable et al. 2002). La structure la plus généralement acceptée est orthorhombique de groupe d'espace Fmmm (a = 0.496 nm, b = 0.859 nm, c = 0.848 nm). Ω précipite sous forme de plaquettes dans les familles de plans {111} de la matrice d'aluminium (Hutchinson, Fan et al. 2001), Figure I-13. Ces précipités sont observés pour un fort ratio massique Cu/Mg (>10).

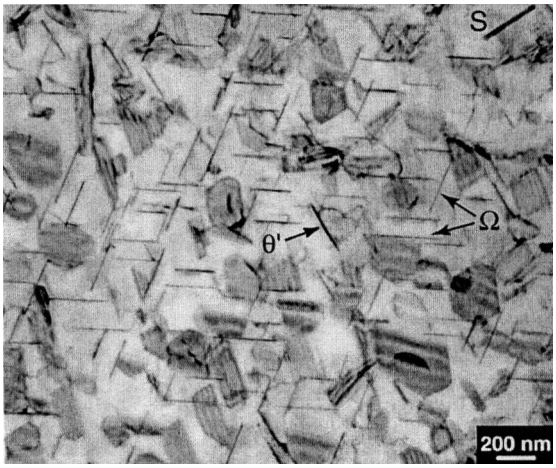


Figure I-13: Image en champ clair d'un Al-4Cu-0.3Mg-0.4Ag mis en solution à 525℃ une heure puis revenu 10 heures à 250℃ montrant une di stribution de précipités de Ω. L'axe de zone est proche de <110> (Hutchinson, Fan et al. 2001)

Le mécanisme de germination de Ω est inconnu à ce jour mais les atomes d'argent et de magnésium en solution solide jouent un rôle clé dans la germination et la croissance de cette phase (Itoh, Cui et al. 1996; Huang et Zheng 1998; Murayama et Hono 2001). Selon Huang *et al*, seul le magnésium est nécessaire à la germination de Ω, l'argent servant de catalyseur à la réaction. Plusieurs auteurs (Huang et Zheng 1998; Hutchinson, Fan et al. 2001; Murayama et Hono 2001) décrivent la germination de Ω en termes d'évolution de co-amas d'Ag-Mg dans les plans {111}. Dans tous les cas observés, une ou deux couches atomiques d'argent et de magnésium ségrègent à l'interface précipité/matrice (Ringer et Hono 2000; Hutchinson, Fan et al. 2001; Unlu, Gable et al. 2002) ce qui a pour effet de réduire le désaccord paramétrique entre précipité et matrice.

I.1.4 Les précipités T_1 (Al_2CuLi)

Les précipités T_1 vont être au centre de cette étude car ce sont eux qui produisent la plus forte contribution au durcissement dans les alliages Al-Li-Cu, cf I.3. Cette partie sera donc plus détaillée que celles sur les autres phases stables ou métastables afin de bien cerner les points importants concernant ces précipités.

Cristallographie de T_1

La phase T_1 est une phase d'équilibre du diagramme ternaire Al-Li-Cu et a été identifiée par Hardy et Silcock (Hardy et Silcock 1955-1956) comme étant hexagonale (a = 0.4965 nm et c = 0.9345 nm). On constate que le paramètre c de T_1 correspond à 4 plans {111} de l'aluminium. Le groupe d'espace communément accepté est P6/mmm.

La structure cristallographique de T_1 a été étudiée dans un premier temps en microscopie électronique à transmission menant à des modèles construits depuis des simulations d'images en haute résolution et des clichés de diffraction. Ces observations effectuées par (Huang et Ardell 1987; Howe, Lee et al. 1988) mènent à une cellule cristallographique dont les plans correspondent aux plans {111} de la matrice. Toutefois, quelques années plus tard (Van Smaalen, Meetsma et al. 1990) ont effectué une étude en rayons-X sur des échantillons massifs menant à une structure plus précise de la maille de T_1. Le paramètre de maille est bien égal à 4 plans $\{111\}_{Al}$ toutefois les atomes de la maille de T_1 forment des couches non planes. On peut clairement voir la différence entre ces deux modèles Figure I-16 et Figure I-17.

Figure I-14: Champ clair d'un Al-2.45Li-2.45Cu-0.18Zr revenu 72 heures à 190°C. On peut y observer 3 variants de T_1 selon (-111) ; (1-11) ; (11-1). (Cassada, Shiflet et al. 1991)

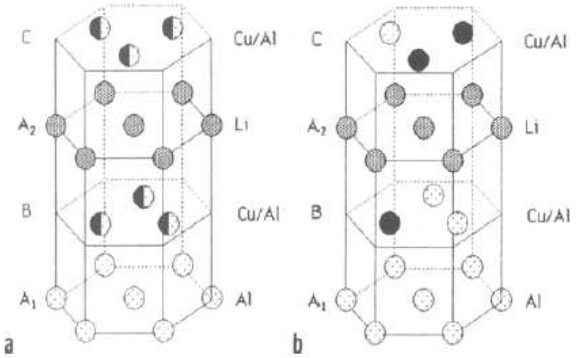


Figure I-15: Deux structures cristallographiques possibles pour T_1 avec un empilement hexagonal de type A_1BA_2C. (Howe, Lee et al. 1988).

La relation d'orientation entre ces précipités et la matrice est $(10\text{-}10)_{T1}||(1\text{-}10)_{\alpha}$; $[0001]_{T1}||[111]>_{\alpha}$ (Howe, Lee et al. 1988). Quatre variants de T_1 sont observés sous formes de plaquettes sur les quatre plans {111} de la matrice d'aluminium (Huang 1992).

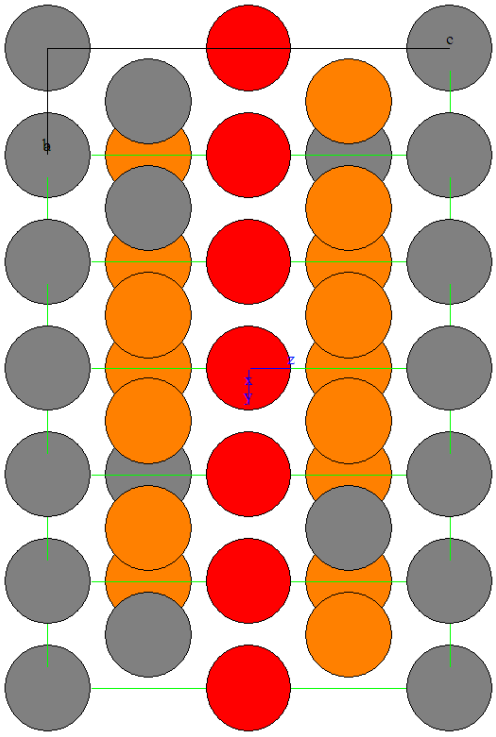


Figure I-16 : Représentation de la maille cristallographique de T_1 proposée par (Huang et Ardell 1987) selon un axe de zone $\{1\text{-}10\}_{Al}$. Le précipité représenté fait une seule cellule selon l'axe c et 3 cellules selon les axes a et b. Al est représenté en gris, Li en rouge et Cu en orange.

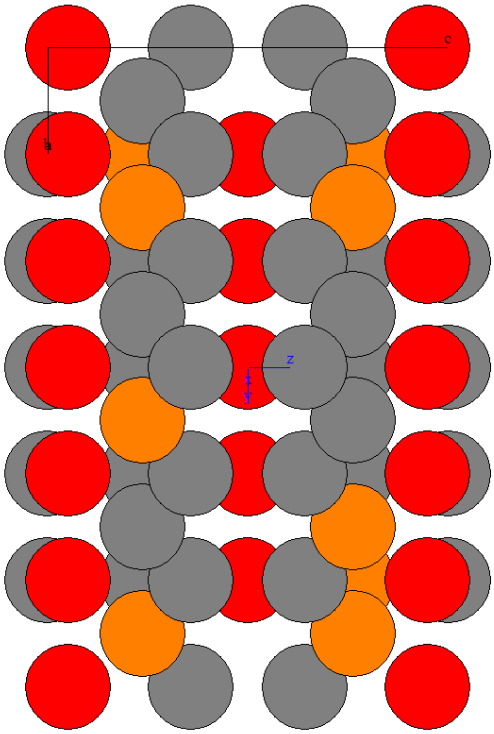


Figure I-17 : Représentation de la maille cristallographique de T_1 proposée par (Van Smaalen, Meetsma et al. 1990) selon un axe de zone {1-10}. Dans les mêmes conditions que Figure I-16. On observe les différences de position atomique à l'intérieur de la maille par rapport à celles attendues pour une structure décrivant la maille de la matrice Al.

Mécanisme de germination

La présence de dislocations dans la matrice est un facteur prépondérant dans les cinétiques d'apparition de T_1 (Gable, Zhu et al. 2001) puisque la germination de ces précipités est assistée par les dislocations.

Le mécanisme de germination de T_1 a été étudié par Cassada *et al* (Cassada, Shiflet et al. 1991). Depuis, ce mécanisme est communément accepté.

La germination de T_1 peut être modélisée par la dissociation d'une dislocation de la matrice en deux dislocations partielles de Shockley (1/6 <112>) au niveau d'un segment vis qui a subi un glissement dévié sur une distance de l'ordre d'un ou deux plans atomiques (111), Figure I-18. Cette dissociation de dislocations parfaites en deux partielles de Shockley crée une faute d'empilement dont la propagation transforme les paires de plans (111) de la structure c.f.c. en structure hexagonale [11-12], Figure I-19. Le super-cran ainsi créé par glissement des dislocations forme une plaquette hexagonale d'aluminium de quatre couches atomiques (0001), pouvant ensuite évoluer chimiquement en germe de plaquette T_1. Les deux dislocations partielles se retrouvent à l'interface de croissance entre les bords de la plaquette et la matrice. Puis ce germe croît dans les plans {111} par diffusion des atomes de cuivre et de lithium. La structure cristallographique proposée par Howe *et al.*, (Howe, Lee et al. 1988) peut également s'obtenir par le même mécanisme, la propagation de deux partielles de Shockley dans les 3èmes et 4èmes plans d'un empilement ABC… de la matrice conduit à un empilement de type A_1BA_2C…où les plans A1 et A2 représentent respectivement des plans d'aluminium et de lithium et B et C des plans mixtes Al/Cu Figure I-20.

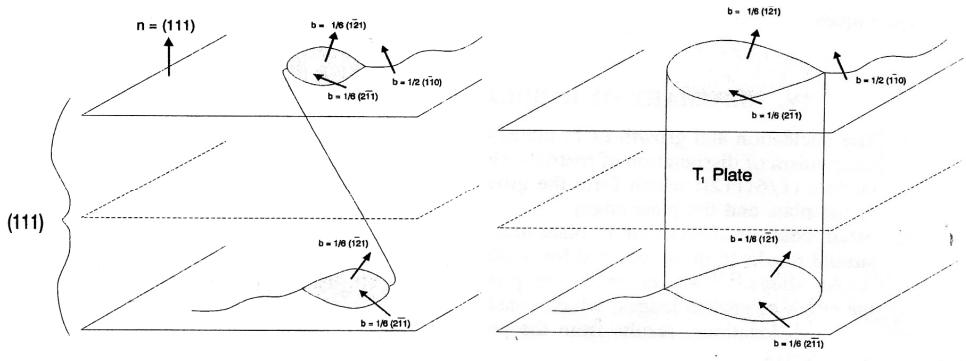


Figure I-18: Mécanisme de germination de T_1 (Cassada, Shiflet et al. 1991)

L'analyse en HRTEM montre que l'épaississement des plaquettes de T_1 se fait par un mécanisme de marches et peut être expliqué par le même mécanisme que la germination. Les nouvelles marches germent au niveau des dislocations dont le vecteur de Burgers est compris dans le plan de l'interface T_1/matrice par ajout de quatre couches atomiques (0001), Figure I-21, la cinétique de croissance étant quant à elle contrôlée par la diffusion du cuivre (Ahmad et Ericsson 1985). L'intersection de deux variants de T_1 peut également conduire à la création de nouvelles marches. On peut donc voir à nouveau l'importance de la déformation plastique préalable sur la germination de T_1 puisque cette dernière ne crée pas seulement nouvelles dislocations mais augmente aussi le nombre de sites potentiels de germination. Aucune information n'a cependant été trouvée sur le mécanisme de germination intergranulaire des précipités de T_1, bien que leur existence ait déjà été illustrée dans la littérature, Figure I-22.

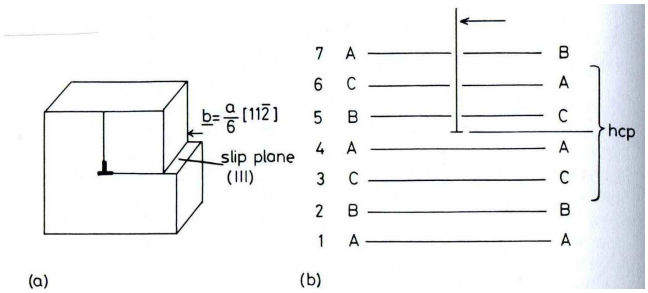


Figure I-19 : (a) : Dislocation partielle de Shockley sur un plan (111) d'un cristal c.f.c. (b) : Faute d'empilement créée par la dissociation de deux dislocations en partielles. On voit bien la création d'un empilement hexagonal ACAC. (Porter et Easterling 1981)

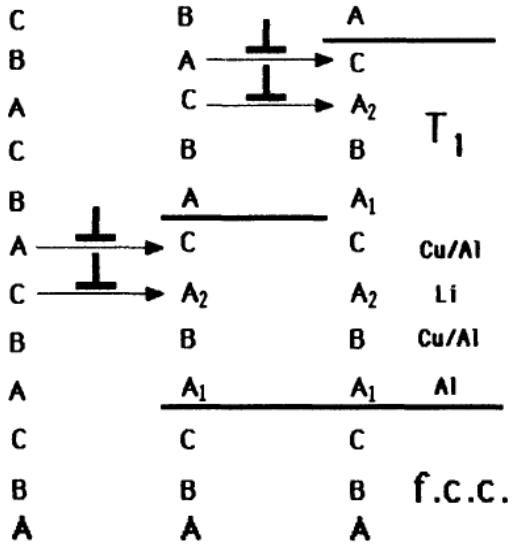


Figure I-20 : Illustration de la transformation requise pour produire un empilement A1BA2C… depuis un empilement ABC...par propagation de paires de Shockley. (Howe, Lee et al. 1988)

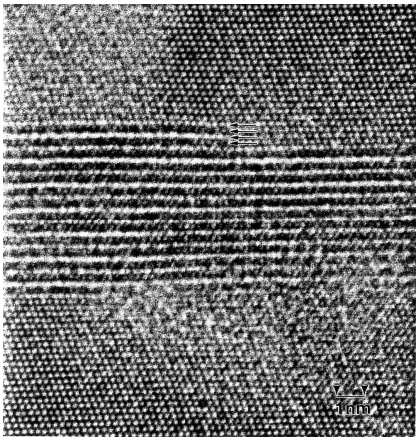


Figure I-21: Image haute résolution montrant la croissance d'une marche de 4 couches atomiques à l'interface T_1/matrice. L'axe de zone est orienté selon [110] (Cassada, Shiflet et al. 1991)

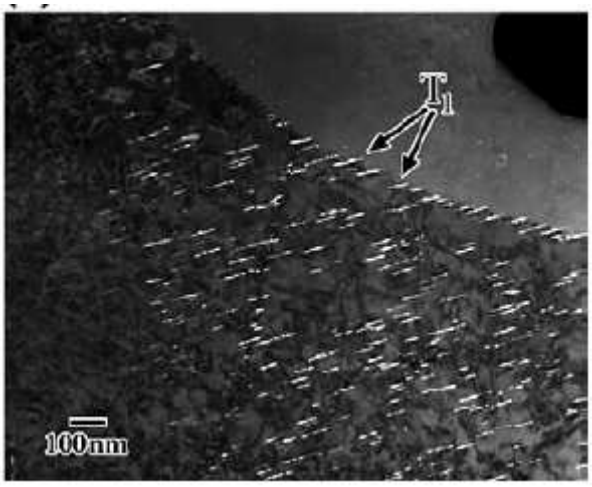


Figure I-22 : Champ sombre montrant de la précipitation de T1 aux joints de grains dans un Al-2.7Cu-1.8Li (wt%) après 24h à 150℃, (Csontos et Starke 2005).

Un cas de précipités identifiés comme étant T_1 mais situés hors des plans {111} a été reporté par Park *et al* (Park et Ardell 1992), ces précipités n'avaient plus la forme de plaquettes mais de bâtonnets dont les axes étaient parallèles à la direction <121>. Les relations d'orientation proposées étant $<10\text{-}10>_{T1}||<3\text{-}21>_{\alpha}$; $<\text{-}12\text{-}10>_{T1}||<121>_{\alpha}$. Le désaccord paramétrique de ces précipités avec la matrice est bien plus important que celui entre la matrice et les T_1 classiques (0.7 contre 0.05%). Cette observation a été faite sur un matériau non déformé et met en évidence la difficulté qu'a T_1 de germer sous sa forme « classique » sans déformation préalable, puisque en l'absence de dislocations, une nouvelle forme de précipité, dont le désaccord paramétrique est plus important, est favorisée et l'apparition des précipités T_1 classiques est retardée.

Influence de l'argent et du magnésium

Ces deux éléments d'addition sont connus pour avoir un effet sur la précipitation de T_1, et de nombreux auteurs ont étudié le sujet (Huang et Zheng 1998; Ringer et Hono 2000; Murayama et Hono 2001). Un point d'importance est que les éléments d'addition tels que Ag, Li et particulièrement Mg diminuent l'énergie de faute d'empilement de l'aluminium favorisant donc la création de fautes qui sont elles mêmes favorables à la dissociation d'une dislocation en deux dislocations partielles nécessaires au mécanisme de germination de T_1. Selon Itoh *et al* (Itoh, Cui et al. 1996), le Mg est également la cause de la création de lacunes octaédriques dans les plans {111}, rapportées (Itoh, Cui et al. 1996; Huang et Zheng 1998) comme étant des sites de germination de T_1 dans les premiers stades du revenu. Gilmore *et al* (Gilmore et Starke 1997) ont également étudié l'effet du magnésium sur la précipitation de T_1 et ont montré une accélération de la cinétique de précipitation dans des alliages contenant 0.54 wt% de magnésium, qu'ils ont interprétée par une stabilisation des lacunes créées durant la trempe par le magnésium, accélérant la diffusion du cuivre et du lithium par la suite.

Une ségrégation importante de Mg a été constatée par sonde atomique (Murayama et Hono 2001) à l'interface des précipités T_1, θ' et Ω, en particulier au niveau des marches de croissance des plaquettes, alors que De Geuser *et al* (De Geuser, Gault et al. 2008) lors d'une étude plus récente constatent cette ségrégation non pas à l'interface mais à l'intérieur des précipités, Figure I-23. Le rôle de ces deux éléments est donc loin d'être clairement identifié, toutefois de nombreux auteurs s'accordent pour dire qu'ils sont favorables à la germination de T_1.

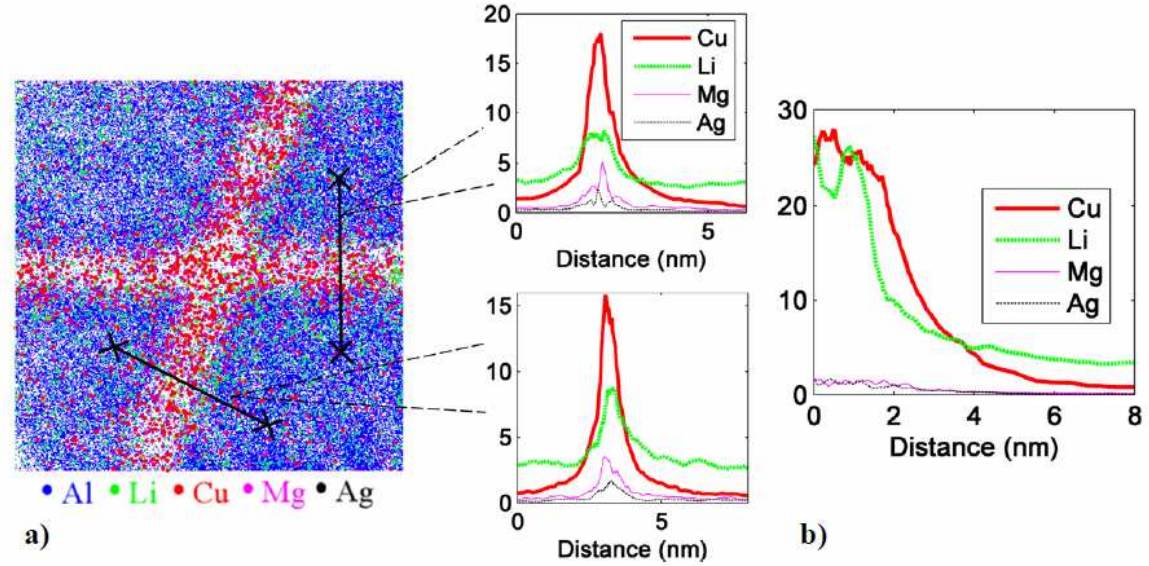


Figure I-23 : a) Image de sonde atomique tomographique montrant deux précipités de T_1 se croisant et les profils correspondant. On constate qu'il n'y a pas de ségrégation de Ag et Mg à l'interface mais dans le précipité. b) Autre profil à travers un précipité de T_1 avec une meilleure correspondance avec la composition Al_2CuLi. (De Geuser, Gault et al. 2008)

Le fait que T_1 et Ω précipitent tous les deux dans les plans {111} sous forme de plaquettes de quelques couches atomiques d'épaisseur rend leur différentiation en MET extrêmement difficile. Un des moyens pour les différencier est de prédire les précipités présents en fonction de la composition de l'alliage ou encore d'observer les interfaces entre précipités et matrice, par exemple en STEM où il est possible de mettre en évidence la ségrégation d'argent et de magnésium mentionnée en I.1.3 ou bien encore en sonde atomique tomographique qui permet d'analyser directement la composition des précipités. Toutefois dans le cas d'alliages de la série 2000, les rapports de concentrations atomiques Cu/Mg sont très inférieurs à 10 et la présence de lithium dans certaines nuances (favorisant la précipitation de T_1) rendent fort peu probable thermodynamiquement l'apparition de précipités Ω.

Autres précipités au cuivre-lithium

Deux autres phases ont été identifiées comme étant des ternaires Al_x-Cu_y-Li_z se rapprochant de T_1, une d'entre elles précipite aux joints de grains sous forme de gros précipités et entraîne la formation de PFZ (Precipitate Free Zones), notamment en δ' ce qui est très préjudiciable pour les propriétés mécaniques de l'alliage (cf I.3).

Cette phase en question a été pour la première fois observée par (Cassada, Shiflet et al. 1986) dans un Al-$Li_{9,02}$-$Cu_{0,98}$-$Zr_{0,18}$, en pourcentages atomiques, et identifiée comme étant icosaédrique, Figure I-24. Les causes de son apparition restent toutefois peu claires, les auteurs suggèrent que la précipitation serait due à du micro maclage. Cette phase, appelée I ou T_2, qui a également été observée par Starink *et al*, de composition $Al_6Cu(Li, Mg)_3$, précipite aux joints de grains et entraîne une PFZ (Starink, Wang et al. 1999), pour des alliages très riches en magnésium (>1 wt%) (Kim et Park 1993). Elle est également favorisée par des traitements de revenu à température importante (> 150°) (Csontos et Starke 2005). De plus (Donkor, Edwards et al. 1992) ont montré que la déformation pré-revenu évitait la formation de T_2 aux joints de grains. Il est donc possible d'éviter l'apparition de cette phase en maîtrisant la composition et le traitement thermomécanique appliqué à l'alliage, ces trois points encouragent le rapprochement avec la phase observée par Cassada *et al*.

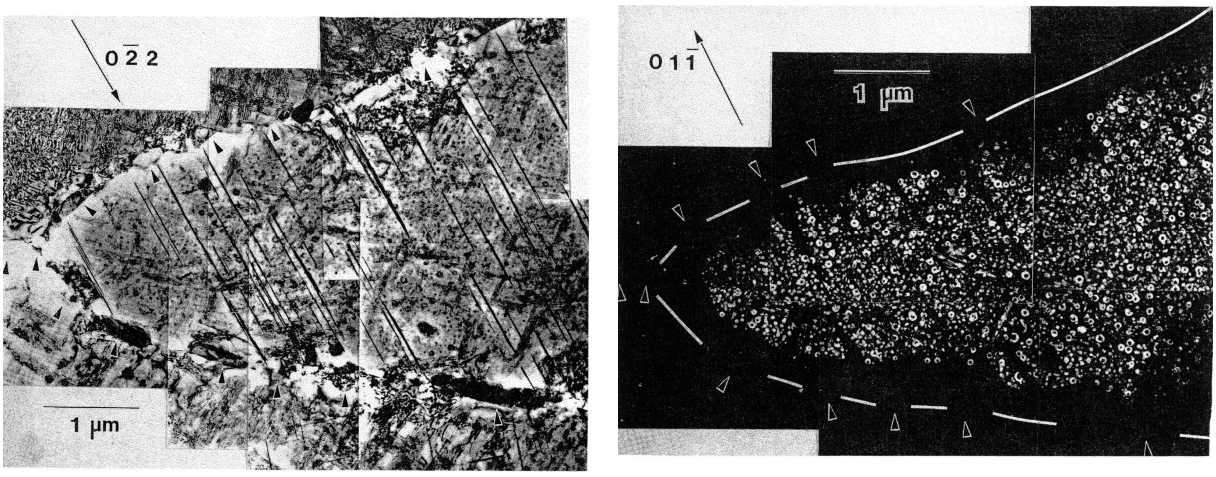


Figure I-24: Champ clair et champ sombre illustrant les précipités de T_2 intergranulaires avec les PFZ en δ' associées (Cassada, Shiflet et al. 1986)

L'existence mais surtout la nature de la seconde phase appartenant également à la famille des T fait aussi débat. Il s'agit du précipité T_B de composition $Al_{7.5}LiCu_4$ et de structure cristallographique CaF_2. Le réseau cristallin de T_B peut être également vu comme un réseau tétragonal distordu, dont les paramètres de maille se rapprochent de ceux de θ' dont la structure est tétragonale. Yoshimura *et al* (Yoshimura, Konno et al. 2003) ont observé des précipités de θ' dont le réseau était distordu ayant évolués à partir de la phase T_B. Ce phénomène a déjà été observé auparavant par Silcock qui a nommé ces précipités T_B'.

I.1.5 Dispersoïdes et intermétalliques

Dispersoïdes

Les alliages d'aluminium contiennent généralement des éléments de transition en faible quantité, de 0.05 à 0.8 wt% (Dubost et Sainfort 1991). Ces éléments ont deux rôles principaux ; l'affinage du grain de coulée et l'inhibition de la recristallisation en formant une barrière au mouvement des joints de grains de forte désorientation. Les éléments les plus utilisés dans les alliages d'aluminium sont le zirconium, le scandium et le manganèse. Ces éléments précipitent en phases binaires ou ternaires lors de la mise en solution sous forme de particules dispersées d'où leur nom de « dispersoïdes ».

Dans le cas des alliages de la série 2000 que nous étudierons les dispersoïdes les plus fréquents sont la phase β', Al_3Zr qui précipite sous forme sphérique dans la matrice. Robson a montré que dans la série 7000, l'obtention d'une distribution de dispersoïdes menant à une fraction minimale de grains recristallisés nécessitait une haute concentration en zirconium, proche de la limite de solubilité (0.13 wt%) et une montée en température lente lors du traitement d'homogénéisation, de l'ordre de 20 heures (Robson et Prangnell 2001).

Dans le cas des alliages de la série 2000, il est également intéressant de noter que les précipités β' peuvent servir de site de germination préférentiels pour les δ' créant ainsi un précipité composite à structure cœur/coquille β'/δ', Figure I-25.

Intermétalliques

Les intermétalliques dans les alliages industriels sont des phases grossières, apparaissant lors du refroidissement de coulée et dues à des impuretés présentes en très faibles quantités dans la solution solide. Principalement ce sont le fer et le silicium qui créent des intermétalliques de type Al7Cu2Fe ou Mg2Si dans les aluminiums. D'une taille de plusieurs microns, ces intermétalliques ont tendance à se briser lors des différentes étapes successives de laminage et de mise en forme industrielles. Ces intermétalliques servent non seulement de sites préférentiels de recristallisation en favorisant la PSN (Particle Stimulated Nucleation) mais ont également un effet négatif sur la tenue en corrosion, la ténacité et les propriétés en fatigue des alliages en favorisant l'amorçage de la corrosion, des fissures ou encore des cupules.

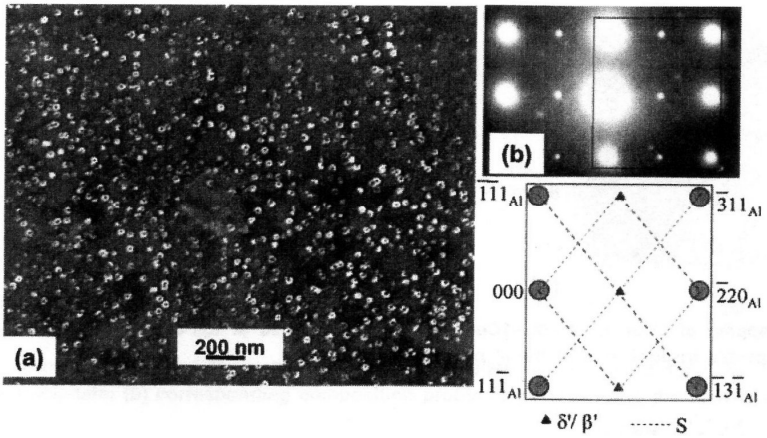


Figure I-25 : Image en champ sombre d'un Al-6Li-1Cu-1Mg-0.03Zr revenu 72h à 150℃ montrant une forte fraction de précipités de δ' ayant germé sur les dispersoïdes β' (coquilles blanches sur cœurs noirs) et figure de diffraction associée (Gao, Starink et al. 2005).

I.1.6 Conclusions

Nous avons détaillé les précipités les plus couramment rencontrés dans les alliages Al-Li-Cu. Tous sont susceptibles d'apparaître dans les alliages de cette étude, bien que la composition initiale de l'alliage joue un rôle sur la précipitation compétitive entre T_1, S, θ' et Ω mais aussi sur la compétition entre T_1 et δ'.

En effet, T_1 prédominera par rapport à θ' pour des rapports de concentration Li/Cu supérieurs à 1 (Gable, Zhu et al. 2001), de même, si la concentration en Mg excède les 0.5 wt%, S dominera la précipitation aux dépends de T_1 (Kim et Park 1993). La compétition entre T_1 et Ω est très difficile à suivre suite à la similitude de la morphologie des précipités, toutefois pour les concentrations de nos alliages (cf. Chapitre II), la phase Ω ne devrait pas apparaître. Enfin, δ' n'apparaît que pour des concentrations en Li supérieures à 1.3 wt% (Kumar, Brown et al. 1996).

Le traitement thermomécanique influence l'état de précipitation. Comme on l'a vu en I.1.4, T_1 nécessite la présence de dislocations ou de fautes d'empilement pour germer correctement. Nous allons donc détailler ci-après l'influence de la déformation ainsi que de la température et du temps de revenu sur la distribution et la nature de l'état de précipitation.

I.2 Genèse des microstructures de précipitation dans les Al-Li-Cu

Les traitements industriels des alliages d'aluminium suivent tous plus ou moins la même séquence. Après l'étape de solidification, l'alliage subit un traitement d'homogénéisation pendant plusieurs heures entre 500 et 600°C suivi d'un laminage à chaud entre 400 et 450°C, puis d'un traitement court de mise en solution aux alentours de 500 à 530°C. Enfin les alliages sont trempés à l'eau puis tractionnés à froid entre 2 et 3% pour relâcher les contraintes internes. Industriellement, cette traction est suivie d'une maturation à température ambiante, cet état résultant est alors appelé T351 puis d'un traitement de revenu afin de précipiter les phases participant au durcissement structural.

Seules les étapes de traction, de maturation et de revenu nous intéressent dans cette partie. Les étapes qui précèdent, telles que le laminage à chaud et le traitement d'homogénéisation, sont des paramètres influençant peu la structure de précipitation des phases durcissantes.

I.2.1 Influence de la déformation

Une étude réalisée par Gable *et al* en 2001 (Gable, Zhu et al. 2001) montre l'importante sensibilité de la microstructure des alliages de la série 2000 aux paramètres industriels. Les résultats présentés dans la Figure I-26 ci-dessous montrent qu'avec des taux de prédéformation différents compris entre 0 et 8%, on peut arriver après revenu à une limite d'élasticité identique pour tous les états, de 450 MPa, avec à chaque fois des microstructures de précipitation de morphologies et de densité différentes. L'effet qualitatif de la déformation est très clair, ce qui est cohérent avec le mécanisme de germination de T_1 que nous avons présenté au paragraphe I.1.4 faisant intervenir les dislocations. Les paires de dislocations dans les Al-Li-Cu étant majoritairement de caractère vis (Huang et Ardell 1988) cela facilite leur dissociation en partielles qui permettent la formation des germes de T_1. Une déformation suffisante conduit donc à une fine distribution homogène de précipités le long des dislocations.

La quantification précise de l'influence de la déformation s'avère par contre complexe. Ces auteurs ont montré que dans l'alliage étudié, passer d'une prétraction de 0 à 2% permettait un gain de 80% sur le temps de revenu pour arriver au pic de dureté, tandis qu'une augmentation de ce taux de traction à 4% et plus n'aboutissait qu'à un gain de l'ordre de quelques pourcents supplémentaires.

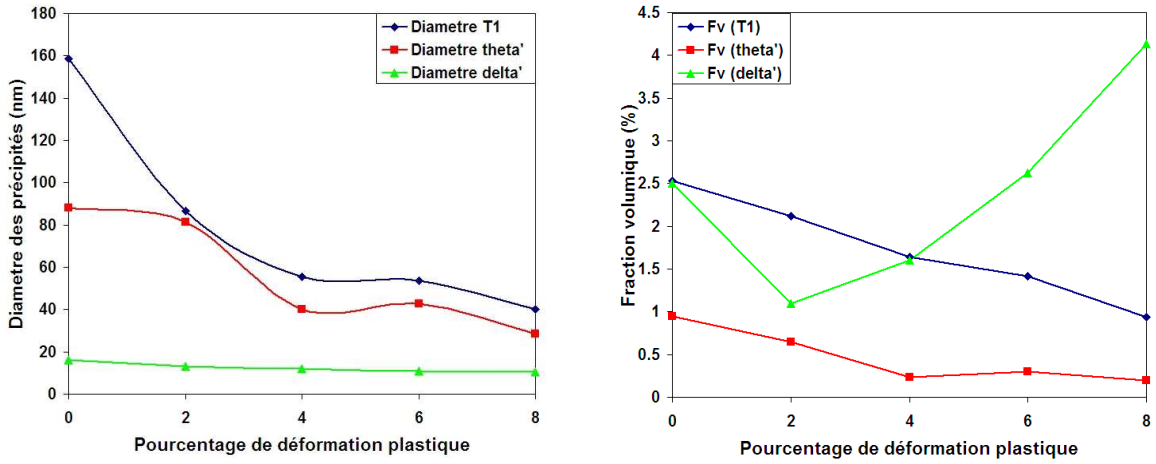


Figure I-26 : Données quantitatives de précipitation pour différents taux de prédéformation menant à une limite d'élasticité de 450 MPa dans un Al-2.7Cu-1.8Li-0.6Zn-0.3Mg-0.08Zr d'après (Gable, Zhu et al. 2001).

Bien que cette prédéformation soit favorable pour la formation de T_1, elle va entraîner plusieurs phénomènes qui vont influencer la formation d'autres précipités.

Tout d'abord, le passage des dislocations dans la matrice annihile un grand nombre de lacunes et cisailler les amas déjà présents dans la matrice, ce qui mène à leur dissolution (Unlu, Gable et al. 2002). Plusieurs auteurs ont confirmé qu'après déformation, on n'observait pas de formation de zones GP lors du revenu (Kumar, Brown et al. 1996; Tolley, Ferragut et al. 2006). Cela peut nuire à la germination homogène de θ' et mener à une distribution hétérogène sur les dislocations de ces précipités. Cela freine également la précipitation de Ω formée à partir d'amas de Ag-Mg (Unlu, Gable et al. 2002). La précipitation de T_1 sur les GP étant marginale par rapport à la précipitation sur les dislocations et les fautes d'empilement, il n'y a aucune diminution de la germination de T_1.

Pickens *et al* (Pickens, Heubaum et al. 1992) ont observé également que la germination de δ' semblait plus importante en l'absence de déformation. Cette observation est toutefois discutable, la fraction volumique de δ' manquante dans un état déformé comparé à l'état non déformé étudié par Pickens *et al* étant sans doute à attribuer à la germination de T_1 qui consomme le lithium nécessaire à la croissance de δ'. D'autant plus que Wang *et al* (Wang et Shiflet 1998) ont montré que δ' pouvait germer à basse température sur des dislocations. Ces auteurs ont souligné le fait que la croissance des précipités était un mécanisme substitutionnel impliquant la diffusion de soluté et de lacunes dans la matrice. D'autres auteurs (Kumar, Brown et al. 1996; Gable, Zhu et al. 2001) n'observent pas de variation notable de fraction volumique de δ' entre les états déformés et non déformés.

Un dernier point qu'il semble important de soulever est l'influence du temps de maturation avant et après déformation. Très peu d'études ont été menées à ce sujet, cependant, Csontos *et al* (Csontos et Starke 2000) ont observé que 3 heures d'attente entre la trempe et la prédéformation conduisaient à une précipitation de δ' conséquente ; on passe d'un gain de 10HB (dureté Brinell) entre 10 min et 3 heures d'attente à un gain de 35HB entre 10 min et 12 heures d'attente. Cette germination de δ', si elle a lieu avant l'étape de détensionnement, peut influencer l'homogénéité de la déformation et nuire à la précipitation homogène de T_1 lors du revenu. De plus le point soulevé par Wang *et al* montre qu'il est également possible pour des temps d'attente longs de faire germer δ' après la déformation mais avant le revenu.

En conclusion on constate qu'un compromis au niveau de la prédéformation est inévitable dès lors qu'on souhaite obtenir à la fois des précipités comme θ' ou Ω qui sont défavorisés par la prédéformation, et des précipités de T_1 qui sont favorisés par la déformation dans la même microstructure. Les précipités de δ' quant à eux ne semblent pas influencés de manière quantifiable par une prédéformation.

I.2.2 Influence de la température et de la durée du revenu

La maîtrise du temps de revenu est un facteur prépondérant dans l'obtention de la microstructure et donc des propriétés mécaniques d'un alliage donné. Le temps de revenu pour atteindre le pic de dureté dépend de la nature de l'alliage et de l'intensité de la déformation subie par ce dernier. Malgré tout il ressort de la littérature que la cinétique de revenu dans les Al-Li-Cu est accélérée en fonction du taux de pré-déformation (Donkor, Edwards et al. 1992; Gable, Zhu et al. 2001).

De plus la microstructure des Al-Li-Cu présente de nombreux sites de germination en compétition. En plus de ceux déjà évoqués (germination homogène, dislocations, dispersoïdes), il faut également citer les joints de grains et les sous-joints de grains, pour lesquels le taux de couverture en précipités a une influence particulièrement grande sur les propriétés mécaniques en rupture.

La température de revenu joue alors un rôle très influant. Blankenship *et al* (Blankenship et Starke 1994) ont observé qu'en diminuant la température de revenu, la formation de gros précipités aux sous joints de grains était limitée. En effet, pour une température de 165°C, trois types de sous joints ont été observés pour différentes désorientations : de très gros précipités de T_1 traversant les sous-joints, de nombreux T_1 de la même taille que ceux rencontrés dans la matrice avec un espace inter précipités très fin, et enfin le même type de précipitation que dans la matrice. Abaisser la température à 125°C mène à une précipitation aux sous joints identique à celle dans la matrice. Cette influence de la température sur la précipitation aux sous joints peut être expliquée par l'équation (III.1) ci dessous traduisant le courant de germination hétérogène J^*.

$$J^* = Z\beta^* N \exp\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right)\exp\left(\frac{-\tau}{t}\right) \quad \text{(I.1)}$$

Où *N* est le nombre de sites de germination, *Z* le facteur de Zeldovich, *β** une fréquence d'apport d'atomes de soluté et *ΔG** la force motrice pour la transformation. Les précipités de T_1 de la matrice germent sur des dislocations ce qui requiert une énergie d'activation plus importante que la germination sur des sous joints de grains. Par contre, le nombre de sites de germination dans la matrice est bien plus important, surtout après une déformation. Pour des températures élevées, on a une faible force motrice due à la sursaturation donc la germination se fait sur les sites nécessitant une faible énergie d'activation donc les sous joints, tandis que pour les faibles températures, la force motrice est plus élevée, les sites les plus nombreux sont donc privilégiés (Noble et Thompson 1972), menant donc à une fine précipitation aux sous-joints et une précipitation homogène dans la matrice. La distribution fine ainsi obtenue est une bonne barrière au mouvement de dislocations futures ce qui est en accord avec les observations de Donkor *et al* (Donkor, Edwards et al. 1992) qui constatent que la dureté au pic de revenu augmente lorsqu'on diminue la température de revenu. De même une température trop élevée (>150℃) favorise la précipitation de la phase T_2 aux joints de grains (Csontos et Starke 2005) formant des zones dénudées en précipités (PFZ) diminuant les propriétés de tenue en service de l'alliage. Csontos *et al* ont proposé dans deux articles (Csontos et Starke 2000; Csontos et Starke 2005) d'effectuer des traitements de revenu bi-paliers afin de limiter la précipitation de la phase T_1 aux joints de grains et d'avoir une meilleure homogénéité de la distribution en précipités. Le premier traitement à température moyennement élevée est aux alentours de 120℃ puis le second traitement de temps équivalent à plus haute température (150℃). Le premier traitement a pour effet d'augmenter le nombre de germes possibles dans la matrice et ainsi homogénéiser l'état de précipitation. Ces auteurs constatent une amélioration de 65 % de la ductilité pour une perte d'environ 4% de limite d'élasticité. Ces traitements thermiques bi-palliers favorisent le développement des précipités de θ' aux dépends de T_1, menant à une distribution plus dense de précipités et une meilleure accommodation de la déformation malgré une résistance légèrement moins importante au mouvement des dislocations.

Il est cependant à noter que ce type de traitement ne supprime pas la précipitation de T_1 aux joints de grains, mais cette précipitation est très fine. Une étude parallèle menée par (Kolobnev, Khokhlatova et al. 2004) confirme ces résultats et propose que le premier revenu influence la décomposition de la solution solide, en accord avec Csontos *et al*, et que le second influence quant à lui la morphologie des précipités. Ce traitement a été mené sur deux alliages en parallèle, l'un contenant 2.1 wt% Li, l'autre 1.8 wt% Li, les autres éléments d'addition étant présents en égales proportions. Seul le premier alliage a été affecté positivement par le traitement de revenu bi-pallier, le second n'a montré aucune réponse particulière. Ceci illustre bien la vaste gamme d'interactions possibles entre les microstructures et les traitements thermomécaniques appliqués.

Ces traitements bi-palliers semblent idéaux tant ils offrent une augmentation spectaculaire de la ductilité, sans perte significative de limite d'élasticité, toutefois d'autres propriétés mécaniques comme la ténacité et la tenue en fatigue conditionnent également la tenue mécanique d'un alliage et n'ont pas été étudiées par ces auteurs.

Enfin, en condition de sur-revenu, on assiste à la coalescence des précipités (Ahmad et Ericsson 1985; Özbilen 1997), notamment θ' et δ' avec un développement préférentiel au niveau des joints de grains, entraînant la création de PFZ. T_1 de son côté est un précipité qui résiste très bien à la coalescence même à haute température et sa cinétique d'épaississement est très lente (Gable, Pana et al. 2002). On comprend bien que si la distribution de précipités n'est pas homogène lors des premières étapes du revenu, c'est-à-dire si on a une localisation de gros précipités au niveau des joints de grains, les précipités proches de ceux situés aux joints de grains sont dissous en premier, alimentant les précipités de joint en solutés lors de la coalescence. Ainsi, on a création de gros précipités de T_1 aux joints de grains, tandis que tous les précipités de θ' et de δ' alentours sont dissous pour alimenter ces précipités. Ce mécanisme de dissolution préférentiel mène à la création de PFZ, Figure I-27 et Figure I-28, diminuant les propriétés de tolérance aux dommages (cf I.3).

Enfin, il parait nécessaire de mentionner une nouvelle fois que les précipités de δ' ont une tendance à une germination secondaire bien après le revenu pour des expositions longues à des températures allant de 50 à 80℃. Cet effet thermique a été étudié par Noble *et al* (Noble, Harris et al. 2004; Noble, Harris et al. 2006) et conduit à une distribution bimodale de précipités δ' influençant la tenue en service de l'alliage. En effet, comme on verra plus tard, les précipités de δ' ont une grande influence sur les propriétés de tolérance aux dommages et de fatigue de ces alliages.

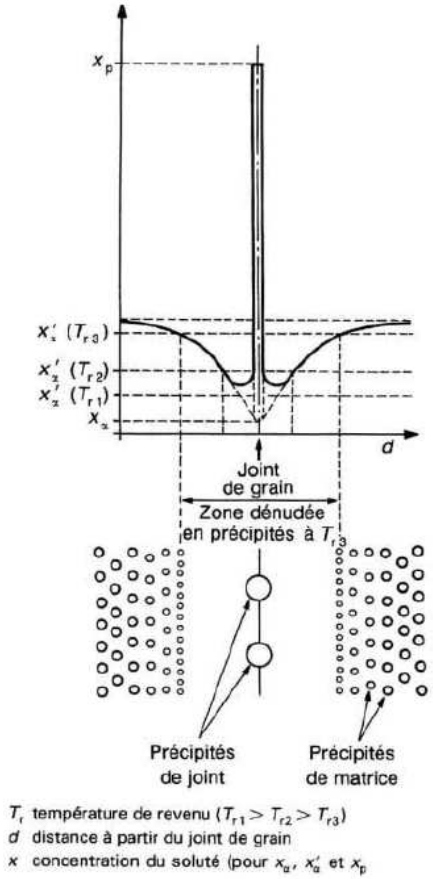


Figure I-27: Création de PFZ par appauvrissement en soluté au joint de grains en présence de précipités de joints (Dubost et Sainfort 1991)

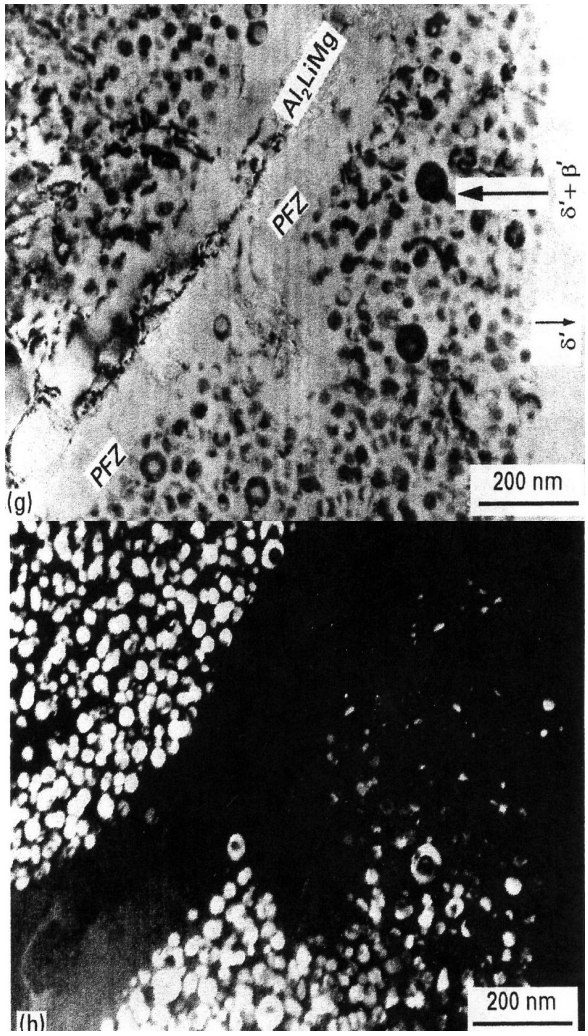


Figure I-28: Champ clair et champ sombre d'un Al-2.3Li-1.8Mg-0.15Zr-0.1Cu démontrant la taille conséquente de certaines PFZ. (Özbilen 1997)

I.3 Influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques

I.3.1 Durcissement structural des alliages d'aluminium

Le durcissement est représentatif de l'augmentation de propriétés mécaniques du matériau, principalement sa limite d'élasticité. La déformation plastique d'un matériau se fait par mouvement de défauts linéaires à l'intérieur du cristal, les dislocations. Ainsi tout élément de la microstructure faisant obstacle à ce mouvement est considéré comme durcissant. Ces différents éléments sont :

- La friction du réseau
- Les joints de grains
- La solution solide
- Les précipités de tous types
- Les dislocations

Les deux premiers facteurs n'ont que peu d'influence dans le cas présent. En effet, la force de Peirls, représentative de la résistance du réseau cristallin est négligeable dans les métaux de structure c.f.c. (Estrin 1996). Le durcissement par les joints de grains, relié à la loi de Hall-Petch, qui montre que la contrainte pour faire bouger une dislocation ou activer une source est inversement proportionnelle à la racine carrée de la taille des grains, n'est pas le but recherché dans le cas des alliages à durcissement structural. La taille des grains varie en fonction de l'état de la tôle, fibrée ou recristallisée, mais reste relativement trop importante, de l'ordre de plusieurs centaines de microns, pour que l'effet Hall-Petch soit un acteur principal du durcissement. Il faut noter cependant que la structure de sous-joints, d'une taille de quelques microns, peut apporter un durcissement significatif à l'alliage. Les trois autres contributions sont par contre à prendre en considération dans le cas d'alliages d'aluminium à durcissement structural.

Durcissement par solution solide

Les distorsions de réseau induites par les éléments en solution solide interstitiels ou substitutionnels créent des champs de contrainte qui vont s'opposer au mouvement des dislocations.

Durcissement par écrouissage

Déformer plastiquement un matériau active des sources de dislocations et donc augmente la densité de dislocations au cœur du matériau. Les interactions entre dislocations étant de type attraction / répulsion, le mouvement d'une dislocation sera influencé par les autres dislocations de la forêt qui constituent une série d'obstacles contribuant ainsi à durcir le matériau.

Durcissement par précipitation

Lorsqu'une dislocation en mouvement rencontre un précipité, deux types d'interactions sont possibles: le cisaillement ou le contournement, que ce soit par un mécanisme d'Orowan ou par glissement dévié. La Figure I-29 ci-dessous rappelle ces deux mécanismes. Contourner un précipité demande plus d'énergie que le cisailler quand sa taille est inférieure à une taille critique, au-delà de cette taille c'est l'inverse, ce qui explique l'existence d'un pic de durcissement pour cette taille critique. Les obstacles au mouvement des dislocations sont donc les précipités cisaillés puis contournés.

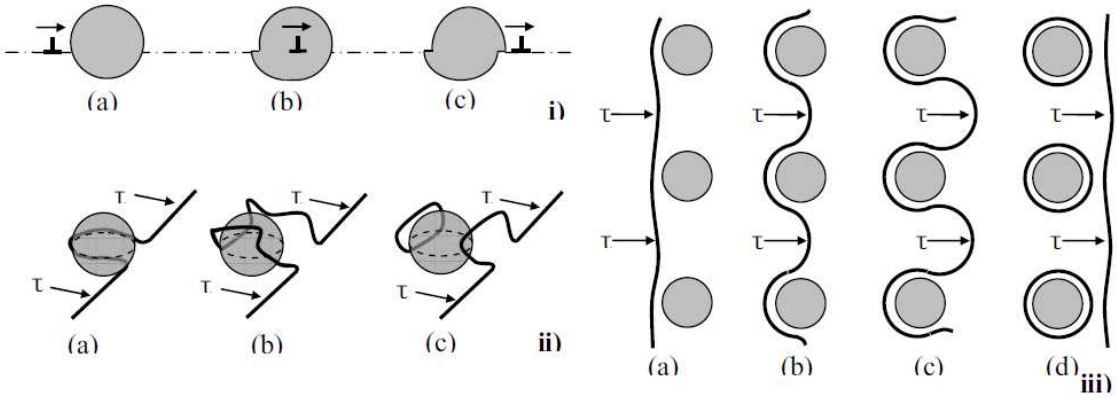


Figure I-29 : i) Cisaillement d'un précipité par une dislocation, ii) Contournement par glissement dévié d'un précipité par une dislocation coin, iii) Contournement d'Orowan de précipités par une dislocation

Dans le cas d'alliages de la série 7000 par exemple dans lesquels le durcissement est assuré par des précipités quasi-sphériques η', les précipités sont cisaillés jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille critique à partir de laquelle ils sont contournés. Cette transition correspond au pic de dureté de l'alliage. Comme on a pu le voir dans les parties précédentes, les microstructures des alliages Al-Li-Cu contiennent une forte proportion de précipités durcissants de forme non sphérique. On peut obtenir une dureté ou une limite d'élasticité élevée et similaire avec des états de précipitation totalement différents. Blankenship *et al* (Blankenship et Starke 1994) ont par exemple montré que l'on pouvait avoir deux microstructures basées sur δ' ou T_1 ayant une même contrainte d'écoulement. Un des cas les plus détaillés a été traité par Gable *et al* (Gable, Zhu et al. 2001) qui arrivent pour différents traitements thermomécaniques à une même limite d'élasticité de 450 MPa. Le pic de dureté des alliages de la série 2000 ne correspond donc pas nécessairement, comme dans la série 7000 par exemple, à la transition cisaillement / contournement des précipités.

La contribution à la dureté de chaque type de précipité n'est pas forcément déterminée, cependant, des ordres de grandeur ont été établis au fil des expériences. L'étude du durcissement maximal a montré que, contrairement à ce qui était couramment admis, le durcissement maximal est atteint non pas avec une fine distribution de précipités sphériques mais sous forme de plaquettes. Nie *et al* (Nie, Muddle et al. 1996) ont montré que les précipités situés dans les plans {111} induisent invariablement une contrainte de cisaillement critique résolue plus importante que ceux situés en {100}. De même, le durcissement produit par une distribution de bâtonnets orientés selon <100> est plus important que celui produit par une distribution de sphères.

De plus il ressort que les modèles actuels permettant de bonnes prédictions font presque tous l'hypothèse que c'est l'épaisseur des plaquettes qui contrôle le durcissement (Nie et Muddle 2001). Dans les alliages Al-Li-Cu, T_1 contribue à environ 90% du durcissement dès que l'alliage a subi une prétraction, prédominance renforcée par les éléments d'addition tels que Mg et Ag favorisant la germination de T_1. Par exemple (Shukla et Baeslack 2007) ont mesuré que dans un alliage AA2195 dans l'état T8, la dissolution presque totale de θ' n'entraîne qu'une chute de dureté de 6.4%. De même, le pouvoir durcissant de S, bien que non quantifié, a été jugé comme étant relativement faible voire négligeable par plusieurs auteurs (Dinsdale, Noble et al. 1988; Genevois 2004). Par contre un manque d'information sur le pouvoir durcissant de δ' en présence de T_1 n'a pas permis de quantifier cet effet, bien que le pouvoir durcissant de T_1 soit supérieur à celui de δ' (Huang et Ardell 1988).

I.3.2 Aspects microscopiques de la déformation

Afin de mieux comprendre le rôle qu'ont les précipités et les joints de grains lors de la déformation, nous allons considérer plus en détails les processus de déformation des alliages Al-Li-Cu.

Tout d'abord, une fois recuits, les alliages Al-Li possèdent une forte anisotropie structurale à cause de la précipitation. (Garmestani, Kalidindi et al. 2002) ont identifié l'anisotropie structurale venant principalement des précipités de T_1 et bien sûr de la déformation à chaud induisant une texture macroscopique. La texture caractéristique de ces alliages est une texture laiton {110}<112> (Chaturvedi et Chen 2006) avec un maximum d'intensité en présence de T_1 créés lors de la déformation à chaud (Vasudévan, Przystupa et al. 1996). Du fait de cette texture, Chaturvedi *et al* ont observé que la contrainte d'écoulement et le seuil de fatigue étaient minimaux après le revenu pour des échantillons prélevés dans une orientation située entre 40 et 65° par rapport à la direction de laminage. Cette diminution vient principalement de la présence des précipités T_1.

La germination de T_1 qui se fait sur les plans {111} ne peut être isotrope puisque le laminage à chaud induit une texture {110}<112> (Kim et Lee 1993). Deux des quatre variants de T_1 sont perpendiculaires au plan de laminage et deux autres sont inclinés de 35.3° par rapport à ce plan Figure I-30.

Cette anisotropie influence l'homogénéité de la déformation, en effet seuls trois des quatre variants peuvent faire obstacle au mouvement des dislocations, celui orienté parallèlement au plan de glissement n'ayant que peu d'influence étant donné que T_1 précipite sous la forme de plaquettes. La contrainte de cisaillement résolue étant la plus forte dans les plans inclinés, le glissement se fait préférentiellement dans ces deux plans, ainsi on arrive à une déformation quasi homogène, Figure I-31. Par contre, lorsqu'on incline de 60° la direction de déformation par rapport au plan de laminage, la déformation se fait sur les deux plans perpendiculaires à la direction de laminage, où la densité de précipités est plus faible et insuffisante pour faire obstacle à la création de bandes de glissement, on a tendance à avoir une déformation plane et à réduire l'allongement à rupture. Les auteurs précisent bien que la présence de précipités δ' ou δ'/β' n'influence en rien le résultat, cet effet étant simplement dû à la texture du matériau et à la cristallographie de T_1.

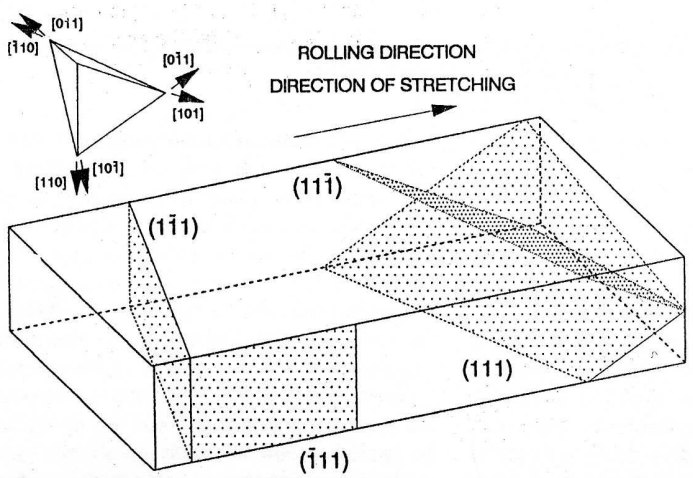


Figure I-30: Schéma de la distribution des 4 plans {111} par rapport à la texture de laminage (100)[1-12] (Kim et Lee 1993)

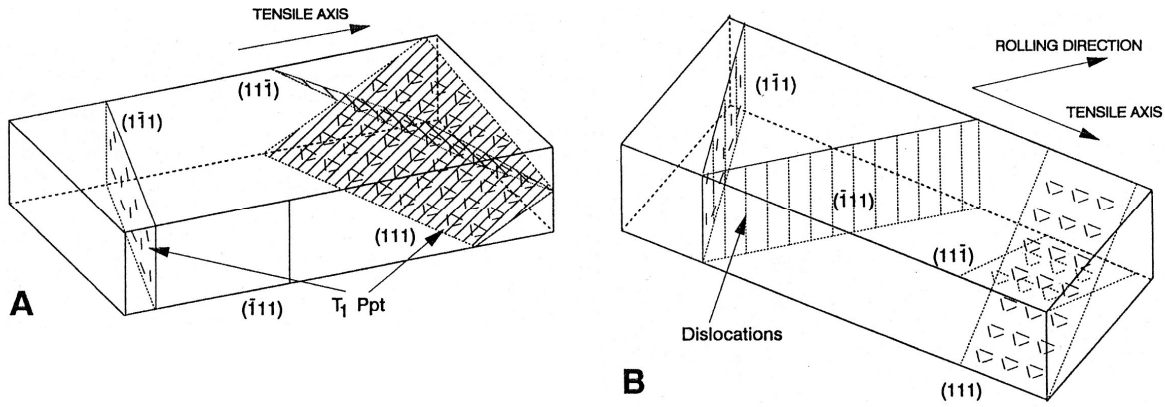


Figure I-31**:** Schémas de l'interaction des dislocations avec les précipités de T1 selon la direction de déformation : (A) parallèle au plan de laminage, (B) incliné de 60° par rapport au plan de laminage (Kim et Lee 1993)

Le mode de rupture principal des alliages Al-Li binaires est essentiellement dû à une localisation microscopique du glissement dans les bandes de glissement (Brechet 1987; Meyer, Cans et al. 1987). Les précipités de T_1 sont plus durs à cisailler que des précipités sphériques, à cause de leur structure et de leur morphologie. Cette difficulté à être cisaillé combinée à la distribution des plaquettes de T_1 dans les plans de glissement de l'aluminium, Figure I-32, participent donc activement à réduire la formation des bandes de glissement et à assurer une meilleure homogénéité de la déformation. Cependant, un compromis concernant la taille des T_1 est nécessaire afin d'apporter une bonne opposition au glissement. En effet, Nie *et al* (Nie, Muddle et al. 1996) ont calculé que si le facteur de forme des T_1 devient trop important (supérieur à 88), les plaquettes sont tellement proches qu'elles vont former des volumes tétraédriques dans lesquels les dislocations sont piégées entraînant une concentration de contrainte suivie d'un cisaillement important des précipités, Figure I-33. Il en va de même pour les précipités de θ' qui au delà d'un facteur de forme de 100 environ délimitent des volumes cubiques. Ces calculs ont été effectués à fraction volumique constante pour des fractions volumiques de 2 et 5%. Un état légèrement sous revenu est donc plus favorable à la tenue mécanique. Bien que la résistance à l'initiation de fissure soit plus faible, cette dernière est plus facilement déviée par des précipités forts de la matrice comme T_1 (Suresh, Vasudévan et al. 1987).

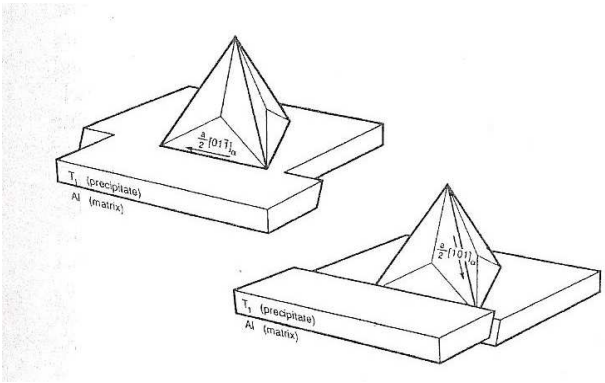


Figure I-32 : Schéma des deux vecteurs de Bürgers pouvant mener au cisaillement de plaquettes de T_1 et illustration de l'effet de ce cisaillement sur la géométrie des plaquettes. (Blankenship, Hornbogen et al. 1993).

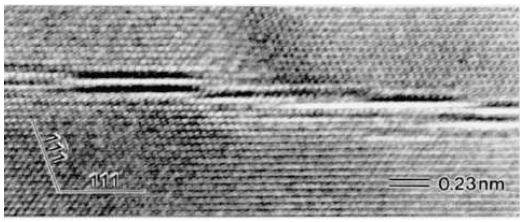


Figure I-33 : Précipité de T_1 cisaillé a plusieurs reprises dans un Al-2.86Cu-2.05Li-0.12Zr provenant d'un échantillon de traction. (Nie et Muddle 2001)

Il est fréquent dans les alliages Al-Li-Cu que les précipités T_1 ne suffisent pas pour empêcher la formation de bandes de glissement, ce qui a pour effet de localiser la contrainte aux joints de grains et donc de favoriser la rupture intergranulaire. En effet, on a vu que les précipités de δ' sont susceptibles de germer dès la trempe en fonction de la composition de l'alliage, un temps d'attente long entre la trempe et la déformation pré-revenu peut donc entraîner une précipitation importante de δ'. Ces précipités seront cisaillés durant les étapes de planage/ détensionnement de l'alliage entraînant une localisation de la déformation et donc la formation de bandes de glissement (Csontos et Starke 2000). La germination de T_1 résultante peut donc ne pas être homogène dans la matrice suite au revenu en raison de cette localisation des dislocations. Deux possibilités ont été proposées pour réduire ce phénomène. La première consiste à favoriser les précipités de S qui diminuent l'influence du glissement plan induit par le cisaillement de δ' (Gregson et Flower 1985; Dinsdale, Noble et al. 1988). Le problème de cette solution vient du fait que S a du mal à germer sans déformation préalable et que cette déformation préalable est également nécessaire pour faire germer T_1 dans la matrice. La seconde possibilité vient du zirconium qui permet de capter une partie du lithium sous forme de précipités composites δ'/β'. Les précipités de β' n'étant que très difficilement cisaillables, la création de bandes de glissement serait diminuée. Cependant, β' ne germe pas de façon homogène dans la matrice (Kim 1992; Hutchinson, Fan et al. 2001; Robson et Prangnell 2001), il existe une zone près des joints de grains où il n'y a pas de β' alors qu'on retrouve de gros β' aux joints de grains. Il se crée alors une zone proche des joints où les précipités de δ' germent directement dans la matrice et sont cisaillés entraînant un cisaillement préférentiel des précipités T_1 menant à une très forte localisation de contrainte au niveau des joints de grains et donc à une rupture intergranulaire.

I.3.3 Rupture ductile

La rupture ductile des alliages Al-Li-X a lieu par cisaillement des plans {111} menant à une rupture intergranulaire dans la majeure partie des cas (Rading et Berry 1996). Cette forte présence de la rupture intergranulaire a été mise en évidence, menant à des valeurs de tenacité de l'ordre de 35 MPa√m, pour un AA2090 en état T8 dans le sens L-TL contre seulement 17 MPa√m dans le sens TC-L où la surface de grains est plus importante et où la rupture intergranulaire est donc favorisée (Blankenship, Hornbogen et al. 1993). Cette anisotropie de la déformation en fonction de la direction de chargement est l'objet de la seconde thèse du projet ALICANTDE effectuée aux Centre des Matériaux de Paris.

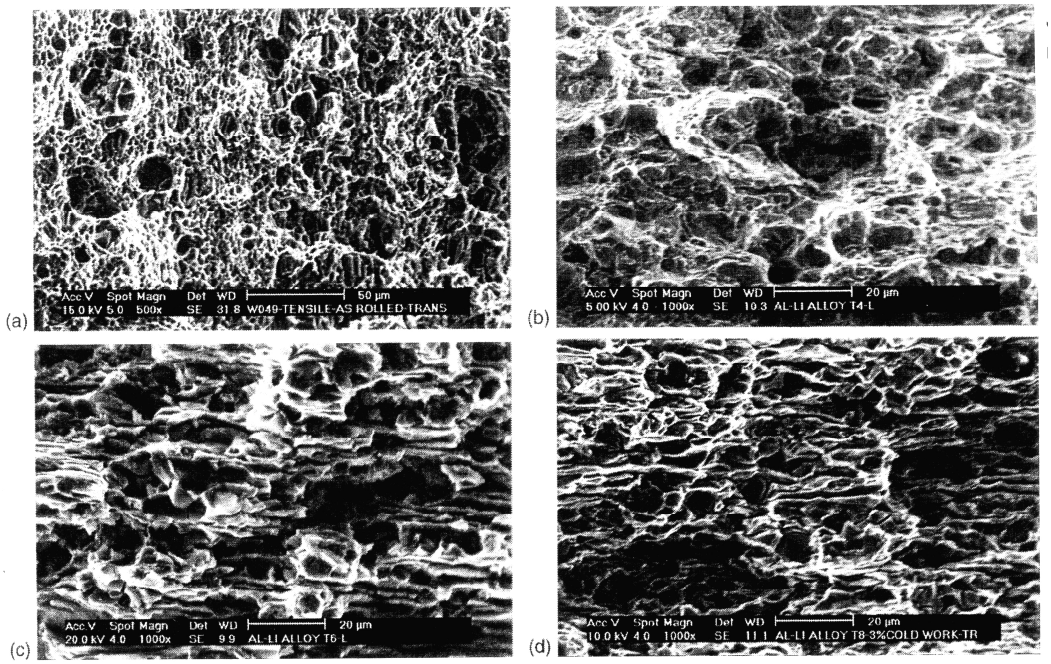


Figure I-34: Echantillons de fractographie d'un Al-5.2Cu-1.2Li-0.33Mg-0.39Ag-0.1Zr dans l'état (a) laminé, (b) T4, (c) T6 (mise en solution puis revenu) et (d) T8 montrant la rupture par formation de cupules dans les états non revenus (T3 et T4) et son évolution en rupture intergranulaire (Gupta, Nayan et al. 2006)

Les causes de la tendance à la rupture intergranulaire des alliages Al-Li-Cu sont nombreuses et ont été fréquemment identifiées (Lynch, Wilson et al. 1993) et sont : (i) les bandes de glissement causées par le cisaillement des précipités, (ii) les gros précipités aux joints de grains accompagnés des PFZ, (iii) les impuretés riches en sodium, (iv) la ségrégation des impuretés aux joints de grains (K, H, Na), (v) la ségrégation du lithium aux joints de grains, (vi) la présence d'hydrures de lithium aux joints de grains. Parmi ces six causes, les deux premières sont dominantes : la présence de bandes de glissement et la présence de précipités aux joints de grains entraînant la formation de PFZ (Suresh, Vasudévan et al. 1987; Vasudévan et Doherty 1987).

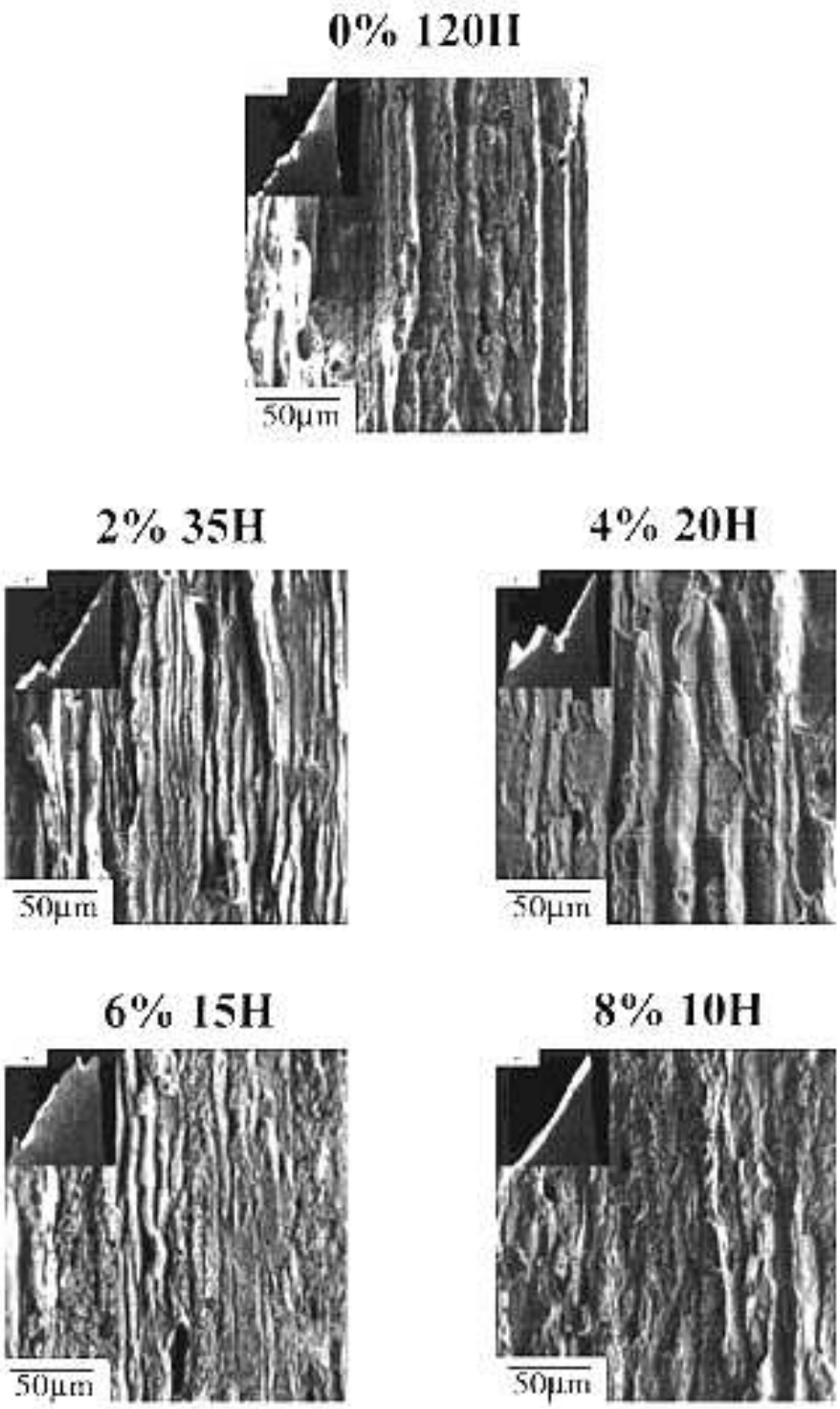


Figure I-35 : Fractographies optiques et MEB d'éprouvettes de traction ayant subi un taux de prédéformation avant revenu différent puis un revenu menant à une limite elastique de 450 MPa (Gable, Zhu et al. 2001).

L'observation de profils de rupture ductile montre clairement la formation de cupules au niveau des joints de grains avec une proportion de rupture intergranulaire augmentant avec le temps de revenu, Figure I-34. Gable *et al* (Gable, Zhu et al. 2001) ont montré lors de l'observation des fractographies des différentes éprouvettes utilisées pour atteindre une limite d'élasticité de 450 MPa depuis différents taux de prétraction, cf I.2.1, que globalement la rupture se faisait avec un angle de 45° par rapp ort à la direction de laminage, signe d'une rupture ductile transgranulaire. Toutefois, ces auteurs ont également observé que l'augmentation du taux de prétraction conduit à une proportion plus importante de rupture transgranulaire et diminue la rupture intergranulaire et le délaminage au niveau des joints. L'explication avancée est le temps de revenu nécessaire pour atteindre la limite d'élasticité souhaitée : plus la prétraction est faible, plus le temps de revenu est long et plus on favorise la précipitation intergranulaire, Figure I-35.

Ces observations appuient l'hypothèse que les précipités aux joints de grains ont une forte influence sur la rupture en chargement mécanique statique. Cependant, seuls les gros précipités ont un effet négatif sur la résistance à la rupture. En effet, (Csontos et Starke 2000) ont observé qu'après un traitement de revenu bi palier, l'alliage étudié gagnait 65% de ductilité en perdant seulement 4% de limite d'élasticité, alors que de fins précipités de T_1 étaient encore présents aux sous joints de grains. Le cisaillement des précipités de δ' entraîne la création de bandes de glissement. Ces bandes localisent la contrainte aux joints de grains et le nombre de dislocations présentes en tête de l'empilement peut directement être relié à la fraction volumique de précipités cisaillés donc de δ' (Duva, Daeubler et al. 1988).

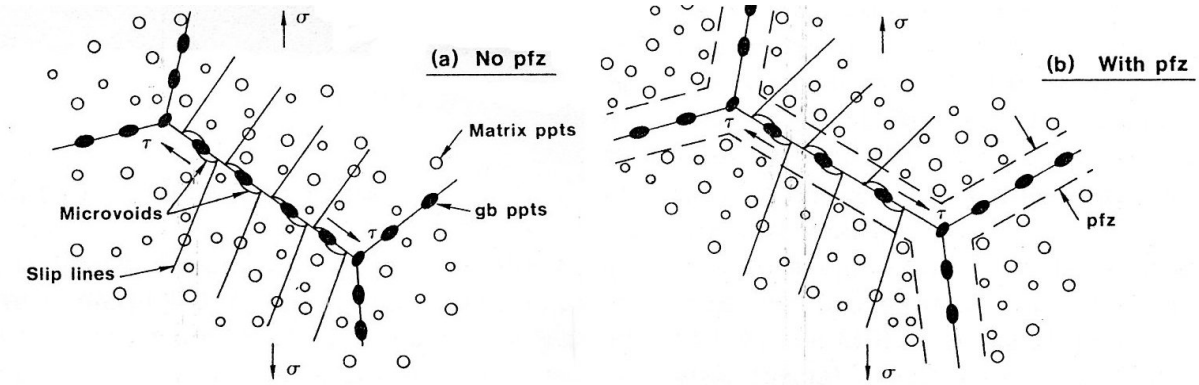


Figure I-36: Représentation schématique des processus de déformation (a) en l'absence de PFZ et (b) en présence de PFZ (Vasudévan et Doherty 1987)

Dans le cas d'absence de PFZ, les précipités de la matrice font obstacle au mouvement des dislocations, limitant ainsi l'intensité de la concentration de contrainte et le nombre de bandes de glissement. En présence de PFZ, à partir d'une certaine distance du joint de grains il n'y a plus d'obstacle au mouvement des dislocations et la triaxialité des contraintes est donc beaucoup plus importante au niveau du joint car plus de dislocations peuvent parvenir en tête d'empilement. Dans les deux cas, la différence énergétique créée par l'interface entre matrice et précipité de joint favorise alors la création de cupules. La précipitation intergranulaire influence donc la rupture ductile à la fois en favorisant la création de PFZ par dissolution des précipités matriciels et la création de cupules.

I.3.4 Propriétés en fatigue

Les alliages Al-Li étant principalement utilisés dans des applications de fuselage, ces derniers sont soumis à des cycles de charge / décharge lors du service. Une bonne tenue en fatigue est donc primordiale pour que ces alliages soient commercialisables. Les aspects mécaniques de la tenue en fatigue et de la propagation de fissure ne seront que très peu abordés ici, puisque c'est le thème de la troisième thèse du projet ALICANTDE se déroulant à l'ENSMA de Poitiers. Toutefois, comprendre l'influence de la microstructure sur la tenue en fatigue est nécessaire dans l'optique de la recherche d'un compromis dans le traitement thermomécanique. Une bonne tenue en fatigue nécessite des précipités cisaillables ainsi qu'une absence de pièges à hydrogène facilitant la corrosion sous contrainte (Blankenship, Hornbogen et al. 1993).

Les précipités impliqués dans les mécanismes de fatigue ont été identifiés comme étant principalement T_1 et δ' (Lewandowska, Mizera et al. 2000). Dans la même étude ces auteurs ont montré qu'entre deux alliages revenus selon le même traitement thermique mais ayant respectivement une microstructure composée exclusivement de δ' et une microstructure composée de δ'+T_1, on observait une multiplication par 3 du nombre de cycles à rupture dans le cas de l'alliage contenant T_1. Cette augmentation du nombre de cycles avant rupture est interprétée comme une homogénéisation de la déformation apportée par les précipités de T_1 limitant la formation de bandes de glissement et donc la localisation de la déformation.

Le nombre de cycles avant rupture n'est pas le seul point déterminant dans la fatigue des alliages industriels, la vitesse d'avancée de fissure est également un facteur à contrôler, en effet le nombre de cycles avant rupture prend en compte l'inititation de fissure tandis que la vitesse d'avancée nous renseigne sur la phase de propagation. L'influence de l'état de précipitation sur l'avancée de fissure a été étudié par Fragomeni *et al* (Fragomeni, Wheeler et al. 2005). Ces auteurs constatent que ni la présence de T_1 ni l'espacement inter-particule ne jouent un rôle notable, cependant, l'étude du diamètre des précipités de δ' montre que plus les précipités sont gros plus la vitesse d'avancée en tête de fissure est faible. Cette observation est cohérente avec le fait qu'au dessus d'une certaine taille critique, les précipités sphériques sont contournés et non plus cisaillés, la déformation est donc plus homogène, ce qui favorise l'irréversibilité du glissement ainsi que la déviation du chemin de fissure.

Enfin, l'avancée en tête de fissure est également dépendante des conditions atmosphériques favorisant la corrosion sous contrainte. Les gros précipités de T_1 aux joints de grains agissent comme des pièges à hydrogène et sont donc néfastes à la tenue en service (Blankenship et Starke 1994). Il existe donc une proportionnalité entre le temps de sur-revenu et la résistance à la corrosion sous contrainte (Meletis 1987).

En conclusion, pour avoir une bonne tenue en fatigue, la microstructure doit être constituée de précipités de T_1 homogènement répartis sans gros précipités aux interfaces et de précipités de δ' dont la taille excède légèrement le diamètre critique cisaillement/contournement.

L'ensemble des conditions microstructurales pour obtenir des propriétés mécaniques précises sont résumées dans le Tableau 1 ci-dessous, on se rend compte des difficultés à trouver un compromis microstructural remplissant parfaitement les trois conditions.

Propriétés mécaniques	**La microstructure doit :**	**Comportement alternatif**	**Composition de la microstructure**	**Précipités**
Haute tenue mécanique	Réduire le glissement		Précipités résistant au cisaillement et dispersés finement	Soit des δ' au rayon critique cisaillement/ contournement , soit des T_1
Haute ténacité	Favoriser la plasticité et l'écrouissage	Distribution homogène de la contrainte, haute énergie de fissuration	Pas de grosses particules, joints sans gros précipités	Surtout pas de T_2, T_B…
Haute tenue en fatigue	Favoriser la fermeture et la déviation de fissures et donc l'irréversibilité du glissement	Minimisation des interactions avec l'environnement (corrosion sous contrainte)	Précipités cisaillables, pas de phases réactives ni de pièges à hydrogène	δ' au rayon de transition, pas ou peu de précipités aux interfaces

Tableau 1 : La microstructure idéale d'après (Blankenship, Hornbogen et al. 1993)

I.4 Conclusion

Les données quantitatives concernant les microstructures de précipitation des alliages de la série 2000 sont à considérer avec précaution tant les systèmes sont sensibles aux paramètres chimiques et physiques (composition, histoire thermomécanique, températures et durées de revenu). Toutefois, certains points ressortent systématiquement de la littérature.

Les précipités majoritaires sont globalement T_1 et δ', pour tous les traitements thermomécaniques préalables et pour les différents revenus. Leurs fractions volumiques et leurs distributions en taille et spatiale seront toutefois grandement sujettes à ces deux paramètres. Ce sont également les deux précipités ayant une influence importante sur la tolérance aux dommages.

Notre étude portera donc sur l'identification et la quantification des différents précipités présents dans les alliages étudiés en fonction de l'histoire thermomécanique et de l'état thermique de l'alliage. Ces résultats seront ensuite utilisés pour comprendre l'évolution des propriétés mécaniques et de tolérance aux dommages des alliages.

Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous commencerons par présenter les deux nuances d'alliages utilisées lors de cette étude, ainsi que les traitements thermomécaniques qu'ils ont subis afin d'obtenir les états métallurgiques souhaités. Nous nous consacrerons ensuite à l'étude des techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Nous présenterons d'abord les diverses techniques de caractérisation métallurgiques et mécaniques classiques utilisées durant cette thèse, puis nous nous focaliserons sur deux techniques plus spécifiques à savoir la diffusion centrale des rayons-X aux petits angles (SAXS) ainsi que les essais mécaniques appelés essais short bars.

II.1 Matériaux et traitements thermomécaniques

II.1.1 Alliages étudiés

Au cours de cette étude, nous étudierons deux alliages industriels de la série 2000, dont les références industrielles sont AA2196 et AA2198. Ces deux alliages d'aluminium-lithium de 3ème génération sont utilisés en tant que peaux de fuselage et pièces de voilure. Le Tableau II-1 récapitule les compositions (% massiques et atomiques), l'état de livraison des alliages ainsi que les traitements thermomécaniques effectués avant leur livraison.

On peut constater que seuls les taux de Cuivre et de Lithium varient significativement d'un alliage à l'autre, la composition en Cu est moins importante dans le AA2196 que dans le AA2198 et inversement pour la composition en Li. Une autre différence est notable, il s'agit de la présence de 0.3% de Manganèse dans le AA2196 alors que le AA2198 n'en contient pas. L'ajout de Mn dans le AA2196 s'explique en plus de son rôle d'anti-recristallisant par la forte localisation de la déformation induite par la précipitation de δ' sphérique (Brechet 1987). Le manganèse forme des gros dispersoïdes incohérents qui aident à réduire cette localisation car ils ne sont pas cisaillables. On peut également voir sur la Figure II-1 que selon le diagramme de Silcock, le AA2198 ne peut, dans les conditions expérimentales présentées, précipiter que deux phases (θ' et T_1), contre quatre phases (GP + δ' + θ' + T_1) différentes pour le AA2196.

