HAL
open science

Déformation intense d'alliages d'aluminium à durcissement structural : mécanismes de précipitation et comportement mécanique

Amandine Duchaussoy

▶ To cite this version:

Amandine Duchaussoy. Déformation intense d'alliages d'aluminium à durcissement structural : mécanismes de précipitation et comportement mécanique. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMR135 . tel-02893363

HAL Id: tel-02893363
https://theses.hal.science/tel-02893363

Submitted on 8 Jul 2020

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.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique-Science des Matériaux

Préparée au sein du « Groupe de Physique des Matériaux »

Déformation intense d'alliages d'aluminium à durcissement structural : mécanismes de précipitation et comportement mécanique

Présentée par
Amandine DUCHAUSSOY

Thèse soutenue publiquement le 16 décembre 2019 devant le jury composé de		
M. Jean-Marie DREZET	Maître d'enseignement et de recherche / École polytechnique fédérale de Lausanne	Rapporteur
M. Damien FABREGUE	Professeur des universités / INSA de Lyon	Rapporteur
M. László S. TOTH	Professeur / Université de Lorraine	Examinateur
M. J. David EMBURY	Professeur / Université McMaster	Invité
M. Xavier SAUVAGE	Directeur de recherche CNRS / Université de Rouen	Directeur de thèse
M. Alexis DESCHAMPS	Professeur / Grenoble INP	Codirecteur de thèse

Thèse dirigée par

Xavier SAUVAGE, laboratoire groupe de physique des matériaux-UMR 6634 CNRS- Université de Rouen Normandie

Alexis DESCHAMPS, laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés - Grenoble INP Phelma

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

ED PSIME

GPM Groupe de Physique des Matériaux

« Rien ne vaut la recherche lorsqu'on veut trouver quelque chose »

J.R.R. Tolkien

Et cela tombe bien puisque :

« La science ? Après tout, qu'est-elle, sinon une longue et systématique curiosité ? »

André Maurois

Serait-ce cela qui a poussé Marie Curie à penser ? :

« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre »

Et après cela je me dis :

« Prudence est mère de sureté »

RESUME

La combinaison de deux mécanismes permettant d'accroitre la résistance mécanique (précipitation et joints de grains) a été explorée dans cette thèse afin d'augmenter les propriétés d'alliages d'aluminium à durcissement structural de la série 7###.

Les techniques d'élaboration par déformation plastique intense permettent d'obtenir des alliages nano-structurés comportant une grande densité de joints de grains qui permet une augmentation conséquente de la limite d'élasticité selon la loi de Hall-Petch. Cependant, la grande densité de défauts (dislocations, lacunes, joints de grains…) et les contraintes internes générées par cette déformation donnent lieu à des nanostructures hors équilibre intrinsèquement instables lors d'un traitement de précipitation. Cela se traduit d'une part par une croissance rapide des grains et d'autre part par des changements dans les mécanismes de précipitation (précipitation hétérogène, cinétique accélérée).

Nous avons étudié les nanostructures obtenues par déformation plastique intense via HPT et HPS (High pressure torsion/sliding) sur un alliage modèle, Al-2%Fe, et un alliage commercial AA7449 enrichi en fer. La stratégie choisie était de stabiliser la structure à grains ultra-fins par des nanoparticules d'intermétalliques riches en fer (épinglage de Zener) pour permettre une précipitation homogène de phases durcissantes et de combiner ainsi les 2 mécanismes pour accroître la limite élastique. Dans ce contexte, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à : 1) l'influence des solutés sur les mécanismes physiques de recristallisation dynamique conduisant à la nanostructuration ; 2) les mécanismes spécifiques impliqués lors de la co-déformation de phases aux comportements mécaniques très différents ; 3) les transformations de phase pouvant conduire soit à la formation d'une solution solide sursaturée ou bien au contraire à la décomposition d'une solution solide par précipitation induite par déformation ; 4) aux relations entre les nanostructures ainsi générées, leur stabilité thermique et leur résistance mécanique.

L'observation des microstructures et la compréhension des mécanismes induits par la déformation ainsi que les relations avec le comportement mécanique ont été entrepris grâce à l'utilisation de nombreuses techniques : la microscopie électronique à balayage, en transmission, ASTAR (cartographie d'orientation au MET), ainsi que la sonde atomique tomographique. L'étude de la précipitation a été réalisée par DSC (calorimétrie différentielle à balayage), SAXS (diffusion des rayons X aux petits angles) et MET *in-situ*. Finalement, la relation avec le comportement mécanique a été établie sur la base d'essais de traction et de mesures de microdureté.

ABSTRACT

The combination of two mechanisms to increase mechanical strength, namely precipitation and grain size reduction, has been explored in this thesis in the aim of increasing the properties of age hardenable aluminum alloy from the 7### series.

Manufacturing by severe plastic deformation makes it possible to obtain nanostructured alloys with high density of grain boundaries, which allows increasing the yield strength according to the Hall-Petch law. However, the high density of defects (dislocations, vacancies, grain boundaries ...) and the internal stresses generated by this deformation results in inherently unstable nanostructures when precipitation heat treatment is performed. These nanostructures experience rapid grain growth and drastic changes in precipitation mechanisms (heterogeneous precipitation, accelerated kinetics).

In this work we have studied nanostructures obtained by severe plastic deformation using HPT and HPS (High pressure torsion / sliding) on a model alloy, Al-2% Fe and a commercial alloy AA7449 enriched with iron. The strategy was to stabilize the ultra-fine grain structure by intermetallic iron-rich nanoparticles (Zener pinning) to allow homogeneous precipitation hardening and thus combine the two mechanisms to increase the yield strength. In this context, we have particularly investigated: 1) the influence of solutes on the physical mechanisms leading to dynamic recrystallization nanostructuring; 2) specific mechanisms involved in co-deforming phases with very different mechanical behaviors; 3) the phase transformations that may lead either to the formation of a supersaturated solid solution or, on the contrary, to the decomposition of a solid solution by deformation-induced precipitation; 4) the relationship between the nanostructures thus generated, their thermal stability and related mechanical properties.

The observation of the microstructures and understanding of the mechanisms induced by the deformation and relations with the mechanical behavior has been undertaken with many techniques: scanning and transmission electron microscopy (SEM/TEM), ASTAR (orientation mapping by TEM), and atom probe tomography. The study of precipitation was carried out by DSC (differential scanning calorimetry), SAXS (small angle X-ray scattering) and *in-situ* TEM. Finally, the relationship with the mechanical behavior has been established on the basis of tensile tests and micro-hardness measurements.

REMERCIEMENTS

Me voici commençant enfin cette partie qui est bizarrement celle pour laquelle j'ai eu le plus de mal à me lancer. Surement par peur d'oublier quelqu'un ou de faire les choses à la va-vite. Bref quand faut y aller, faut y aller !

Des remerciements hiérarchiques s'imposent tout d'abord. Je commence donc par remercier Philippe Pareige, directeur du Groupe de Physique des Matériaux, pour m'avoir accueilli chaleureusement dans son laboratoire mais également pour la confiance qu'il a pu m'apporter dans toutes mes démarches que ce soit dans mes investigations dans le rôle de représentantes des doctorants mais également dans le projet « concours photos ». Ces expériences m'ont beaucoup enrichi.

Bien entendu j'adresse un merci tout particulier à mes deux directeurs de thèse. Tout d'abord en tant qu'équipe, en effet, l'entente qu'il y a eu entre vous, votre travail et les conseils que vous m'apportiez était très complémentaire et donc très enrichissante. Il n'y a jamais eu de réel conflit mais que des discussions avec argumentaire fourni ce qui a été incroyablement intéressant d'une part et agréable de l'autre. J'ai également beaucoup apprécié la façon que vous avez eue tous les deux de me faire comprendre que tout ceci était MON projet et que j'étais la seule à prendre les décisions finales. Cette position m'a permis de beaucoup évoluer durant ces 3années et je me suis sentie libre de mes choix tout en étant soutenue par deux personnes intelligentes, passionnées, pédagogues, compréhensives et patientes (ceci toujours avec le sourire !). Bref vous êtes les précipités et les joints de grains qui ont rendu solide mon aluminium, ahah ! Je remercie plus particulièrement Xavier pour avoir accepté de prendre en stage une personne avec un passé de géologue reconvertie, ce qui n'est pas commun et qui n'était à l'époque pas à mon avantage. Je le remercie aussi de m'avoir poussé à tenter des choses que je n'aurais peut-être pas tentées seule (JAAAPPOONN). Alexis, je te remercie particulièrement pour avoir réussi à être présent comme si tu étais dans le bureau d'à côté alors que tu étais à 700km, qualité rare chez les professeurs je pense ! Je finis ce paragraphe en vous disant que j'ai été très heureuse (et surement chanceuse) de vous avoir rencontré et d'avoir travaillé avec vous sur ce projet qui j'espère n'est pas le dernier !

Après tous ces éloges vous vous demandez surement si j'en ai encore pour les autres, sur quoi je vous réponds un grand oui ! (Ces remerciements vont peut-être être plus longs que prévu…).

Les personnes avec qui j'ai pu travailler dans ce projet ont été nombreuses et chacune d'elles a su prendre du temps pour moi et je les en remercie infiniment. Je pense particulièrement au Prof. Zenji Horita et au Dr. Kaveh Edalati sans oublier Kotake-san. Sans le Prof. Horita et le Dr. Edalati je n'aurais surement pas eu de mal à faire rentrer mes travaux dans 200 pages. Ils m'ont beaucoup soutenu lors de mes passages au Japon que ce soit au niveau scientifique, matériel ou social (petit pensé à Mme Edalati qui est une femme formidable et à son fils qui n'arrête jamais sauf quand je suis là (merci l'intimidation occidental)). Et je promets de toujours essayer d'aller les voir lors de mes futurs passages au Japon (devenu mon pays préféré). J'ai cependant travaillé sur ce projet en France, et je tiens beaucoup à remercier Frédéric De Geuser, tu es certainement celui qui m'a fait comprendre la chose qui me faisait le plus peur dans ma thèse : les équations du SAXS. Même si j'ai dû venir te voir à plusieurs reprises tu ne t'es pas découragé, tu es d'une patience et d'une gentillesse que j'ai envie de décrire comme formidable ! (Petit aparté : j'adore la façon que tu as de rire, qui est communicative et apaisante en même temps). Enfin, le Grenoblois le plus Grenoblois que j'ai rencontré : Gilles Renou, grand microscopiste, Astarien et photographe avec qui j'ai passé de nombreuses heures dans le noir, (sans mauvaise connotation) qui ont permis des discussions très agréables, merci. Un petit merci à Muriel Véron, la femme la plus enthousiaste que j'ai rencontrée durant cette thèse. Je tiens également à remercier Roxane Massion, elle a, de façon ponctuelle, gentille et amusante toujours pris de mes nouvelles (et des nouvelles du projet) : elle a été

mon soutien féminin dans ce projet et j'en suis très heureuse. Last but not least, un merci à László Toth notamment pour avoir accepté d'être examinateur de ma thèse et à Yajun Zhao.