		AA2198	**AA2196**
Tôle		24397	197280
Composition (wt% / at%)	**Si**	< 0.08 / < 0.08	< 0.012 / < 0.01
	Fe	< 0.10 / < 0.05	< 0.15 / < 0.07
	Cu	2.9 - 3.5 / 1.23 – 1.48	2.5 – 3.3 / 1.04 – 1.36
	Mn	< 0.5 / < 0.25	< 0.35 / < 0.17
	Mg	0.25 – 0.8 / 0.28 – 0.88	< 0.25 – 0.8 / < 0.27 – 0.86
	Cr	< 0.05 / < 0.05	/
	Zn	< 0.35 / < 0.14	< 0.35 / < 0.14
	Ti	< 0.1 / < 0.06	< 0.1 / < 0.06
	Zr	0.04 – 0.18 / 0.01 – 0.05	0.04 – 0.18 / 0.01 – 0.05
	Na*	< 10	< 10
	Ca*	< 20	< 20
	Li	0.8 – 1.1 / 3.11 – 4.26	1.4 – 2.1 / 5.34 – 7.91
	Ag	0.1 – 0.25 / 0.02 – 0.06	0.25 – 0.6 / 0.06 – 0.15
Epaisseur finale (mm)		6	12 ramené à 6 par usinage
Homogénéisation			
Mise en solution			
Trempe à l'eau			
Traction		Entre 2 et 4%	Entre 2 et 4%
Revenu (état livré)		T351	T351

Tableau II-1 : Compositions nominales en pourcentages massiques et atomiques, et traitements thermomécaniques des alliages étudiés effectués au CRV. Les compositions des éléments marqués d'un astérisque sont données en ppm.

Les tôles ont subi un laminage à chaud puis à froid leur conférant une structure granulaire de laminage, cette structure est présentée pour chaque alliage Figure II-2 et Figure II-3. Les notations L, TL, TC seront employées par la suite et correspondent respectivement aux directions Laminage, Travers Long et Travers Court. Les échantillons ont été polis jusqu'à une granulométrie de 1µm puis par attaque anodique dans une solution d'HBF_4 à 3.4% sous une tension de 25V et un courant de 1A pendant environ 30 secondes. On utilise une cathode en aluminium raffiné afin d'éviter tout dépôt sur la surface de l'échantillon. Les observations sont réalisées sous une lumière polarisée. Ces observations ont été réalisées par S.Richard dans le cadre de la 3ème thèse du projet ALICANTDE.

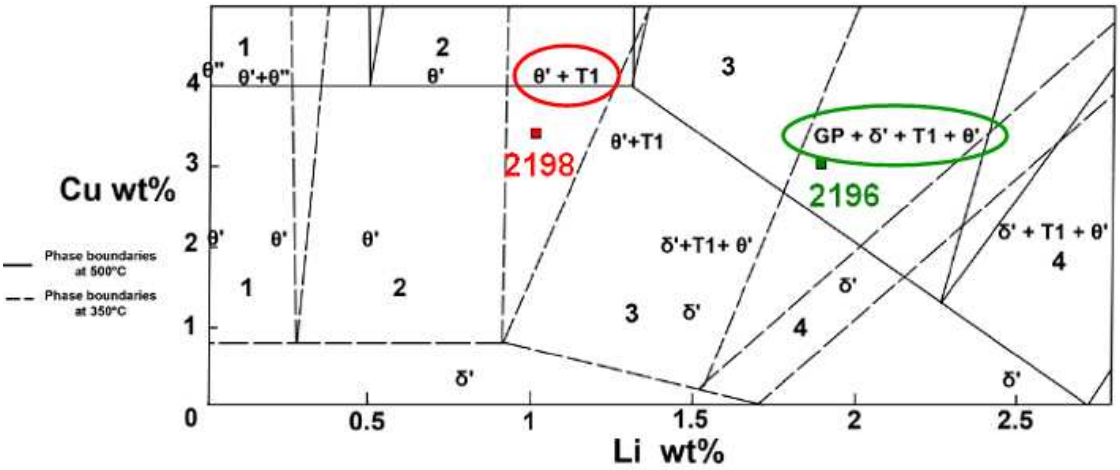


Figure II-1 : Précipités formés dans différents alliages ternaires Al-Li-Cu après 16 heures à 165°C d'après (Silcock 1959-1960). Les deux nuances étudiées sont placées sur le graphique, on constate que le AA2198 n'est censé précipiter que deux phases T_1 et θ' contre 4 phases pour le AA2196.

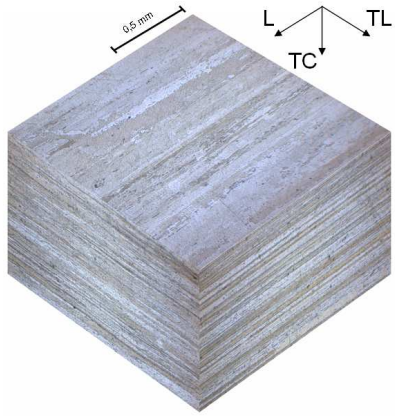


Figure II-2 : Structure granulaire de la tôle de AA2198. Les grains sont très fins et très allongés. (S. Richard)

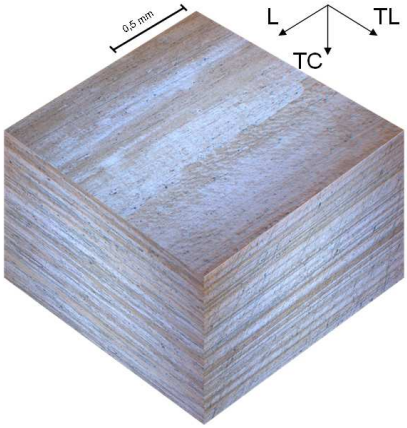


Figure II-3 : Structure granulaire de la tôle de AA2196. Les grains sont légèrement plus épais que dans le AA2198 (S. Richard)

Afin de vérifier que la répartition des principaux éléments d'addition était homogène dans la tôle, un profil d'analyse à la microsonde de Castaing a été effectué pour les deux nuances sur les éléments Cu, Mg, Ag, Zr, les résultats sont présentés Figure II-4 et Figure II-5. Le lithium ne peut pas être détecté à la microsonde, car trop léger, et les autres éléments ne sont pas présents en quantité suffisante pour être détectés. La teneur en aluminium a été déterminée par complément à 100%. On constate que les valeurs obtenues sont très proches de la composition nominale. La répartition de ces 4 éléments d'alliages est uniforme sur les 3 profils effectués, on peut donc supposer qu'aucun phénomène de macro-ségrégation n'a eu lieu durant la solidification de l'alliage. Afin d'éviter tout problème éventuel d'appauvrissement en soluté au cœur de l'alliage ou de ségrégation de surface lors de traitements de mise en solution effectués au laboratoire, les prélèvements d'alliages ayant subi une remise en solution expérimentale ont tous été effectués à quart de tôle.

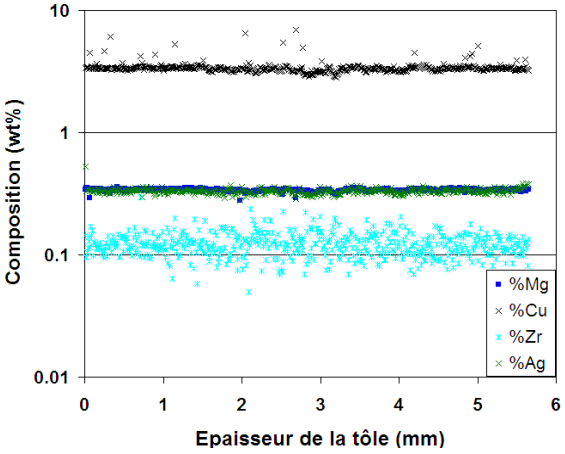


Figure II-4 : Profil en microsonde de Castaing des éléments d'addition du AA2198 sur les 6mm d'épaisseur de la tôle.

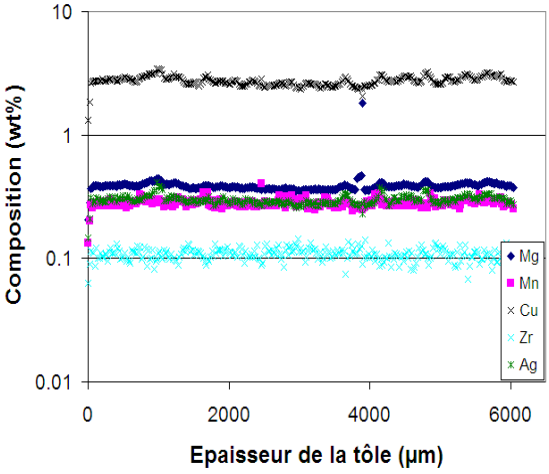


Figure II-5 : Profil en microsonde de Castaing des éléments d'addition du AA2196 sur les 6mm d'épaisseur de la tôle.

II.1.2 Traitements thermomécaniques

Depuis la coulée jusqu'au revenu, les alliages d'aluminium subissent un ensemble de traitements thermiques et de traitements mécaniques. Cet enchaînement complexe comprend notamment après la coulée divers traitements d'homogénéisation et de laminages à chaud et à froid qui vont déterminer la structure granulaire à froid de l'alliage qui a été caractérisée en II.1.1. Les étapes se déroulant après le laminage, auxquelles nous nous intéresserons conditionnent l'état de précipitation. Un résumé de ces différentes étapes est présenté Figure II-6. On peut également constater dans cette figure l'évolution de la morphologie de précipitation durant les différentes étapes du traitement thermomécanique. D'une distribution hétérogène de gros précipités, on passe à une microstructure dénuée de précipité après la mise en solution pour arriver à une microstructure composée d'une distribution homogène et isotrope de petits précipités après le revenu.

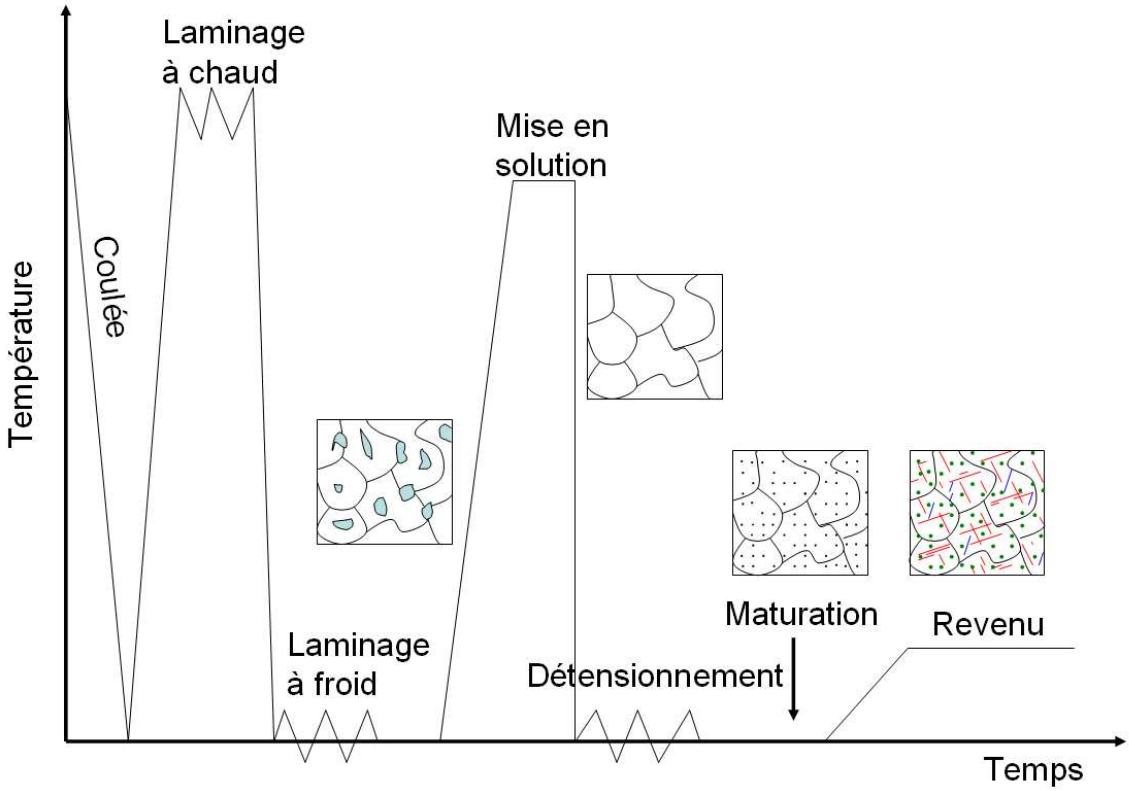


Figure II-6 : Séquence des traitements thermomécaniques utilisés dans l'industrie pour les alliages de la série 2000. On constate l'évolution de la morphologie des précipités durant les diférentes étapes avec durant le revenu la précipitation des phases telles que T_1, θ' ou δ'.

Mise en solution et trempe

La mise en solution s'effectue après le laminage à froid, à une température où l'on va dissoudre les précipités grossiers formés durant les étapes précédentes du traitement. Les éléments d'addition participant à la précipitation durcissante tels que le lithium, le cuivre ou encore le magnésium pouvant se trouver dans ces gros précipités sont donc redistribués dans la solution solide. La température et la durée du traitement de mise en solution sont optimisés afin d'éviter tout problème de fusion locale ou d'appauvrissement en surface du soluté. La structure granulaire n'est pas affectée par ce traitement grâce à la présence de dispersoïdes dont le rôle a été évoqué au chapitre précédent.

Un des derniers rôles de la mise en solution est la création d'une forte densité de lacunes. Ces lacunes servent d'accélérateur à la précipitation ultérieure, notamment celle des zones GP. Toutefois la densité de lacunes obtenues dépend de la vitesse de trempe. La trempe, effectuée rapidement par immersion ou aspersion d'eau a pour but de figer la microstructure obtenue lors de la mise en solution. La solution solide résultante est donc sursaturée à la fois en éléments d'addition mais également en lacunes. Lors de la trempe sur des tôles épaisses, le refroidissement n'est pas homogène et on a à la fois apparition de contraintes internes et d'une précipitation hétérogène grossière, notamment au niveau des joints de grains. L'effet des différentes vitesses de trempe sur les propriétés mécaniques du AA2198 sera étudié lors du Chapitre 4.

Dans le cas des essais expérimentaux effectués certains des échantillons étudiés ont subi un traitement de mise en solution en laboratoire. Ce traitement consistait en un maintien en température de 40 minutes à 550°C dans un four à air, avec introduction à four chaud, suivi immédiatement après par une trempe à l'eau froide (15°C), à l'eau bouillante (80°C) ou à l'air.

Détensionnement et maturation

Le détensionnement mais également le planage sont des étapes industrielles servant à relaxer les contraintes internes induites par la trempe depuis la température de mise en solution. Cette relaxation s'opère en appliquant une légère déformation plastique, de l'ordre de 2%, au matériau. Le plus souvent il s'agit d'une traction dans le sens de laminage de la tôle.

Industriellement les alliages sont stockés sous forme de bobines ou de tôles avant les traitements finaux de revenu, mise en forme, peinture…. Cette attente se fait donc à température ambiante et est appelée maturation, elle peut durer de quelques jours à plusieurs mois. La solution solide obtenue après la trempe étant sursaturée, elle se rapproche alors de l'équilibre en formant des petits précipités, ou encore des zones de Guinier-Preston (cf Chapitre I). Ces zones vont par la suite pouvoir servir de sites de germination hétérogène, ou homogène pour la précipitation.

Les alliages industriels ayant subi un détensionnement de l'ordre de 2% suivi d'une maturation à l'ambiante seront appelés état T351, la dénomination T3 correspondant à l'état thermique et le suffixe 51 signifie que l'alliage a subi un détensionnement après la trempe. Dans le cas où la mise en solution a été faite en laboratoire, le détensionnement a été effectué par traction allant de 0 à 8% de déformation plastique. Les échantillons ayant subi ce type de traitements ont une dénomination autre que T351 pour ne pas prêter à confusion.

Revenu

Suite à la maturation, les alliages subissent un traitement thermique à une température modérée, généralement comprise entre 120 et 170°C. Ce traitement thermique est au centre du durcissement structural puisque qu'il permet la précipitation de phases stables et métastables. Durant le revenu, la dureté de l'alliage passe par un maximum appelé pic de dureté (T8). En deçà du pic de dureté, on parle d'alliages sous-revenus et d'alliages sur-revenus au delà.

Les traitements de revenu s'accompagnent d'une montée en température relativement lente, comprise entre 5 et 50°C/h, permettant la dissolution de certains amas formés durant la maturation. Cette réversion de la microstructure entraîne une chute de dureté lors des premiers stades du revenu.

Dans le cas des alliages étudiés, les traitements thermiques consistent en une rampe en température de 20°C/h jusqu'à 155°C puis un pallier en température pour des durées allant de 15 minutes à 500 heures. Ces traitements s'effectuent tous dans un four Carbolite tubulaire, sous air. A la fin du pallier à 155°C les alliages sont trempés à l'eau pour figer la microstructure de précipitation résultante.

II.2 Techniques de caractérisation

Nous présenterons ici les méthodes d'observation microstructurales puis les méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques. Les techniques plus spécifiques à l'étude seront détaillées au cours des deux parties suivantes.

II.2.1 Observations de la microstructure

Observations optiques et attaques métallographiques

Un microscope optique équipé d'un prisme Wollaston (assemblage particulier de deux cristaux biréfringents) a été utilisé pour observer des bandes de glissement persistantes en contraste interférentiel différentiel également appelé contraste Normaski (Usson 2000) sur des éprouvettes fortement déformées.

Afin de réaliser ces observations, les éprouvettes ont été polies avant déformation sur toute la gamme de polissage usuelle jusqu'à une granulométrie de 1µm puis à la silice colloïdale pendant 5 minutes afin d'éliminer toutes traces d'écrouissage de surface éventuel. Ces étapes de polissage ont été suivies d'une attaque chimique au réactif de Keller (HNO_3 2.5%, HCl 1.5%, HF 0.5%, H_2O) pendant une durée d'environ 3 minutes afin de révéler les joints de grains.

Microscopie confocale interférométrique

La microscopie confocale a été utilisée afin de caractériser l'influence du temps de revenu sur la localisation de la déformation dans le AA2196 et le AA2198. Cette technique permet d'obtenir le relief de la zone observée à l'aide d'un balayage vertical à faible profondeur de champ, en prenant une série de clichés pour lesquels on a égalité des chemins optiques sur une gamme de Z définie par l'utilisateur (Usson 2000). Cette série de clichés permet ensuite d'obtenir une reconstruction 3D de la zone étudiée. On peut ainsi obtenir par exemple l'évolution de la taille des bandes de glissement dans un alliage en fonction du temps de revenu avec une précision de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ces observations ont été réalisées sur un Talysurf CCI 5000 à l'ENSMA de Poitiers.

La préparation des échantillons est la même que celle utilisée pour les échantillons observés en contraste Nomarski.

Microscopie électronique à balayage (MEB) conventionnel, FEG, et EBSD

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans la caractérisation de fractographie sur des éprouvettes de traction et des éprouvettes short-bars. La plupart des observations ont été effectuées sur un MEB Leo Stereoscan 440 sous une tension d'accélération de 20kV. Lorsque des observations plus fines étaient requises un MEB FEG Zeiss Ultra-55 (canon à effet de champ) a été utilisé. Cet instrument permet de travailler à des tensions d'accélération très faibles, typiquement 4kV afin de diminuer la taille de la poire d'interaction et d'observer des précipités nanométriques présents en surface de l'échantillon. Les deux microscopes ont été utilisés en mode électrons secondaires (SE) permettant de révéler la topographie d'une zone et en mode électrons rétrodiffusés (BSE) permettant de mettre en évidence les éventuels contrastes chimiques présents sur la zone observée.

Il est également possible d'utiliser ce dernier instrument en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) à l'aide d'un détecteur d'électrons transmis placé sous l'échantillon à étudier. Ces deux microscopes sont également équipés de détecteurs EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) permettant de faire des analyses chimiques quantitatives des zones observées. Un schéma de la colonne et des détecteurs du MEB FEG du laboratoire est présenté Figure II-7 ci-dessous.

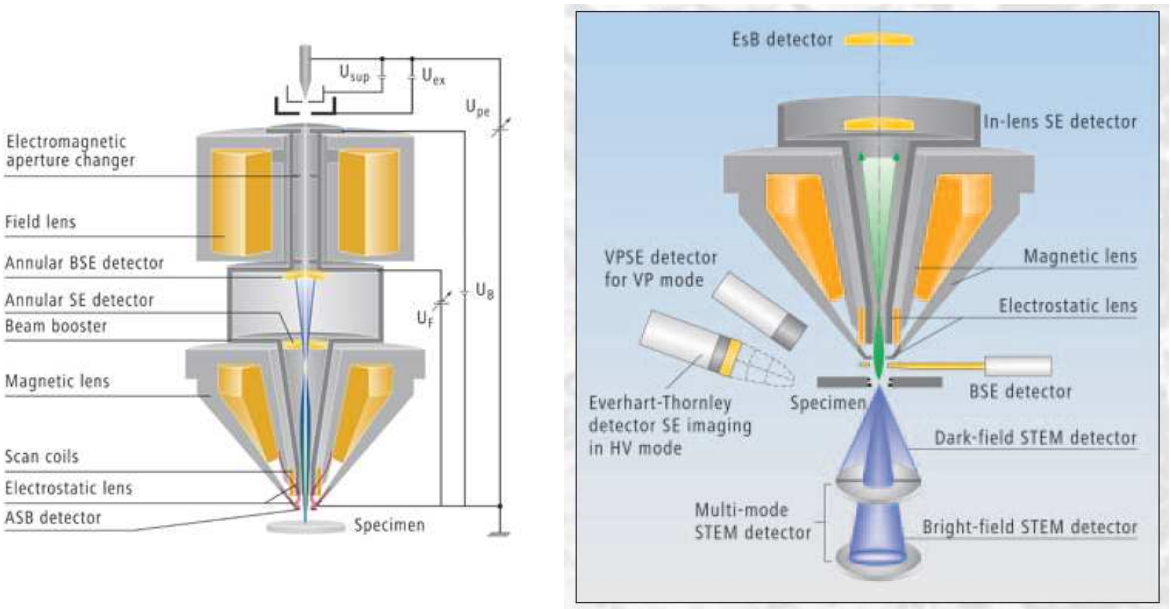


Figure II-7 : Schéma de la colonne et des détecteurs du MEB FEG Zeiss Ultra-55 présent au SIMaP, source Zeiss.

La technique d'EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) a été utilisé dans notre cas afin de caractériser la texture de laminage des alliages ainsi que pour obtenir des fractions volumiques de grains en fonction de la désorientation par rapport à une composante de texture pure dans l'alliage AA2198 à l'état T351. Les observations ont été effectuées sur un microscope à effet de champ (FEG) Zeiss Ultra-55 équipé d'un détecteur d'électrons rétro-diffusés TSL. Les données ont ensuite été exploitées à l'aide du logiciel OIM Data Analysis.

La préparation des échantillons à analyser en EBSD consiste en un polissage mécanique jusqu'à une granulométrie ¼ µm suivi de quelques minutes à la silice colloïdale afin d'éliminer toutes traces d'écrouissage de surface provoqué par le polissage mécanique et enfin à un électropolissage dans une solution composée de 33%HNO_3 dans du méthanol sous une température de -20℃ et une tension de 15V . La contre électrode utilisée est en aluminium pur.

Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été utilisée comme moyen de caractérisation de la précipitation intra-granulaire mais également intergranulaire et inter-subgranulaire. Les observations en microscopie conventionnelle ont été réalisées sur un microscope JEOL 3010 fonctionnant sous une tension d'accélération de 300kV. Ce microscope permet d'atteindre une résolution de 0.25nm, Figure II-8. Certaines observations en haute résolution ont été réalisées au CEMES de Toulouse sur un microscope Tecnai fonctionnant à 200kV et équipé d'un correcteur d'aberration sphérique. Ce correcteur d'aberration sphérique permet d'atteindre une résolution de 0.12nm.

Tous les échantillons ont été préparés de la même façon ; un polissage manuel sur toute la gamme jusqu'à une granulométrie de 3µm afin d'atteindre une épaisseur d'une centaine de microns. Des disques de 3mm de diamètre ont ensuite été carottés depuis ces lames minces. Enfin, les lames ont été amincies à l'aide d'un éléctropolisseur double jet Fishione fonctionnant sous une tension de 20V. La solution utilisée pour l'électropolissage est un mélange HNO_3 33% Méthanol 67% refroidie à -20℃.

Figure II-8 : Le MET JEOL 3010 du laboratoire SIMaP.

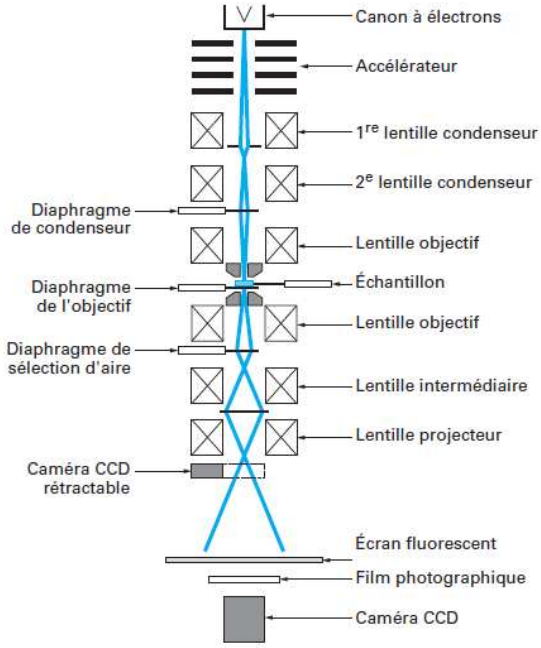
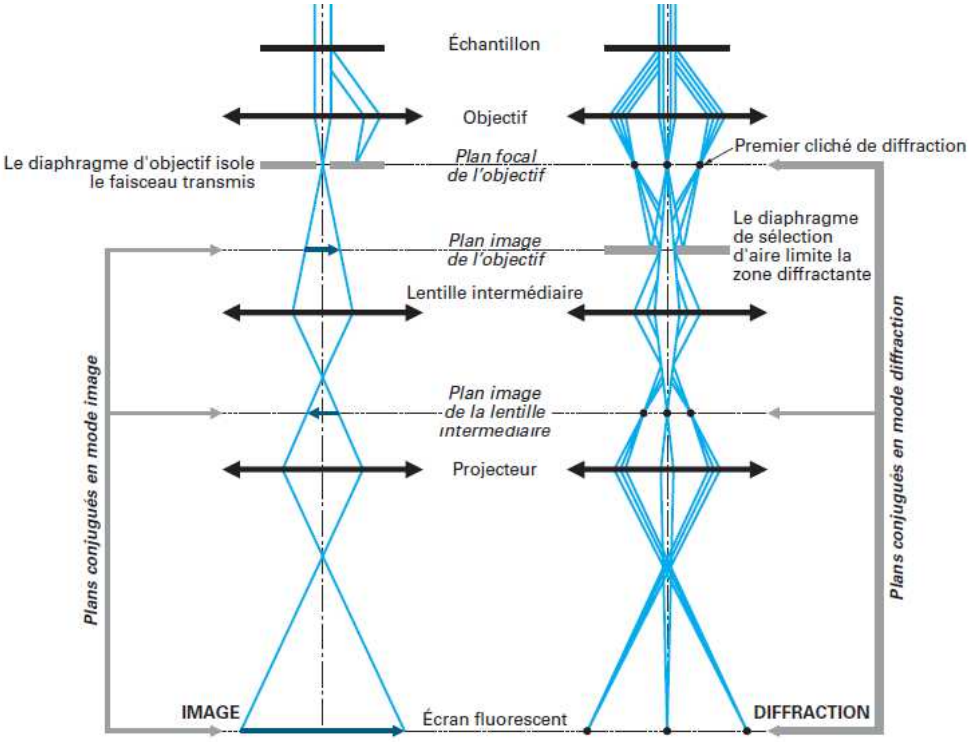


Figure II-9 : Schéma de la colonne d'un MET (Karlik et Jouffrey).

L'interaction entre les électrons émis par le canon du microscope et la matière donne lieu, d'après la loi de Bragg, à la diffraction du faisceau d'électrons par la matière. Les faisceaux focalisés par la lentille objectif forment un cliché de diffraction dans le plan focal image du microscope. Ce cliché de diffraction dépend de l'orientation cristallographique de l'échantillon et permet de recueillir des informations à la fois sur la structure cristallographique de la zone observée mais également sur la structure cristallographique des objets présents dans cette zone, c'est-à-dire les précipités.

Plusieurs diaphragmes sont présents dans le microscope les diaphragmes objectifs, encore appelés diaphragmes de contraste permettent de sélectionner une zone particulière du cliché de diffraction afin d'augmenter le contraste obtenu en mode image. Ce jeu de diaphragmes est situé dans le plan focal objet du microscope Figure II-10. Le diaphragme situé dans le plan image de l'objectif permet quant à lui de sélectionner une zone précise de l'échantillon et de réaliser la diffraction de la zone sélectionnée.

En mode diffraction, il est possible à l'aide du diaphragme de contraste de sélectionner un faisceau diffracté. Si l'on isole le faisceau transmis, l'information contenue dans ce faisceau apparaîtra en clair sur l'image tandis que les informations contenues dans les faisceaux diffractés apparaîtront en sombre. On est alors en mode d'imagerie dit « champ clair ». Ce mode permet d'avoir une bonne vue d'ensemble de la zone que l'on observe mais de nombreux contrastes causés par toutes les familles de précipités présentes mais également les contrastes de diffraction dûs aux éventuelles dislocations, les interfaces et les défauts de courbure de l'échantillon vont se superposer et rendre difficile l'interprétation de ces clichés.



Le passage du mode image en mode diffraction est effectué par le changement de focalisation de la lentille intermédiaire qui a pour plan objet soit le plan de l'image donnée par l'objectif, soit le plan focal image de l'objectif. Le schéma montre aussi le rôle des diaphragmes de contraste et de sélection d'aire.

Figure II-10 : Trajet des électrons en mode image champ clair (ici dans le cas particulier d'une condition de « deux ondes » et diffraction d'une aire sélectionnée par le diaphragme de sélection d'aire. (Karlik et Jouffrey)

Si l'on sélectionne un faisceau diffracté en particulier, correspondant par exemple à une famille de précipités, ceux-ci apparaîtront en clair sur fond noir. On parle alors d'image en « champ sombre » qui permet une imagerie sélective d'une ou de quelques familles de précipités en éliminant le signal venant des autres défauts de la microstructure.

Toutefois, il est important de noter que dans le cas de la plupart des microscopes actuels, même le plus petit diaphragme de contraste possède une taille importante comparé à l'espacement des taches de diffraction, il est donc complexe d'imager une seule famille isolée de précipités en champ sombre lorsque d'autres précipités sont présents. Par exemple, dans l'alliage AA2196 on imagera à la fois des variants de T_1, θ' et δ' sur une même image en champ sombre.

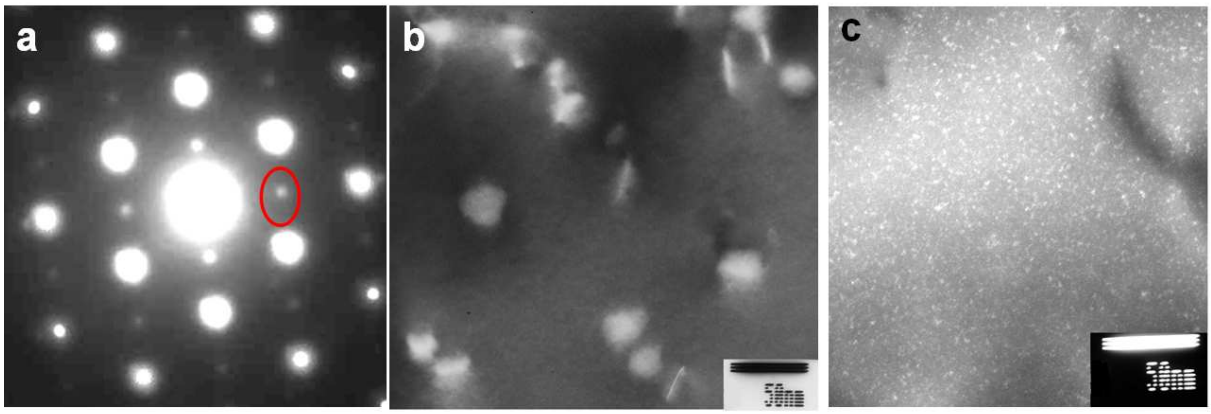


Figure II-11 : a) Cliché de diffraction d'un AA2196 en état T351. On image l'axe de zone {110}. La tache sélectionnée pour le champ sombre est cerclée de rouge, en outre la zone rouge représente approximativement la taille du diaphragme de contraste le plus petit du JEOL 3010. b) Champ clair obtenu correspondant au cliché de diffraction présenté en a), les précipités de δ' sont tellement petits qu'on n'image que les défauts microstructuraux dans ce mode. c) Champ sombre formé avec la tache de diffraction cerclée de rouge en a), on observe cette fois ci la précipitation de δ'.

Sonde atomique tomographique

Dans le cadre de l'ANR Contrapreci, dont le but était d'étudier l'effet de la contrainte sur la précipitation dans les aciers et les alliages d'aluminium, notamment le AA2198, des mesures de sonde atomique tomographique ont été réalisées à l'Université de Rouen par W. Lefebvre et K. Hoummada. Ces mesures ont été effectuées afin d'obtenir des informations sur les premiers stades de la précipitation, notamment sur la germination de la phase T_1 qui reste un problème ouvert. En effet hormis le modèle proposé par Cassada *et al* (Cassada, Shiflet et al. 1991), aucun modèle de germination n'a été proposé. Cependant de nombreuses études font état de l'influence de la présence de Mg et Ag en solution solide sur la germination et la croissance de ces précipités (Huang et Zheng 1998; Murayama et Hono 2001).

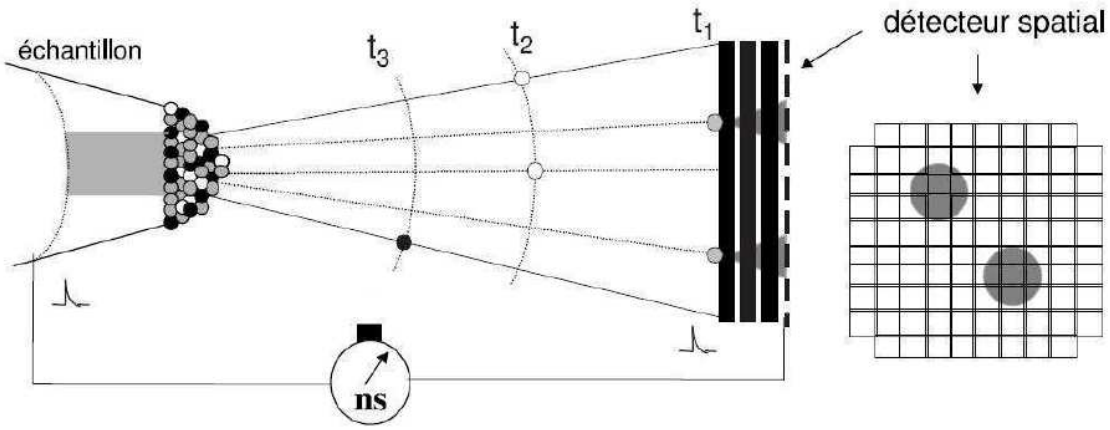


Figure II-12 : Principe de la sonde atomique tomographique (Blavette, Bostel et al. 1994)

Le principe de la sonde atomique tomographique est rappelé Figure II-12 (Blavette, Bostel et al. 1994).

- L'échantilloon est placé sous vide (10^{-8}Pa) sous une tension comprise entre 5 et 20 kV. A cette tension constante sont superposés des pulsations d'électrons de 1 à 5 kV d'une durée approximative de 10ns. La tension totale appliquée (fond continu + impulsions) correspond au champ moyen d'évaporation. A chaque pulsation, une « couche » d'atomes est arrachée de l'échantillon.

- La température d'analyse au cours de l'évaporation doit impérativement être inférieure à 80K afin d'éviter la diffusion d'atomes en surface sous l'effet du champ électrique et dans la pratique, elle est maintenue entre 15 et 80K.

- Chaque atome arrivant sur le détecteur cause une décharge d'électrons sur plusieurs anodes. La répartition de ces décharges sur le détecteur 2D permet de déterminer la position de l'atome dans l'échantillon.

- La nature des atomes arrachés est obtenue par spectrométrie de masse à temps de vol entre l'échantillon et un détecteur 2D.

- L'échantillon utilisé est une pointe très fine du matériau à analyser, le rayon de courbure de la pointe est compris entre 10 et 50nm. Cette pointe est obtenue par polissage électrolytique d'un bâtonnet de 300*300µm² de section.

A partir de ces mesures on peut reconstituer le volume de l'échantillon en 3D avec un contraste chimique. Il devient alors possible de déterminer la composition, la taille et la fraction volumique des précipités éventuellement présents. Toutefois, de nombreuses erreurs peuvent intervenir durant la reconstruction comme par exemple la surestimation de la composition de la matrice (ici de l'aluminium) à cause de la différence du champ d'évaporation entre la matrice et les précipités. On estime également que le rendement de détection de la sonde atomique est de l'ordre de 50%. Les résultats sont donc à prendre avec circonspection et plusieurs essais sont souvent nécessaires pour obtenir des résultats convergeants.

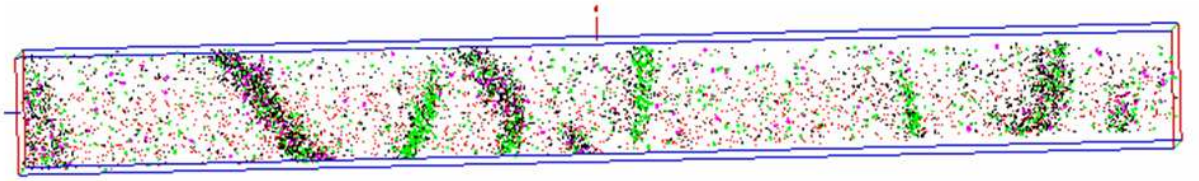


Figure II-13 : Reconstruction 3D d'une pointe de sonde atomique tomographique montrant des précipités de T_1 dans du AA2198 mis en solution, maturé 7 jours, tractionné 2% puis recuit pendant 20 heures à 155°C. Seuls les atomes de soluté sont montrés. Volume analysé :10*10*106 nm3 Réalisation : K. Hoummada.

Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet d'obtenir des informations sur les transformations se produisant à l'intérieur d'un matériau (métal, polymère…) soumis à un traitement thermique. Bien que la DSC ne soit pas une technique d'observation directe, elle permet de donner des informations qualitatives et quantitatives sur l'évolution des phases en présence et de leurs fractions volumiques dans différents états métallurgiques. La différence de flux de chaleur mesurée entre un échantillon et une référence permet d'obtenir des informations sur le type de transformation se produisant dans le matériau ; une transformation de phase (exothermique pour une précipitation, endothermique pour une dissolution), la restauration et la recristallisation (exothermiques), ou encore une transition vitreuse (rupture brusque de pente).

L'échantillon et la référence (de même pouvoir calorifique que l'échantillon mais ne présentant aucune transformation, ici Al pur) sont placés dans deux fours à creuset de platine indépendants soumis au même traitement thermique. On enregistre la différence de flux de chaleur $\Delta Q/\Delta t$ nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température, imposée par le cycle thermique. Le principe est rappelé Figure II-14. L'appareillage utilisé est une DSC Perkin-Elmer Pyris Diamond et les échantillons utilisés ont une masse comprise entre 30 et 50mg. La calibration de l'appareil est effectuée à l'aide de références d'indium et de zinc.

Deux types de traitements sont utilisés :

- Une montée rapide en température (300℃/min), afin de caractériser les précipités en présence à l'ambiante par leur comportement en dissolution tout en évitant une précipitation due à la montée en température. Cette méthode permet également d'obtenir des informations quantitatives sur la fraction volumique de précipités dissous.

- Une montée lente (10℃/min) en température afin de caractériser la séquence de précipitation de l'alliage.

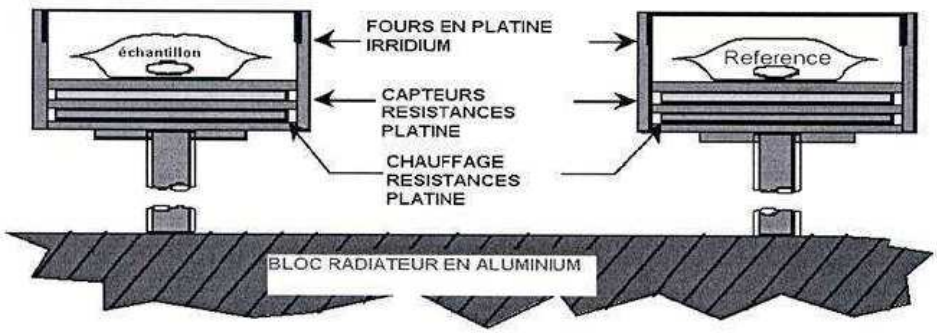


Figure II-14 : Schéma de principe de la DSC utilisée.

II.2.2 Caractérisation des propriétés mécaniques

Essais de microdureté

Nous avons utilisé des essais de microdureté Vickers afin de caractériser les propriétés mécaniques de nos alliages. De par leur rapidité et leur faible incertitude de mesure, de l'ordre de 5HV, ainsi que la faible quantité de matière requise, ces essais sont particulièrement adaptés à la caractérisation systématique des évolutions microstructurales. De plus, il a été montré (Deschamps 1997) qu'il existe une très bonne proportionnalité entre les mesures de microdureté et la limite d'élasticité en traction dans les alliages de la série 7000, ce qui reste également applicable dans le cas de la série 2000 permettant de sélectionner plus spécifiquement les essais de traction intéressants à réaliser par la suite.

Les échantillons ont systématiquement été polis jusqu'à une granulométrie de 3µm afin d'éliminer toute trace d'écrouissage de surface. Les essais ont été effectués avec une charge de 500g, 10 pointés de microdureté ont été réalisés par échantillon.

Essais de traction

Des essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes normalisées pour différents états métallurgiques des deux nuances étudiés. Ces essais ont permis de caractériser l'évolution de la limite d'élasticité mais également de la ductilité des alliages au cours du revenu. Les courbes obtenues renseignent également sur l'évolution du taux d'écrouissage $\theta = d\sigma / d\varepsilon$. Les essais ont tous été effectués dans des conditions quasi statiques avec une vitesse de déformation de l'ordre de 10^{-4}/s. Toutes les mesures ont été effectuées sur une machine Instron 30kN. Les essais ont tous été réalisés dans le sens L sur des éprouvettes de section 5*3mm² pour le AA2198 et 5*2mm² pour le AA2196.

Essais de fatigue oligocyclique

Lors de cette étude, des essais mécaniques dynamiques ont été effectués au centre de recherche Alcan CRV. Le but n'était pas de caractériser le comportement en fatigue des alliages mais d'induire une déformation suffisante pour mener à la formation de bandes de glissement persistantes observées par la suite en microscopie confocale.

Les essais ont été réalisés sur une machine servo-hydraulique MTS, Figure II-15 avec une déformation plastique imposée de 1 et 1.5% à une fréquence de 0.3Hz. Dans le cas où les échantillons ne flambaient pas, 100 cycles de charge / décharge ont été appliqués. Dans le cas contraire les cycles sont arrêtés aux premiers signes de flambage.

Figure II-15 : Machine servo-hydraulique MTS utilisée pour les essais de déformation cyclique.

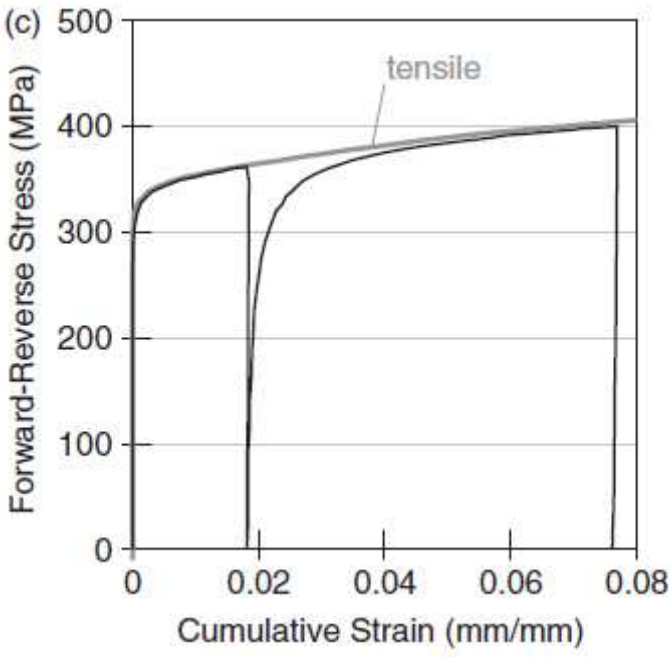


Figure II-16 : Comparaison entre un essai Bauchsinger théorique et un essai de traction théorique (Proudhon, Poole et al. 2008).

Ces essais ont également servi à déterminer la réversibilité de la déformation des échantillons. En procédant à une extraction du premier cycle de charge / décharge on obtient un essai Bauschinger (Proudhon, Poole et al. 2008; Fribourg 2009) incomplet, puisque l'on pratique un cycle et que l'on ne va pas jusqu'au flambage lors de la première compression, mais suffisant pour renseigner à la fois sur la réversibilité du glissement et également sur l'évolution des contraintes internes du matériau comme présenté Figure II-16. L'étude de l'évolution de ces deux paramètres sera traitée dans le Chapitre 4.

II.3 Diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS)

La diffusion centrale des rayons X permet d'obtenir une information statistique concernant la morphologie, la taille, ainsi que la fraction volumique de particules présentes dans le matériau. Si le contraste de densité électronique entre la matrice et les particules à étudier est suffisant, les particules donneront naissance, sous un faisceau de rayons X à un signal de diffusion. De même, la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) permet, si le contraste nucléaire ou magnétique entre les particules et la matrice est élevé de donner naissance à un signal de diffusion. Ce phénomène est celui qui se passe lorsque un faisceau de lumière traverse une atmosphère humide, comme par exemple des phares dans le brouillard, ou bien les rayons du soleil à travers une atmosphère chargée de cristaux de glace, comme illustré Figure II-17 et Figure II-18.

Cette technique a été utilisée fréquemment lors de cette étude et est à la base des principaux résultats d'évolutions métallurgiques obtenus.

II.3.1 Théorie générale de la diffusion

Les grands principes de la théorie de la diffusion aux petits angles ainsi que les techniques et applications en dérivant sont regroupées dans l'ouvrage Small-Angle X-ray Scattering de Glatter et Kratky (Glatter et Krattky 1982). Cette partie en rappelle les grandes lignes.

Figure II-17 : Diffusion de gouttelettes d'eau en suspension par les phares d'une voiture.

Figure II-18 : Diffusion de cristaux de glace (vraisemblablement orientés) par le soleil (Canada, photo A. Deschamps)

Lors d'une expérience de diffusion centrale, un faisceau monochromatique de rayons X (ou de neutrons) est envoyé sur un échantillon. Le flux de rayons X interagit avec les particules contenues dans le matériau, ainsi chaque électron devient la source d'une onde diffusée. Ces ondes diffusées sont cohérentes, leurs amplitudes s'ajoutent et l'intensité totale diffusée est égale au carré de l'amplitude résultante.

On mesure la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion 2*θ*. Comme pour toute expérience de diffraction, l'amplitude diffusée *F* est la transformée de Fourier du facteur de diffusion aux rayons-X qui est en première approximation égal à la densité électronique $\rho(\vec{r})$ au point $\vec{r}$:

$$F(q) = \iiint \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}.\vec{r}) dV \tag{II.1}$$

Avec

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \tag{II.2}$$

$$I(q) = |F(q)|^2 \tag{II.3}$$

Ce qui nous amène à une expression de l'intensité :

$$I(q) = \iiint \tilde{\rho}^2(r) e^{-iqr} dV \tag{II.4}$$

La fonction $\tilde{\rho}^2(r)$, caractéristique de la structure de l'objet diffractant est la fonction d'auto corrélation du système et est exprimée par (II.5). Une seconde fonction d'auto corrélation rendant compte de l'écart à la valeur moyenne de la densité électronique est plus souvent utilisée (II.6)

$$\tilde{\rho}^2(r) = \frac{1}{V} \iiint \rho(R)\rho(r+R) dV \tag{II.5}$$

$$\gamma(r) = \tilde{\rho}^2(r) - \bar{\rho}^2 \tag{II.6}$$

Dans le cas d'un système isotrope, on peut donc simplifier l'intensité de diffusion des précipités en :

$$I(q) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \qquad \text{(II.7)}$$

Qui par transformée de Fourier inverse nous donne :

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \qquad \text{(II.8)}$$

Intensité intégrée Q_0

L'intensité intégrée Q_0, définie par l'équation (II.9) ci-dessous traduit l'invariance de la fonction d'auto-correlation à r = 0 vis-à-vis de la taille et de la forme des particules. Elle n'est sensible qu'à la densité électronique de chaque site :

$$Q_0 = 2\pi^2 \gamma(0) = \int_0^\infty I(q) q^2 dq \qquad \text{(II.9)}$$

Si l'on considère un modèle à deux phases (une famille de précipités dans la matrice), de densités électroniques respectives ρ_p et ρ_m et de fractions volumiques f_v et (1-f_v), l'invariant Q_0 s'exprime de manière suivante :

$$Q_0 = 2\pi^2 (\rho_p - \rho_m)^2 f_v (1 - f_v) \qquad \text{(II.10)}$$

Q_0 reste donc invariant quelles que soit la forme et la taille des précipités. On constate également que plus la différence de densité électronique entre les précipités et la matrice est forte, plus la valeur de l'intensité intégrée sera importante et plus il sera aisé de caractériser la fraction volumique de précipités. Dans notre cas, les précipités les plus importants en termes de fraction volumiques mais également d'influence sur les propriétés mécaniques sont les précipités des phases δ' (Al_3Li) et T_1 (Al_2CuLi). Dans les deux cas, le bon contraste électronique entre la différence de numéro atomique de la matrice (~100% Al ; Z_{Al}=13) et les précipités (Z_{Li}=3, Z_{Cu}= 29) facilite la détermination de la fraction volumique de précipités.

Approximation de Guinier

Pour de petites valeurs de q, c'est-à-dire pour de petits angles de diffusion, Guinier a montré (Guinier et Fournet 1955) qu'il existait une approximation valable quelle que soit la morphologie des particules.

$$I(q) = (\rho_p - \rho_m)^2 V^2 \exp\left(\frac{-q^2 R_g^3}{3}\right) \qquad \text{(II.11)}$$

R_g, communément appelé le rayon de Guinier, est le rayon de giration des particules, défini comme étant la moyenne des carrés de la distance du centre de gravité où les électrons jouent le rôle de masses ponctuelles. Le rayon de Guinier est relié au rayon réel des particules par la relation :

$$R_g = \sqrt{\frac{\langle R^8 \rangle}{\langle R^6 \rangle}} \qquad \text{(II.12)}$$

Dans le cas de répartition monodisperse d'objets de forme connue, les équations entre le rayon de Guinier et la taille des objets se simplifient. Deux des cas les plus courants sont la répartition monodisperse de sphères de rayon *R* (II.13) ou de fines plaquettes de rayon *R* et d'épaisseur *a* $R_g = R\sqrt{\frac{2+\left(\frac{a}{R}\right)^2}{5}}$ (II.14) (Gomiero 1990):

$$R_g = R\sqrt{\frac{3}{5}} \qquad \text{(II.13)}$$

$$R_g = R\sqrt{\frac{2+\left(\frac{a}{R}\right)^2}{5}} \qquad \text{(II.14)}$$

Dans le cas d'une distribution non monodisperse d'objets quasi-sphériques, on considère généralement que $R_g \sim \overline{R}$ (Nicolas 2002).

Loi de Porod

Pour des grandes valeurs de *q*, l'intensité dépend essentiellement de la structure fine des particules et a un comportement asymptotique en q^{-4} qui peut être relié à la surface des particules, appelé comportement de Porod :

$$I(q) = \frac{K}{q^4} + I_{Laue} \qquad \text{(II.15)}$$

Avec $K = \frac{Q_0 S}{\pi V}$ où *S* et *V* sont respectivement la surface et le volume de la particule et I_{Laue} et un terme correspondant à la diffusion de la solution solide désordonnée. Il est donc en principe possible grâce à la loi de Porod de remonter au facteur de forme de particules anisotropes.

En résumé, grâce à la technique de diffusion centrale, deux types d'informations statistiques peuvent être obtenues :

- La fraction volumique d'une famille de précipités, en supposant que leur composition soit connue et que seule une famille de précipités contribue au signal diffusé

- Le rayon moyen de ces particules grâce à l'approximation de Guinier, et plus finement, le facteur de forme moyen de particules anisotropes grâce à la loi de Porod

II.3.2 Présentation des dispositifs utilisés

Durant cette étude, deux dispositifs de diffusion centrale aux rayons X ont été utilisés, l'un monté sur un générateur à anode tournante située au laboratoire SIMaP, et la ligne D2AM de l'ESRF. Leur principe est fondamentalement le même bien que la résolution aussi bien spatiale que temporelle ou énergétique des deux générateurs de rayons X soit totalement différente.

Anode tournante de laboratoire

Le dispositif est présenté Figure II-19 et Figure II-20. Les rayons X sont émis par une anticathode en Cuivre bombardée d'électrons sous une tension d'accélération de 40 kV. Un miroir multicouche, placé à la sortie de la source permet de rendre le faisceau monochromatique à la raie Kα du cuivre et de focaliser le faisceau de rayons X. Du fait de l'impact des électrons sur l'anticathode, un rayonnement indésirable, composé principalement de la raie K_β du cuivre et du spectre continu est également produit, il est cependant stoppé en grande partie par le miroir. Le faisceau est ensuite limité par des fentes collimatrices lui donnant une dimension de l'ordre de 1mm² au niveau de l'échantillon. La résolution du faisceau permet d'explorer des gammes de q allant de 0.01 à 0.5 $Å^{-1}$.

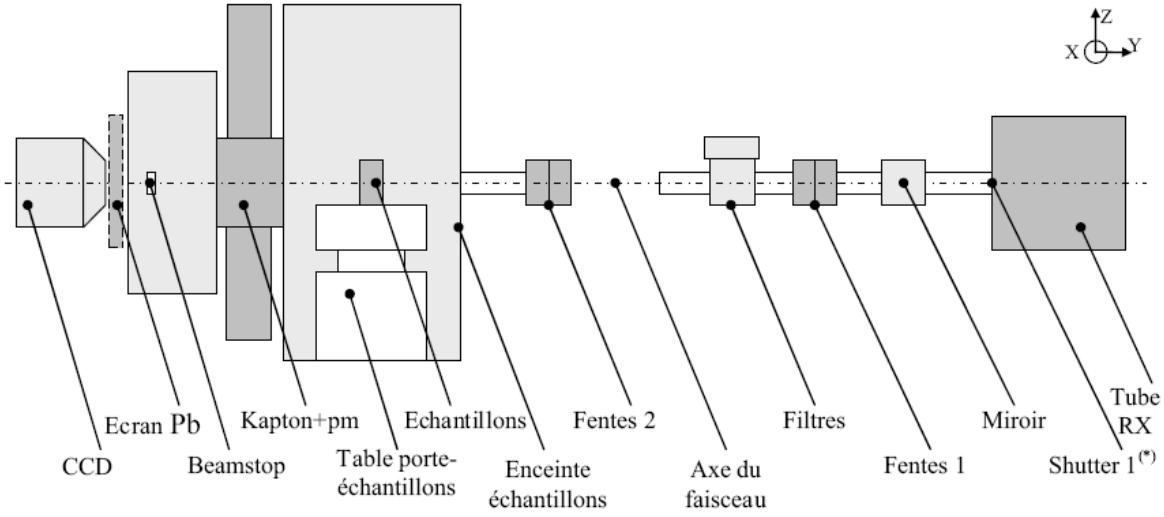


Figure II-19 : Schéma du montage de diffusion aux petits angles du laboratoire

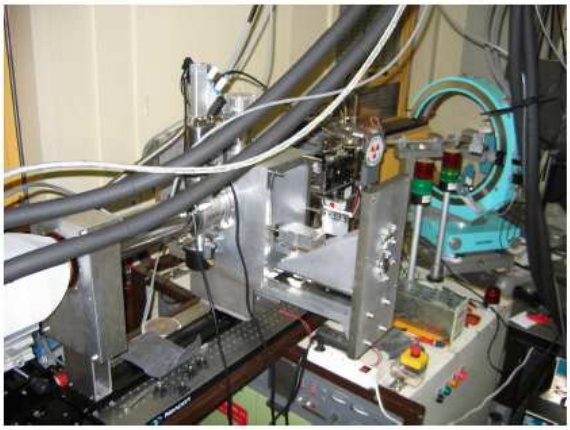


Figure II-20 : Photos de la ligne de diffusion du laboratoire. On observe l'enceinte au centre, fermée sur la première photo, ouverte sur la seconde.

L'intensité du faisceau de rayons X incident est mesurée à l'aide d'un film de kapton (polymère) rétractable permettant de dévier une partie de l'intensité du faisceau sur un photomultiplicateur situé en dessous, Figure II-21. Le faisceau transmis à travers l'échantillon est arrêté en amont de la caméra grâce à un disque de plomb appelé beam-stop ou puits, le signal mesuré sur la caméra CCD est donc uniquement dû au signal diffusé, Figure II-22.

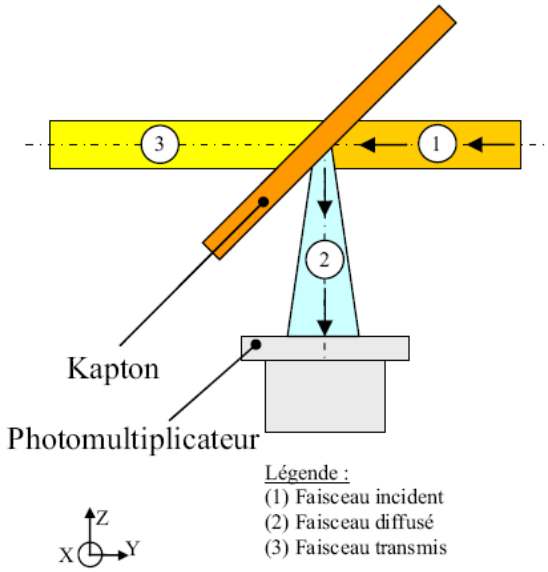


Figure II-21 : Dispositif de mesure du faisceau incident : kapton et photomultiplicateur

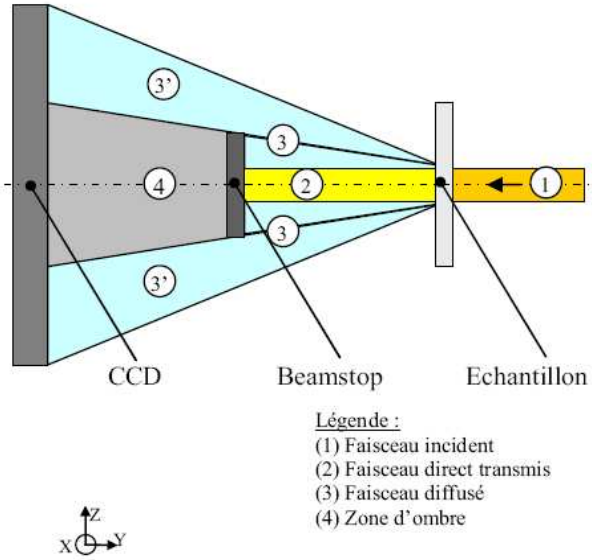


Figure II-22 : Signal diffusé à travers l'échantillon. Le faisceau transmis est masqué par le beamstop

Ligne BM02 (D2AM) de l'ESRF

Lors de cette étude, de nombreuses mesures ont été effectuées sur la ligne D2AM (Diffraction et Diffusion Anomale Multilongueurs d'onde) de l'ESRF. Un schéma descriptif des optiques de la ligne ainsi qu'un descriptif de la ligne et une photo du montage expérimental sont présentés Figure II-23 à Figure II-25. Cette ligne, située après un aimant de courbure permet d'obtenir une résolution spatiale, temporelle et énergétique meilleure que que l'anode tournante de laboratoire. La taille du faisceau incident est environ de 100µm*200µm et la puissance en sortie de ligne est de l'ordre de 10^{11} ph/s avec une précision sur l'énergie $\Delta\lambda/\lambda$ de l'ordre de 2.10^{-4} (contre 10^{7} à 10^{8} ph/s et une précision de 10^{-3} pour une anode tournante de laboratoire), soit la possibilité de diminuer d'un facteur supérieur à 10 le temps de mesure par rapport au dispositif de laboratoire, et de pouvoir suivre des transformations très rapides *insitu*. La gamme de *q* explorée est également plus vaste, entre 5.10^{-4} et 0.5 $Å^{-1}$ ce qui permet d'obtenir des informations à très petits angles, donc sur des objets de tailles plus importantes que sur une anode tournante de laboratoire. De plus, l'énergie du faisceau de rayons X est modulable en ne modifiant que très peu les réglages du faisceau, ce qui permet la réalisation d'expériences de diffusion centrale anomale (ASAXS). Cette modularité est rendue possible par la présence avant la cabine expérimentale d'une cabine d'optique où un jeu de miroirs associés à deux monochromateurs permettant d'explorer les gammes d'énergie souhaitées.

Comme pour l'anode de laboratoire, un puits en plomb est placé avant le détecteur afin de masquer le faisceau transmis. L'intensité du faisceau quant à elle est mesurée à l'aide de deux photomultiplicateurs placés en amont et en aval de l'échantillon.

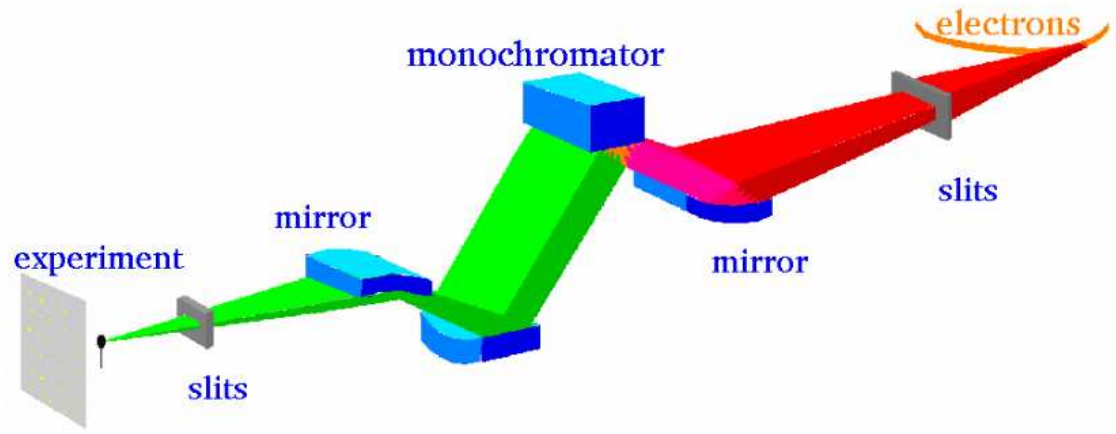


Figure II-23 : Schéma de la cabine optique de la ligne D2AM (source : ESRF)

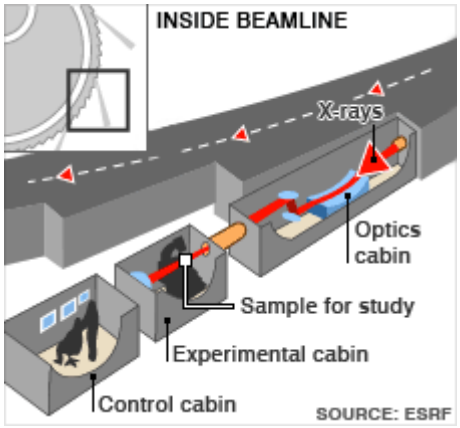


Figure II-24 : Descriptif d'une ligne ESRF

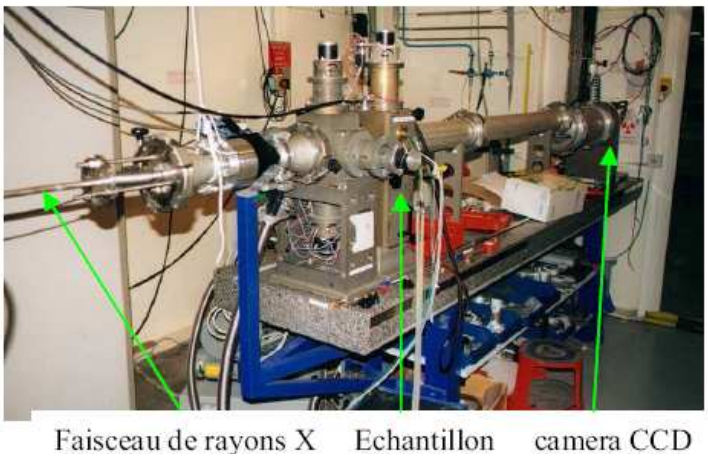


Figure II-25 : Montage expérimental de diffusion sur la ligne D2AM

Porte échantillon chauffant

Un four développé au laboratoire SIMaP permet de réaliser des traitements thermiques in situ pendant la mesure de diffusion. Ce four est adaptable aussi bien sur l'enceinte expérimentale du laboratoire que sur l'enceinte ESRF. Ce four est cylindrique et se positionne autour du faisceau de rayons X. Le chauffage se fait à l'aide d'une résistance chauffante et la température est contrôlée par deux thermocouples. Le refroidissement est assuré par une circulation continue d'eau. Ce four permet de monter jusqu'à 500℃.

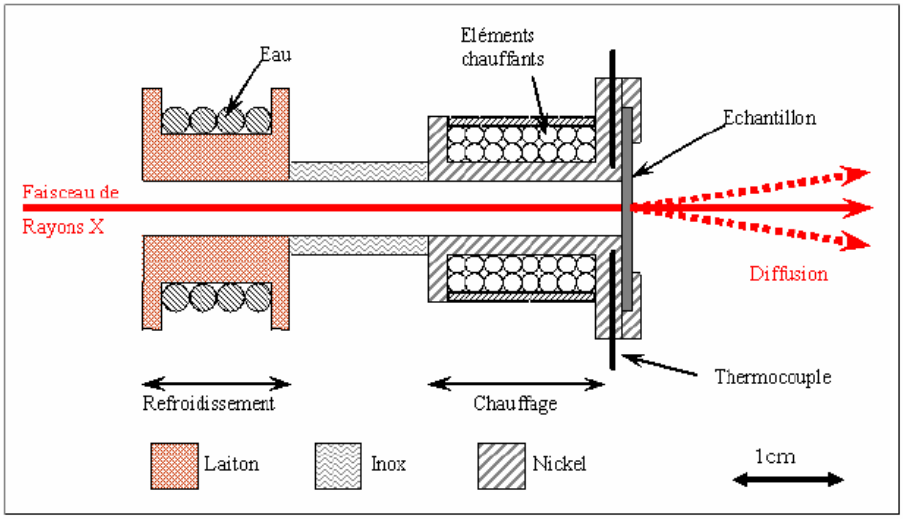


Figure II-26 : Représentation schématique du four utilisé pour les mesures de diffusion *insitu*.

II.3.3 Préparation des échantillons

Afin d'obtenir un signal diffusé optimal, il faut que l'intensité du signal soit suffisante et que l'absorption du signal diffusé par l'échantillon lui même soit la plus limitée possible. Un échantillon trop fin ne convient pas car l'interaction électrons/rayonnement n'est plus suffisante pour garantir l'obtention d'un signal diffusé exploitable et un échantillon trop épais absorberait une partie trop importante de son propre signal. La valeur du taux de transmission peut être calculée par la relation (II.16) ci-dessous, où *tr* est la transmission de l'échantillon, *e* l'épaisseur de l'échantillon, ρ la masse volumique de l'alliage et μ le coefficient d'absorption du matériau (mm^{-1}).

$$tr = \frac{I_{diffusée}}{I_{incidente}} = \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{alliage} \rho_{alliage} * e\right) \qquad \text{(II.16)}$$

Avec

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{alliage} = \sum_i C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \qquad \text{(II.17)}$$

Où C_i est la concentration massique en élément i.

Dans le cas idéal d'un échantillon permettant d'obtenir à la fois une intensité suffisante et une absorption du signal faible, le taux de transmission optimal est égal à 36.8%, ce qui correspond à une épaisseur égale à l'inverse du coefficient d'absorption du matériau. Si l'on se place à la longueur d'onde de la raie Kα du cuivre (λ=1.5406Å et E=8.0478KeV), on obtient les épaisseurs optimales regroupées dans le Tableau II-2. Les valeurs de coefficient d'absorption de chaque élément ont été obtenues à l'adresse suivante : http://csrii.iit.edu/cgi-bin/

	AA2198	**AA2196**
$\mu_{alliage}$ (mm^{-1})	13.41	13.26
$\rho_{alliage}$ calculée à l'état T351	2.87	2.84
Epaisseur optimale (µm)	75.45	75.39

Tableau II-2 : Epaisseur optimale des échantillons à 8.0478 KeV

Afin de parvenir à ces épaisseurs, les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'à une granulométrie de 3µm pour atteindre une épaisseur d'environ 100µm. Puis les échantillons sont électropolis dans une solution de 33% HNO_3 dans du méthanol, refroidi à -20℃ sous une tension de 15V. Tous les échantillons sont prélevés dans le plan L/TL.

II.3.4 Traitement des données brutes

Avant de pouvoir exploiter les données numériques des fichiers de mesure, un certain nombre de corrections doivent être apportées :

Défauts intrinsèques au détecteur

Tout d'abord, l'efficacité des pixels du détecteur n'est pas homogène, pour corriger ce problème, on acquiert un signal de diffusion isotrope, par exemple la fluorescence du fer à la longueur d'onde de travail. De plus le détecteur a des distorsions géométriques qui sont corrigées par une mesure de fluorescence à travers une grille. Enfin, le bruit électronique de lecture est corrigé à l'aide d'une mesure de dark et les points chauds du détecteur corrigés par une évaluation statistique de l'image menant à la suppression des points aberrants.

Regroupement radial

Afin d'obtenir un spectre I=f(q) on effectue une moyenne radiale de toutes les intensités à partir du centre du faisceau transmis. Ce regroupement est également appliqué aux fichiers de correction de bruit de fond.

Soustraction du bruit de fond

Lors de la mesure, de nombreuses sources de diffusion parasites sont présentes, notamment la diffusion des fentes en amont de l'échantillon, du support, de certaines fenêtres de kapton permettant l'isolation des enceintes et traversées par le faisceau. Afin de remédier à ce problème on soustrait une mesure de bruit de fond, signal acquis sans échantillon, au signal mesuré.

Normalisation

L'intensité obtenue est ensuite normalisée à l'aide de la formule :

$$I_{norm}(q) = \frac{I_{corr}(q)}{f_{cal}.tr.e.r_e^{\,2}.d\Omega} \qquad \text{(II.18)}$$

où $d\Omega$ est l'angle solide de détection, r_e le rayon de l'électron ($2.82.10^{-13}$cm), e l'épaisseur de l'échantillon et tr sa transmission. f_{cal} est un facteur de calibration déterminé à l'aide de la diffusion d'un échantillon de référence dont la microstructure de précipitation est connue. Ici nous avons utilisé un échantillon d'Al-Li-Zr revenu 7 jours à 100℃ dont on connaissait la taille moyenne et la fraction volumique de précipités ce qui permet de calibrer une valeur de Q_0 à l'aide du facteur de calibration.

Soustraction du terme de Laue

Comme il a été précisé dans la partie II.3.1, la diffusion de la solution solide intervient au même titre que celle des précipités. La valeur de cette diffusion peut être estimée par la pente de la courbe $Iq^4=f(q^4)$ d'après la loi de Porod (II.15).

II.3.5 Exploitation des résultats, dans le cas d'une distribution isotrope

Lors de cette étude, nous avons rencontré deux cas de diffusion très distincts, le premier, qui est également le cas classique présenté jusqu'alors est la diffusion isotrope dont la méthode d'exploitation des résultats est présentée dans cette partie. Le second, beaucoup plus atypique est la diffusion extrêmement anisotrope qui présente l'avantage de pouvoir connaître précisément la morphologie, et les plans d'habitat des précipités observés mais dont la méthode d'exploitation est relativement différente. Les images obtenues sur le détecteur dans ces deux cas sont présentées Figure II-27 et Figure II-28 ci-dessous. Comme rappelé au paragraphe II.3.1, la diffusion centrale permet de remonter à deux informations principales, la taille moyenne des particules ainsi que leur fraction volumique. Deux représentations sont utilisées afin d'accéder à ces paramètres, il s'agit de la représentation de Guinier ($\ln(I)=f(q^2)$) et de celle de Kratky ($Iq^2=f(q)$). La représentation de Guinier permet de mesurer aisément la valeur du rayon de giration des particules à l'aide de la pente de la partie linéaire de la courbe (cf Figure II-29). En théorie l'approximation de Guinier n'est valable que pour des valeurs de q faibles, et très inférieures à Rg^{-1}, toutefois en pratique cette approximation reste valable dans des gammes de q bien plus importantes comprises entre 1.5 R_g^{-1} et 2.5 R_g^{-1} (Deschamps 1997).

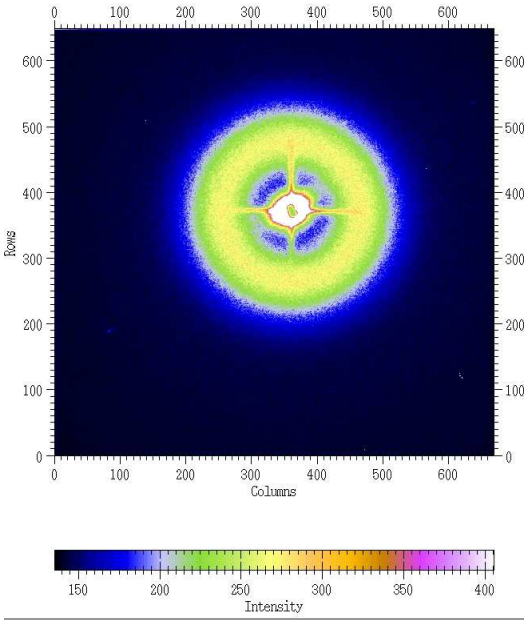


Figure II-27 : Diffusion de précipités isotropes de δ' dans un Al-Li-Zr. La croix observée au centre du faisceau est un effet parasite dû à la diffusion des fentes et du porte échantillons.

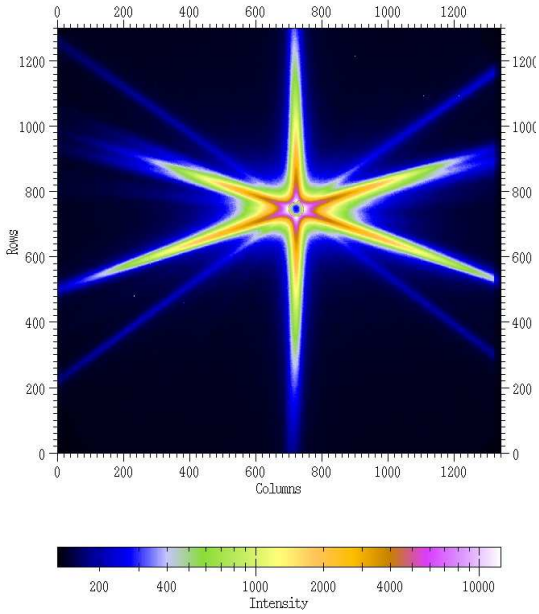


Figure II-28 : Diffusion de plaquettes anisotropes de T_1 et θ' dans le AA2198. Une moyenne radiale des intensités ne permettrait pas de rendre compte de la réalité de la microstructure.

Il est également possible d'obtenir une estimation correcte du rayon de Guinier à l'aide du maximum du diagramme de Kratky, Iq²=f(q), voir Figure II-29. Cette première estimation est d'ailleurs utilisée comme point de départ de la régression linéaire appliquée pour converger vers une valeur de Rg la plus exacte possible (Deschamps 1997).

Enfin, dans le cas d'une distribution isotrope de sphères de petite taille en fraction volumique suffisamment importante pour que la distance entre particule soit du même ordre que leur taille, on observe un anneau de corrélation comme on peut le voir Figure II-27. Il est possible dans ce cas de mesurer un ordre de grandeur de l'espacement moyen entre les particules, *d*, à l'aide du maximum visible sur la fonction I=f(q).

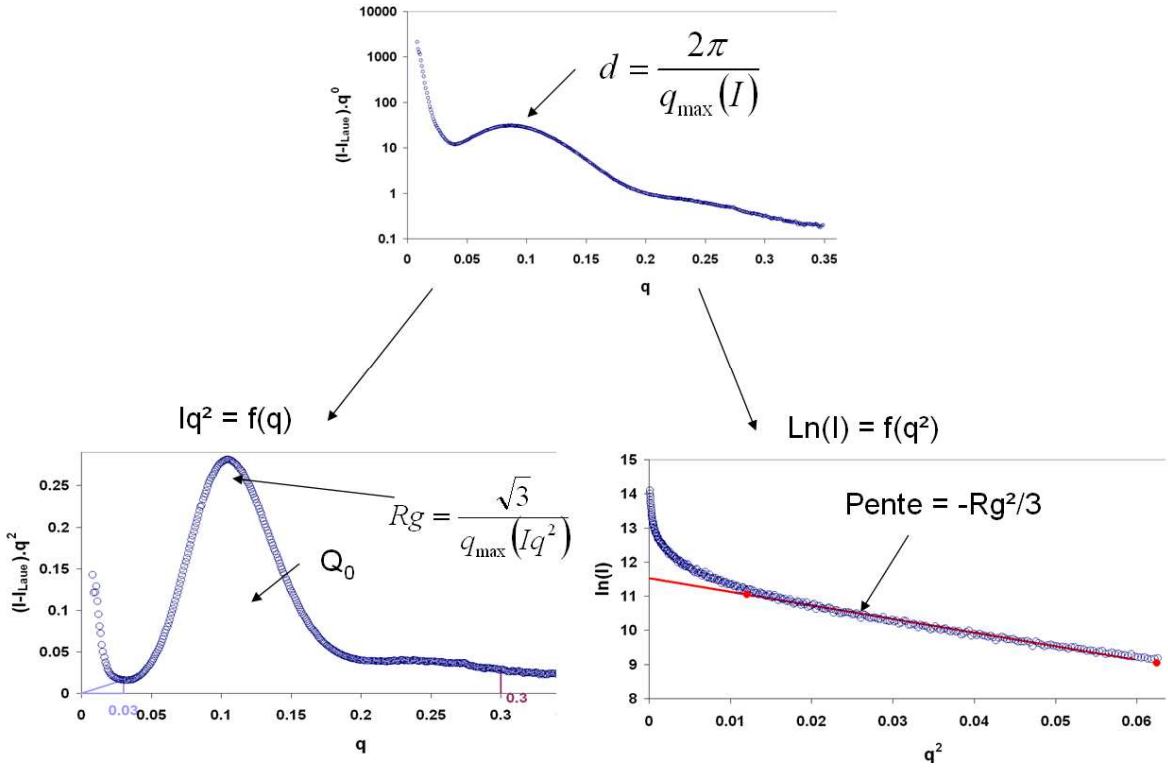


Figure II-29 : Interprétation des données SAXS, détermination de l'espacement moyen entre objets (d), du rayon de Guinier, et de l'intensité intégrée Q_0.

L'intensité intégrée peut être en partie déterminée directement grâce à la courbe Iq²=f(q) dont elle est l'aire intégrée, cependant les comportements asymptotiques au voisinage de 0 et de l'infini ne permettent pas de connaître la valeur exacte du Q_0. Afin de mesurer l'intensité intégrée complète, on décompose l'équation (II.9) en 3 termes :

$$Q_0 = \int_0^{\infty} Iq^2 dq = \int_0^{q_0} Iq^2 dq + \int_{q_0}^{q_c} Iq^2 ds + \int_{q_c}^{\infty} Iq^2 dq \qquad \text{(II.19)}$$

La première intégrale couvre une gamme de q allant de 0 à une première valeur déterminée en fonction de l'allure de la courbe, q_0. Une bonne approximation de la valeur de cette intégrale est de la considérer comme étant égale à l'aire d'un triangle de base q_0 et de hauteur $I(q_0)q_0^2$. Le terme du milieu correspond à l'intensité intégrée mesurée, et le troisième, rendant compte du comportement à l'infini peut être approximé à l'aide de la loi de Porod. L'intensité intégrée totale peut donc se calculer ainsi :

$$Q_0 = \frac{I(q0)q^3}{2} + Q_{mes} + \frac{K}{q_c} \qquad \text{(II.20)}$$

II.3.6 Exploitation des résultats dans le cas anisotrope

Dans le cas de profils de diffusion comme celui présenté Figure II-28 il est clair qu'effectuer un regroupement radial sur l'ensemble de l'image ne permet pas d'accéder à une information cohérente concernant la microstructure. Fratzl et *al.* (Fratzl, Langmayr et al. 1993) ont étudié le cas de diffusion aux petits angles de plaquettes et d'ellipsoïdes de révolution dans un monocristal. Le cas des ellipsoïdes de révolution n'est pas rappelé ici étant donné qu'aucun des précipités pouvant être présents dans les Al-Li-Cu-X ne possède cette morphologie. Par contre, l'étude du cas des plaquettes se révèle tout à fait concordante avec notre étude étant donné que les phases T_1 (Al_2CuLi) et θ' (Al_2Cu) précipitent sous forme de plaquettes. La diffusion aux petits angles consiste à exploiter la transformée de Fourier d'un objet, une plaquette très fine et très longue dans le réseau réel apparaîtra donc comme une longue traînée très étroite dans le réseau réciproque. Si on décrit la plaquette par un cylindre de section *S* et d'épaisseur *e*, la fonction de diffusion peut être exprimée par un produit de deux termes détaillé dans l'équation (II.21); la Figure II-30 résume le passage de l'espace réel à l'espace réciproque et définit le système d'axes utilisés. On peut voir qu'il est possible, moyennant une mesure du signal diffusé le long de la traînée d'obtenir des informations relatives à l'épaisseur de la plaquette, et que des mesures perpendiculaires à l'axe long de la traînée permettent d'obtenir des informations sur le diamètre des plaquettes.

$$\frac{I(q)}{I_0} = \left[\frac{\sin\left(\frac{q_z e}{2}\right)}{\left(\frac{q_z e}{2}\right)}\right]^2 \times \left|\frac{1}{S}\int_S \exp\left[i\left(q_x x + q_y y\right)\right]dxdy\right|^2 \qquad \text{(II.21)}$$

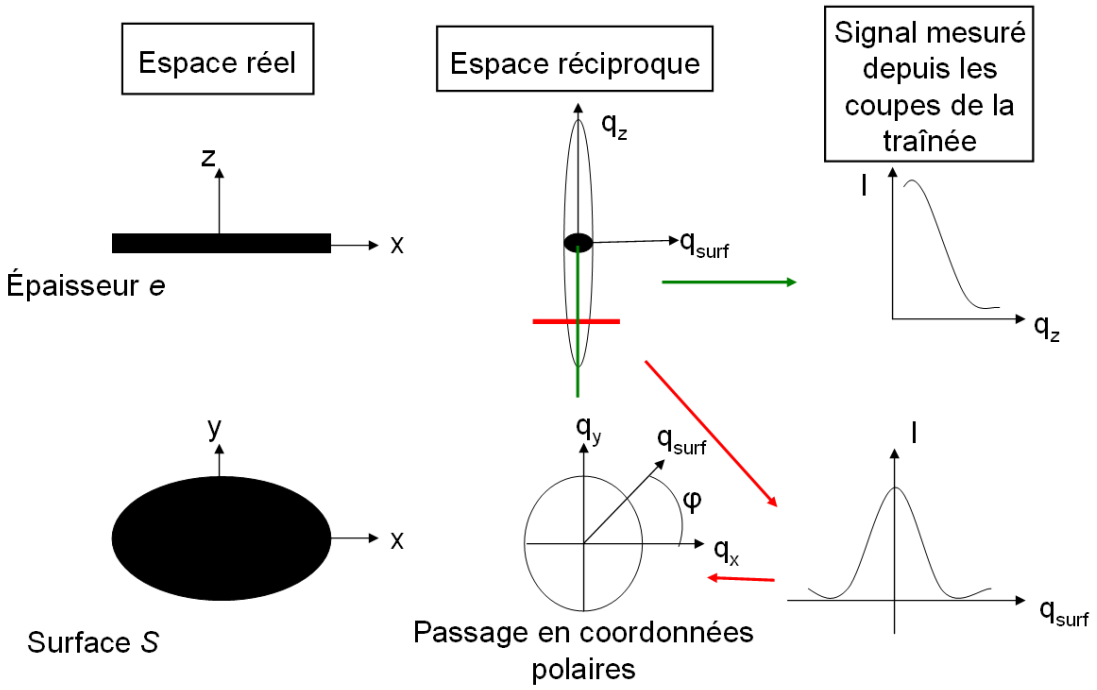


Figure II-30 : Procédure pour déterminer l'épaisseur des plaquettes, en effectuant une coupe le long de q_z et pour obtenir des informations sur la surface en faisant une coupe perpendiculairement à la traînée suivie d'un passage en coordonnées polaires, d'après (Fratzl, Langmayr et al. 1993)

Une coupe longitudinale de la traînée, (x = y = 0) permet donc d'évaluer l'épaisseur des plaquettes. Pour cela, un développement limité de la première partie de l'équation (II.21) donne l'expression (II.22) qui est une approximation de Guinier modifée permettant facilement à l'aide d'un tracé en ln(I)=f(q^2) d'obtenir la valeur de l'épaisseur. Dans ce cas précis, la valeur du rayon de Gunier mesurée est égale à la demi épaisseur de la plaquette.

$$\frac{I(q_z)}{I_0} = \exp\left[-\frac{1}{3}q_z^{\,2}\left(\frac{e}{2}\right)^2\right] \qquad \text{(II.22)}$$

Pour obtenir des informations précises sur la surface, il faudrait pouvoir faire des rotations de l'échantillon tout en acquérant continûment le spectre de diffusion. En effet, on acquiert un signal sur une caméra 2D donc un profil de diffusion ne renseigne que sur une dimension de la surface des plaquettes. Au vu de la géométrie particulière des échantillons dûe aux contraintes d'absorption des rayons-X, une hypothèse a été faite pour le reste de l'étude ; la surface des plaquettes peut être approximée à un disque de rayon *R*, cette hypothèse sera vérifiée dans le chapitre suivant.

Les coupes perpendiculaires à la direction d'allongement des traînées doivent être pratiquées hors centre afin d'éviter tout effet de recouvrement d'une traînée sur l'autre. A ces positions, l'intensité $I(q_z) = I_z$ est non nulle. Après un développement limité du second membre de l'équation (II.21) et un passage en coordonnées polaires introduisant les coordonnées q_{surf} et φ dans le plan $q_x q_y$ on arrive à l'équation :

$$\frac{I(q_{surf})}{I_0} = I_z \exp\left(-\frac{1}{4} q_{surf}{}^2 R_\varphi{}^2\right) \tag{II.23}$$

Où

$$R\varphi^2 = R_x{}^2 \cos^2\varphi + R_y{}^2 \sin^2\varphi = R_\varphi{}^2 = R^2 \tag{II.24}$$

Avec un tracé de Guinier il est donc à nouveau possible d'obtenir le demi-axe de la surface de la plaquette.

$$R_{plaquette} = \frac{2}{\sqrt{3}} Rg \tag{II.25}$$

A l'aide de cette méthode on se rend compte que la valeur I_z, dépendant de l'endroit où a été fait la coupe perpendiculaire n'influence en aucun cas la valeur de la pente. En théorie il est donc possible de pratiquer ces coupes à n'importe quel q_z de la traînée. En pratique, pour des raisons de recouvrement on évite de faire ces mesures trop proches du centre du faisceau. On verra en Annexe que dans le cas de polycristaux il faut procéder de manière légèrement différente.

La valeur de l'intensité intégrée des traînées peut être calculée de la même façon que dans la partie précédente. Il est toujours possible d'obtenir un plot de Kratky et d'approximer le comportement, local cette fois ci, de l'intensité à l'infini à l'aide de la loi de Porod. Cependant, il faut prendre des précautions lorsqu'on effectue cette mesure, en effet, plusieurs familles de précipités sont présentes dans le profil de diffusion présenté Figure II-28, il faut donc être en mesure d'identifier la nature des précipités engendrant les traînées mais également de ne mesurer le Q_0 que sur les zones engendrant un signal pour les précipités qui nous intéressent.

On constate également que la diffusion présentée en Figure II-28 se rapproche de la diffusion de précipités orientés dans un monocristal. Or les échantillons observés proviennent tous de tôles polycristallines laminées. La texture induite par le laminage permet de considérer que l'on observe un monocristal maclé et d'appliquer la méthode de Fratzl *et al* dans le cas d'un polycristal. L'étude de la texture des alliages, l'identification des traînées de diffusion ainsi que l'exploitation des résultats dans le cas de polycristaux seront traitées dans le chapitre suivant.

II.4 Essais « Short Bars »

Afin de pourvoir observer l'influence des joints de grains sur les modes de rupture dans le AA2198 il est nécessaire d'effectuer des essais mécaniques dans une direction autre que dans le sens L. En effet, la tôle est laminée donc la surface des joints de grains sollicités lors d'un essai de traction classique n'est que difficilement observable puisque l'on est en présence d'un très grand nombre de grains. De plus, lors de la rupture d'une éprouvette de traction, les deux parties formées ont tendance à frotter l'une contre l'autre et donc à « mater » la surface intéressante. Pour éviter ce problème, des essais dans le sens TC sont possibles. Toutefois, au vu de l'épaisseur de nos tôles, les géométries d'éprouvettes possibles sont fortement réduites.

II.4.1 Géométrie et préparation des éprouvettes

Les éprouvettes short bars sont des éprouvettes relativement compactes 19*12.5*11 mm^3 rectangulaires, correspondant à *B***W**2*H* sur la représentation schématique donnée Figure II-31. Une entaille est pratiquée au centre de la pièce ne laissant qu'un ligament de matière de forme triangulaire. L'éprouvette est ensuite placée dans un montage spécifique installé sur une machine de traction qui va ouvrir les lèvres de l'éprouvette, Figure II-32, en déchirant progressivement le ligament de matière. Les deux parties de l'éprouvette étant séparées progressivement, elles ne frottent pas entre elles et le problème de matage des éprouvettes de traction n'est pas rencontré.

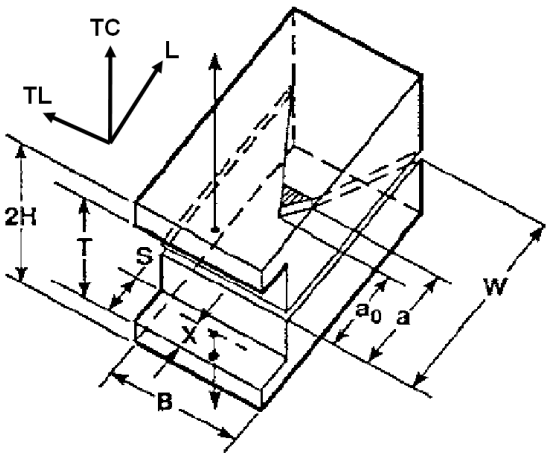


Figure II-31 : Schéma d'une éprouvette short-bar rectangulaire (ASTM-International 2002). Le sens de prélèvement est également indiqué.

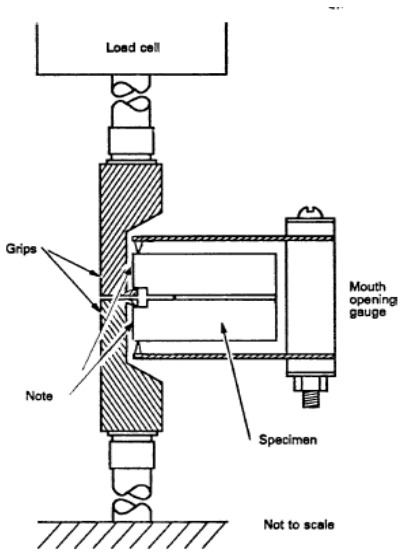


Figure II-32 : Eprouvette en place sur le montage de traction (ASTM-International 2002)

Comme il a été indiqué en II.1.1, les tôles étudiées ne font que 6mm d'épaisseur, toutefois, pour ces essais Alcan CRV a fourni une tôle de AA2198 d'épaisseur 12mm permettant l'usinage des éprouvettes short bars normalisées selon la norme ASTM International (ASTM-International 2002). Les temps et températures de mise en solution et revenu, ainsi que les taux de prétraction et les temps de maturation appliqués à cette tôle sont identiques aux traitements appliqués à la tôle de AA2198 d'épaisseur 6mm.

II.4.2 Essais de déchirement et exploitation

Le montage utilisé à Alcan CRV est installé sur une machine de traction INSTRON 5500R pilotée par ZWICK. Durant l'expérience, la force appliquée ainsi que le déplacement de la traverse sont enregistrés. Tous les essais ont été conduits à une vitesse de traverse de 0.5mm/min avec une précharge de 5N.

Les courbes force / déplacement obtenues donnent une valeur de pseudo ténacité en déformation plane qui, si les conditions expérimentales sont respectées, a une valeur très proche voire égale à la ténacité en déformation plane réelle du matériau appelée K_{IvM}. Cette valeur de pseudo ténacité, K_{QvM}, Q pour conditionnelle et M pour utilisation de la force maximale peut être simplement déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$K_{QvM} = Y_m^* \frac{F_M}{B\sqrt{W}} \qquad \text{(II.26)}$$

Où Y_m^* est le coefficient minimum d'intensité de contrainte tabulé, B et W sont respectivement l'épaisseur et la longueur de l'éprouvette et F_M la force maximale mesurée. Le montage utilisé par Alcan CRV utilise non pas un système de traction directe comme décrit Figure II-32 mais un système indirect avec action d'un contrepoids sur un bras de levier. Pour prendre en compte la force induite par ce montage, un coefficient multiplicatif de 7.5 est appliqué à l'équation (II.26).

Dans l'absolu, les essais short-bars doivent impliquer des cycles de chargement / déchargement permettant une mesure de la force maximum dans une gamme de rapport de pente compris entre 0.8 et 1.2 r_c. On définit le rapport de pente r dans l'équation $r = \frac{\tan\theta}{\tan\theta_0}$ (II.27) où θ est la pente d'une ligne de déchargement et θ_0 la pente de la ligne de chargement élastique. Dans le cas d'une éprouvette rectangulaire, r_c est tabulé dans la norme et égal à 0.52.

$$r = \frac{\tan\theta}{\tan\theta_0} \qquad \text{(II.27)}$$

Toutefois, une simplification de la méthode est possible et les conditions globales pour admettre que l'expérience s'est déroulée correctement, et que le K_{QvM} mesuré est égal à K_{IvM} sans avoir à procéder aux cycles de charge / décharge sont les suivantes :

- L'observation du ligament après séparation ne doit pas montrer d'asymétrie de la propagation de fissure sinon l'essai est invalide.

- La déviation de fissure entre deux plans de fissuration successifs ne doit pas excéder 0.04B dès lors que la longueur du front de fissure a atteint 0.3B, sinon l'essai est invalide.

- B doit être supérieur à 1.25 $(K_{QVM} / \sigma_{YS})^2$ où σ_{YS} est la limite d'élasticité du matériau de manière à assurer un état de déformation plane.

Il faut éliminer les valeurs de force maximale influencées par l'initiation de fissure au bord du ligament. Pour cela, on détermine la force maximale dans une zone de déplacements définie par l'intersection entre la courbe et une droite de pente $1.2 r_c * \theta_0$ où θ_0 est la pente de la ligne de chargement élastique.

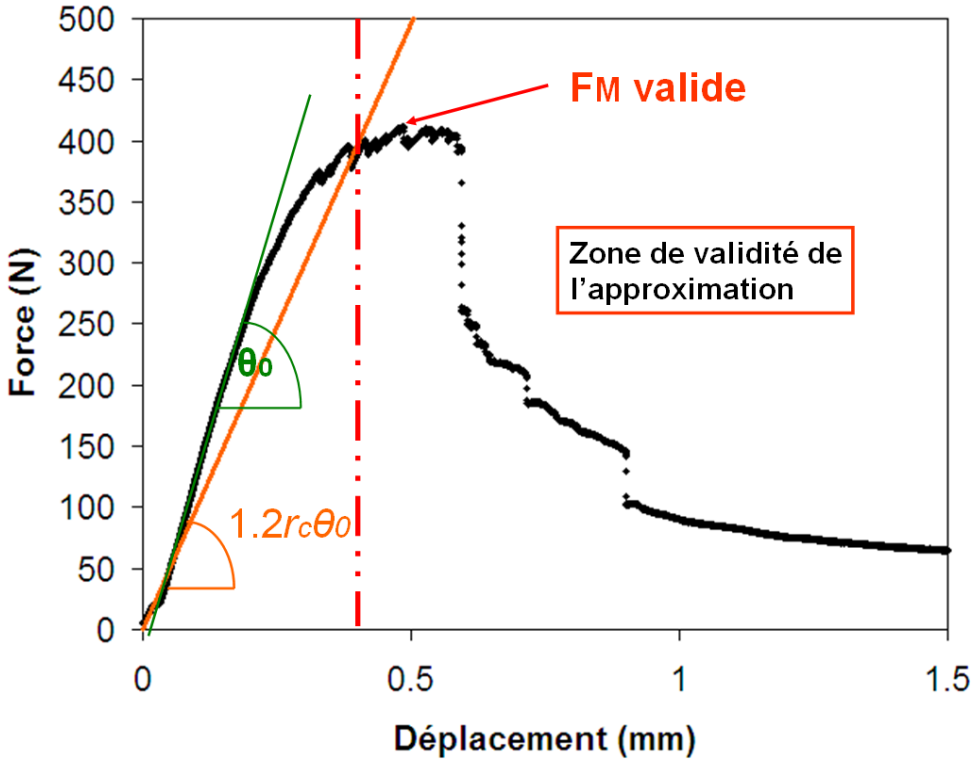


Figure II-33 : Courbe force / déplacement d'un essai short bar sur un AA2198 T851 montrant la zone de validité, à droite du trait rouge, de la mesure de la force maximale pour valider l'approximation $K_{QvM} = K_{IvM}$ d'après la norme (ASTM-International 2002).

Chapitre III. Genèse des microstructures : caractérisation et modélisation

Au cours de ce chapitre nous allons caractériser les états de précipitation des deux alliages de notre étude. Dans un premier temps nous nous concentrerons sur le AA2198 qui est l'alliage principal de ce projet. Nous caractériserons sa séquence de précipitation puis nous quantifierons les évolutions de la précipitation au cours d'un traitement de revenu « standard ». Nous nous intéresserons ensuite à l'effet des traitements thermomécaniques préalables au revenu sur la précipitation dans cet alliage. Puis nous étudierons la séquence de précipitation et les évolutions microstructurales dans l'alliage AA2196. Enfin nous proposerons un modèle prédictif des cinétiques de croissance des plaquettes T_1.

III.1 Séquence et identification de la précipitation de l'alliage AA2198

Comme nous avons pu le voir au cours du Chapitre I, les alliages de la série 2xxx peuvent présenter une grande variété de précipités en fonction de leur composition et de leur état de traitement thermique. Nous commencerons donc par caractériser la nature de la précipitation durcissante dans le AA2198 depuis un état industriel T351. Pour cela nous utilisons différentes techniques complémentaires, telles que la DSC, le MET, la sonde atomique tomographique et le SAXS.

III.1.1 Séquence de précipitation depuis l'état T351

La calorimétrie différentielle à balayage a servi à caractériser la séquence de précipitation du AA2198. Les essais ont été effectués sur des échantillons en état T351 (déformation d'environ 2% après l'homogénéisation puis une maturation allant de quelques jours à quelques mois, cf. Chapitre II) qui est l'état de départ du matériau avant un traitement de revenu industriel. Pour se rapprocher des conditions du revenu industriel, mais également d'obtenir des phénomènes de précipitation bien séparés sur le thermogramme, nous avons choisi une vitesse de chauffe relativement lente de 5°C/min. Les essais ont été effectués en un cycle entre -70 et 550°C, température où tous les précipités durcissants sont remis en solution. Le thermogramme du AA2198 est présenté sur la Figure III-1. Pour ce thermogramme et tous les suivants, les signaux endothermiques sont comptés comme positifs.

On remarque tout d'abord un effet endothermique de dissolution à faible température (pic vers 140°C). Il est intéressant de noter que cet effet est de faible amplitude, traduisant une faible fraction volumique de précipités dissous et/ou une faible enthalpie de dissolution. Comme on le verra par la suite, ce phénomène endothermique correspond à la dissolution d'amas présents à l'état T351 et contenant du cuivre. A des températures plus élevées on peut observer trois pics exothermiques correspondant à la précipitation durcissante, marqués par des flèches sur la Figure III-1. Un de ces pics est beaucoup plus intense que les autres et a été identifié comme signe de la précipitation de la phase T_1, (Ringer, Muddle et al. 1995). Les deux autres pics, moins marqués, correspondent respectivement à la précipitation de θ' et probablement de la phase S d'après les mêmes auteurs. Ces deux phases n'apparaissent toutefois qu'en faible fraction volumique.

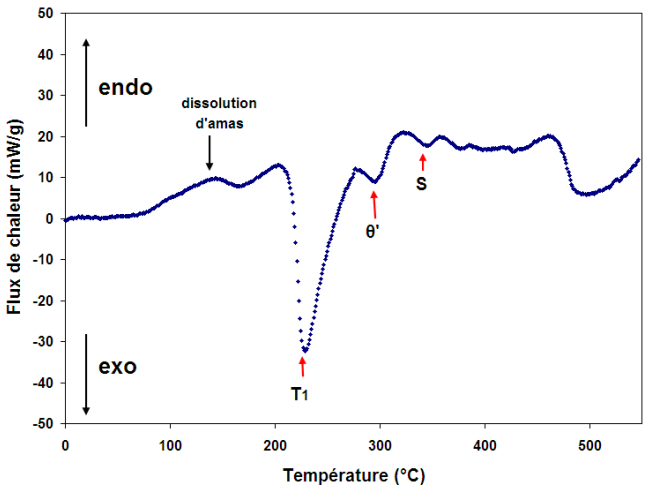


Figure III-1 : Thermogramme du AA2198 depuis l'état T351 avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

La séquence de précipitation dans le AA2198 depuis l'état T351 et dans ces conditions de chauffage anisotherme peut donc se résumer par : Solution solide $\alpha \rightarrow \alpha$ + amas $\rightarrow \alpha + T_1 + \theta' + S$. On note une forte prédominance de la précipitation de la phase T_1 par rapport aux phases S et θ'. Ces deux phases n'apparaissent qu'à haute température et il est donc peu probable que leur précipitation soit intense dans les alliages étudiés qui sont revenus à 155℃. En effet, la force motrice du système, ainsi que le soluté disponible sont déjà été utilisés en grande partie par T_1 avant que ces phases ne puissent apparaître en fraction significative.

III.1.2 Etude de la précipitation durant le revenu

Nous allons nous intéresser aux différentes étapes de la précipitation lors du revenu. En effet, comme on a pu le voir ci-dessus, 4 familles de précipités différents, amas compris, entrent en jeu dans la séquence de précipitation. Il apparaît donc nécessaire de déterminer les temps de revenu pour lesquels ces précipités se dissolvent ou apparaissent.

Etude par DSC

Différents essais de calorimétrie différentielle à balayage ont été effectués, dans la même gamme de température que pour l'identification de la séquence de précipitation mais avec une vitesse de montée en température beaucoup plus élevée, de 300℃/min. Ce type de vitesse permet de mesurer essentiellement la température de dissolution des phases précipitées présentes dans la microstructure initiale (lorsqu'elles existent), en limitant dans la mesure du possible les transformations et autres précipitations secondaires lors de la montée en température (hormis à haute température où ces réactions sont très rapides).

Les échantillons ont été prélevés durant le revenu industriel interrompu à différents temps. Celui-ci consiste (cf. Chapitre II) en une montée en température à 20℃/h jusqu'à 155℃ puis un pallier à 155℃.

Les thermogrammes obtenus sont présentés Figure III-2. L'état intitulé « Fin Rampe » correspond à la fin de la rampe en température depuis l'ambiante jusqu'à 155℃. Les autres états dont la légende se réfère à des heures correspondent au temps passé à 155℃. Sur cette figure, on constate tout d'abord que tous les états présentent un pic, endo ou exothermique à environ 360℃. Pour des temps de rev enu inférieurs ou égaux à 8h, ce pic est fortement exothermique. Si on se base sur la comparaison entre les thermogrammes à 5℃/min et 300℃/min sur l'état T351, on peut ident ifier ce pic à la précipitation de la phase T_1, le décalage de la température de pic venant de la différence de vitesse de montée en température. Un pic endothermique d'amplitude très marquée est d'autre part observé vers 450℃ sur la plupart des états. Ce pic provient néc essairement de la dissolution des précipités présents avant qu'il ne se manifeste, et donc dans le cas présent de T_1.

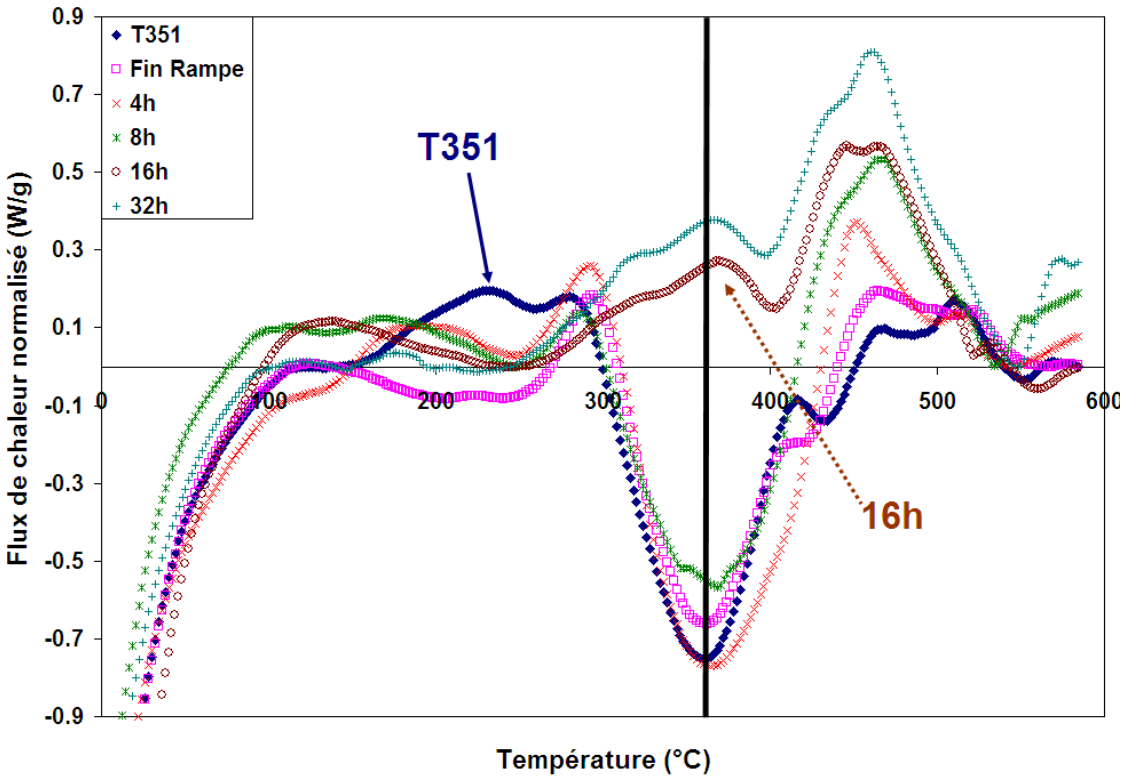


Figure III-2 : Thermogrammes d'échantillons de AA2198 arrêtés à différents stades du revenu. La montée en température s'effectue à une vitesse de 300℃/min.

Concernant les différentes étapes de la séquence de précipitation, on remarque en observant attentivement les courbes « T351 » et « Fin Rampe », Figure III-3, que le pic de dissolution correspondant aux amas n'est présent que sur la première courbe. De même, pour tous les autres états thermiques, on n'observe pas ce pic de dissolution caractéristique des amas. Ceux-ci sont donc complètement dissous durant la rampe en température, et ne devraient pas participer à la précipitation ultérieure.

Tous les états thermiques présentent un évènement correspondant aux précipités de T_1. Il est intéressant de noter que même si l'on chauffe extrêmement rapidement, (le traitement dure moins de deux minutes) la précipitation de T_1 se produit dans les états allant de T351 à 8 heures à 155℃. Quel que soit le temps de revenu pour lequel le traitement DSC conduit à une précipitation de T_1, les pics de précipitation ont relativement la même amplitude indiquant que les microstructures initiales ne contiennent pas ou peu de T_1. La réaction de précipitation de T_1 semble donc se dérouler majoritairement entre 8 et 16 heures à 155℃, temps à partir duquel on n'observe plus le pic de précipitation.

On observe aussi que le pic endothermique présent pour les états 16 et 32 heures se trouve à la même température que le pic exothermique de précipitation de T_1. Il pourrait s'agir du début de la dissolution de ce précipité indiquant donc qu'à ces temps de revenu, la fraction volumique de T_1 n'évolue plus. Ces observations concordent avec celles de (Rioja et Ludwiczak 1985) qui montrent que dans un alliage 2090 (2.2 wt% Li, 2.7wt% Cu) revenu 24 heures à 200℃, il ne se produit aucune précipitation de T_1 lors d'un balayage en DSC à 20℃/min jusqu'à 600℃, alors que lors d'un second balayage DSC après le premier balayage qui a été suivi d'un refroidissement lent, la phase T_1 précipite.

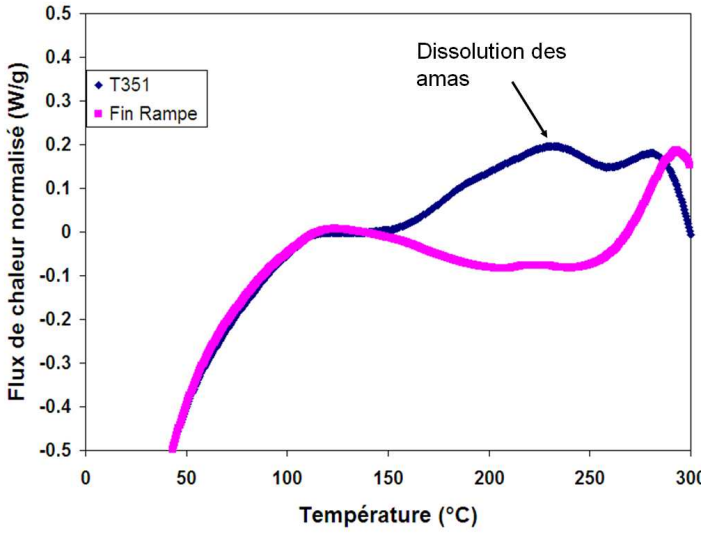


Figure III-3 : Thermogrammes des échantillons T351 et fin de rampe, on constate bien que la dissolution d'amas est présente uniquement en T351.

Les pics secondaires se situant après le pic de précipitation de T_1 dans les états peu revenus pourraient être liés à une précipitation de θ' en faible fraction volumique si l'on compare les courbes dans l'état T351 à 5 et 300℃/min. Toutefois, ces pics sont trop peu intenses et peu reproductibles pour être caractérisés comme tels. Il pourrait simplement s'agir d'une des premières étapes de la dissolution.

Observations en MET

Afin de confirmer certains points observés en calorimétrie, des observations en microscopie électronique à transmission ont été réalisées. La caractérisation des phases présentes a été réalisée sur des diagrammes de diffraction d'axes de zone $<100>_{Al}$, $<110>_{Al}$, et $<112>_{Al}$. Ces diagrammes présentent la superposition de la diffraction de la matrice d'aluminium et de plusieurs familles de précipités. La Figure III-4, illustre les diagrammes types selon les axes de zone <001>, <112> et <011> dans les alliages Al-Cu-Li (Sainfort 1985).

Tout d'abord on peut constater sur la Figure III-5-a que le diagramme en axe de zone $<110>_{Al}$ à l'état T351 du AA2198 ne présente pas les trainées caractéristiques de la présence de zones de Guinier Preston en plaquettes contenant du cuivre autour des taches de la matrice (Figure III-5-b), ni la présence de taches de sur-structure comme rencontrées dans le cas d'une précipitation sphérique de δ' (Figure III-5-c). De plus, aucune trace de précipitation pouvant faire penser à T_1 ou θ' n'est observée. Ces observations sont donc en accord avec la séquence de phases proposée par (Silcock 1959-1960) et présenté au Chapitre II qui prédit que le AA2198 ne précipite ni δ' ni zones GP après la trempe. Des observations plus récentes sur un Al-1.6Li-3.2Cu réalisées par (Yoshimura, Konno et al. 2003) montrent que cet alliage ne présente que les réflexions fondamentales de l'aluminium lorsqu'il est observé après la trempe, comme dans notre cas. Nous n'avons pas pu présenter d'axe de zone $<100>_{Al}$ étant donné la forte texture du matériau.

Les amas présents dans la matrice et mis en évidence par DSC n'ont pas pu être observés par des techniques d'imagerie MET du fait à la fois de leur faible taille (diamètre de 1.4 nm, cf paragraphe III.2.2) et de leur nature chimique sans doute diffuse. Ils seront étudiés par le biais d'autres techniques comme le SAXS ou la sonde atomique.

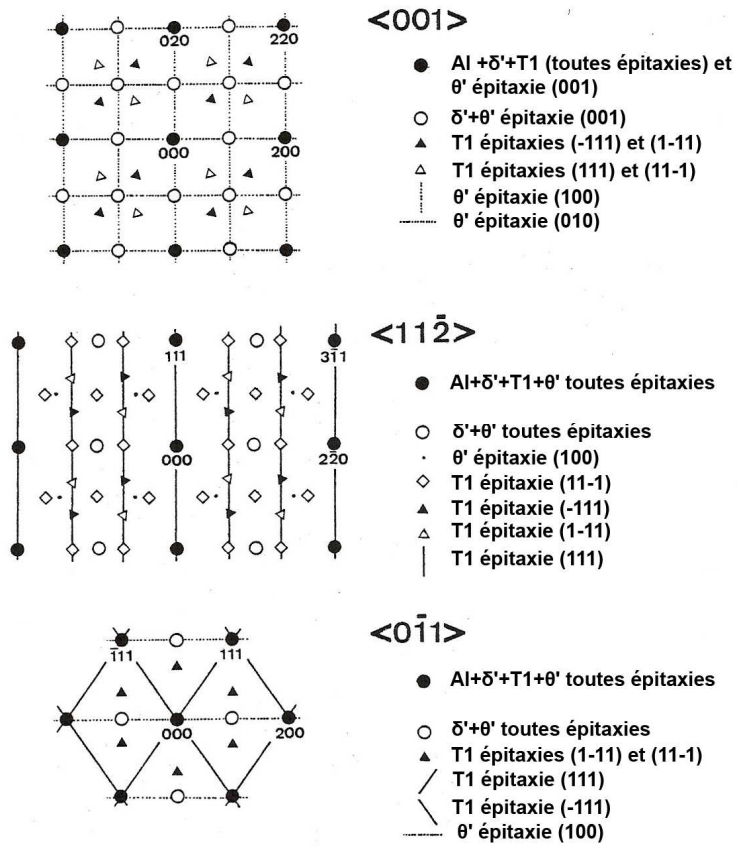


Figure III-4 : Représentation schématique et identification des différentes taches et trainées de diffraction dans des alliages Al-Cu-Li dans les axes de zone $<100>_{Al}$ $<110>_{Al}$ et $<112>_{Al}$ (Sainfort 1985).

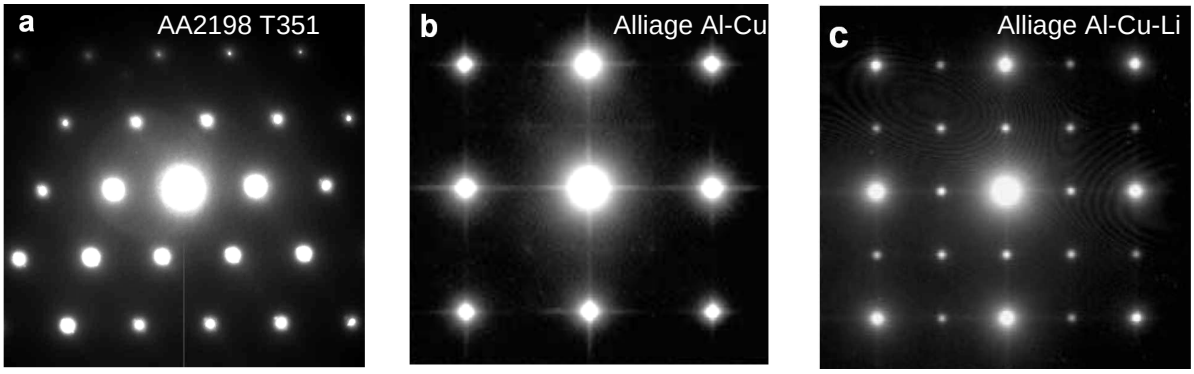


Figure III-5 : a) Figure de diffraction du AA2198 à l'état T351 (aucun revenu) selon l'axe de zone $<110>_{Al}$. On ne constate aucune diffraction provenant de zones GP en plaquettes ou de δ'. b) Figure de diffraction selon $<100>_{Al}$ illustrant la présence de zones GP planaires au cuivre alignées dans les plans $\{100\}_{Al}$ (Yoshimura, Konno et al. 2003) c) Figure de diffraction selon $<100>_{Al}$ illustrant la présence de δ' sphérique signalées par les taches de surstructure (Yoshimura, Konno et al. 2003).

Nous avons dans un second temps caractérisé l'évolution de la précipitation au cours du revenu. Les clichés de diffraction présentés Figure III-6 montrent que dans les états situés à la fin de la rampe en température et après deux heures à 155°C, aucune tache ou trainée de diffraction caractéristique de la précipitation de T_1, de θ' ni même de δ' n'est présente. Ces résultats sont en accord avec l'interprétation des résultats DSC selon laquelle la précipitation de T_1 ne débute pas au début du revenu mais nécessite un temps d'incubation.

Enfin, en observant un état revenu 16 heures à 155°C, Figure III-7, on constate la présence d'une précipitation importante de T_1 et d'une faible fraction de θ' dans la matrice. Il faut noter que le renforcement présent au milieu de la trainée de diffraction liant les taches (000) et (200), correspond dans cet alliage à la précipitation de θ'. Aucune trace de précipitation de δ' n'a pu être mise en évidence par diffraction électronique et imagerie MET, ni en DSC (III.1.2) ou en SAXS (III.2.2).

Ces observations sont concordantes avec les observations DSC préalablement effectuées :

- Pas de précipitation de zones GP en plaquettes ni de δ'
- T_1 ne précipite pas immédiatement à 155°C
- θ' est présent mais en faible fraction volumique.

Il est également intéressant de noter que sur tous les clichés MET effectués, aucune trace de précipitation de S n'a pu être mise en évidence par analyse des différents axes de zones observés.

Dans la partie suivante nous allons quantifier ces évolutions microstructurales et tenter d'identifier la nature des amas présents en début de traitement thermique.

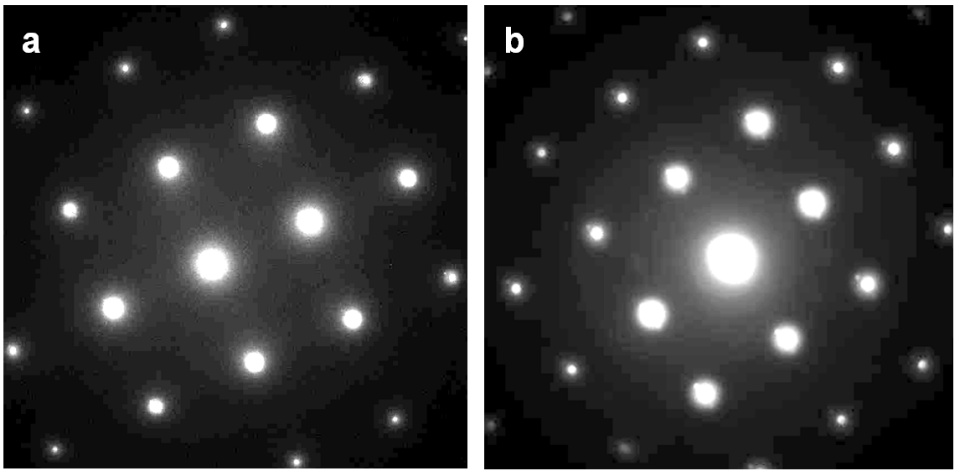


Figure III-6 : a) Cliché de diffraction selon <110>$_{Al}$ dans le AA2198 à la fin de la rampe en température et b) après 2 heures à 155℃. Aucune trace de précipitation n'est visible.

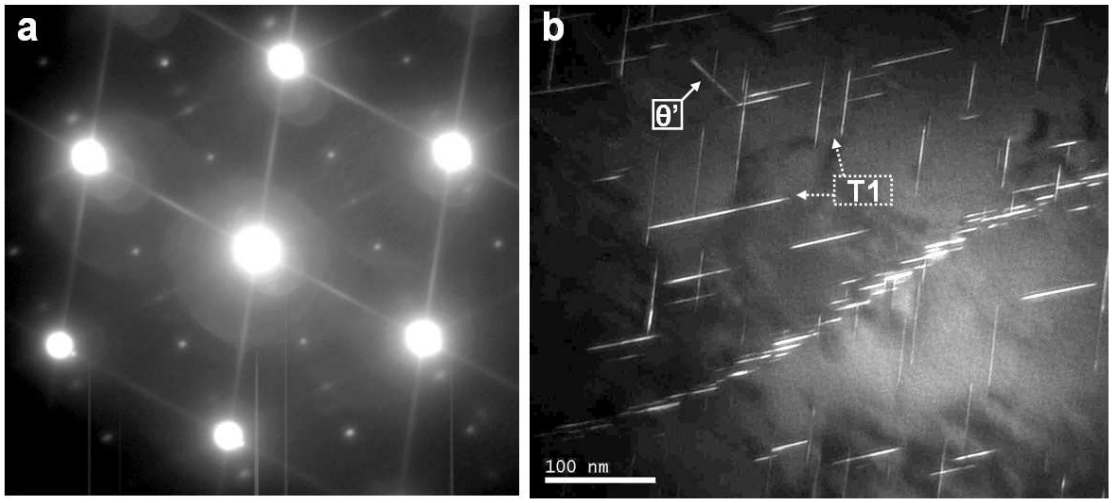


Figure III-7 : a) Diffraction selon <110>$_{Al}$ du AA2198 revenu 16 heures à 155℃. On observe les trainées et taches caractéristiques de T_1 et celles plus diffuses de θ'. b) Champ sombre selon <110>$_{Al}$ illustrant une forte densité de T_1, un sous joint fortement décoré de précipités de T_1 et un précipité de θ' isolé. Ce champ sombre n'est pas issu de la même zone ayant servi à obtenir le cliché de diffraction.

III.2 Etude quantitative de la précipitation dans l'alliage AA2198

Afin de mesurer la taille moyenne des précipités présents dans la microstructure, il est possible d'effectuer des moyennes de mesures sur les images MET, toutefois cette manière de procéder présente de nombreux inconvénients tels que les erreurs induites par le recouvrement des précipités entre eux, et bien entendu le nombre d'échantillons nécessaires à l'obtention d'une bonne statistique.

La diffusion centrale des rayons-X (SAXS) permet d'étudier un volume de matière beaucoup plus important (100*200*100µm^3 à l'ESRF) et d'obtenir en quelques secondes une mesure dans un état thermique donné, permettant avec une série de mesures sur différents états thermiques d'obtenir une évolution de la taille moyenne des précipités. Cependant, comme présenté dans le Chapitre II, l'anisotropie marquée des précipités T_1 couplée à la forte texture du matériau ne permettent pas d'utiliser l'interprétation classique des clichés SAXS par une moyenne radiale valable en conditions isotropes. La méthode d'interprétation présentée dans le cas de monocristaux par (Fratzl, Langmayr et al. 1993) semble applicable, mais, il apparaît nécessaire de vérifier que l'utilisation de cette méthode à un échantillon présentant une texture de laminage n'impliquera pas trop d'approximations de mesure.

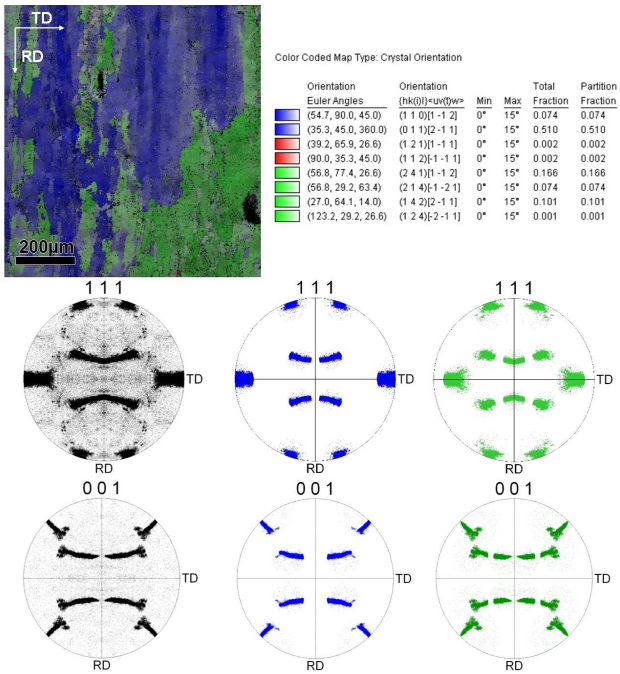


Figure III-8 : Scan EBSD de 680*670 µm² effectué sur un alliage AA2198 en état T351. L'espacement entre les points indexés est de 2µm. Les figures de pôles {111} et {100} sont également présentées avec mise en valeur des points appartenant aux textures remarquables respectivement {110}<112> et {241}<112>. On constate que la texture {241}<112> est un prolongement de la texture {110}<112>.

III.2.1 Identification de la texture du AA2198 et des trainées de diffusion.

La texture de l'alliage AA2198 a été mesurée par EBSD sur une surface d'environ 650*650 µm² ce qui est une surface environ vingt fois plus importante que celle du faisceau ESRF qui fait aussi une moyenne dans l'épaisseur. Les résultats EBSD, Figure III-8, montrent la présence de 2 composantes de texture principales : {110}<112> et {142}<112>, correspondant respectivement à environ 60 et 30% de la matrice. Sur la figure de pôle {111} on note que la texture {142}<112> est un « prolongement » de la composante {110}<112>. En réalité, les identifications de texture effectuées ici ont été réalisées avec une tolérance angulaire de 15°, si cette tolérance est poussée à 20°, la texture {110}<112> représente 90% de la surface analysée et que la texture {142}<112> a disparu. Cette dernière n'est donc que la trace de grains fortement désorientés ayant pour texture {110}<112>, ce qui correspond à la texture Laiton, caractéristique des alliages d'aluminium laminés à chaud (Kim et Lee 1993; Vasudévan, Przystupa et al. 1996).

Les points intenses de la figure de pôle {111}, qui correspondent à la composante de texture principale, présentent 6 pôles situés sur la périphérie de la sphère donc normaux au plan considéré. De la même façon, sur la figure de pôle {100} il y a 4 pôles normaux au plan. Ces pôles sont la trace de la répartition angulaire des plans {111} et {100} dans la tôle, en prenant en compte la texture principale et l'effet de symétrie induit par le laminage. La mesure des angles entre ces pôles permet d'identifier aisément les trainées obtenues en diffusion centrale Figure III-9. La première famille, intense, correspond à des précipités sur les plans {111}. Comme une mesure par diffusion centrale est une transformée de Fourrier la densité électronique de l'échantillon (Guinier et Fournet 1955), une transformée inverse permet de remonter à la forme du ou des précipités. Une longue trainée correspond à une plaquette fine regardée « debout ». Les six trainées intenses correspondent donc à deux variants de T_1 observés debout, présents dans deux familles de grains en miroir, un variant étant commun entre les deux familles de grains. De la même manière, les trainées fines correspondent à des plaquettes dans les plans {100}, il s'agit de θ'.

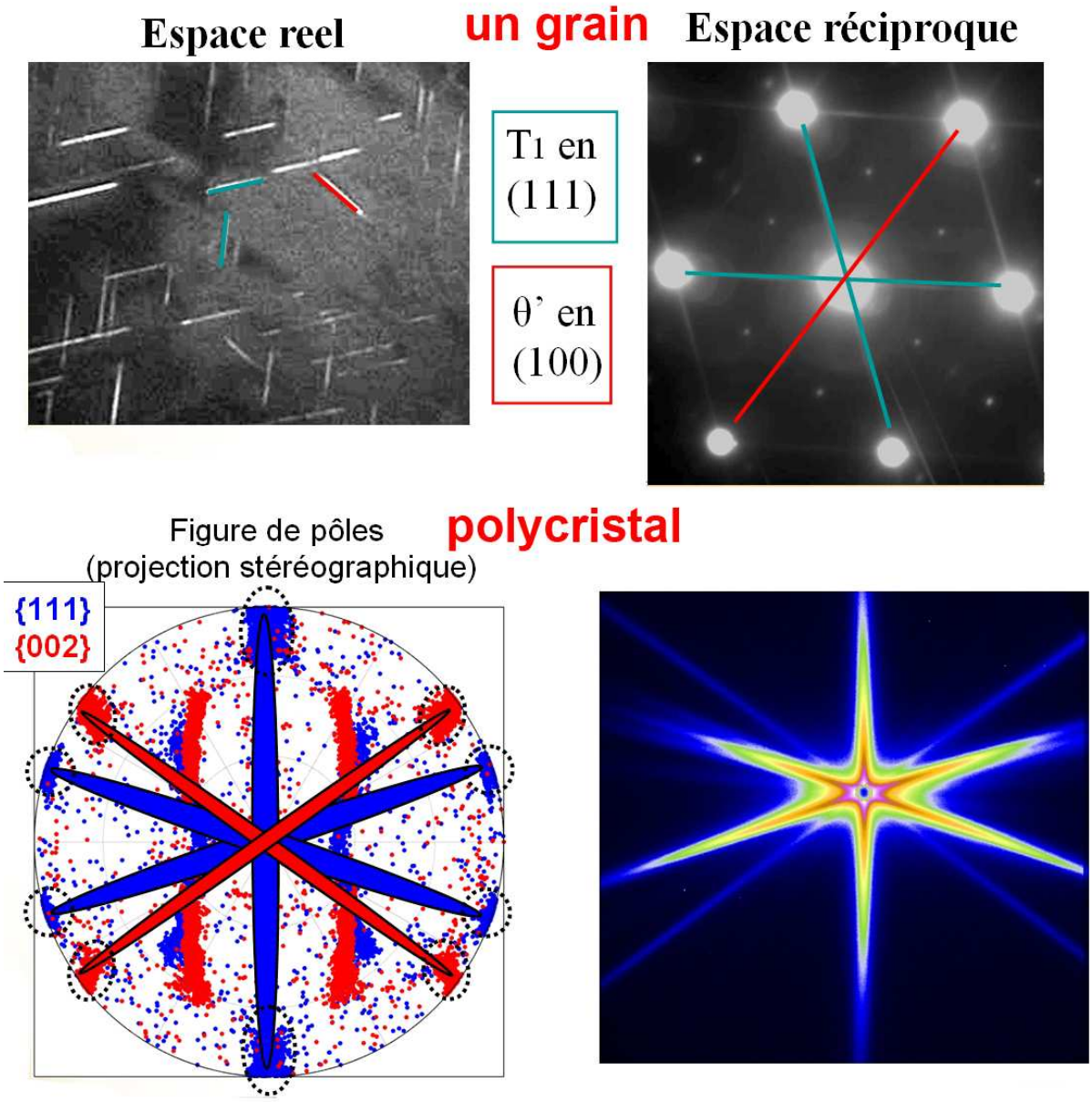


Figure III-9 : Passage de l'espace réel à l'espace réciproque en MET illustrant les trainées de diffraction caractéristiques des précipités imagés sur les plans cristallographiques {111} et {100}. On retrouve ces trainées dans les représentations de l'espace réciproque mesurés par EBSD et SAXS avec une plus grande statistique due au nombre de grains traités.

III.2.2 Précipitation durant le revenu : étude qualitative

Une fois identifiées les différentes familles de précipités correspondant aux trainées de diffusion obtenues lors d'expériences de SAXS, il est possible de quantifier l'évolution de la taille et de la fraction volumique des différentes familles de précipités lors du revenu. Pour cela, une expérience de diffusion centrale *insitu* a été réalisée sur la ligne D2AM de l'ESRF. Un échantillon de AA2198 en état T351 est placé dans le four adaptable pour l'enceinte de diffusion centrale. L'échantillon subit un cycle de revenu industriel comprenant une montée en température à une vitesse de 20℃ par heure puis un pallier à 155℃ pendant une quinzaine d'heures. Le signal SAXS est acquis continûment durant les 20 heures d'expérience à raison d'un cliché toutes les 10 secondes environ. Afin d'obtenir une représentation satisfaisante statistiquement des tailles de précipités, l'acquisition est faite sur 10 zones différentes avec une répétition du cycle de mesure des 10 points durant tout le revenu.

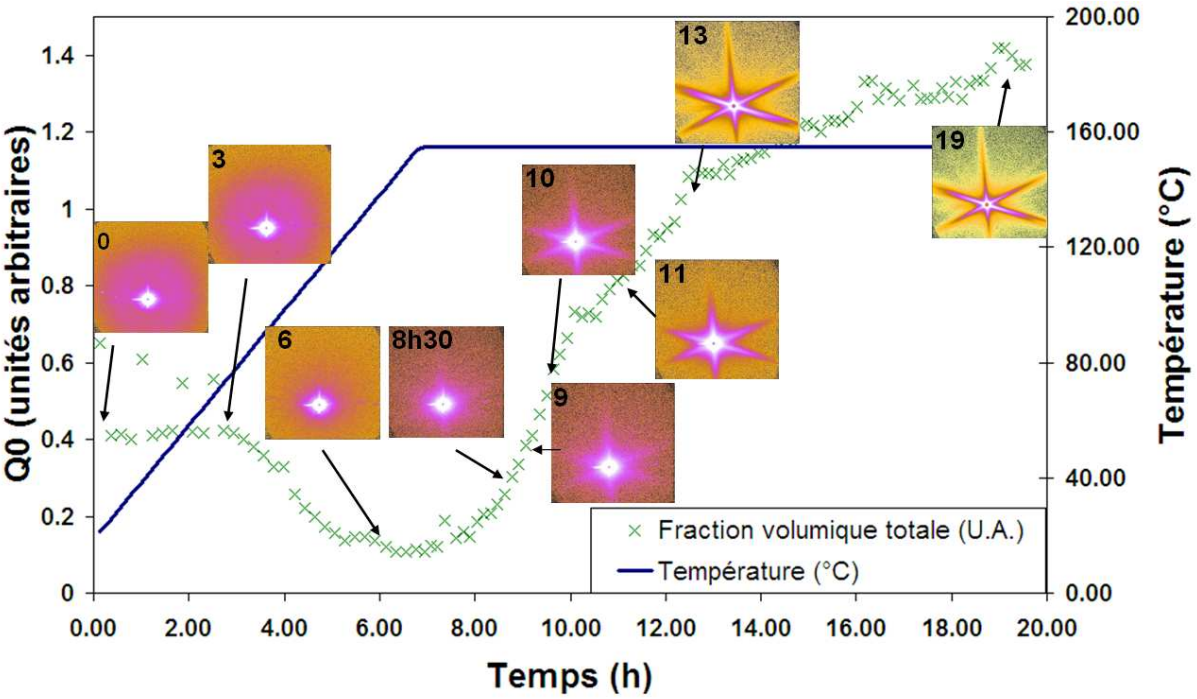


Figure III-10 : Présentation de l'évolution du signal diffusé. L'évolution de la température et de l'intensité intégrée Q_0, correspondant ici à l'évolution de la fraction volumique totale de précipités présents dans la matrice sont également présentés. Les résultats présentés ici correspondent à une seule zone de mesure. Le temps total de mesure est rappelé sur chaque cliché de diffusion.

Une évolution de l'allure du signal diffusé à différents temps est présentée sur la Figure III-10 ci-dessus couplée à une évolution de la température de revenu et de l'intensité intégrée totale des clichés (Q_0, cf. Chapitre II) qui donne une approximation de l'évolution de la fraction volumique totale de précipités présents. Les clichés SAXS montrent lors des premiers stades du revenu, une diffusion isotrope, en accord avec la présence d'amas déjà indiqués par la DSC (III.1.1). Ce signal de diffusion diminue durant la rampe en température, en parallèle avec une diminution importante de l'intensité intégrée jusqu'à un niveau presque nul. Une fois la rampe en température terminée, le cliché SAXS n'indique plus de traces d'amas ni de présence de T_1 ou de θ' dans la microstructure. Ces observations sont en accord avec le paragraphe III.1.2. D'après le suivi SAXS *insitu*, la précipitation de T_1 ne commence à être détectable qu'au bout de 2 à 3 heures à 155℃ et cette précipitation présente ensuite une cinétique très rapide. Au bout d'environ 13 heures à 155℃ la fraction volumique de T_1 a atteint une évolution proche de l'équilibre. Au cours de cette expérience SAXS *insitu*, seules des trainées très diffuses correspondant à θ' sont observées vers la fin du revenu et uniquement sur certaines zones d'acquisition. L'évolution de la taille de ces précipités n'a donc pas pu être suivie ici.

III.2.3 Mesure de l'évolution des amas et identification de leur nature.

La partie précédente a montré que l'évolution de la précipitation du AA2198 durant le revenu peut se décomposer en deux étapes : la dissolution des amas présents à l'état T351 et la précipitation des phases durcissantes : T_1 et dans une moindre mesure θ'. Nous allons commencer par étudier l'évolution des amas initialement présents à température ambiante dans le matériau. D'après les clichés SAXS (Figure III-10), le signal de diffusion correspondant aux amas est isotrope indiquant que la forme de ces derniers est isotrope. Un traitement « classique » des données de diffusion peut donc lui être appliqué. Les résultats sont présentés sur la Figure III-11. On constate que, durant la montée en température, les amas gardent une taille constante, d'environ 0.7 à 0.8nm de rayon mais que leur fraction volumique diminue très rapidement dès 80℃ pour presque s'annuler aux alentours de 140℃. L'espacement moyen entre amas calculé par la méthode de la bosse de corrélation dans la courbe *I=f(q)* (cf. Chapitre II) pour l'état T351 est environ de 4.5nm. Cette valeur nous permet d'approximer la fraction volumique d'amas présents dans la microstructure dans l'état T351 à 2.1%. Comme la taille des amas ne varie pas mais la fraction volumique diminue, l'espacement moyen entre amas augmente au cours de la réversion : environ 4.5 nm en début de traitement à plus de 6 nanomètres après 4 heures. Nous n'avons pas pu suivre l'évolution de l'espacement moyen après ce temps de traitement car le maximum de la courbe *I=f(q)* servant à déterminer cet espacement est masqué par le beamstop.

Caractérisation par ASAXS

Afin d'obtenir des informations sur la composition des amas, des expériences de diffusion centrale anomale ont été réalisées sur un échantillon en état T351. Ces mesures effectuées à des énergies proches du seuil d'absorption d'un élément, ici le cuivre, permettent d'obtenir, à partir des variations de contraste, des informations sur la composition chimique des précipités émettant le signal diffusé. La Figure III-13 présente les variations de facteurs de diffusion du cuivre aux alentours de son seuil d'absorption comprenant les gammes d'énergies balayées. Les signaux de diffusion ont été mesurés à six énergies différentes comprises entre 8800 et 8974 eV et sont présentés en représentation de Kratky Figure III-14. On constate que plus on se rapproche du seuil d'absorption du cuivre, plus l'intensité normalisée du signal de diffusion diminue, traduisant une présence de cuivre dans les amas étudiés supérieure à celle de la matrice.

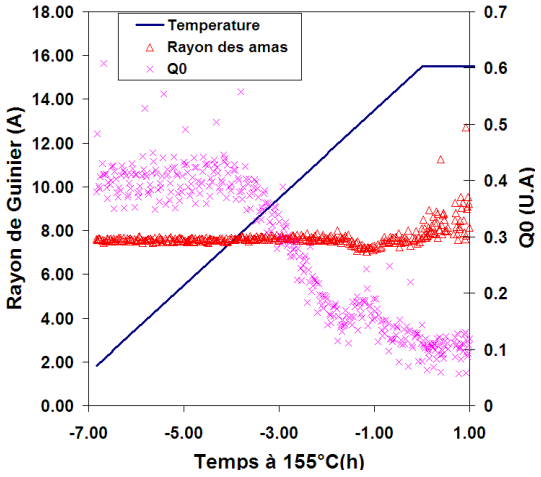


Figure III-11 : Evolution du rayon des amas et de leur fraction volumique (unités arbitraires) lors des premiers stades du revenu. Au delà de 6 heures de traitement le signal ne permet plus de mesurer un rayon.

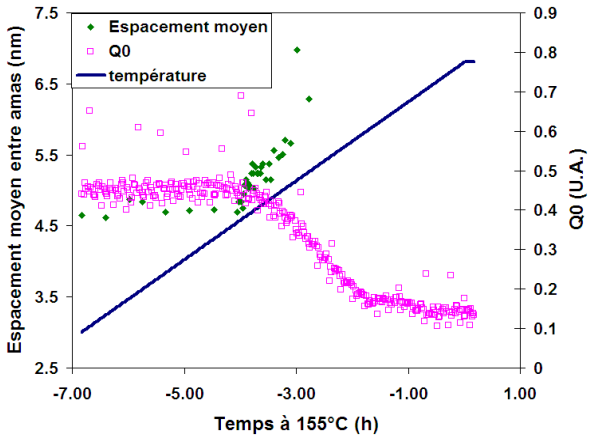


Figure III-12 : Evolution de l'espacement moyen entre amas. Au delà de 4 heures de traitement on ne distingue plus de maximum sur la courbe *I=f(q)* celui-ci étant masqué par le beamstop.

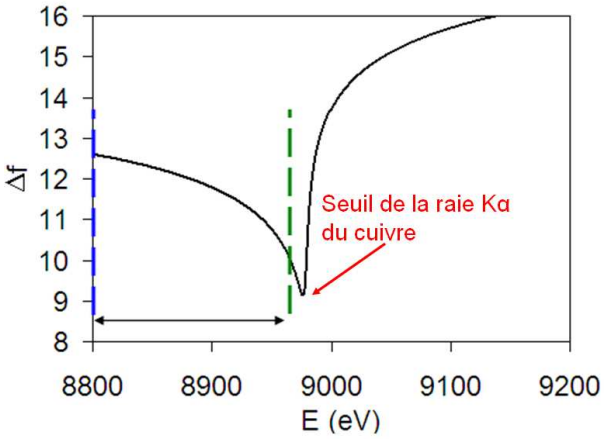


Figure III-13 : Evolution de la différence de facteur de diffusion entre le cuivre et l'aluminium (f_{Cu}-f_{Al}) en fonction de l'énergie. La gamme d'énergie explorée est délimitée par les pointillés.

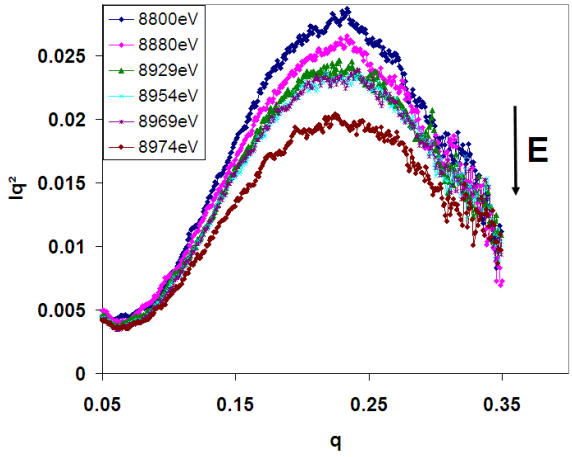


Figure III-14 : Résultats expérimentaux présentés en représentation de Kratky montrant la diminution de l'intensité intégrée normalisée mesurée en se rapprochant du seuil énergétique de cuivre.

Dans le cas d'un modèle à deux phases, la formule donnant l'intensité intégrée est dépendante de la différence de densité électronique entre la matrice et les précipités $\Delta\rho$ et peut être décrite par :

$$Q_0 = 2\pi^2 \left(\rho_p - \rho_m\right)^2 f_v \left(1 - f_v\right) \tag{III.1}$$

$$\Delta\rho = \frac{\sum_i f_i C_i^p - \sum_i f_i C_i^m}{V_{at}} \tag{III.2}$$

Dans ces équations i représente les différentes espèces en présence et V_{at} le volume atomique que l'on suppose être le même dans la matrice et dans les amas et égal à 16.6 Å^3 comme dans l'aluminium pur. Les facteurs f_i représentent les facteurs de diffusion aux rayons X de l'élément i et C_i^p et C_i^m sont respectivement les fractions atomiques de l'élément i dans le précipité et dans la matrice.

Si l'on considère les différents éléments d'addition présents dans notre alliage, en fractions atomiques, seuls trois éléments ont une fraction supérieure à 0.1%, il s'agit du lithium (~3 à 4 at%), du cuivre (~1.2 à 1.5 at%) et du magnésium (~ 0.3 à 0.9 at%). Il semble donc raisonnable de se limiter à l'étude de la variation de diffusion de ces trois éléments en fonction de l'énergie. On suppose dans cette étude que la différence de facteurs de diffusion entre Al et Mg reste constante étant donné que l'énergie utilisée est beaucoup plus élevée que l'énergie d'absorption des raies K de Al et de Mg.

A l'aide de deux bilans de matière sur les concentrations dans la matrice et dans les précipités, on obtient l'équation (III.3) qui peut se simplifier en (III.4), (Marlaud 2008) :

$$V_{at}\Delta\rho = (f_{Cu} - f_{Al})(C_{Cu}^{p} - C_{Cu}^{m}) + (f_{Li} - f_{Al})(C_{Li}^{p} - C_{Li}^{m}) - (C_{Mg}^{p} - C_{Mg}^{m}) \quad \text{(III.3)}$$

$$V_{at}\Delta\rho = \Delta f_{Cu/Al}\Delta C_{Cu} + \Delta f_{Li/Al}\Delta C_{Li} - \Delta C_{Mg} \quad \text{(III.4)}$$

En reportant cette expression dans l'équation (III.1), on obtient la relation :

$$\frac{1}{\Delta f_{Cu/Al}}\left[\sqrt{Q_0} + \frac{\sqrt{2\pi^2 f_v(1-f_v)}}{V_{at}}\Delta C_{Mg}\right] = \frac{\sqrt{2\pi^2 f_v(1-f_v)}}{V_{at}}\left(\Delta C_{Cu} + \frac{\Delta f_{Li/Al}}{\Delta f_{Cu/Al}}\Delta C_{Li}\right) \quad \text{(III.5)}$$

On a montré que les amas ont un rayon d'environ 0.8nm avec un espacement moyen de l'ordre de 4.5nm à l'état T351 ce qui correspond à une fraction volumique d'amas d'environ de 2.1% au maximum. Si tout les atomes de magnésium sont concentrés dans ces amas, alors $C_{Mg}^{p} = C_{Mg}^{0} / f_v$ = 16.7 %, le terme en $\sqrt{2\pi^2 f_v(1-f_v)}/V_{at} * \Delta C_{Mg}$ vaut au maximum 5.6.10^{-3} Å^{-3}. Cette valeur est négligeable devant la racine carrée de l'intensité intégrée puisque Q_0 vaut environ 9.10^{-3} Å^{-6} et donc sa racine vaut environ 1.10^{-1} Å^{-3}. Cette très faible différence de contraste du terme faisant intervenir le magnésium est due à la technique elle-même. La diffusion est proportionnelle à la différence de densité électronique entre éléments, or Z_{Mg}=12 et Z_{Al}=13, la matrice étant composée à 95% d'aluminium, la contribution détectée du signal due au magnésium est négligeable. On peut donc simplifier l'équation (III.5) en :

$$\frac{1}{\Delta f_{Cu/Al}}\left[\sqrt{Q_0}\right] \approx \frac{\sqrt{2\pi^2 f_v(1-f_v)}}{V_{at}}\left(\Delta C_{Cu} + \frac{\Delta f_{Li/Al}}{\Delta f_{Cu/Al}}\Delta C_{Li}\right) \quad \text{(III.6)}$$

Cette relation étant linéaire de type y = Ax +B, une régression linéaire avec les valeurs de Q_0 mesurés et à l'aide d'un bilan de masse donne les valeurs de concentration en cuivre et en lithium dans les amas. A et B représentent respectivement les valeurs de pente et d'ordonnée à l'origine de la droite décrite par (III.6) et C_0^i représente la concentration nominale dans la matrice en élément *i*.

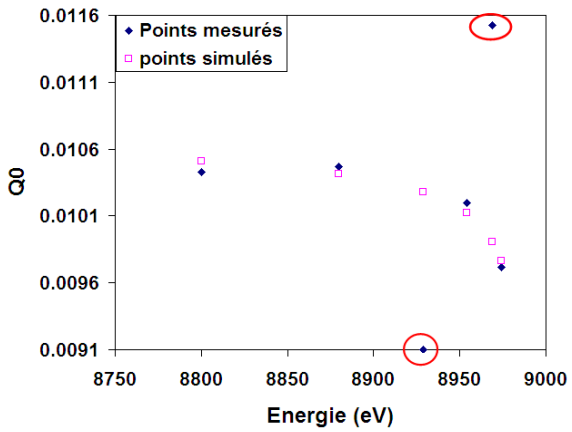
$$C_{Cu}^{p} = C_{Cu}^{m} + \frac{BV_{at}}{\sqrt{2\pi^2 f_v(1-f_v)}}; C_{Li}^{p} = C_{Li}^{m} + \frac{AV_{at}}{\sqrt{2\pi^2 f_v(1-f_v)}}; C_{m}^{i} = \frac{C_i^0 - f_v C_i^p}{1-f_v} \quad \text{(III.7)}$$

Les résultats obtenus sont présentés Figure III-15. Deux points aberrants de mesure de Q_0 n'ont pas été pris en compte pour le calcul de composition des amas. On note un très bon accord entre les mesures expérimentales et les points calculés : la composition calculée des amas est très riche en cuivre, environ 33% contre 10% de lithium et le reste d'aluminium/magnésium. De plus, le cuivre en solution solide a presque été consommé à moitié par la création de ces amas : la composition nominale est 1.2 à 1.5 at% Cu, la composition finale dans la matrice est 0.7at% Cu.

Le modèle utilisé ici est un modèle à deux phases, permettant les simplifications utilisées dans les calculs précédents. Toutefois, ce type de modèle n'est valable que dans le cas d'une interface marquée entre les précipités et la matrice, pas dans le cas d'une interface diffuse comme une décomposition spinodale. Il est possible de vérifier que l'hypothèse d'une interface marquée est valide en étudiant le comportement asymptotique de la courbe de diffusion *I=f(q)* Figure III-16. Si le comportement est en q^{-4} alors l'interface est marquée et l'hypothèse d'un modèle à deux phases est applicable, si le comportement tend vers q^{-2} alors on est dans le cas d'une interface diffuse (Ujihara et Osamura 2000).

Le modèle a deux phases étant bien applicable, on obtient une bonne approximation de la composition des amas, avec globalement 56%(Al+Mg), 33%Cu et 10%Li.

Des calculs effectués en induisant une erreur de 20% sur l'espacement moyen entre amas (ce qui semble raisonnable vu la méthode utilisée), soit une fraction volumique comprise entre 1.3 et 4%, mènent à des erreurs de composition pour le cuivre de l'ordre de 25% (soit entre 25 et 42% de cuivre dans les amas) et de 17% (soit entre 8.5 et 12% de lithium dans les amas) pour le lithium. Les compositions déterminées sont donc sujettes à caution étant donné l'incertitude induite par la méthode de mesure de la fraction volumique.



$$C_{Cu}^{p} = 33.6\%$$
$$C_{Li}^{p} = 10.4\%$$
$$C_{Cu}^{0} = 1.2 - 1.5\%$$
$$C_{Li}^{0} = 3 - 4\%$$
$$C_{Cu}^{m} = 0.7\%$$
$$C_{Li}^{m} = 3.7\%$$

Figure III-15 : Traitement des données ASAXS avec le jeu de composition donnant le meilleur fit des données expérimentales. Les deux points expérimentaux aberrants et cerclés de rouge ont été retirés pour effectuer le fit.

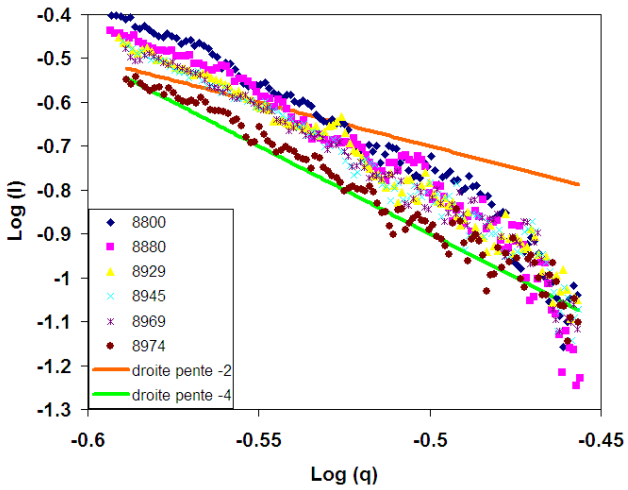


Figure III-16 : Comportement asymptotique aux fortes valeurs de q des courbes de diffusion, on constate que la pente est en q^{-4} validant les hypothèses sur la composition.

Caractérisation par TAP (Tomographic Atom Probe)

Les concentrations atomiques dans les amas calculées par ASAXS étant importantes, elles doivent être mesurables en sonde atomique tomographique. D'après la littérature, le magnésium est présent dans certains amas formés à température ambiante, notamment avec le cuivre (Itoh, Cui et al. 1996; Gilmore et Starke 1997; Huang et Zheng 1998; Ringer et Hono 2000). Cette méthode a donc été utilisée afin de vérifier les compositions calculées et d'identifier la présence ou non de magnésium dans les amas de l'alliage.

Une étude de la précipitation présente dans l'état T351 de l'alliage AA2198 a été effectuée par l'équipe du GPM de Rouen (Lefebvre, Hoummada et al. 2008). L'observation visuelle après reconstruction 3D de la distribution des atomes obtenue par les pointes de sonde atomique ne montre aucun regroupement d'atomes pouvant faire penser à des précipités ou même des amas.

Une autre méthode plus sensible consiste à évaluer si la distribution d'atomes de soluté est aléatoire ou non. Comme les fluctuations de concentration attendues sont très faibles, la meilleure façon de caractériser l'organisation de la distribution d'atomes dans ce cas est d'analyser les atomes premiers voisins de chaque atome de soluté et de comparer la distribution obtenue à une distribution parfaitement aléatoire. Les résultats sont présentés Figure III-17 pour le lithium, le cuivre le magnésium et l'argent. On se rend compte que les distributions d'atomes pour Li et Ag sont aléatoires, tandis que celles du Cu et dans une moindre mesure du Mg dévient de la distribution aléatoire. Ces résultats montrent bien la présence de cuivre dans les amas, et possiblement de magnésium. Toutefois, des mesures de corrélation de paires Mg-Cu effectuées n'ont montré aucune formation d'amas Mg-Cu ni de tendance à l'ordre chimique.

Ces deux études complémentaires en sonde atomique et en ASAXS permettent de décrire les amas présents dans la matrice. Les amas détectés en diffusion centrale et en DSC sont présents en faible fraction volumique, de l'ordre de 2%, et ne sont constitués que d'une centaine d'atomes. Cependant, bien que leurs concentrations soient importantes d'après les calculs ASAXS, aucune trace de la présence des amas n'a pu être directement mise en évidence par TAP. D'autre part, on observe un accord qualitatif mais pas quantitatif sur la tendance à une surconcentration de cuivre dans les amas entre SAXS et TAP mais aucun accord sur le lithium dont la concentration dans les amas a été calculée proche de 10%. Les études en sonde atomique montrent qu'il n'y a pas de corrélation entre le cuivre et le magnésium. Il est donc probable que les amas étudiés contiennent principalement du cuivre et du lithium en plus de l'aluminium, et qu'une seconde famille d'amas, contenant du magnésium soit présente initialement dans la microstructure. Toutefois, aucune trace de la présence ni l'évolution de cette famille durant le revenu n'a pu être mise en évidence par d'autres techniques expérimentales.

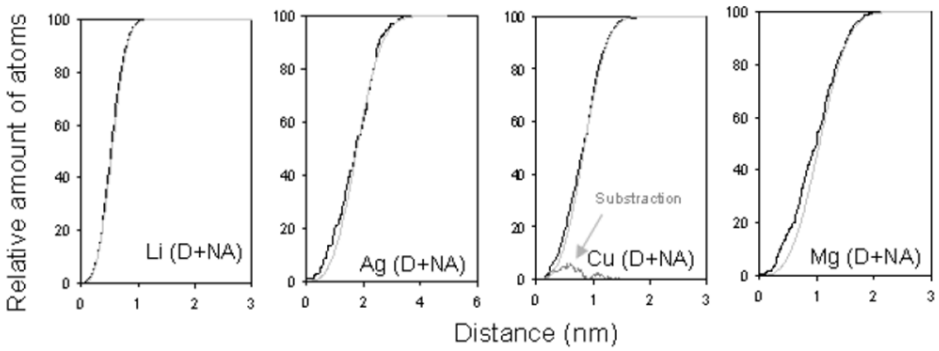


Figure III-17 : Nombre d'atomes ayant au moins un atome de soluté du même élément à une distance donnée. Les courbes expérimentales (noires) ont été tracées à partir de reconstruction 3D de TAP sur du AA2198 T351 (D+NA = Deformed + Naturally Aged). Les courbes ont été normalisées et comparées aux courbes correspondant à une distribution parfaitement aléatoire (gris). Une soustraction des deux courbes est également montrée pour le cuivre. (Lefebvre, Hoummada et al. 2008).

III.2.4 Quantification des évolutions de la précipitation de T_1 au cours du revenu.

Les caractéristiques géométriques des précipités de T_1, épaisseur et longueur[1], ont été mesurées au cours du traitement thermique de revenu par diffusion centrale. Les résultats présentés dans cette étude ont été obtenus en appliquant la méthode d'exploitation des résultats présentée dans l'Annexe. Cette méthode adapte celle de (Fratzl, Langmayr et al. 1993) au cas d'un polycristal en prenant en compte des corrections géométriques comme l'effet de courbure de sphère d'Ewald mais également de désorientation des différents grains entre eux.

Evolution de l'épaisseur des plaquettes de T_1.

Les mesures d'épaisseur des plaquettes ont été réalisées sur les trois différentes trainées diffuses caractéristiques des plans {111}. Les résultats présentés Figure III-19 sont ceux de chaque trainée mais également une valeur moyenne de l'épaisseur mesurée sur ces trois trainées. Les mesures présentées ici ne sont issues que d'un seul point d'analyse SAXS, l'épaisseur étant la même pour tous les points mesurés montrant que la texture locale n'influence pas l'épaisseur moyenne des précipités. On constate que les précipités de T_1 apparaissent aux alentours d'une heure à 155℃. Les premières mesures d'épaisseur sont relativement dispersées suite à la faible intensité du signal introduisant une forte incertitude. Toutefois au bout de 3 heures à 155℃, les valeurs convergent vers une épaisseur moyenne de 1.3 nm. Cette épaisseur reste constante durant le reste du traitement *insitu*, soit jusqu'à 13 heures à 155℃.

On remarque sur la Figure III-18 que la troisième trainée est légèrement dédoublée mais surtout beaucoup plus épaisse que les autres. Cela est dû en partie à la présence d'un signal faible de θ' mais également à un effet de désorientation local entre les grains dont il a été tenu compte dans l'intégration des données. Il est également important de noter que le faisceau direct n'est pas centré par rapport à la caméra de façon à explorer une plus grande partie de l'espace réciproque pour une partie de la trainée 1. Ceci aurait ainsi pu permettre de détecter, lors des premiers stades de la précipitation, des objets d'épaisseur inférieure au nanomètre.

---

[1] On parle ici de longueur de plaquettes. Le terme correct serait diamètre, étant donné que la surface des précipités a une forme de disque. Toutefois les précipités sont principalement observés sur leur tranche, ce que l'on observe en imagerie est donc perçu comme une longueur.

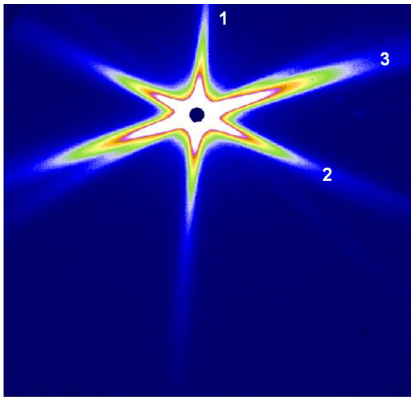


Figure III-18 : Profil de diffusion obtenu après 20 heures de traitement, soit 13 heures à 155°C. Les trainées sont numérotées afin de correspondre aux résultats présentés dans la suite.

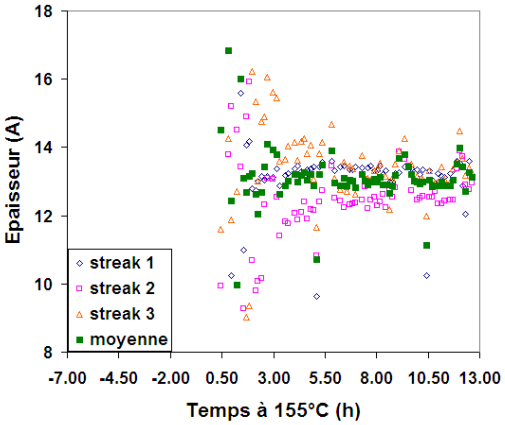


Figure III-19 : Evolution de l'épaisseur des plaquettes de T_1 en fonction du temps de revenu pour un point géométrique. Les valeurs individuelles de chaque trainée sont présentées ainsi qu'une valeur moyenne.

Evolution de la longueur des plaquettes de T_1.

Comme les mesures d'épaisseur, les mesures de longueur présentées Figure III-20 ne correspondent qu'à un seul point d'analyse SAXS. Toutefois, il y a une très bonne concordance entre les 10 points mesurés. L'ensemble des mesures effectuées sur ces 10 points d'analyses nous ont permis d'obtenir une incertitude représentative de la méthode de mesure de la longueur, de l'ordre de ±8%. Une fois de plus les valeurs correspondant aux trois trainées et une valeur moyenne sont présentées. Comme cela a été expliqué lors du Chapitre II, une hypothèse est faite sur la forme des plaquettes. On suppose que celles-ci ont une forme de disque, la longueur mesurée correspond donc au diamètre du disque.

Contrairement aux évolutions d'épaisseur, on constate une très faible dispersion des mesures de longueur. En accord avec les mesures d'épaisseur, on détecte un début de précipitation au bout d'une heure à 155°C. Cependant l'évolution de la longueur des plaquettes est très rapide. Au bout de 3 heures à 155°C elles ont atteint une taille moyenne de 30 nm de long et cette longueur tend rapidement vers une valeur moyenne de 41 nm au bout de 13 heures à 155°C.

Afin de confirmer les valeurs mesurées en SAXS, des mesures de longueur de précipités ont été effectuées à partir d'images MET en champ sombre obtenues sur l'alliage AA2198 revenu 16 heures à 155°C. Les résultats sont présentés Figure III-21. On constate que la taille moyenne mesurée par SAXS, soit 41nm, est la même que celle mesurée par MET, 40.5 nm au bout de respectivement 13 et 16 heures à 155°C. La distribution des tailles obtenues par microscopie donne toutefois une information supplémentaire. En effet, on constate que cette distribution est très plate jusqu'aux alentours d'une longueur de 60nm, avec une très forte occurrence de précipités dans ces classes de longueur, puis le nombre de précipités chute d'environ 50% entre 60 et 70 nm. Cette distribution, notamment avec la forte occurrence de précipités de faibles tailles contraste fortement avec les distributions de type log-normale obtenues couramment pour des précipités sphériques dans l'aluminium.

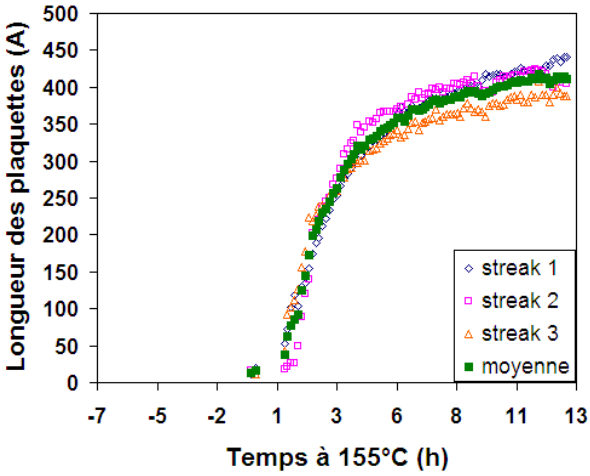


Figure III-20 : Evolution de la longueur des plaquettes de T_1 en fonction du temps de revenu pour un point géométrique. Les valeurs individuelles de chaque trainée sont présentées ainsi qu'une valeur moyenne.

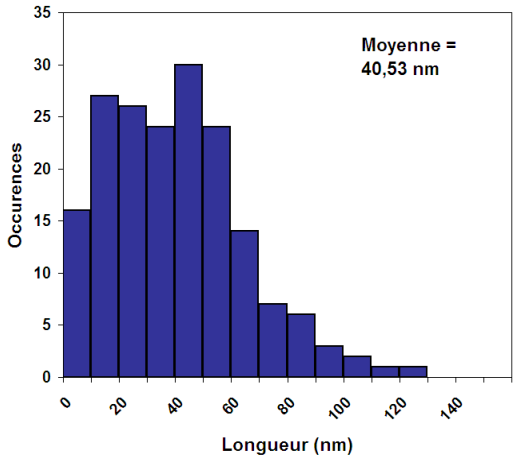


Figure III-21 : Distribution de longueurs de plaquettes obtenue par MET à partir d'images en champ sombre sur un alliage AA2198 revenu 16 heures à 155°C.

Les images MET en champ sombre, Figure III-22, montrent de nombreux petits précipités à une faible distance de précipités de taille plus importante. Il est donc probable que ces précipités de faible taille se sont développés le long de la même dislocation. Cependant on a pu voir dans la partie III.1.2 qu'au bout de 16 heures à 155°C, la fraction volumique de T_1 n'évoluait que très lentement. Ces petits précipités ne pourraient alors croître par manque de soluté et tendraient par la suite à se dissoudre par un processus de coalescence.

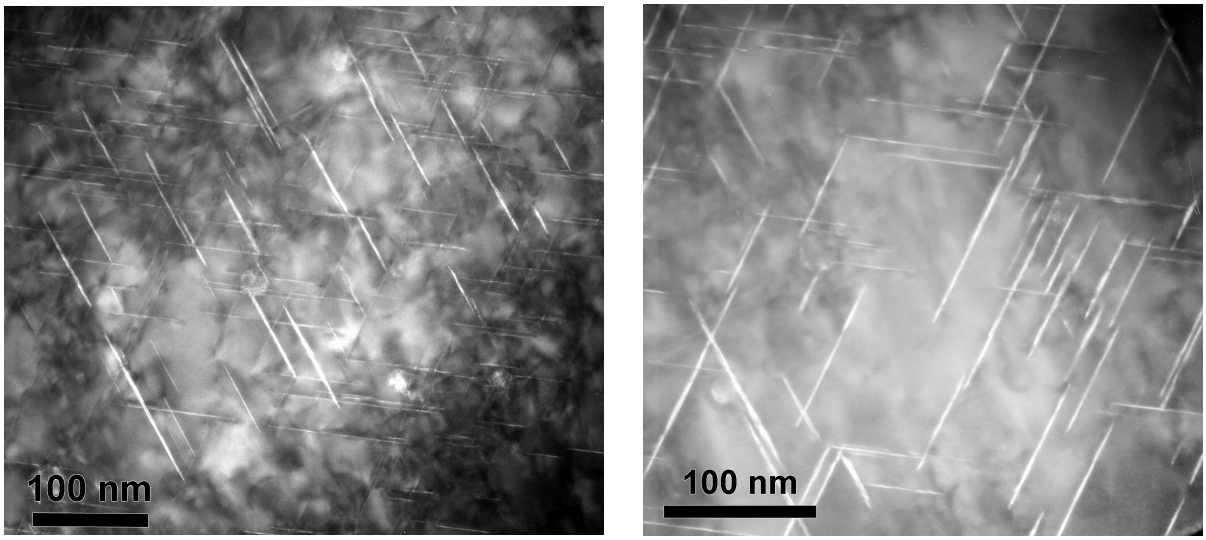


Figure III-22 : Images MET en champs sombre en axe de zone $\{110\}_{Al}$ sur du AA2198 revenu 16 heures, on remarque, à droite, de nombreux précipités de faible taille semblant pousser le long de la même ligne de dislocation. On peut également remarquer sur ces clichés que tous les précipités de T_1 ont la même épaisseur.

Evolution de la fraction volumique.

La mesure de la fraction volumique de précipités par intégration de l'intensité intégrée moyenne n'est pas possible dans le cas de profils fortement anisotropes. En effet, l'anisotropie du signal étant due à la fois à l'anisotropie des objets eux-mêmes ainsi qu'à la texture du matériau, la relation entre l'intensité recueillie sur le détecteur bidimensionnel et l'intensité totale diffusée par les échantillons n'est pas aussi simple que dans le cas d'un signal isotrope.

Les intensités des trainées dépendent de la fraction volumique des précipités correspondant, mais aussi du contraste électronique de chaque famille de précipités avec la matrice ainsi que de la texture de l'échantillon. Le contraste électronique peut se calculer, par contre la texture a un effet différent selon la direction cristallographique et la prise en compte de ces effets nécessite une connaissance quantitative de la texture, non pas dans l'échantillon dans sa globalité, mais dans la partie de l'échantillon sondée par le faisceau.
En prenant en compte des mesures de texture et des expériences complémentaires de microscopie électronique en transmission il doit toutefois être possible d'estimer les fractions volumiques des différentes familles de précipités (T_1 et θ') en cours de revenu. Cette étude méthodologique est en cours (F. De Geuser, SIMaP) et nous n'aborderons pas cet aspect ici.