Je remercie bien évidemment les membres composant mon jury de thèse. Mes rapporteurs, Jean-Marie Drezet et Damien Fabrègue, qui ont pris le temps de lire ma thèse et de se pencher sur mes travaux afin d'avoir une discussion constructive lors de ma soutenance. Je remercie David Embury invité qui n'a malheureusement pas pu être présent mais avec qui j'ai pu avoir des discussions constructives tout au long de ma thèse. J'adresse un merci supplémentaire à Jean-Marie Drezet car sans sa présence ma soutenance n'aurait pas pu avoir lieu le 16 décembre.

Nous arrivons maintenent sur une partie des remerciements qui concerne beaucoup de monde, accrochez vous c'est partie pour la partie collègues !

Je commencerai par mes collègues permanant du labo, avec qui j'ai pu avoir des discussions enrichissantes et parfois très drôle notemment lors des repas ! Merci à Aurianne Etienne et Celia Castro de très bons professeures en microscopie mais également super gentilles et drôles ! Merci à Bertrand Radiguet pour avoir fait évoluer mon niveau d'orthographe (ceci sera la seule partie non relue de ma thèse alors désolé d'avance pour les horreurs que je t'inflige) et pour m'avoir appris que l'anticipation ne définie pas forcément un bon chercheur. Un grand MERCI à tous ceux avec qui j'ai échangé, discuté, mangé (surtout des gâteaux), rigolé, fait du sport, pris un café, et que sais-je d'autre. J'espère que vous vous reconnaitrez car sinon je vais devoir pratiquement fair un copier/coller du trombinoscope ! Je me suis sentie comme dans une grande famille avec vous, avec son lot de personnalités différentes et de conflits bien sûr, mais je suis heureuse de vous avoir rencontrez et d'avoir de bons souvenir de cette aventure grâce à vous !

Je vais maintenant m'attelé à mes collègues doctorants et post-doctorants, et ils sont nombreux. En effet ces personnes composent un cycle infernal dans un laboratoire avec sont lot de disparitions et d'appartions inscessentes (séquelle de deux ans de mise à jour d'un trombinoscope), ce cycle n'est cependant pas négatif. Il m'a permis de faire la rencontre de nombreuses personnes. Celles qui m'ont permis de m'intégré dans ce monde scientifique, celles avec qui j'ai fais la route tumultueuse que représente la thèse, celles que j'ai à mon tour intégré et enfin toutes les personnes de passages qui plus ou moins marqué cette aventure. Je remercie donc Inès, Claire, Antoine (master), Alfia, Alexander et Mikolas pour avoir joué le rôle d'intégrants. Je suis particulièrement heureuse d'avoir fait la route avec Romain et Antoine (Junior) mes plus fidèles amis de thèse, mais également avec Ghenwa, Sana, Christian, Leifang, Antoine (Normand). J'ai été heureuse de pouvoir aceuillir ensuite Louis, Justine, Solène, Florian + Gregory (#teamAlu), Benjamin, Olha, Amélie, Matthieu et bien d'autres encore. Et enfin des rencontres comme avec Damien, Senda, Tanguy, Auror, Begoña, Manuel, Constentinos et Eli. Merci à vous pour tous ces moments sympathiques : les repas à la cafète, les soirées bar, les soirée bar qui se sont fini en « grand 'importe quoi », les sorties, les cinés, les scéances de sport, les pauses (dehors, café, baby et j'en passe). Je tiens aussi à remercier mes collègues de la JSPS (japan society for the promotion of science), en effet, 13 français soudés par un voyage de 2mois au Japon à ça ne s'oublie pas et ça crée des liens particuliers. Enfin bref, vous êtes maintenant tous mes partenaires scientifiques et bien plus !

Je vais finir ces remerciements par ces personnes qui ne réalisent pas forcément se que vous faites quand vous travailler dans un labo, mais qui, parfois sans le même le savoir, vous soutienne énormément. Il y a bien sur la famille, merci maman et papa, ma petite mamie et papi lulu. Merci mon frérot et merci grande sœur ! Mais aussi Dom et Fabrice des beau-parents en or. Mes frère et sœurs d'alliance qui sont pour moi comme les miens maintenent : Marie, Manon et Teddy. Je n'oublie pas mon électron libre préféré qui fait partie de cette grande famille : mon Juju ! J'ai bien sur gardé le meilleur pour la fin, celui qui a due subir toute les alléas de cette thèse qu'ils aient été bons ou mauvais et qui après ça m'aime toujours autant (enfin je l'espère) mon Kris.

Voila l'état d'esprit dans lequel je finie cette thèse (donc dans le bonheur) et que je commence mon post-doc chez nos amis les Belges grâce à vous tous.

TABLE DES MATIERES

Introduction

Chapitre 1 : Bibliographie

I. Les alliages d'aluminium 6
II. Alliages 7### 16
III. Relation Structure / Propriétés mécaniques / Déformation 22
IV. Déformation plastique intense (severe plastic deformation : SPD) 27

Chapitre 2 : Matériaux et Techniques d'analyses

I. Les différents alliages d'aluminium 65
II. Procédés de déformation plastique intense 75
III. Étude de la microstructure par microscopie 76
IV. La sonde atomique tomographique (SAT ou APT) 84
V. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) 90
VI. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 94
VII. Diffraction des rayons-X (DRX) 95
VIII. Essais mécaniques 95

Chapitre 3 : Fragmentation des particules et épinglage de Zener

I. Influence du taux de déformation et des recuits sur la microdureté de l'alliage Al-Fe 103
II. Influence de la déformation sur la microstructure 104
III. Évolution microstructurale au chauffage 110
IV. Relation entre microdureté et microstructure 116
V. Conclusions et perspectives 118

Chapitre 4 : Déformation d'un alliage commercial dopé en fer, impacts inattendus

I. Alliage commercial : AA7449 + 0,4%pds. de fer (0,4% SC) 125
II. Optimisation de la microstructure initiale pour une meilleure fragmentation des intermétalliques 135
III. Influence du procédé de déformation sur 0,4% SC : HPS vs HPT 147
IV. Conclusions 158

Chapitre 5 : Stabilité thermique influencée par la déformation plastique intense

I. Étude de la stabilité thermique par suivi des propriétés mécaniques 163
II. Étude de la précipitation lors des traitements thermique (DSC et SAXS) 175
III. Effet des recuits à 70°C et 100°C sur la nanostructure 183
IV. Relation entre observations microstructurales et propriétés mécaniques 197
V. Conclusions 199

Conclusions générales et perspectives

Annexes

Liste de publications

INTRODUCTION

CONTEXTE DE L'ETUDE : PROJET PRASA

Les alliages d'aluminium jouent un rôle important dans l'industrie du transport. En effet, que ce soit pour l'industrie automobile ou aéronautique il est nécessaire de développer des alliages combinant haute résistance mécanique et faible densité. Cette tendance est gouvernée par des raisons environnementales telles que la réduction de la consommation énergétique ou des émissions de CO_2. Ainsi, le développement, l'optimisation et la production de nouveaux alliages ayant de meilleures propriétés est la clé de la compétitivité dans ce secteur industriel.

Les propriétés mécaniques, notamment la dureté et la résistance mécanique, de l'aluminium pur sont très faibles, c'est pour cela que depuis de nombreuses années, les industriels produisent des matériaux à haute résistance mécanique grâce à l'optimisation de la composition chimique des alliages d'aluminium. Cependant cette approche atteint aujourd'hui ses limites et d'autres moyens doivent être trouvés afin de continuer à améliorer ces alliages. Le projet PRASA propose une optimisation suivant une approche différente.

L'acronyme PRASA signifie: Combination of Precipitation and grain Refinement for the Achievement of high Strength Aluminum alloys. Le but de ce projet est donc de créer des alliages d'aluminium de haute résistance mécanique grâce à la combinaison de deux mécanismes :

- La précipitation de particules, afin d'augmenter les obstacles aux mouvements des dislocations et ainsi augmenter la limite élastique. C'est le durcissement structural classique.

- Une diminution de la taille des grains, la grande proportion de joints de grains constituant des obstacles supplémentaires aux mouvements des dislocations et conduisant ainsi à une augmentation supplémentaire de la limite élastique.

Ainsi l'objectif de cette étude est d'accroitre la résistance d'un alliage d'aluminium. L'objectif ultime serait de développer un procédé industrialisable permettant la nano-structuration par déformation plastique intense de cet alliage d'aluminium à grande échelle.

Ce projet met en relation plusieurs laboratoires : le GPM (Groupe de Physique des Matériaux à Rouen), le SIMaP (Sciences et ingénierie des Matériaux et Procédés à Grenoble) et le LEM3 (Laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux à Metz). Il permet aussi la collaboration de ces laboratoires avec l'équipe du Professeur Zenji HORITA de l'Université de Kyushu (Japon). Il est financé par L'A.N.R qui est l'Agence Nationale de la Recherche.

Le projet est structuré en plusieurs étapes :

Tout d'abord, affiner la taille des grains de la matrice d'aluminium (taille visée de 200nm). Pour cela nous voulons utiliser la déformation plastique intense (étape I de la Figure I. 1). L'objectif étant d'atteindre une limite d'élasticité de 800MPa, la relation de Hall et Petch [1,2] prédit une taille de grain entre 6 et 27nm (pour un σ_0 de 10MPa et un $0,06<k<0,13$) pour un durcissement par la seule voie de l'affinement des grains, ce qui ne semble pas réalisable. Il est donc nécessaire de combiner cette contribution à la limite d'élasticité avec d'autres mécanismes de durcissement afin d'atteindre cet objectif.

Ainsi, l'étape suivante consiste à faire germer, de manière homogène, une forte densité de précipités nanométriques (étape II de la Figure I. 1), par traitement thermique.