Il convient également de préciser qu'une comparaison entre trainées de différentes familles de précipités ne donne pas directement la proportion d'une famille de précipités par rapport aux autres. En effet, les précipités de type θ' ont un contraste électronique beaucoup plus important que les précipités T_1. Par exemple, à 8800eV, soit l'énergie utilisée pour cette étude *insitu*, le facteur de contraste calculé pour les précipités T_1 (Al_2CuLi) est plus de 5 fois inférieur à celui calculé pour les précipités θ' (Al_2Cu). Sur les images SAXS que nous avons obtenues, l'intensité due aux précipités T_1 est toujours plus importante que celle due aux θ', et l'intensité est proportionnelle au carré du facteur de contraste. On peut donc considérer que la fraction volumique des θ' est toujours très faible par rapport à celle des T_1.

En prenant une moyenne de l'intensité intégrée fournie par les 3 trainées de T_1, on peut toutefois remonter à un terme proportionnel à la fraction volumique. La fraction volumique de T_1 à l'équilibre a été évaluée par Christophe Sigli (Alcan CRV) à l'aide du logiciel « Prophase » à environ 5.2%. Si l'équilibre est atteint à la fin du traitement *insitu*, et que tous les T_1 sont imagés par les 3 trainées, on arrive à une évolution à la fois de la fraction volumique, mais aussi de la densité de précipités (calculée par $N = 4f_v / (e*\pi*L^2)$), comme présenté dans la Figure III-23. Les tendances obtenues sont bonnes, toutefois les valeurs sont à considérer avec précaution. En effet, on n'image que 2 variants de T_1 sur 4 dans le cas présent ; le signal correspondant aux deux autres étant masqué par le puits. On constate une densité quasi constante sauf dans la phase de germination où celle-ci décroit rapidement. Ce dernier résultat est probablement lié à des approximations de mesure sur la géométrie des plaquettes. On peut enfin noter qu'une estimation plus précise ($2.92.10^{22}$ / m^3) de la densité de précipités peut être obtenue à l'aide de la distribution présentée Figure III-21.

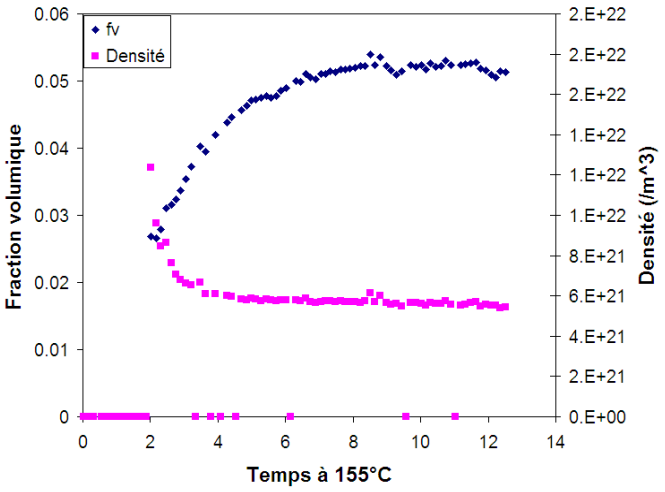


Figure III-23 : Evolution de la fraction volumique et de la densité des plaquettes T_1 au cours du revenu.

III.2.5 Observation d'un état fortement sur-revenu.

Afin de mettre en évidence un éventuel phénomène de coalescence mais également de croissance des précipités de T_1 durant le traitement de revenu à 155℃, des échant illons ont été fortement sur-revenus, jusqu'à 500 heures à 155℃ et observés en microscopie électronique à transmission. Les résultats sont présentés sur les Figure III-24 à Figure III-27. Il apparaît tout d'abord que la longueur moyenne des précipités est plus importante, la valeur moyenne mesurée est de 61.5 nm (contre 41 nm au bout de 16 heures à 155℃). L'étude de la distribution en taille confirme la coalescence des précipités, avec un décalage vers les grandes tailles de la distribution, les petits précipités ayant été dissous au profit des gros. On avait vu lors de l'étude DSC que dès 16 heures fraction volumique des T_1 n'évoluait plus, on a donc un phénomène de coalescence qui apparaît entre 16 et 500 heures à 155℃.

L'étude détaillée des précipités montre que ceux-ci ont tendance à épaissir par un mécanisme de marches (Figure III-27) comme cela a déjà été observé par (Cassada, Shiflet et al. 1991; Yoshimura, Konno et al. 2003) notamment. Une fraction importante, de l'ordre de 50% des précipités n'a pas épaissi après 500 heures à 155℃, tandis que l'autre moitié des précipités a une épaisseur de 2nm, soit deux mailles de T_1. Enfin quelques-uns ont un épaississement beaucoup plus prononcé mais leur fraction reste très faible (environ 5% du nombre de précipités T_1).

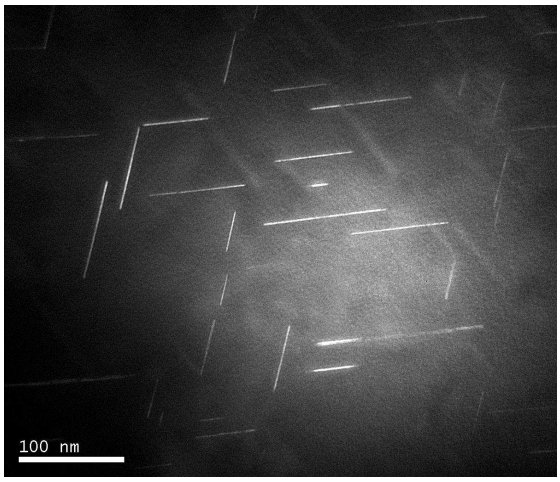


Figure III-24 : Image MET en champ sombre en axe de zone $\{110\}_{Al}$ d'un AA2198 revenu 500 heures à 155℃. On observe que les plaquettes T_1 ont une taille bien plus importante qu'apres une quainzaine d'heures et que peu de plaquettes de taille inférieure à 30 nm subsistent.

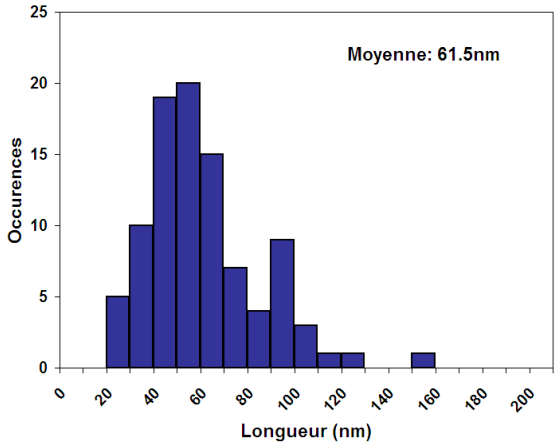


Figure III-25 : Distribution de taille de plaquettes T_1 mesurée par MET dans un AA2198 revenu 500 heures à 155℃. La distribution s'est décalée vers la droite par rapport à la distribution après 16 heures et la moyenne de taille est désormais de 61.5 nm.

Le processus de coalescence à cette température est donc extrêmement lent. Après 500 heures de revenu on gagne 20nm en longueur moyenne de plaquette et 0.5 nm en épaisseur moyenne. On considérera donc par la suite que les plaquettes de T_1 n'épaississent pas dans le AA2198 durant les temps de revenu étudiés, hormis pour des cas extrêmement sur-revenus.

Figure III-26 : Champ sombre en axe de zone $\{110\}_{Al}$ du AA2198 revenu 500 heures à 155℃. On observe bien les différences d'épaisseur entre les précipités

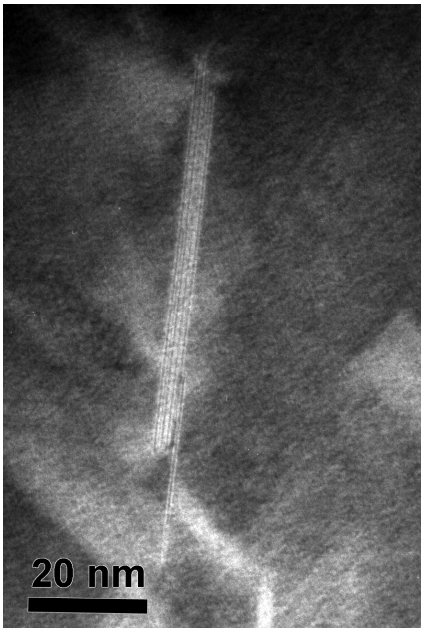


Figure III-27 : Zoom sur un précipité ayant eu une coalescence anormalement forte, avec épaississement important.

III.3 Etude de l'influence des paramètres antérieurs au revenu.

L'importance de la séquence de maturation / déformation avant le traitement de revenu sur la précipitation dans les alliages de la série 2000 a été soulevée dans le Chapitre I. Afin de tester la sensibilité du AA2198 à ces deux paramètres, différents traitements ont été appliqués aux échantillons avant le traitement de revenu de 16 heures à 155℃.

Tous les échantillons étudiés dans cette partie ont subi une mise en solution effectuée au laboratoire, à savoir 40 minutes à 550°C, avec intr oduction en four chaud et trempe à l'eau. L'ensemble des jeux de paramètres appliqués est résumé dans la Figure III-28. L'échantillon appelé TM est celui ayant eu un traitement de déformation / maturation s'approchant le plus de l'état industriel T351. Il sert de référence dans la comparaison avec les effets d'autres traitements. Les différentes séquences choisies permettent de tester l'influence de la maturation, du taux de traction et également de l'ordre dans lequel ces traitements sont appliqués. L'influence de la maturation sur la précipitation est traitée avec les échantillons «0», trempé et revenu directement, M, maturé 7 jours après la trempe puis revenu, T qui n'a pas subi de maturation avant revenu et TM qui a subi une traction et une maturation. D'autres échantillons servent à tester l'influence du taux de traction, il s'agit de M, TM, T4M et T8M respectivement tractionnés 0, 2, 4 et 8% avant le revenu. Enfin l'influence de la séquence traction maturation est testée par les échantillons MT et TM. Pour les échantillons concernés, le délai entre la trempe et l'application d'une déformation ou, le cas échéant l'introduction dans le four pour le revenu, est de l'ordre de 10 minutes. Les microstructures des différents états ont été comparées après un revenu de 16h à 155°C.

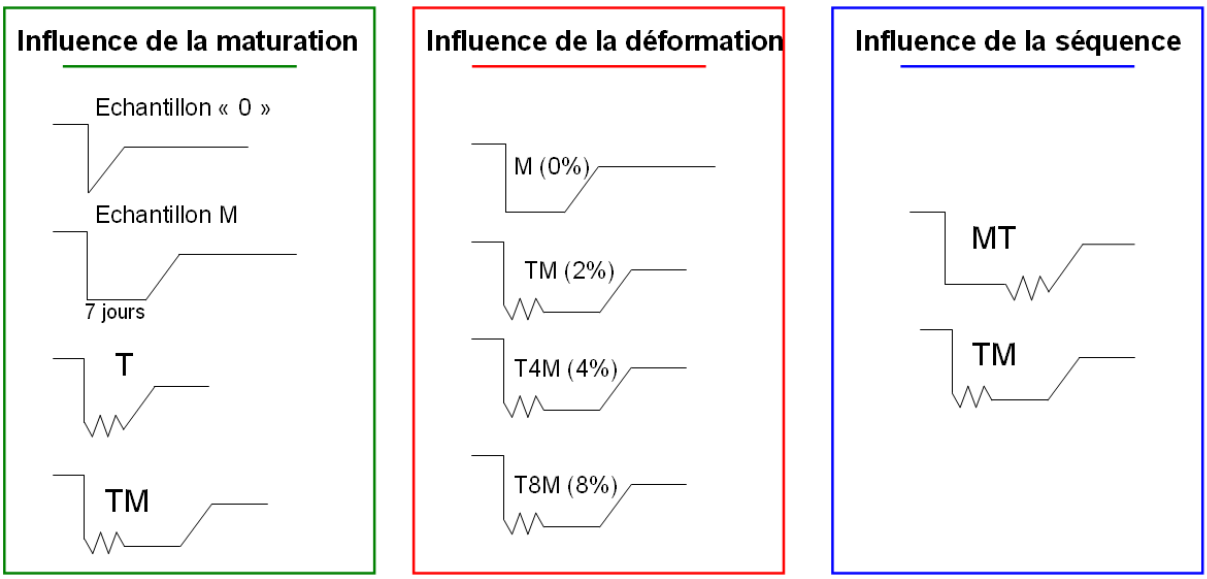
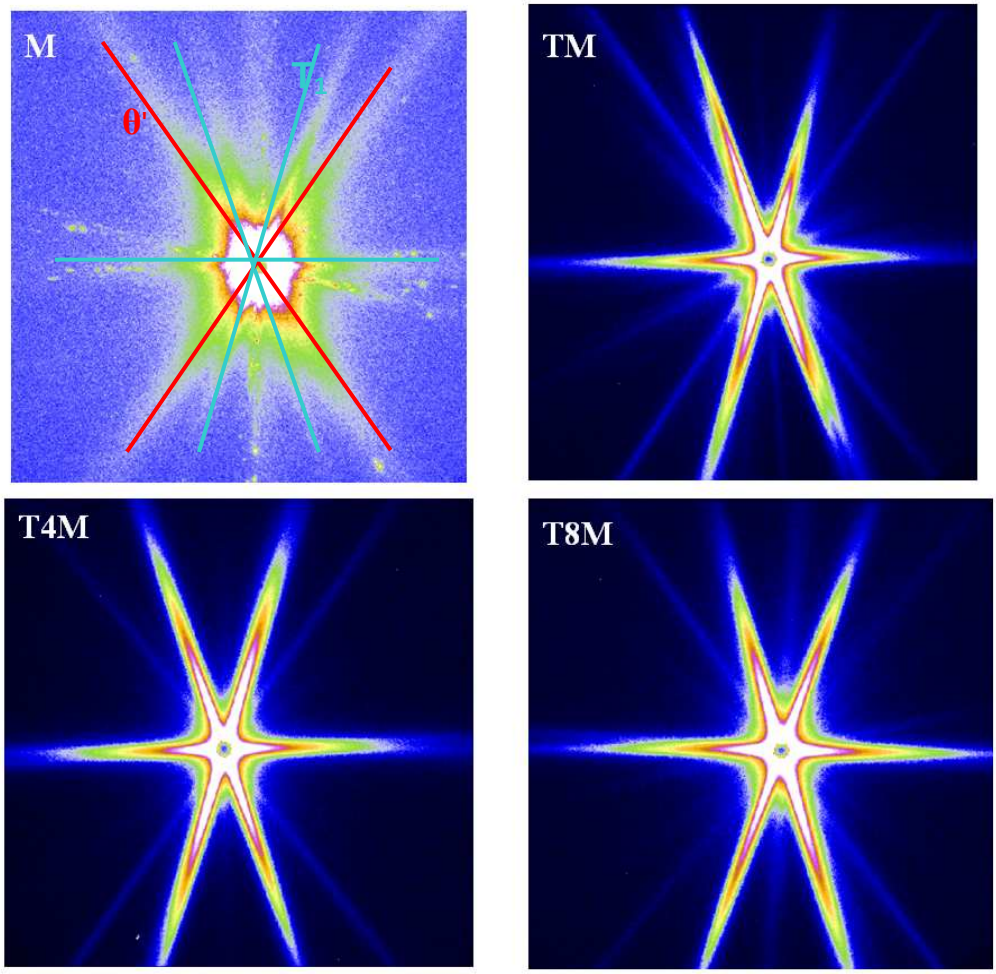


Figure III-28 : Illustration des différents traitements thermomécaniques antérieurs au revenu appliqués à l'alliage AA2198 afin de tester la sensibilité de cet alliage à ces paramètres. Tous les revenus sont de 16h à 155°C av ec une montée de 20°C/h.

Afin d'obtenir une vision globale de l'effet de chaque paramètre, les échantillons ont été étudiés en diffusion centrale. Les résultats sont présentés sur les Figure III-29 à Figure III-31.

III.3.1 Influence de la traction



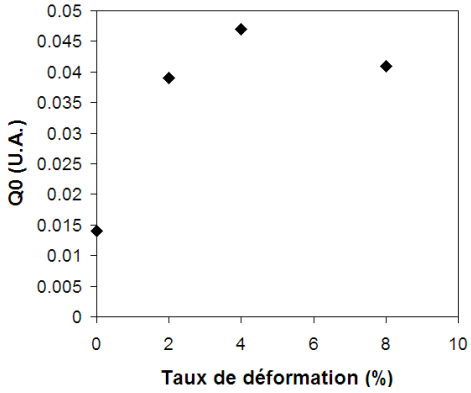


Figure III-29 : Effet du taux de prétraction compris entre 0 et 8% de déformation plastique sur le AA2198. Les trainées sont intenses et plus définies dans les états ayant subi une traction signe d'une précipitation plus fine et plus intense. On note peu de différence en fonction de la valeur de la déformation. L'identification des différentes trainées est rappelée sur le cliché M. On présente aussi l'évolution du Q_0 global sur les 4 clichés montrant l'influence du taux de déformation sur la fraction volumique totale de précipités.

L'influence d'une prétraction sur la précipitation est très nette si l'on compare l'état M qui n'a subi aucune déformation aux autres états qui en ont subi une. L'état M présente une précipitation à la fois de T_1 et θ' mais en très faible fraction volumique comparé aux autres états (cf. courbe des Q_0 de la figure Figure III-29). De plus, les trainées de diffusion sont très larges traduisant la présence de précipités de petite taille. Il est possible que la cinétique de réaction soit très lente et que la précipitation ne soit pas terminée au bout de 16 heures dans cet échantillon. Par ailleurs, dans cet état on observe une relative uniformité de l'intensité du signal entre les trainées caractéristiques des plans {111} et {100} pouvant laisser penser que les deux familles de précipités T_1 et θ' sont présentes. Compte tenu des rapports de contraste, cela signifie qu'il y a environ 25 fois moins de θ' que de T_1 en fraction volumique. Les autres échantillons, ayant subi une traction cette fois, ne présentent pas de différence notable entre eux. Les clichés SAXS indiquent une forte précipitation de T_1 avec des précipités très allongés et une très faible fraction volumique de θ'. Cet état de précipitation est semblable à celui rencontré dans un alliage industriel T851. Les différentes caractéristiques géométriques des précipités sont présentées dans le Tableau III-1 et confirment les observations qualitatives effectuées sur les clichés SAXS.

	Epaisseur θ'	**Longueur θ'**	**Epaisseur T_1**	**Longueur T_1**
M	0.9	14 ± 1	1.3	34.5 ± 2.8
TM	< 1	30.8 ± 2.5	1.3	56.5 ± 4.5
T4M	< 1	42.8 ± 3.4	1.2	55 ± 4.5
T8M	< 1	16.6 ± 1.3	1.3	50.6 ± 4

Tableau III-1 : Evolution des paramètres géométriques des plaquettes en fonction du traitement appliqué. Les valeurs sont données en nanomètres.

III.3.2 Influence de la maturation et de l'ordre des traitements.

L'influence de la maturation seule est visible en comparant les états 0, revenu effectué juste après la trempe et M, maturé avant le revenu, Figure III-30. Dans le premier cas, la précipitation est répartie de manière inhomogène dans la matrice, un variant semble plus présent. D'autres précipités sont également présents mais en faible fraction volumique. Différents clichés ont été pris sur cet état montrant systématiquement une anisotropie de précipitation avec un variant prédominant. Les précipités présents sont T_1 et θ' et leurs signaux sont confondus ne permettant pas une différentiation. Après une maturation, la précipitation est mieux répartie : plusieurs variants de T_1 et de θ' sont visibles. La réorganisation du soluté lors de la maturation en différents amas semble donc avoir une influence importante pour obtenir une répartition homogène de la précipitation.

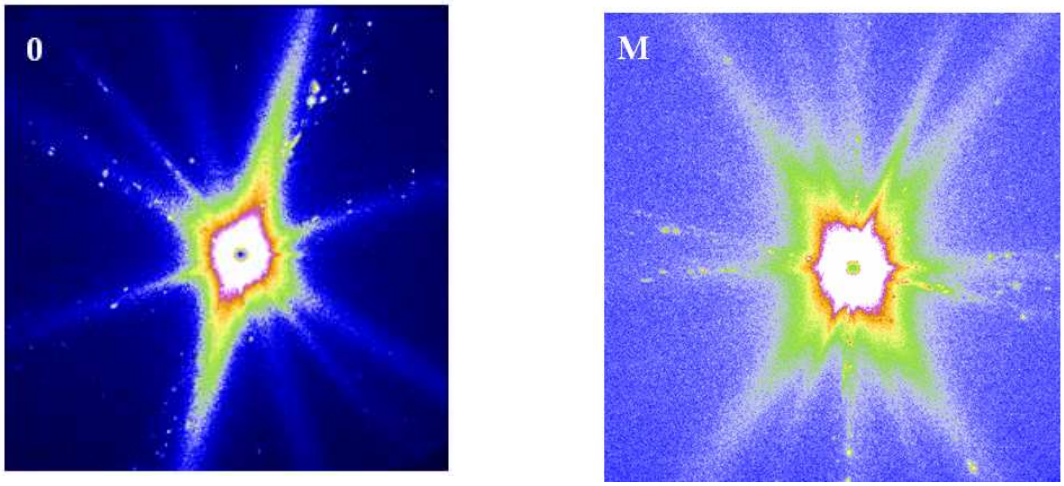
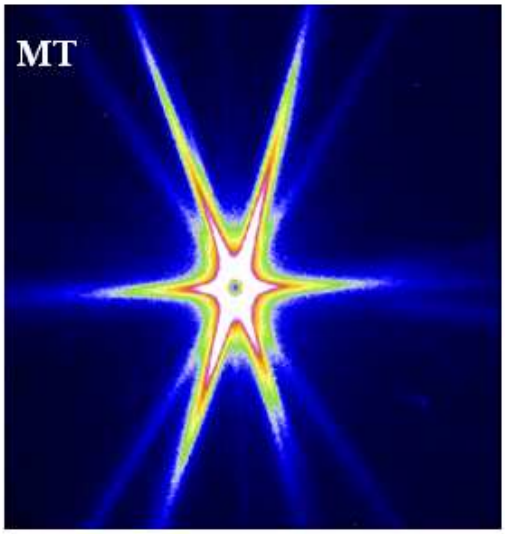
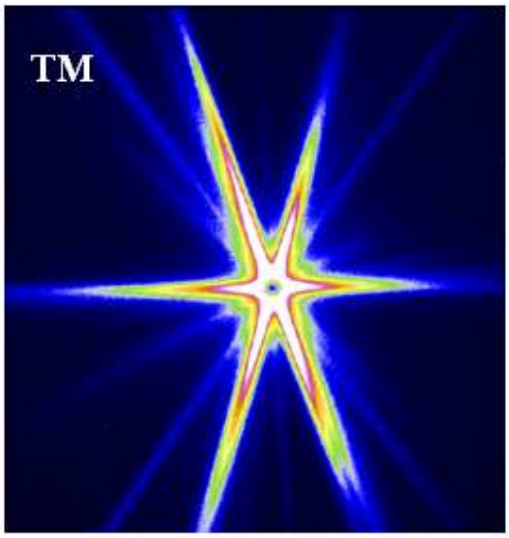


Figure III-30 : Etude de l'effet de la maturation, celle-ci semble homogénéiser la précipitation après 16 heures à 155℃ en permettant à plusieurs variants de se développer.

L'influence de l'ordre traction / maturation est présentée Figure III-31. Il n'y a pas de différence notable entre les différents clichés avec une précipitation de T_1 clairement majoritaire et bien répartie entre les différents variants imagés. De plus, dans le cas où une traction est appliquée, il n'y a pas d'influence visible de la maturation sur la structure finale. Les valeurs mesurées sur les différentes trainées de diffusion sont présentées dans le Tableau III-1. Il a été impossible d'obtenir des mesures cohérentes sur l'état « 0». On remarque que l'ordre de la séquence maturation / déformation semble n'avoir que peu d'effet sur la longueur moyenne des plaquettes de T_1. En effet, seule une différence de longueur de 10nm (environ 20%) existe entre un état TM et un état MT, ce qui est à peine plus important que l'erreur des mesures. La taille moyenne des plaquettes de θ' est également moins importante dans un état MT que dans les autres états.





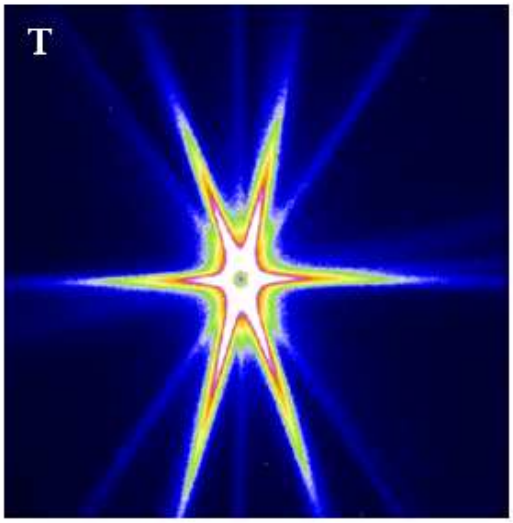


Figure III-31 : Etude de l'effet de l'ordre traction / maturation. Il ne semble y avoir aucune différence, après 16 heures de revenu, à partir du moment où une traction est appliquée. Avec ou sans maturation les profils sont sensiblement identiques.

	Epaisseur θ'	**Longueur θ'**	**Epaisseur T_1**	**Longueur T_1**
T	< 1	35.5 ± 3	1.2	49.3 ± 4
TM	< 1	30.8 ± 2.5	1.3	56.5 ± 4.5
MT	< 1	19 ± 1.5	1.1	44.8 ± 3.6

Tableau III-2 : Evolution des paramètres géométriques aorès 16 heures à 155℃ des plaquettes en fonction du traitement appliqué après 16 h à 155℃. Les valeurs sont données en nanomètres.

En conclusion, l'influence des différents traitements thermomécaniques reste relativement faible dans l'alliage AA2198 tant qu'une traction est appliquée. On constate en accord avec la littérature, qu'une prétraction, même faible est nécessaire à la précipitation de T_1 mais que la maturation et l'ordre dans lequel cette dernière est combinée à la déformation n'ont que peu d'influence sur la microstructure après 16 heures à 155°C.

III.4 Séquence et identification de la précipitation dans le AA2196

Le AA2196 est le second alliage de cette étude. Comme pour le AA2198, nous allons chercher à caractériser sa séquence de précipitation au cours du revenu puis à quantifier ses évolutions microstructurales. En plus des phases déjà présentes dans le AA2198, cet alliage a la particularité de précipiter la phase δ' et d'après les observations réalisées par (Silcock 1959-1960) favoriserait aussi la précipitation de zones GP au cuivre, servant de précurseurs à θ'. La caractérisation de l'influence des traitements thermomécaniques antérieurs au revenu n'étant pas indispensable dans le cadre de cette étude elle a été mise de côté au profit de l'étude détaillée de la microstructure. Nous allons donc nous concentrer exclusivement sur la séquence menant à un traitement de revenu industriel.

III.4.1 Séquence de précipitation depuis l'état T351

La séquence de précipitation dans le AA2196 a d'abord été étudiée à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage. Un essai depuis l'état T351 avec une vitesse lente de montée en température (5°C/min) permet de bien séparer les différents événements de précipitation. Le thermogramme est présenté Figure III-32 avec celui du AA2198 afin de pouvoir comparer les deux alliages. On remarque une seule différence majeure entre les deux alliages. En effet, dans l'alliage AA2196, le pic de réversion à basse température est beaucoup plus prononcé que dans le AA2198 et il est également dédoublé, signe de la dissolution de deux types d'objets distincts. Les pics correspondants à la précipitation de T_1, θ' et S sont par contre identiques dans les deux alliages, avec un léger décalage vers les plus hautes températures (10°C) pour le AA2196 traduisant une plus grande stabilité thermique du système vis-à-vis de la précipitation de ces phases liée à la plus grande quantité de soluté. On note que T_1 est le précipité majoritaire en fraction volumique, alors que θ' et S ne représentent qu'une très faible fraction.

L'observation détaillée du pic de réversion montre la présence de deux pics distincts, l'un aux alentours de 140℃ et le second à 163℃. La lit térature prévoit la présence de δ' dans ce système à température ambiante. Une étude réalisée sur différents alliages binaires Al-Li (Papazian, Sigli et al. 1986) a montré que la température de dissolution de δ' dans un système contenant 1.79 wt% de lithium se trouve aux alentours de 140℃ en régime dynamique de DSC, ce qui est très proche du pic important observé dans notre cas. Des mesures réalisées par (Rioja et Ludwiczak 1985), avec une vitesse de chauffe de 20℃/min, ont également montré que dans le AA2090, la température du pic de dissolution de δ' se trouve aux alentours de 140℃. Le second pic d'inte nsité beaucoup plus faible pourrait être associé à des zones GP au cuivre. Noble *et al* (Noble, Harris et al. 2004) montrent qu'un traitement long à une température de 70℃ appliqué à un alliage contenant 1.7%Li et 3.0%Cu, entraîne une dissolution en deux pics convolués de δ' et des zones GP au cuivre. La séquence de précipitation dans l'alliage AA2196 semble donc être :

Solution solide sursaturée α → α + δ' + GP cuivre → α+ δ' + T1 + θ' + S.

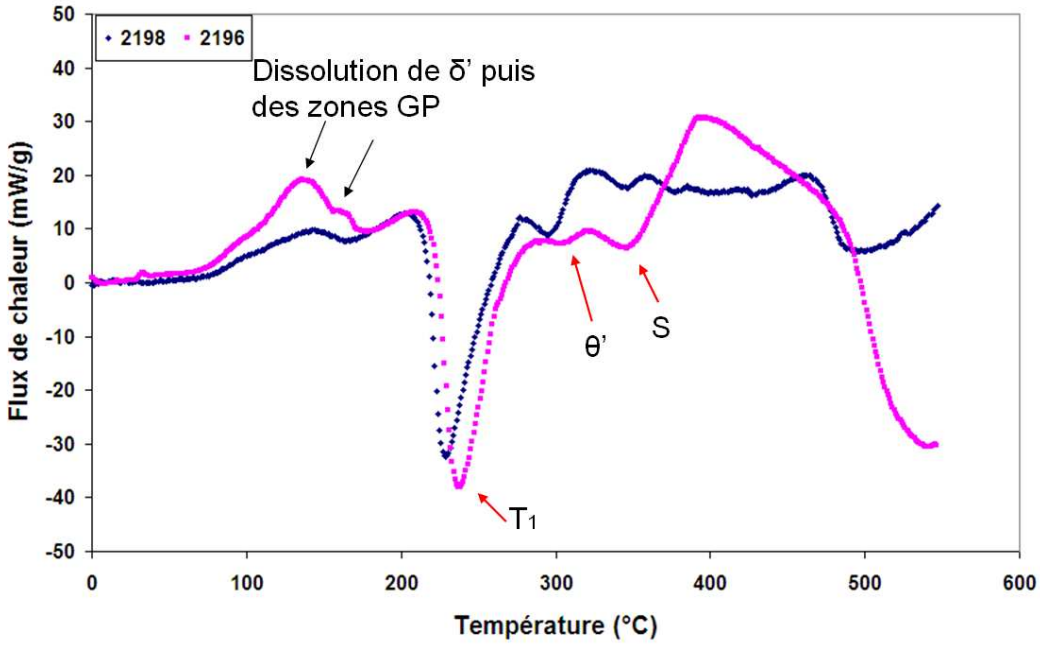


Figure III-32 : Thermogrammes à 5℃/min du AA2198 e t du AA2196 depuis l'état T351. On note la différence notable au niveau du pic de réversion.

III.4.2 Etude de la précipitation durant le revenu

Etude par DSC

La séquence de précipitation étant plus complexe que dans le AA2198, nous avons étudié plus d'états au cours du revenu afin de mieux pouvoir cerner les différentes transformations se déroulant durant le revenu. Les résultats sont présentés sur les Figure III-33 et Figure III-34.

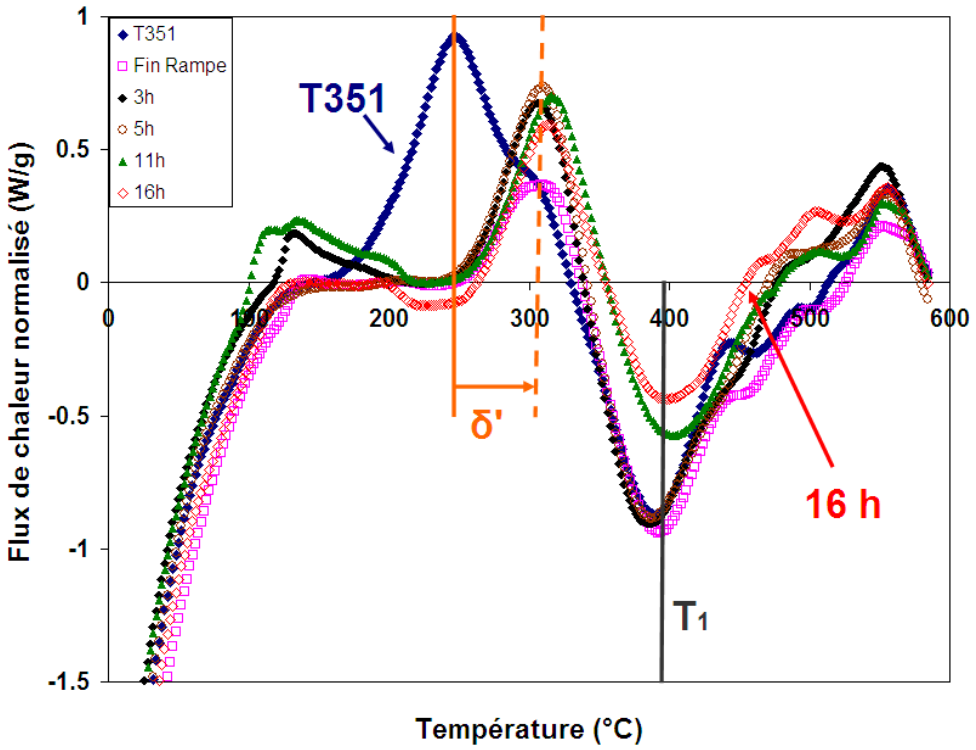


Figure III-33 : Evolution des thermogrammes à 300℃ /min du AA2196 lors des premiers stades du revenu. On a une très nette augmentation de la taille des δ' entre l'état T351 et la fin de la rampe en température traduite par un décalage du pic de réversion vers les plus fortes températures.

La précipitation de δ' présente un très fort décalage de pic de dissolution entre l'état T351 et la fin de la rampe en température, Figure III-33. Le pic de dissolution est décalé vers la droite, signifiant une augmentation de la taille moyenne (changement d'effet Gibbs Thomson), mais également on constate une diminution importante de la fraction volumique. On a donc un comportement typique de réversion de δ' durant la rampe de montée à 155℃. Dans les stades suivants, on remarque que l'intensité du pic augmente et reste relativement constante tout au long du traitement. La température de dissolution est elle aussi sensiblement identique pour les différents traitements semblant indiquer que les effets capillaires deviennent négligeables à partir d'une certaine taille de précipités δ'.

On remarque que la précipitation de T_1 démarre relativement tard durant le revenu. Après 11 heures à 155℃ on observe une légère diminution de l'aire du pic de précipitation de T_1, ce qui indique que la précipitation avait commencé lors du traitement thermique précédant la montée en température dans la DSC. La précipitation de T_1 semble terminée après 48 heures à 155℃ avec la quasi disparition du pic de précipitation dans cet état, Figure III-34.

Enfin, après certains traitements (3, 11, 24, 72 et 96 heures) un pic de dissolution semble apparaître lors de l'établissement du régime stationnaire de la DSC aux alentours de 120℃. L'intensité de ce pic augmente avec le temps de revenu des échantillons, toutefois il a été impossible de caractériser la cause de son apparition. Il est possible qu'il s'agisse d'une instabilité dans l'établissement du régime stationnaire de la DSC après une montée en température rapide (300℃/min). Des essais complémentaires sur une autre DSC, non présentés ici, ont été menés sans apparition de ce pic. Il ne sera donc pas pris en compte dans l'interprétation des données.

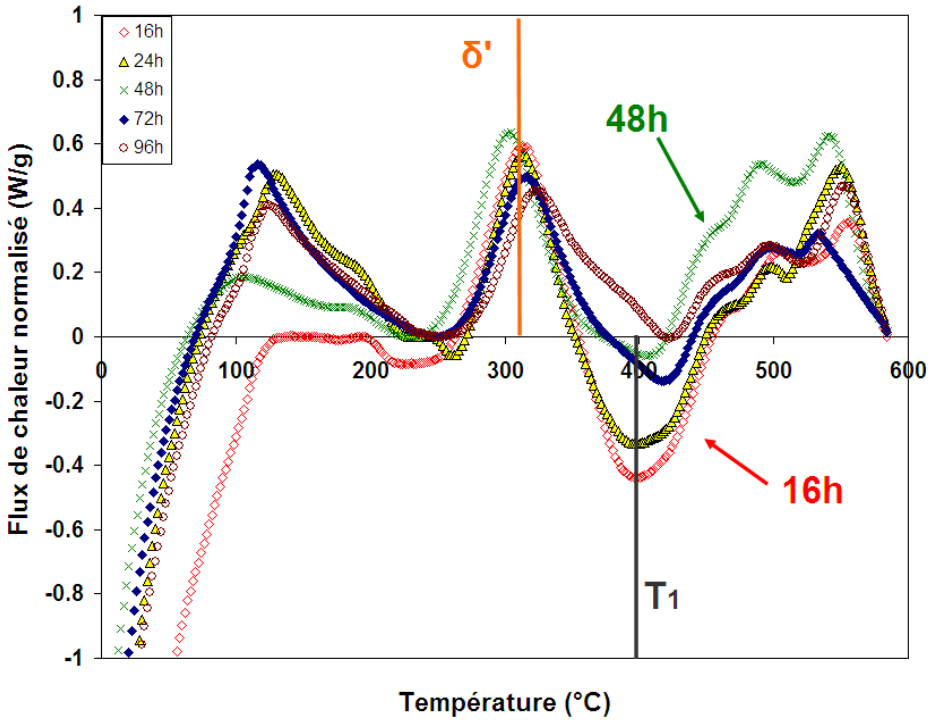


Figure III-34 : Evolution des thermogrammes à 300℃/min du AA2196 dans des états fortement revenus. On constate la disparition du pic de précipitation de T_1 aux alentours de 48 heures à 155℃. La taille moyenne des δ' semble peu varier.

La précipitation dans le AA2196 au cours du revenu est bien plus complexe que celle du AA2198, toutefois dans les premiers stades, entre 0 et 12 heures de revenu, on attend uniquement une évolution de la précipitation de δ' avec augmentation de leur taille durant le revenu. La précipitation de T_1 semble commencer aux alentours de 11 heures à 155°C et se terminer vers 48 heures à 155°C. Ces résultats ont permis de mieux cibler les temps caractéristiques intéressants pour les études en petits angles et en MET.

Observations SAXS / MET

Les temps caractéristiques de précipitation observés par DSC montrent que la cinétique de précipitation est plus lente dans le AA2196 que dans le AA2198. Ceci empêche d'effectuer un traitement de revenu *insitu* à l'ESRF. Toutefois, les échantillons ont été observés à la fois en SAXS ex-situ et en microscopie électronique.

Les échantillons revenus au préalable dans un four tubulaire ont été observés sur la ligne D2aM de l'ESRF. Les profils de diffusion caractéristiques de quelques temps choisis sont présentés sur la Figure III-35. Afin de pallier aux effets de texture locale pouvant mener à des résultats difficiles à exploiter, 4 points de mesure différents ont été effectués sur chaque échantillon.

On constate que les premiers stades de la précipitation dans le AA2196 ne font intervenir qu'une phase sphérique, son profil de diffusion étant isotrope. En accord avec les observations DSC, on peut identifier cette phase à δ'. Le signal SAXS évolue dans le sens d'une augmentation du rayon, puisque le signal diffusé se resserre autour du faisceau transmis. Les évolutions de taille et de fraction volumique (obtenue à partir de l'espacement moyen entre précipités) sont présentées Figure III-36. Des trainées de diffusion d'intensité très faible apparaissent pour 5 à 7 heures à 155°C. Contrairement au AA2198, on remarque des intensités relativement proches pour la précipitation de T_1 et de θ'. A partir de 12 heures, l'intensité des trainées de diffusion correspondant à T_1 devient plus importante que celle des θ', et ce pour tout le reste du revenu.

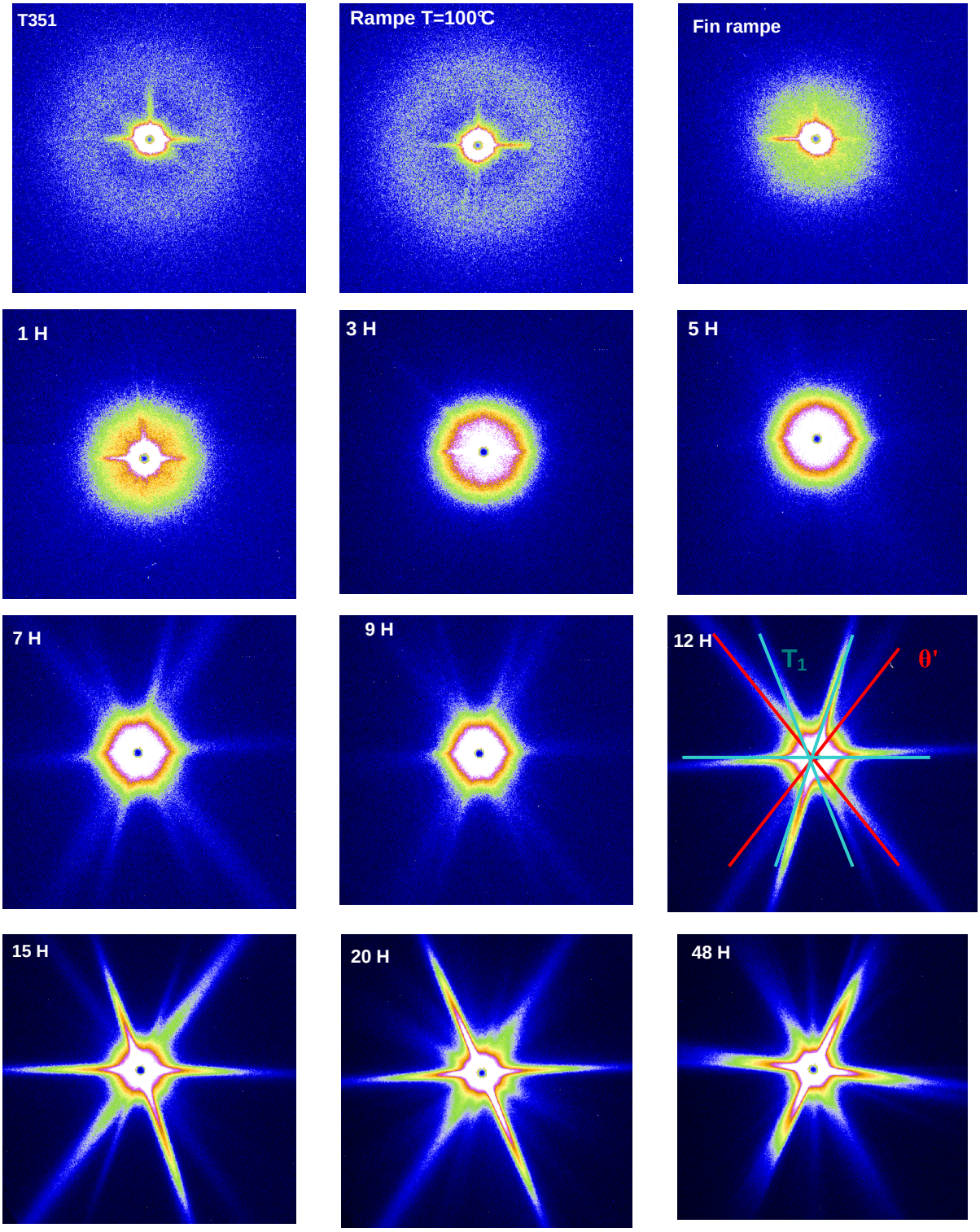


Figure III-35 : Profils de diffusion pour des échantillons de AA2196 avec différents temps de revenu. On remarque successivement une évolution de δ' puis l'apparition de petits précipités sur les plans {100} au bout de 5 heures puis de T_1 dès 7 heures. L'anisotropie du signal est plus marquée que dans le AA2198. Les images sont présentées en échelle log. L'identification des différentes trainées est rappelée sur le cliché 12 heures.

A ce stade, il reste difficile de conclure sur la présence de δ' dans la matrice pour les stades plus avancés du revenu. En effet, les trainées de diffusion sont très intenses au voisinage du puits et ne permettent pas de conclure sur la présence de précipités sphériques de grande taille. Durant les stades plus avancés du revenu, à partir de 20 heures, il se produit un renforcement très net des trainées correspondant à T_1 mais également une diminution, voire une disparition de l'intensité des trainées de θ'. Le signal est moins symétrique que dans l'alliage AA2198 et il existe de nombreuses trainées non identifiées et non reproductibles en fonction des différentes zones. Ces deux effets sont dus à la texture moins prononcée de la tôle qui n'a été laminée que jusqu'à 12mm d'épaisseur, contrairement à l'alliage AA2198 qui lui a été laminé jusqu'à 6 mm. Ce phénomène rend plus difficile la mesure des caractéristiques géométriques des trainées car la désorientation entre les grains nécessite l'application de facteurs correctifs aux mesures comme expliqué en Annexe.

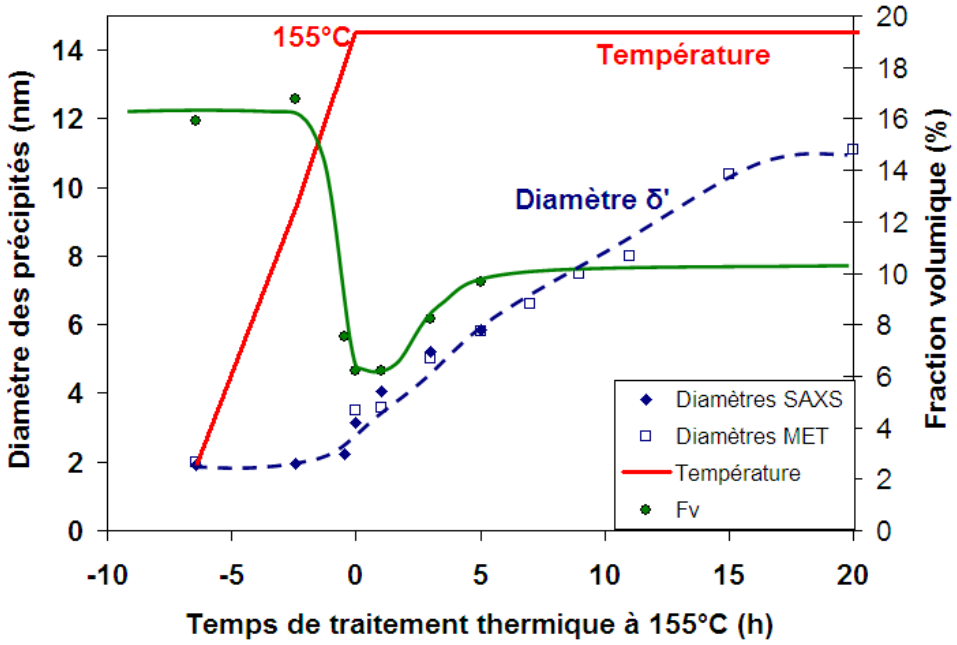
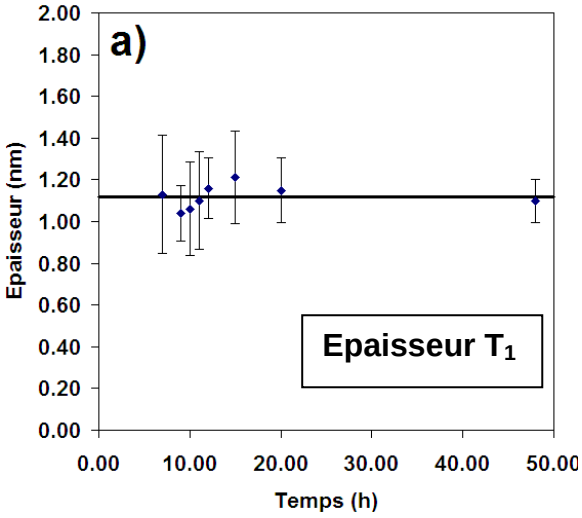
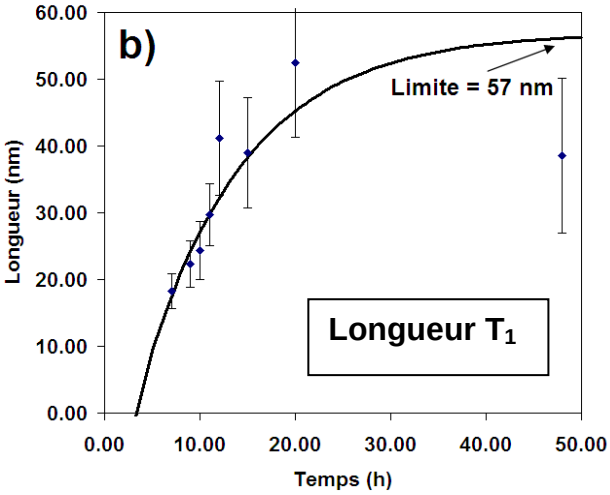


Figure III-36 : Evolutions comparées des diamètres mesurés des précipités δ' durant les premiers stades du revenu. Une évolution de la fraction volumique mesurée en SAXS est également présentée avec une courbe de tendance.

Les évolutions des mesures de taille de plaquettes tirées des clichés SAXS sont présentées Figure III-37. Il en ressort que l'épaisseur des plaquettes de T_1 n'évolue pas dans ce système pour les temps de revenus étudiés à 155°C et reste constante à environ 1.1 nm. Les longueurs de précipités T_1 et θ' obtenues Figure III-37 présentent une forte incertitude de mesure pour les temps de revenu longs due aux effets de désorientation et de recouvrement des trainées entre elles. L'épaisseur des plaquettes de θ' n'a pas pu être mesurée puisque le signal diffuse dans tout l'espace réciproque. Toutefois, cela indique des plaquettes d'épaisseur inférieure au nanomètre.

Afin d'obtenir des informations plus précises sur l'état de la précipitation durant le revenu, les échantillons étudiés en SAXS ont ensuite été observés en microscopie électronique à transmission. Durant les premiers stades du revenu, on peut aisément suivre en MET l'évolution de la taille des précipités de δ' comme illustré sur la Figure III-38. Après 5 heures à 155°C on remarque l'apparition de précipités en forme de plaquettes (T_1 ou θ') en faible fraction volumique alors que les précipités δ' continuent de croître. Il a été possible de mesurer en SAXS l'évolution de la taille et de la fraction volumique des δ' ainsi que la taille moyenne de précipités par analyse des images MET. Les résultats, qui sont présentés sur la Figure III-36, sont en accord avec les observations DSC (Figure III-33). Lors de la montée en température, la précipitation de δ' subit une réversion, avec une forte diminution de la fraction volumique. On passe de presque 16% en état T351 (soit une consommation d'environ 50% du lithium en solution solide) à près de 6% après une rampe en température de 6 heures puis d'une reprécipitation à 155°C menant à une stabilisation de la fraction volumique de δ' aux alentours de 10%. Le diamètre des précipités augmente aussi durant le revenu, mais de manière continue, contrairement à ce que la DSC laissait penser. En effet, au-delà d'une certaine taille de précipité, l'effet Gibbs-Thomson devient négligeable et le pic de DSC correspondant à la dissolution de δ' ne se décale plus vers les températures élevées.





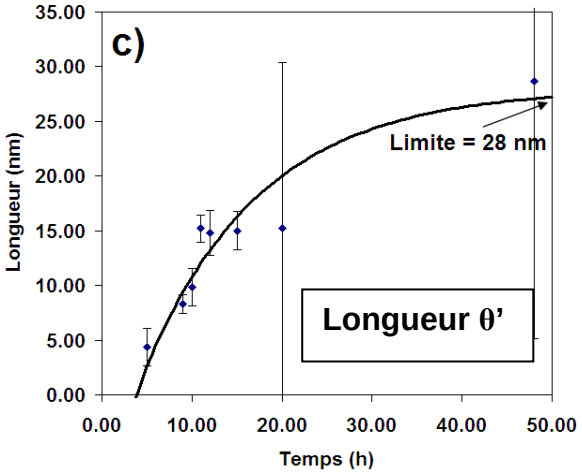
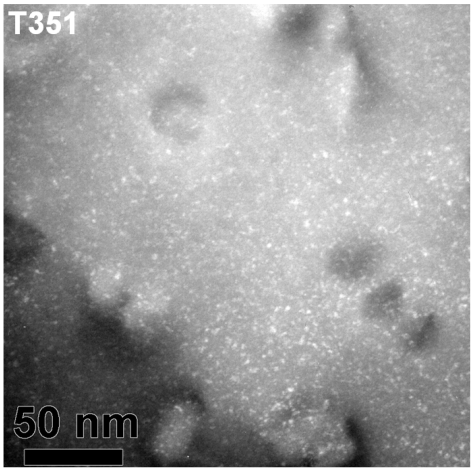


Figure III-37 : Evolution des caractéristiques géométriques des plaquettes dans le AA2196 suivie par SAXS. a) épaisseur de T1 ; b) longueur de T_1 ; c) longueur de θ'. Des courbes de tendance sont également présentées.



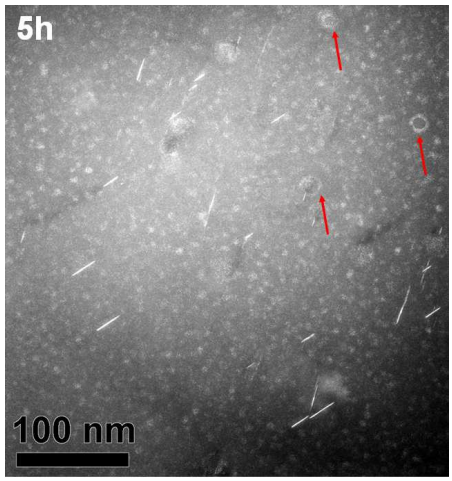


Figure III-38 : Champs sombres en axe de zone <110>$_{Al}$ montrant l'évolution de la taille des précipités de δ' durant les premiers stades du revenu dans le AA2196. Les états T351 et 5 heures à 155℃. Dans l'état 5 heure s on observe une légère précipitation en plaquettes ainsi que des δ' précipitant autour des dispersoïdes Al_3Zr (flèches rouges).

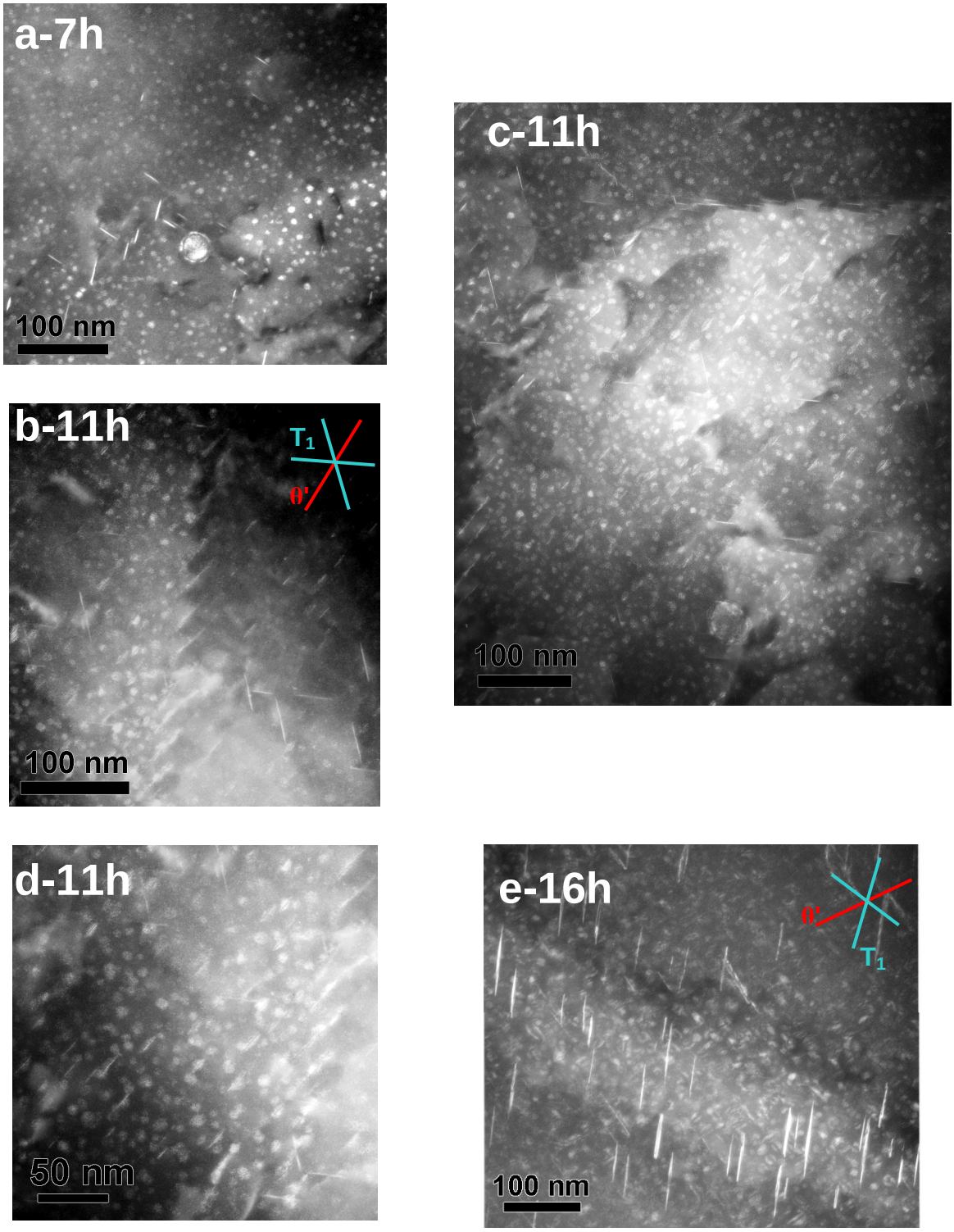


Figure III-39 : Images MET en champ sombre en axe de zone <110>$_{Al}$ sur différents états thermiques du AA2196. a) Après 7 heures à 155℃. b) c) d) Après 11 heures à 155℃ des précipités T_1 et θ' apparaissent aux sous joints. On constate aussi l'apparition de précipités composites θ' (ou GP) / δ'. e) Après 16 heures à 155℃, les plaquettes commencent à apparaître dans la matrice et les précipités composites sont plus nombreux. L'orientation des plaquettes T_1 et θ' entre-elles est rappelée sur les clichés b) et e).

Les états de revenu où la précipitation est plus avancée ont également été étudiés en microscopie électronique. Les résultats de différentes observations sont présentés dans la Figure III-39. En accord avec les résultats de diffusion centrale, on observe après une dizaine d'heures à 155°C des précipités en plaquettes. Contrairement au AA2198 où T_1 est toujours majoritaire, le AA2196 présente une fraction plus importante de précipités en plaquettes sur les plans {100} pour les temps de revenu compris entre 10 et 20 heures. Les images MET montrent une précipitation de T_1 initialement localisée sur les sous joints de grains (Figure III-39-c). L'observation des sous-joints de grains (qui sera effectuée au Chapitre IV) montre que dans les deux alliages ces sous-joints sont majoritairement occupés par une forte précipitation de T_1, Figure III-39-c. Cependant il est possible que le sous joint soit décoré par du θ' et non par du T_1, (Figure III-39-b). Enfin après 11 heures à 155°C des précipités composites θ'/δ' se forment, d'aspect lenticulaires avec δ' qui mouille les plaquettes de θ'. Ce type de précipités a déjà été étudié (Blankenship et Starke 1994; Yoshimura, Konno et al. 2003; Terrones et Monteiro 2007). Ces auteurs mentionnent une aide à la germination de δ' sur les plaquettes jouant le rôle de sites préférentiels ainsi qu'une stabilisation des plaquettes de θ' par le mouillage de δ' (De Geuser, Gault et al. 2008). Cette stabilisation retarderait la dissolution de plaquettes de θ' riches en cuivre au profit de T_1.

Après 16 heures à 155°C, et en accord avec les résultats DSC, la densité de plaquettes de T_1 augmente. Toutefois, contrairement au AA2198, il y a peu de plaquettes de faible taille telles que mentionnées dans le paragraphe III.2.4. Les précipités composites θ'/δ', sont toujours présents en fraction importante sans pour autant présenter d'évolution de taille. Les précipités de δ' continuent à croître pour atteindre un diamètre d'environ 11nm au bout de 16 heures.

Les études DSC ont montré qu'aux alentours de 48 heures à 155°C, la fraction volumique de T_1 dans le AA2196 n'évoluait plus. Les résultats présentés dans la Figure III-40 indiquent une forte fraction volumique de T_1 avec une taille moyenne relativement importante, Figure III-42. La précipitation de δ' est toujours présente, avec une taille moyenne de l'ordre de 16nm de diamètre. Cependant il n'y a plus de précipités de θ' en plaquettes non mouillées par δ' dans la matrice, en accord avec les observations SAXS. Les précipités composites sont toujours présents Figure III-41, renforçant l'hypothèse d'une stabilisation des θ' par le mouillage d'Al_3Li. La Figure III-40 illustre une forte précipitation aux sous-joints de grains où on observe des précipités T_1 de taille inférieure à 50nm mais également aux joints de grains, qui présentent une précipitation plus grossière. Cette précipitation sera étudiée plus en détail dans le Chapitre IV.

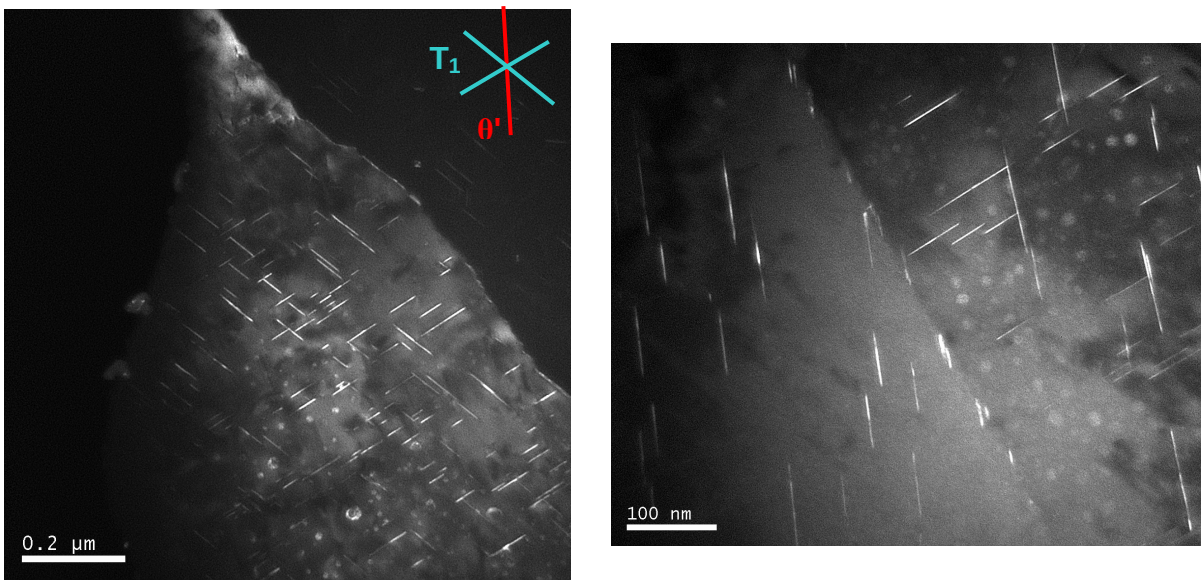


Figure III-40 : Images MET en champ sombre selon <110>$_{Al}$ dans le AA2196 au bout de 48 heures à 155℃. On constate une forte précipitation de T_1 avec des δ' mais pas de θ'.

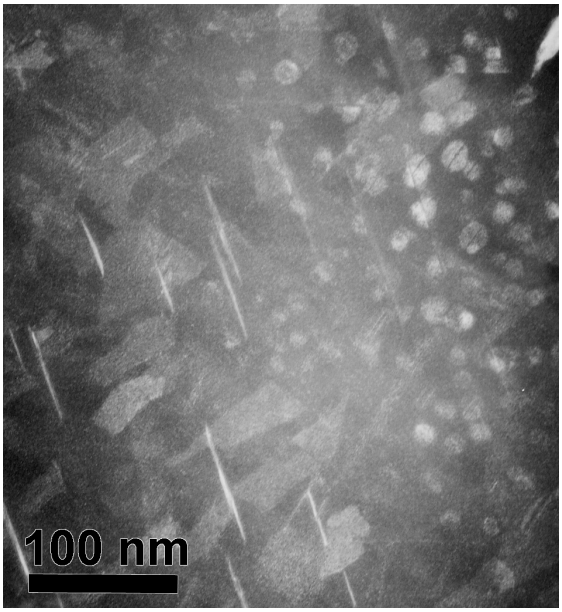


Figure III-41 : Image MET en champ sombre selon <110>$_{Al}$ du AA2196 après 48h de revenu. On observe toujours les précipités lenticulaires.

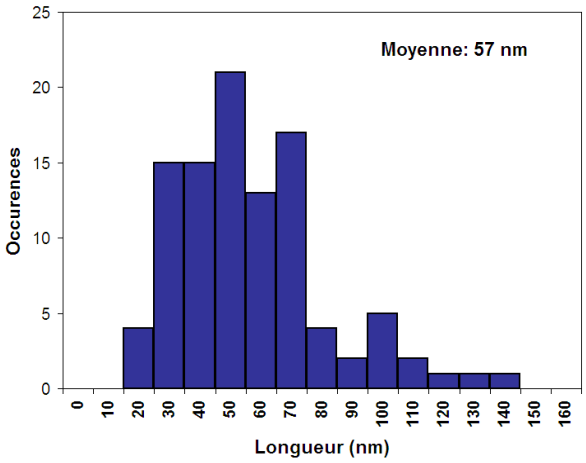


Figure III-42 : Distribution en taille des précipités T1 dans le AA2196 après 48h à 155℃. La taille moyenne est 15 nm supérieure à celle mesurée dans le AA2198 vieilli 16 heures à 155℃, dans lequel la précipitation de T_1 est également stabilisée

Comme dans l'alliage AA2198, des observations ont été conduites sur des états surrevenus du AA2196, ici après 200 heures à 155°C pour suivre un éventuel épaississement des plaquettes de T_1.

Les observations MET (Figure III-43) montrent que les précipités de T_1 sont majoritaires dans la microstructure et qu'il n'y a plus de précipités θ'. L'épaisseur des T_1 est relativement uniforme dans les clichés et seuls quelques précipités ont une épaisseur de deux mailles de T_1, soit 2nm. La précipitation de δ' est toujours présente avec une taille moyenne d'environ 20 nm de diamètre.

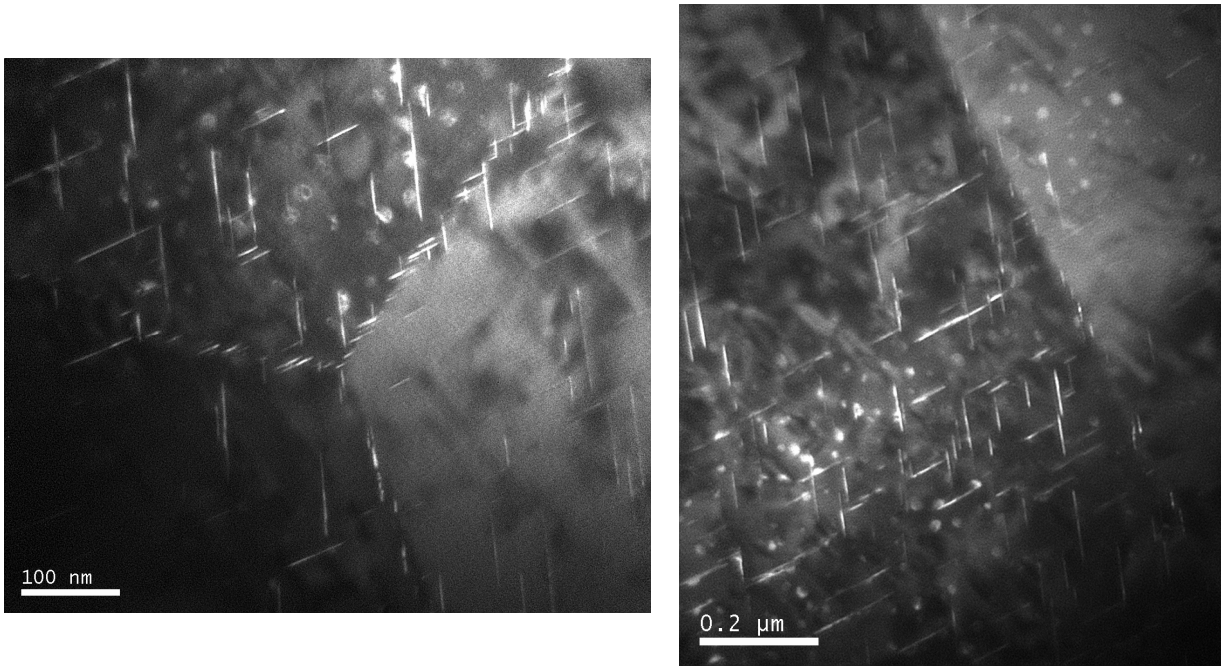


Figure III-43 : Images MET en champs sombres du AA2196 selon $<110>_{Al}$ après 200 heures de revenu. On constate un léger épaississement d'une partie des T_1 mais la proportion de ceux-ci reste faible.

III.5 Modélisation

Les résultats microstructuraux obtenus ont montré que dans le cas des deux alliages, la précipitation était principalement dominée par la phase T_1 après environ 1h à 155°C pour le AA2198 et environ 8h à 155°C pour le AA2196. Ces précipités présentent par ailleurs une très grande stabilité thermique puisque dans les deux alliages, des temps importants de surrevenu à 155°C n'ont pas conduit à un phénomène d'épaississement important.

Par ailleurs, nous disposons des données statistiques d'évolution de la longueur moyenne de la phase T_1 au cours du revenu pour les deux alliages à l'aide des expériences SAXS menées à l'ESRF, validée ponctuellement par des mesures de MET.

Telle qu'étudiée ici, la croissance de ces plaquettes doit pouvoir être modélisée sans tenir compte explicitement de leur distribution en taille, car nous nous limiterons à la modélisation du traitement isotherme à 155°C (Perez, Dumont et al. 2008). Nous nous proposons donc de modéliser la croissance des plaquettes de T_1 au cours du revenu à 155°C dans le cas de l'alliage AA2198, qui reste le cas le plus simple, puisque la microstructure initiale à 155°C ne contient aucune précipitation fine intra-granulaire, comparé au AA2196 qui a une microstructure composée de nombreux précipités δ' ainsi que de quelques θ' lors de la germination de la phase T_1 ce qui entraîne une consommation du soluté (Cu et Li) difficile à estimer. Nous tenterons toutefois une approche de modélisation de la croissance de T_1 dans cet alliage une fois le modèle calibré à l'aide de l'alliage AA2198.

III.5.1 Modèle de croissance de la phase T_1

La cinétique de croissance des précipités T_1 est donnée par l'évolution de la longueur *L* et de l'épaisseur *E* des plaquettes cylindriques en fonction du temps de revenu à 155°C. Les résultats expérimentaux ont montré que l'on peut raisonnablement considérer que les précipités n'épaississent pas au cours du revenu.

Un modèle de croissance de ce type de précipités est proposé par Zener et Hillert, (Zener 1946; Hillert 1957). Dans ce modèle, l'interface de croissance est supposée incohérente avec un rayon de courbure *r* à l'extrémité de plaquette. La croissance est contrôlée par la diffusion des solutés provenant de la matrice jusqu'au front de croissance de la plaquette (donc son extrémité) et la diffusion à courte distance par apport de soluté le long de la plaquette est négligée. La vitesse d'allongement d'une plaquette de longueur *L* s'écrit, (Figure III-44) :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{D}{kr}\left(\frac{\overline{X} - Xe}{X_{T1} - X_i}\right)\left(1 - \frac{r^*}{r}\right) \qquad \text{(III.8)}$$

Dans cette équation, $\overline{X}$ représente la concentration moyenne de soluté dans la matrice, X_{T1} la concentration du soluté dans le précipité, r^* le rayon critique de germination, c'est-à-dire la valeur du rayon de courbure pour laquelle $\overline{X} = X_i$ où X_i est la concentration en soluté à l'interface. X_e représente quand à lui la concentration à l'interface d'un front de rayon de courbure infini. Enfin, k est une constante géométrique sans dimension de l'ordre de l'unité décrivant le rayon de la zone de diffusion comme proportionnel au rayon de courbure d'après le modèle de Zener. Cependant dans notre cas, comme l'épaisseur est très fine, les contraintes cristallographiques peuvent empêcher le système de choisir le rayon de courbure permettant une vitesse de croissance maximale.

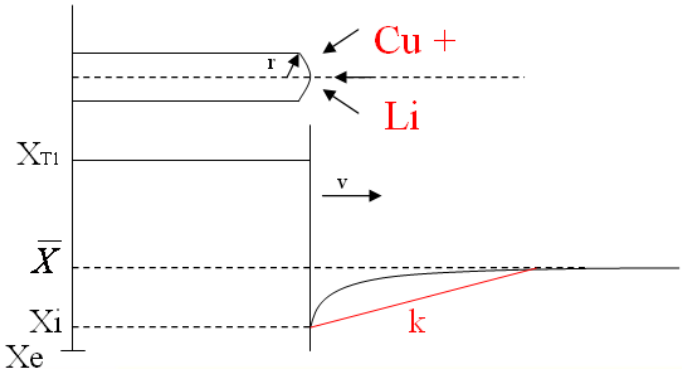


Figure III-44 : Représentation schématique de la plaquette vue en coupe normale à sa surface et de l'évolution des concentrations interfaciales représentées selon le modèle de Zener.

Dans ce modèle, le rayon de courbure en extrémité de plaquette est supposé constant, la croissance du précipité en fonction du temps est donc linéaire tant qu'il y a apport de soluté et que la taille des précipités est suffisamment faible pour que les champs de diffusion n'interagissent pas.

On peut également noter que le cuivre a été choisi comme soluté contrôlant la réaction de croissance. Ce choix semble le plus judicieux, sachant que de par leur composition, les précipités sont stœchiométriques, que le cuivre est l'élément limitant de la réaction ($X^0_{Cu} < X^0_{Li}$ en pourcentages atomiques) et comme on le verra plus tard, qu'il est également l'élément qui diffuse le plus lentement à 155℃.

Effet Gibbs Thomson et rayon critique

Il est possible d'exprimer la concentration à l'interface en utilisant l'effet Gibbs-Thomson, toutefois dans notre cas, la pointe de précipité n'est pas sphérique, l'effet Gibbs-Thomson s'écrira donc :

$$\Delta G_m = \frac{\mathcal{W}_m}{r} \qquad \text{(III.9)}$$

Où γ est l'énergie d'interface du bord du précipité et V_m le volume molaire de ce précipité. Ceci mène à une expression de la concentration à l'interface X_i en fonction de la concentration à l'équilibre X_e dans le cas d'une solution régulière pour un précipité pur (Nicolas 2002), ce qui permet également d'exprimer une valeur pour le rayon critique :

$$X_i = X_e \exp\left(\frac{\gamma V_m}{rRT}\right) \quad \text{(III.10)}$$

$$r^* = \frac{\gamma V_m}{RT} * \frac{1}{\ln\left(\frac{\overline{X}}{X_e}\right)} \quad \text{(III.11)}$$

Toutefois nous sommes dans un système ternaire et les précipités étudiés ne sont pas purs, X_e peut donc prendre une valeur différente pour chaque conode d'équilibre, ce que l'on prend en compte par le produit de solubilité. En effet, les concentrations à l'interface d'un précipité de taille *r* doivent se trouver sur la ligne du produit de solubilité Ks(*r*).

Expression du produit de solubilité d'équilibre

Considérons la réaction chimique : 2Al + Cu + Li → Al_2CuLi. D'après Hillert (Hillert 1998), pour une mole de T_1, alors on peut écrire :

$${}^0G_m^{T1} = 0.5\mu_{Al} + 0.25\mu_{Li} + 0.25\mu_{Cu} = 0.5G_{Al}^{Al} + 0.25G_{Li}^{Al} + 0.25G_{Cu}^{Al} \quad \text{(III.12)}$$

Rappelons que l'on définit l'activité d'un composant *i* par : $G_i = {}^0G_i + RT\ln a_i$, où ${}^0G_i$ est l'énergie de Gibbs de l'élément *i* pris dans son état de référence. ${}^0G_m^{T_1}$ étant l'enthalpie libre molaire de la phase T_1. Il vient :

$$\frac{\left({}^0G_m^{T1} - 0.5\,{}^0G_{Al} - 0.25\,{}^0G_{Cu} - 0.25\,{}^0G_{Li}\right)}{RT} = 0.5\ln a_{Al} + 0.25\ln a_{Cu} + 0.25\ln a_{Li} \quad \text{(III.13)}$$

En utilisant les énergies de formation de la phase T_1 depuis des composants purs pris dans leurs états de référence, on obtient :

$$\exp\left(\frac{{}^0\Delta G_m^{T1}}{RT}\right) = a_{Al}^{0.5} a_{Cu}^{0.25} a_{Li}^{0.25} \quad \text{(III.14)}$$

En solution diluée, on peut faire l'hypothèse que l'activité d'un élément mineur est égale à sa concentration et que l'activité du solvant est égale à 1. Ainsi le produit de solubilité Ks de la réaction est :

$$Ks = X_{Cu}^{0.25} X_{Li}^{0.25} \tag{III.15}$$

Expression du produit de solubilité pour un précipité de taille finie

L'équation (III.8) prend en compte la courbure de l'interface à l'aide du rayon critique au-delà duquel le précipité ne croît plus. Il existe un autre moyen d'exprimer cet effet en généralisant la relation de G-T au produit de solubilité, on obtient l'équation suivante (Nicolas 2002), où K_∞ est le produit de solubilité d'une particule de rayon infini (interface plane) et est donc égal au K_s présenté en (III.15):

$$K(r) = K_\infty \exp\left(\frac{\gamma V_m}{rRT}\right) \tag{III.16}$$

Comme nous l'avons vu plus haut, la loi d'évolution de la taille des précipités s'écrit en fonction du gradient de concentration d'une des deux espèces de soluté participant à la croissance de T_1. Nous cherchons à déterminer la concentration à l'interface choisie par le système, autrement dit, pour des précipités stœchiométriques, les flux de matière à l'interface satisfont la relation $J_{Cu} = J_{Li}$ donc :

$$D_{Cu}\left(X_i^{Cu} - \overline{X}_{Cu}\right) = D_{Li}\left(X_i^{Li} - \overline{X}_{Li}\right) \tag{III.17}$$

Cette égalité des flux, couplée à l'évolution du produit de solubilité en fonction du rayon de courbure et de la concentration des solutés permettent de décrire l'évolution de la croissance des T_1 en fonction du temps et de l'évolution des concentrations interfaciales et matricielles de cuivre et de lithium. Cette évolution du produit de solubilité est schématisée dans la Figure III-45.

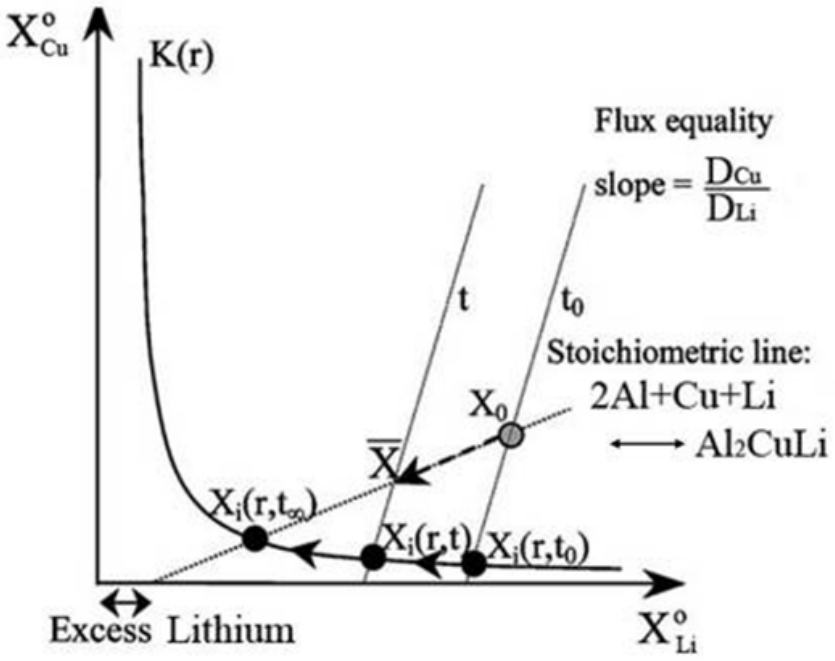


Figure III-45 : Illustration de l'évolution des concentrations interfaciales et moyennes obtenues à chaque instant à l'aide de l'égalité des flux de matière et de la valeur instantanée du produit de solubilité, d'après (Nicolas 2002).

III.5.2 Calibration du modèle et résultats

Calibration

Nous allons maintenant nous intéresser aux paramètres numériques nécessaires à la calibration du modèle.

<u>Paramètres numériques dépendant de la précipitation</u>

La fraction volumique d'équilibre de précipités de T_1 a été calculée thermodynamiquement par C.Sigli a l'aide du logiciel Prophase, la valeur est de 5.2%. Ceci permet d'obtenir par un simple bilan de masse les concentrations résiduelles en soluté dans la matrice à l'équilibre, Tableau III-3.

Le volume molaire des précipités de T_1 a été calculé à partir de la densité calculée pour la phase T_1 massive (Van Smaalen, Meetsma et al. 1990), cette densité de $3.1.10^{-3}$ g/mm^3 donne un volume molaire de $4.0145.10^{-5}$ m^3/mol en prenant une masse molaire de 124.45 g/mol ; soit un volume égal à 4 fois le volume molaire de l'aluminium.

	$\overline{X}_{Cu}$ (at%)	$\overline{X}_{Li}$ (at%)
Etat initial	1.23 – 1.48	3.11 – 4.26
Etat d'équilibre	0.09493	2.626

Tableau III-3 : Bornes des concentrations en soluté dans le AA2198 obtenues à partir d'une fraction volumique de 5.2% de T_1.

Enfin, la densité initiale de germes a été calculé à partir d'images MET. On suppose que l'étape de germination ne se poursuit pas pendant la croissance, c'est-à-dire que le nombre de sites est constant. Cette supposition est relativement raisonnable dans le cas d'une germination sur les dislocations.

Un comptage sur une image MET après 16 heures, ou l'on suppose que la fraction volumique est stable, permet donc de remonter à un nombre initial de germes N_0. Toutefois, il est nécessaire de ne pas oublier que l'on n'image que deux des quatre variants de T_1 sur les images en champ sombre. On considère que tous les précipités visibles sont inclus dans l'épaisseur de la lame, soit 50nm environ. En prenant en compte tous ces facteurs, on arrive à un nombre initial de germes N_0 de $2.10^{22}/m^3$. Cette valeur reste dans le même ordre de grandeur que celle déterminée par SAXS lors du traitement thermique *insitu* qui était approximativement de $6.10^{21}/m^3$ en fin de revenu soit environ 3 fois moins, mais est fortement en accord avec la valeur obtenue par la distribution MET ($2.9.10^{22}/m^3$).

Si l'on suppose que la taille initiale des germes est de l'ordre de 5nm (Guyot 2009), cela permet d'obtenir une fraction volumique initiale de précipités : $fv_0 = \pi L^2 / 4 * h * N_0$. On en déduit par un simple bilan de masse la concentration moyenne en cuivre et lithium dans la matrice.

Rayon de courbure et concentrations interfaciales

Il faut maintenant estimer une valeur du rayon de courbure de la pointe du précipité. On se rend compte en regardant la Figure III-46, que pour rester aigüe, la pointe doit avoir un rayon de courbure compris dans les bornes [*E/2* ; +∞[avec dans le cas où le rayon est égal à la moitié de l'épaisseur, une pointe d'aspect hémisphérique et dans le cas où le rayon prend une valeur infinie, une interface complètement plane, ce qui correspond à un arrêt de la croissance, donc à l'équilibre.

Dans le cas d'une particule de rayon infini, il est possible de déterminer K_∞.

$$K_\infty = Cte * \exp\left(\frac{\gamma V_m}{r_\infty RT}\right) = Cte = \exp(0.25) X_{Cu}^{e} X_{Li}^{e} \qquad \text{(III.18)}$$

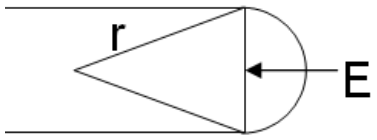


Figure III-46 : Représentation schématique de la pointe de la plaquette et de l'interface de croissance.