Il s'agit alors d'éviter la croissance des grains fins issus de la première étape au cours du traitement de précipitation (100-200°C pendant 1h à 10h). Par ailleurs il peut également se produire une précipitation intergranulaire dont la contribution au durcissement est *a priori* très limitée.

Afin de limiter la croissance des grains, l'idée proposée par le projet PRASA est d'épingler les joints de grains grâce à des particules intermétalliques qui peuvent se former à partir du fer déjà présent dans la plupart des aluminiums recyclés. Sa très faible solubilité dans l'aluminium permet la formation de particules intermétalliques même pour de faibles quantités de fer et sa vitesse de diffusion lente évite une évolution de ces particules lors des recuits. De plus, le caractère fragile des intermétalliques riches en fer doit permettre leur fragmentation lors de la déformation plastique intense exercée pour réduire la taille de grain. Ces arguments font du fer un élément de premier choix pour ce projet.

Si la fragmentation de ces particules est suffisante, elles pourront alors épingler les joints de grains, et donc limiter la croissance des grains (étape I et II de la Figure I. 1).

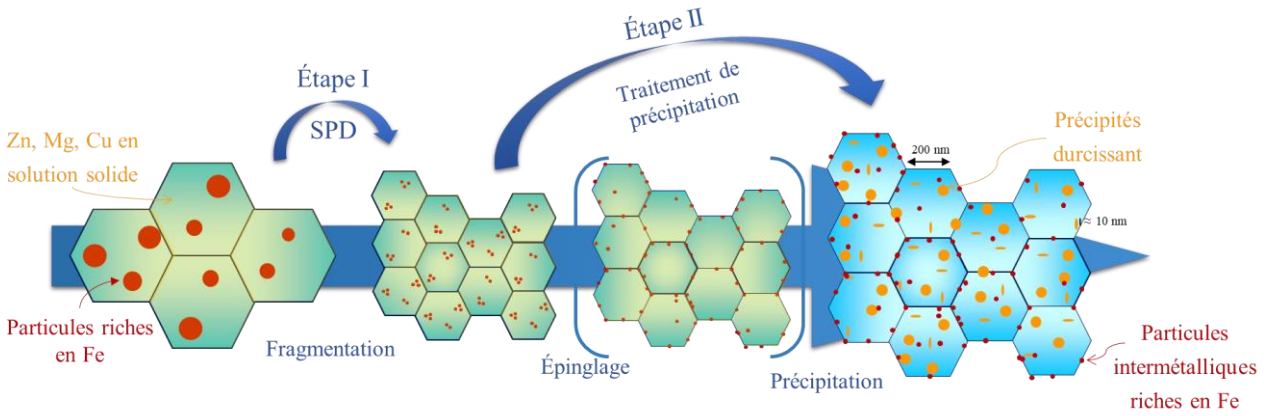


Figure I. 1 : Évolution schématique de la microstructure attendue par le projet PRASA

L'objectif du projet est, en terme de performance, d'obtenir une haute limite élastique (800 MPa) avec un allongement uniforme jusqu'à 10% sur un alliage commercial de la série 7###. Ces alliages présentent classiquement une limite élastique comprise entre 450 MPa et 650 MPa selon le traitement thermique appliqué. Cela conduit donc à augmenter de 30% la limite élastique et potentiellement de diminuer de 30% la masse de matériaux nécessaire.

L'intérêt scientifique est de comprendre l'influence de la déformation sur la microstructure : la taille de grains finale, la fragmentation des intermétalliques, le comportement des éléments d'alliages mais également sur le traitement de précipitation et la stabilité thermique. Il s'agit également de comprendre et d'identifier les différentes contributions à la limite d'élasticité.

La stratégie ici est, dans un premier temps, d'étudier la fragmentation des particules intermétalliques induite par déformation intense (High Pressure Torsion) et l'efficacité de l'épinglage des joints de grains grâce aux nanoparticules obtenues sur un alliage modèle Al-Fe. Pour cela, nous suivrons la réponse mécanique de l'alliage par microdureté, et observerons les changements microstructuraux par microscopie à balayage et en transmission (ASTAR) et également par la sonde atomique tomographique. Les résultats de ces analyses composeront le Chapitre 3.

Dans un second temps, la même démarche sera faite sur un alliage commercial modifié (7449+Fe), qui sera déformé par HPT mais également par HPS (High Pressure Sliding). Les outils de caractérisation resteront les mêmes. Ces résultats seront présentés dans le Chapitre 4.

Et enfin, comme le but du projet est de combiner des petits grains avec de la précipitation, nous étudierons l'impact de différents traitements thermiques sur les alliages qui auront été déformés plastiquement, ainsi que l'influence des différentes contributions à la limite d'élasticité. Le Small Angle X-ray Scattering (SAXS), la differential scanning calorimetry (DSC), et des essais de tractions viendront compléter l'étude. Ces résultats seront à leur tour présentés dans le Chapitre 5.

Notons que les publications écrites à la suite de ces travaux, à ce jour, sont répertoriées à la fin de ce manuscrit.

Mais avant cela, un chapitre bibliographique (Chapitre 1) et un chapitre permettant de présenter les différentes techniques utilisées ainsi que les matériaux étudiés (Chapitre 2) permettront de contextualiser le projet de thèse.

[1] E.O. Hall, The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, Proc. Phys. Soc. Sect. B. 64 (1951) 747. doi:10.1088/0370-1301/64/9/303.

[2] N.J. Petch, The Cleavage Strength of Polycrystals, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25–28.

[3] J. Liu, Microstructure of aluminum-iron alloys subjected to severe plastic deformation, Scr. Mater. (1998) 1511. doi:10.1016/S1359-6462(98)00073-6.

[4] J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Strengthening of Al through addition of Fe and by processing with high-pressure torsion, J. Mater. Sci. 48 (2012) 4713–4722. doi:10.1007/s10853-012-6935-8.

[5] J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Mechanical Properties and Microstructures of Al-Fe Alloys Processed by High-Pressure Torsion, Metall. Mater. Trans. A. 43 (2012) 5182–5192. doi:10.1007/s11661-012-1341-z.

CHAPITRE 1

SOMMAIRE CHAPITRE 1

I. Les alliages d'aluminium 6

I.A. Durcissement structural 6

I.A.1. Principe du durcissement structural 6

I.A.2. Précipitation homogène 8

I.A.3. Précipitation hétérogène 14

II. Alliages 7### 16

II.A. Généralités 16

II.B. Séquence de précipitation dans un alliage 7### 18

III. Relation Structure / Propriétés mécaniques / Déformation 22

III.A. Contribution de la solution solide à la limite d'élasticité 22

III.B. Durcissement structural 23

III.C. Contribution de la taille de grains à la limite d'élasticité 24

III.D. Écrouissage 25

III.E. Addition des contributions à la limite d'élasticité 26

IV. Déformation plastique intense (severe plastic deformation : SPD) 27

IV.A. High pressure torsion (HPT) et High pressure sliding (HPS) 28

IV.B. Impact de la SPD sur les microstructures 30

IV.B.1. Évolution de la taille de grains 30

IV.B.2. Précipitation/ségrégation induite par la déformation 35

IV.B.3. Évolutions microstructurales des alliages multiphasés 37

IV.B.4. Stabilité thermique des microstructures à grains ultrafins obtenues par SPD 41

IV.B.5. Limiter la croissance des grains 44

IV.B.6. Épinglage de Zener 45

I. Les alliages d'aluminium

Une des caractéristiques principales de l'aluminium est sa légèreté. En effet avec une densité de 2,79 g/cm^3 il est 3 fois plus léger que les aciers (7,8g/cm^3) par exemple. Il possède également une très bonne résistance à la corrosion, conférée par sa couche d'alumine, et une conductivité électrique et thermique élevée. De plus, l'aluminium est un matériau qui peut être refondu et donc recyclé.

Cependant sa plus grande faiblesse est sa résistance mécanique, il possède une limite d'élasticité intrinsèque extrêmement faible. Afin de palier à ce problème, l'aluminium est allié avec des éléments qui se placent en solution solide ou sous la forme de précipités. Un système de normalisation international à quatre chiffres a été mis en place en 1970 par Aluminium Association (AA) pour différencier les alliages en fonction de leur composition chimique. Le premier des quatre chiffres représente l'élément d'addition principal (Tableau 1. 1). Le deuxième chiffre indique s'il y a eu des modifications spécifiques de l'alliage, il peut être nul. Les troisièmes et quatrièmes chiffres permettent d'identifier un alliage spécifique de la série.

Chiffre	Signification
1	Alliages dont le pourcentage en **aluminium** est égal ou supérieur à 99.00%
2	Principal élément d'addition = **CUIVRE (+Mg)** **Durcissement par précipitation**
3	Principal élément d'addition = **MANGANESE (+Mg +Cu)** **Durcissement par solution solide**
4	Principal élément d'addition = **SILICIUM**
5	Principal élément d'addition = **MAGNESIUM (+Mn)** **Durcissement par solution solide**
6	Principal élément d'addition = **MAGNESIUM et SILICIUM** **Durcissement par précipitation**
7	Principal élément d'addition = **ZINC (+Mg +Cu)** **Durcissement par précipitation**
8	Désigne les autres alliages d'aluminium

Tableau 1. 1 : Signification du premier chiffre de la désignation internationale permettant la classification des alliages d'aluminium par famille [1].

Dans cette classification se trouvent les alliages 2###, 6### et 7### à durcissement structural qui vont plus particulièrement concerner cette étude.

I.A.Durcissement structural

I.A.1. Principe du durcissement structural

Les alliages 2###, 6### et 7### sont des alliages qui ont la capacité d'augmenter leur résistance grâce à la précipitation, mécanisme appelé le durcissement structural.

Le principe de base de ce durcissement structural est l'augmentation de la limite d'élasticité contrôlée par l'interaction des dislocations avec des précipités. Cette influence des précipités sur le mouvement des dislocations va dépendre de leur taille, de leur fraction volumique mais également de leur structure cristallographique et degré de cohérence avec la matrice.

Le premier paramètre clef à prendre en compte à l'entrave du mouvement d'une dislocation est la force maximale F_m que peut subir le précipité avant d'être franchi.

Dans le cas du régime de cisaillement, on peut en déduire l'incrément de durcissement [2–5] :

$$\Delta\sigma_{cis} = M_T \frac{F_m}{bL} \tag{1.1}$$

Avec M_T le facteur de Taylor, b le vecteur de Burgers et L la distance inter-particules le long de la dislocation. Dans la plupart des alliages ces précipités sont de tailles nanométriques et cohérents (ou semi-cohérents) avec la matrice, ce sont des zones de Guignier-Preston (zones-GP) ou des précipités métastables.

Il existe un deuxième régime, celui du contournement des précipités, pour lequel la force d'obstacle atteint le double de la tension de ligne Γ_0, ceci se produisant lorsque la dislocation se courbe jusqu'à décrire un demi-cercle entre deux obstacles. On peut également en déduire l'incrément de durcissement :

$$\Delta\sigma_{con} = M_T \frac{2\Gamma_0}{bL} \tag{1.2}$$

Après s'être courbée, la dislocation laisse derrière elle une boucle de dislocation entourant le précipité : c'est le mécanisme d'Orowan [6].

La transition entre ces deux régimes (Cisaillement/Contournement) a lieu quand $F_m > 2\Gamma_0$, lorsque le précipité passe de cohérent, voir semi-cohérent (cisaillable), à incohérent (contournable). Il existe un rayon critique R_c au-dessus duquel on passe au régime du contournement [7] :

$$R_c = 0{,}9\frac{b}{\alpha} \tag{1.3}$$

α étant une constante numérique représentant la force de l'obstacle (dans nos alliages de l'ordre de 1/10).

Afin d'obtenir un durcissement structural maximal, il faut donc atteindre un rayon de précipité suffisamment grand pour que la force F_m soit maximum mais suffisamment petit pour ne pas passer en régime de contournement [8] comme schématisé dans la Figure 1. 1.

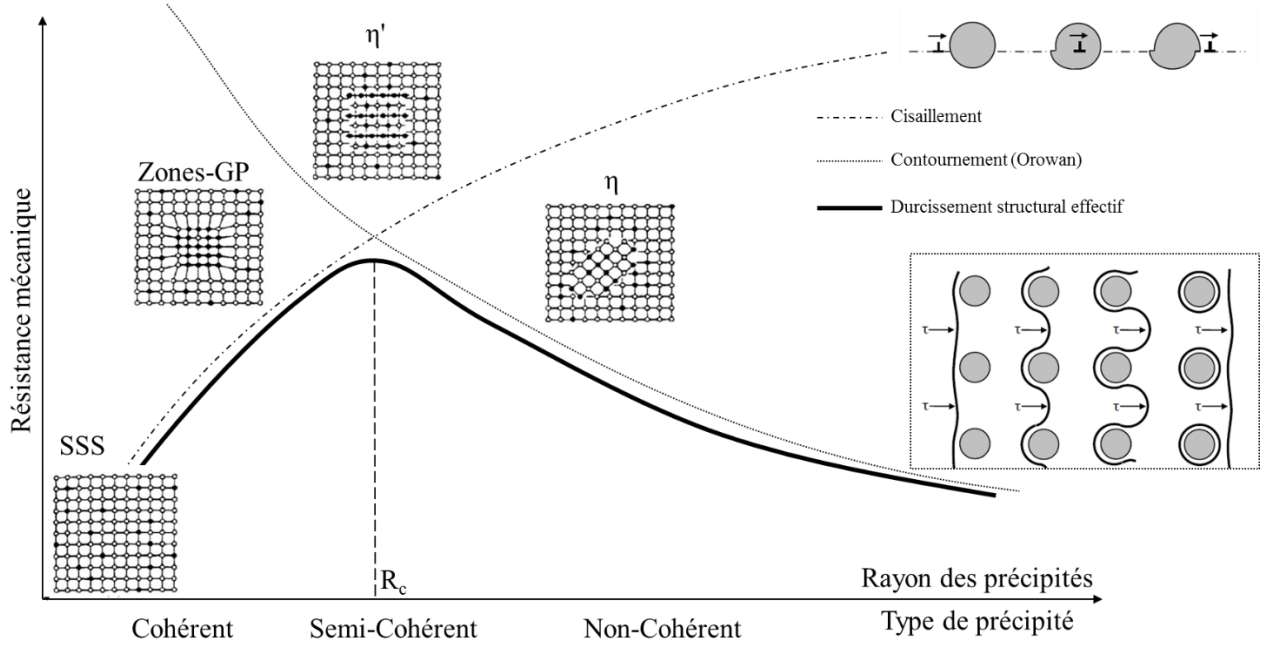


Figure 1. 1 : Évolution du durcissement structural en fonction de la taille et du type de précipité pour les alliages 7###. Inspiré par [7,9,10].

Il faut par ailleurs obtenir cette taille de précipités avec une fraction volumique précipitée la plus grande possible afin d'avoir un durcissement maximal (réduire L dans les équations (1.2) et (1.3)).

I.A.2. Précipitation homogène

Le processus de précipitation est généralement décomposé en trois étapes : la germination, la croissance et la coalescence. L'objectif de cette partie est de rappeler les notions qui permettent, de manière qualitative, d'interpréter les résultats de cette thèse. Ces notions seront ici simplifiées, cependant des ouvrages comme ceux de Christian [11] ou Haasen [12] permettent d'étudier en détail la théorie de la précipitation.

I.A.2.a. La diffusion en volume

La précipitation est un processus qui nécessite le transport d'atomes dans un solide. Il existe deux modèles, couramment utilisés, qui permettent de décrire le mouvement des atomes dans un cristal : la diffusion interstitielle, un atome peut passer d'un site interstitiel à un autre. Et la diffusion lacunaire, un atome présent sur un site cristallin peut migrer vers un site non occupé (lacune). Les lacunes étant mis en jeu dans ce deuxième modèle, la diffusion va alors dépendre de leur concentration dans le matériau. Le phénomène de diffusion est cependant beaucoup plus complexe et des ouvrages entiers lui sont dédiés [13], cependant, ces deux mécanismes permettent de décrire de nombreux phénomènes diffusifs courants.

Le coefficient de diffusion d'une espèce B dans une matrice A dépend de l'énergie d'activation Q qu'il lui faut pour diffuser d'un site à un autre et elle est décrite par la loi d'Arrhenius :

$$D_B = D_0\, e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \tag{1.4}$$

avec R la constante des gaz parfait, T la température et D_0 le coefficient de diffusion à une température infiniment élevée dans le cas d'une diffusion interstitiel et il dépend de la concentration de lacune dans le cas d'une diffusion lacunaire. D'après Zener [14]:

$$D_0 = a^2 v e^{\left(\frac{\lambda \theta Q}{R T_F}\right)} \tag{1.5}$$

où a est le paramètre cristallin du réseau de la matrice, v la fréquence de vibration du réseau, λ est un facteur dépendant de la structure et du mécanisme de diffusion (pour une diffusion lacunaire dans un F.C.C, $\lambda = 1$), θ une constante dépendant du métal, T_F la température de fusion de la matrice.

On ne considère ici que des atomes isolés, le mouvement de ces atomes est Brownien et les processus de diffusion sont aléatoires. Le flux d'atome B, J_B dans une matrice A est alors décrit par la première loi de Fick :

$$\overrightarrow{J_B} = -D_B \, \overrightarrow{grad} \, C_B \tag{1.6}$$

où D_B est le coefficient de diffusion de B dans A, C_B est la concentration de B dans A et x une distance : $\frac{\delta C_B}{\delta x}$ étant donc un gradient de concentration.

Ce flux va alors évoluer au cours du temps, et c'est la deuxième loi de Fick qui permet de décrire la concentration au cours du temps :

$$\frac{\delta C_B}{\delta t} = -div \, \overrightarrow{J_B} \tag{1.7}$$

I.A.2.b. Diffusion le long des défauts (linéaires ou planaires)

Dans le cas des joints de grains, des sous joints de grains ou encore des dislocations, l'énergie d'activation de la diffusion est beaucoup plus basse que dans le cas de la diffusion en volume. La diffusion est alors accélérée comme le montre la Figure 1. 2.

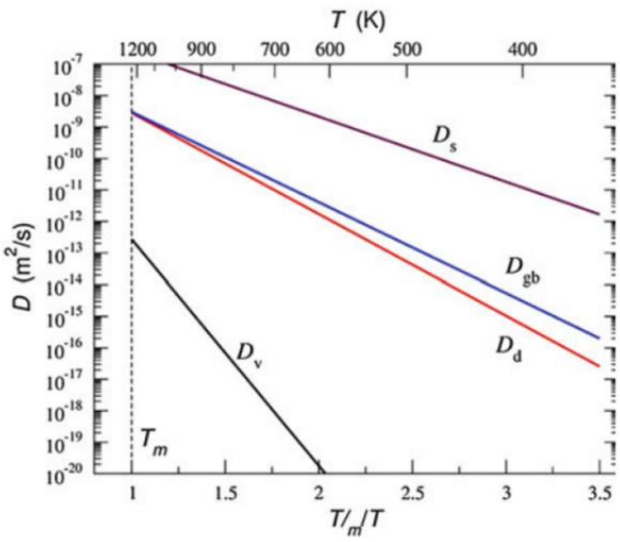


Figure 1. 2 : Comparaison des résultats expérimentaux de l'autodiffusion de l'argent pur, en volume D_v [15], le long des dislocations D_d [16], et des joints de grains D_{gb} [16], et à la surface D_s [17] (vide) en fonction de Tm/T (température de fusion de l'argent Tm = 1235K). [18]

Les mécanismes exacts ne sont pas encore bien compris mais de nombreuses études [19] montrent des valeurs de D_0 et de Q plus basses que celle prédites par Zener [14] surtout à basse température lorsque la diffusion dans ces courts-circuits est favorisée par rapport à la diffusion en volume.

Le modèle développé par Hart [20], Adda et Philibert [13] montre que la cinétique de diffusion par les dislocations est favorisée lorsque la distance l séparant les dislocations est inférieure à L le parcours moyen des atomes diffusants.

I.A.2.c. Force motrice de précipitation

La sursaturation de la solution solide permet d'obtenir une force motrice élevée à la démixtion du système. En effet, ce système, selon la concentration des éléments et la température, va chercher à minimiser son énergie libre pour atteindre un état d'équilibre, et c'est cette variation d'énergie qui fait la force motrice de la germination.