Il reste à calculer la concentration à l'interface pour le cuivre et le lithium afin de pouvoir décrire totalement le système. A l'aide du produit de solubilité d'une particule de rayon *r*, il est possible d'exprimer la concentration à l'interface de lithium en fonction de celle du cuivre :

$$Ks(r) = X_i^{Cu} X_i^{Li} = X_{Cu}^{e} X_{Li}^{e} \exp\left(\frac{\gamma V_m}{rRT}\right) \Leftrightarrow X_i^{Li} = \frac{X_e^{Cu} X_e^{Li} \exp\left(\frac{\gamma V_m}{rRT}\right)}{X_i^{Cu}} \qquad \text{(III.19)}$$

A l'aide de l'expression de l'égalité des flux de (III.17) on peut calculer la concentration de cuivre à l'interface, ce qui mène à une équation du second degré dont la solution est la valeur de la concentration d'interface en cuivre :

$$X_i^{Cu} = \frac{-\left(D_{Li}\overline{X}_{Li} - D_{Cu}\overline{X}_{Cu}\right) + \sqrt{\left(D_{Li}\overline{X}_{Li} - D_{Cu}\overline{X}_{Cu}\right)^2 - 4D_{Cu}\left(-D_{Li} X_e^{Cu} X_e^{Li} \exp\left(\frac{\gamma V_m}{rRT}\right)\right)}}{2D_{Cu}} \qquad \text{(III.20)}$$

De même, il est possible de calculer une nouvelle valeur de *r**. En effet, *r** est la valeur du rayon pour laquelle on a $X_i = \overline{X}$ donc en prenant l'expression du *Ks* on obtient la relation ci-dessous. A chaque nouvelle concentration moyenne on a donc une valeur différente de rayon critique.

$$r^* = \frac{\gamma V_m}{RT} * \frac{1}{\ln\left(\frac{\overline{X}_{Cu}\overline{X}_{Li}}{X_e^{Cu} X_e^{Li}}\right)} \qquad \text{(III.21)}$$

Coefficients de diffusion

Le dernier point restant à fixer concerne les coefficients de diffusion du cuivre et du lithium. De nombreuses valeurs sont disponibles dans la littérature et choisir correctement un bon ordre de grandeur pour les coefficients n'est pas forcément chose aisée. Les différentes valeurs auxquelles nous avons accès sont recensées dans le Tableau III-4 ci-dessous.

Coefficients de diffusion du Li (m²/s) à 155℃	**Coefficients de diffusion du Cu (m²/s) à 155℃**
$4.55.10^{-21}$	$2.2.10^{-21}$
$4.44.10^{-20}$	$1.9.10^{-22}$
$8.71.10^{-17}$	$3.78.10^{-21}$
	$5.68.10^{-21}$
	$8.7.10^{-22}$
	$2.7.10^{-21}$
	$5.18.10^{-21}$

Tableau III-4 : Coefficients de diffusion du cuivre et du lithium à 155℃ calculés depuis les valeurs obtenues dans la littérature (Sigli 2008).

On peut voir que les coefficients de diffusion du cuivre sont compris dans un intervalle relativement réduit (un ordre de grandeur). Il semble logique d'utiliser une valeur moyenne de ces 7 auteurs ($2.94.10^{-21}$ m²/s). Les valeurs des coefficients du lithium sont plus dispersées et la valeur en 10^{-17} m^2s^{-1} semble aberrante. Nous prendrons celle de 10^{-20} m^2s^{-1} (Wen, Weppner et al. 1980) qui est utilisée plusieurs fois dans la littérature.

Paramètres ajustables

Quatre paramètres influencent directement la description des résultats expérimentaux : l'énergie d'interface γ, le rayon de courbure supposé constant au niveau de l'interface de croissance r, le facteur géométrique dans le modèle de Zener k, et le nombre initial de germes qui a été déterminé par comptage sur des clichés MET.

La littérature n'a pas permis de fournir d'ordre de grandeur de l'énergie d'interface γ, toutefois on sait que les plaquettes de T_1 sont quasiment cohérentes (au niveau de l'interface longue) avec la matrice contrairement aux précipités θ' qui eux sont incohérents (Da Costa Teixeira, Cram et al. 2008). Ces mêmes auteurs ont estimé l'énergie de l'interface de croissance de θ' à 0.6 J/m², on peut donc considérer que l'énergie interfaciale de T_1 sera inférieure à cette valeur.

Le rayon de courbure supposé constant au niveau de l'interface a considéré pour toute la modélisation comme étant assez proche de l'épaisseur des plaquettes, soit 1nm. D'après (Hillert 1998), le système choisit sa vitesse de croissance maximale, donc $r = 2r^*$, ce qui ne sera pas forcément le cas ici. Ce choix va directement se répercuter sur le paramètre *k*.

Enfin, d'après la littérature, le facteur géométrique *k* est censé être proche de l'unité dans le modèle de Zener et Hillert, (Da Costa Teixeira, Cram et al. 2008). Rappelons toutefois que l'épaisseur des précipités de la phase T_1 est très faible et les contraintes cristallographiques liées à la croissance d'une plaquette épaisse de 4 plans atomiques peuvent empêcher le système de choisir le rayon de courbure idéal. Ce phénomène se répercutera soit sur le choix de la valeur du rayon de courbure, soit sur celle du paramètre géométrique *k* comme on le verra par la suite.

Résultats

Nous allons commencer par présenter les résultats du modèle en comparaison avec les données expérimentales puis nous discuterons de l'influence des différents paramètres.

Comparaison avec les données expérimentales

Les résultats en comparaison avec les mesures expérimentales effectuées sur l'alliage AA2198 sont présentés dans la Figure III-47. Deux paramètres ont été ajustés selon les résultats expérimentaux : le rayon de courbure utilisé a été pris comme étant de 1nm, soit l'épaisseur des plaquettes et le nombre de germes a été pris sensiblement identique à celui estimé en MET, $3.9.10^{22}/m^3$. Les deux autres paramètres ont été ajustés afin de correspondre aux données expérimentales, γ = 0.079 J/m² ce qui est une valeur inférieure à celle obtenue pour θ' et qui reste dans des bornes physiques raisonnables. Le facteur géométrique *k* quant à lui a dû être fixé à une valeur très inférieure à l'unité (3.10^{-2}).

La Figure III-47 présente à la fois une évolution de la longueur des plaquettes et des concentrations matricielles et interfaciales en cuivre et en lithium durant la réaction. On remarque que la concentration interfaciale en lithium reste très proche de la concentration dans la matrice avec un appauvrissement progressif de l'interface en lithium, alors que le cuivre qui contrôle la réaction enrichit l'interface durant la réaction. La réaction est quasiment terminée au bout d'une quinzaine d'heures à 155°C par manque de force motrice (la différence entre $\overline{X}_{Cu}$ et X_i^{Cu} étant quasi nulle). Enfin on note que l'on a consommé environ 25% du lithium disponible initialement en solution solide et 85% du cuivre initialement disponible.

Si l'on représente la taille du champ de diffusion en cuivre calculée par ($\overline{X}$ - X_i) / k , Figure III-47-d, on note que lors des premiers stades de la croissance, les atomes de soluté apportés à la plaquette ont une distance moyenne de diffusion très importante, de l'ordre d'une quarantaine de nanomètres et que cette distance se réduit très vite avec le temps de revenu pour devenir quasi nulle au bout de 8 heures de traitement environ.

Il faut enfin souligner que ces résultats sont obtenus en introduisant un décalage de l'origine des temps de 1,2h ce qui correspond à un temps d'incubation pour la germination des plaquettes de T_1.

Influence des paramètres

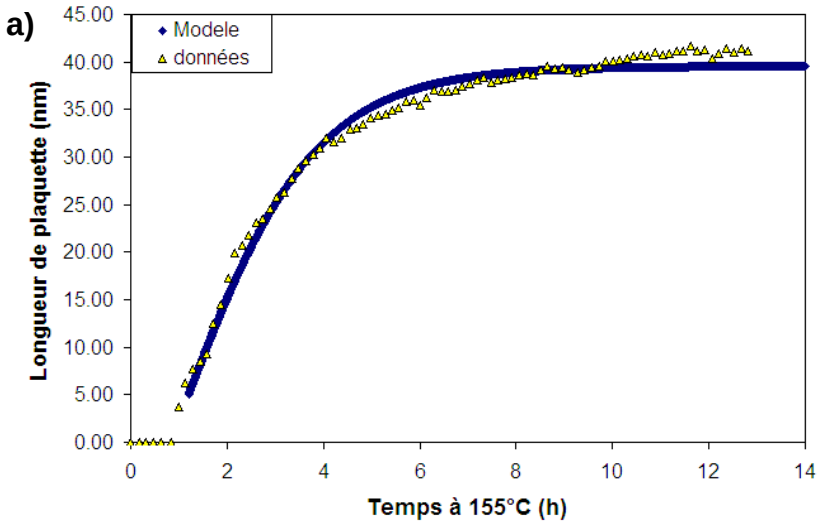
Les 4 paramètres ajustables influençant les calculs de longueur ont été modifiés indépendamment afin de tester leur influence sur le modèle de croissance. Les résultats sont présentés sur la Figure III-48. On ne représente que les données de croissance, toutefois nous allons également commenter l'influence sur l'évolution des concentrations. Rappelons-le, dans un régime de croissance, la concentration à l'interface doit être comprise entre la concentration moyenne et la concentration d'équilibre pour que la réaction soit thermodynamiquement possible.

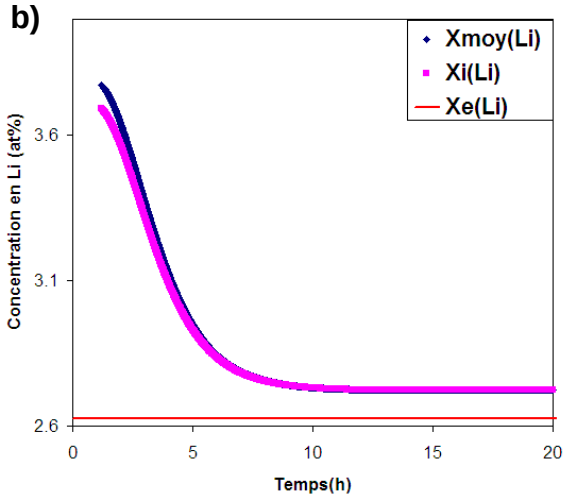
Les paramètres k et N_0 n'ont aucune influence sur les concentrations interfaciales, ce qui semble logique puisqu'ils n'interviennent qu'indirectement dans l'équation cinétique (III.8) et le bilan de masse, et non dans les équations faisant intervenir directement l'effet Gibbs-Thomson. L'effet du nombre de germes est clair, une diminution de ce dernier provoque un ralentissement de la réaction et une augmentation de la taille moyenne. Son augmentation provoque logiquement l'effet inverse. Dans le cas de la constante géométrique k, il apparaît qu'une valeur proche de l'unité fait diminuer de manière très importante la cinétique de croissance, tandis qu'une diminution du paramètre accélère la réaction.

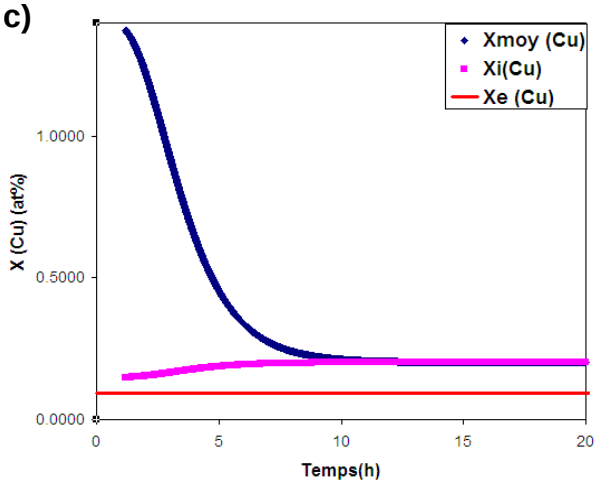
Les deux autres paramètres ont une influence à la fois sur la cinétique mais également sur les concentrations en soluté à l'interface. Une augmentation de l'énergie d'interface ralentit la cinétique de précipitation tandis qu'une diminution de l'énergie a tendance à accélérer la réaction, avec dans les deux cas une influence notable sur le rayon moyen obtenu au bout de 15 heures. De plus, une valeur trop faible de l'énergie d'interface conduit à une concentration en cuivre à l'interface inférieure à la concentration d'équilibre en cuivre au début de la réaction. Le précipité est donc trop instable et se dissout avec une énergie d'interface trop faible.

Dans le cas du rayon de courbure, un rayon de courbure plus important ralentit de manière importante la cinétique de précipitation, on n'arrive pas à l'équilibre après 25 heures de traitement. De plus la concentration à l'interface est initialement inférieure à la concentration à l'équilibre, l'interface n'est pas assez courbe pour croître, les germes se dissolvent. Dans le cas du rayon de courbure minimal imposé par les bornes physiques, on observe une convergence beaucoup plus rapide vers l'équilibre qui s'établit au bout de 6 heures à 155℃, il reste alors beaucoup de soluté en solution solide (35% de cuivre contre 15% avec un rayon de courbure d'un nanomètre) et la taille moyenne obtenue est plus faible.

En conlusion sur l'influence des paramètres, on peut donc dire que les deux paramètres k et N_0 qui conditionnent respectivement la cinétique et la taille moyenne finale peuvent être ajustés de manière à ce que le modèle corresponde aux données expérimentales. Cependant, N_0 est déterminé expérimentalement et son ordre de grandeur doit rester cohérent avec les mesures de densité de l'ordre de $10^{22}.m^{-3}$. L'énergie d'interface et le rayon de courbure de l'interface n'ont qu'une petite marge de liberté dans le choix des valeurs puisqu'ils influencent de manière importante les concentrations interfaciales et donc décrivent de manière physique si la croissance a lieu ou non. On peut donc considérer que leur calibration est bonne et ne sera pas ou peu modifiée en fonction d'autres paramètres du modèle.







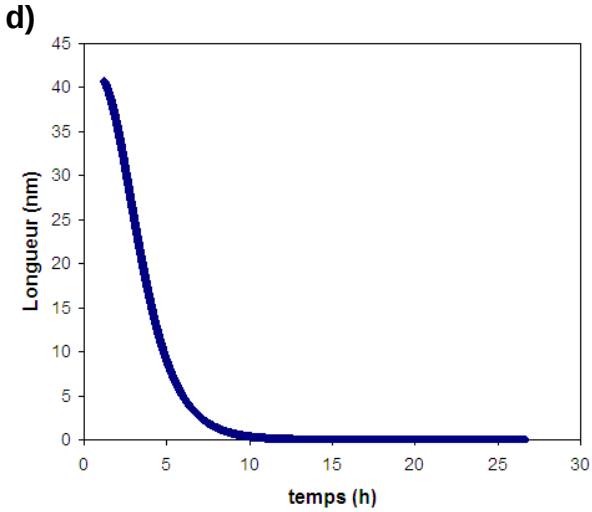


Figure III-47 : a) comparaison des données expérimentales et des résultats du modèle ; b) Evolution des concentrations en lithium ; c) Evolution des concentrations en cuivre ; d) évolution de la taille du champ de diffusion en cuivre durant le revenu.

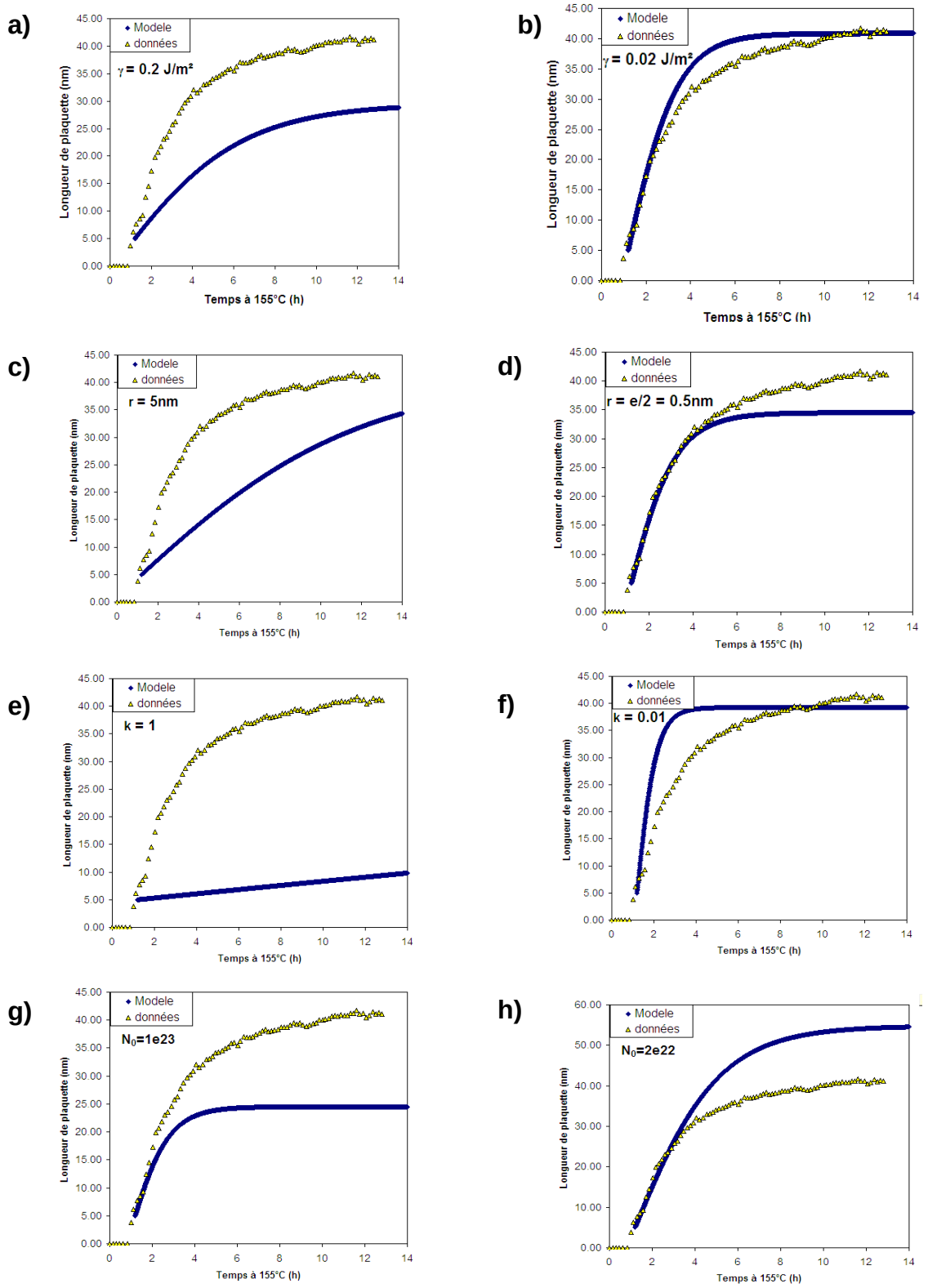


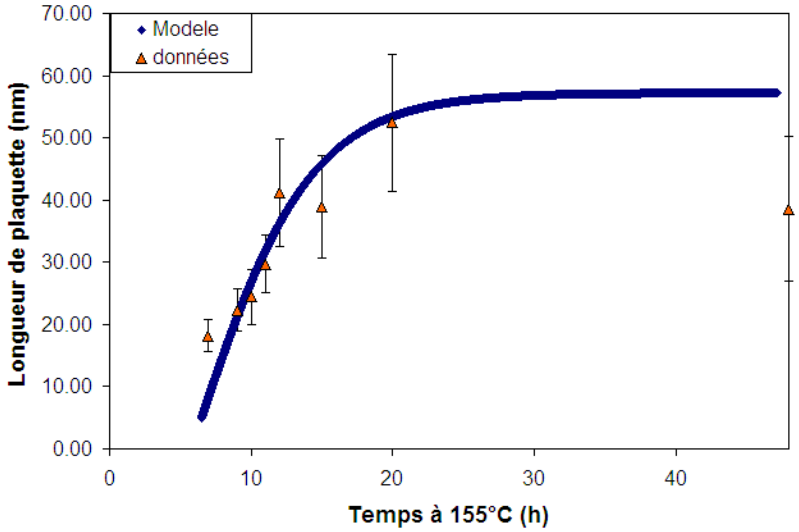
Figure III-48 : Effet des paramètres sur le modèle de croissance avec une valeur supérieure et inférieure à celle utilisée pour le fit des données obtenu Figure III-47. a)b) effet de l'énergie d'interface ; c)d) effet du rayon de courbure imposé ; e)f) effet du facteur géométrique k ; g)h) effet du nombre de germes.

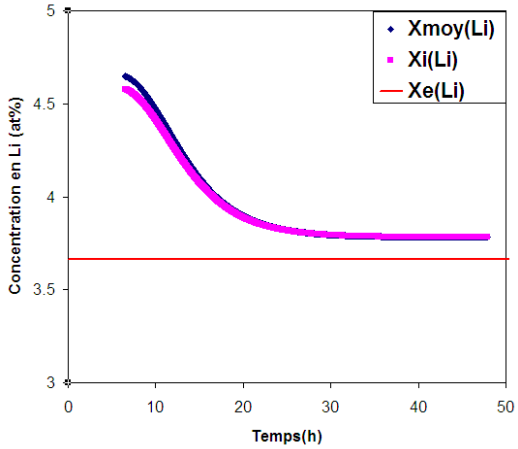
III.5.3 Application à l'alliage AA2196

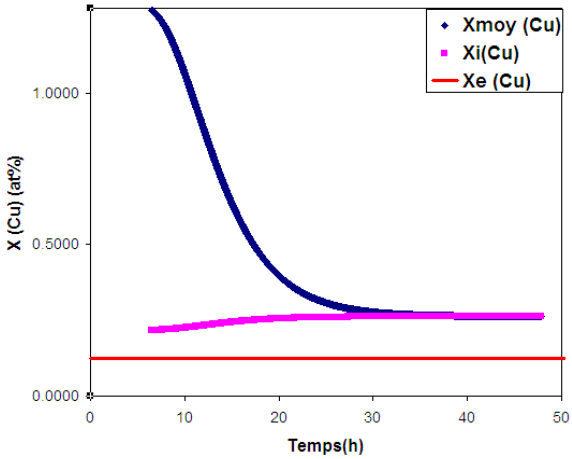
Ce modèle a été appliqué à l'alliage AA2196, à l'aide des données recueillies en SAXS (§ III.4.2). La quantité de lithium consommée par la précipitation de δ' a été estimée en prenant une fraction volumique constante de δ' une fois arrivé à 155°C de l'ordre de 10%, soit u ne fraction atomique initiale de lithium de l'ordre de 4.5%. La fraction volumique de T_1 calculée en fin de réaction a également été calculée par C.Sigli avec Prophase et égale à 4.65%.

Afin d'obtenir un accord entre modèle et données expérimentales, seuls 3 paramètres ont été modifiés, le temps d'incubation, qui passe de 1,2 heures dans l'alliage AA2198 à 6,5 heures. Cette évolution du temps d'incubation sera discutée au Chapitre V. Seuls les paramètres k (5.10^{-2}) et N_0 ($1,6.10^{22}/m^3$) ont ensuite été modifiés, mais ils restent du même ordre de grandeur que ceux utilisés pour l'alliage AA2198. A noter qu'une estimation de la densité de germes depuis la distribution MET présentée Figure III-42 donne un N_0 de $1,5.10^{22}/m^3$. L'énergie d'interface et le rayon de courbure en pointe de précipité n'ont logiquement pas été modifiés étant donné qu'il s'agit du même précipité dans une matrice similaire. Les résultats sont présentés dans la Figure III-49. On remarque encore une fois un très bon accord entre le modèle et les données expérimentales, la cinétique de croissance est respectée et la taille finale est de l'ordre de la taille moyenne mesurée en MET (soit 57nm). Le cuivre est à nouveau l'élément limitant de la réaction et on observe un arrêt de croissance par manque de force motrice aux alentours de 45 heures à 155°C.

Enfin, la taille du champ de diffusion en cuivre initial est environ deux fois plus faible que dans l'alliage AA2198 mais évolue de manière beaucoup plus lente, limitant l'interaction des précipités entre eux et la compétition pour le soluté lors de la croissance.







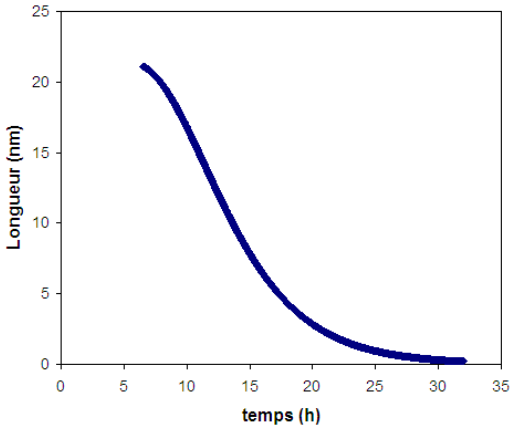


Figure III-49 : a) comparaison des données expérimentales et des résultats du modèle ; b) Evolution des concentrations en lithium ; c) Evolution des concentrations en cuivre ; d) évolution de la taille du champ de diffusion en cuivre durant le revenu.

III.5.4 Discussion sur le modèle

Le modèle est basé sur la théorie de croissance des plaquettes de Zener et Hillert par apport de soluté venant de la matrice. Ce modèle suppose, comme cela a été dit plus haut que le système choisit un rayon de courbure permettant une vitesse de croissance maximale, soir $r = 2r^*$, rayon critique de dissolution des précipités.

Notre adaptation de ce modèle ne considère pas ce paramètre puisque l'épaisseur très faible des précipités impose un rayon de courbure constant ou presque si l'on veut que la réaction se produise et on a vu lors du test des paramètres qu'il y a très peu de libertés sur le choix de ce rayon. Dans une modélisation plus complète, il devra être pris variable.

On ne considère ici que l'apport de soluté par diffusion dans la matrice, les apports de soluté le long des lignes de dislocations nécessaires pour la germination des T_1 et le long de la plaquette sont négligés. De plus le modèle suppose une homogénéisation instantanée du soluté dans le champ de diffusion au voisinage de la plaquette ce qui est évidemment discutable, surtout pour le lithium qui semble atteindre immédiatement l'équilibre.

Un autre point qui n'est pas pris en compte est le facteur de forme important des plaquettes, en effet il n'est pas rare de rencontrer des micrographies où les précipités de T_1 se croisent. Lors de leur croissance, les champs de diffusion mais également de déformation de plusieurs plaquettes peuvent donc interagir et influencer la croissance. Ce phénomène n'est pas non plus pris en compte ici. Une approche prédictive de la croissance de plaquettes θ' en fonction de leur espacement minimal prenant en compte ce phénomène d'interactions de champs de diffusion a récemment été proposé par (Da Costa Teixeira, Cram et al. 2008).

Enfin, le modèle ne prend pas en compte le cuivre et le lithium utilisés dans la précipitation de θ' ni dans les précipités intergranulaires et dans les intermétalliques.

Cependant l'approche prédictive du modèle reste relativement solide puisque par une simple adaptation du nombre de germes, du temps d'incubation et d'un paramètre de fit géométrique, il est possible d'appliquer le modèle avec succès aux deux alliages. Dans le cas de l'alliage AA2196, effectuer d'autres mesures de taille devrait permettre une meilleure calibration, notamment en ne modifiant pas le paramètre *k* entre le AA2198 et le AA2196, ce qui permettrait d'avoir une dépendance uniquement du nombre de germes et du temps d'incubation.

Un des intérêts de cette modélisation est également de permettre la prédiction des concentrations résiduelles en fin de réaction sans nécessairement connaître à l'avance la fraction volumique finale de précipités, grâce à la prise en compte de l'effet Gibbs-Thompson. Il est très intéressant que dans les deux alliages, le modèle prédit des concentrations résiduelles en lithium importantes, environ 2.8at% pour le AA2198 et 3.8at% pour le AA2196 en prenant en compte le lithium présent dans δ'. Cette concentration résiduelle importante pourrait mener à une précipitation secondaire de δ' durant le service (Noble, Harris et al. 2006). Cet effet a été étudié sur l'alliage AA2198 vieilli 1000 et 3000 heures à 80℃ après avoir été revenu jusqu'à l'état T851. Aucune trace de précipitation secondaire de δ' dans cet alliage n'a pu être mise en évidence par SAXS ou MET. Nous n'avons pas disposé d'échantillons similaires pour l'alliage AA2196 ne nous permettant pas de conclure quant à la présence ou non d'une précipitation secondaire dans ce cas.

III.6 Conclusions

La précipitation durant les revenus de type « industriels » a été étudiée par différentes techniques expérimentales pour les deux nuances du projet ALICANTDE.

La DSC a permis de mettre en évidence les phases clés du revenu :

- Le AA2198 présente une précipitation d'amas à l'ambiante qui se dissolvent totalement durant la rampe en température.

- Dans cet alliage la précipitation de T_1 est majoritaire. Elle atteint une fraction volumique d'équilibre au bout d'environ 16 heures de revenu.

- Dans le AA2196, une fine précipitation de δ' est présente à l'ambiante. Sa taille augmente durant le revenu.

- La précipitation de T_1 est également majoritaire mais la réaction de précipitation est plus longue à démarrer (environ 20 heures pour une occupation homogène de la matrice). La fraction volumique se stabilise aux environs de 48 heures à 155℃.

Des études complémentaires ont été menées en MET permettant de suivre l'évolution des tailles de précipités jusqu'à des états sur-revenus

- La précipitation de T_1 atteint une taille moyenne de 40.5nm au bout de 16 heures dans le AA2198.

- Les plaquettes n'épaississent pas avant des temps de revenu importants (environ 100 heures) et leur épaisseur moyenne n'évolue que très peu pour atteindre 1.5nm soit, 50% de plaquettes avec une maille de T_1 et 50% de plaquettes avec 2 mailles et plus.

- Durant les sur-revenus, la distribution de longueurs de T_1 se décale vers les fortes tailles mettant en évidence un phénomène de coalescence.

- La précipitation de δ' dans le AA2196 est présente durant toutes les étapes du revenu, le diamètre des précipités passe de 2nm en état T351 à plus de 20nm en état sur-revenu aux dépends de la fraction volumique, qui passe d'environ 16% à 10%.

- La précipitation de T_1 évolue lentement, et au bout de 48 heures la longueur moyenne des plaquettes est de 57nm.

- L'épaississement et la coalescence de ce précipité sont également très lents durant le sur-revenu.

- En plus de T_1 et δ', dans l'alliage AA2196 la phase θ' précipite au début du revenu, puis se dissout au profit de la phase T_1 entre 20 et 48 heures de revenu. Des précipités composites très stables de structure lenticulaire cœur/coquille θ'/ δ' apparaissent vers 12 heures à 155°C et évoluent peu durant le reste du revenu.

Le SAXS a enfin été utilisé pour obtenir des informations statistiques complémentaires, principalement dans le AA2198 :

- Les amas présents à l'ambiante sont totalement dissous avant la fin de la rampe en température. Leur composition atomique a été calculée (33%Cu-10.5%Li-Al).

- La précipitation de T_1 commence aux alentours de 2 heures à 155°C, elle n 'est donc pas influencée par les amas.

- La réaction de précipitation de T_1 est très rapide et la longueur des précipités arrive vite à saturation.

- Mise en évidence de la nécessité d'effectuer une traction avant le revenu pour germer T_1 rapidement et de manière homogène.

- La germination de T_1 dans le AA2196 mais surtout sa croissance sont beaucoup plus lentes que dans le AA2198.

L'ensemble de la séquence et des caractéristiques de précipitation des deux alliages est présentée dans la Figure III-50.

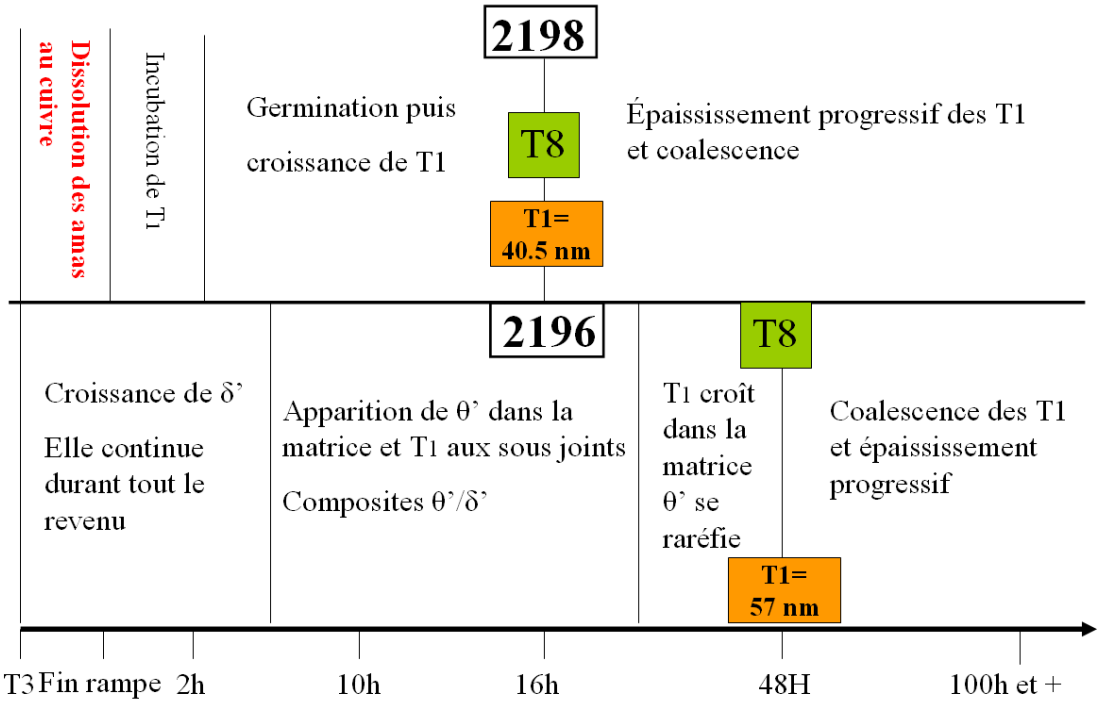


Figure III-50 : Séquences et caractéristiques de la précipitation à 155°C dans le AA2198 et le AA2196 en fonction du temps de revenu.

Chapitre IV. Propriétés mécaniques

Ce chapitre commence par une étude simple des propriétés mécaniques des deux alliages. Nous allons caractériser l'évolution de la dureté, de la limite d'élasticité et de la ductilité en fonction du traitement thermique et dans le cas de l'alliage AA2198 du traitement thermomécanique. Puis nous étudierons l'évolution de la plasticité dans les deux alliages à l'aide d'un modèle à variable interne de type Kocks-Mecking, de l'écrouissage cinématique et de la localisation du glissement. Enfin, nous nous intéresserons dans le cas de l'alliage AA2198 à l'étude de la ténacité de l'alliage à l'aide d'essais short bars et tenterons de caractériser quels sont les paramètres jouant un rôle sur le contrôle de la précipitation intergranulaire et le lien entre celle-ci et la ténacité.

IV.1 Evolution de la dureté et de la limite d'élasticité

IV.1.1 Dureté des deux alliages

L'influence de la précipitation sur le durcissement durant le revenu à 155℃ des alliages AA2198 et AA2196 a été suivie par microdureté Vickers. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-1. On peut tout d'abord constater une différence importante de dureté, de l'ordre de 25 HV entre les deux alliages à l'état T351. L'augmentation est due à la présence, dans le AA2196, d'une forte fraction volumique de δ' comme on a pu le voir au chapitre précédent.

Les deux alliages subissent ensuite une chute de dureté qui correspond à la réversion des amas au cuivre (cf. Chapitre II) dans l'alliage AA2198 et des précipités de δ' dans l'alliage AA2196. On note que comme la réversion de δ' est incomplète, contrairement à celle des amas, l'alliage AA2196 garde une dureté plus importante dans cette partie du revenu. Après une stabilisation entre 1 et 5 heures à 155°C les deux alliages présentent une augmentation rapide de la dureté, bien que cette augmentation soit plus rapide dans le AA2198 que dans le AA2196.

Les deux alliages présentent un maximum de dureté vers 190 HV. Ce maximum est atteint au bout d'une trentaine d'heures pour le AA2198, tandis que pour le AA2196 il se situe plutôt autour de 60-70 heures à 155°C. En condition de sur-revenu, les deux alliages présentent une chute de dureté. Cette chute est beaucoup plus marquée dans le AA2198, qui perd 40 HV par rapport au pic de dureté après un revenu de 500 heures à 155°C alors que la perte pour le AA2196 n'est que de 15 HV.

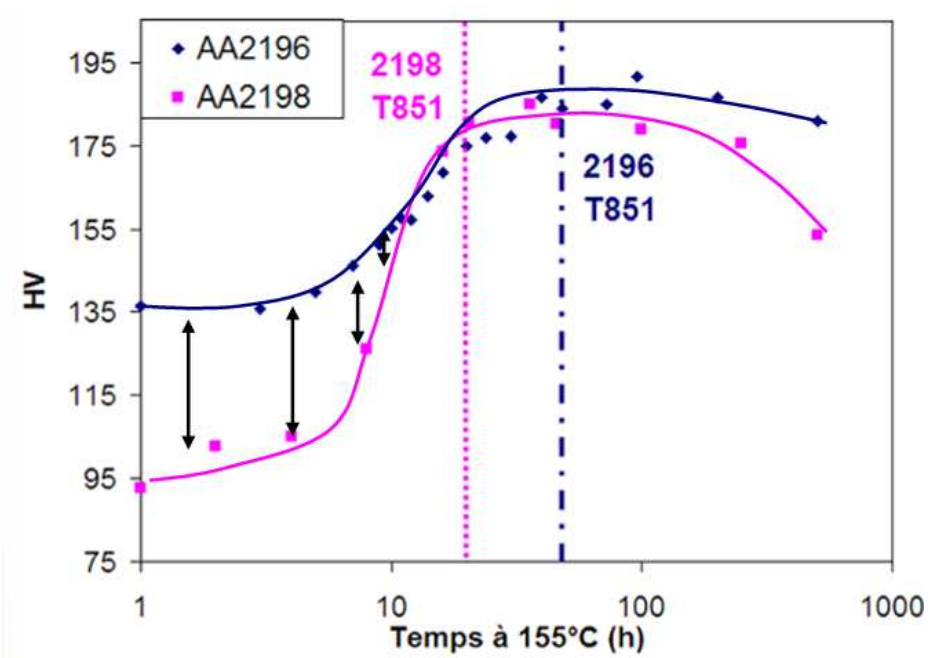


Figure IV-1 : Evolution des duretés Vickers des alliages AA2196 et AA2198 durant le revenu à 155°C. Les deux premiers points correspondent respectivement aux états T351 et à la fin de rampe en température.

Ces résultats, et en particulier la quasi égalité des valeurs de dureté entre AA2198 et AA2196 à leurs pics de dureté respectifs montrent la forte influence de la précipitation de T_1 sur le contrôle des propriétés mécaniques. En effet, on a vu que dans ces deux alliages, aux temps correspondant aux pics de dureté mesurés, la précipitation de T_1 est majoritaire dans la microstructure. La germination de T_1 dans les deux alliages, qui se produit respectivement entre 1 et 2 heures à 155°C pour le AA2198 et entre 7 et 12 heures pour l'alliage AA2196, correspond au début de l'augmentation importante de dureté sur les deux courbes.

Durant les 10 premières heures du revenu à 155°C, la microstructure de l'alliage AA2196 est majoritairement composée de précipités δ' sphériques. La croissance de ces précipités mène à une augmentation de dureté de l'ordre de 20MPa. Cet incrément est relié à la racine carrée du rayon des précipités (Noble, Harris et al. 1982), Figure IV-2.

Les mesures de dureté permettent d'estimer de manière satisfaisante l'évolution de la limite d'élasticité du matériau (Deschamps 1997). Toutefois, ces valeurs ne donnent pas d'informations pertinentes sur l'évolution de la capacité d'écrouissage et de la ductilité de l'alliage. Dans les cas des alliages AA2198 et AA2196, il existe un plateau de dureté constante, sur une durée de revenu d'environ cent heures, avant qu'une chute de dureté n'apparaisse pour des temps bien plus importants. Ce plateau est sans doute relié à la stabilité des plaquettes T_1 qui n'épaississent qu'à des temps très longs, comme on a pu le voir au chapitre précédent. Mais le maintien à température pendant une durée importante peut avoir d'autres effets sur la microstructure, notamment intergranulaire, se traduisant par une évolution de la ductilité ou de la ténacité.

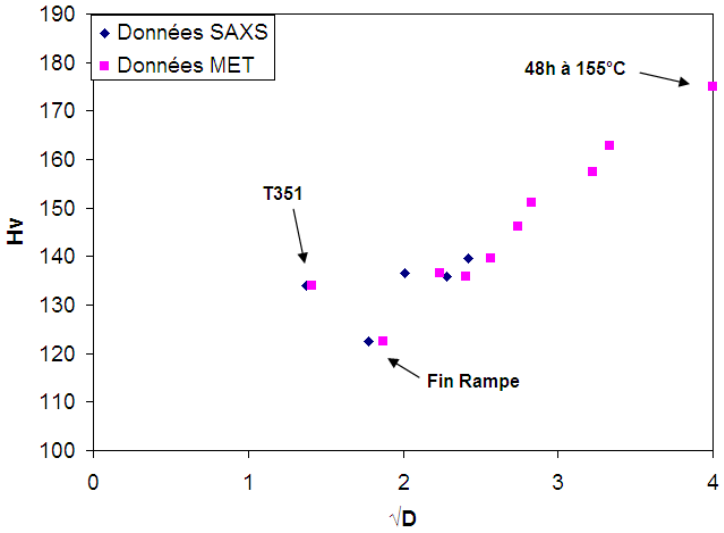


Figure IV-2 : Evolution de la dureté en fonction de la racine carrée du diamètre des δ' mesurés durant le revenu du AA2196 par SAXS et MET. A partir de la fin de la réversion, lorsque la fraction volumique devient relativement constante il y a une relation linéaire entre les deux paramètres en accord avec la littérature.

IV.1.2 Propriétés en traction des deux alliages

Etude de l'alliage AA2198

Les essais de traction ont été effectués dans des conditions de mesure quasi-statiques à température ambiante. Les courbes de traction pour l'alliage AA2198 sont présentées Figure IV-3. Elles sont séparées en deux groupes correspondant à la phase du revenu sans T_1, partie que l'on nommera sous-revenu, et à la phase du revenu à partir de la précipitation de T_1 jusqu'au sur-revenu. Une courbe de transition, correspondant à un revenu de 8 heures à 155℃, état dans lequel la précipitation de T_1 a commencé mais n'est pas très avancée, est utilisée afin de faire le lien entre les deux graphiques. Tous les essais ont été réalisés dans les 10 minutes suivant la sortie de l'échantillon du four.

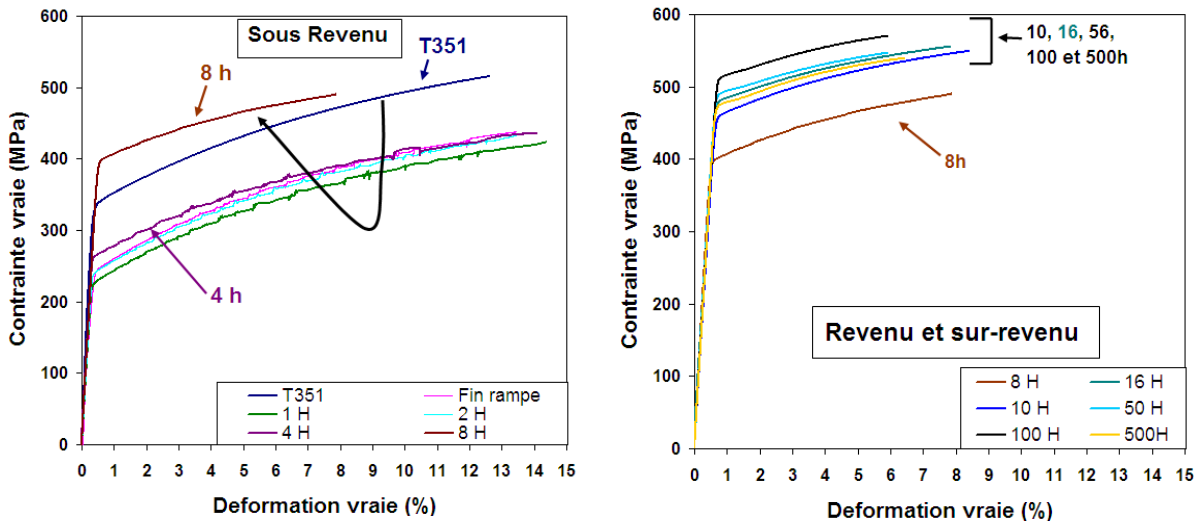


Figure IV-3 : Courbes de traction du AA2198 pour différents états de revenu compris entre 0 et 500 heures à 155℃.

Les premiers stades du revenu montrent une chute de limite d'élasticité d'une centaine de MPa par rapport à l'état T351, ce qui correspond à la réversion des amas. Pour un revenu de 8 heures à 155℃, où la précipitation de T_1 a commencé avec une fraction volumique précipitée correspondant à plus de la moitié de la fraction d'équilibre (cf. Chapitre III), la courbe montre une forte augmentation de la limite d'élasticité, (de 260 à 400 MPa), ainsi qu'une diminution de la ductilité[1] de l'alliage.

[1] Dans cette étude en traction, on considère les contraintes et déformations vraies. Lorsque le critère de Considère est atteint, l'allongement n'est plus uniforme et on ne peut plus parler de contrainte vraie ni de déformation vraie, puisque la section de l'éprouvette n'est plus constante. Par abus de langage, on utilisera par la suite le terme ductilité pour caractériser l'allongement uniforme maximal de l'éprouvette, correspondant au début de la striction. Les courbes ne sont donc représentées que jusqu'au début de la striction.

Dans les états suivant la réversion des amas, l'alliage est en solution solide. On observe une limite d'élasticité assez basse (220 MPa), ainsi que des instabilités de Portevin Le Chatelier (PLC) (Gomiero, Brechet et al. 1992). Ces instabilités lors de la déformation plastique correspondent à un processus de vieillissement dynamique dû à la mobilité des atomes de soluté dans la solution solide sursaturée. Lors de la déformation plastique, la vitesse moyenne des dislocations peut être exprimée par la distance moyenne entre obstacles, divisée par la somme entre le temps de vol et le temps d'attente sur un obstacle. Si l'ordre de grandeur du temps d'attente sur les obstacles et du temps caractéristique de diffusion des atomes est le même, alors les atomes de soluté vont diffuser le long des lignes de dislocations ce qui entraîne une augmentation de contrainte. Dès que la dislocation se libère du point d'ancrage, il en résulte une brutale chute de contrainte, d'où l'aspect en dents de scie de la courbe.

L'absence d'effet PLC sur l'état T351 montre bien la forte dépendance de ce phénomène à la teneur en soluté de la solution solide. Plus la solution solide est sursaturée et plus les bandes PLC sont d'intensité importante et commencent tôt sur la courbe de traction (Brechet et Estrin 1995). Cette absence d'effet PLC est donc une preuve supplémentaire qu'une part importante des solutés est impliquée dans les amas présents à l'état T351.

Les courbes en état revenu et sur-revenu montrent une augmentation constante de la limite d'élasticité entre 8 heures et 16 heures à 155°C. Une fois ce stade atteint, on remarque un plateau de limite d'élasticité : pour un revenu de 50 heures à 155°C, la limite d'élasticité est la même que pour 16 heures, et sa valeur reste centrée autour de 500 MPa pour le reste des temps de revenu étudiés. Il existe cependant une très nette différence de propriétés plastiques entre ces états à limite d'élasticité similaire. En effet, on remarque qu'entre 8 et 16 heures à 155°C, la ductilité est e nviron deux fois moins importante que dans les états sous-revenus, et ensuite, on observe encore une chute de ductilité dès 50 heures à 155°C puis son niveau reste constant pour le reste du revenu. L'ensemble de ces résultats peut être retrouvé sur la Figure IV-4.

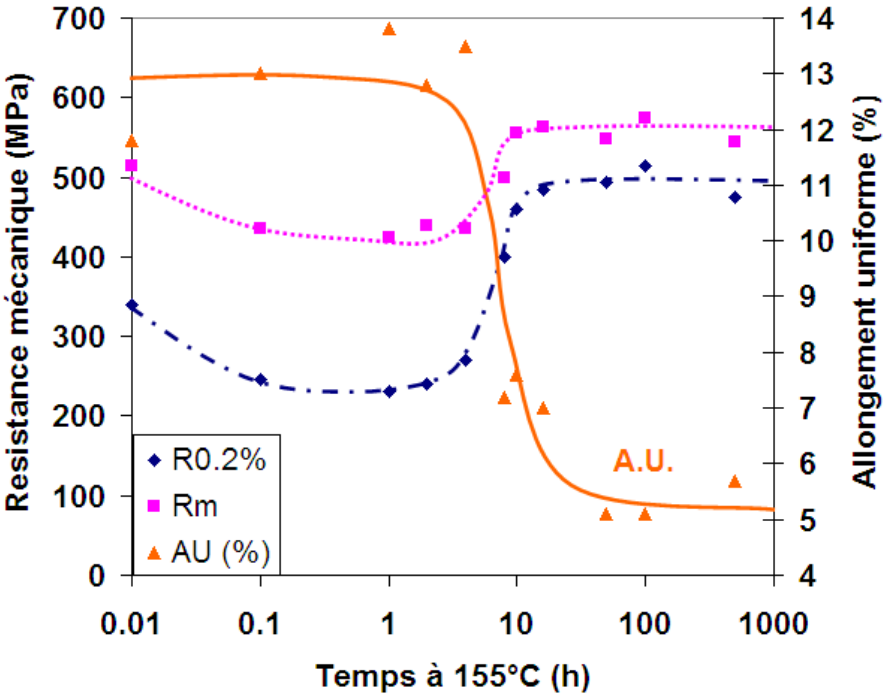


Figure IV-4 : Résumé de l'évolution des propriétés mécaniques durant le revenu à 155℃ du AA2198. Des courbes de tendance sont égale ment présentées.

Etude de l'alliage AA2196

Les courbes de traction de l'alliage AA2196 ont été mesurées dans les mêmes conditions que celles du AA2198. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-5. Comme pour le AA2198, les courbes sont séparées en deux parties, l'une où l'on est en état sous revenu, la précipitation de T_1 n'a pas commencé ou alors en faible fraction volumique aux sous joints de grains ; la seconde où la précipitation de T_1 se produit dans les grains jusqu'à des états fortement sur-revenus. Une courbe effectuée après un revenu de 14 heures, état où l'on observe un début de précipitation de T_1 au niveau des hétérogénéités de la microstructure est utilisée comme liaison entre les deux graphes.

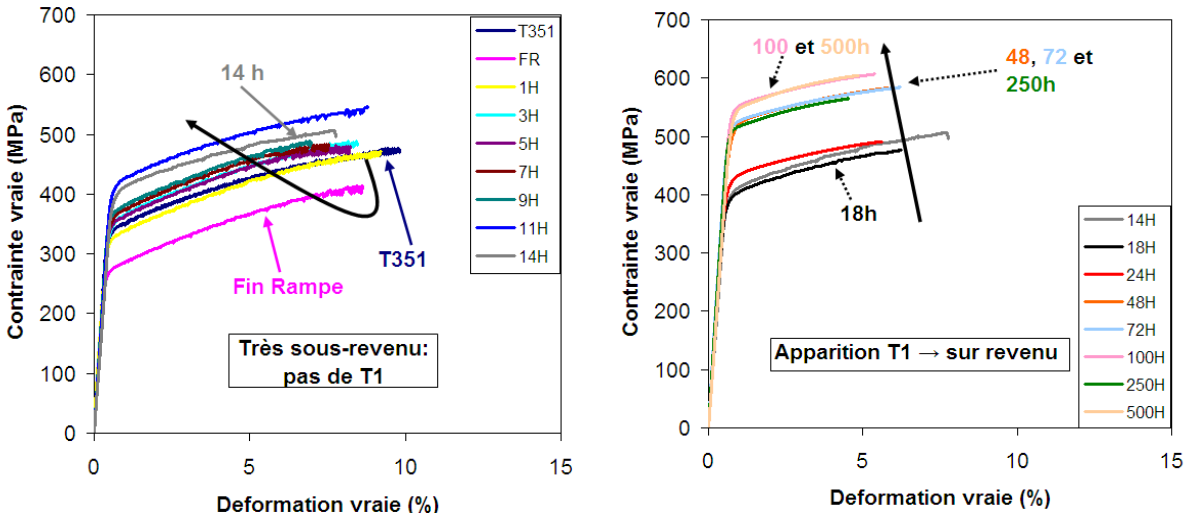


Figure IV-5 : Courbes de traction du AA2196 pour différents états de revenu compris entre 0 et 500 heures à 155℃.

Contrairement à l'alliage AA2198, on observe dans tous les états sous-revenus le phénomène de bandes de PLC sur les courbes de traction. Cela indique qu'il y a une importante quantité de soluté en solution solide. Même dans l'état T351 qui présente une fraction volumique de 16% de phase δ', cet effet est présent. L'intensité des bandes évolue peu durant le revenu. Au bout de 14 heures à 155℃, les bandes ont presque disparu. Ces différentes observations confirment que le cuivre en solution solide ne précipite pas complètement durant les premiers stades du revenu, comme les observations microstructurales l'ont montré. Après un revenu de 14 heures, la quasi disparition des bandes coïncide avec l'apparition dans la microstructure des premiers précipités composites θ'/δ' ainsi que des premiers T_1 et θ', principalement au niveau des sous-joints de grains.

La limite d'élasticité évolue de manière similaire à la dureté durant les premiers stades du revenu. Après une chute de limite d'élasticité de 70MPa durant la rampe en température due à la réversion des δ', l'alliage présente une augmentation de la limite d'élasticité concordant avec la croissance des précipités δ'. A ce stade, la ductilité de l'alliage évolue peu et l'allongement à rupture reste globalement compris entre 8 et 9% de déformation plastique.

Durant les stades suivants du revenu, on peut noter une légère augmentation de limite d'élasticité entre 14 et 24 heures de revenu, puis un brusque saut de 100MPa pour un état revenu 48 heures où la précipitation de T_1 est devenue majoritaire. La limite d'élasticité n'évolue que peu après ce stade, on ne note aucune différence entre les états 48, 72 et 100 heures. Les états plus sur-revenus donnent des résultats plus dispersés cependant la valeur de limite d'élasticité reste très proches des 600 MPa. Les mesures sur ces échantillons n'ont pas pu être renouvelées donc nous n'avons pas pu affiner ces résultats.

La ductilité change brutalement entre 7 et 18 heures à 155°C avec l'apparition progressive de précipités en plaquettes dans la matrice. La ductilité passe de 8% à moins de 5%. Cette décroissance est relativement brutale et se déroule sur moins de 8 heures de traitement, Figure IV-6. Durant les autres stades du revenu, la ductilité reste quasiment constante mais présente une tendance à la décroissance, avec un allongement à rupture d'environ 4% de déformation plastique en fin de traitement. Les valeurs finales de ductilité sont proches de celles du AA2198 où la précipitation de T_1 domine également la microstructure.

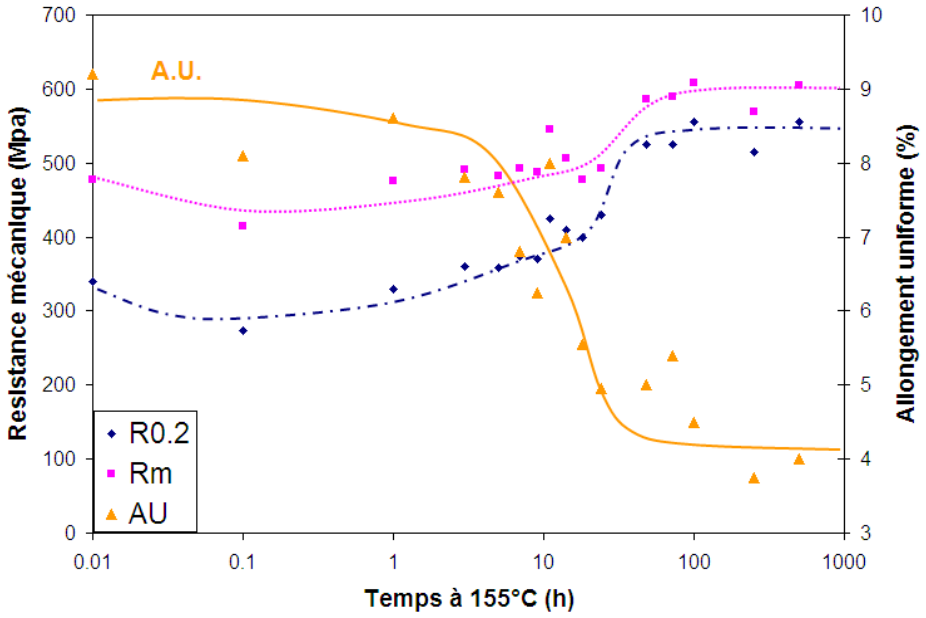


Figure IV-6 : Résumé de l'évolution des propriétés mécaniques durant le revenu à 155°C du AA2196. Des courbes de tendance pour la limite d'élasticité et l'allongement uniforme (A.U.) sont également présentées.

IV.1.3 Influence du traitement thermomécanique

Comme nous avons vu dans le chapitre précédent, le traitement thermomécanique préalable au revenu n'a que peu d'influence sur la microstructure moyenne résultante dans le AA2198, tant qu'une déformation est appliquée préalablement au revenu, qui conditionne l'obtention d'une germination dense de T_1.

Les mêmes échantillons que ceux étudiés dans la caractérisation microstructurale ont été suivis par des mesures de microdureté mais également en effectuant des essais de traction sur les états les plus importants.

Premiers stades

Tout d'abord, il convient de comparer les propriétés en dureté des alliages avant le revenu. Cette comparaison est intéressante car elle permet d'en savoir plus sur les processus de vieillissement à l'ambiante du AA2198. Les résultats de dureté sont présentés dans le Tableau IV-1 ci-dessous.

On remarque sans surprise que la maturation a un effet durcissant important avec une augmentation de la dureté de 25 Vickers après 7 jours de maturation. La traction de l'ordre de 2% apporte un incrément de dureté de 15 HV tandis que le couplage traction puis maturation n'a pas plus d'effet qu'une maturation simple et ce quel que soit le taux de déformation appliqué. A contrario, si la maturation est effectuée avant la traction, on constate une importante différence avec un incrément de 10 HV supplémentaires par rapport à la séquence inverse (traction – maturation).

Ces résultats confirment bien l'importance du passage des dislocations dans l'organisation de la solution solide. Dans le cas présent, une fois la solution solide partiellement décomposée, le passage des dislocations apporte un renforcement d'écrouissage. Le cas contraire, traction puis maturation, ralentit fortement la formation d'amas, puisque le passage des dislocations mène à une annihilation des lacunes formées durant la trempe, diminuant ainsi la cinétique de regroupement des atomes en solution solide. La maturation suivant la traction permet de former des amas, mais leur cinétique de croissance est moins importante que dans le cas d'amas germés sans traction préalable. Ces résultats sont globalement en accord avec les observations de la littérature, notamment dans le cas de zones GP ou de précipités δ' (Kumar, Brown et al. 1996; Csontos et Starke 2000; Unlu, Gable et al. 2002; Tolley, Ferragut et al. 2006).

« 0 »	M	TM	MT	T4M	T8M	T
85	111	109	122	108	113	100

Tableau IV-1 : Duretés Vickers comparées après différents traitements thermomécaniques mais avant le revenu du AA2198.

Cinétiques de revenu

Les cinétiques de revenu des différents alliages ont été suivies par des mesures de micro dureté. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous. On compare successivement l'effet du taux de traction, de la maturation et de la séquence de déformation / maturation sur la cinétique de revenu.

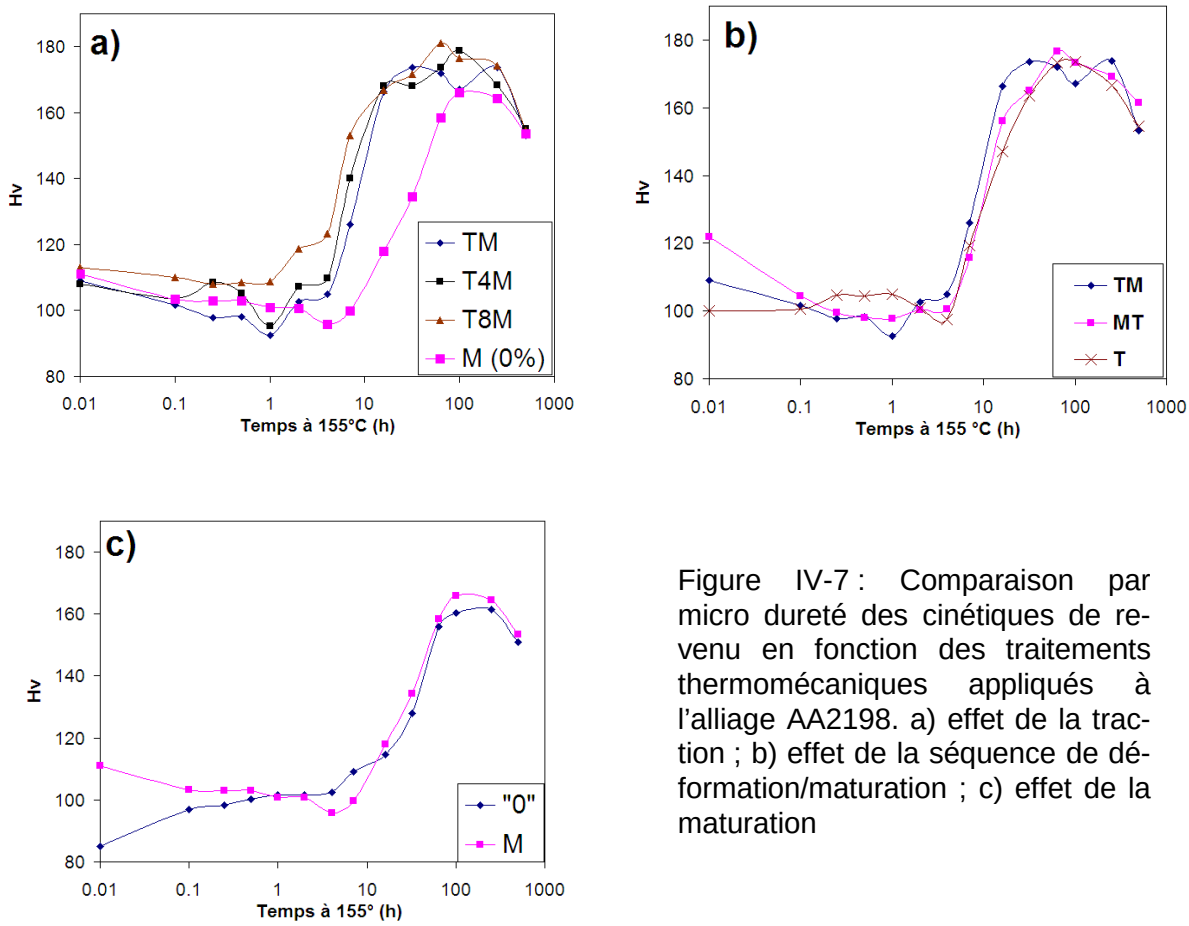


Figure IV-7 : Comparaison par micro dureté des cinétiques de revenu en fonction des traitements thermomécaniques appliqués à l'alliage AA2198. a) effet de la traction ; b) effet de la séquence de déformation/maturation ; c) effet de la maturation

Si on compare les courbes seulement d'un point de vue cinétique, on remarque que, comme déjà observé par (Gable, Zhu et al. 2001), il y a un facteur 10 entre le temps nécessaire pour arriver au pic de dureté dans un alliage prédéformé et un alliage non prédéformé. Cependant, l'augmentation du taux de déformation plastique de 2 à 8% n'influence quasiment pas la cinétique et le gain en durée de revenu et en dureté est minime. La maturation à elle seule ne permet pas de remplacer une déformation, comme on peut le voir sur la Figure IV-7-c, d'ailleurs le bénéfice apporté est perdu par réversion. De même il n'y a pas d'influence notable de l'ordre des traitements de traction et maturation sur la cinétique de durcissement.

Courbes de traction

Afin de comparer avec plus de précision les propriétés mécaniques en état revenu, des essais de traction ont été réalisés sur les différents échantillons prédéformés et revenus 16 heures à 155℃ (TM, MT, T4M, T8M) mais également, pour un échantillon uniquement maturé (M16), ainsi que pour un échantillon maturé et revenu 100 heures à 155℃ (M100) ce qui correspond au pic de dureté d'un échantillon uniquement maturé.

Si l'on compare l'effet de la traction, Figure IV-8-a, il existe une légère augmentation de limite d'élasticité entre les états TM et T4M et T8M. Toutefois, l'absence de différence entre 4 et 8% de déformation laisse penser que l'échantillon déformé à 2% n'est pas arrivé à son pic de dureté, pour des raisons cinétiques, au bout de 16 heures à 155°C. Un point supplémentaire qui appuie cette interprétation est l'égalité des ductilités entre les états 4 et 8%, tandis que pour le 2% la ductilité est légèrement supérieure. Or on a pu voir que la ductilité diminuait avec l'augmentation de la taille des précipités de T_1 dans la partie IV.1.2.

Les courbes en état maturé uniquement (M16 – M100) montrent l'importance de la précipitation de T_1 dans l'augmentation des propriétés mécaniques. Pour un revenu de 16 heures on a pu voir dans le chapitre précédent que la précipitation de T_1 était peu avancée avec une taille moyenne d'environ 35 nm et une faible densité. On n'atteint pas le pic de dureté mais la ductilité reste élevée et avec une bonne capacité d'écrouissage. Au bout de 100 heures, le pic de dureté de l'alliage est atteint et les propriétés mécaniques sont relativement similaires à un AA2198 revenu 16 heures avec toutefois une ductilité inférieure mais un écrouissage légèrement plus important.

Afin de connaître la microstructure dans cet état proche du AA2198 revenu 16 heures, une mesure de diffusion centrale aux rayons-X a été effectuée sur l'anode tournante de laboratoire. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-9 et montrent que la précipitation majoritaire au bout de 100 heures de revenu pour cet état est toujours T_1. On observe que les caractéristiques géométriques des précipités de T_1 sont fortement similaires avec celles d'un alliage AA2198 déformé 2% et revenu 16 heures à 155°C qui présente sensiblement la même limite d'élasticité.

L'effet de la séquence de déformation / maturation est présenté Figure IV-8-b, on n'observe aucune différence du niveau de ductilité, par contre la maturation avant la traction tend à augmenter légèrement la limite d'élasticité d'environ 10MPa par rapport à un état tractionné puis maturé ou simplement tractionné. Ces résultats sont cohérents avec les observations effectuées au chapitre précédent où la taille moyenne des précipités de T_1 est inférieure de 10 nm dans un état MT par rapport à un état TM. Cette distribution en taille de T_1 mais également de θ' plus fine et plus dense permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques. On se rapproche alors des valeurs d'un T4M ou T8M où les tailles de précipités sont plus importantes mais la densité moindre. La maturation avant la traction apporte donc une légère accélération de la cinétique de précipitation par l'augmentation du nombre de sites de germination et une diversification de la microstructure avec une légère augmentation de la fraction volumique de θ'.

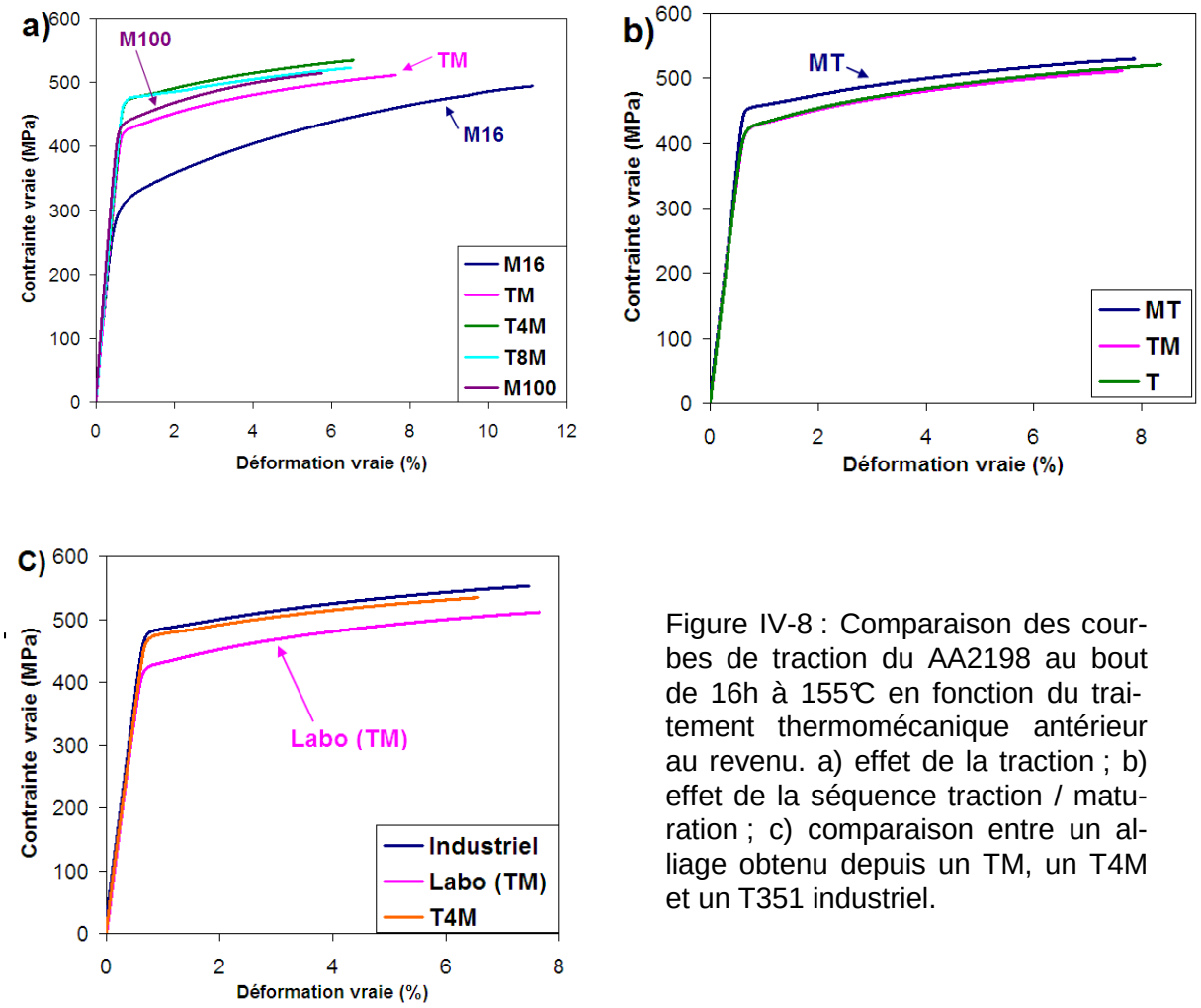
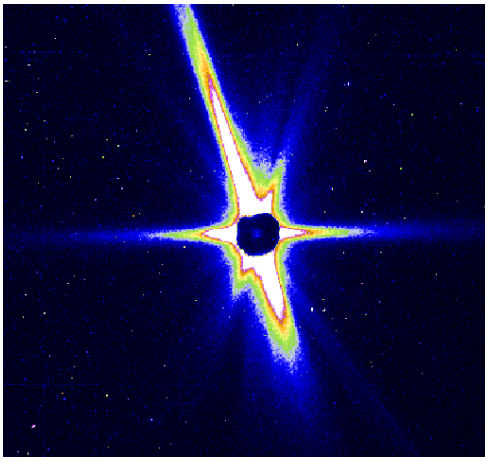


Figure IV-8 : Comparaison des courbes de traction du AA2198 au bout de 16h à 155℃ en fonction du traitement thermomécanique antérieur au revenu. a) effet de la traction ; b) effet de la séquence traction / maturation ; c) comparaison entre un alliage obtenu depuis un TM, un T4M et un T351 industriel.

Enfin, une comparaison entre le traitement TM et l'état revenu à partir de l'état T351 industriel a été effectuée. Il s'avère que les propriétés mécaniques de l'alliage industriel sont meilleures que celles du TM d'environ 50 MPa. Ce résultat n'a rien de surprenant puisque dans les étapes industrielles, le détensionnement appliqué est environ de 2% de déformation plastique, toutefois l'alliage subit d'autres déformations, notamment le planage menant à une déformation plastique totale plus proche des 4% et rejoignant donc les propriétés de l'état T4M, comme on peut le voir sur la figure Figure IV-8-c.



Epaisseur moyenne : 1.2 nm

Longueur moyenne : 54 nm ± 2nm

Figure IV-9 : Profil de diffusion et taille moyenne des plaquettes dans l'échantillon M100 dont les propriétés mécaniques sont comparables au AA2198 déformé 2% et revenu 16 heures.

IV.1.4 Conclusions

Il apparaît clairement que l'évolution de la limite d'élasticité des alliages AA2196 et AA2198 est fortement liée à la précipitation de T_1. Dans les deux alliages, une fois que ces précipités ont commencé à germer et à croître dans la matrice, la limite d'élasticité est essentiellement contrôlée par les évolutions de taille et de fraction volumique de T_1.

Une fois la fraction volumique de T_1 arrivée à saturation, la limite d'élasticité reste quasi-constante, bien que la ductilité chute de manière importante avec l'augmentation du temps de revenu. Or nous avons pu observer au chapitre précédent qu'il n'y a que peu d'évolution dans l'épaisseur moyenne et la taille moyenne des T_1 durant les étapes de sur-revenu. Un autre paramètre semble donc influencer les évolutions de ductilité.

La séquence de pré-revenu n'a que peu d'influence sur les propriétés mécaniques, comme sur la microstructure. Seule l'absence de pré-déformation mène à une cinétique de précipitation très lente et des caractéristiques mécaniques inférieures par rapport aux alliages tractionnés. Les autres traitements n'influencent la cinétique de précipitation, et donc de durcissement, que de l'ordre de quelques pourcents.

IV.2 Plasticité et localisation

Comme nous venons de voir, bien que la précipitation de T_1 continue d'évoluer lentement durant les étapes de sur-revenu, la limite d'élasticité reste quasi-constante, tandis que la ductilité chute. Ce comportement est atypique si on le compare au cas d'un alliage de la série 7XXX par exemple, Figure IV-10, où une fois atteint le pic de dureté, les précipités ne sont plus cisaillés mais contournés et la limite d'élasticité diminue de manière continue tandis que la ductilité augmente. C'est pourquoi les mécanismes d'interaction entre les précipités et les dislocations doivent être analysés afin de comprendre l'évolution des propriétés mécaniques.

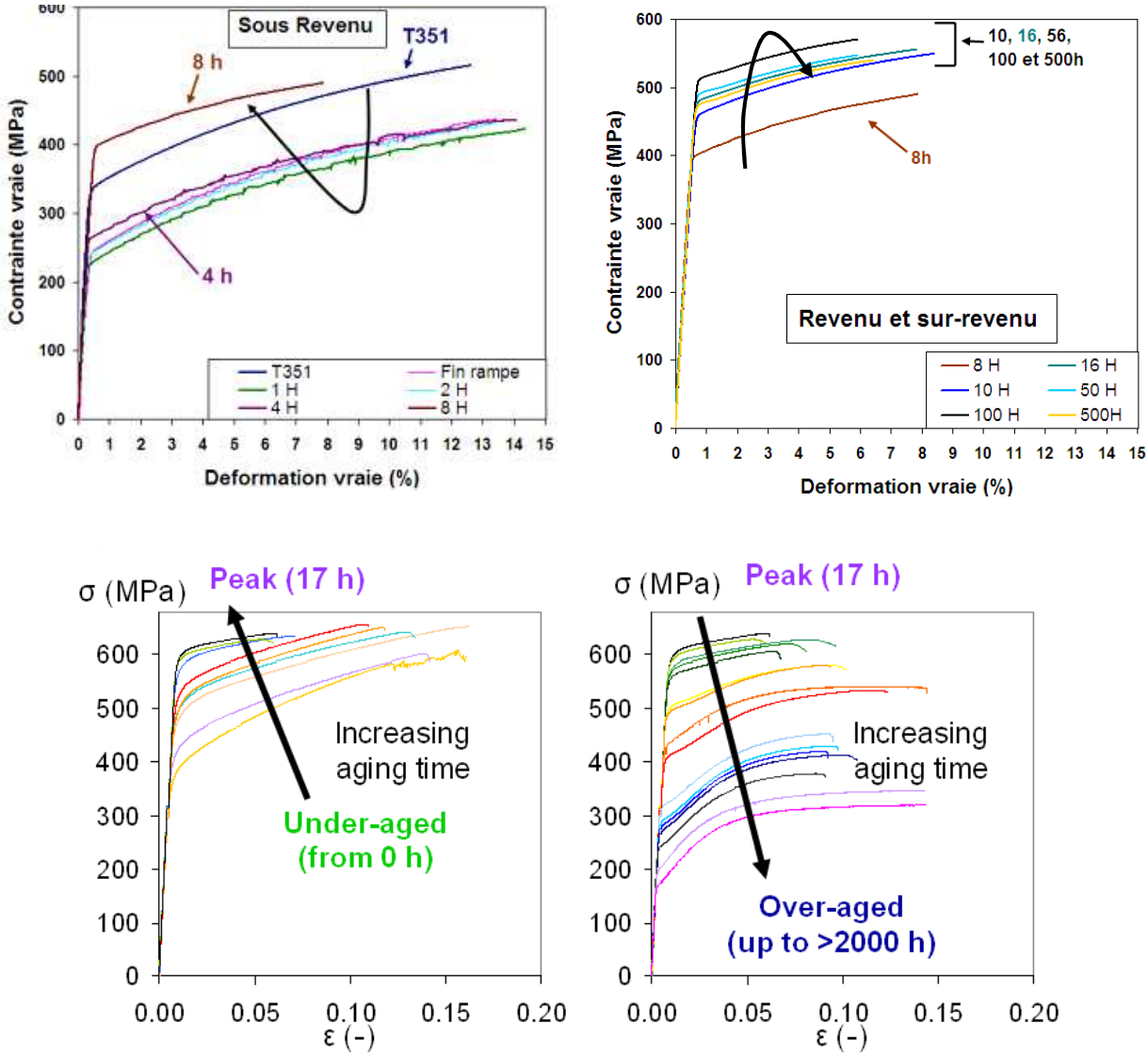


Figure IV-10 : Comparaison des courbes de traction des différentes étapes du revenu dans le AA2198 (a) et un alliage de la série 7XXX (Fribourg 2009) (b). On note la nette différence de comportement une fois le pic de dureté passé.

IV.2.1 Théorie de l'écrouissage dans un matériau contenant des précipités

Ecrouissage isotrope et cinématique

L'écrouissage peut être divisé en deux contributions principales, l'écrouissage isotrope et l'écrouissage cinématique. L'écrouissage isotrope est gouverné par l'augmentation de la densité d'obstacles au mouvement des dislocations durant la déformation, tandis que l'écrouissage cinématique est gouverné par la création de contraintes internes dans le matériau qui sont des contraintes à longue distance et polarisées.

Dans le cas de l'écrouissage isotrope, l'augmentation de la densité d'obstacles se fait principalement par stockage des dislocations qui gênent le mouvement de dislocations non ancrées mais peut également impliquer une précipitation dynamique induite par la déformation. La contrainte effective nécessaire pour mettre en mouvement une dislocation dépend donc d'une contrainte d'écoulement due aux obstacles déjà présents dans le matériau avant déformation, tels que les joints de grains ou les précipités, mais également de la densité de dislocation accumulée lors de la déformation. Une description possible de ce phénomène, basée sur une addition linéaire des contributions, est proposée :

$$\sigma_{eff} = \sigma_{obst} + \sigma_{\rho}(\varepsilon) \qquad \text{(IV.1)}$$

Dans le cas de l'écrouissage cinématique, les contraintes internes sont gouvernées par l'incompatibilité entre la déformation des différents éléments de la microstructure entre eux tels que les grains ou les précipités. Par exemple un grain dans lequel des dislocations se sont accumulées avec des empilements au niveau du joint n'a pas les mêmes possibilités de déformation qu'un grain sans empilements. Pour représenter cette contribution cinématique, on peut considérer que sous une contrainte appliquée σ_{app}, les dislocations sont sujettes à une contrainte effective qui dépend du niveau de contrainte interne :

$$\sigma_{eff} = \sigma_{app} - \sigma_{i} \qquad \text{(IV.2)}$$

Pour un écrouissage purement isotrope, quelle que soit la direction de chargement, on a une augmentation de la surface d'écoulement. Pour un écrouissage purement cinématique, un chargement dans une direction augmente la limite d'élasticité en traction aux dépends de la limite d'élasticité en compression dans cette même direction. Ces deux cas ainsi qu'une combinaison des deux mécanismes sont présentés Figure IV-11.

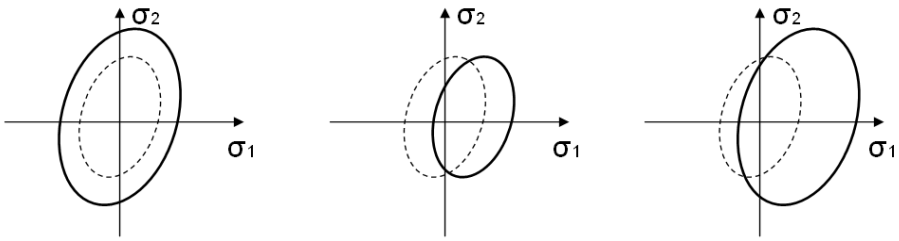


Figure IV-11 : Représentation schématique de Von-Mises pour un chargement biaxial des trois différents cas d'écrouissage, purement isotrope, purement cinématique et une combinaison des deux effets.

Discrimination et paramètres gouvernant les deux types d'écrouissage

Lors d'un chargement monotone, l'évolution de la contrainte d'écoulement dépend directement des équations (IV.1) et (IV.2).

$$\sigma_{app}^{F}(\varepsilon) = \sigma_{obst} + \sigma_{\rho}(\varepsilon) + \sigma_{i}(\varepsilon) \qquad \text{(IV.3)}$$

Si l'on réalise à la suite d'un tel essai de traction un essai de compression, la contribution isotrope du chargement forward (F) σ^{F}_{app} augmente également la limite d'élasticité en compression σ^{B}_{app} (B pour backward) par rapport à un matériau non déformé. Cependant, la composante cinématique qui elle est polarisée a tendance à faire diminuer cette valeur de σ^{B}_{app}.

$$\sigma_{app}^{B}(\varepsilon) = \sigma_{obst} + \sigma_{\rho}(\varepsilon) - \sigma_{i}(\varepsilon) \qquad \text{(IV.4)}$$

Ce phénomène appelé effet Bauschinger permet par un simple essai de traction/compression de discriminer les composantes isotropes et cinématiques de l'écrouissage. La différence entre un chargement forward et un chargement backward est ainsi égale au double des contraintes internes.

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que les alliages traités de manière industrielle subissaient une déformation préalable au revenu. Cette densité de dislocations initialement présente est un des paramètres qui peut influencer à la fois l'écrouissage cinématique et isotrope.

Des analyses de composition en sonde atomique à la fin de précipitation n'ont pas été menées dans le cadre de ce projet, toutefois dans la totalité des états thermiques, il doit rester des atomes en solution solide (cf Chapitre II). Ces atomes peuvent avoir une influence sur les processus de restauration dynamique des dislocations durant le chargement.

Enfin dans presque tous les états thermiques étudiés, la microstructure contient des précipités. Dans le cas de petits précipités sphériques, ceux-ci sont cisaillés par les dislocations. Ils ne stockent pas les dislocations ce qui n'engendre pas de contrainte à longue distance. Toutefois, le cisaillement de ces précipités peut amener à une localisation de la déformation sur les joints de grains (Brechet 1987) et donc une composante cinématique de l'écrouissage. Les précipités plus gros sont contournés par les dislocations, laissant autour d'eux une boucle d'Orowan. Ces boucles influencent à la fois l'écrouissage cinématique et isotrope. De plus, après un certain nombre de boucles, une dislocation pouvant franchir le précipité par glissement dévié autour de celui-ci, le précipité n'a plus d'influence sur l'écrouissage. Il faut également prendre en compte le fait que pour un certain nombre de dislocations stockées, les précipités peuvent être cisaillés lorsque la contrainte de cisaillement induite par les différentes boucles est devenue suffisante. Ce cisaillement cause l'annihilation des boucles de dislocations.

Ceci est observé et bien compris dans le cas de précipités sphériques. Dans le cas des alliages de cette étude, certains précipités sont sphériques, comme δ' ou les amas de cuivre dans l'alliage AA2198. Cependant, la majeure partie de la précipitation est composée de précipités en plaquettes très anisotropes avec un facteur de forme important, pouvant se toucher et continuer leur croissance après leur rencontre, Figure IV-12. Il apparaît donc nécessaire d'étudier en détail l'écrouissage isotrope mais également cinématique de ces alliages afin de comprendre l'évolution de leurs propriétés mécaniques.