On considère ici un alliage binaire A-B, où A est l'élément majoritaire et B l'élément dilué. La phase stable de la matrice (A) est α et celle de la phase à germer (B) est β. Si N est le nombre d'atomes total dans le système et que N_A et N_B sont les nombres d'atomes de A et de B respectivement, tels que $N = N_A + N_B$, alors la fraction atomique de B peut être définie par $C_0 = \frac{N_B}{N}$. La solution étant sursaturée, C_0 est supérieur à la concentration d'équilibre de B dans la phase α à la température T : C_α. Le système va alors minimiser son énergie libre et on se retrouve dans la situation exposée dans la Figure 1. 3 (si les effets élastiques sont négligés). La force motrice chimique de germination Δg_{ch} est considérée comme la variation d'énergie libre entre l'état où la solution solide est sursaturée et un état d'équilibre dans lequel les phases α et β coexistent, elle dépend donc fortement de la sursaturation. Cet état d'équilibre correspond à la limite de solubilité d'un élément dans un autre à une température donnée. À cette force motrice chimique s'ajoute une force élastique Δg_{elast}, les effets élastiques tendant à augmenter l'énergie du système.

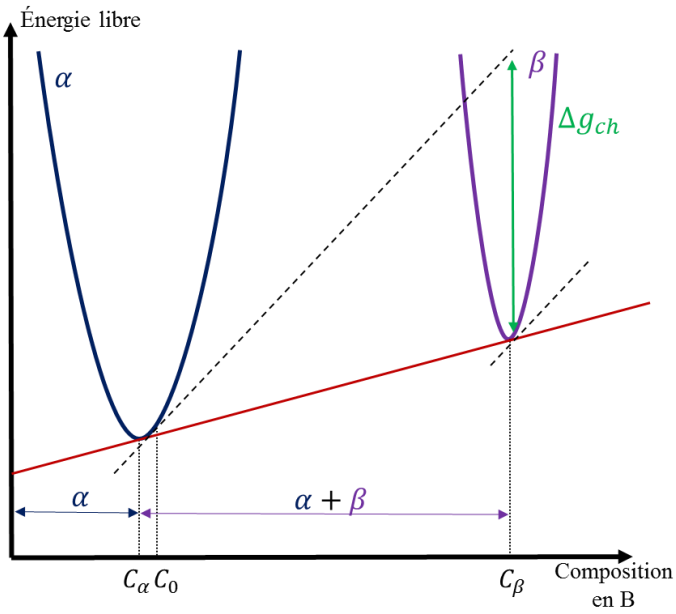


Figure 1. 3 : Variation d'énergie libre de la matrice (A) et du précipité (B) en fonction de la concentration en élément B dans un alliage présentant une tendance à la précipitation [21]

Les atomes de B diffusent thermiquement dans α créant des fluctuations de composition ceci pouvant engendrer la formation de germes de composition C_β. Se pose alors la question de la stabilité de ces germes. La formation d'un germe conduit à la création d'une interface α-β dont il convient de tenir compte de l'énergie de surface γ lors des calculs de la stabilité du germe créé. Ainsi, si on le suppose sphérique on peut exprimer son énergie en fonction de son rayon r grâce à la somme d'un terme d'énergie volumique et un surfacique :

$$\Delta G(r) = (\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast})\frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma 4\pi r^2 \tag{1.8}$$

Il y a alors une compétition entre la contribution volumique, négative, qui tend à diminuer l'énergie du système et la contribution surfacique, positive, qui s'oppose à la croissance du germe, pour laquelle il existe un maximum (Figure 1. 4) [21]. Le rayon auquel correspond ce maximum d'énergie est appelé rayon critique de germination r^*correspondant à une taille critique en nombre d'atomes n^* :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{(\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast})} \tag{1.9}$$

$$n^* = \frac{32\pi}{3}\frac{1}{V_\beta}\left(\frac{-\gamma}{\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast}}\right)^3 \tag{1.10}$$

avec V_β le volume atomique du germe.

Le maximum d'énergie correspondant au rayon critique donne alors la barrière d'énergie libre ΔG^* à franchir pour créer un germe viable, elle s'exprime :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3}\frac{\gamma^3}{(\Delta g_{ch} + \Delta g_{elast})^2} \tag{1.11}$$

Lorsque la taille d'un germe dépasse la taille critique, il y alors croissance de celui-ci de manière continue. Il convient cependant de faire attention, en effet d'après Zeldovich [22] l'agitation thermique produit une zone autour de r^*dans laquelle la barrière énergétique peut être franchie dans un sens ou dans l'autre, c'est-à-dire qu'un germe de taille supérieur au rayon critique pourrait quand même se re-dissoudre.

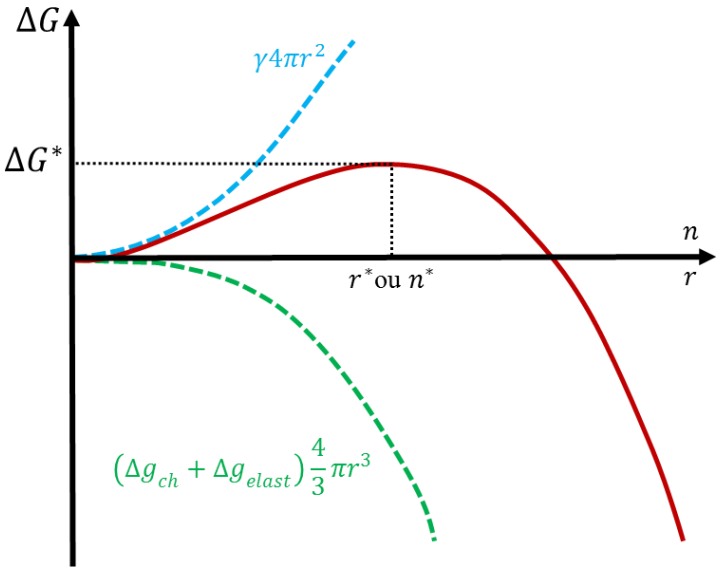


Figure 1. 4 : Représentation schématique de la variation de l'énergie libre associée à la formation d'un germe en fonction du rayon ou de son nombre d'atomes inspiré de Cahn et Haasen [23].

I.A.2.d. Croissance

A ce stade, les précipités β vont croître grâce à la diffusion en volume des solutés B (due au gradient de concentration autour du précipité illustré dans la Figure 1. 5), vers la concentration définie par l'équilibre local à l'interface α-β. La vitesse de croissance du précipité dépend également de la vitesse à laquelle les atomes B sont apportés à l'interface et de la vitesse à laquelle les atomes se réarrangent à l'interface. La vitesse de croissance sera contrôlée par le processus le plus lent, c'est-à-dire la diffusion des atomes en volume. En effet, il est généralement admis que les processus ayant lieu à l'interface sont rapides par rapport à la diffusion en volume.

La concentration à l'interface en soluté C_i est alors contrôlée par l'effet Gibbs-Thomson et s'exprime en fonction du rayon r du précipité [24] :

$$C_i(r) = C_\alpha \, exp\left(\frac{2\gamma V_\beta}{kTr}\right) \tag{1.12}$$

où k est la constante de Boltzman et T la température.

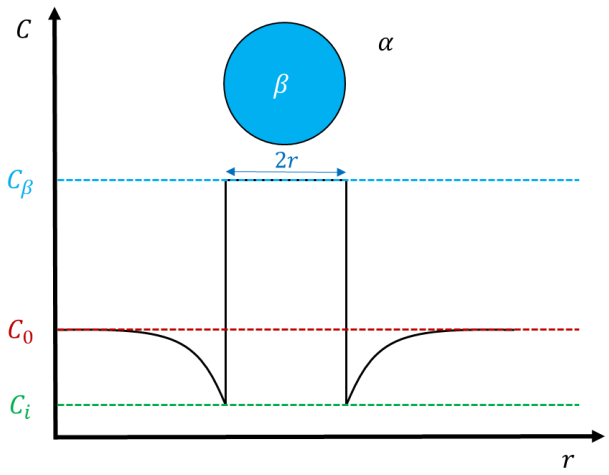


Figure 1. 5 : Profil de concentration schématique à travers un précipité dans le cas d'une croissance classique.

Si on admet les hypothèses suivantes :

Les précipités croissent sans être influencés par leurs voisins, le coefficient de diffusion du soluté est indépendant de la concentration, la distribution en taille des précipités est monomodale et enfin, lors de la croissance, la concentration à l'interface C_i est égale à la concentration d'équilibre C_α, la courbure des précipités est donc négligée,

Alors, la vitesse de croissance des précipités sphériques peut s'écrire [25–27]:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R}\frac{(C_0 - C_i)}{(C_\beta - C_i)} \quad ou \quad R(t) = 2\left(\frac{C_0 - C_i}{C_\beta - C_i}\, D\right)^{1/2} + R_0 \tag{1.13}$$

où D est le coefficient de diffusion du soluté dans la matrice.

I.A.2.e. Coalescence

Au bout d'un temps t, le système n'est presque plus sursaturé, la croissance par apport de solutés venant de la matrice devient très lente. Les précipités au sein du système ne sont pas tous de la même taille et n'ont donc pas tous la même énergie interfaciale et ne contribuent donc pas tous de la même façon à l'énergie libre du système. Ainsi, dans un souci de minimisation de l'énergie du système et en raison de l'effet Gibbs-Thomson, l'étape de coalescence va se déclencher. Dans ce régime, la croissance des précipités devient compétitive, les plus petits précipités vont se dissoudre au profit des plus gros qui vont continuer de croître.

La limite dissolution/croissance est décrite par un rayon critique R^* qui correspond à une vitesse de croissance nulle qui s'exprime en fonction de la concentration de la matrice C_0 :

$$R^* = \frac{2\gamma V_\beta}{kT}\frac{1}{ln\left(\frac{C_0}{C_\alpha}\right)} \tag{1.14}$$

En deçà de ce rayon, le précipité va se dissoudre, laissant des atomes de soluté diffuser vers les précipités ayant un rayon supérieur au rayon critique, cela grâce au gradient de concentration dans la matrice autour des plus gros précipités (Figure 1. 6). Cet échange d'atomes entraîne une croissance du rayon moyen et une diminution du nombre de précipités.