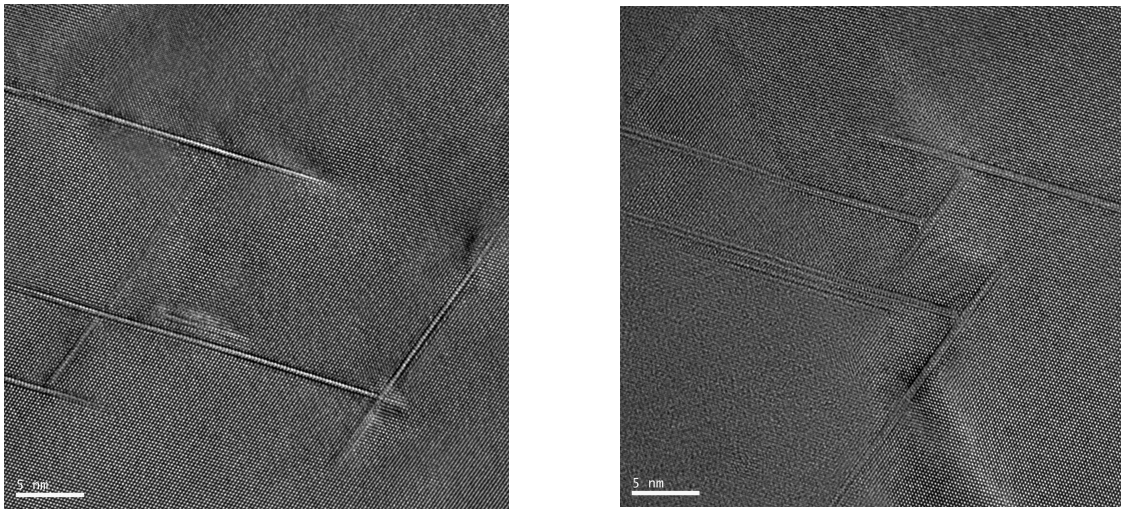


Figure IV-12 : Images haute résolution sur des plaquettes de T_1 se croisant dans du AA2198 T851. Collaboration CEMES Toulouse, F.Houdelier.

IV.2.2 Etude de l'écrouissage isotrope

Nous commencerons par présenter le modèle développé par Kocks et Mecking (Kocks 1976; Mecking et Kocks 1981) (KME) pour étudier l'écrouissage des métaux purs, puis présenterons l'évolution proposée par Estrin (Estrin 1998) pour rendre ce modèle applicable à un matériau contenant des précipités. Enfin nous utiliserons ce modèle pour étudier l'écrouissage dans les alliages de cette étude.

Modèle KME dans le cas d'un matériau pur

Pour décrire complètement l'évolution d'un système lors d'un essai mécanique, il est nécessaire de comprendre l'évolution de la microstructure avec la déformation. Dans le cas d'un matériau aux grains sans précipités et considéré comme n'ayant pas une microstructure de grains fine, les seuls obstacles au déplacement des dislocations sont les dislocations elles mêmes. L'évolution de la densité de dislocations dépend de deux processus en compétition : le stockage des dislocations sur des obstacles (donc ici les autres dislocations déjà ancrées) et l'annihilation des dislocations, encore appelée restauration dynamique (Kocks 1976). Cette compétition peut être exprimée par l'équation (IV.5) ci-dessous qui relie l'évolution de la densité de dislocations en fonction de la déformation plastique appliquée aux deux termes de stockage ρ^+ et d'annihilation ρ^-.

$$\frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_p} = \frac{\partial \rho^+}{\partial \varepsilon_p} + \frac{\partial \rho^-}{\partial \varepsilon_p} \tag{IV.5}$$

Le stockage des dislocations est inversement proportionnel à la distance inter-obstacles pouvant ancrer les dislocations, L_0. Ce modèle se place dans le cas d'un matériau sans précipités et à gros grains, donc les seuls obstacles au mouvement des dislocations sont les dislocations de la forêt. L'expression du terme de stockage des dislocations peut donc s'exprimer à l'aide de la relation ci-dessous, où k_1 est une constante d'efficacité.

$$\frac{\partial \rho^+}{\partial \varepsilon} = k_1 \frac{1}{L_0} = k_1 \sqrt{\rho} \tag{IV.6}$$

La restauration dynamique se produit lorsque deux dislocations de vecteur de Burgers opposé s'approchent à une distance inférieure à une distance critique, permettant un phénomène de double cross-slip suivi d'une annihilation. La probabilité qu'une dislocation mobile donnée rencontre une autre dislocation de signe opposé est proportionnelle à la densité de dislocations ρ.

$$\frac{\partial \rho^-}{\partial \varepsilon} = -k_2 \rho \tag{IV.7}$$

Contrairement au stockage de dislocations indépendant de la température, le terme d'annihilation des dislocations est non seulement dépendant de la température, mais également de la vitesse de déformation du fait de la nature thermiquement activée de ce processus. En d'autres termes, plus la température est élevée et la vitesse de déformation faible, plus l'annihilation est efficace. Cette double dépendance est exprimée par (IV.8) où la contribution de la température est comprise dans l'exposant *n* (Estrin 1998).

$$k_2 = k_{20}\left(\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\dot{\varepsilon}_p^*}\right)^{\frac{-1}{n}} \tag{IV.8}$$

La description de l'évolution de la vitesse de déformation globale dérivant du mouvement des dislocations, donc la réponse mécanique, peut être décrite par une relation d'Arrhenius :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G\left(\frac{\sigma}{\tilde{\sigma}}\right)}{k_B T}\right) \tag{IV.9}$$

Dans cette relation, ΔG représente l'enthalpie libre d'activation, qui dépend du rapport entre la contrainte appliquée σ et la résistance au glissement des dislocations $\tilde{\sigma}$. La vitesse de déformation de référence, $\dot{\varepsilon}_0$, est proportionnelle à la densité de dislocations mobiles et est supposée être constante. Le terme de résistance au glissement des dislocations dans le cas d'une microstructure sans précipités et à gros grains est dépendant de la distance inter-obstacles et donc ici de la densité de dislocations. Il est donc simplement exprimé par l'équation de Taylor ci-dessous où *M* est le facteur de Taylor, α une constante du matériau comprise entre 0.3 et 0.5 exprimant la force des jonctions entre dislocations, *G* est le module de cisaillement de l'alliage et *b* le vecteur de Burgers.

$$\tilde{\sigma} = M\alpha G b\sqrt{\rho} \tag{IV.10}$$

L'expression de la dépendance de la vitesse de déformation à la densité de dislocations a été réexprimée par Kocks et Mecking, en introduisant le facteur *m*, sensibilité de la vitesse de déformation aux variations de la contrainte appliquée (Mecking et Kocks 1981).

$$m = \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln(\sigma/\tilde{\sigma})} = \frac{1}{k_B T}\left(-\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial \ln \sigma}\right|_T\right) \tag{IV.11}$$

Si l'on suppose que *m* est indépendant de la contrainte appliquée, alors (IV.9) peut s'exprimer comme une loi puissance :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{\sigma}{\tilde{\sigma}} \right)^m \tag{IV.12}$$

Cette équation également appelée équation cinétique donne une relation entre la réponse mécanique et une microstructure donnée (ici une densité de dislocations donnée). Inverser cette équation donne la dépendance de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation appliquée :

$$\sigma = \tilde{\sigma} \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)^{\frac{1}{m}} \tag{IV.13}$$

Ce jeu d'équations permet de décrire la microstructure (IV.10), son évolution avec la déformation (IV.5), et la réponse mécanique du matériau (IV.12). Ces trois équations peuvent être intégrées de manière analytique et pour une vitesse de déformation constante se simplifient pour obtenir une équation de Palm-Voce (Palm 1948; Voce 1948).

$$\frac{\sigma - \sigma_s}{\sigma_i - \sigma_s} = \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{\varepsilon_{tr}} \right) \tag{IV.14}$$

Où l'indice *i* se réfère à un point initial sur la courbe contrainte-déformation, σ_s est une contrainte de saturation exprimée par

$$\sigma_s = M\alpha Gb \frac{k_1}{k_{20}} \left(\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\dot{\varepsilon}_0} \right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\dot{\varepsilon}_0^*} \right)^{\frac{1}{n}} \tag{IV.15}$$

$\varepsilon_{tr} = \sigma_s / \theta_{II}$ est une déformation transitoire faisant tendre la contrainte d'écoulement vers une valeur de saturation et θ_{II} représente le taux d'écrouissage durant le stade II de la déformation pour un matériau cubique à faces centrées.

$$\theta_{II} = \frac{1}{2} M^2 \alpha Gbk_1 \left(\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\dot{\varepsilon}_0} \right)^{\frac{1}{m}} \tag{IV.16}$$

Dans cette équation, les termes de vitesse initiale et vitesse initiale critique de déformation ont été égalisés pour plus de simplicité. Cette expression du taux d'écrouissage, (IV.16), peut être simplifiée en une relation linéaire. En effet θ exprime la pente locale de la courbe de traction, il y a donc une relation linéaire entre le taux d'écrouissage et la contrainte d'écoulement dans la zone plastique.

$$\theta = \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon_p} = \theta_0 - \beta_0 \left(\sigma - \sigma_y\right) \qquad \text{(IV.17)}$$

Où $\theta_0 = M^2 \alpha G b k_1 / 2$ et $\beta_0 = M k_2 / 2$ sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la courbe d'écrouissage $\theta = f\ (\sigma\text{-}\sigma_y)$. Après intégration, on arrive finalement à l'équation (IV.18) liant la contrainte d'écoulement à la déformation plastique. Les termes θ_0 et β_0 représentent alors les termes de stockage et d'annihilation des dislocations.

$$\sigma = \sigma_y + \frac{\theta_0}{\beta_0}\left(1 - \exp\left(-\beta_0 \varepsilon_p\right)\right) \qquad \text{(IV.18)}$$

Adaptation du modèle au cas d'un matériau contenant des précipités

Le modèle initialement développé par Kocks et Mecking a été adapté par Estrin (Estrin 1998) au cas d'un matériau contenant des précipités. La présence de précipités est prise en compte par une modification du terme de stockage des dislocations en introduisant le stockage de boucles d'Orowan autour de précipités contournés par les dislocations.

Le terme de stockage de boucles d'Orowan autour de précipités séparés par une distance *L* peut s'écrire :

$$\left.\frac{\partial \rho^+}{\partial \varepsilon_p}\right|_{Orowan} = \frac{k_3}{bL} \qquad \text{(IV.19)}$$

Chaque précipité présent sur un plan de glissement faisant obstacle au mouvement des dislocations, le terme d'efficacité k_3 peut donc être considéré comme étant égal à un. On obtient ainsi une nouvelle écriture de (IV.5), à un facteur 1/*M* près, prenant en compte le stockage des dislocations en boucles autour des précipités.

$$\frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_p} = k_1 \sqrt{\rho} + \frac{1}{bL} - k_2 \rho \qquad \text{(IV.20)}$$

Résoudre cette équation en dérivant la loi de Voce conduit à une nouvelle expression pour le taux d'écrouissage :

$$\theta = \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon_p} = \theta_{01} + \frac{M^3 \alpha^2 G^2 b}{2L(\sigma - \sigma_y)} - \beta_0 (\sigma - \sigma_y) = \theta_0 - \beta_0 (\sigma - \sigma_y) \quad \text{(IV.21)}$$

Le terme θ_0 représente ici le terme total de stockage des dislocations. Il est mesuré par l'ordonnée à l'origine de la courbe $\theta_0 = f(\sigma - \sigma_y)$. Le terme θ_{01} représente quant à lui la composante de ce terme due au stockage des dislocations de la forêt étudié dans le paragraphe précédent. En résolvant l'équation (IV.17) on arrive donc à une nouvelle valeur pour le terme de stockage des dislocations avec $\theta_{01} = M^2 \alpha G b k_1 / 2$. La distance L entre précipités supposés sphériques de rayon R et de fraction volumique f_v a été exprimée par:

$$L = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{R}{\sqrt{f_v}} \quad \text{(IV.22)}$$

$$\theta_0 = \frac{\theta_{01}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\theta_{01}}{2}\right)^2 + M^3 \alpha^2 G^2 b \sqrt{\frac{3 f_v}{2\pi}} \frac{1}{R} \beta_0} \quad \text{(IV.23)}$$

Ces équations sont valables dans le cas d'une microstructure composée d'une seule distribution monodisperse de précipités sphériques. Toutefois, les contributions des différents paramètres microstructuraux sur la forme des courbes d'écrouissage a été étudié dans la littérature pour des alliages dont les précipités ne répondent pas forcément aux critères énoncés ci-dessus (Deschamps, Brechet et al. 1996; Deschamps, Esmaeili et al. 2000; Embury, Poole et al. 2006). Ces contributions sont résumées sur la Figure IV-13.

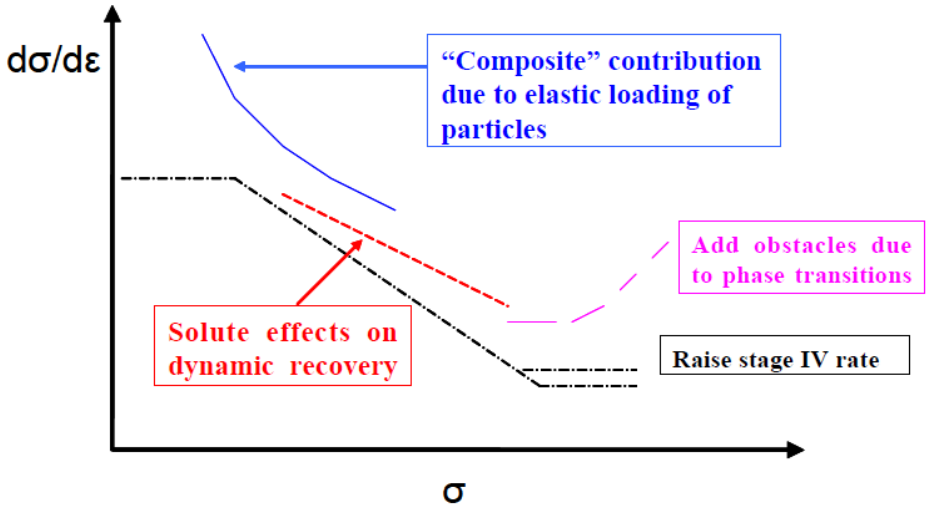


Figure IV-13 : Effet schématique des différentes composantes microstructurales sur les courbes d'écrouissage. En noir une courbe due à un écrouissage causé uniquement par les dislocations. Les atomes de soluté ont tendance à diminuer la pente de la courbe donc le terme de restauration. Les obstacles apparaissant durant la déformation, comme une précipitation dynamique sont indiqués en rose, et la présence de précipités qui a tendance à augmenter le terme de stockage, est en bleu. (Embury, Poole et al. 2006)

Dans le cas des alliages étudiés, le terme de stockage des dislocations, c'est-à-dire l'ordonnée à l'origine nous renseigne sur le comportement des précipités vis-à-vis de la déformation, une transition cisaillement / contournement par exemple devrait faire apparaître une brusque augmentation du terme de stockage, puisque l'on commence à stocker des dislocations autour des précipités. Le terme dit d'annihilation, correspondant à la pente de la courbe nous renseigne sur la capacité d'écrouissage du matériau. Plus la pente est importante en valeur absolue, plus le matériau perd rapidement sa capacité d'écrouissage.

Etude de l'écrouissage dans le AA2198 et le AA2196.

Les courbes d'écrouissage de l'alliage AA2198 sont présentées Figure IV-14, avec l'évolution des deux paramètres θ_0 et β_0 au cours du revenu, ainsi que les courbes d'écrouissage de l'alliage de la série 7xxx correspondant aux courbes de traction présentées Figure IV-10, (Fribourg 2009).

On remarque sur les courbes d'écrouissage du AA2198 une différence importante entre le terme de stockage des dislocations θ_0 en début de traitement et en fin de traitement. En effet, pour les états sans précipitation de T_1, l'ordonnée à l'origine reste relativement élevée, tandis que cette ordonnée chute dès que la précipitation de T_1 commence. Après 16 heures de revenu, Figure IV-10-b, le taux de stockage remonte progressivement. Cette valeur arriverait par extrapolation à un seuil d'environ G/10 soit 2800 MPa pour le AA2198, ce qui correspond au taux d'écrouissage à l'état T351, sans précipités, et qui est une valeur élevée (Deschamps, Esmaeili et al. 2000). En effet, dans un métal pur, θ_0 vaut G/20 environ. Le paramètre β_0 reste constant dans les états sans précipitation de T_1 mais chute à partir du début de la précipitation. Il semble être lié à la quantité de soluté restant en solution solide.

A titre de comparaison, dans le cas d'un alliage de la série 7xxx, dans les états sous-revenu et jusqu'au pic, on observe une diminution de la capacité de stockage des dislocations, Figure IV-14-e signe du cisaillement des précipités, puis une fois le pic passé une augmentation bien plus importante que dans le cas du AA2198, du taux de stockage des dislocations avec le passage à un régime de contournement des précipités par les dislocations. La capacité d'écrouissage quant à elle évolue de manière opposée à celle rencontrée dans l'alliage AA2198.

On remarque sur de nombreuses courbes en état sur-revenu, aussi bien sur le AA2198 que sur l'alliage 7xxx, que les courbes d'écrouissage présentent un maximum. Cet effet a déjà été mentionné pour des matériaux sur-revenus (Simar, Brechet et al. 2007) et sa reproductibilité n'a pas été attribuée à un artefact de mesure mais plutôt à une trace du stockage de boucles d'Orowan autour des précipités. Les paramètres d'écrouissage ont tous été mesurés dans les parties de ces courbes où un régime stationnaire avait été atteint.

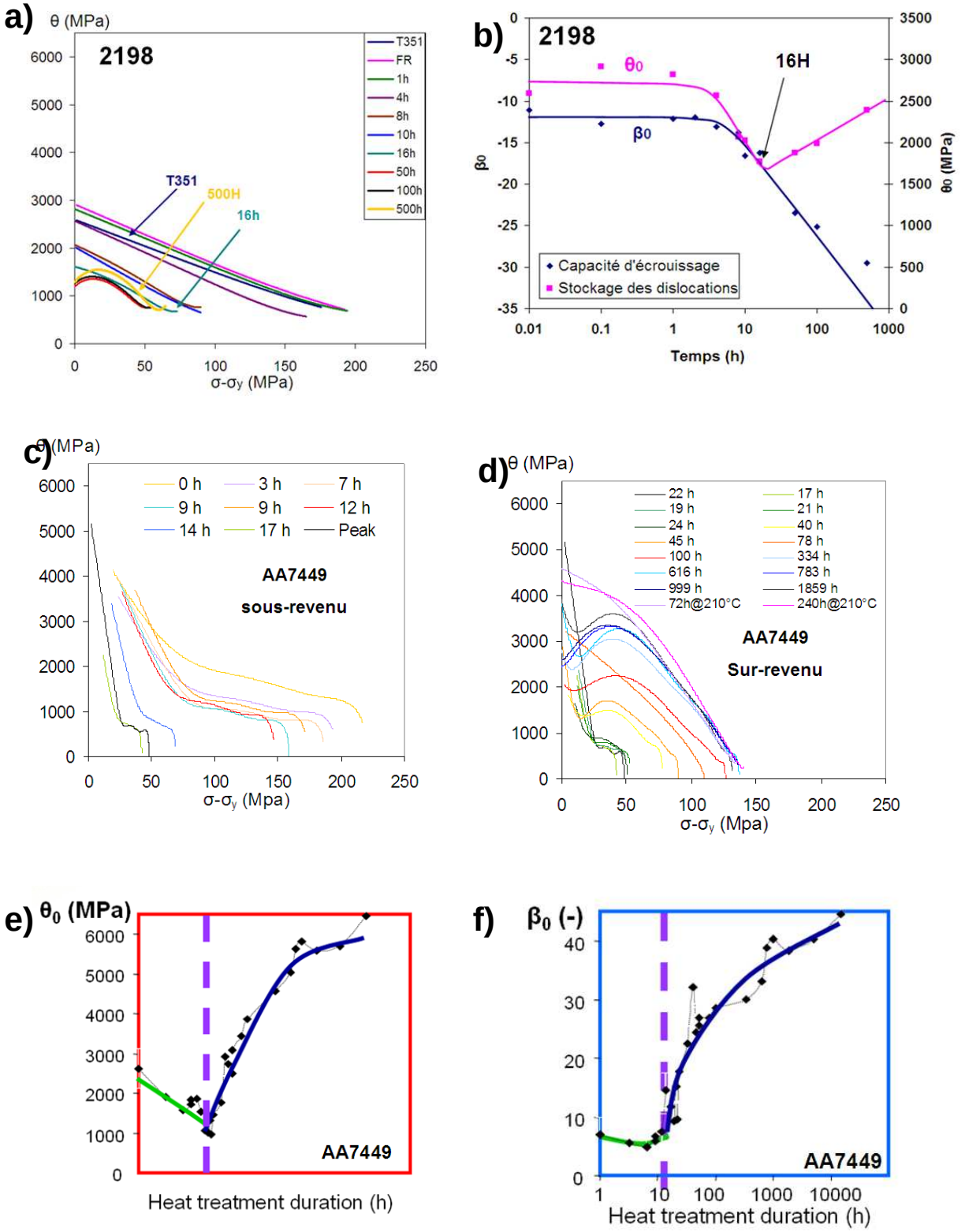
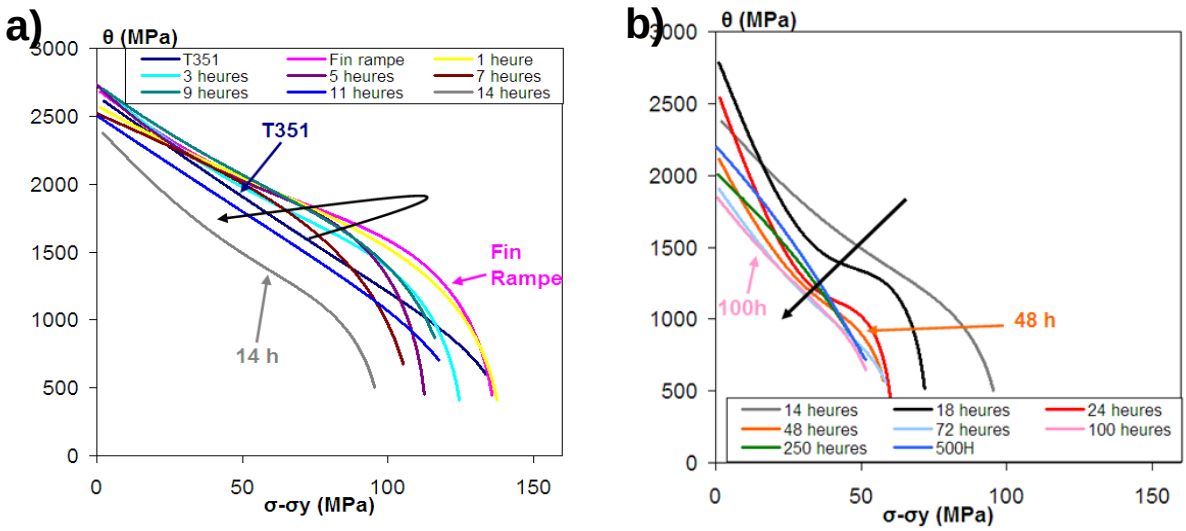


Figure IV-14 : a) courbes d'écrouissage du AA2198 ; b) évolution des paramètres θ_0 et β_0 au cours du revenu ; c) d) courbes d'écrouissage de l'alliage de la série 7xxx étudié par (Fribourg 2009) présentant une nette transition cisaillement / contournement ; e) f) évolution de θ_0 et β_0 au cours du revenu dans l'alliage 7xxx.

Les résultats pour l'alliage AA2196 sont présentés Figure IV-15. Comme pour l'alliage AA2198, lors des premiers stades du revenu on observe à la fois un taux de stockage et une capacité d'écrouissage élevés. La microstructure présentant des précipités δ' sphériques et cisaillables, ce cas est analogue aux alliages de la série 7xxx sous-revenus. Au bout de 14 heures à 155℃, le taux de stockage des dislocation s commence à baisser jusqu'à un temps de revenu supérieur à 48 heures, ce qui est proche du pic de dureté. Puis dans les états fortement sur-revenus, comme dans le AA2198 on observe une remontée du taux de stockage des dislocations vers une valeur cependant plus faible que la valeur de stockage initiale. L'interprétation de l'évolution de la capacité d'écrouissage dans les états où T_1 précipite est plus complexe que dans l'alliage AA2198. Après la période de stabilité, on observe une chute importante de la capacité d'écrouissage, toutefois une remontée s'opère à partir de 20 heures à 155℃ et β_0 semble atteindre une saturation dans les états fortement sur-revenus. Il est possible que par analogie avec les alliages 7xxx, le contournement des précipités δ' permette d'avoir un meilleur écrouissage. Dans la partie où la capacité d'écrouissage diminue fortement, celle-ci serait donc dominée par l'effet des précipités T_1 puis l'effet des précipités δ' prendrait le dessus une fois ceux-ci devenus contournables.



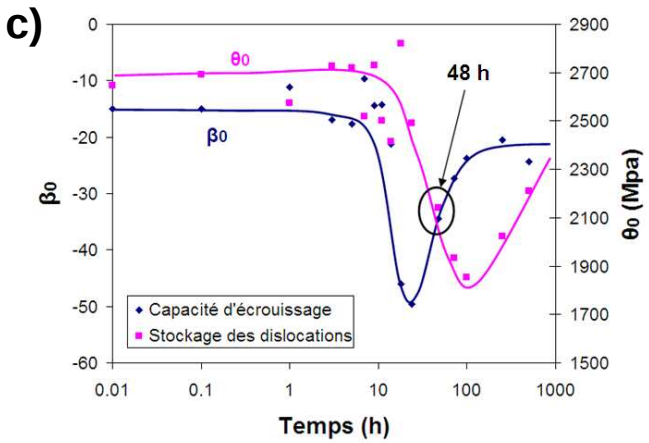


Figure IV-15 : a) b) courbes d'écrouissage du AA2196 en fonction du temps de revenu. Les courbes sont séparées en fonction de la présence ou non de T_1 de manière homogène dans les grains ; c) évolution de θ_0 et β_0 au cours du revenu.

Afin de comprendre pourquoi on observe une remontée importante du taux de stockage des dislocations après un certain temps de revenu alors que T_1 devrait rester cisaillable (Howe, Lee et al. 1988) mais également d'appréhender la faible ductilité durant le revenu du AA2198 nous considèrons maintenant l'écrouissage cinématique à l'aide d'essais Bauschinger.

IV.2.3 Etude de l'écrouissage cinématique

Dans un premier temps, la théorie de l'écrouissage cinématique dans le cas d'une microstructure présentant des précipités sphériques contournables par les dislocations sera présentée. Nous présenterons ensuite les résultats des essais Bauschinger effectués. Enfin nous proposerons une interprétation des résultats permettant de conclure sur l'influence des précipités de T_1 sur l'écrouissage dans le AA2198 et le AA2196.

Théorie de l'écrouissage cinématique

Les alliages d'aluminium de la série 6xxx (Proudhon, Poole et al. 2008; Da Costa Teixeira, Bourgeois et al. 2009) mais également ceux de la série 7xxx (Fribourg 2009) montrent un effet Bauschinger important dès lors qu'ils contiennent des précipités non cisaillables, donc incohérents ou semi-cohérents. Dans ces alliages, si l'on effectue à la suite d'un essai de traction de l'ordre de quelques pourcents de déformation un essai de compression, on observe une forte perte de limite d'élasticité en compression ainsi qu'une période transitoire durant laquelle la contrainte augmente jusqu'au niveau de la contrainte d'écoulement atteinte durant l'essai de traction. Toutefois, plus la déformation appliquée est élevée moins le niveau de contrainte rejoint celui atteint en traction, on a alors affaire à un adoucissement permanent.

Un modèle proposant une évolution de la contrainte interne dans les alliages de la série 6xxx a récemment été proposé (Proudhon, Poole et al. 2008). Il relie l'évolution de la contrainte interne (ou contrainte de Bauschinger) à la contrainte moyenne à l'intérieur des précipités dont la fraction volumique est connue.

$$\sigma_i = f_v \overline{\sigma}_p \qquad \text{(IV.24)}$$

La contrainte moyenne à l'intérieur des précipités peut être exprimée en fonction du module d'Young des précipités et de la déformation plastique non relaxée, ce qui correspond à la contrainte appliquée par les boucles d'Orowan stockées autour des précipités durant la déformation.

$$\bar{\sigma}_p = E_p \varepsilon_p^* \tag{IV.25}$$

La déformation plastique non relaxée autour de précipités sphériques de rayon *r* peut être exprimée par (IV.26), où *n* est le nombre de boucles d'Orowan stockées autour du précipité. Ce nombre de boucles est un paramètre qui dépend de la déformation appliquée, donc, en l'absence de restauration des boucles de dislocations par des processus d'annihilation, à l'interface boucle / matrice. On obtient en généralisant au cas d'un polycristal l'équation (IV.27).

$$\varepsilon_p^* = \frac{bn}{2r} \tag{IV.26}$$

$$\frac{\partial n}{\partial \varepsilon_p} = M \frac{2r}{b} \tag{IV.27}$$

Cette expression est purement géométrique et ne prend pas en compte la saturation du nombre de boucles pouvant être stockées autour de précipités avant de les cisailler ou bien de s'annihiler par proximité de boucles stockées autour de précipités proches. Si l'on introduit le paramètre *n**, nombre de boucles de dislocations stockables autour d'un précipité avant saturation, on obtient une description réaliste de la dépendance du nombre de boucles de dislocation stockées à la contrainte appliquée.

$$\frac{\partial n}{\partial \varepsilon_p} = M \frac{2r}{b}\left(1 - \frac{n}{n^*}\right) \tag{IV.28}$$

Après intégration et combinaison avec l'équation (IV.26), on obtient :

$$\varepsilon_p^* = \frac{b}{2r} n^* \left(1 - \exp\left(-\frac{2rM}{bn^*}\varepsilon_p\right)\right) \tag{IV.29}$$

On arrive ainsi à une expression de la contrainte interne ne dépendant que de la déformation appliquée:

$$\sigma_i = f_v E_p \frac{b}{2r} n^* \left(1 - \exp\left(-\frac{2rM}{bn^*}\varepsilon_p\right)\right) \tag{IV.30}$$

Cette expression peut, comme l'expression de l'écrouissage isotrope (IV.18) s'exprimer sous une forme simplifiée en fonction de deux paramètres *A* et *B*, avec $A = Mf_vE$ et $B = 2rM / bn^*$

$$\sigma_i = \frac{A}{B}\left(1 - \exp\left(-B\varepsilon_p\right)\right) \tag{IV.31}$$

Comme cela a déjà été présenté en IV.2.1, la contrainte interne se détermine expérimentalement par la différence entre la contrainte en traction obtenue si l'essai de traction simple avait été poursuivi et la contrainte en compression à déformation totale donnée.

Lors du processus de traction puis de compression, on assiste au stockage de boucles de dislocations autour des précipités non cisaillables ou au cisaillement des précipités. A la fin de l'étape de traction et durant les premiers stades de la compression, se produit l'annihilation de certaines boucles de dislocations ou bien encore le passage libre des dislocations à travers les précipités déjà cisaillés. Cela correspond à la période transitoire généralement observée sur les courbes. Cette étape renseigne sur la réversibilité du glissement dans l'alliage. Un alliage dans lequel le glissement est irréversible, atteint directement le seuil plastique observé lors du chargement en traction, tandis qu'un alliage dans lequel les précipités ne font plus obstacle au glissement voit sa limite d'élasticité en compression atteindre des valeurs très faibles. Lors de la seconde partie de la compression, la contrainte appliquée remonte jusqu'à atteindre des valeurs proches de la contrainte théorique en traction pure, avec stockage de nouvelles boucles de dislocations autour des précipités non cisaillés. L'évolution des contraintes internes mesurées après la période transitoire renseigne sur l'homogénéité de la déformation appliquée au matériau. De fortes contraintes internes causent souvent l'apparition d'hétérogénéités de déformation, notamment une localisation de la déformation sur les joints de grains. Une courbe typique d'essai Bauschinger comparée à une courbe de traction simple est présentée dans la Figure IV-16. L'évolution des dislocations autour d'un précipité sphérique durant l'essai est également schématisée.

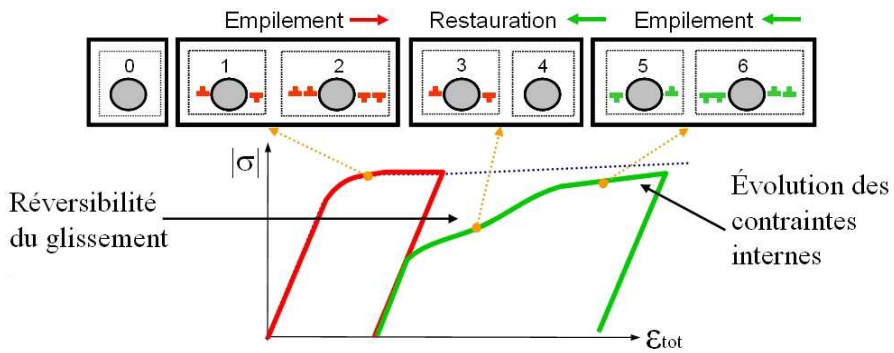


Figure IV-16 : Présentation d'un essai Bauschinger, en rouge la courbe de traction, en vert la courbe de compression, en bleu la courbe de traction théorique. L'évolution des boucles de dislocation autour des précipités est également présentée (Fribourg 2009).

Combinaison des composantes isotrope et cinématique

L'additivité des composantes d'écrouissage isotrope et cinématique a été proposée par (Fribourg 2009) et validée dans le cas d'alliages de la série 7xxx. Il est généralement admis que les contraintes internes s'opposent à la déformation lors d'un essai de chargement monotone et donc changent la contrainte effective.

$$\sigma_{eff}(\varepsilon) = \sigma_f(\varepsilon) - \sigma_i(\varepsilon) \tag{IV.32}$$

De plus, les contraintes internes sont des interactions à longue distance et le durcissement apporté par la précipitation et les dislocations de la forêt est un phénomène à courte distance. Cette additivité simple sans interaction entre les deux composantes semble donc raisonnable.

Toutefois, Da Costa *et al.* (Da Costa Teixeira, Bourgeois et al. 2008) soulignent le fait que la combinaison des deux effets ne suit une loi d'addition linéaire que pour les déformations inférieures à 3% dans le cas d'une microstructure composée exclusivement de précipités θ' en plaquettes. En effet la contribution cinématique provient du stockage de boucles de dislocations autour des précipités, tandis que l'écrouissage par les dislocations de la forêt est dû principalement à la création de dislocations statistiques. Après un certain taux de déformation, le nombre de boucles stockées autour des précipités sature et le stockage des boucles est progressivement remplacé par des dislocations statistiques, diminuant l'influence de l'écrouissage cinématique et augmentant celle de l'écrouissage isotrope. Ce phénomène de saturation de la contrainte interne après un taux de déformation supérieur à 3% a également été mis en évidence par (Fribourg 2009).

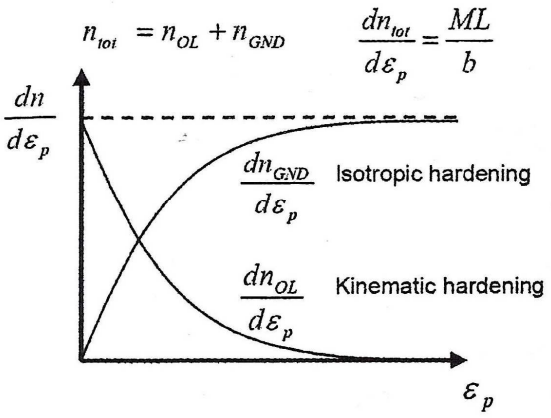


Figure IV-17 : Représentation schématique de l'effet de la déformation sur l'effet de la contribution des précipités aux deux écrouissages possibles dans une matrice composée de précipités θ' de longueur *L*. OL : Orowan loops ; GND : Geometrically Necessary Dislocations (Da Costa Teixeira, Bourgeois et al. 2008).

Comportement cinématique des alliages de l'étude

Des essais Bauschinger ont été réalisés sur les deux alliages de cette étude pour 5 temps de revenu différents. Afin de déterminer les composantes à la fois de réversibilité de la déformation et d'accommodation des contraintes internes, les alliages ont été tractionnés jusqu'à une valeur de déformation totale d'environ 1.5% puis une compression leur a été appliquée sans relaxation jusqu'à une déformation totale appliquée de 3%. Lors d'un essai Bauschinger classique, on conduit généralement la compression jusqu'au flambage et la déformation doit se faire dans un état quasi-statique. Toutefois, dans le cadre de cette étude les éprouvettes utilisées ont également servi à étudier la localisation de la déformation, il s'agit donc ici du premier cycle d'un chargement en fatigue oligocyclique à une vitesse de 0.3Hz.

Les résultats des essais pratiqués sur les alliages AA2198 et AA2196 sont présentés respectivement Figure IV-18 et Figure IV-19. L'évolution de la contrainte interne normalisée par la contrainte atteinte à la fin du chargement en traction en fonction de la déformation en compression est également présentée. Il a été choisi de normaliser les contraintes internes par la contrainte atteinte en fin de traction afin de comparer les différents états entre eux, puisque étant donné la rapidité de l'essai on n'atteint pas toujours le même niveau de contrainte forward. Aussi bien dans le AA2196 que dans le AA2198, deux tendances fortes ressortent de ces essais :

- La limite d'élasticité en compression subit une perte très importante comparée à la limite d'élasticité obtenue lors d'un essai de traction monotone. Hormis dans les états T351 où elle est inférieure de 100 à 150 MPa à la valeur théorique en traction, on observe que dans tous les autres cas, celle-ci est quasi nulle et diminue en fonction du temps de revenu. Cette différence est bien trop importante pour être due uniquement au stockage des boucles d'Orowan autour des précipités. En effet, l'ordre de grandeur de perte de limite d'élasticité dû à ce phénomène est estimé entre 10 et 15 MPa (Proudhon, Poole et al. 2008). Une hypothèse émise par (Fribourg 2009) pour expliquer ce phénomène est que la déformation est réversible : les dislocations empruntent le même chemin que durant le chargement en traction mais dans une direction opposée.

- L'évolution des contraintes internes une fois la déformation en compression revenue au niveau de la déformation en traction indique une diminution progressive des contraintes internes lors du revenu (hormis dans le cas du AA2198 – 56 heures qui semble être une erreur expérimentale). Dans tous les états sans précipitation en plaquettes, c'est-à-dire AA2198 et AA2196 T351 et AA2196 10 heures, on observe en fin d'essai des contraintes résiduelles inférieures à 10% de la contrainte d'écoulement en traction. Une fois les plaquettes apparues, les contraintes internes ont tendance à diminuer et atteignent un niveau quasiment nul dans les états sur-revenus.

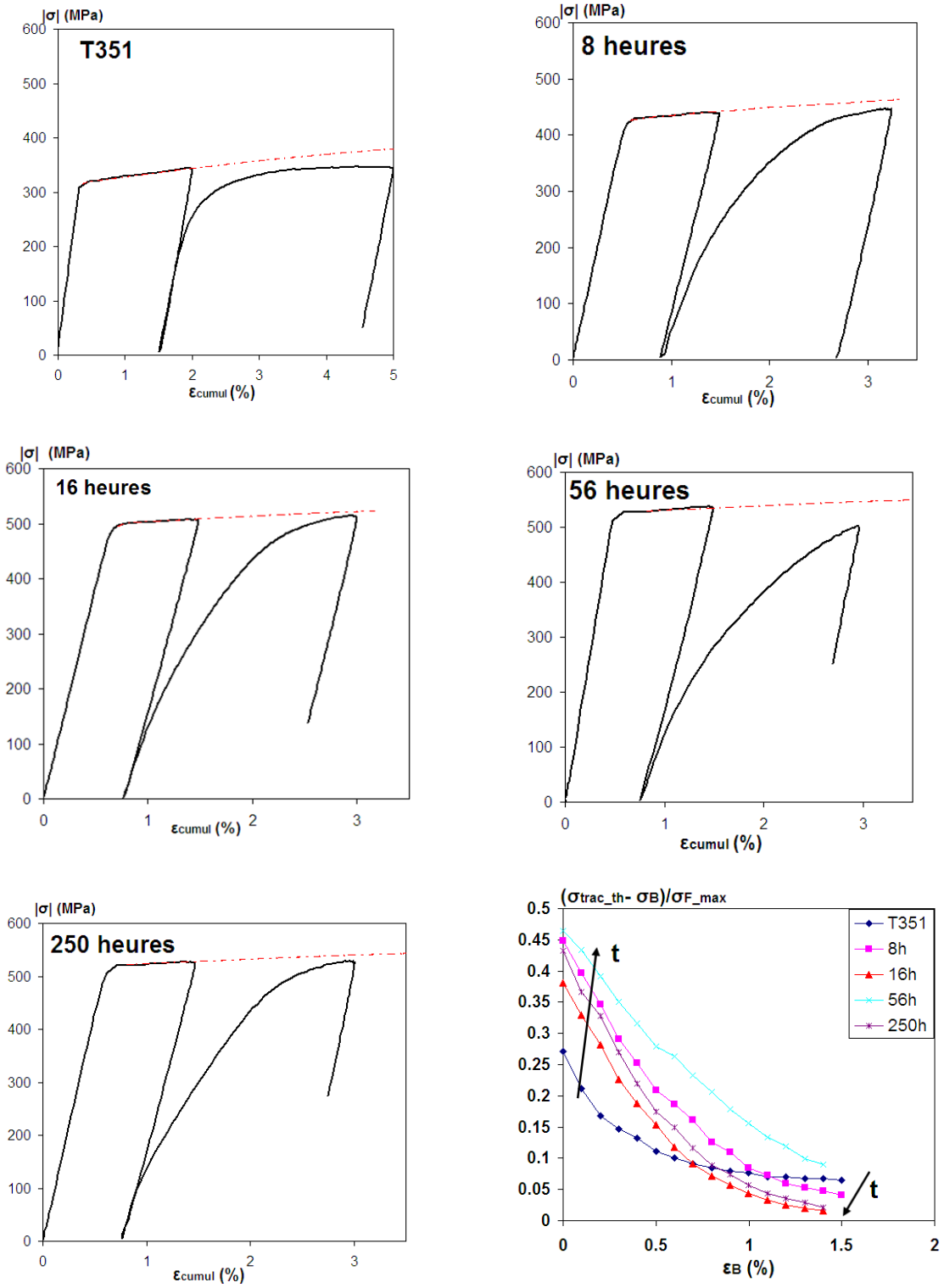


Figure IV-18 : Essais Bauschinger sur du AA2198 dans différents états thermiques, les courbes de traction théoriques sont représentées en pointillés rouges. On présente également les résultats montrant l'évolution de la contrainte interne normalisée par la contrainte obtenue à la fin du chargement en traction. A noter que l'échantillon T351 a subi 2% de traction puis 2% de compression. Tous les autres échantillons ont subi 1.5% traction puis 1.5% compression.

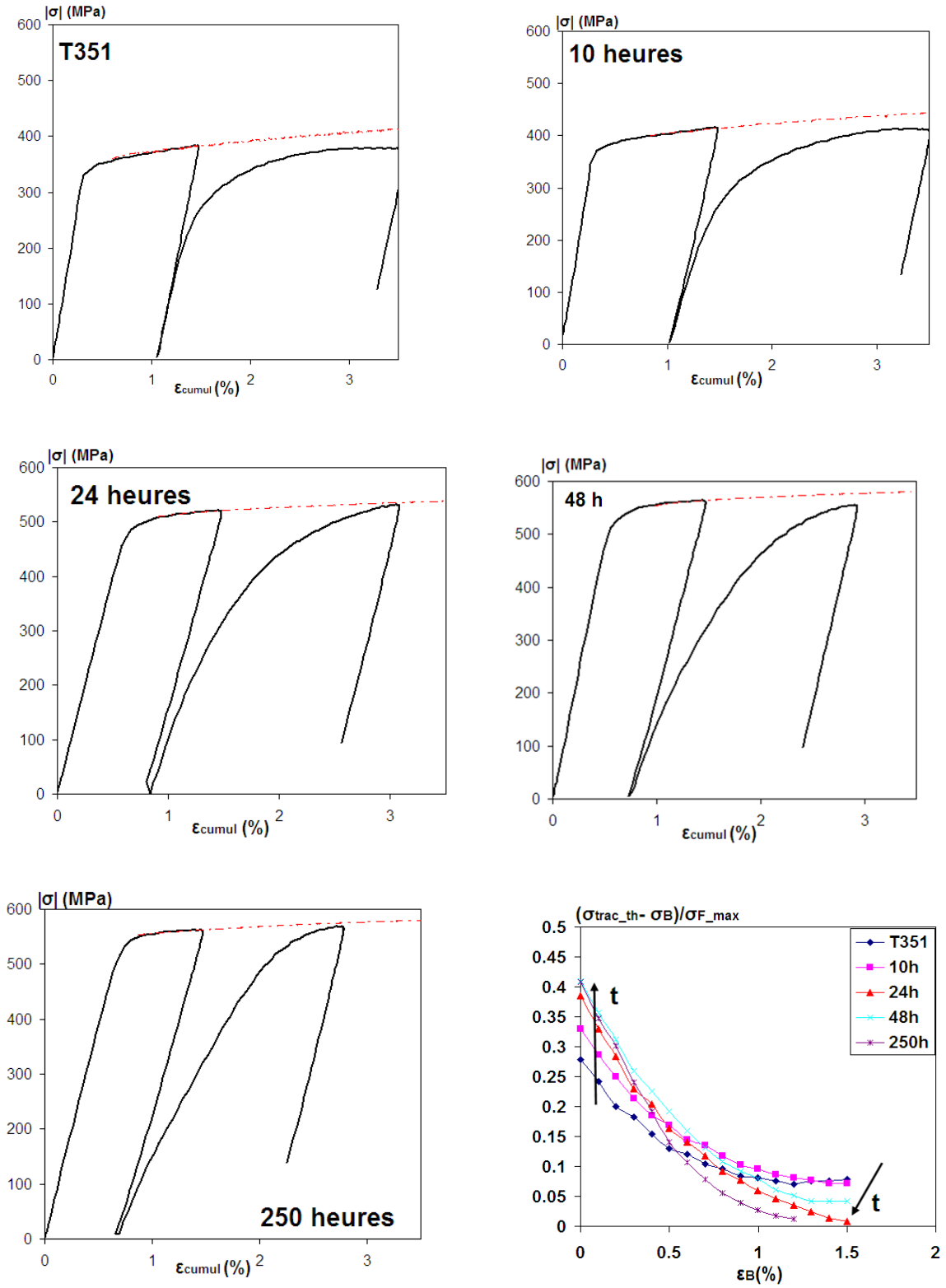


Figure IV-19 : Essais Bauschinger sur du AA2196 dans différents états thermiques, les courbes de traction théoriques sont représentées en pointillés rouges. On présente également les résultats montrant l'évolution de la contrainte interne normalisée par la contrainte obtenue à la fin du chargement en traction.

Ces résultats mettent en évidence l'influence importante de la précipitation, notamment celle de T_1, sur le comportement interne de l'alliage lors de la déformation. Les plaquettes semblent ne pas opposer d'obstacle au glissement inverse, puisque l'on observe une perte de limite d'élasticité croissante durant le revenu. Contrairement aux plaquettes de θ' qui peuvent être contournées (Da Costa Teixeira, Bourgeois et al. 2009), il est donc probable que les plaquettes de T_1 soient toutes cisaillées créant ainsi des chemins préférentiels pour les flux de dislocations. Toutefois, on observe aussi que les plaquettes semblent favoriser la diminution des contraintes internes jusqu'à la disparition des contraintes résiduelles dans l'échantillon à la fin de l'essai pour des états sur-revenus.

Observation des bandes de glissement

Afin de vérifier les tendances obtenues lors des essais Bauschinger, les éprouvettes ayant subi entre 10 et 100 cycles de fatigue oligocyclique (en fonction du flambage de chaque éprouvette) ont été observées en microscopie optique en contraste Nomarski. Les résultats sont présentés Figure IV-20.

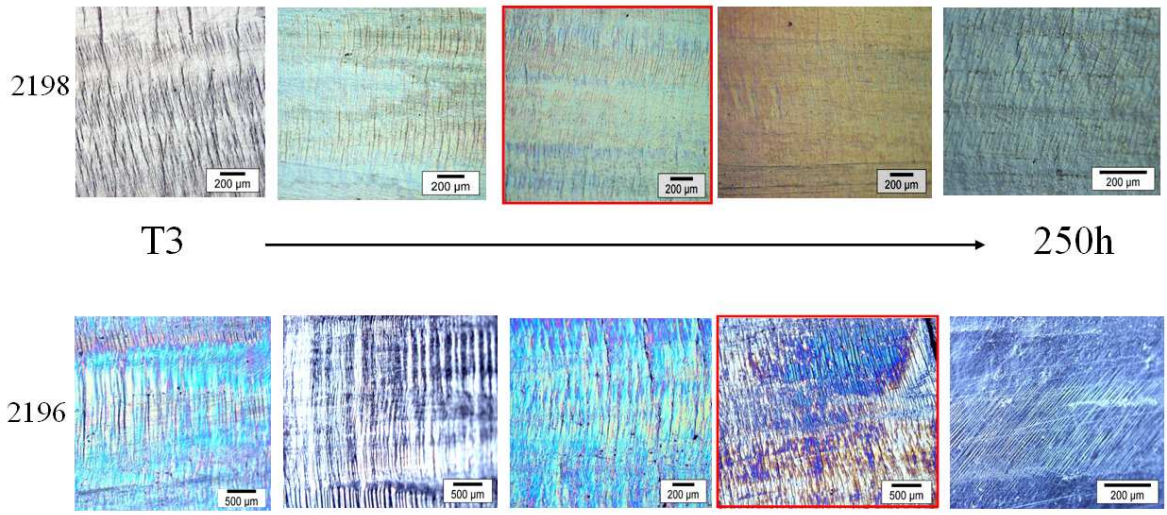


Figure IV-20 : Evolution comparée des bandes de glissement persistantes dans le AA2198 et le AA2196 en fonction du temps de revenu. Les deux états correspondant aux pics de dureté sont encadrés de rouge. Observations réalisées en microscopie optique avec un contraste Nomarski.

On observe dans les deux alliages une nette tendance à la diminution de la hauteur des bandes de glissement avec l'augmentation du temps de revenu appuyant l'hypothèse d'une homogénéisation de la déformation apportée par les précipités T_1. Toutefois afin d'obtenir des informations plus précises que celles obtenues en microscopie optique, les échantillons ont également été observés en microscopie confocale. Les cartographies obtenues permettent d'obtenir un bon aperçu de la densité et de l'intensité (h_{max}) des bandes de glissement. Les résultats pour le AA2198 et le AA2196 sont présentés respectivement Figure IV-21 et Figure IV-22.

Dans l'alliage AA2198 on voit très clairement une diminution de l'intensité des bandes de glissement avec l'apparition des plaquettes de T_1 (de 6.7 à 1.7µm de hauteur) avec une augmentation de leur densité qui n'est pas continue durant le revenu. On passe directement à une densité plus importante lors de l'apparition des plaquettes (états T351 et 8 heures) puis cette dernière se stabilise rapidement étant donné que le nombre de plaquettes reste relativement constant.

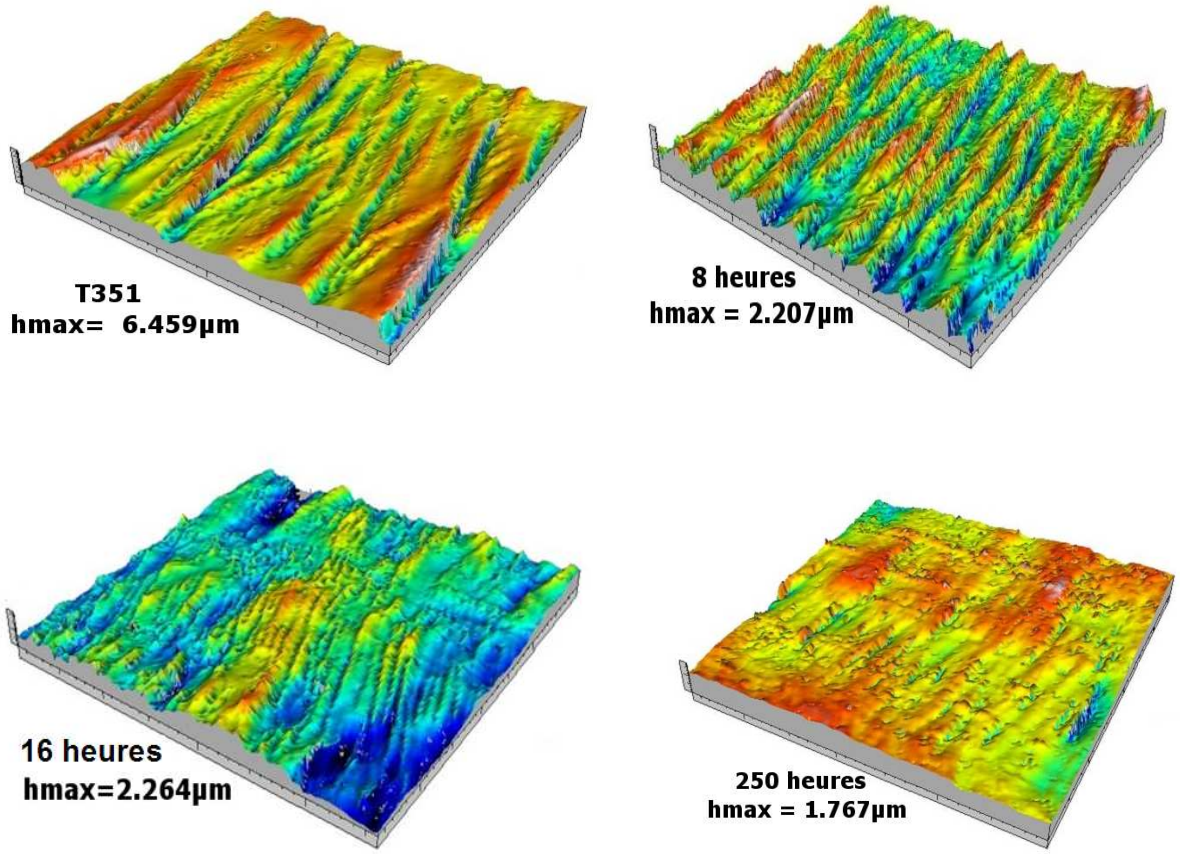


Figure IV-21 : Evolution des profils (362.4*362.4 µm²) de bandes de glissement persistantes dans le AA2198 en états T351, 8 heures, 16 heures et 250 heures. On observe une diminution de l'intensité et une augmentation de la fraction volumique de bandes avec le temps de revenu. Observations en microscopie confocale.

Dans l'alliage AA2196 l'analyse est plus complexe ; dans les premiers stades du revenu, seul δ' est présent. Ce précipité est connu pour sa forte tendance à localiser la déformation et à créer des bandes de glissement persistantes (Brechet 1987). L'augmentation de la taille des δ' entraine une augmentation à la fois de la densité mais également de la taille des bandes de glissement. L'apparition des plaquettes de T_1 entraîne d'abord une réduction de la densité des bandes de glissement sans influencer leur taille, puis dans les états fortement sur-revenus où T_1 est majoritaire, on n'observe plus que de très fines bandes de hauteur inférieure au micron.

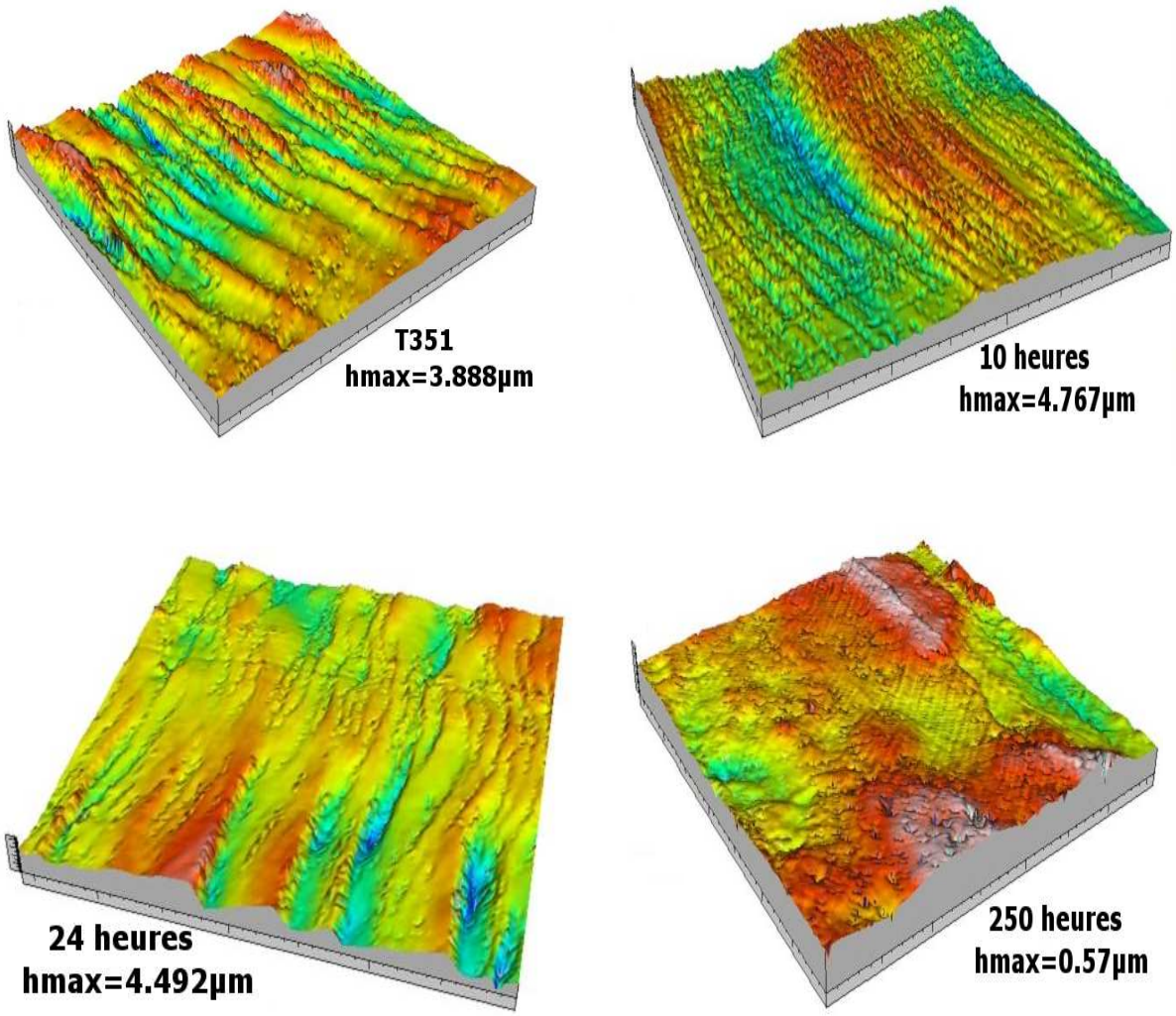


Figure IV-22 : Evolution des profils (362.4*362.4 µm²) de bandes de glissement persistantes dans le AA2196 en états T351, 10 heures, 24 heures et 250 heures. Observations en microscopie confocale.

IV.2.4 Conclusions sur les interactions entre la précipitation et la réponse à une sollicitation mécanique.

La morphologie particulière des précipités étudiés rend difficilement modélisable l'évolution de l'écrouissage, toutefois, plusieurs tendances ressortent.

- Les deux alliages en état sous-revenu ne contiennent pas de précipités en plaquettes. Les précipités en présence sont tous cisaillés et l'alliage se comporte comme d'autres alliages d'aluminium à microstructure similaire (comme les séries 7xxx).

- L'apparition de précipités T_1 dans les deux nuances entraîne une chute importante du taux de stockage des dislocations. Le cisaillement de ces précipités semble donc systématique, ils ne font pas obstacle aux dislocations lors d'une déformation retour.

- Dans les états fortement sur-revenus, on observe une augmentation du terme de stockage des dislocations correspondant probablement à un épaississement de T_1 ou encore à l'augmentation de la taille moyenne, comme on a pu l'observer au chapitre précédent.

- Un alliage dont la précipitation est majoritairement composée de précipités T_1 n'écrouit que très peu ; entre 50 et 70 MPa.

- Les deux alliages sont sujets à une forte localisation de la déformation.

- La précipitation de T_1 homogénéise la déformation, phénomène caractérisé par une diminution de l'intensité des bandes de glissement et une augmentation de leur densité.

- L'homogénéisation de la déformation apportée par T_1 ne semble pas permettre d'augmenter la ductilité.

IV.3 Etude des modes de rupture dans le sens travers-court, influence de la précipitation aux joints de grains.

L'étude des modes de rupture sur les éprouvettes de traction (effectuée dans le sens L) dans le AA2198 en état T851, Figure IV-23, montre l'apparition d'un profil de rupture en rizières faisant fortement penser à une rupture intergranulaire. Toutefois, lors de la rupture, le frottement entre les deux côtés de l'éprouvette abîme la surface de rupture, la rendant difficilement exploitable (Figure IV-23). De plus, l'alliage étant fortement laminé et sollicité dans le sens long des grains, très peu de surface de rupture reste exploitable pour un grain donné d'où une caractérisation difficile du mode de rupture. En complément de ces premières observations, des observations en tomographie 3D aux rayons X sur des éprouvettes Khan fissurées ont été réalisées par Jianqiang Chen de l'ENSMP dans le cadre du projet ALICANTDE. Elles ont clairement montré que le AA2198 T851 a une forte tendance à la rupture intergranulaire (Figure IV-24).

Il a donc été nécessaire de réaliser des essais dans un plan plus favorable à l'observation de la rupture intergranulaire afin d'isoler les données microstructurales qui peuvent induire ce mode de rupture. Nous avons pour cela utilisé des éprouvettes short-bars dans le sens travers court d'une tôle de AA2198 également fibrée, mais de 12 mm d'épaisseur.

IV.3.1 Essais short bars sur de l'alliage AA2198 à différents états de revenu

Evolution de la ténacité dans le sens TC.

Les essais ont été réalisés sur différents états thermiques de l'alliage AA2198 depuis l'état T351 jusqu'à des états fortement sur-revenus. L'évolution de la ténacité a pu être mesurée sur les courbes satisfaisant les conditions requises par la norme ASTM (ASTM-International 2002) décrites au Chapitre II. Tous les essais ont été réalisés avec une vitesse de traverse de 0.2 mm / min.

Les courbes force-déplacement obtenues ainsi que l'évolution de la ténacité comparée à l'évolution de la limite d'élasticité de l'alliage AA2198 mesurée dans le même état sont présentées Figure IV-25. Les états sous revenus, dans lesquels la précipitation de T_1 n'est pas apparue, ne satisfont pas aux conditions de mesure de ténacité. En effet, après le début de la rupture du ligament, les lèvres de l'éprouvette commencent à se plastifier rendant la mesure impossible.

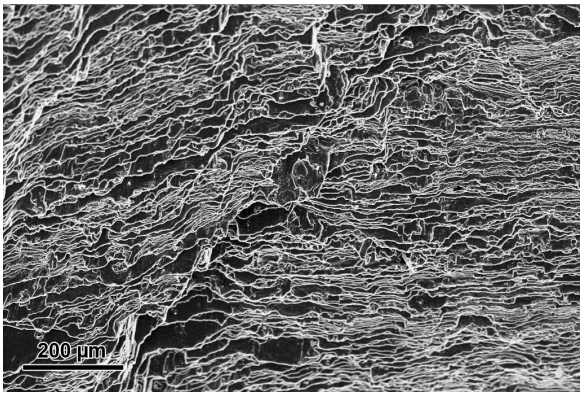


Figure IV-23 : Fractographie d'une éprouvette de traction du AA2198 en état T851. On observe un profil saccadé en rizières signe de rupture intergranulaire.

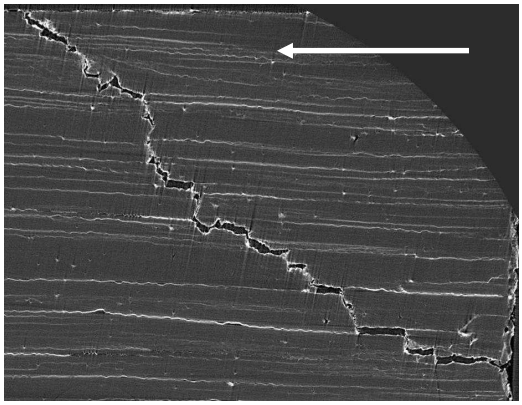
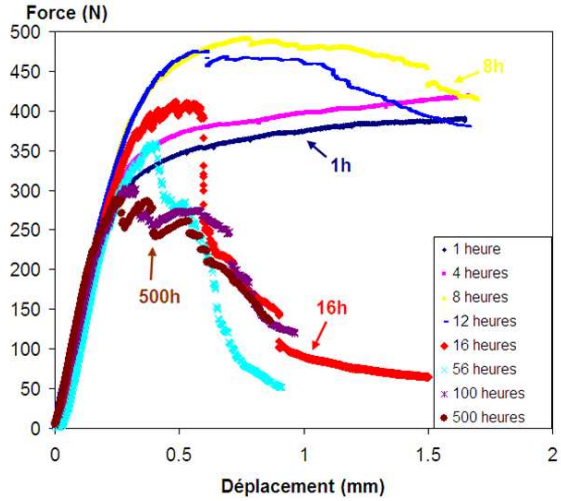


Figure IV-24 : Coupe d'une tomographie 3D aux rayons X sur une éprouvette Khan sollicitée dans le plan de la feuille. La direction de propagation est indiquée par la flèche, on voit l'influence importante de la rupture intergranulaire. Travail réalisé par Jianqiang Chen (Centre des Matériaux, Paris).



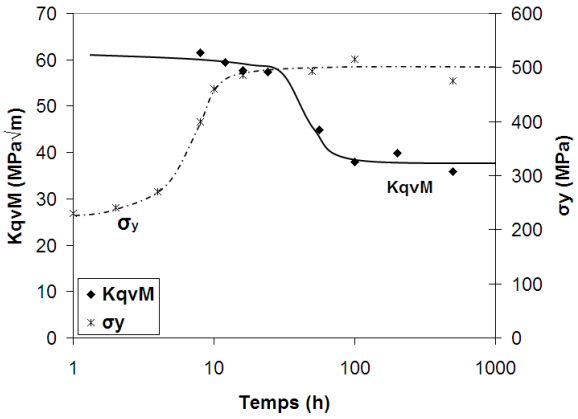


Figure IV-25 : Courbes force-déplacement des différents essais short bars réalisés et évolution de la ténacité dans le sens travers court comparée à la limite d'élasticité en traction. Des courbes de tendance sont présentées pour ces mesures. KqvM représente une ténacité conditionnelle définie dans la norme (ASTM-International 2002).

Sur les courbes des essais, on observe que les sauts de force, correspondant à une avancée brusque de la fissure, apparaissent à partir de 8 heures à 155℃. C'est également pour cet état que la précipitation de T_1 se produit de manière détectable. Les décrochements augmentent en fréquence et en intensité avec le temps passé à 155℃ accompagné d'une diminution systématique de la force maximale mesurée. L'évolution de la ténacité présente une décroissance continue avec le temps de revenu, avec une forte chute de ténacité entre 24 et 56 heures à 155℃ alors que la limite d'élast icité reste constante. Ce comportement est similaire avec celui de nombreux alliages d'aluminium, avec cependant une différence notable : contrairement au cas présent, la ténacité remonte après le pic de dureté dans les alliages des séries 6XXX et 7XXX présentant une transition cisaillement/contournement au pic de dureté.

Etude des fractographies d'éprouvettes short bars

Les éprouvettes short bars rompues ont été observées au microscope électronique à balayage conventionnel et dans certains cas avec un MEB à canon FEG. Des fractographies à faible grandissement pour différents états thermiques sont présentées Figure IV-26 et montrent une différence nette entre les premiers états, comme le T351 ou après 4 heures à 155℃ et les états beaucoup plus avancés dans le tr aitement thermique comme les états sur-revenus. En effet, on passe d'une fractographie uniforme, avec un faciès caractéristique d'une rupture ductile à un mélange de rupture beaucoup plus plane sur les bords de l'éprouvette et de rupture ductile au centre. Ce mélange de deux modes de rupture peut s'expliquer par la géométrie de l'éprouvette. En effet sur les bords du ligament, on est en condition de contrainte plane, il y a une forte localisation de la déformation au niveau des joints de grains. Au centre de l'éprouvette, la déformation est plane ce qui va augmenter la triaxialité des contraintes et donc limiter la rupture intergranulaire par intensification de la croissance des cavités autour des hétérogénéités comme les intermétalliques (Lemaignan 2003).

L'observation détaillée en microscopie à balayage mode SE (Secondary Electrons) et BSE (Back Scattered Electrons) des éprouvettes ayant subi des revenus courts montre bien la présence de cupules de taille importante contenant des intermétalliques brisés, Figure IV-27. Des analyses EDX effectuées sur ces intermétalliques montrent qu'ils contiennent à la fois du fer et du cuivre, pour une composition moyenne mesurée voisine de Al_7Cu_2Fe. Il faut noter que l'on a cassé l'éprouvette dans le sens travers court menant à une forte densité d'intermétalliques car la structure de laminage de la tôle favorise leur alignement sur ce plan.

Les autres éprouvettes ayant subi des revenus plus longs peuvent également présenter une rupture ductile au niveau du centre de l'éprouvette. Ce mode de rupture, dont la proportion diminue avec le temps de revenu, est observable jusqu'à des temps de revenu de 16 heures à 155°C inclus. Dans les états plus avancés du revenu, la rupture se fait de manière exclusivement intergranulaire. La zone semblant être 100% ductile au fond de l'éprouvette est le reste du ligament liant les deux parties de l'éprouvette qui a été déchiré après la fin de l'essai par action mécanique.

La précipitation de T_1 semble donc être liée au mode de rupture. Cependant, au bout de 16 heures à 155°C, la fraction volumique de T_1 est stabilisée et les précipités n'évoluent quasiment pas durant le reste du revenu. La fraction de rupture intergranulaire quant à elle continue d'évoluer de manière importante après 16 heures de revenu. La précipitation intra granulaire n'est donc pas le seul facteur influençant les modes de rupture.

Afin de comprendre ce phénomène nous avons étudié à plus fort grandissement les faciès de rupture intergranulaire dans différents états.

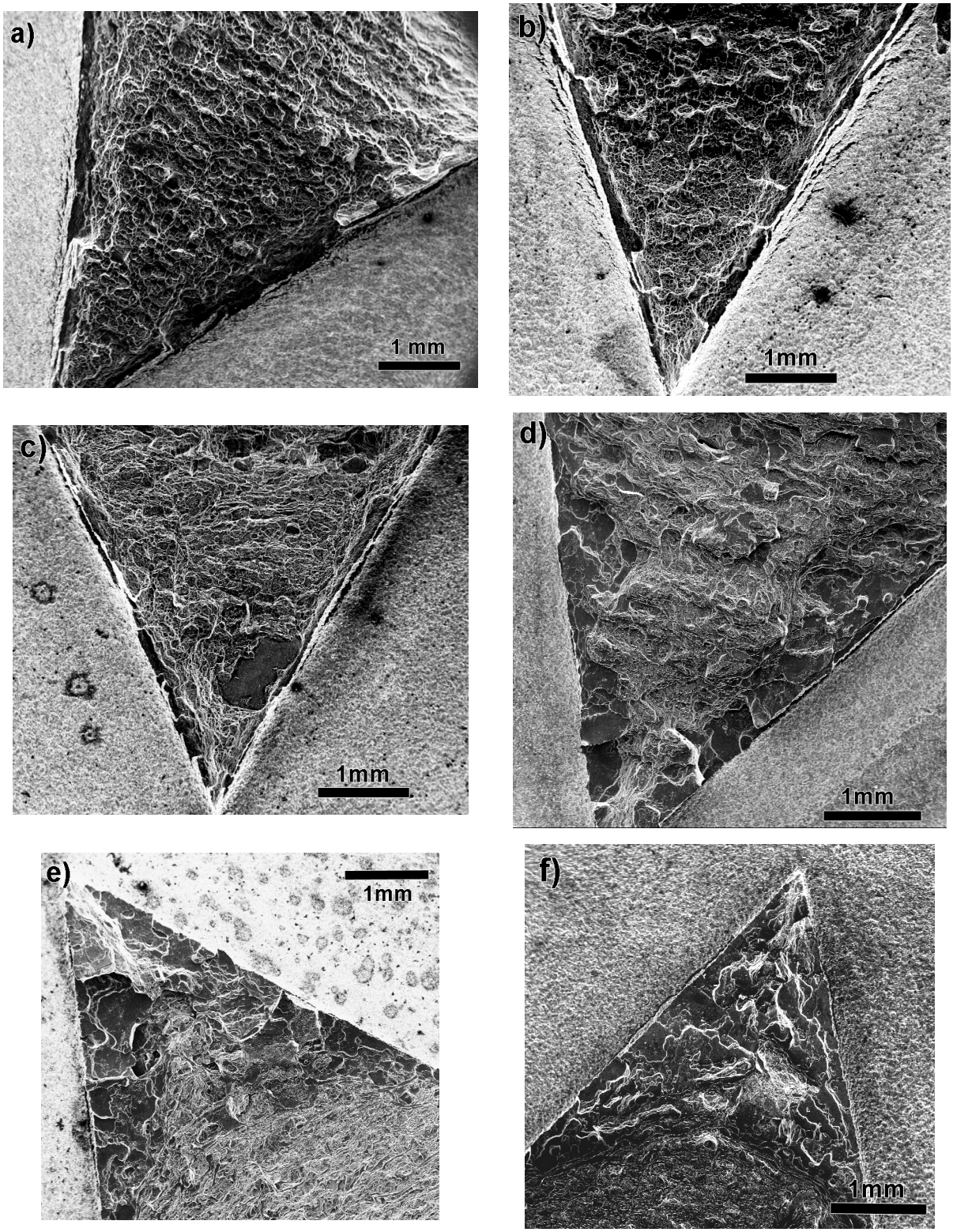


Figure IV-26 : Evolution des faciès de rupture en SE des éprouvettes short bars dans le AA2198 en fonction du temps de revenu dans les états respectifs : T351 ; 4h ; 8h ; 16h ; 56h ; 500h. On peut noter l'apparition d'une zone plane de rupture à partir de 8 heures à 155℃ (c).

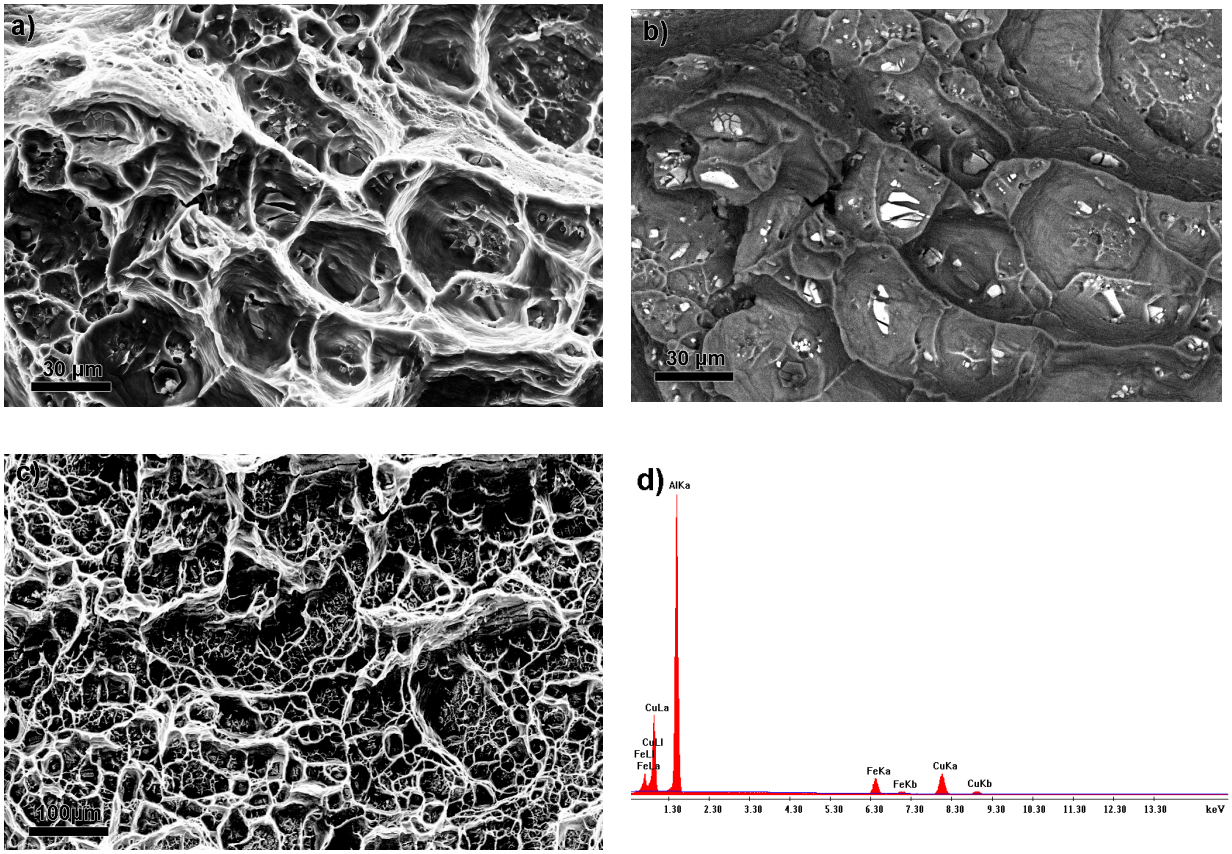


Figure IV-27 : a) SE sur les cupules de rupture ductile dans le AA2198 T351 ; b) BSE sur la même zone, on remarque les gros intermétalliques rompus ; c) SE après 4 heures à 155℃ ; on a le même type de rupture qu' en T351 ; d) analyse EDX sur les intermétalliques, tous ont une composition approchant Al_7Cu_2Fe.

L'observation des faces planes des faciès de rupture à de plus forts grossissements en différents états de revenu à partir de l'état revenu 16 heures montre qu'en réalité, ces faces ne sont pas totalement planes mais composées de très fines cupules de taille micronique voire submicronique (Figure IV-28). On n'observe pas de composés intermétalliques sur les faciès de rupture, appuyant l'hypothèse d'une rupture intergranulaire. La résolution du microscope conventionnel n'est par contre pas suffisante pour imager les détails de ces fines cupules recouvrant entièrement les zones planes. Ces zones ont donc été imagées au MEB FEG et les résultats sont présentés dans la Figure IV-29. On remarque au fond de certaines cupules des petits objets plus ou moins sphériques dont la taille augmente avec le temps de revenu. De plus on peut également noter que la taille moyenne des cupules fines diminue avec le temps de revenu : de micronique après 8 heures à 155℃, les cupules deviennent de taille submicronique après 200 heures de revenu.

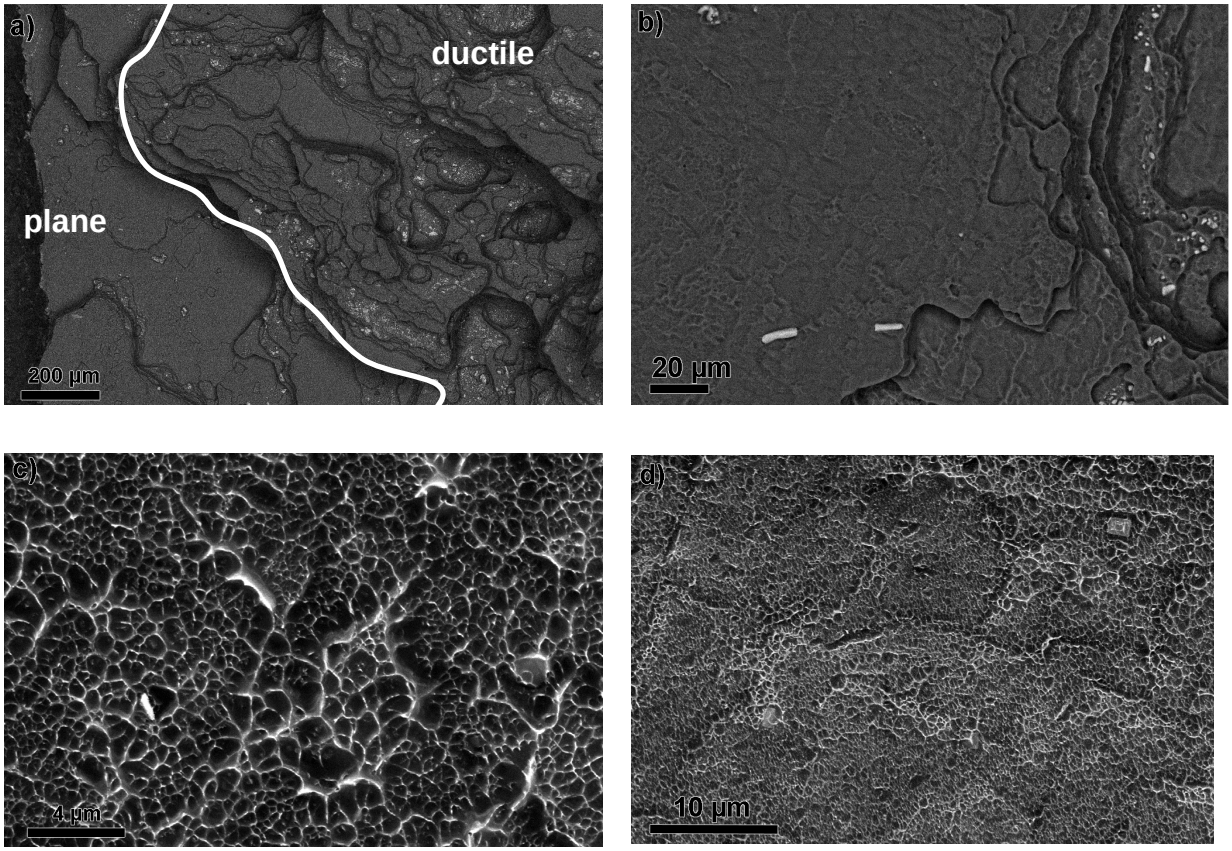


Figure IV-28 : a) AA2198 revenu 16h, MEB en contraste BSE sur le bord de l'éprouvette, on remarque bien la différence entre la zone plane sur le bord du ligament et la zone centrale ductile séparées par un trait blanc; b) Zoom sur la partie plane, qui ne présente pas d'intermétalliques, mais un faible contraste de petites cupules ; c) SE sur une zone plane avec des cupules microniques ; d) AA2198 100 heures, SE sur une zone plane avec des cupules submicroniques.

Les précipités d'une centaine de nanomètres observés au fond des cupules sont de plus en plus nombreux avec l'augmentation du temps de revenu comme le montre la comparaison entre la Figure IV-29-b et Figure IV-29-h. On peut observer que certains précipités, plus gros que d'autres sont également cisaillés au fond des cupules Figure IV-29-d et g. Ces précipités ont été imagés en microscopie à balayage avec un détecteur ESB (détecteur in lens d'électrons rétrodiffusés, cf. Chapitre II), et les images montrent une différence de composition avec la matrice, avec des précipités plus clairs, donc plus lourds, que la matrice. Des analyses qualitatives de la composition de ces précipités ont été menées en parallèle avec des analyses locales de la matrice proche de ces précipités et montrent qu'ils contiennent du cuivre, mais pas de fer, Figure IV-30.

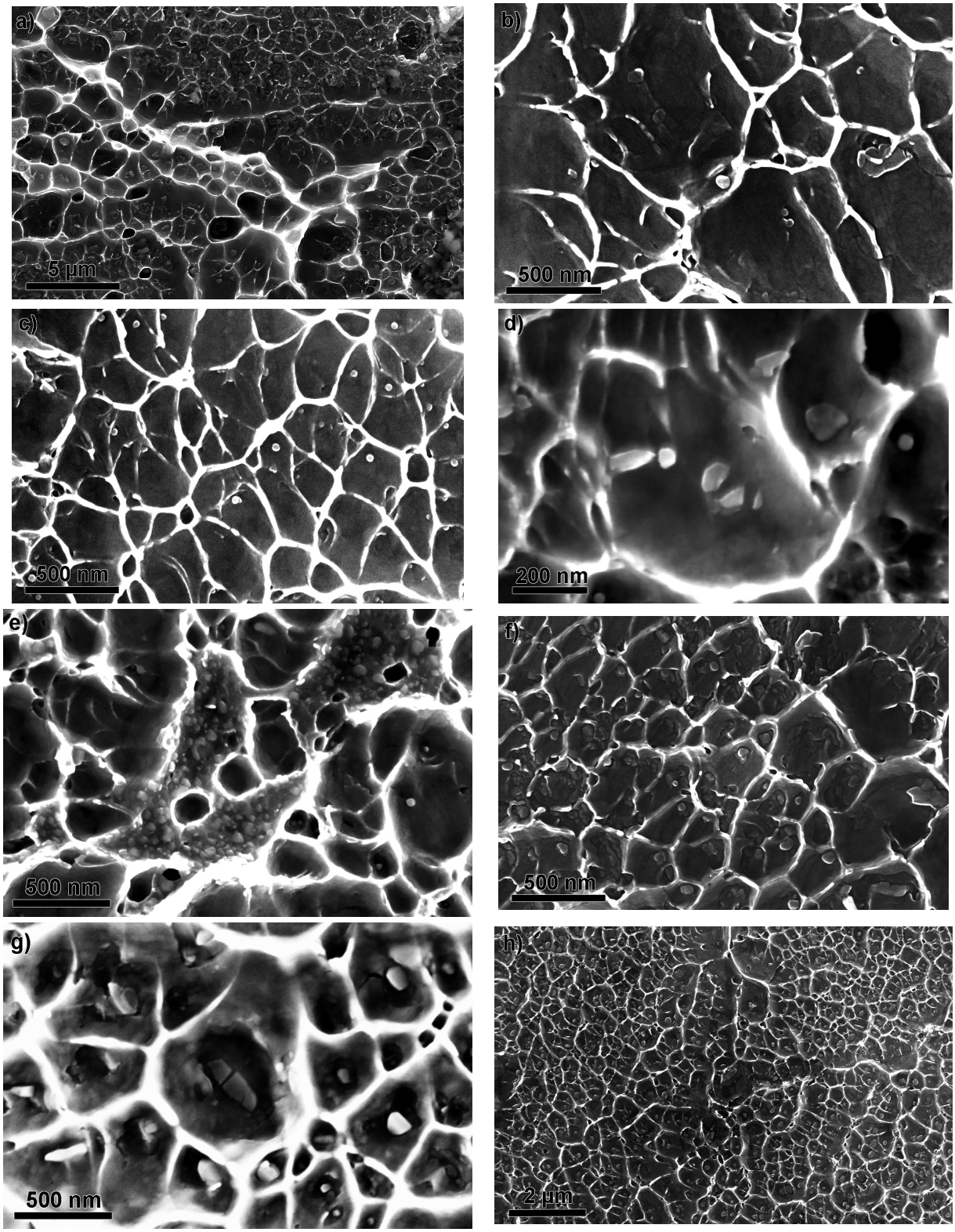


Figure IV-29 : Clichés MEB FEG du AA2198 en contraste SE sur les zones planes ; a) 8 heures ; b) 16 heures ; c)d)e) 56 heures ; f)g) 200 heures ; h) 500 heures. Dans tous les cas des précipités nanométriques (50-200nm) plus ou moins en forme de plaquettes sont présents au fond des cupules. Leur taille augmente avec le revenu et ils sont parfois brisés par la déformation.

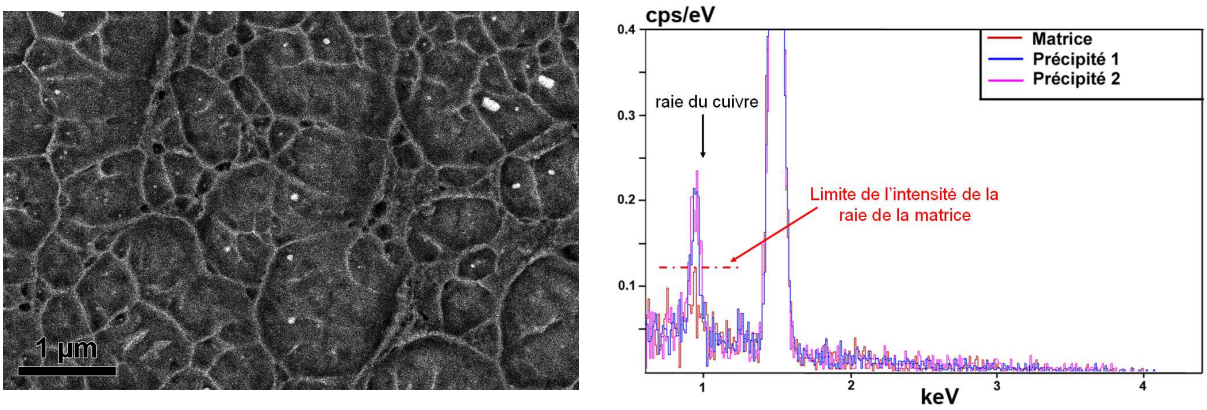


Figure IV-30 : Cliché ESB montrant la différence nette de contraste entre précipités et matrice et analyse EDX sur certains précipités comparée à l'analyse de la matrice (rouge) montrant la présence de cuivre dans les précipités.

IV.3.2 Précipitation aux interfaces

Comme le montrent les essais short bars, la rupture (particulièrement dans le sens travers court) se fait principalement de manière intergranulaire, avec une influence forte du temps de revenu. Dans les zones de rupture intergranulaire, des précipités de taille comprise entre 50 et 200nm ont pu être observés et les analyses effectuées ont montré qu'ils contenaient du cuivre. D'après les différentes phases présentes dans la microstructure du AA2198, il peut s'agir de phases T_1, θ' ou bien encore T_2 qui précipite de manière grossière aux joints de grains (Cassada, Shiflet et al. 1986; Kim et Park 1993).

Observations au microscope en transmission

Des observations en microscopie électronique à transmission ont été effectuées sur des alliages à la fois de AA2198 et de AA2196 afin d'étudier la précipitation aux interfaces. Ces observations ont été effectuées sur des alliages en état T851 mais également sur des alliages en état fortement sur-revenu afin d'observer les éventuels changements de microstructure.

Dans un premier temps, on observe quel que soit l'alliage et quel que soit l'état thermique choisi après le pic de revenu une fine précipitation de la phase T_1 au niveau des sous-joints de grains, Figure IV-31. Ces précipités ont une taille d'environ 40nm de long et leur densité est importante sur tous les sous joints de grains. Toutefois on n'observe pas de création de PFZ indiquant un appauvrissement local en soluté créé par la forte densité de précipitation au niveau de ces hétérogénéités. En effet, la distance maximale entre le sous-joint et les premiers précipités matriciels est du même ordre de grandeur que la taille moyenne des précipités, aussi bien pour les plaquettes, que pour les précipités de δ' dans le cas du AA2196.

L'étude des joints de grains est présentée dans la Figure IV-32. Comme pour les sous-joints on note peu de différences entre les états thermiques étudiés et entre les deux nuances. Toutefois il reste difficile de conclure quant à la présence ou non d'une grande densité de précipités aux joints de grains. Leur présence est clairement montrée par des irrégularités géométriques au niveau des joints mais peu d'informations sur leur forme ou leur taille ont pu être obtenues en MET conventionnel pour des raisons d'échelle, mais également de désorientation entre les deux grains adjacents rendant l'observation du précipité entre les deux grains difficile. Un bon exemple des difficultés liées aux effets d'échelle est donné dans les clichés du AA2198 et du AA2196 sur-revenus présentés Figure IV-32, pour lesquels deux joints de grains différents sont présentés pour chaque nuance. Dans le AA2198, on a observé des joints de grains décorés de petits amas de précipités difficilement identifiables, comme dans l'état revenu 16 heures (Figure IV-32-a), et des joints sans précipitation fine mais avec plusieurs gros précipités (environ 200 nm), Figure IV-32-c. Dans le AA2196, un joint est irrégulièrement décoré de longs précipités qui pourraient être des plaquettes de T_1, Figure IV-32-g, alors que d'autres joints de grains ne présentent aucune précipitation, Figure IV-32-f.

Cependant il apparaît clairement qu'il n'y a pas de PFZ en précipités T_1 au niveau des joints de grains. L'absence de PFZ en δ' est moins évidente à cause de la faible densité de précipités δ' dans les états fortement revenus. Sur les clichés du AA2196 effectués ainsi que sur ceux présentés ici, il pourrait y avoir une PFZ de l'ordre de 50nm en δ' au niveau des joints de grains dans le AA2196 revenu 48 heures et sur revenu.

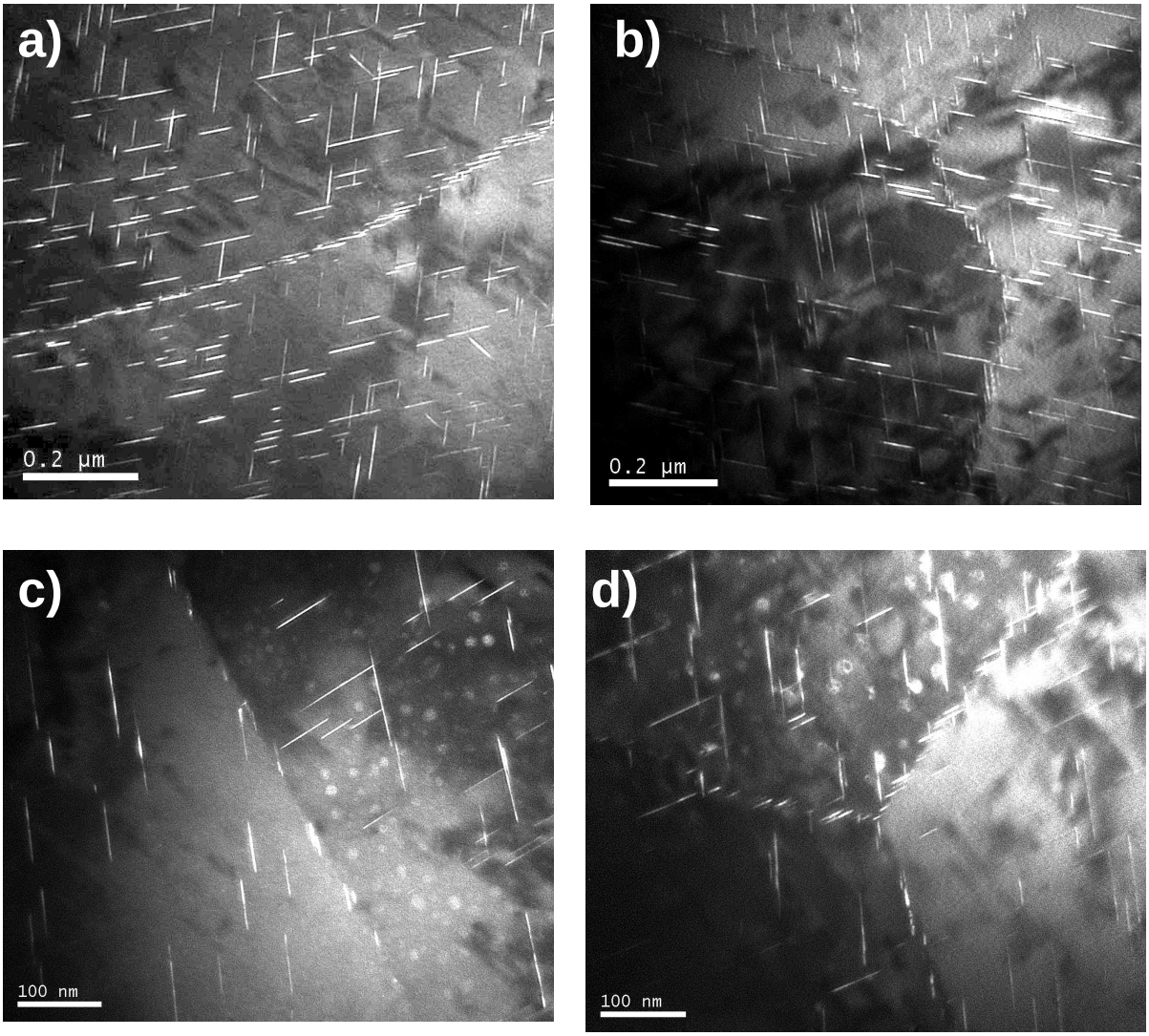


Figure IV-31 : Sous joints de grains richement décorés en phase T_1 dans le AA2198 revenu 16 heures (a), dans un AA2198 sur-revenu 500 heures (b) et dans le AA2196 revenu 48 heures (c) et un AA2196 sur-revenu 200 heures (d). On note l'absence de PFZ.

Observations en STEM

Afin d'avoir une vision plus globale de l'aspect des joints de grains, certains échantillons observés en microscopie en transmission ont ensuite été observés au MEB FEG avec un détecteur STEM. Un des intérêts de cette technique d'imagerie appliquée au MEB est de pouvoir observer des zones plus larges qu'en MET tout ayant la possibilité d'effectuer simplement des observations en contraste chimique.

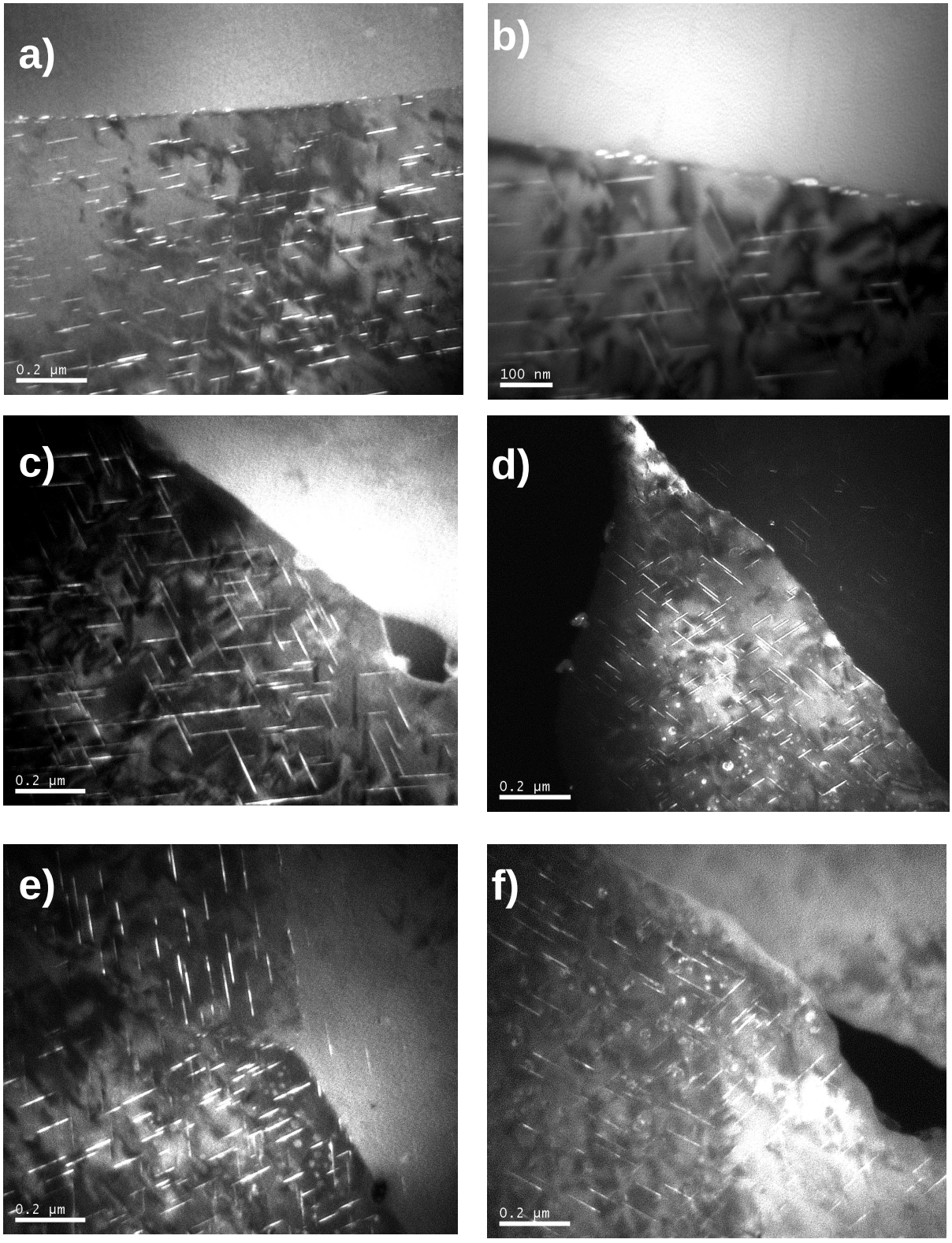


Figure IV-32 : Etude des joints de grains en champ sombre. a) AA2198 revenu 16 heures ; b)c) AA2198 500 heures ; d) AA2196 revenu 48 heures ; e)f) AA2196 200 heures. On remarque dans tous les cas présentés l'absence de PFZ en T_1.

Les résultats pour l'alliage AA2198 revenu 16 heures sont présentés sur la Figure IV-33. On note, lors d'observations à grande échelle, des zones de fortes concentrations d'intermétalliques contenant principalement du calcium et de l'argent, certains ségrégeant aux joints de grains. Ces ségrégations sont locales et ne suffisent pas à expliquer la propension à la rupture inter-granulaire qui évolue avec le revenu. Une étude des joints de grains à plus fine échelle montre que certains sont peuplés de précipités d'environ 50 nanomètres dont les analyses de composition révèlent uniquement la présence de cuivre (il n'est pas possible de mesurer la teneur en lithium). Comparés aux précipités de T_1 visibles dans la matrice, ces précipités n'ont aucune orientation ou forme commune. Ces observations laissent donc penser à de la précipitation de la phase T_2. Enfin, certains joints de grains (Figure IV-33-c-d) semblent décorés d'un fin liseré de précipitation, qui apparaît plus clair donc plus lourd que la composition moyenne de la matrice ; des analyses effectuées montrent une présence importante de cuivre.

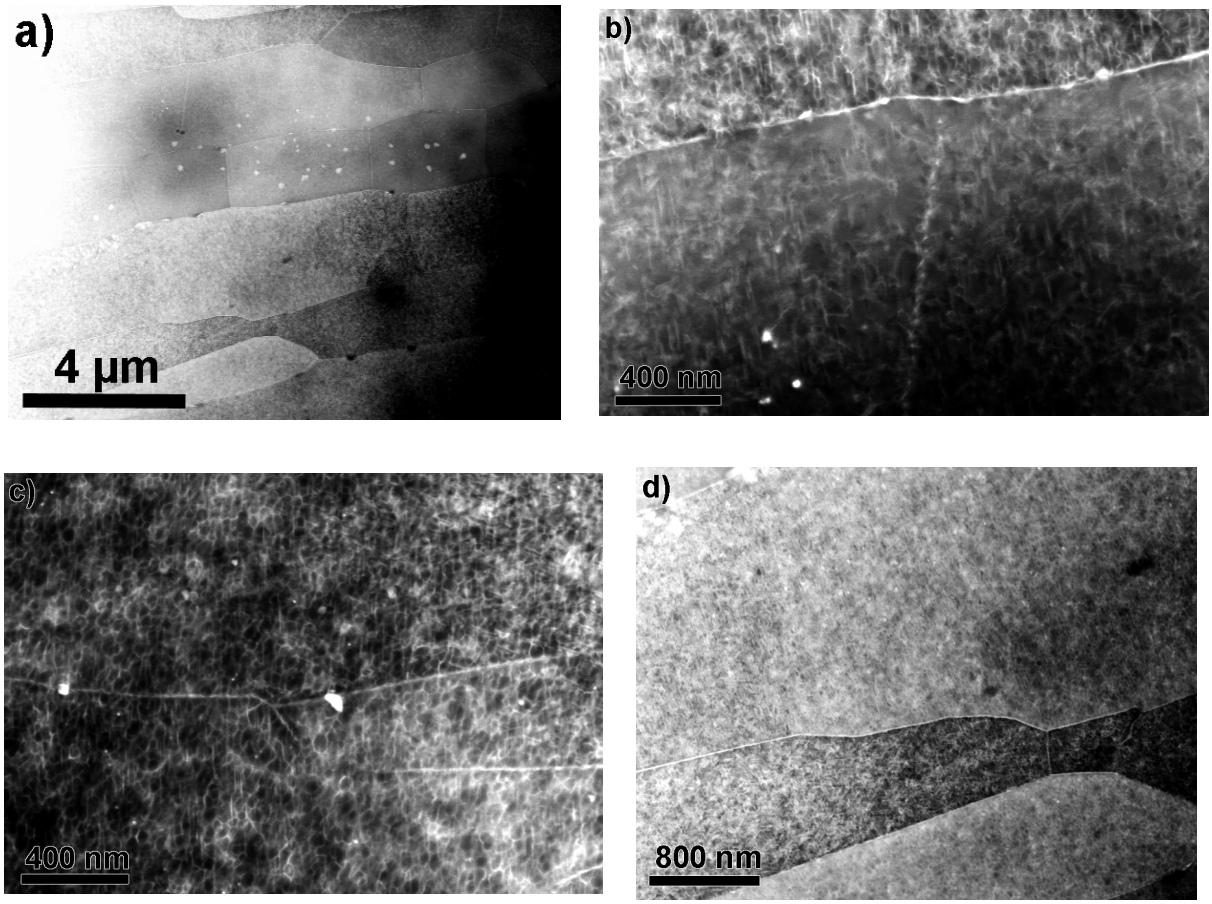


Figure IV-33 : Images en mode STEM sur un MEB/FEG du AA2198 revenu 16h a) Vue globale montrant une forte concentration locale d'intermétalliques ; b) précipitation au niveau d'un joint de grain (~horizontal) on observe également la forte décoration du sous-joint (~vertical) ;c) Autre cas de précipitation aux joints de grains ; d) Nombreux joints non décorés par de gros précipités mais présentant tout de même une fine précipitation régulière le long du joint matérialisée par le liseré clair.

Des analyses complémentaires à haute résolution ont été réalisées avec un MET STEM utilisant le mode HAADF (High Angle Annular Dark Field). Les observations ont été réalisées sur un AA2198 revenu 100 heures à 155°C afin d'accentuer la précipitation aux interfaces, les résultats sont présentés sur la Figure IV-34. Un joint de grains et un sous joint de grains sont présentés. On observe systématiquement sur toute la longueur des joints de grains un fin liseré de précipitation accompagné de plus gros précipités qui apparaissent de manière aléatoire. On peut retrouver ces gros précipités sur certains sous-joints de grains de forte désorientation. Toutefois, ces observations ne permettent pas d'identifier la nature de la précipitation au cuivre formant un liseré, leur morphologie étant clairement différente de celle des précipités rencontrés dans la matrice et fait penser à de la phase T_2 intergranulaire (cf. Chapitre I).

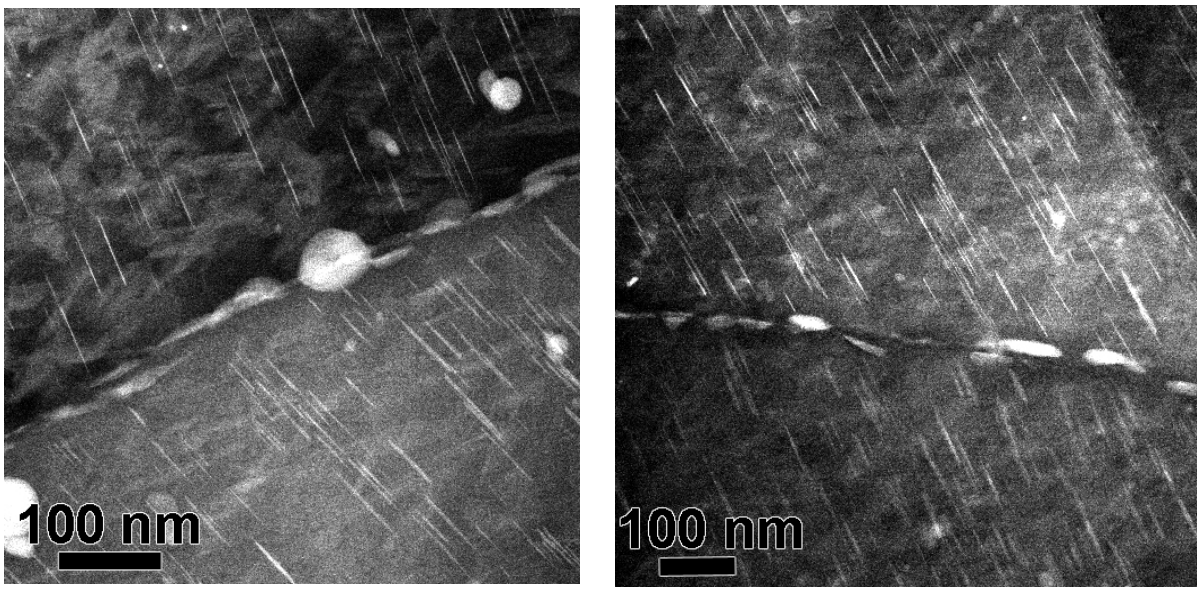


Figure IV-34 : Joint de grains et sous-joint de grains de forte désorientation observés en STEM HAADF sur un AA2198 revenu 100 heures. On observe une précipitation contenant du cuivre sur toute la longueur des interfaces. (Collaboration Université de McMaster, Canadian Center for Electron Microscopy)

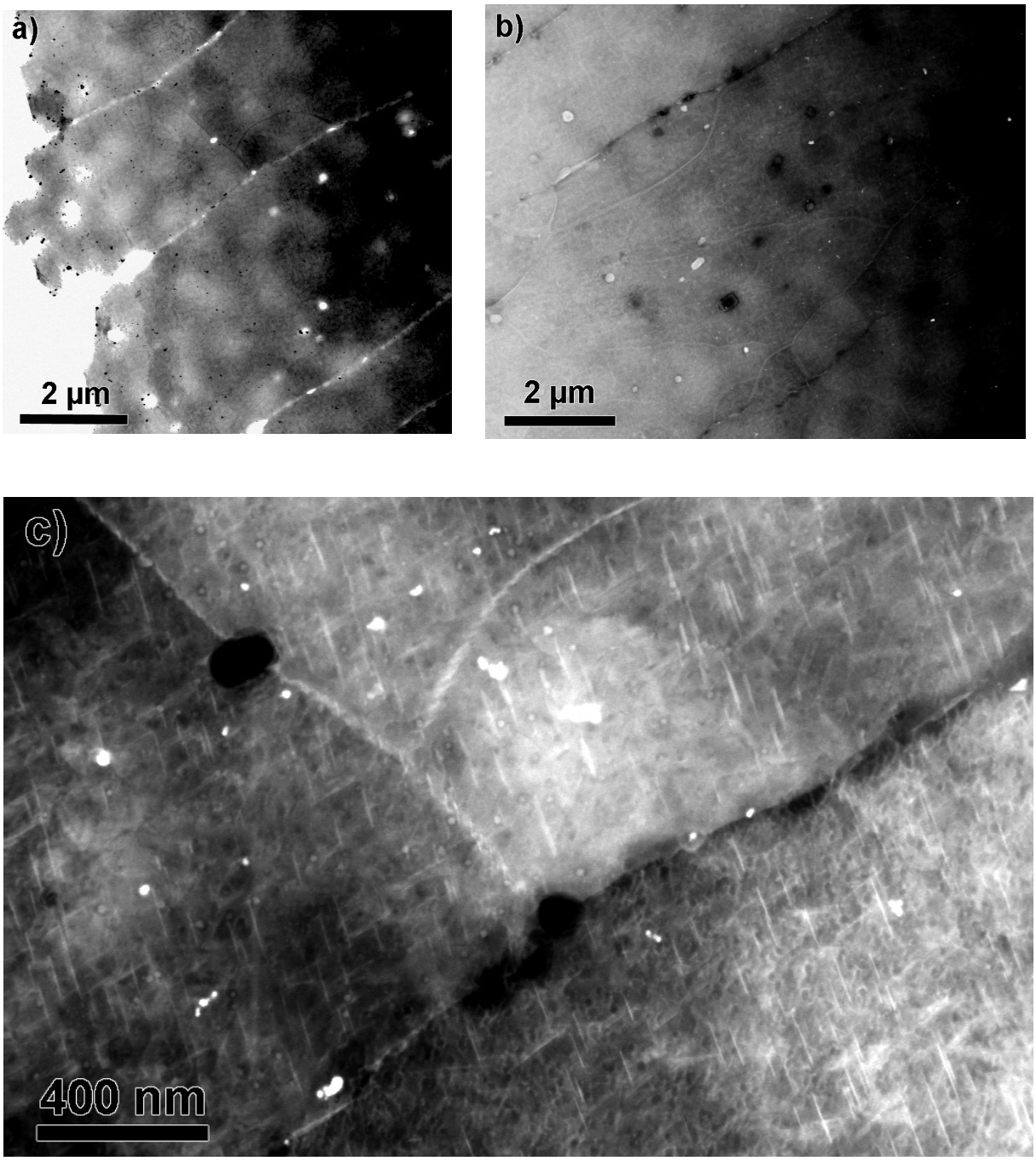


Figure IV-35 : Images en mode STEM sur un MEB/FEG a) Vue globale du AA2196 sur revenu au bord du trou d'une lame MET, on observe de nombreux trous au niveau des joints de grains causés par le détachement de gros précipités durant le polissage ; b) Vue globale ou l'on peut voir la forte décoration des joints de grains mais également de la matrice en intermétalliques, contenant entre autres Mn, Ag et S ; c) Vue rapprochée d'un joint de grains. Les sous joints sont toujours aussi décorés en T_1. De nombreux précipités contenant du cuivre et intermétalliques sont présents au niveau du joint. On n'observe pas de PFZ en δ' au niveau de ce joint.

Comme l'alliage AA2198, l'alliage AA2196 a été étudié en STEM mais dans un état plus fortement revenu, ici après 200 heures à 155°C. Les résultats sont présentés Figure IV-35. Contrairement au AA2198, on remarque une forte précipitation au niveau des joints de grains par la présence de nombreux trous laissés par des précipités éliminés lors du polissage. L'observation de la lame montre une forte denisté d'intermétalliques répartis un peu partout dans la microstructure, et contenant principalement du manganèse et de l'argent. Une étude plus fine montre la présence de nombreux précipités, en plaquettes ou non, présents au niveau des joints de grains. Les analyses chimiques montrent qu'ils contiennent tous du cuivre. Des intermétalliques sont également présents. Ceci concorde avec les observations effectuées en MET.

La combinaison des observations MET et STEM a mis en évidence la présence d'une précipitation intergranulaire dans les deux nuances. L'identification précise des phases reste difficile, certains précipités rappellent des précipités de T_1 intra-granulaires et ce dans les deux nuances. D'autres précipités par leur forme et leur taille font plus penser à la phase T_2 (Cassada, Shiflet et al. 1986). Tous les précipités rencontrés aux joints de grains, intermétalliques exclus, contiennent du cuivre.

IV.3.3 Influence de la séquence de déformation et la vitesse de trempe

Nous venons de voir que la précipitation intergranulaire affectait fortement les propriétés mécaniques du AA2198 en amenant à une rupture totalement intergranulaire pour des états sur-revenus. Ces essais ont été effectués sur une tôle de 12 mm d'épaisseur, toutefois industriellement, les tôles homogénéisées puis trempées ont souvent une épaisseur bien plus importante, menant à des vitesses de trempe plus faibles et donc favorisant la précipitation de phases grossières aux joints de grains.

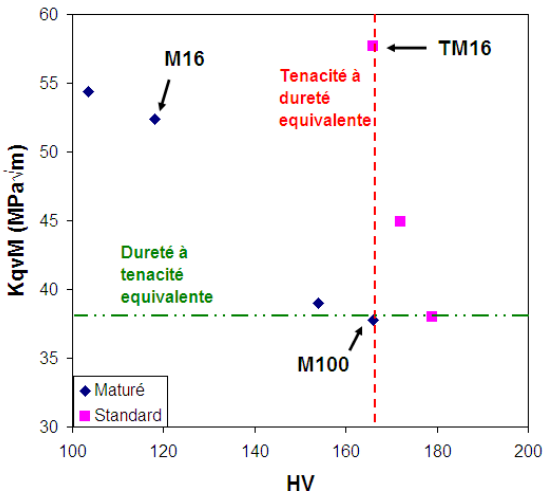
De plus, dans les parties précédentes, on a montré que les traitements de déformation et de maturation antérieurs au revenu n'avaient que peu d'influence sur la précipitation intra granulaire et donc sur la limite d'élasticité du matériau. Toutefois aucune étude n'a été menée sur l'influence de ces traitements sur la précipitation intergranulaire.

Nous allons donc dans cette partie étudier l'influence de ces deux paramètres sur les propriétés mécaniques d'un alliage AA2198 lors d'essais short-bars.

Effet de la séquence de déformation

Dans les parties précédentes (IV.1.3) nous avons montré que le seul facteur qui influençait les propriétés mécaniques de l'alliage était la déformation préalable. Ne pas déformer avant le revenu amène à une cinétique beaucoup plus lente, à une précipitation de T_1 de taille moyenne moins importante et à une limite d'élasticité plus faible qu'un alliage revenu 16 heures depuis l'état T351, il s'agit de l'état appelé M.

Cet état de prédéformation a été étudié à l'aide d'éprouvettes short bars pour 4 temps de revenu caractéristiques : 0 heure, soit l'équivalent de l'état T3, 16 heures qui correspond environ à l'état pic de dureté d'un alliage industriel, 56 et 100 heures où l'on atteint la limite d'élasticité d'un 2198 industriel à son pic de dureté. L'évolution de la ténacité comparée à la ténacité du AA2198 industriel est présentée dans la Figure IV-36. A dureté Vickers équivalente, soit 16 heures pour le traitement standard comparé à 100 heures pour l'échantillon seulement maturé, on voit que les ténacités sont totalement différentes. Par contre, les ténacités des deux alliages revenus 16 heures (M16 et TM16) ont des valeurs comparables. Cela confirme que la ténacité ne dépendrait donc que peu de l'état de précipitation intra-granulaire mais essentiellement du temps de revenu, et par extension de la précipitation intergranulaire. Les profils de rupture des éprouvettes short bars sont également sensiblement identiques à ceux observés dans le cas de l'alliage industriel, avec une rupture intergranulaire sur les bords du ligament et ductile transgranulaire au centre, accompagnée d'une augmentation de la fraction de rupture intergranulaire avec le temps de revenu. Ces traitements antérieurs au revenu ne semblent donc pas avoir d'influence sur la précipitation intergranulaire.



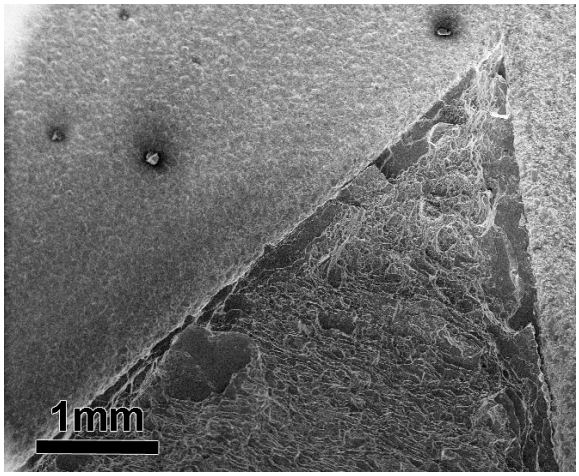


Figure IV-36 : Evolution de la ténacité en fonction de la dureté Vickers pour le traitement étudié comparée à la ténacité de l'alliage industriel et profil de rupture d'une éprouvette maturée uniquement puis revenue 16 heures à 155℃ dont la microstructure intra-granulaire est très différente du AA2198 revenu 16 heures. Les profils de rupture sont pourtant sensiblement identiques

Effet de la vitesse de trempe

Des éprouvettes similaires ont été utilisées afin de caractériser indépendamment l'effet des précipitations inter et intra-granulaires sur la ténacité. Différentes vitesses de trempe après mise en solution ont été appliquées, ce qui influence la nature de la précipitation intergranulaire dès l'état T3. Industriellement, cela correspond à étudier l'effet de l'épaisseur de la tôle sur la trempe.

Les éprouvettes étudiées ont respectivement été trempées après mise en solution à 550℃ dans de l'eau à 80℃, ce qui correspond à une tremp e à l'eau froide pour une tôle de 80 mm d'épaisseur ; et trempées à l'air, ce qui correspond à une trempe à l'eau froide pour une tôle de 300 mm d'épaisseur. Les deux alliages ont ensuite été immédiatement tractionnés à 2% puis maturés 7 jours à température ambiante avant de subir les traitements de revenu.

Les résultats d'évolution de la ténacité par rapport à celle d'un alliage industriel ainsi que quelques fractographies d'éprouvettes sont présentées dans la Figure IV-37. On remarque une nette diminution de la ténacité avec la vitesse de trempe (environ 20 MPa√m pour un alliage trempé à l'air). Les fractographies sont assez éloquentes et montrent comme dans les états étudiés précédemment un mélange de rupture intergranulaire sur les bords du ligament et ductile transgranulaire au centre. Cependant deux points diffèrent dans le cas de l'alliage trempé à l'air. Tout d'abord, même sans revenu, on note qu'il y a déjà apparition de rupture intergranulaire, et qu'au bout de 100 heures de revenu la rupture est devenue à 100% intergranulaire. De plus l'observation détaillée des zones de rupture plane révèle des faciès de rupture caractéristiques d'une rupture quasi-fragile causée par développement de cavités autour de très gros précipités situés aux joints de grains.

IV.3.4 Conclusions sur la rupture intergranulaire

L'étude des modes de rupture dans le sens travers court et pour différentes vitesses de trempe a permis d'identifier certains paramètres gouvernant la rupture dans les deux alliages de l'étude, en particulier dans le AA2198.

L'évolution des modes de rupture est majoritairement contrôlée par la précipitation intergranulaire elle-même liée à la vitesse de trempe et à la durée du revenu.

L'évolution de ductilité mesurée lors des essais de traction et l'évolution de la ténacité mesurée par les essais-short bars sont similaires mais décalées dans le temps. L'une semble liée à l'apparition de la précipitation intra-granulaire et l'autre à la croissance de la précipitation intergranulaire.

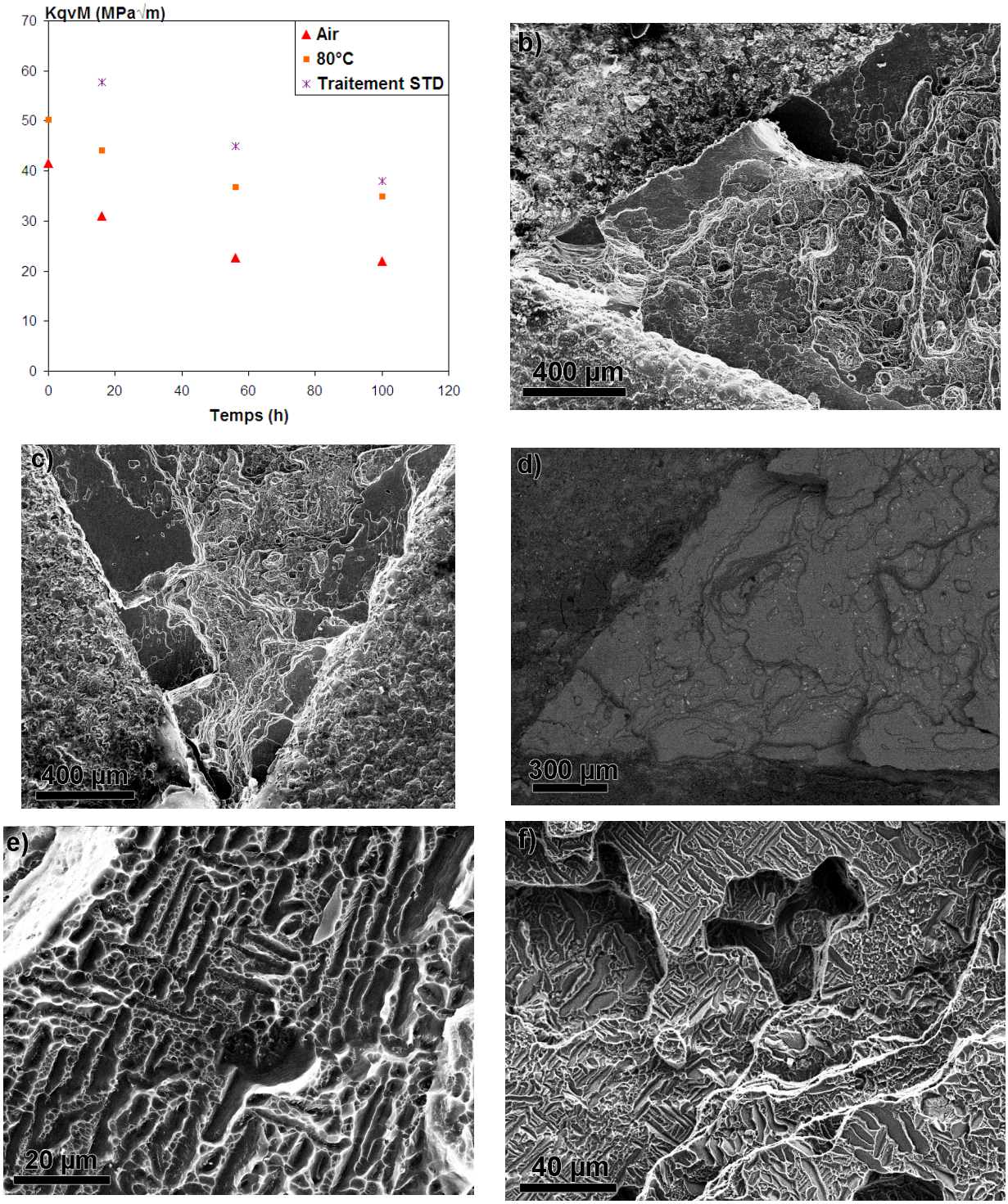


Figure IV-37 : a) évolution des ténacités des deux états étudiés comparée à la ténacité d'un alliage industriel en fonction du temps de revenu ; b) trempe à 80℃ et 16 heures de revenu, la proportion d'intergranulaire est bien plus importante que dans l'alliage trempé industriellement ; c) trempe à 80℃ et 100 h eures de revenu ; d) trempe à l'air sans revenu, observée en BSE, on voit bien une forte proportion de zones de rupture intergranulaire ; e) zoom sur une partie intergranulaire d'une éprouvette trempée à l'air sans revenu ensuite ;f) trempe à l'air et 100 heures de revenu. L'ensemble de la surface de rupture est identique à cette fractographie mettant en évidence une rupture quasi-fragile.

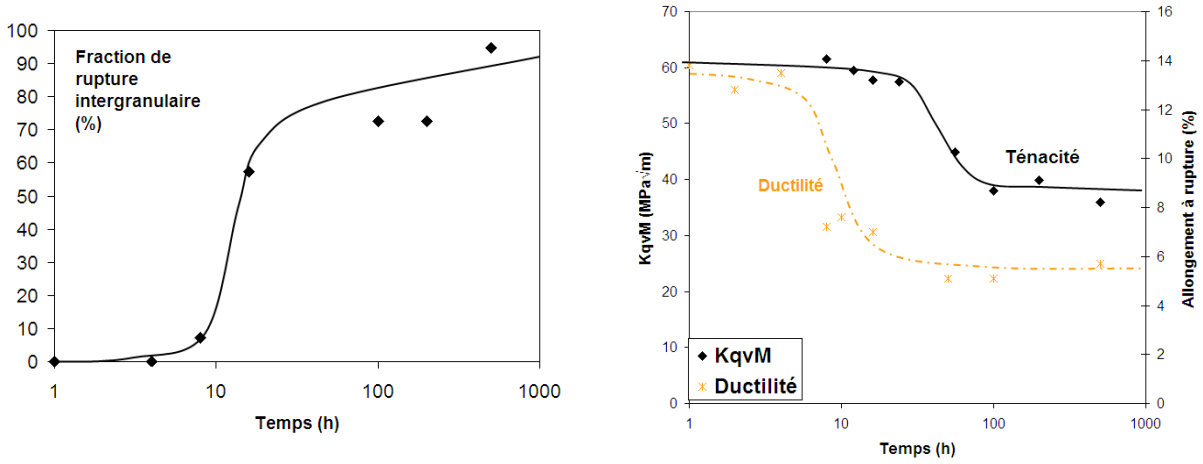


Figure IV-38 : Evolution de la fraction de rupture intergranulaire dans les éprouvettes short-bars en fonction du temps de revenu et évolutions comparées de la ductilité et de la ténacité.

L'étude microstructurale de la précipitation intergranulaire met en évidence de nombreux précipités au niveau des interfaces, toutefois l'identification de leur nature reste complexe. Des précipités de T_1 ont clairement été identifiés aux sous-joints et certains précipités pouvant rappeler T_2 sont observés aux joints de grains, à la fois dans le AA2196 et le AA2198. Les temps de revenu longs semblent favoriser la coalescence de ces précipités intergranulaires et donc mener à une généralisation de la rupture intergranulaire, par localisation de nombreuses bandes de glissement, peu intenses, au niveau des joints de grains, et apparition de cavités autour de ces précipités.

Enfin, la diminution de la vitesse de trempe après la mise en solution, connue pour favoriser la formation de gros précipités intergranulaires par maintien à des températures importantes pour des temps longs, en particulier dans le cas d'une trempe à l'air, confirme ces observations. Elle accentue encore le phénomène en amenant directement à une rupture quasi-fragile au niveau des joints de grains causée par la précipitation apparue durant la trempe, précipitation renforcée par la diffusion lors du revenu menant à des phénomènes de coalescence.

Chapitre V. Discussion

Au cours des chapitres précédents nous avons présenté les résultats expérimentaux effectués afin de caractériser les microstructures ainsi que les liens entre celles-ci et les propriétés mécaniques des alliages AA2196 et AA2198. L'objectif de ce chapitre est d'aboutir, par la mise en perspective de l'ensemble de ces résultats, à un « état de l'art » de la compréhension des mécanismes de genèse des microstructures dans ces alliages et des relations microstructure – propriétés mécaniques.

V.1 Evolutions microstructurales

Lors du Chapitre III nous avons examiné les diverses étapes de la précipitation de chaque alliage au cours du revenu en étudiant les morphologies et les fractions volumiques des précipités en présence. Nous nous proposons ici de synthétiser ces résultats et de discuter les diverses questions soulevées lors de l'étude, en fonction de l'état thermique de l'alliage et de la composition en lithium et en cuivre. Nous verrons particulièrement les enseignements que l'on peut tirer de la comparaison des deux alliages, qui ont des compositions proches mais différentes en cuivre et en lithium.

V.1.1 Microstructures de maturation

Après l'étape de mise en solution, les alliages sont trempés à l'eau froide. Industriellement, une déformation plastique de l'ordre de quelques pourcents est appliquée afin de relaxer les contraintes internes, puis la tôle est stockée avant transport pendant quelques semaines à quelques mois avant son traitement thermique définitif. Cet état appelé T351 présente quelle que soit la composition de l'alliage étudié une microstructure de décomposition déjà bien définie.

Dans le cas de l'alliage à basse teneur en lithium (AA2198), nous avons identifié la présence d'amas au cuivre et dans le cas de l'alliage à plus forte teneur en lithium (AA2196) des précipités de δ' sphériques de faible taille et en forte fraction volumique ont été caractérisés ainsi que quelques zones GP en plaquettes.

Etude des phases en fonction de la composition.

Les amas présents dans l'alliage à basse teneur en lithium contiennent une forte teneur en cuivre, de l'ordre de 33% atomique d'après les calculs effectués à l'aide des résultats de diffusion centrale anomale. Ces amas sont sphériques comme attesté par le caractère isotrope du signal de diffusion centrale des rayons-X. Des études complémentaires effectuées en sonde atomique tomographique n'ont pas permis de valider les compositions calculées pour ces amas. Cette technique décèle toutefois un écart à la distribution aléatoire des atomes de cuivre, et dans une moindre mesure de magnésium sans pour autant trouver de corrélation de paires entre ces deux atomes différents. Il reste donc difficile de conclure quant à la nature et à la composition précise de ces amas présents à basse température dans l'alliage à faible teneur en lithium. Une possibilité est la présence simultanée d'amas riches en cuivre et d'amas riches en magnésium. La présence ou non de fluctuations de concentration de lithium au sein de la solution solide reste un point non résolu ; en effet la réponse semble être positive à partir des résultats de ASAXS, et négative à partir des résultats de sonde atomique.

Aucune trace de précipitation de δ' n'a pu être mise en évidence dans ce même alliage. On admet généralement qu'aucune précipitation de δ' n'apparaît pour des alliages dont la concentration massique en lithium est inférieure à 1.2% (Kumar, Brown et al. 1996), et des études passées ont montré qu'il n'y avait aucune précipitation de δ' dans un alliage contenant 1.6% massique de lithium à température ambiante (Yoshimura, Konno et al. 2003). L'alliage à basse teneur en lithium (AA2198) en contient quant à lui environ 1% massique. Ces observations sont donc en accord avec la littérature.

Les deux alliages étudiés ont une teneur en cuivre assez élevée, de l'ordre de 2.5 à 3.5% massiques. Ces deux alliages sont donc susceptibles de présenter une précipitation de zones GP au cuivre à l'ambiante (Ringer et Hono 2000). Dans le cas de l'alliage à bas lithium et haut cuivre (AA2198), aucune trace de zones GP n'a pu être observée aussi bien en SAXS, en DSC, en MET ou en TAP. Ces observations rejoignent celles de Yoshimura et al. (Yoshimura, Konno et al. 2003) qui n'observent dans leur alliage à 3.2%Cu ; 1.6%Li (soit une composition en cuivre proche de la notre) aucune trace des trainées caractéristique des zones GP sur des clichés de diffraction MET à l'ambiante.

Dans le cas de l'alliage à haut lithium et bas cuivre (AA2196), des trainées très diffuses caractéristiques d'une faible fraction volumique de zones GP en plaquettes ont été observées sur les clichés SAXS à l'état T351. Lors d'un essai DSC, Figure V-1-b, effectué avec une vitesse lente de montée en température sur un échantillon en état T351, on observe deux pics distincts de dissolution, l'un ayant été identifié comme δ' (Rioja et Ludwiczak 1985) et l'autre comme caractéristique des zones GP au cuivre (Noble, Harris et al. 2004). Ces observations quant à la présence ou non de δ' et de zones GP en fonction de la composition de l'alliage sont en accord avec celles effectuées par Silcock (Silcock 1959-1960). Dans le cas de l'alliage étudié, la précipitation de δ' reste de loin majoritaire devant celle des zones GP.

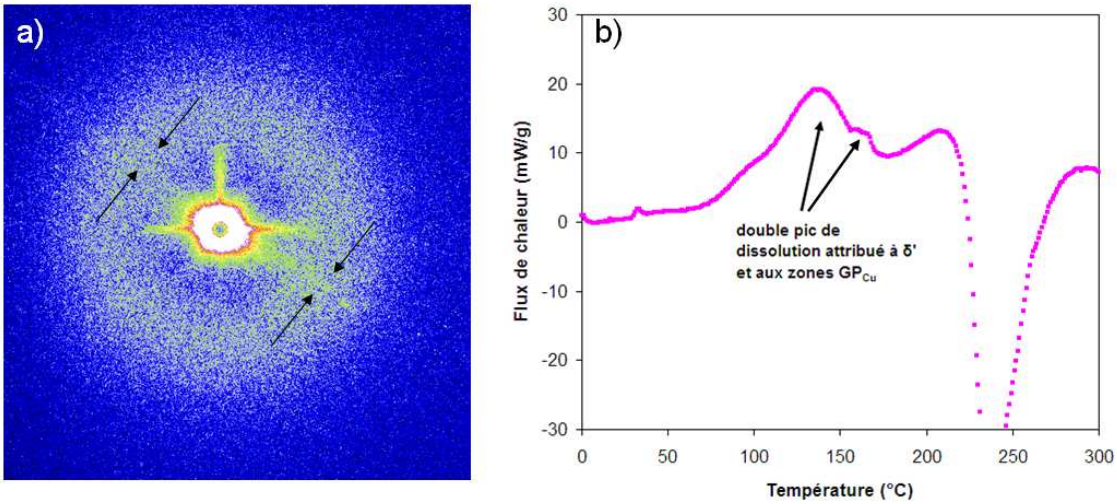


Figure V-1 : a) Cliché SAXS de l'alliage AA2196 en état T351, on observe une trainée très diffuse sur un des plans {100} correspondant à de fines plaquettes sur ces plans ainsi qu'une forte fraction de δ' dans l'anneau de corrélation. b) Thermogramme de l'alliage AA2196 effectué depuis l'état T351 avec une rampe à 5°C/min montrant le double pic de dissolution att ribué à δ' et aux zones GP au cuivre présentes en faible fraction.

S'il est logique que δ' apparaisse dans l'alliage riche en lithium et pas dans le AA2198, l'influence de la composition de l'alliage sur la présence des zones GP au cuivre est plus paradoxale. D'après nos résultats, les zones GP apparaissent dans un alliage à faible teneur en cuivre mais n'apparaissent pas dans un alliage à forte teneur en cuivre.

Les mécanismes de précipitation à température ambiante sont méconnus et complexes, d'autant qu'ils font intervenir des lacunes formées durant la trempe. On a vu que la densité de ces lacunes était réduite par le traitement de déformation suivant la trempe lors de l'étude des séquences de déformation / maturation dans l'alliage AA2198 mais que leur densité était toujours suffisante pour permettre la formation d'amas à température ambiante.

Le cas des précipités de δ' est également sujet à grande discussion dans la littérature, ces précipités sont observés pour des alliages à teneur élevée en lithium dès les premières heures suivant la trempe de mise en solution (Csontos et Starke 2000), avec une influence très réduite ou inexistante de la déformation (Pickens, Heubaum et al. 1992; Gable, Zhu et al. 2001).

On peut donc considérer que dans l'alliage à haut lithium (AA2196) on est initialement en présence d'une microstructure principalement composée de précipités δ', les mesures de fraction volumiques effectuées ayant conduit à estimer celle-ci à 16%. Ceci correspond à environ la moitié du lithium disponible en solution solide, il reste donc moins de lithium disponible que dans l'alliage à bas lithium (proche de 1% pour le AA2198). Les résultats de calculs de composition par ASAXS suggèrent la présence d'environ 10at% de lithium dans les amas sphériques. Le lithium est connu pour avoir une forte énergie de paire avec les lacunes mais également avec les atomes de cuivre (Huang et Zheng 1998). On peut donc penser que l'appauvrissement en lithium causé par la précipitation de δ' dans l'alliage à haut lithium ralentit la cinétique de formation des amas sphériques riches en cuivre et en lithium, facilitant ainsi la précipitation de zones GP au cuivre dans cet alliage. Dans l'alliage à bas lithium (AA2198), la cinétique de précipitation des amas assistée par les lacunes et la forte interaction Cu-Li ne permet pas la précipitation de zones GP puisque l'on a consommé environ la moitié du cuivre en solution solide pour précipiter les amas (cf. Chapitre III).

La cinétique de précipitation à l'ambiante pour le cas des alliages d'aluminium contenant du cuivre et du lithium semble donc être δ' >> amas (Cu-Li) >> zones GP_{Cu}. En fonction de la composition, il ne peut se produire que la précipitation de δ' ou δ' + zones GP ou que la formation des amas. Dans tous les cas, la fraction volumique de zones GP en plaquettes restera très faible.

Etude de la rampe en température.

Les deux alliages subissent durant leur revenu une rampe lente en température, de 20°C par heure jusqu'à 155°C. Cette rampe affecte la microstructure de précipitation issue de la maturation de diverses façons.

Pour les amas au cuivre (alliage AA2198), on assiste à une dissolution totale qui se produit entre 80°C et 150°C. Une fois arrivé à 155°C, les clichés SAXS ne montrent plus aucune trace d'amas. Cette dissolution est également clairement mise en évidence par la DSC sur les deux états T351 et Fin de rampe, où dans un cas on a une bosse de dissolution des amas entre 150 et 250°C (montée en température de 300°C/min) et dans l'autre on a un signal plat révélant la disparition totale des amas à la fin de la rampe en température.

Une autre preuve de leur dissolution est la perte importante de limite d'élasticité entre les états T351 et Fin de rampe, où l'on constate une perte de 100MPa. De plus on a apparition sur l'état Fin de rampe de bandes PLC caractéristiques d'un alliage ayant une forte concentration d'éléments d'addition en solution solide. Ces bandes absentes de la courbe de traction de l'état T351 prouvent bien qu'une partie importante du soluté est utilisée dans les amas au cuivre.

Dans le cas de l'alliage contenant des précipités δ' (AA2196), on observe par contre un comportement classique de réversion, avec une diminution importante mais pas complète de la fraction volumique précipitée. On passe de 16% en état T351 à un peu plus de 6% à la fin de la rampe. Dans le même temps la taille moyenne des précipités δ' passe de 2 à 3 nm de diamètre. Les courbes en traction de cet alliage lors des premières étapes du revenu montrent toutes la présence de bandes PLC indiquant qu'il reste une grande partie du soluté en solution solide. Les zones GP ne sont présentes qu'en fraction trop faible pour que l'on puisse suivre leur évolution.

L'évolution de la dureté montre que l'alliage à fort taux en lithium (AA2196) garde un avantage important sur l'alliage bas lithium durant la rampe en température puisque dans un cas il y a une réversion partielle de la précipitation durcissante, tandis que dans l'autre cette réversion est totale, Figure V-2.

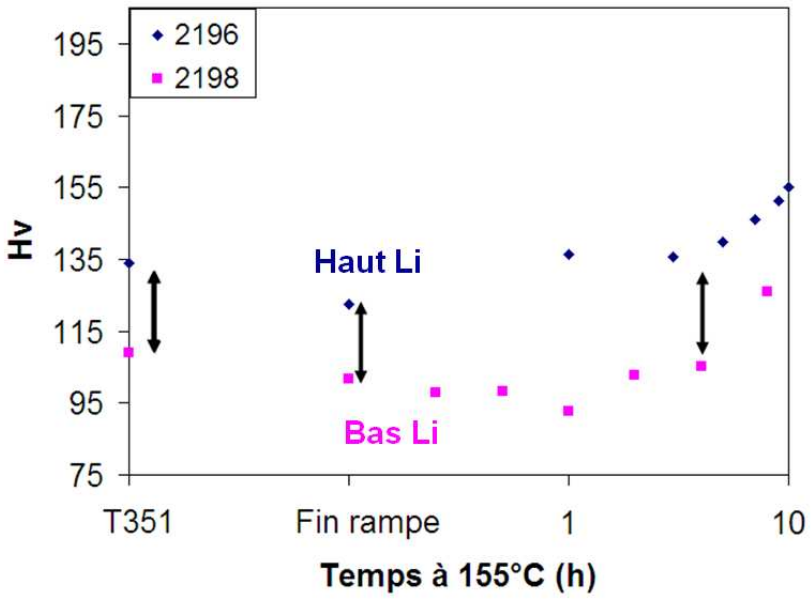


Figure V-2 : Duretés comparées des alliages AA2198 et AA2196 pendant les premiers stades du revenu. Durant la rampe en température et la première heure, une différence constante de 20HV due à la précipitation de δ' est clairement identifiable. Elle se réduit par la suite car T_1 précipite.

V.1.2 Microstructures de revenu

Une fois la température de revenu atteinte (155℃) , les atomes présents en solution solide précipitent en différentes phases. Les étapes de cette précipitation en fonction de la composition ont déjà été étudiées dans le troisième chapitre de cette thèse. Quelle que soit la nuance choisie, la phase qui précipite de manière majoritaire est T_1, sous forme de plaquettes anisotropes.

Comme on l'a vu lors du Chapitre III, des précipités θ' sont également présents mais leur fraction volumique est si faible qu'elle n'intervient que peu dans le contrôle de la microstructure par appauvrissement en soluté, et pour la même raison dans le contrôle des propriétés mécaniques.

Nous allons donc nous concentrer sur l'apparition des précipités T_1 et leur interaction possible avec les différents éléments de la microstructure.

Précipitation de T_1 dans une microstructure entièrement en solution solide

Dans le cas de l'alliage à basse teneur en lithium (AA2198) nous avons vu que les amas présents à basse température sont complètement dissous à 155℃. Des études complémentaires en SAXS et en MET ont montré que la précipitation de T_1 n'était détectable qu'à partir de une à deux heures à 155℃.

Cela permet donc de décorréler la germination de la phase T_1 avec la présence des amas au cuivre et explique notamment la grande similarité des microstructures et des propriétés mécaniques entre des échantillons TM, MT et T revenus 16 heures à 155℃. Les bénéfices des propriétés mécaniques à l'ambiante apportés par les amas sont perdus durant la rampe en température et puisque les amas et T_1 sont décorrélés, il n'y a aucun effet de l'ordre des traitements sur la microstructure résultante.

Les échantillons à basse teneur en lithium revenus à 155℃ depuis l'état industriel T351 (soit environ 4% de déformation plastique si l'on compte le détensionnement et le planage) présentent invariablement un temps d'incubation pour la précipitation de T_1 de l'ordre de 90 minutes. Nous avons vu lors de l'étude de l'influence du taux de déformation qu'un taux de déformation de 2% amène à des propriétés mécaniques un peu plus basses qu'un alliage déformé 4% ou 8%. Par contre on n'observe pas de différence entre 4 et 8% de déformation. Ce phénomène est sans doute dû à un déficit de densité de sites de germination qui arrive à saturation aux alentours de 4%. De plus l'absence de différence entre 4 et 8% de déformation montre que le durcissement apporté par les dislocations supplémentaires n'intervient pas dans le contrôle de la limite d'élasticité.

Enfin, à la température de travail choisie, on n'observe un épaississement de la phase T_1 qu'au bout d'une centaine d'heures de revenu à 155°C où une faible fraction volumique de ces précipités atteint une épaisseur de deux mailles de phase T_1. L'épaississement s'effectue par un mécanisme de marche (Cassada, Shiflet et al. 1991). Les précipités étant quasiment cohérents avec la matrice, il est énergétiquement plus simple de continuer la croissance sur le même plan, avec une énergie d'interface très faible, que de créer une marche de 4 couches atomiques supplémentaires. A plus haute température par contre, des études menées dans la littérature ainsi que des expériences récentes observent un épaississement de ces précipités (Cassada, Shiflet et al. 1991; De Geuser 2010), Figure V-3. L'épaississement de la phase T_1 semble donc être un mécanisme fortement thermiquement activé, et doit donc être présent dans des microstructures ayant fait une incursion à haute température, comme des cordons de soudure FSW.

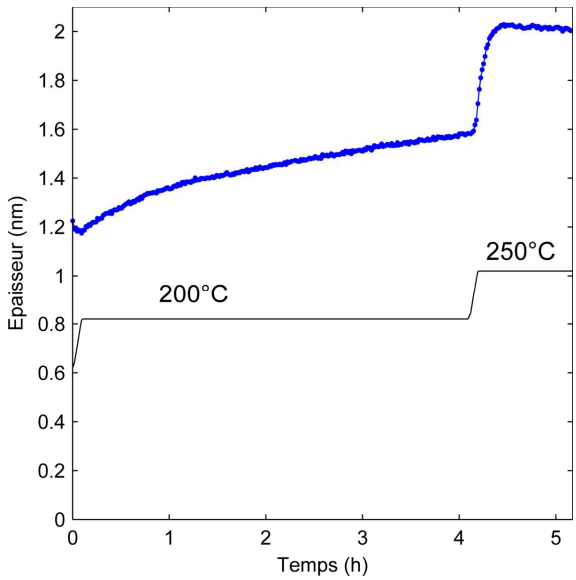


Figure V-3 : Observation de l'augmentation de l'épaisseur moyenne des T_1, mesurée en SAXS, en fonction de la température appliquée. L'alliage de départ est un AA2198 en état T851 (De Geuser 2010).

Dans cet alliage, aucune trace de PFZ (Precipitate Free Zone) en T_1 n'a pu être mise en évidence. Comme on a pu le voir dans l'étude de la précipitation intergranulaire, de nombreux précipités contenant du cuivre sont présents aux joints de grains. Cette précipitation entraîne un appauvrissement local en soluté, empêchant généralement la germination dans une bande suivant le grain et dont la taille peut varier (Dubost et Sainfort 1991).

Dans le cas de la précipitation de T_1, même si le voisinage des joints de grains est appauvri, notamment en cuivre, la germination peut s'effectuer à une distance de 50 à 100 nm du joint de grains. Les précipités étant anisotropes et d'une taille importante, ils peuvent atteindre par un phénomène de croissance le voisinage des joints de grains et donc augmenter la dureté locale de la zone appauvrie en solutés et en précipités. Contrairement donc aux alliages formant des précipités presque sphériques (comme les 7xxx Al-Zn-Cu-Mg), une plus grande difficulté de germination au voisinage des joints de grains n'entraîne pas nécessairement dans les Al-Li-Cu la formation d'une PFZ en précipités T_1.

Précipitation de T_1 dans une microstructure contenant δ'.

Dans le cas de l'alliage avec une teneur plus importante en lithium (AA2196), la microstructure à basse température est composée principalement d'une fine précipitation de δ'. Cette précipitation n'est pas totalement dissoute lors de la montée en température et T_1 germe donc dans une microstructure présentant déjà une forte densité de précipités.

Les études microstructurales ont montré que la précipitation de T_1 dans cet alliage n'était détectable qu'entre 7 et 10 heures à 155°C. Le temp s d'incubation est donc beaucoup plus long que dans un alliage moins chargé en lithium, alors que les déformations appliquées aux deux alliages sont sensiblement identiques.

La teneur nominale en soluté des deux alliages est fortement différente, avec près du double de la teneur en lithium et 0.9 at% de cuivre en moins dans l'alliage fortement chargé en lithium AA2196 par rapport à l'alliage AA2198. La précipitation de δ' consomme une part importante du lithium disponible en solution solide mais des calculs effectués à partir des mesures de fractions volumiques de précipités δ' ont montré qu'il restait plus de 4.5 at% de lithium au bout de 5 heures de revenu, ce qui reste supérieur à la composition nominale en lithium de l'alliage à bas lithium (maximum 4.26 at%). La différence de concentration en lithium en solution solide ne semble donc pas pouvoir expliquer l'augmentation du temps d'incubation de T_1. La teneur nominale en cuivre des deux alliages est assez proche, cependant, dans le cas d'un alliage fortement chargé en lithium on a pu observer la présence de nombreux précipités composites θ'/δ' (ou GP/δ') et ce dès 7 heures à 155°C. Cette précipitation doit donc introduire une déplétion en cuivre non négligeable. Cependant, l'apparition de ces précipités coïncide avec le début de la précipitation de T_1. Il est donc difficile d'expliquer l'augmentation significative du temps de germination par la déplétion en cuivre causée par cette précipitation. Il reste donc peu aisé d'expliquer cette différence notable de temps d'incubation. Elle peut être liée à la différence de composition nominale en cuivre, mais également à un changement de la ségrégation de l'argent et du magnésium au niveau des dislocations induit par la plus forte concentration en lithium. Ces deux éléments (Ag, Mg) sont connus pour favoriser la dissociation des dislocations en dislocations partielles (donc en sites de germination possibles pour T_1) par diminution de l'énergie de faute d'empilement (Huang et Zheng 1998).

Une fois passé l'étape de germination, l'étude des cinétiques de croissance de la phase T_1 montre une forte similarité entre les deux alliages, avec d'après la modélisation une seule différence majeure : 4 fois moins de sites de germination pour l'alliage à forte teneur en lithium (AA2196), menant à une taille moyenne plus importante. Ce résultat n'est pas forcément très surprenant et peut être une conséquence directe du temps d'incubation. En effet, l'alliage AA2196 passe environ 5 heures à 155℃ avant de commencer la germination, soit environ 4 fois plus que dans l'alliage à basse teneur en lithium (AA2198). Des phénomènes de restauration peuvent se produire dans l'alliage, réduisant la densité de dislocations et donc le nombre de sites de germination (Dunlop 2005).

A l'état T851, les précipités de T_1 ont une morphologie similaire dans les deux alliages. Aucun épaississement n'est détecté à ce stade du revenu. Il faut attendre bien plus longtemps (250 heures) pour observer quelques précipités avec deux mailles de phase T_1.

Les morphologies des précipités sont similaires et une fois la croissance débutée, le modèle de croissance proposé au Chapitre III permet d'obtenir une très bonne prédiction des résultats expérimentaux avec les mêmes paramètres que pour l'alliage à basse teneur en lithium (hormis le nombre de sites de germination, discuté précédemment). On peut donc conclure qu'une fois l'étape de germination terminée, il n'y a plus d'interaction notable entre les précipités T_1 et les précipités δ'. Ceci pourrait paraître paradoxal, en effet lors de sa croissance, un précipité T_1 a de fortes chances de rencontrer un précipité δ'. Cependant, on a vu que la croissance de T_1 était contrôlée essentiellement par la diffusion du cuivre, et est donc relativement insensible aux fluctuations de concentration en lithium.

D'après les états fortement sur-revenus étudiés en microscopie électronique, comme dans l'alliage à bas lithium, aucune PFZ en T_1 n'a pu être observée. Il semble cependant qu'une PFZ en δ' soit présente (Figure V-4). Comme les précipités anisotropes, δ' ne peut pas germer dans la zone déplétée en soluté. La taille maximale atteinte par ces précipités par des phénomènes de croissance / coalescence étant d'une quinzaine de nanomètres, contre une taille allant jusqu'à 80 nm et plus pour certains T_1, les précipités δ' ne peuvent donc pas combler la PFZ par croissance, contrairement à T_1.

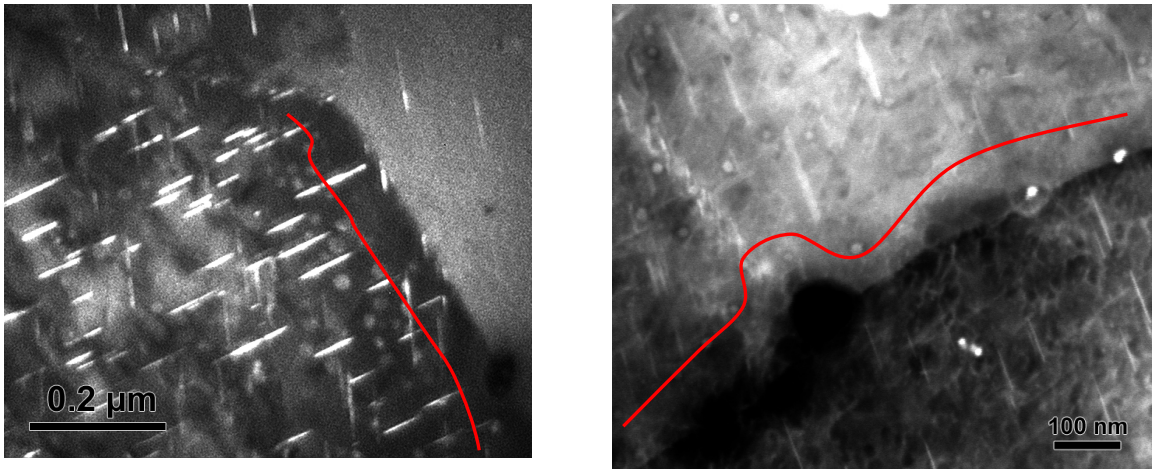


Figure V-4 : Champ sombre en axe de zone <110>$_{Al}$ et image en MEB STEM d'un AA2196 revenu 200 heures à 155℃. On observe u ne PFZ d'environ 50 nm en δ' au niveau des joints de grains.

V.1.3 Conclusions

Les séquences de précipitation à 155℃ ont été dis cutées dans les deux alliages de notre étude et quelques points importants ont été mis en évidence.

- La germination de T_1 est indépendante de la présence des amas au cuivre que l'on peut observer à température ambiante. Cependant, la présence d'une précipitation dense de δ' en cours de croissance pourrait avoir une influence sur le temps d'incubation par une consommation importante du lithium diffusant dans la solution solide.

- Une fois la germination terminée, on peut considérer que les phases de croissance de T_1 et de coalescence de δ' se déroulent de manière indépendante.

- Aucune zone dénudée de précipités (PFZ) en T_1 n'a pu être observée dans les deux alliages, et ce même pour des temps de revenu très longs. Cela a été expliqué par la géométrie particulière des T_1, qui germent hors de la zone appauvrie en soluté mais peuvent croître à l'intérieur de la PFZ, contrairement aux précipités δ' qui germent à l'extérieur mais dont la taille et la morphologie ne permettent pas de combler la PFZ.

- La quantité de déformation appliquée préalablement au revenu, ainsi que la présence ou non d'une maturation n'influencent que peu les microstructures de précipitation après revenu, pourvu que la déformation appliquée soit suffisante pour aboutir à une saturation des sites de germination de T_1.

V.2 Relations microstructures / propriétés mécaniques

Nous allons dans cette partie discuter des interactions entre la microstructure et les propriétés mécaniques d'une part, puis nous nous intéresserons plus spécifiquement à l'influence de la microstructure sur la plasticité des alliages et à la ténacité dans l'alliage AA2198.

V.2.1 Evolution du durcissement lié à la précipitation

Durcissement par des précipités sphériques

L'évolution de la limite d'élasticité dans les alliages étudiés est intimement liée à l'évolution leur précipitation. Dans l'alliage à fort lithium (AA2196), plusieurs précipités sont présents et on a déjà observé au Chapitre IV que lors des premiers stades du revenu, la dureté de ces alliages était liée à la croissance de δ'. La limite d'élasticité d'un alliage est liée à plusieurs contributions, telles que l'effet de taille des grains, le durcissement par solution solide, le durcissement par un éventuel écrouissage et le durcissement par précipitation. Dans le cas d'une précipitation durcissante constituée de δ' cisaillables, les effets de cohérence et de module peuvent être négligés au profit du durcissement chimique induit par la création d'une paroi d'antiphase entre le précipité et la matrice (Gomiero, Brechet et al. 1992). L'augmentation de dureté apportée par la précipitation de fraction volumique f_v et de rayon r peut alors être assez justement estimée par une loi de type Brown et Ham :

$$\Delta\tau = \frac{\gamma}{2b}\left(\frac{3\gamma\pi^2 f_v r}{16Gb^2}\right)^{1/2} \qquad \text{(V.1)}$$

Avec γ l'énergie de la paroi d'antiphase, estimée à 0.15J/m² (Huang et Ardell 1988) et G le module de cisaillement de l'alliage, 28GPa. Cet incrément de contrainte de cisaillement peut être relié à celui de la dureté. En effet, la contrainte de cisaillement est liée à la limite d'élasticité par le facteur de Taylor, M pris en général proche de 3. Ce facteur de proportionnalité se retrouve entre la limite d'élasticité et la dureté des alliages d'aluminium (Deschamps 1997). En prenant un durcissement de la solution solide et de la contribution des joints de grains de l'ordre de 100HV, on arrive à une très bonne concordance entre l'évolution de la dureté et la prédiction d'un contrôle du durcissement par la précipitation suivant l'équation (V.1). La valeur choisie de 100HV correspond à la dureté de l'alliage, bas lithium (AA2198), ayant subi une prétraction de 2%, mais pas de maturation, donc uniquement durci par les effets de solution solide et d'écrouissage. Ces deux contributions au durcissement sont à priori relativement similaires dans l'alliage à haut lithium.

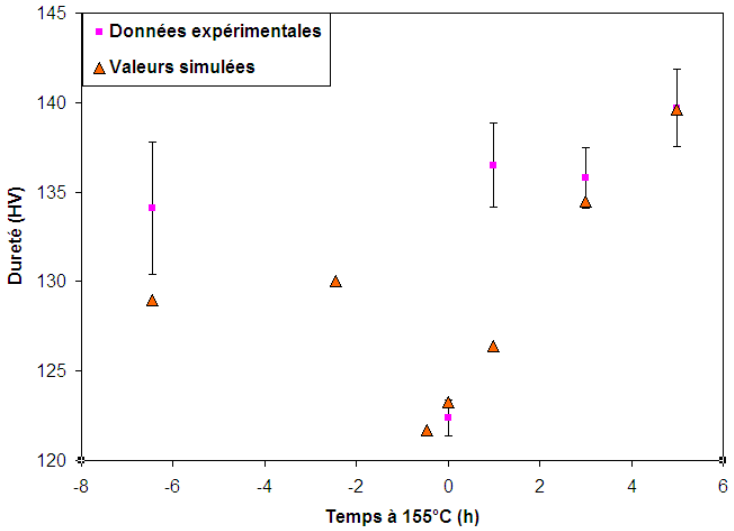


Figure V-5 : Comparaison entre les données de dureté de l'alliage AA2196 et les valeurs simulées de l'incrément de dureté apporté par la précipitation de δ' à l'aide d'un modèle de type Brown et Ham en prenant une solution solide de 100HV.

Durcissement par des plaquettes

Lors de l'apparition des précipités T_1, au bout de 2 à 4 heures pour l'alliage à bas lithium (AA2198) et aux alentours d'une vingtaine d'heures à 155℃ pour l'alliage à haut lithium (AA2196), on observe un saut important de limite d'élasticité suivi d'une stabilisation de cette dernière durant le reste du revenu où les plaquettes n'évoluent que très lentement avec un léger phénomène de coalescence menant à un épaississement lent et à une augmentation de la taille moyenne des plaquettes.

Afin de décrire l'incrément important, puis la stabilisation de la limite d'élasticité dans l'alliage à bas lithium dont la précipitation est exclusivement composée de T_1, nous pouvons nous baser sur deux modèles de la littérature. Ces deux modèles récents qui sont présentés brièvement ici sont basés sur le contournement par une dislocation d'un précipité de forme donnée sur un plan donné d'après le mécanisme d'Orowan et supposent donc que les précipités de T_1 ne sont pas cisaillés mais contournés par les dislocations, ce qui reste un point tout à fait discutable.

Le premier modèle proposé par Nie et al, (Nie, Muddle et al. 1996) propose une simple adaptation géométrique de l'équation d'Orowan couramment acceptée pour le durcissement apporté par des précipités sphériques de diamètre *D*, non cisaillables (V.2), à des plaquettes non cisaillables également. L'équation d'Orowan classique dépend exclusivement du diamètre des précipités sphériques et de leur espacement centre à centre λ. Cette adaptation consiste donc principalement à recalculer cet espacement des précipités en prenant en compte à la fois la forme particulière des précipités mais également l'angle entre leur plan d'appartenance et les plans de glissement de l'aluminium, Figure V-6.

$$\Delta\sigma = M\left(\frac{Gb}{4\pi(1-\upsilon)}\right)\left(\frac{1}{\lambda}\right)\ln\left(\frac{D}{r_0}\right) \tag{V.2}$$

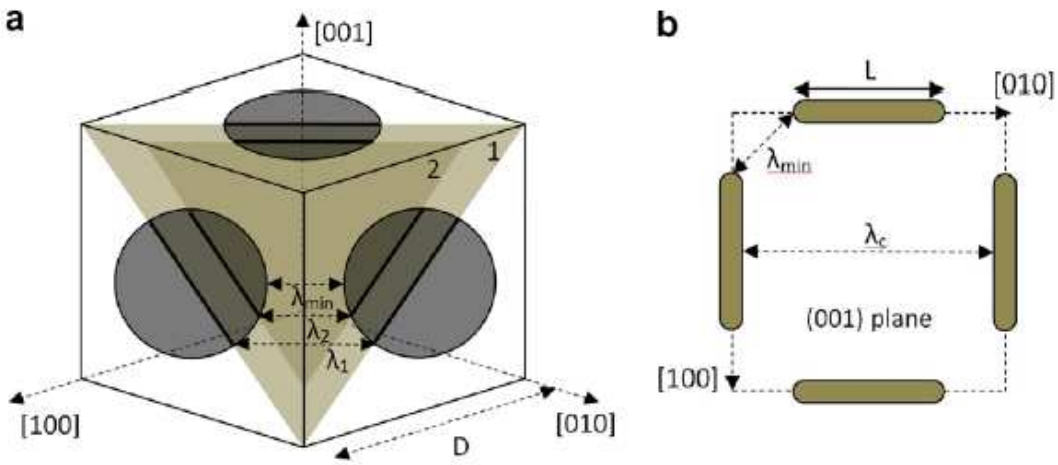


Figure V-6 : Représentation schématique de deux plans de glissement $\{111\}_{Al}$ coupant des précipités en plaquettes situés sur les plans $\{100\}_{Al}$. On peut voir l'importance de la longueur des plaquettes qui influence directement la distance minimale dont dispose la dislocation pour se courber et ainsi contourner les précipités sur la figure b) (Da Costa Teixeira, Cram et al. 2008). Le mécanisme est le même pour des plaquettes sur les plans $\{111\}_{Al}$ avec un angle différent entre précipités et plan de glissement.

Ces auteurs arrivent donc à une équation de l'augmentation de durcissement offert par des plaquettes non cisaillables d'épaisseur *e*, de longueur *L* et de fraction volumique f_v, situées sur des plans {111} :

$$\Delta\sigma = \frac{MGb}{2\pi(1-\upsilon)}\left(\frac{1}{0.931\sqrt{\frac{0.265\pi Le}{f_v}-\frac{\pi L}{8}-0.919e}}\right)\ln\left(\frac{1.061e}{r_0}\right) \tag{V.3}$$

On remarque dans cette équation l'importance du terme logarithmique dû à la tension de la ligne de dislocations faisant intervenir l'épaisseur des plaquettes et le rayon de coupure des dislocations (1.144 nm soit 4 fois le vecteur de Burgers de l'aluminium).

Dans le second modèle, les auteurs (Zhu et Starke 1999) se sont basés sur une simulation statistique de type Forman et Makin à des obstacles de taille finie et de forme sphérique ou en plaquettes. Le mouvement d'une dislocation rendue mobile par l'application d'une contrainte σ à l'intérieur d'une matrice composée d'une distribution aléatoire de précipités en plaquettes est simulé permettant à l'aide de la courbure de la ligne de dislocations de remonter à la contrainte de durcissement induite par le contournement des précipités. Ces auteurs ont ainsi pu proposer une version modifiée des équations de Nie *et al.*, ce qui donne pour des précipités en plaquettes situés sur les plans {111} :

$$\Delta\sigma = 0.12\frac{GB}{\sqrt{Le}}\left(\sqrt{f_v} + \sqrt{\frac{0.7L}{e}}\,f_v + \frac{0.12L}{e}\,f_v^{3/2}\right)\ln\left(\frac{0.079L}{r_0}\right) \qquad \text{(V.4)}$$

On remarque cette fois-ci que le terme dû à la tension de ligne des dislocations n'est plus dépendant de l'épaisseur des précipités mais de leur longueur, ce qui dans un modèle faisant intervenir une dépendance de l'espacement moyen centre à centre λ semble avoir plus de sens physique, cf. Figure V-6.

Nous avons confronté les données expérimentales de limite d'élasticité mesurées sur les courbes de traction avec les valeurs d'incrément de dureté obtenu par les précipités calculées par les deux modèles de durcissement. Les tailles et les fractions volumiques de plaquettes sont directement calculées à partir du modèle de croissance de T_1 développé plus tôt. La valeur de limite d'élasticité de la matrice de l'alliage AA2198 en l'absence de précipités a été prise comme étant la limite d'élasticité d'une éprouvette de traction à la fin de la rampe en température, puisque nous avons vu lors du Chapitre III que dans cet état la microstructure n'était constituée que de la solution solide. La diminution de concentration de la solution solide, et donc de sa contribution au durcissement n'a pas été prise en compte. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous.

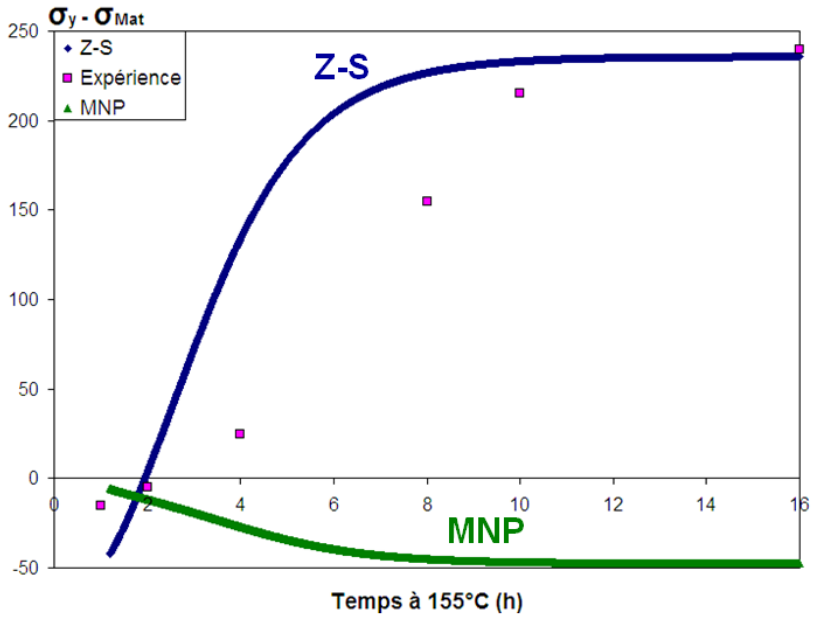


Figure V-7 : Comparaison des données expérimentales d'incrément de dureté fourni par les précipités T_1 dans le AA2198 au cours du revenu et celles prédites par les modèles de (Nie, Muddle et al. 1996) (MNP) et de (Zhu et Starke 1999) (Z-S).

Tout d'abord si l'on considère les résultats obtenus avec le modèle de Nie *et al.*, on voit que l'incrément de dureté fourni par les plaquettes est toujours négatif, ce qui est dû au terme logarithmique. L'épaisseur des plaquettes étant toujours de 4 plans atomiques $\{111\}_{Al}$, soit environ 0.93nm, ramenés à 1nm dans le modèle, le quotient reste nécessairement inférieur à 1. Le modèle de Zhu *et al.* s'adapte mieux aux données expérimentales, la tendance obtenue sans aucune modification du modèle proposé est relativement bonne et on converge vers un durcissement final identique entre le modèle et l'expérience, de l'ordre de 240 MPa. Toutefois, le modèle mène à une cinétique de durcissement plus rapide que celle observée expérimentalement.