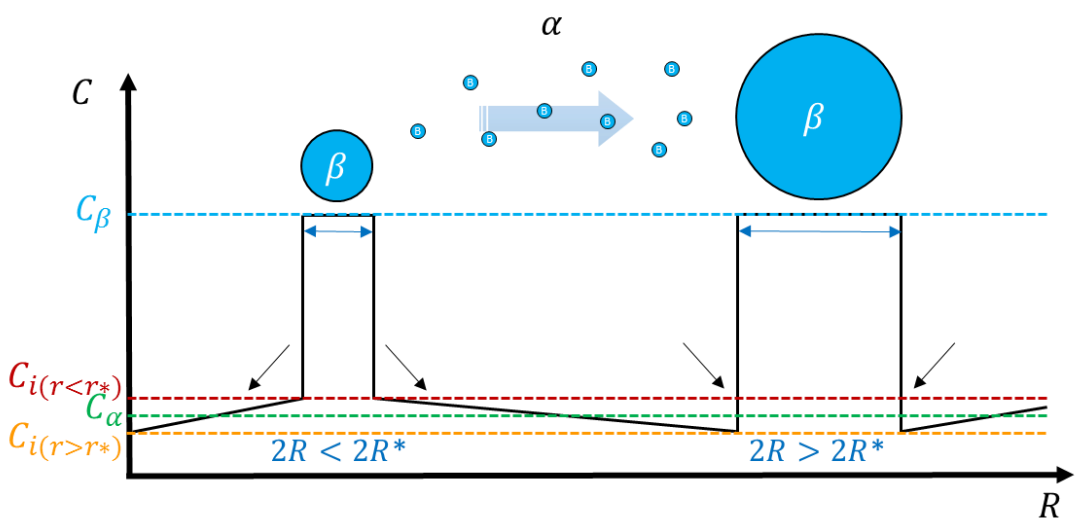


Figure 1. 6 : Schéma du régime de coalescence induit par les gradients de concentration en fonction du rayon des précipités.

Si l'on considère un alliage infiniment dilué et en phase de coalescence pure, l'évolution du rayon du précipité, lorsque R>R*, peut être décrite par la relation de Lifshitz, Slyozov [28] et Wagner [29] :

$$R^3 - R_0^3 = \frac{8}{9}\frac{D\gamma V_\beta}{kT}\frac{C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}t \qquad (1.15)$$

Remarquons qu'en régime de coalescence, l'évolution du rayon moyen suit une loi en $t^{\frac{1}{3}}$, alors qu'en régime de croissance elle est en $t^{\frac{1}{2}}$.

Il est important de rappeler que pour décrire le processus de précipitation, les différents régimes doivent être traités de manière concomitante. En effet, les premiers germes à être formés ne vont pas tarder à croitre pendant que d'autres vont continuer d'apparaitre. De même, le passage entre la croissance et la coalescence ne peut être brutal.

De plus, dans certains cas, il faut également prendre en contre le fait que la première phase à précipiter n'est pas forcément la phase d'équilibre. En effet, celle-ci se forme généralement à partir d'une phase métastable intermédiaire cohérente à la matrice qui s'est formée dans les premiers stades de la précipitation grâce sa faible énergie interfaciale qui permet d'abaisser la barrière de germination. Dans ce cas, on assiste à une cascade de métastabilité, qui commence généralement par une phase métastable qui va progressivement évoluer vers des phases de plus en plus incohérentes avec la matrice. Un exemple est exposé dans la Figure 1. 1 (page 8) dans le cas d'un alliage de type 7###. Cette cascade de métastabilité est importante dans le cas de la croissance et de la coalescence car il y a évolution de la composition des précipités au cours du temps.

I.A.3. Précipitation hétérogène

La germination a été présentée ci-dessus comme l'apparition d'un germe dans un volume de matière solide sans défaut. Cependant, en réalité, la matière solide comporte presque toujours des défauts du réseau cristallin et la germination se fait généralement sur ces défauts, qu'ils soient ponctuels (lacunes), linéaires (dislocations) ou planaires (joints de grains et sous-joints). Cela est défini comme de la précipitation hétérogène. En fin de compte, toute précipitation est généralement hétérogène, seulement une distinction est faite : si la

précipitation ne garde pas de trace des défauts sur lesquels les germes se sont formés, on parle de précipitation homogène, dans le cas inverse on parlera de précipitation hétérogène.

I.A.3.a. Précipitation sur les joints et sous-joints de grains

Ces défauts du réseau cristallin sont des sites privilégiés de précipitation. Ce sont des sites qui peuvent potentiellement libérer de l'énergie lors de la germination, la rendant plus aisée, et comme expliqué précédemment (I.A.2.b), la diffusion y est plus rapide permettant une croissance nettement plus rapide que les germes se trouvant dans le volume.

Cette précipitation aux joints et sous-joints de grains conduit à des précipités plus grossiers que ceux formés dans le volume, voire même parfois de phase différente, entourés d'une zone libre de précipités (ZLP et « precipitate free zone » PFZ en anglais) (Figure 1. 7). Cette configuration engendre de nombreuses perturbations sur les propriétés, par exemple en corrosion, en ténacité, en fatigue [30–34]. Cependant ces types de défauts étant généralement présents en faible quantités, ce phénomène ne prend de l'importance que dans certains cas particuliers. Spécifiquement dans le cas de cette étude, l'objectif étant d'obtenir un matériau à grains ultrafins, une forte densité de joints de grains est donc attendue et pourrait donc avoir un impact conséquent sur la précipitation.

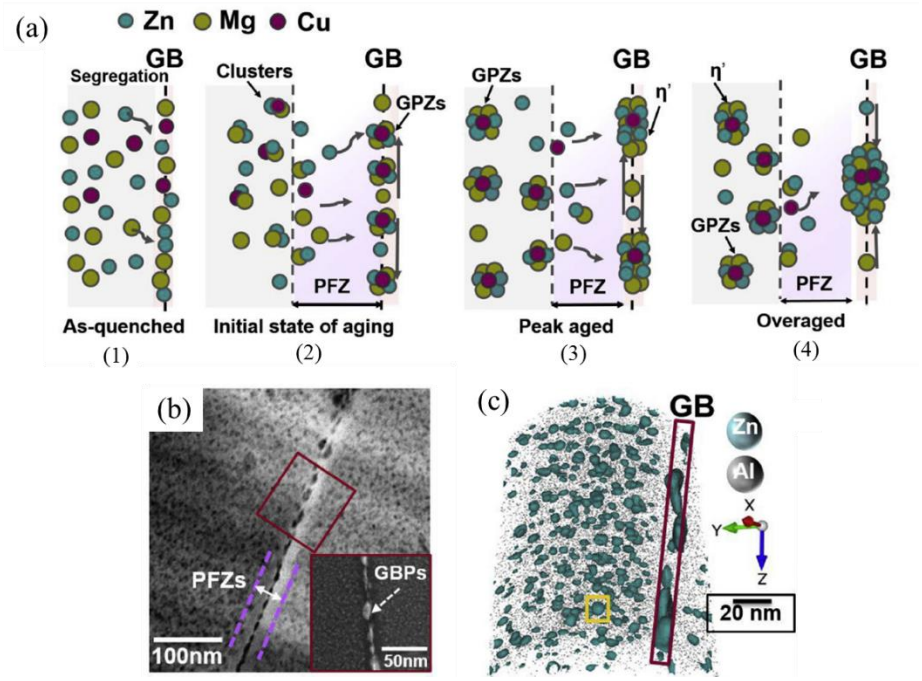


Figure 1. 7 : (a) Schémas de la précipitation aux joints de grains et de la formation des PFZs pendant un recuit sur un alliage 7000 : (1) après trempe, (2) premier stade de vieillissement (0,5h à 120°C), (3) au maximum de durcissement, (4) sur-vieilli. (b) et (c) Analyse réalisée sur un alliage Al-Zn-Mg-Cu après 24 h de vieillissement à 120 ° C, (a) par microscopie électronique en transmission qui montre la taille comparable des précipités et des zones libres de précipité (b) par sonde atomique tomographique (les précipités sont mis en évidence en termes de surfaces d'iso-composition à 10% Zn) [34].

I.A.3.b. Précipitation sur les dislocations

Tout comme les joints et sous-joints de grains, les dislocations sont des sites de germination préférentielle (en termes d'énergie) et le transport des solutés y est également plus rapide. Une précipitation plus grossière et plus précoce que dans le volume y est donc également observée [35].

Le cœur de la dislocation ayant une structure atomique perturbée, la précipitation peut y être de nature différente à celle se produisant dans le volume. Cela se traduit, par exemple, par la formation d'une phase stable en opposition à une phase métastable dans le volume.

Les dislocations peuvent également avoir des effets indirects sur la précipitation. En premier lieu ce sont des puits de lacunes, lors d'une maturation les lacunes en sursaturation vont donc s'y annihiler. Les lacunes ayant un rôle important dans la précipitation des phases intermédiaires (comme les zones-GP), ceci peut avoir un impact sur le comportement du matériau lors des recuits. Ensuite, une forte interaction dislocations-solutés peut provoquer un flux de solutés important vers les dislocations, engendrant une diminution de solutés susceptibles de précipiter en volume. De plus, la répartition et la localisation des dislocations est un paramètre important, pouvant promouvoir la précipitation dans des zones dénuées de précipités (effet positif) mais également créer une hétérogénéité de la précipitation (effet négatif). La déformation plastique intense utilisée dans cette étude incorpore énormément de dislocations qui pourrait impacter la précipitation de façon conséquente.

II. Alliages 7###

II.A. Généralités

Les alliages 7### sont généralement utilisés en tant que composés structuraux dans l'aéronautique en raison de leur résistance à la corrosion et de leur une excellente résistance spécifique (Figure 1. 8).

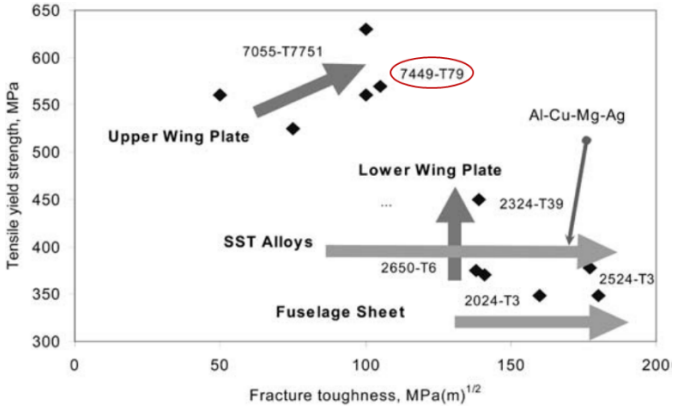


Figure 1. 8 : Amélioration de la combinaison résistance à la rupture/limite d'élasticité des alliages des séries 7### et 2### [36].

Dans ces alliages, le zinc sert principalement à former les précipités durcissants, le cuivre et le magnésium permettent de contribuer au durcissement par précipitation mais également sous la forme d'une solution solide. Le cuivre diminue cependant la trempabilité, la soudabilité et la ténacité de ces alliages [37]. Une composition caractéristique de ce type d'alliage est détaillée dans le Tableau 1. 2.

Éléments	Al	Zn	Cu	Mg	Fe	Zr	Si
Pds.%	85,6-89,3	7,5-8,7	1,4-2,1	1,8-2,7	<0,15	<0,25	<0,05

Tableau 1. 2 : Composition caractéristique d'un alliage 7449.

L'élaboration complète d'un alliage 7### comporte plusieurs étapes détaillées dans la Figure 1. 9.

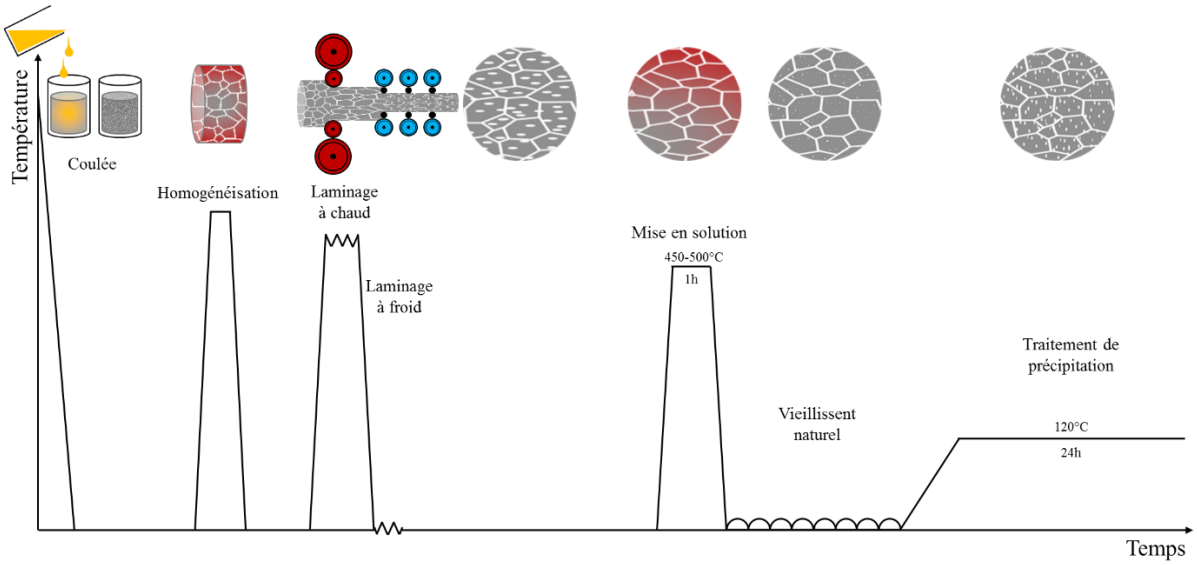


Figure 1. 9 : Schéma de l'élaboration des alliages d'aluminium de la série 7000.

L'élaboration commence par une coulée (i.e. solidification). Les étapes d'homogénéisation de laminage à chaud puis à froid permettent de contrôler l'homogénéisation chimique et microstructurale du matériau ainsi que la taille des grains. Elles permettent également d'éliminer les défauts de fonderie. La mise en solution suivie d'une trempe permet de créer la sursaturation en solution solide du zinc, du magnésium et du cuivre, sursaturation qui sera ensuite le moteur de la précipitation pendant la maturation et le traitement de précipitation aboutissant au durcissement structural. À noter que la vitesse de refroidissement permet de contrôler la densité de lacunes et l'hétérogénéité de la précipitation ainsi que les contraintes internes.

- ***Les dispersoïdes***

En plus des éléments d'alliage, des ajouts d'éléments de transition sont généralement effectués en faibles quantités. Ceux-ci sont choisis pour leur faible solubilité et leur très faible diffusivité dans l'aluminium à l'état solide.

En effet, ces propriétés sont nécessaires à la formation de particules dispersées, tel que Al_3Zr ou Al_3Sc (selon l'élément ajouté), d'où leur nom de « dispersoïdes ». Leur taille varie en fonction des conditions de soloidification et d'homogénéisation, qui sont les étapes du procédé pendant lesquelles ils précipitent.

Ces dispersoïdes sont nécessaire pour inhiber ou retarder la croissance des grains lors de la recristallisation [38,39] lors du laminage à chaud ou du traitement de mise en solution, car ils sont immiscibles à ces températures de traitement.

Le scandium et le zirconium permettent également d'augmenter les propriétés mécaniques du fait de la cohérence des dispersoïdes formés avec la matrice d'aluminium [40,41].

♦ ***Les particules intermétalliques***

Dans les alliages industriels ces particules ne sont pas voulues. En effet, elles proviennent d'impuretés présentes en faibles quantités comme le silicium ou le fer. Le Fer, notamment, forme lors de la coulée, des intermétalliques micrométriques de phase Al_7Cu_2Fe (Figure 1. 10) [42–44]. Le fer ayant une solubilité très faible dans l'aluminium à température ambiante (<0.0025 pds%) ces intermétalliques ne peuvent être re-dissous à l'état solide. Ce qui est un problème car ils sont néfastes pour certaines propriétés de l'alliage : ils facilitent en effet la corrosion, réduisent la tenue en fatigue et la ténacité [45,46].

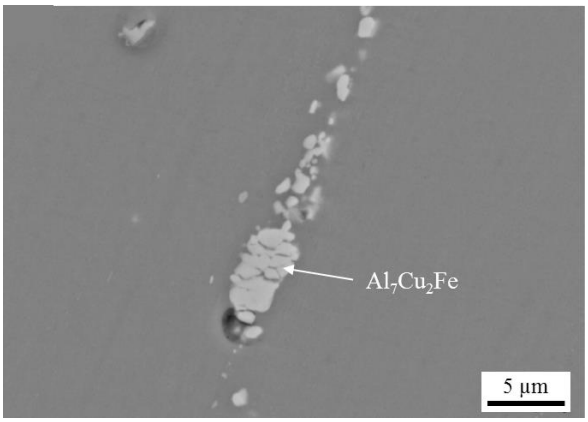


Figure 1. 10 : Microstructure d'un alliage 7081 T73511 observée par microscopie électronique à balayage(MEB) : Précipitation des intermétalliques Al_7Cu_2Fe à la surface de l'alliage [46].

♦ ***Les précipités durcissants***

Ils permettent le durcissement structural, et sont composés des éléments d'alliage majoritaires ici le zinc, le magnésium et le cuivre. Ils se forment grâce à la décomposition de la solution solide à relativement basse température (100°C-200°C). Cette décomposition se déroule en plusieurs étapes qui forment la séquence de précipitation.

II.B. Séquence de précipitation dans un alliage 7###

Pour ces alliages plusieurs séquences ont été observées en fonction de la composition et de la température du traitement de précipitation [47,48] (Figure 1. 11).

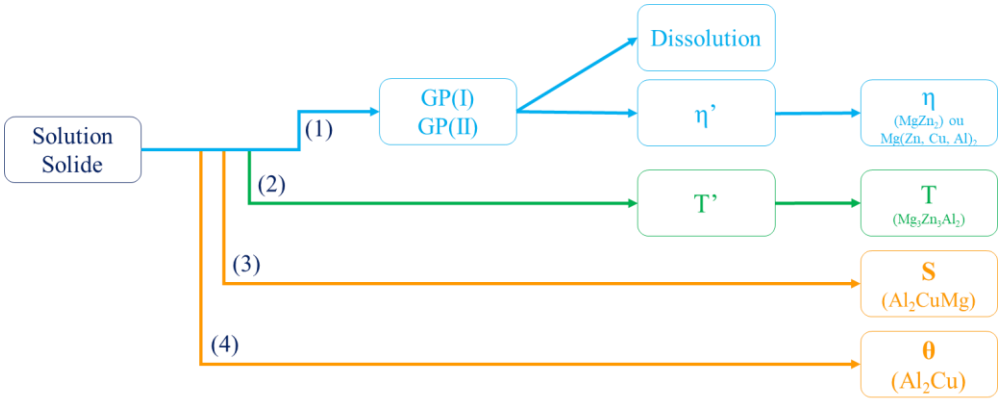


Figure 1. 11 : Différentes séquences de précipitation possibles dans les alliages Al-Zn-Mg-Cu.

La séquence de précipitation (2) SSS→T'→T ((Al, Zn)$_{49}$ Mg$_{32}$), est favorisée thermodynamiquement par une concentration en Mg > 2%pds [49] et un traitement de précipitation au-dessus de 200°C car elle fait appel à une énergie d'activation plus importante que la séquence (1) qui se fait à plus basse température [50]. Tandis que les alliages contenant un ratio plus élevé en cuivre favorisent la formation des phases S ou θ [51]. Dans notre cas nous ne passerons en revue que la séquence (1) compte tenu des résultats obtenus pendant notre étude.

♦ *Les zones de Guinier-Preston (zones-GP)*

Cette séquence commence par la décomposition de la solution solide sursaturée, à basse température, en amas d'atomes appelés zones-GP de même structure cristallographique que la matrice [52] et donc cohérente avec celle-ci. Elles peuvent se trouver sous forme de plaquettes (Figure 1. 12) mais également de sphères comme l'ont montrées les observations de Embury, Nicholson [50] et Mukhopadyay [53].

Selon plusieurs travaux, il existerait deux familles de zones-GP. D'abord en fonction de la composition :

- Dlubek et ses collaborateurs [54] ont mesuré la coexistence de zones-GP composées d'Al et de Zn avec d'autres composées d'Al-Zn-Mg et de lacunes, celle-ci n'a lieu que lorsque Mg%at.<1, sinon la première famille est inexistante.
- Nagy et ses collaborateurs [55], d'après des mesures DSC, montrent qu'il existe des zones-GP [Mg, Zn] et [Mg, Zn, Cu] pour les alliages Al-Zn-Mg-Cu. Le cuivre favoriserait la germination des zones-GP, permettant ainsi un durcissement plus conséquent dans les premières heures de revenu [56].