De plus, aussi bien pour les deux modèles que pour les données expérimentales, l'incrément de dureté lors des deux premières heures à 155℃ est négatif, ce qui reste très surprenant puisqu'au bout d'un peu plus d'une heure à 155℃ la précipitation a commencé et que la matrice est alors plus molle qu'une matrice constituée exclusivement d'atomes en solution solide. Il peut s'agir d'un effet dû à la restauration des dislocations de l'aluminium, mais cela n'explique pas pourquoi les modèles, et en particulier celui de Zhu et al prédisent un incrément négatif.

La prédiction de l'évolution de la limite d'élasticité par ce type de modèle reste hasardeuse, même si on arrive à converger vers des résultats cohérents pour la fin du traitement. La prise en compte des aspects géométriques semble donc cohérente et fournir une bonne base de travail pour une modélisation ultérieure. L'hypothèse d'une population de précipités non cisaillables mène à un durcissement plus rapide que celui observé expérimentalement. Dans les deux alliages étudiés, les plaquettes de T_1 sont systématiquement cisaillées comme on peut le voir sur la Figure V-8. Un autre type de modèle doit donc être développé pour décrire de manière cohérente le durcissement apporté par les plaquettes. Ce travail va faire l'objet d'une thèse soutenue par Alcan CRV et débutant courant 2010. Il est intéressant de noter que les différentes parties des plaquettes cisaillées ne présentent qu'un petit décalage entre elles, de l'ordre d'un ou deux plans atomiques ce qui correspond au passage d'une seule dislocation à travers le précipité. Ceci restera à examiner de plus près car le contraste des précipités en MET conventionnel après le passage d'une ou plusieurs dislocations n'est pas clair.

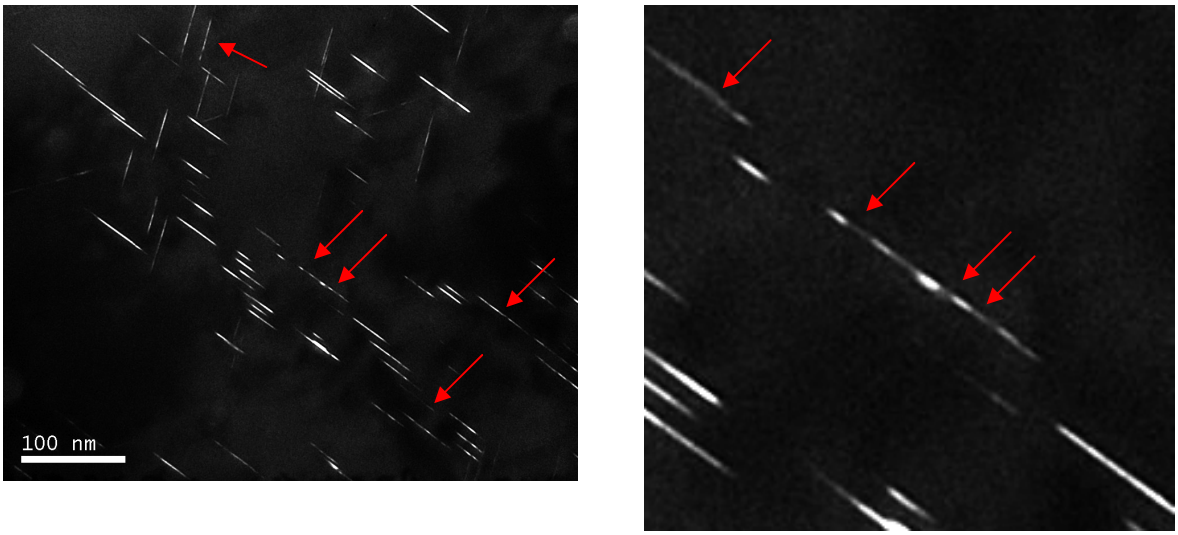


Figure V-8 : Champ sombre en axe de zone $<110>_{Al}$ d'un alliage AA2198 en état T851 déformé à 2% et zoom sur un précipité cisaillé en 3 endroits. Les pertes de contraste sur les précipités T_1 correspondent à un cisaillement.

Addition des contributions

Dans le cas de l'alliage à fort taux en lithium, la validité de ces modèles n'a pas pu être vérifiée. En effet, deux types de précipitation sont présents, et l'addition linéaire ou quadratique de leurs contributions respectives au durcissement ne semble pas rigoureuse (Zhu, Csontos et al. 1999). Ces auteurs proposent une loi puissance d'additivité des contributions, mais avec une dépendance claire du comportement des précipités vis-à-vis de la déformation. Cette loi n'a été testée que pour quatre compositions très proches en lithium et similaires en cuivre. Elle reste toutefois une bonne piste de réflexion pour un travail ultérieur.

$$\tau_p^{1.4} = \tau_{cisa}^{1.4} + \left[\left(\tau_{p,1}^2 + \tau_{p,2}^2 \right)^{1/2} \right]^{1.4} \quad \text{(V.5)}$$

Dans le cas de l'alliage à fort lithium, non seulement les plaquettes de T_1 sont systématiquement cisaillées, mais on ne sait pas à quel stade du revenu la transition cisaillement / contournement des précipités δ' apparaît, ni si elle apparaît. Il n'est donc pas raisonnable de se lancer dans une comparaison modèle / expérience dans ce cas.

Conclusions

Aussi bien dans le cas d'un durcissement par précipités sphériques que dans celui d'un durcissement par précipités en plaquettes, la limite d'élasticité évolue en fonction de la taille caractéristique des précipités : le rayon pour les précipités sphériques et la longueur pour les précipités en plaquettes.

Pour l'alliage bas lithium (AA2198) composé uniquement de plaquettes, la stabilisation de la taille moyenne et de la fraction volumique de plaquettes correspond à la stabilisation de la limite d'élasticité. Pour l'alliage à fort taux de lithium (AA2196) présentant deux contributions différentes au durcissement, on observe également une stabilisation de la limite d'élasticité avec l'évolution en taille et en fraction volumique de la phase T_1. La contribution au durcissement apportée par la phase T_1 est donc dominante par rapport à celle apportée par δ'. Une étude menée sur l'alliage AA2195 T851 (donc très proche l'alliage AA2196 en état T851) a montré que T_1 est responsable de 90% du durcissement (Shukla et Baeslack 2007), et la contribution au durcissement apportée par T_1 a été clairement reconnue comme fortement supérieure à celle apportée par δ' (Huang et Ardell 1988).

V.2.2 Evolutions de la plasticité et de la ténacité

Plasticité : ductilité et localisation de la déformation

Lors de l'étude des propriétés mécaniques, nous avons vu que la limite d'élasticité des deux alliages présentait un plateau une fois l'état T851 atteint, mais que la ductilité de ces alliages continuait de chuter, bien après avoir atteint le pic de durcissement. La forte chute de ductilité que l'on observe pour des temps proches du pic peut être reliée à la précipitation de la phase T_1, Figure V-9. Cependant, la ductilité continue de diminuer, mais de manière moins abrupte, alors que la population de T_1 n'évolue que très peu durant le sur-revenu. L'évolution de la précipitation intra-granulaire de T_1 ne semble donc pas à elle seule permettre d'expliquer le comportement plastique de l'alliage.

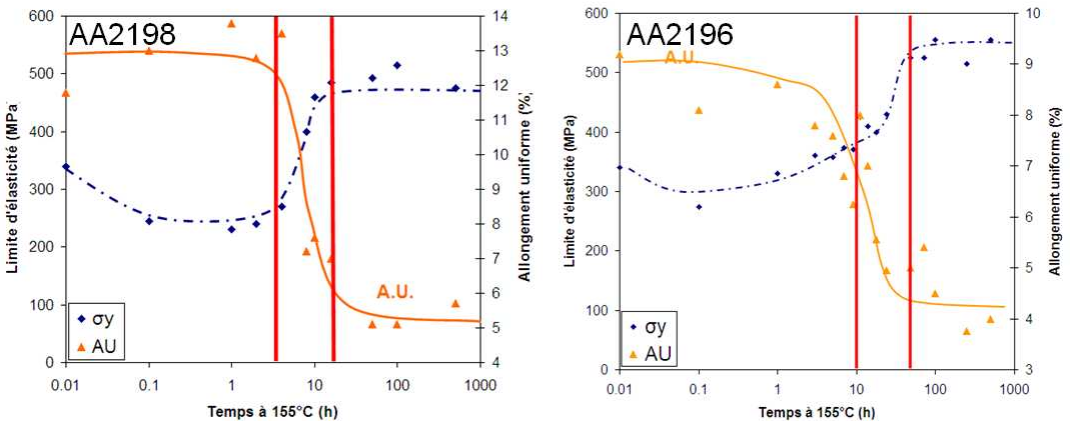


Figure V-9 : Evolution de la limite d'élasticité et de l'allongement uniforme (A.U.) dans les alliages AA2198 et AA2196. La zone où la fraction volumique de T_1 évolue de manière conséquente est indiquée entre les traits rouges. L'allongement uniforme continue de diminuer après la fin de l'évolution de la fraction volumique de T_1.

L'étude par microscopie optique et par microscopie confocale d'éprouvettes des deux alliages ayant subi un chargement en fatigue a montré la présence de bandes de glissement, après déformation plastique, dans tous les états étudiés. Ces bandes de glissement ont tendance à être très intenses avec une hauteur importante dans les états sous-revenus et voient leur hauteur diminuer avec le temps de revenu. Pour les deux alliages étudiés, on observe une hauteur maximale de bande entre 4 et 6 fois moins importante entre un état T351 et un état sur-revenu.

Les plaquettes de T_1 sont cisaillées en de nombreux endroits par les dislocations, nous l'avons vu dans la partie précédente. De plus les essais Bauschinger effectués sur les deux alliages de l'étude ont montré que la présence d'une précipitation dense de T_1 intra-granulaire menait à une réversibilité très importante du glissement (quasi-annulation de la limite d'élasticité retour) et à un niveau de contraintes internes en fin d'essai quasi-nul. Ces résultats suggèrent que la précipitation de T_1, de par sa dispersion homogène et son cisaillement par les dislocations permet une homogénéisation de la déformation dans l'alliage.

Ténacité et rupture : influence de la précipitation intergranulaire

Ténacité et ductilité

L'étude de l'évolution de la ténacité, dans le sens travers court dans l'alliage à bas lithium, au cours du revenu, a montré une forte similitude avec l'évolution de la ductilité. La ductilité dans cet alliage présente une importante diminution entre 4 et environ 20 heures à 155°C, ce qui correspond au début de la précipitation de T_1 jusqu'à la stabilisation de la fraction volumique. La cinétique d'évolution de la ténacité est légèrement décalée, avec une valeur quasi constante entre 8 et 24 heures à 155°C, puis une chute brutale entre 24 et 56 heures suivie d'une diminution continue mais moins intense. En parallèle à cette diminution de la ténacité, on observe une augmentation de la fraction de rupture intergranulaire dans les échantillons, Figure V-10.

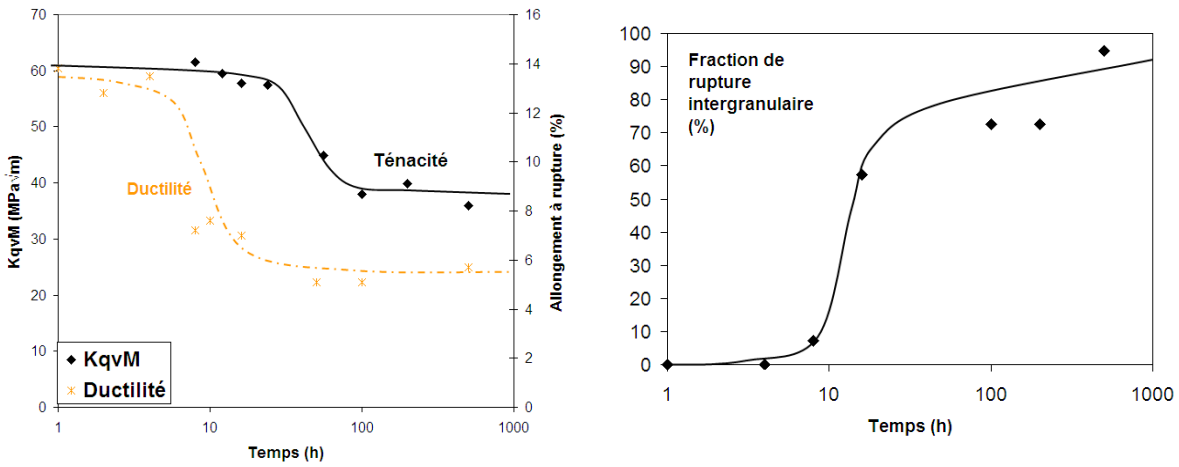


Figure V-10 : Evolution de la fraction de rupture intergranulaire dans les éprouvettes short-bars en fonction du temps de revenu et évolutions comparées de la ductilité et de la ténacité.

La précipitation intra-granulaire n'évoluant plus significativement entre 24 et 56 heures, on ne peut pas raisonnablement lier l'évolution de la ténacité à celle des précipités de T_1 dans la matrice. Des observations en MEB STEM et en MET HAADF ont montré la présence de nombreux précipités au cuivre au niveau des joints de grains. Certains joints sont totalement décorés d'un fin liseré de précipités dans des états sur-revenus. La chute continue de ductilité mais surtout celle de ténacité peuvent donc être reliées à cette précipitation intergranulaire.

L'évolution de la fraction de rupture intergranulaire qui continue d'augmenter avec le temps de revenu montre que la précipitation intergranulaire continue d'évoluer pendant le revenu et que plus l'alliage a subi un long revenu, plus sa ténacité sera faible. De plus les précipités présents aux joints de grains étant de taille plus importante, la concentration de contrainte autour de ces derniers augmente, facilitant ainsi la rupture lorsque des dislocations s'empilent sur les joints de grains par le biais des bandes de glissement expliquant ainsi la diminution de ductilité dans le cas d'un sur-revenu. Par rapport à d'autres familles d'alliages (comme les 7XXX Al-Zn-Cu-Mg) où on observe une remontée de la ténacité dans les états sur-revenus due à une baisse de la limite d'élasticité et à une augmentation de l'écrouissage, on a ici une baisse de la ténacité dominée par la précipitation intergranulaire.

Paramètres influençant la précipitation intergranulaire

Le temps de revenu affecte la rupture intergranulaire en augmentant la taille des précipités aux joints de grains. D'autres paramètres tels que la déformation et la vitesse de trempe après homogénéisation ont été testés. On a vu que la déformation n'influençait que peu la ténacité et donc la précipitation intergranulaire à un temps de revenu donné. Par contre à limite d'élasticité équivalente, il y a un gros écart entre un état ayant subi une traction (donc nécessitant un temps de revenu court pour atteindre l'état T8) et un état n'en ayant pas subi (donc devant être revenu plus longtemps pour arriver à une limite d'élasticité équivalente).

La caractérisation de l'effet de la vitesse de trempe a permis de confirmer l'hypothèse que la valeur de la ténacité dans le sens TC, et donc la rupture intergranulaire, était principalement liée à l'état de la précipitation intergranulaire. Plus la vitesse de trempe est lente, plus les précipités intergranulaires peuvent se développer durant cette trempe. On arrive ainsi à des états où la précipitation aux interfaces est grossière et on assiste, même sans traitement de revenu à de la rupture intergranulaire lors de l'essai mécanique. Le traitement de revenu effectué par la suite amplifie le phénomène en permettant à la fois la croissance des précipités intergranulaires et le développement de la phase T_1 dans la matrice.

Conclusions et perspectives

Conclusions

L'objectif principal de ce travail était de progresser dans la compréhension des évolutions microstructurales de deux alliages Al-Li-Cu durant le revenu à 155℃ et de faire le lien entre les différents états microstructuraux obtenus et les propriétés mécaniques résultantes.

Pour traiter ce problème nous avons commencé par effectuer une caractérisation microstructurale fine de chaque alliage au cours du revenu. Celle-ci a notamment permis grâce à des techniques expérimentales complémentaires (SAXS, MET) de mesurer les cinétiques de précipitation des principales phases durcissantes. L'effet du traitement thermomécanique antérieur au revenu, identifié dans la littérature comme étant un point clé sur le contrôle de la microstructure résultante a été étudié sur l'alliage AA2198. Ces résultats ont été intégrés dans un modèle de croissance des précipités.

D'autre part, nous avons mesuré les propriétés mécaniques et de tolérance aux dommages des alliages en les reliant aux états microstructuraux observés. Des essais de traction ont été effectués sur les deux alliages afin de mesurer leurs propriétés mécaniques pendant le revenu. Une approche de type Kocks Mecking a été utilisée pour étudier l'évolution de l'écrouissage. La composante cinématique de l'écrouissage a été étudiée à l'aide d'essais Bauschinger et de l'observation de l'évolution des bandes de glissement.

Enfin nous avons étudié l'évolution de la ténacité dans le sens travers court d'un alliage AA2198 en fonction du temps de revenu, mais également du traitement thermomécanique préalable au revenu et de la vitesse de trempe. Les résultats obtenus ont été reliés à l'évolution de la précipitation intergranulaire.

Les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

Evolution des microstructures

L'étude des évolutions microstructurales a montré que seules deux phases précipitaient de manière majoritaire dans les alliages étudiés à 155°C. Dans l'alliage AA2198 seule la phase T_1 (Al_2CuLi) précipite sous forme de plaquettes très anisotropes. La cinétique de croissance de ces plaquettes est très rapide, la fraction volumique des plaquettes n'évolue plus au bout d'une vingtaine d'heures à 155°C. La croissance s'effectue par un mécanisme d'allongement. Peu de phénomènes d'épaississement ont été observés et cet épaississement n'est visible sur quelques précipités qu'au bout d'une centaine d'heures de revenu. Dans l'alliage AA2196 contenant presque deux fois plus de lithium que l'alliage AA2198, la phase δ' (Al_3Li) sphérique est majoritaire à l'état T351 et durant les 15 premières heures du revenu. La phase T_1 commence à apparaître au bout d'une quinzaine d'heures à 155°C et sa fraction volumique évolue jusqu'à des temps de revenu d'environ 50 heures. Comme dans l'alliage AA2198, la phase T_1 n'épaissit que pour des temps de revenu très longs. Dans ces deux alliages, nous avons donc pu observer une microstructure composée majoritairement de précipités en plaquettes possédant un fort facteur de forme (de 50 à 70). Par leur forme, ces précipités permettent d'éviter la formation de PFZ au niveau des joints de grains, contrairement à δ'.

Influence du traitement thermomécanique

L'effet du traitement thermomécanique sur la microstructure de revenu a été étudié pour l'alliage AA2198. L'ordre traction / maturation n'a aucun effet visible sur la microstructure finale. Cela a été expliqué par la dissolution durant la montée en température des amas au cuivre présents dans la microstructure à température ambiante. Ces amas sont affectés par l'ordre traction / maturation, mais l'étude de la précipitation au cours du revenu a permis de décorréler leur évolution de celle des précipités T_1.

L'importance d'effectuer une déformation plastique de l'ordre de 2% avant le revenu a par contre été clairement mise en évidence. Sans déformation plastique, et à temps de revenu équivalent, la microstructure est composée de précipités grossiers de T_1 menant à une limite d'élasticité inférieure de 150 MPa à celle d'un alliage déformé 2% à temps de revenu égal. Cette différence a été expliquée en termes de cinétique de précipitation. Après 100 heures de revenu, un alliage non déformé aura une microstructure et des propriétés mécaniques similaires à un alliage déformé 2% et revenu 16 heures. Effectuer une déformation supérieure à 2% n'a par contre que peu d'effet sur la cinétique de précipitation résultante.

Propriétés mécaniques et écrouissage

L'évolution de la limite d'élasticité a été reliée à l'évolution de la précipitation de T_1, dans les deux alliages. Ce précipité est l'acteur principal du durcissement et une fois sa fraction volumique proche de l'équilibre, la limite d'élasticité des alliages se stabilise et n'évolue plus durant le reste du revenu. L'évolution de la ductilité de l'alliage a également été corrélée à l'apparition de la précipitation de T_1 mais semble également liée au temps de revenu. Une fois la microstructure composée d'une population homogène de précipités T_1, les alliages ne s'écrouissent que peu, de l'ordre de 50MPa. Ce faible écrouissage a été expliqué par le cisaillement systématique, et en de nombreux endroits des précipités T_1 qui permet d'obtenir une réversibilité importante du glissement des dislocations.

Evolution de la tolérance aux dommages

Les alliages étudiés présentent une forte tendance à la rupture intergranulaire une fois qu'ils ont atteint l'état T851. Les essais short-bars dans le sens travers court sur l'alliage AA2198 ont mis en évidence une chute importante de la ténacité dans cette direction de sollicitation avec le temps de revenu. L'étude des faciès de rupture mais également de l'effet de la trempe et du traitement thermomécanique antérieur au revenu sur la ténacité ont permis de décorréler cette chute de ténacité avec l'évolution de la précipitation intra-granulaire. Les résultats obtenus font clairement le lien entre la chute de ténacité et la croissance des précipités aux joints de grains. La croissance de ces précipités, dépendante du temps de revenu a également été mise en avant pour expliquer la chute de ductilité continue observée même après la stabilisation de la limite d'élasticité.

Dans une perspective de problématique industrielle, les nouveaux alliages de la série 2xxx sont basés sur un compromis de composition Li/Cu permettant à la fois d'obtenir un allègement significatif des structures et de conserver des bonnes propriétés mécaniques et une bonne tolérance aux dommages non influencée par le vieillissement en service.

Cette étude a montré une différence importante de cinétique de précipitation de la principale phase durcissante, T_1, en fonction de la composition. Un alliage peu chargé en lithium aura des propriétés mécaniques moins élevées d'environ 50 MPa qu'un alliage contenant une plus forte teneur en lithium. Cependant, le temps de revenu nécessaire pour atteindre le pic de durcissement dans un alliage faiblement chargé en lithium est presque 3 fois moins important que dans un alliage contenant un peu moins du double de lithium. Cette différence significative peut avoir un impact non négligeable sur la tolérance aux dommages de ces alliages qui a directement été reliée au temps de revenu. De plus les calculs de composition à l'état T851 ont montré une forte teneur de lithium résiduel en solution solide dans l'alliage AA2196 pouvant mener à une précipitation secondaire de δ' en service connue pour avoir des effets néfastes sur la tolérance aux dommages. A contrario, des observations menées sur un alliage AA2198 en état T851 survieilli 3000 heures à 80℃ ont montré qu'il n'y avait pas apparition de δ' secondaire.

D'autre part, notre étude a montré que les microstructures de précipitation dépendaient notablement de la composition de l'alliage. Ces microstructures peuvent impacter d'autres propriétés importantes, comme la tenue en fatigue ou la résistance à la corrosion.

Ainsi, les résultats mis en évidence par ce travail offrent des perspectives industrielles de développement pouvant être combinées avec les résultats obtenus par les autres études du projet ALICANTDE afin d'améliorer le compromis limite d'élasticité / ténacité / tenue en fatigue dans ces alliages.

Perspectives

Afin de valider les hypothèses présentées dans ce chapitre de discussion, différents axes d'étude sont envisageables.

Compréhension des mécanismes de germination de T_1

Nous avons montré que quelle que soit la composition de la nuance étudiée, la principale phase durcissante était le précipité T_1. L'évolution de la morphologie de ces précipités a été étudiée et nous avons pu observer que les plaquettes gardent une épaisseur quasi-constante durant tout le traitement thermique. L'allongement des plaquettes est par contre très important menant à des facteurs de forme compris entre 50 et 80, les rendant ainsi fortement vulnérables à de multiples cisaillements, mais permettant d'autre part une très bonne réversibilité du glissement.

La germination de ce précipité nécessite un temps d'incubation important, qui dépend de la composition, par la présence éventuelle d'autres précipités consommant des éléments nécessaires à la germination de T_1, mais également de la déformation apportée à l'alliage avant le revenu.

Plusieurs études peuvent être menées de manière couplée ou indépendante afin de mieux comprendre l'influence de ces paramètres.

Effet de la température de revenu.

Ce paramètre serait un des points clé de l'approfondissement de cette étude. Tout d'abord, une température plus élevée devrait accélérer la cinétique de revenu et ainsi mener à un équilibre plus rapide. Toutefois la littérature préconise d'éviter des températures supérieures à 150℃, menant à la précipitation de phases interg ranulaires telles que T_2 (Csontos et Starke 2005).

D'un point de vue académique il serait intéressant d'étudier l'influence de la température sur les cinétiques d'épaississement et de croissance des plaquettes ainsi que l'effet obtenu sur les propriétés mécaniques, notamment sur la limite d'élasticité.

Une température de revenu plus faible pourrait également être intéressante, cela permettrait notamment de mesurer précisément le temps d'incubation nécessaire à la germination de la phase T_1 dans un système donné en fonction de la température. On pourrait ainsi déterminer si la température est le paramètre clé contrôlant la germination de ce précipité (donc l'énergie d'activation nécessaire à la formation d'un super-cran de hauteur 1nm (Guyot 2009)) ou s'il s'agit d'un autre paramètre comme par exemple le nombre de sites de germination, lié au taux de déformation appliqué, ou bien encore à des effets de ségrégation d'éléments tels que l'argent et le magnésium.

Effet du taux de déformation

Dans l'alliage à basse teneur en lithium (AA2198) nous avons mis en évidence par des mesures de dureté que l'absence de déformation avant revenu menait à une cinétique de précipitation de T_1 très lente. L'application de 2% de déformation suffisant à augmenter d'un facteur 10 la cinétique de réaction.

Tout d'abord il pourrait être intéressant d'effectuer une expérience de revenu à 155℃ suivie par SAXS *insitu* sur un alliage non déformé. Cela permettrait de mesurer le temps d'incubation nécessaire à la précipitation de T_1 sans déformation, et également d'obtenir une évolution de la cinétique de croissance de ces précipités. Ces deux paramètres apporteraient un raffinement non négligeable au modèle de croissance proposé.

L'effet d'une prédéformation sur l'alliage à fort taux de lithium n'a pas été testé. Encore une fois, cette étude pourrait s'avérer intéressante pour plusieurs raisons. Nous avons proposé que la cinétique de germination de T_1 était fortement influencée par la présence d'argent et de magnésium mais on peut également penser a un écrantage de la diffusion par les précipités δ'. Une absence de prédéformation devrait diminuer le nombre de sites de germination de T_1 et ainsi mener à des cinétiques très lentes. Il est même possible que dans ce cas, on observe une microstructure composée principalement de δ' et de précipités θ' durant une partie du revenu.

L'augmentation du taux de déformation au delà de 2% pourrait par contre avoir un effet plus important que dans l'alliage à bas lithium. En effet, une augmentation du taux de déformation conduit à une augmentation de la densité de dislocations et donc à une augmentation de la proportion de précipités δ' cisaillés (et donc probablement dissous vu leur faible taille) à l'ambiante. La fraction volumique initiale de δ' devrait donc évoluer durant le revenu de façon différente de celle de l'alliage déformé 2%, ce qui peut ensuite modifier la cinétique de germination de T_1.

Enfin, une autre piste d'investigation serait d'étudier l'effet d'une déformation plastique durant le revenu sur le cisaillement de T_1 et sur la croissance de ces précipités.

Influence de la composition

On a pu le voir, la composition a une influence importante sur la cinétique de précipitation de T_1 mais il reste difficile d'identifier les contributions indépendantes du lithium et du cuivre. Pour identifier plus précisément l'influence directe de chaque élément, on pourrait imaginer étudier la précipitation lors du revenu dans des alliages à gradient de composition (couples de diffusion ou soudures FSW). La formation ou non de telle ou telle phase (δ', T_1, θ' notamment) permettrait alors de déterminer les compositions seuils de formation de ces précipités à une température donnée.

Etude des propriétés mécaniques

Hormis l'étude de l'interaction entre les précipités T_1 et les dislocations, ainsi que l'influence qu'ont ces derniers sur l'homogénéisation de la déformation, la question de l'anisotropie de la déformation dans ce type d'alliages peut se poser. La littérature met en avant une forte différence de propriétés mécaniques en fonction de la direction de chargement (Kim et Lee 1993). Ces paramètres sont en cours d'étude au Centre des Matériaux à Paris, et font partie de la seconde thèse de ce projet.

Dans le cadre de l'étude de l'interaction entre T_1 et les dislocations, de nouveaux essais Bauschinger pourraient être envisagés, avec cette fois une vitesse de chargement quasi-statique, et un essai en un seul cycle traction/compression menant au flambage de l'éprouvette. La mesure des contraintes internes en fonction de l'état de précipitation et du taux de déformation retour serait ainsi plus précise et sans doute plus reproductible.

La combinaison de ces mesures de contraintes internes, d'anisotropie de déformation, et d'interaction entre les dislocations et la phase T_1 devrait permettre une modélisation d'une loi de durcissement apportée par les précipités. Dans un premier temps cette loi pourrait être calibrée dans le cas d'un alliage faiblement allié, et par la suite adaptée pour un alliage présentant à la fois T_1 et δ' pour lequel il semble nécessaire de calibrer une loi de mélange des contributions au durcissement comme celle présentée dans l'équation (V.5).

La ténacité dans le sens travers court, et donc l'influence de la précipitation intergranulaire n'a pas été étudiée dans l'alliage à forte concentration de lithium. Des observations en MEB STEM ont montré la présence de nombreux précipités intergranulaires (cf. Chapitre IV). Les temps de revenu pour arriver au pic de dureté dans cet alliage étant plus longs que dans l'alliage à bas lithium, il serait donc très intéressant de voir l'impact de cette différence de temps de revenu sur l'évolution de la ténacité.

Annexe : Correction des données de diffusion centrale dans le cas d'un polycristal texturé contenant des précipités fortement anisotropes

Dans cette annexe, nous présenterons brièvement les corrections nécessaires à l'application du modèle de (Fratzl, Langmayr et al. 1993) dans le cas d'un polycristal texturé. Nous rappelerons d'abord la base des deux facteurs correctifs à prendre en compte pour traiter les données, puis nous expliquerons la méthode utilisée au long de cette thèse. Ces résultats sont le fruit des travaux de recherche de Fréderic De Geuser, au laboratoire SIMaP.

Différences avec le modèle du monocristal parfait

Désorientation des grains

Le modèle proposé par Fratzl et *al.* et présenté dans le Chapitre II de cette étude est applicable uniquement dans le cas d'un monocristal. Pour un polycristal sans aucune texture, le signal de diffusion centrale qui est une moyenne obtenue sur une distribution aléatoire de grains est isotrope. Nous avons montré que dans le cas des alliages Al-Cu-Li étudiés, la présence d'une forte texture de laminage de type {110}<112> conduisait à des trainées de diffusion selon certaines orientations de l'espace uniquement menant ainsi à un signal anisotrope dans lequel on retrouvait la contribution de chaque famille de précipité.

Lors de l'analyse de texture de l'alliage AA2198, une forte distribution angulaire d'orientations a été observée au niveau des pôles. Cette distribution est clairement visible sur la Figure A - 1 qui représente les figures de pôles pour les directions {111} et {002} avec une mise en évidence en pointillés des directions qui sont presque à 90° par rapport à ces directions donc qui donnent naissance à des trainées de diffusion. Deux composantes peuvent être identifiées. Une composante de torsion qui a une faible distribution angulaire de désorientations, de l'ordre de 5° correspondant à la rotation des grains dans le plan de l'échantillon, et une composante plus importante, dite d'inclinaison ou « tilt » concernant une plage angulaire de 20 à 25° et qui correspond à la rotation des grains autour de la direction cristallographique <112>. L'influence de ces composantes peut être observée sur la Figure A - 2.

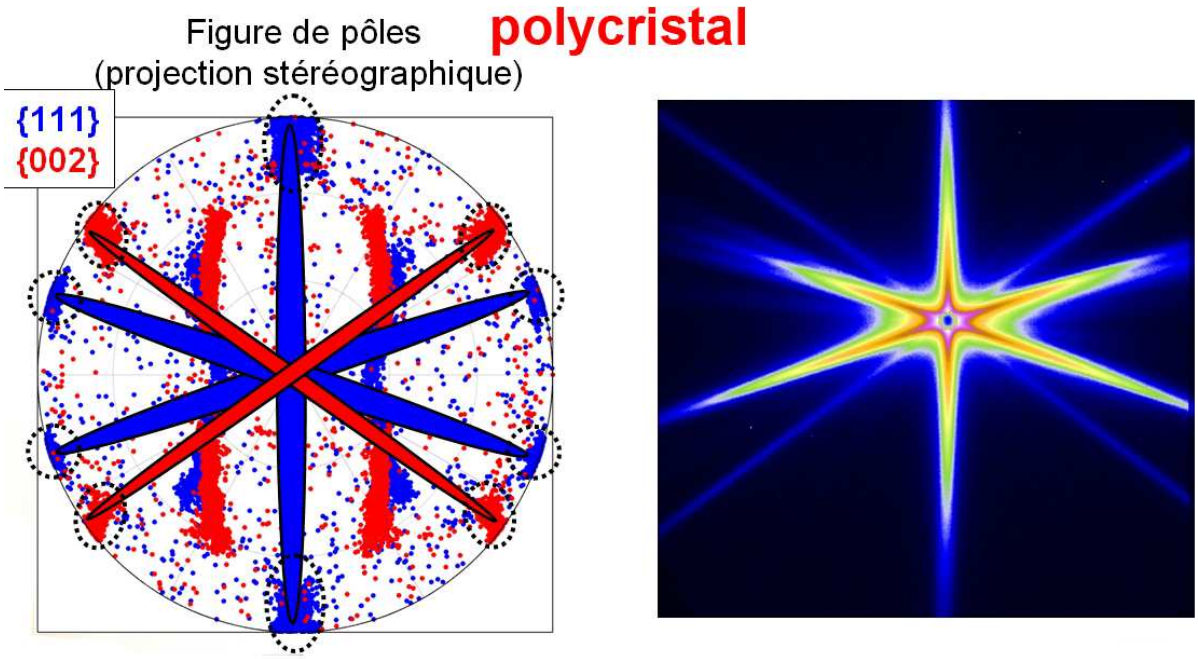


Figure A - 1 : Comparaison entre un cliché de diffusion centrale et une projection stéréographique des pôles {111} et {002} d'un alliage AA2198. On observe sur la projection stéréographique la distribution des désorientations autour de chaque pôle.

Effet de la courbure de la sphère d'Ewald

Ce phénomène est lié à la nature même d'une expérience de diffusion aux petits angles. On effectue une transformée de Fourier de l'échantillon et cette transformée est analysée sur un détecteur bidimensionnel. Comme en microscopie électronique à transmission, l'ensemble des points observés sur le détecteur correspond à l'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque. En règle générale, on admet qu'en diffusion centrale, la sphère d'Ewald est considérée comme infiniment plate puisqu'on travaille à très petits angles.

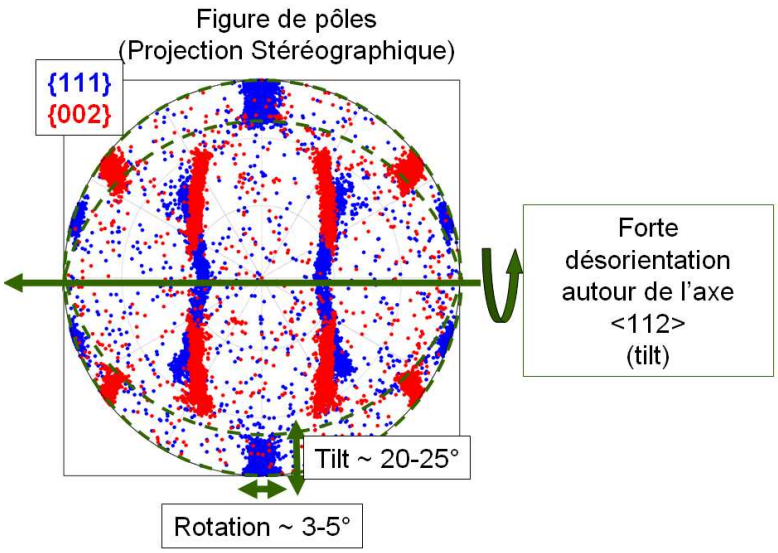


Figure A - 2 : Schéma de l'amplitude des deux composantes de désorientation, rotation et tilt, sur une figure de pôles de l'alliage AA2198.

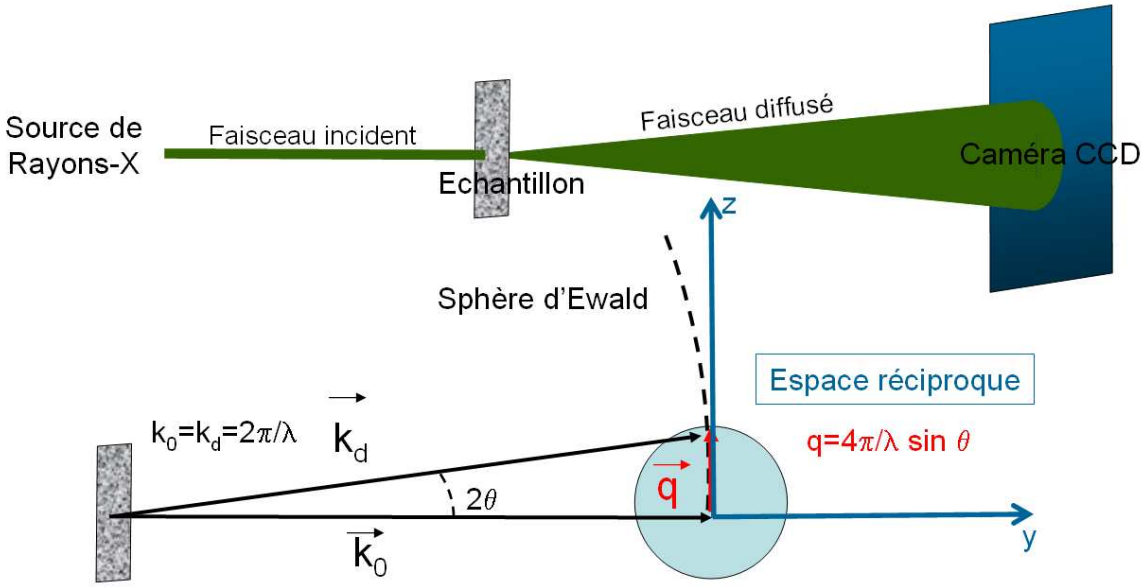


Figure A - 3 : Schéma de l'évolution du faisceau de rayons-X lors d'une expérience SAXS depuis la source et jusqu'à la caméra CCD. On représente également les faisceaux incidents et diffusés donnant naissance à vecteur de diffusion dont la norme, *q*, respecte l'hypothèse des petits angles.

Dans le cas d'objets de dimensions importantes, le signal diffusé dans une expérience de SAXS donne lieu à un ensemble de vecteurs de diffusion situés très près du faisceau transmis. L'angle 2θ entre le faisceau transmis et le faisceau diffusé est faible, l'approximation d'une diffusion « aux petits angles » est vérifiée, Figure A - 3. Dans le cas de plaquettes très fines, le signal diffusé est anisotrope : la composante q_z, projection du vecteur de diffusion sur l'axe *z* de ce signal, donne lieu à une diffusion allant très loin dans l'espace réciproque. L'hypothèse de la diffusion aux petits angles n'est plus vérifiée puisque la projection suivant l'axe *z* du vecteur de diffusion *q* ne sera plus égale à $4\pi sin\theta / \lambda$. Le signal recueilli a donc une intensité plus faible que le signal que l'on aurait recueilli dans le cas d'une sphère infiniment plate.

Dans ce cas, le vecteur de diffusion doit être séparé en deux composantes, une composante selon *z* et une composante selon *y*:

$$q_z = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \cos\theta \tag{A.1}$$

$$q_y = \frac{4\pi \sin^2\theta}{\lambda} \tag{A.2}$$

La décroissance de l'intensité du signal conduit à une surestimation des tailles mesurées. On peut décrire l'intensité comme le produit de deux composantes (Fratzl, Langmayr et al. 1993), (A.3). La composante tangentielle q_y est liée à l'évolution de longueur des plaquettes. Comme $L >> e$, son influence est non négligeable.

$$I \propto \exp\left(-\frac{q_z^2 e^2}{12}\right) \exp\left(-\frac{q_y^2 L^2}{8}\right) \tag{A.3}$$

La décroissance accélérée de l'intensité diffusée liée à la courbure de la sphère d'Ewald peut être observée aussi bien dans le cas d'un monocristal que d'un polycristal, elle ne dépend que de la taille des objets observés. Dans le cas des échantillons étudiés, on a vu que deux composantes de désorientation existaient, une composante de rotation qui se produit dans le plan de l'échantillon et donc dans le plan du détecteur, et une composante de tilt qui se produit autour d'une direction d'orientation des grains. La distribution d'angles en tilt est relativement importante, de l'ordre de 20°. Aux énergies considérées cette valeur est supérieure à l'angle maximal des vecteurs de diffusion observés sur le détecteur 2D, θ_{max}. Les trainées engendrées par les précipités situés sur les plans appartenant à cette distribution d'orientation donnent un signal représentant la moyenne des intensités des trainées situées « avant » (intensité sous-estimée) et « après » (intensité surestimée) l'axe *z*. Cette gamme de distribution d'orientation de tilt limite l'effet de la sphère d'Ewald, comme cela est schématisé dans la Figure A - 5.

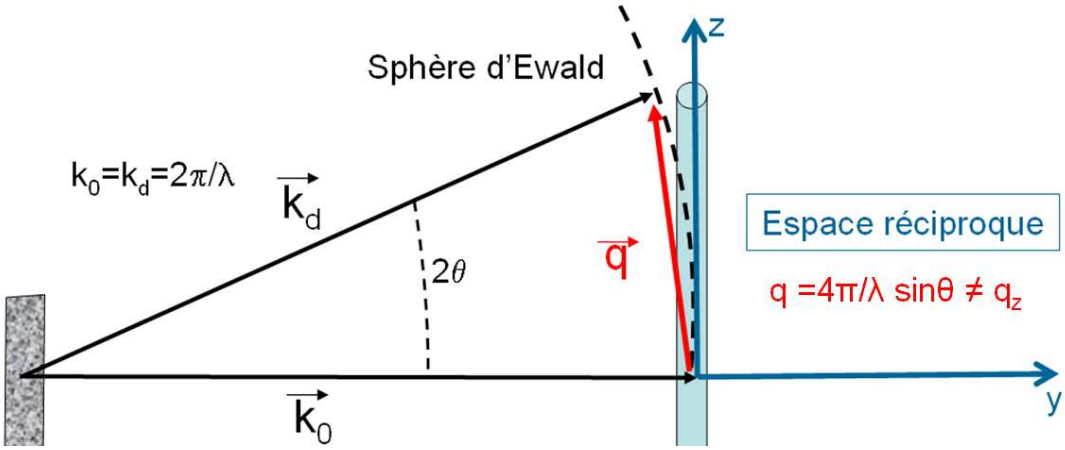


Figure A - 4 : Cas ou l'objet diffusant mène à un signal explorant une grande partie de l'espace réciproque ne permettant plus de se satisfaire de l'approximation des petits angles.

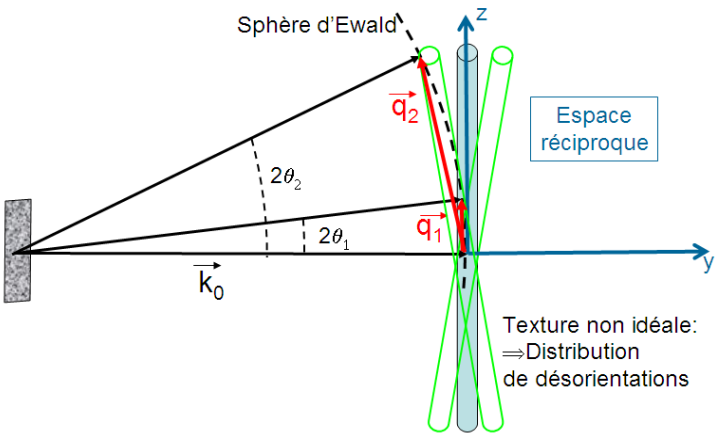


Figure A - 5 : Compensation de l'effet de sphère d'Ewald par la distribution de désorientations tilt.

Des simulations sur le signal résultant dans un monocristal et dans un polycristal montrant la décroissance anticipée de l'intensité causée par l'effet de sphère d'Ewald sont présentées ci-dessous.

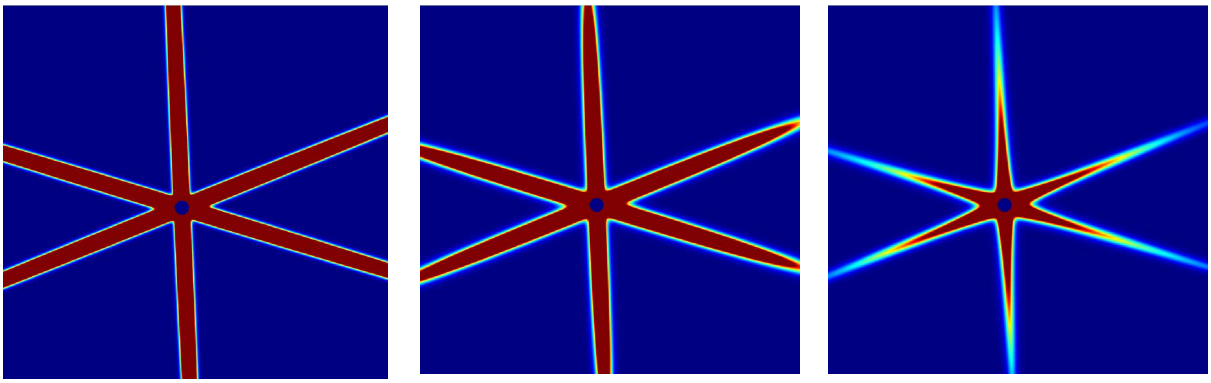


Figure A - 6 : Signaux SAXS simulés, obtenus à partir d'une microstructure composée de T_1 d'épaisseur 1nm et de longueur moyenne 40nm. a) Signal tel qu'observé dans un monocristal sans effet de sphère d'Ewald. b) Signal observé dans un monocristal avec effet de sphère d'Ewald. c) Signal observé dans un polycristal texturé avec effet de sphère d'Ewald.

Adaptation du traitement des données

Compte tenu de l'effet important apporté sur le signal diffusé par la courbure de la sphère d'Ewald et la distribution de désorientations, la méthode de traitement des données proposée par (Fratzl, Langmayr et al. 1993) qui consiste à effectuer une coupe longitudinale et latérale de la trainée pour obtenir respectivement l'épaisseur et la longueur des plaquettes doit être réexaminée.

A l'instar d'un globe terrestre représenté en cartographie plane, il est possible depuis une image SAXS d'obtenir un profil « plat » représentant l'évolution de l'intensité du signal en fonction d'un angle dont l'origine est définie arbitrairement depuis le centre de l'image. Dans cette représentation présentée Figure A - 7, le signal est composé d'un empilement de signaux radiaux représentés à plat, un pour chaque valeur que peut prendre *q*, la norme du vecteur de diffusion.

A partir de cette représentation il est possible d'isoler le signal pour une valeur donnée de *q.* Le signal obtenu sera similaire à celui présenté en Figure A - 7, pris ici pour une valeur de *q* égale à 0.2 $Å^{-1}$. Ce signal peut être approximé à une somme de gaussiennes, d'amplitude *A* et d'écart-type angulaire *σ.* Il est également possible de soustraire un fond constant général pour toute l'image (*BdF*). Le signal *I(a)* représenté ainsi en fonction de l'angle a peut alors s'écrire:

$$I(a) = BdF + A_1 \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\left[(a - a_{c,1})\right]^2}{\sigma_1^2}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\left[(a - a_{c,2})\right]^2}{\sigma_2^2}\right) + ... \qquad \text{(A.4)}$$

Les valeurs $a_{c,1}$, …, $a_{c,n}$ représentent le centre de chaque fonction de Gauss.

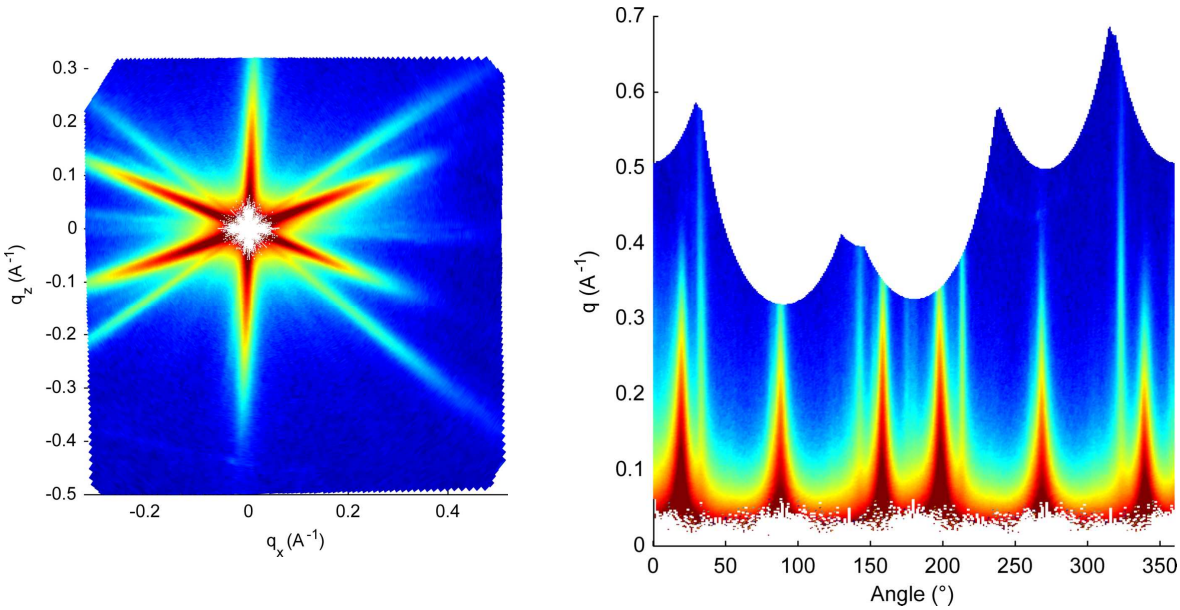


Figure A - 7 : Représentations classique et radiale d'un signal de diffusion centrale anisotrope.

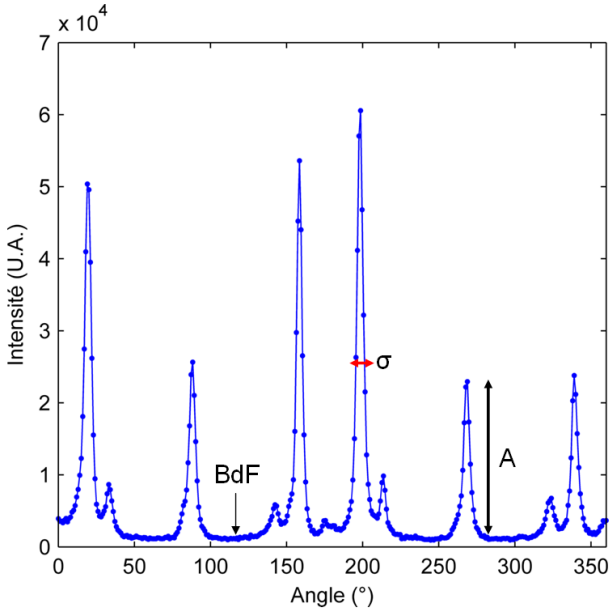


Figure A - 8 : Signal radial obtenu pour une valeur de *q* de 0.2 Å^{-1}. Sont également représentées l'amplitude et la largeur des fonctions de Gauss et le fond constant.

On réalise un ajustement pour chaque valeur de *q*. En isolant chaque fonction qui correspond à une trainée de diffusion particulière, on obtient donc des informations sur l'évolution de l'épaisseur et de la longueur du précipité, en fonction de *q*.

Calcul de la longueur des plaquettes

Dans le modèle proposé par (Fratzl, Langmayr et al. 1993), la longueur des plaquettes peut être calculée en effectuant une coupe transversale à la trainée et ce pour n'importe quelle valeur de q_z. Dans le cas d'un polycristal, la largeur de la trainée n'est pas constante, et bien que leurs intensités soient faibles pour les fortes valeurs de q_z, les trainées ont tendance à s'évaser ne permettant pas d'appliquer l'approximation proposée. Cet élargissement est causé par la composante rotationnelle de la désorientation des grains.

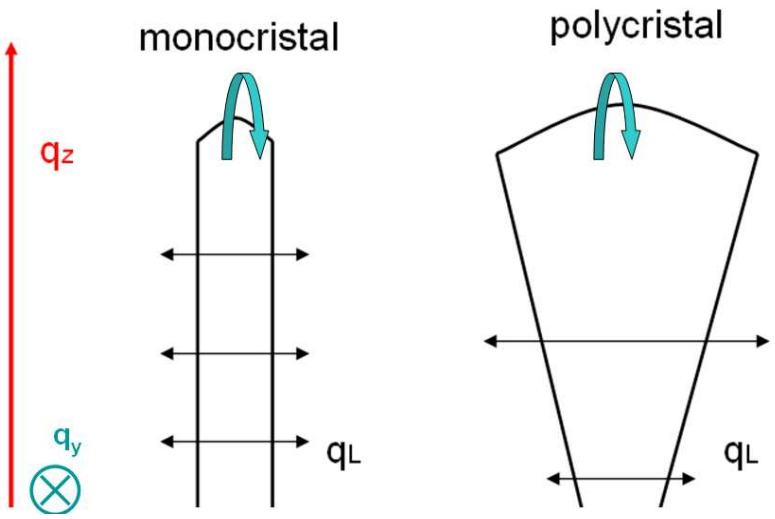


Figure A - 9 : Evolution de la forme de la trainée pour les grandes valeurs de q_z dans un monocristal et dans un polycristal à une intensité donnée. La longueur des plaquettes est donnée par l'évolution de *I* en fonction de q_L. Cet élargissement est dî à l'effet de rotation. L'effet de la désorientation tilt est également montré en bleu.

L'évolution de la valeur de q_L le long de la trainée va donc dépendre de q_z et de σ. D'après le modèle de Fratzl et *al*., la longueur *L* des plaquettes est reliée à l'intensité par :

$$I = cte * \exp\left(-\frac{L^2 q_L^2}{8}\right) \tag{A.6}$$

Cette équation permet de calculer une longueur dit apparente, directement depuis la largeur de la gaussienne où $L_{app} = 2 / (\sigma.q_z)$. La représentation de cette longueur apparente en fonction de q_z suit une loi décroissante qui peut être approximée par une lorentzienne centrée sur $q_z = 0$ et d'amplitude L où L est cette fois la longueur réelle de la plaquette, Figure A - 10. Les valeurs de q utilisées ne permettent pas de remonter jusqu'à $q_z = 0$ puisque l'on se retrouverait dans le puits. L'équation d'une lorentzienne d'amplitude L en fonction de q_z permet par contre d'obtenir une évolution linéaire de l'inverse de la longueur en fonction de q_z^2 et ainsi de remonter à une approximation de l'ordonnée à l'origine et donc à la valeur réelle de la longueur des plaquettes.

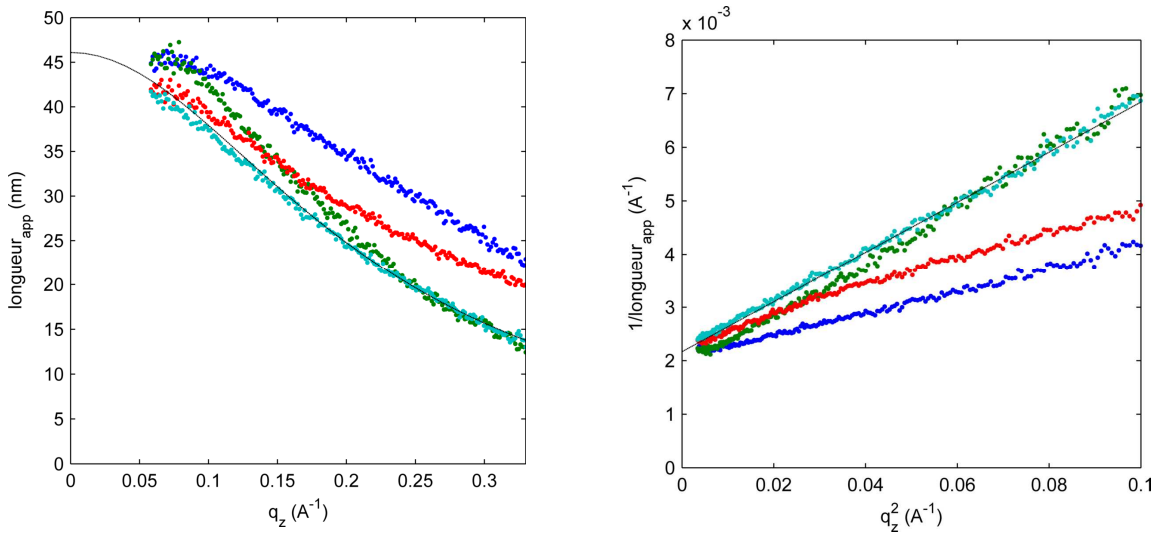


Figure A - 10 : Evolution pour 4 trainées de diffusion du même échantillon de la longueur apparente et de l'inverse de la longueur apparente en fonction de q_z et q_z^2. On voit bien que les valeurs convergent vers une valeur prédite par une lorentzienne centrée en $q_z = 0$ (en noir) donnant une bonne approximation de la longueur réelle.

Calcul de l'épaisseur des plaquettes

L'amplitude de chaque fonction correspond à l'intensité diffusée le long de la trainée de diffusion et est donc reliée à l'épaisseur de la plaquette. L'intensité diffusée obtenue pour une valeur de q_z donné et pour une trainée distincte peut s'écrire :

$$I_{corr}^2 = Aq_z^2\sigma \qquad \text{(A.5)}$$

L'amplitude de la gaussienne est multipliée par l'écart type angulaire σ et par q_z, ce qui permet une intégration sur toute la surface de la trainée de diffusion, en transformant l'écart type angulaire en écart type en q. Cette intégration prend en compte l'influence de l'élargissement de la trainée pour les grandes valeurs de q_z qui induit une diminution plus rapide de l'intensité en son centre, Figure A - 9. On multiplie à nouveau cette valeur par q_z afin de prendre en compte les effets dûs à la désorientation en tilt. Il est alors possible en effectuant ce calcul pour chaque valeur de q de remonter à l'épaisseur e des plaquettes par un simple tracé de Guinier en log(I_{corr}) =f(q_z^2).

$$I_{corr} = Cte * \exp\left(-\frac{q_z^2 e^2}{12}\right) \tag{A.6}$$

Références bibliographiques

Ahmad, M. et T. Ericsson (1985). "Coarsening of δ', T1, S' phases in an Al-Li-Cu-Mg alloy." Scripta Metallurgica **19**(4): 457-462.

Air&Cosmos (2006). "Dossier Special A350." Air & Cosmos **20225**: 16-47.

ASTM-International (2002). Standard test method for plain-strain (chevron-notch) fracture toughness of metallic materials. ASTM-International. **E 1304-97**.

Bastow, T. J. et A. J. Hill (2006). "Early stage hardening in ALCuMg alloy studied by Cu nuclear magnetic resonnance and positron annihilation." Materials Science Forum **519-521**: 1355-1360.

Blankenship, C. P. J., E. Hornbogen, et al. (1993). "Predicting slip behavior in alloys containing shearable and strong particles." Materials Science and Engineering **A169**: 33-41.

Blankenship, C. P. J. et E. A. J. Starke (1994). "Structure property relationships in Al-Li-Cu-Mg-Ag-Zr alloy X2095." Acta Metallurgica et Materialia **42**(3): 845-855.

Blavette, D., A. Bostel, et al. (1994). "The tomographic atom-probe: a three-dimensional nanoanalytical tool on subnanometric scale." Journal of trace and microprobe techniques **12**(1-2): 17-35.

Brechet, Y. (1987). Fatigue des alliages binaires Aluminium-Lithium: un exemple de localisation de la déformation plastique. INPG. Grenoble, Thèse INPG.

Brechet, Y. et Y. Estrin (1995). "On the influence of precipitation on the Portevin - Le Chatelier effect." Acta Metallurgica et Materialia **43**(3): 955-963.

Cassada, W. A., G. J. Shiflet, et al. (1986). "Grain boundary with five fold diffraction symmetry in an Al-Li-Cu Alloy." Scripta Metallurgica **20**(5): 751-756.

Cassada, W. A., G. J. Shiflet, et al. (1991). "The effect of plastic deformation on Al_2CuLi (T1) precipitation." Metallurgical Transactions A **22A**(February): 299-306.

Cassada, W. A., G. J. Shiflet, et al. (1991). "Mechanism of Al_2CuLi (T1) nucleation and growth." Metallurgical Transactions A **22A**(February): 287-297.

Chaturvedi, M. C. et D. L. Chen (2006). "Microstructural characterization and fatigue properties of 2195 Al-Li alloy." materials Science Forum **519-521**: 147-152.

Csontos, A. A. et E. A. Starke (2005). "The effect of inhomogeneous plastic deformation on the ductility and fracture behavior of age hardenable aluminum alloys." International Journal of Plasticity **21**(6): 1097-1118.

Csontos, A. A. et E. A. J. Starke (2000). "The effect of processing and microstructure development on the slip and fracture behaviour of the 2.1 wt% Li AF/C-489 and 1.8 wt% Af/C-458 Al-Li-Cu-X alloys." Metallurgical and Materials Transcations A **31A**(August): 1965-1976.

Da Costa Teixeira, J., L. Bourgeois, et al. (2008). The influence of plate-shaped shear-resistant precipitates on the work hardening of Al-Cu based alloys: development of a quantitative description of the σy / εu correlation. ICAA11, Aachen.

Da Costa Teixeira, J., L. Bourgeois, et al. (2009). "The effect of shear-resistant, plate-shaped precipitates on the work hardening of Al alloys: Towards a prediction of the strenght-elongation correlation." Acta Materialia **Article in Press**.

Da Costa Teixeira, J., D. G. Cram, et al. (2008). "On the strenghtening response of aluminium alloys containing shear-resistant plate-shaped precipitates." Acta Materialia **doi: 10.1016/j.actamat.2008.08.023**.

De Geuser, F. (2010). Peronnal Communication - T1 Thickening as a function of temperature.

De Geuser, F., B. Gault, et al. (2008). Atom probe tomography and transmission electron microscopy study of T1 and θ' precipitation in an Al-Li-Cu-Mg-Ag. International Conference on Aluminium Alloys 11, Aachen.

Deschamps, A. (1997). Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu, Thèse INPG.

Deschamps, A., Y. Brechet, et al. (1996). "Study of large strain deformation of dilute solid solutions of Al-Cu using channel-die compression." Materials Science and Engineering **A207**: 143-152.

Deschamps, A., S. Esmaeili, et al. (2000). "Strain hardening in relation to micorstructure in precipitation hardening materials." J.Phys. IV France, Proceedings of the 6th Japan-France Materials Science Seminar **10**(PR6): 151-156.

Dinsdale, K., B. Noble, et al. (1988). "Development of mechanical properties un Al-Li-Zn-Mg-Cu alloys." Materials Science and Engineering A **A104**: 75-84.

Donkor, F., M. R. Edwards, et al. (1992). Effects of prior cold rolling on the mechanical properties and ageing of the aluminium-lithium alloy 8090. Aluminium-Lithium 5.

Dubost, B. et P. Sainfort (1991). "Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium." Techniques de l'ingénieur(M240).

Dunlop, J. (2005). Approche par variable interne de fluage et recristallisation des alliages en zirconium. Thèse - INPG. Grenoble.

Duva, J. M., M. A. Daeubler, et al. (1988). "Large shearable particles lead to coarse slip in particle reinforced alloys." Acta Metallurgica **36**(3): 585-589.

Embury, J. D., W. J. Poole, et al. (2006). "The work hardening of single phase and multi phase aluminium alloys." Materials Science Forum **519-521**: 71-78.

Estrin, Y. (1996). Dislocation density-related constitutive modeling.

Estrin, Y. (1998). "Dislocation theory based constitutive modelling: foundations and applications." Journal of Materials Processing Technology **80-81**: 33-39.

Fragomeni, J., R. Wheeler, et al. (2005). "Effect of single and duplex aging on precipitation response, microstructure, and fatigue crack behavior in Al-Li-Cu alloc AF/C-458." Journal of materials Engineering and Performance **14**(1): 18-27.

Fratzl, P., F. Langmayr, et al. (1993). "Evaluation of 3D small-angle scattering for non-spherical particles in single crystals." Journal of Applied Crystallography **26**: 820-826.

Fribourg, G. (2009). Precipitation and plasticity couplings in a 7xxx series alloy: Application to thermomechanical treatments for distorion correction of aerospace components. Grenoble, Thèse Grenoble INP.

Gable, B. M., M. A. Pana, et al. (2002). "The role of trace additions on the T1 coarsening behaviour in Al-Li-Cu-X alloys." Materials Science Forum **396-402**: 699-704.

Gable, B. M., A. W. Zhu, et al. (2001). "The role of plastic deformation on the competitive microstructural evolution and mechanical properties of a novel Al-Cu-Li-X alloy." Journal of Light Metals **1**(14): 1-14.

Gao, N., M. J. Starink, et al. (2005). "Microstructure and precipitation in Al-Li-Cu-Mg-(Mn-Zr) alloys." Materials Science and Technology **21**(9): 1010-1018.

Garmestani, H., S. R. Kalidindi, et al. (2002). "Modeling the evolution of anisotropy in Al–Li alloys: application to Al–Li 2090-T8E41." International Journal of Plasticity **18**(10): 1373-1393.

Genevois, C. (2004). Genèse des microstructures lors du soudage par friction malaxage d'alliages d'aluminium de la série 2000 et 5000 et comportement mécanique résultant., Thèse INPG.

Gilmore, D. L. et E. A. J. Starke (1997). "Trace elements effects on precipitation processes and mechanical properties in an Al-Cu-Li alloy." Metallurgical and Materials Transcations A **28A**(July): 1399-1415.

Glatter, O. et O. Krattky (1982). Small-Angle X-ray Scattering, Academic Press.

Gomiero, P. (1990). Microstructure et propriétés mécaniques de l'alliage Al-Li-Cu-Mg (2091), Thèse INPG.

Gomiero, P., Y. Brechet, et al. (1992). "Microstructure and mechanical properties of a 2091AlLi Alloy--II. Mechanical properties: yield stress and work hardening." Acta Metallurgica et Materialia **40**(4): 857-861.

Gomiero, P., Y. Brechet, et al. (1992). "Microstructure and mechanical properties of a 2091AlLi Alloy--III. Quantitative analysis of Portevin Le Chatelier instabilities and relation to toughness in Al-Li, Al-Cu-Mg and Al-Li-Cu-Mg (2091) alloys." Acta Metallurgica et Materialia **40**(4): 863-871.

Gomiero, P., F. Livet, et al. (1992). "Microstructure and mechanical properties of a 2091AlLi Alloy--I. Microstructure investigated by SAXS and TEM." Acta Metallurgica et Materialia **40**(4): 847-855.

Gomiero, P., F. Livet, et al. (1991). "Double structural hardening in an AlLiCuMg alloy strudied by anomalous small angle X-ray scattering." Acta Metallurgica et Materialia **39**(12): 3007-3014.

Gregson, P. J. et H. M. Flower (1985). "Microstructural control of toughness in aluminium-lithium alloys." Acta Metallurgica **33**(3): 527-537.

Guinier, A. et G. Fournet (1955). Small-Angle scattering of X-Rays, J.Wiley & sons.

Gupta, R. K., N. Nayan, et al. (2006). "Development and characterization of Al-Li alloys." Materials Science and Engineering A **A420**: 228-234.

Guyot, P. (2009). Personnal Communication - Modélisation de la vitesse de croissance des plaquettes de T1.

Guyot, P. (2009). Propriétés mecaniques d'alliages AlLiCu 2050.

Hardy, H. K. et J. M. Silcock (1955-1956). J. Inst. Metals **84**(423).

Hillert, M. (1957). "The role of interfacial energy during solid state phase transformations." Jernkont. Ann. **141**: 11.

Hillert, M. (1998). Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations, Cambridge.

Howe, J. M., J. Lee, et al. (1988). "Structure and deformation behaviour of T1 precipitate plates in an Al-2Li-1Cu alloy." Metallurgical Transactions A **19A**: 2911-2920.

Huang, B. P. et Z. Q. Zheng (1998). "Independent and combined roles of trace Mg and Ag additions in properties precipitation process and precipitation kinetics of Al–Cu–Li–(Mg)–(Ag)–Zr–Ti alloys." Acta Materialia **46**(12): 4381-4393.

Huang, J. C. (1992). "On the crystal structure of the T1 pahse in Al-Li-Cu alloy." Scripta Metallurgica et Materialia **27**(6): 755-760.

Huang, J. C. et A. J. Ardell (1987). "Crystal structure and stability of T1 precipitates in aged Al-Li-Cu alloys." Materials Science and Technology **3**: 176-188.

Huang, J. C. et A. J. Ardell (1988). "Addition rules and the contribution of δ' precipitates to strenghtening of aged Al-Li-Cu alloys." Acta Metallurgica **36**(11): 2998-3006.

Huang, J. C. et A. J. Ardell (1988). "Precipitation strenghtening of binary Al-Li alloys by δ' precipitates." Materials Science and Engineering A **A104**: 169-156.

Hutchinson, C. R., X. Fan, et al. (2001). "On the origin of the high coarsening resistance of Ω plates in Al-Cu-Mg-Ag alloys." Acta Materialia **49**: 2827-2841.

Immarigeon, J.-P., R. T. Holt, et al. (1995). "Lightweight materials for aircraft applications." Materials Characterization **35**: 41-67.

Itoh, G., Q. Cui, et al. (1996). "Effects of a small addition of magnesium and silver on the precipitation of T1 phase in an Al---4%Cu---1.1%Li---0.2%Zr alloy." Materials Science and Engineering A **211**(1-2): 128-137.

Karlik, M. et B. Jouffrey "Etude des métaux par microscopie electronique en transmission (MET); Microscope echantillons et diffraction." Techniques de l'ingénieur **TI-m4134**.

Khireddine, D., R. Rahouadj, et al. (1989). "The influence of δ' and S' precipitation on low cycle fatigue behaviour of an aluminium alloy." Acta Metallurgica **37**(1): 191-201.

Kim, J. D. et J. k. Park (1993). "Effect of stretching on the precipitation kinetics of an Al-2.0Li-2.8Cu-0.5Mg(-0.13Zr) alloy." Metallurgical Transactions A **24A**(December): 2613-2621.

Kim, N. J. (1992). "Structure and properties of rapidly solidified Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys with a high zirconium content." Materials Science and Engineering A **A158**: 103-110.

Kim, N. J. et E. W. Lee (1993). "Effect of T1 precipitate on the anisotropy of Al-Li alloy 2090." Acta Metallurgica et Materialia **41**(3): 941-948.

Kocks, U. F. (1976). "Laws for work-hardening and low-temprature creep." Journal of Engineering Materials and Technology **98**: 76-85.

Kolobnev, N. I., L. B. Khokhlatova, et al. (2004). Aging of Al-Li alloys having composite particles of hardening phases. 9th International Conference on Aluminium Alloys.

Kumar, K. S., S. A. Brown, et al. (1996). "Microstructural evolution during aging of an Al_Cu_Li_Ag_Mg_Zr alloy." Acta Materialia **44**(5).

Kusiñski, J. et G. Thomas (1995). "In-situ TEM observations of the microstructural changes during early aging stages in Al---Li---Cu---Mg---Zr(x) alloys." Journal of Materials Processing Technology **53**(1-2): 247-254.

Lefebvre, W., K. Hoummada, et al. (2008). Characterization of pre-precipitation stages by atom probe tomography and small-angle X-ray scattering in an Al-Li-Cu-Mg-Ag alloy. International Conference on Aluminium Alloys 11, Aachen.

Lemaignan, C. (2003). La rupture des matériaux, EDP Sciences.

Lewandowska, M., J. Mizera, et al. (2000). "Cyclic behaviour of model Al–Li alloys: effect of the precipitate state." Materials Characterization **45**(3): 195-202.

Livet, F., P. Gomiero, et al. (1989). "The structure of Li-rich precipitates in Al-Li." Scripta Metallurgica **23**(11): 1937-1942.

Lynch, S. P., A. R. Wilson, et al. (1993). "Effects of ageing treatments on resistance to intergranular fracture of 8090 Al-Li alloy plate." Materials Science and Engineering A **A172**: 79-93.

Marlaud, T. (2008). Microstructures de précipitation et mécanismes de corrosion feuilletante dans les alliages d'aluminium de la série 7000 à très hautes caractéristiques mécaniques. Grenoble, Thèse Grenoble-INP.

Mecking, H. et U. F. Kocks (1981). "Kinetics of flow and strain-hardening." Acta Metallurgica **11**: 1865-1875.

Meletis, E. I. (1987). "Microstructure and stress-corrosion cracking relationship in Al-Li-Cu-Zr alloy." Materials Science and Engineering **93**: 235-245.

Meyer, P., Y. Cans, et al. (1987). "The metallurgy of industrial Al-Li alloys." Journal de Physique **Colloque C3 supplément au N°9** (48): 131-138.

Muddle, B. C. et J. F. Nie (2006). "Nucleation-mediated structural refinement and aluminium alloy design." Materials Science Forum **519-521**: 191-196.

Murayama, M. et K. Hono (2001). "Role of Ag and Mg on precipitation of T1 phase in an Al-Cu-Li-Mg-Ag alloy." Scripta Materialia **44**(4): 701-706.

Nicolas, M. (2002). Evolution de l'état de précipitation dans un alliage Al-Zn-Mg lors de traitements thermiques anisothermes et dans la zone affectée thermiquement de joints soudés, Thèse INPG.

Nie, J. F. et B. C. Muddle (2001). "On the form of the age-hardening response in high strength aluminium alloys." Materials Science and Engineering A **319-321**: 448-451.

Nie, J. F., B. C. Muddle, et al. (1996). "The effect of precipitate shape and orientation on dispersion strenghtening in high strenght aluminium alloys." Materials Science Forum **217-222**: 1257-1262.

Noble, B., S. J. Harris, et al. (1982). "The elastic modulus of aluminium-lithium alloys." Journal of Materials Science **17**: 461-488.

Noble, B., S. J. Harris, et al. (2004). Influence of magnesium and copper additions on the low temperature thermal stability of Al-Li alloys. 9th International Conference on Aluminium Alloys.

Noble, B., S. J. Harris, et al. (2006). "Low temperature thermal stability of quaternary Al-Li-Cu-Mg alloys." materials Science Forum **519-521**: 209-214.

Noble, B. et G. E. Thompson (1972). "T1 (Al2CuLi) precipitation in aluminium-copper-lithium alloys." Metal Science Journal **6**: 167-174.

Özbilen, S. (1997). "Fractography and transmission electron microscopy analysis of an Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy displaying and improved fracture toughness." Journal of Materials Science **32**: 4127-4131.

Palm, J. (1948). "Stress-strain relation for uniaxial loading." Applied Scientific Reseach **1**(1): 198-210.

Papazian, J. M., C. Sigli, et al. (1986). "New evidence for GP zones in binary Al-Li alloys." Scripta Metallurgica **20**(2): 201-206.

Park, J. k. et A. J. Ardell (1992). "Observation of rod-shaped T1 precipitates in an Al-Li-Cu alloy." Scripta Metallurgica et Materialia **26**(11): 1759-1762.

Perez, M., M. Dumont, et al. (2008). "Implementation of classical nucleation anf growth theories for precipitation." Acta Materialia **56**: 2119-2132.

Perovic, V., G. R. Purdy, et al. (1981). "Autocatalytic nucleation and elastic stabilization of linear arrays of plate-shaped precipitates." Acta Metallurgica **29**(889): 889-902.

Pickens, J. R., F. H. Heubaum, et al. (1992). Al-(4.5-6.3)Cu-1.3Li-0.4Ag-0.4Mg-0.14Zr weldalite 049. Aluminium-Lithium 5, Dgm Metallurgy Information.

Polmear, I. J. (2004). Aluminium alloys - A century of age hardening. 9th International Conference on Aluminium Alloys.

Porter, D. A. et K. E. Easterling (1981). Phase transformations in metals and alloys, Taylor & Francis.

Proudhon, H., W. J. Poole, et al. (2008). "The role of internal stresses on the plastic deformation of the Al-Mg-Si-CU alloy AA6111." Philosophical Magazine **88**(5): 621-640.

Rading, G. O. et J. T. Berry (1996). "On deviated and branched crack paths in Al_Li_X alloys." Materials Science and Engineering A **219**(1-2): 192-201.

Ringer, S. P. et K. Hono (2000). "Microstructural evolution and age-hardening in aluminium alloys: Atom probe field-ion microscopy and transmission electron microscopy studies." Materials Characterization **44**: 101-131.

Ringer, S. P., B. C. Muddle, et al. (1995). "Effects of cold work on precipitation in Al-Cu-Mg-(Ag) and Al-Cu-Li-(Mg-Ag) alloys." Metallurgical and Materials Transcations A **26A**(July): 1659-1671.

Rioja, R. J. et E. A. Ludwiczak (1985). Identification of metastable phases in Al-Cu-Li alloy (2090). Aluminium-lithium alloys III, University of Oxford.

Robson, J. D. et P. B. Prangnell (2001). "Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys." Acta Materialia **49**: 599-613.

Sainfort, P. (1985). Contribution à l'étude des relations microstructure-durcissement dans les alliages Al-Li et Al-Cu-Li, Thèse INPG.

Sato, T. et A. Kamio (1991). "High resolution electron microscopy of phase decomposition microstructures in aluminium-based alloys." Materials Science and Engineering A **A146**: 161-180.

Shen, Y. Z., K. H. Oh, et al. (2006). "Serrated flow behavior in 2090 Al–Li alloy influenced by texture and microstructure." Materials Science and Engineering: A **435-436**: 343-354.

Shukla, A. K. et W. A. I. Baeslack (2007). "Study of microstructural evolution in friction-stir welded thin-sheet Al–Cu–Li alloy using transmission-electron microscopy." Scripta Materialia **56**(6): 513-516.

Sigli, C. (2008). Diffusion coefficients of copper and lithium in aluminium.

Sigli, C. et J. M. Sanchez (1986). "Calculation of phase equilibrium in Al-Li alloys." Acta Metallurgica **34**(6): 1021-1028.

Silcock, J. M. (1959-1960). "The structural ageing characteristics of aluminium-copper-lithium alloys." Journal of the Institute of Metals **88**: 357-364.

Silcock, J. M. (1961). J. Inst. Metals, **89**: 203.

Simar, A., Y. Brechet, et al. (2007). "Sequential modeling of local precipitation, strength and strain hardening in friction stir welds of an aluminiim alloy 6005A-T6." Acta Materialia **55**: 6133-6143.

Starink, M. J., P. Wang, et al. (1999). "Microstructure and strenghtening of Al-Li-Cu-Mg alloys and MMCS: I. Analysis and modelling of microstructural changes." Acta Materialia **47**(14): 3841-3853.

Starke Jr., E. A. et J. T. Staley (1996). "Application of modern aluminium alloys to aircraft." Progress in Aerospace Sciences **32**(2-3): 131-172.

Suresh, S., A. K. Vasudévan, et al. (1987). "Microscopic and macroscopic aspects of fracture in lithium-containing aluminium alloys." Acta Metallurgica **35**(1): 25-46.

Terrones, L. A. H. et S. N. Monteiro (2007). "Composite precipitates in a commercial Al–Li–Cu–Mg–Zr alloy." Materials Characterization **58**(2): 156-161.

Tolley, A., R. Ferragut, et al. (2006). "Study of the nanostructures formed in 2024 alloy during thermomecanical treatments." Materials Science Forum **519-521**: 489-494.

Ujihara, T. et K. Osamura (2000). "Kinetic analysis of spinodal decomposition process in Fe-Cr alloys by small angle neutron scattering." Acta Materialia **48**: 1629-1637.

Unlu, N., B. M. Gable, et al. (2002). "The effect of cold work on the precipitation of Ω and θ' in a ternary Al-Cu-Mg alloy." Materials Science Forum **396-402**: 801-806.

Usson, Y. (2000). "Cours de Microscopie." from http://membres-timc.imag.fr/Yves.Usson/COURS/.

Van Smaalen, S., A. Meetsma, et al. (1990). "Refinement of the crystal structure of hexagonal Al2CuLi." Journal of Solid State Chemistry **85**(2): 293-298.

Vasudévan, A. K. et R. D. Doherty (1987). "Grain boundary ductile fracture in precipitation hardened alumiunium alloys." Acta Metallurgica **35**(6): 1193-1219.

Vasudévan, A. K., M. A. Przystupa, et al. (1996). "Effect of composition on crystallographic texture in hot-rolled Al-Li-Cu alloys." Materials Science and Engineering A **208**(2): 172-180.

Villars, P. et L. D. Calvert (1985). Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, American Society for Metals.

Voce, E. (1948). "The relation between stress and strain for homogeneous deformation." Journal of the Institute of Metals **74**: 537-562.

Wang, Z. M. et G. J. Shiflet (1998). "Growth of δ' on dislocations in a dilute Al-Li alloy." Metallurgical Transactions A **29A**(August): 2073-2085.

Warner, T. (2006). "Recently-developed aluminium solutions for aerospace applications." Materials Science Forum **519-521**: 1271-1278.

Wen, C. J., W. Weppner, et al. (1980). "Electrochemical investigation of solubility and chemical diffusion of Lithium in Aluminium." Metallurgical Transactions B **11B**: 131-137.

Yoshimura, R., T. J. Konno, et al. (2003). "Transmission electron microscopy in the early stages of precipitates in aged Al-Li-Cu alloys." Acta Materialia **51**: 2891-2903.

Yoshimura, R., T. J. Konno, et al. (2003). "Transmission electron microscopy study of the evolution of precipitates in aged Al–Li–Cu alloys: the θ′ and T1 phases." Acta Materialia **51**(14): 4251-4266.

Zener, C. (1946). Trans AIME **167**: 550.

Zhi-Gang, C. (2004). Characterization of the interference between δ' pahse and matrix in 1420 alloys by SAXS. 9th International Conference onAluminium Alloys.

Zhu, A. W., A. A. Csontos, et al. (1999). "Computer experiment on superposition of strenghtening effects of different particles." Acta Materialia **47**(6): 1713-1721.

Zhu, A. W. et E. A. J. Starke (1999). "Strenghtening effect of unshearable particles of finite size: A computer experimental study." Acta Materialia **47**(11): 3263-3269.

Etude de la précipitation dans les alliages Al-Li-Cu de troisième génération – Relations entre microstructure et propriétés mécaniques.

L'objectif de cette étude est de progresser dans la compréhension des évolutions microstrucutrales de deux alliages Al-Li-Cu de la série 2000 lors du revenu et de faire le lien entre les microstructures obtenues et les propriétés mécaniques résultantes. En s'appuyant sur des techniques de caractérisation telles que la diffusion centrale des rayons X et la microscopie électronique en transmission nous avons pu identifier les séquences de précipitation lors du revenu et mesurer les cinétiques de croissance des principales phases en présence dans les deux alliages, à savoir T_1 (Al_2CuLi) et δ' (Al_3Li) ainsi que de caractériser leurs séquences de précipitation en fonction des conditions antérieures au revenu. Un modèle de cinétique de croissance de la phase T_1 au cours du revenu est proposé.
En parallèle, l'étude des évolutions de limite d'élasticité, de comportement plastique et de réversibilité du glissement lors du revenu ont permis de comprendre l'influence de la précipitation sur les évolutions des propriétés mécaniques, à l'aide d'un modèle décrivant l'écrouissage comme l'addition d'une composante isotrope et d'une composante cinématique. Enfin, l'étude de la ténacité dans le sens travers court et de l'évolution des modes de rupture de l'alliage par des essais de déchirement ont mis en évidence une forte influence du temps de revenu sur l'évolution de la précipitation intergranulaire.

Mots clés : Précipitation, Al-Li-Cu, microstructure, propriétés mécaniques, diffusion centrale

Study of the precipitation in third generation Al-Li-Cu alloys – Relationships between microstructure and mechanical properties.

The aim of this work consists in understanding the microstructural evolutions of two Al-Li-Cu alloys of the 2000 series during heat treatments and to link the microstructures observed with the resulting mechanical properties. Nanometre scale characterization techniques such as small angle X-ray scattering and transmission electron microscopy have been used to identify precipitation sequences during heat treatments and to measure the growth kinetics of the main precipitates occurring in the two alloys, namely T_1 (Al_2CuLi) and δ' (Al_3Li). The precipitation kinetics as a function of thermomechanical treatments applied prior to the annealing heat treatment has also been studied. A model accounting for T_1 precipitation during heat treatment has been proposed.
The study of yield stress, plastic behaviour and reversibility of plastic flow as a function of heat treatment makes it possible to understand the influence of precipitation on mechanical properties, using a model describing work hardening as the addition of an isotropic contribution and a kinematic contribution. Finally, the study of short-transverse toughness and of the fracture modes evolution by tearing tests pointed out a strong influence of heat treatment duration on the evolution of intergranular precipitation.

Keywords : Precipitation, Al-Li-Cu, microstructure, mechanical properties, small angle scattering.