Mais la formation des zones-GP est également fonction de la température. En effet de nombreux travaux [47,49,57–59] tendent à montrer qu'il existe une première famille GP(I) qui serait formée à température ambiante sur les plans parallèles aux plans {100} de la matrice. Et qu'une deuxième famille GP(II) serait formée à température intermédiaire (60°-100°C), sur les plans parallèles aux plans {111} de la matrice et permettrait la formation des précipités intermédiaires η', alors que les zones GP(I) auraient plutôt tendance à se dissoudre. On pourrait également différencier les GP(I) des GP(II) grâce à leur taille, les GP(I) étant plus petites que les GP(II).

Les lacunes jouent un rôle important dans la formation des zones-GP. En effet, il a été montré qu'il existe une concentration de lacunes à l'équilibre dans l'aluminium qui dépend de l'énergie libre de formation des lacunes G_f et de la température T [60–62] :

$$C_v \approx e^{\left(\frac{-G_f}{kT}\right)} \tag{1.16}$$

avec k la constante de Boltzmann. La fraction D_q de lacunes conservée lors de la trempe dépend du coefficient de diffusion des lacunes D_v à la température de trempe T_q et à la vitesse de la trempe τ_q. E_m est l'énergie de mouvement des lacunes [63]:

$$D_q = D_v\, e^{\left(\frac{-E_m}{kT_q}\right)} \tag{1.17}$$

La concentration de lacunes après une trempe dépend donc globalement de la vitesse de la trempe et de la présence de puits de lacunes. La moindre perte de lacunes lors d'une trempe est atteinte à des vitesses de trempe très rapide et des températures basses [64]. Cependant dans cette étude, la déformation introduit de nombreux puits de lacunes (joints de grains) ce qui pourrait changer considérablement la concentration estimée par cette équation.

Certains travaux montrent que ces lacunes en sursaturation permettent la formation d'amas riches en lacunes (Vacancies Rich Cluster : VRC) [65,66] pendant la trempe de mise en solution [67–70]. Ces amas seraient alors des sites privilégiés pour la formation des zones-GP(II) mais pas pour les zones-GP(I) qui se forment en même temps que les amas de lacunes [71].

Les lacunes jouent aussi un rôle dans la cinétique de germination et de croissance des zones-GP grâce aux intéractions solutés-lacunes, notamment avec les atomes de zinc pour la germination et les atomes de magnésium pour la croissance [72–75]. Quant à la cinétique de diffusion, elle semble être contrôlée par le mouvement des atomes de magnésium grâce à la forte interaction Mg-lacunes.

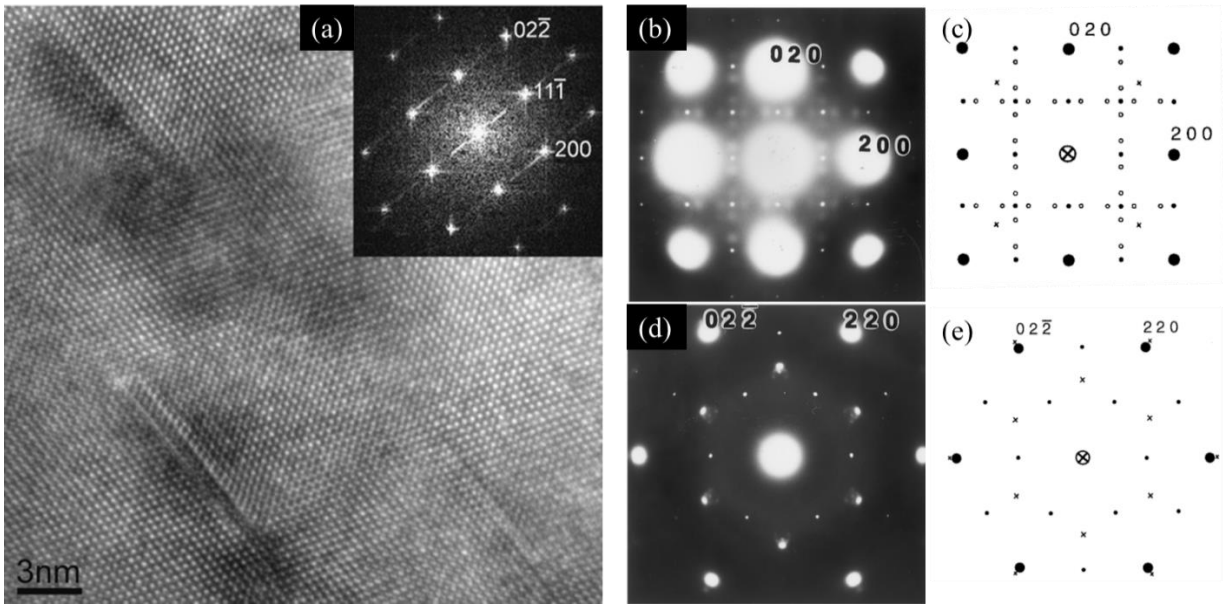


Figure 1. 12 : (a) Image MET-HR (Al [110]) montrant des zones-GP(I) et (II) dans un alliage 7050 après un traitement T614-22 [76]. (b) et (d) sont des clichés de diffraction d'un alliage Al-Zn-Mg après 1,5h à 100°C en projection [001] et [111]. (c) et (e) sont les représentations schématiques des clichés de diffraction (b) et (d) respectivement. Les gros points représentent l'aluminium, les petits Al_3Zr, les petits cercles les zones-GP(I) et les croix les zones-GP(II) [77].

Les zones-GP(II) servent de précurseurs à la formation des principaux précipités durcissants : η' [70,78,79].

♦ *La phase η'*

La composition de cette phase intermédiaire est plus proche de celle des zones-GP que de la phase stable $MgZn_2$, cela soutient l'hypothèse de leur formation sur les zones-GP préexistantes [80]. Cependant il est difficile

d'obtenir une composition exacte de cette phase car la chimie des précipités évolue au cours du temps et en fonction de la température [70,81,82]. De plus, une étude montre que le cuivre, en plus de participer à la formation de ces précipités, augmente leur domaine de stabilité [83]. Ces précipités sont de structure cristallographique hexagonale avec les paramètres de maille suivant : a =0,496 nm et c = 1,40 nm et un groupe d'espace correspondant à P6m2 [78,84,85] . Ils sont semi-cohérents avec la matrice d'aluminium et peuvent être cisaillés par les dislocations [85], leur forme en plaquette est alignée avec la matrice d'aluminium selon : $(0001)_{\eta'} \| (111)_{Al}$ et $(12\bar{1}0)_{\eta'} \| (110)_{Al}$ [86]. Ces précipités se forment à des températures entre 120 et 180°C et sont solubles entre 250-300°C selon la composition de l'alliage.

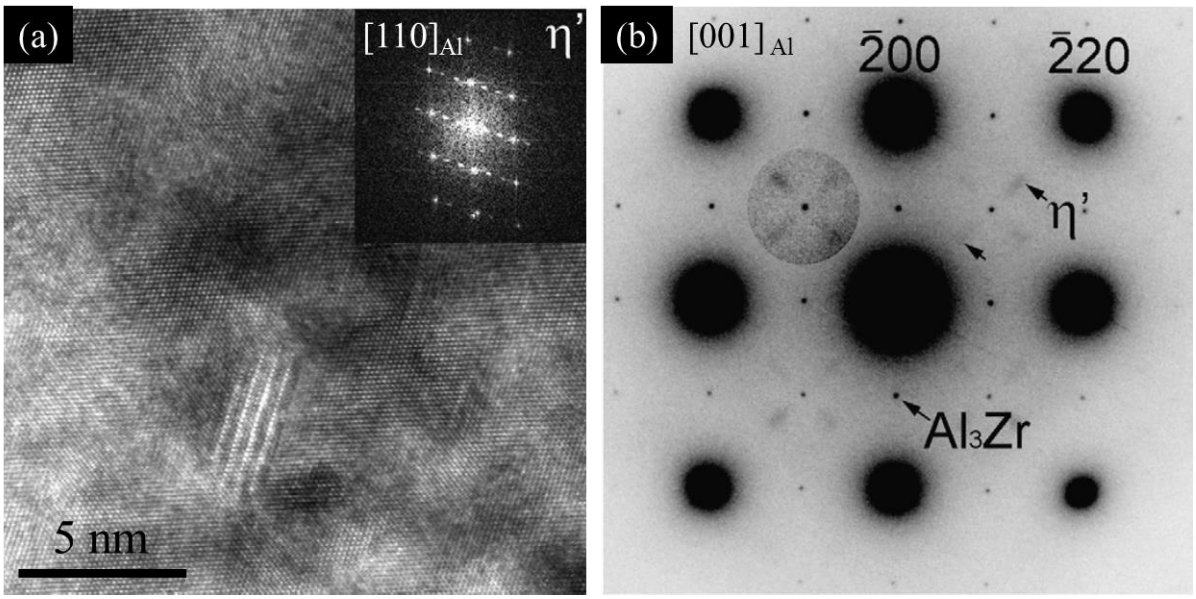


Figure 1. 13 : (a) Image MET-HR d'une microstructure d'alliage 7050 contenant des plaquettes de η' et (b) un cliché de diffraction en axe $[001]_{Al}$ faisant apparaitre des spots appartenant à la phase η' et aux dispersoïdes Al_3Zr.

C'est cette phase qui confère à l'alliage sa plus grande limite d'élasticité [87], cependant, elle est instable, et pour des temps de vieillissement prolongés se transforme en phase η.

- ***La phase η***

Cette phase est la phase stable. À l'équilibre thermodynamique, les précipités sont incohérents avec la matrice, les dislocations ne peuvent alors plus les cisailler et vont donc les contourner. Sa structure est hexagonale avec des paramètres de maille : a =0,5221 nm et c = 0,8567 nm [78] et un groupe d'espace $P6_3/mmc$ [69]. Onze orientations cristallographiques différentes avec la matrice sont possibles et sont reportées dans les travaux de Degisher [88].

Elle commence à se former à 180°C [89], mais également à des températures plus basses lorsque le temps de recuit est assez long pour transformer la phase métastable. La composition d'équilibre de cette phase est $MgZn_2$, cependant, elle présente souvent des écarts à la stœchiométrie. En effet, le ratio Zn/Mg a tendance à évoluer au cours du revenu. Le cuivre et l'aluminium ont tendance à se substituer au zinc et la composition généralement observée est plutôt $Mg(Zn, Al, Cu)_2$ [77,81,90,91].

La Figure 1. 14 permet de résumer toutes les étapes de la séquence de précipitation et du durcissement structurale dans alliage 7### et permet de la mettre en lien avec la résistance mécanique.

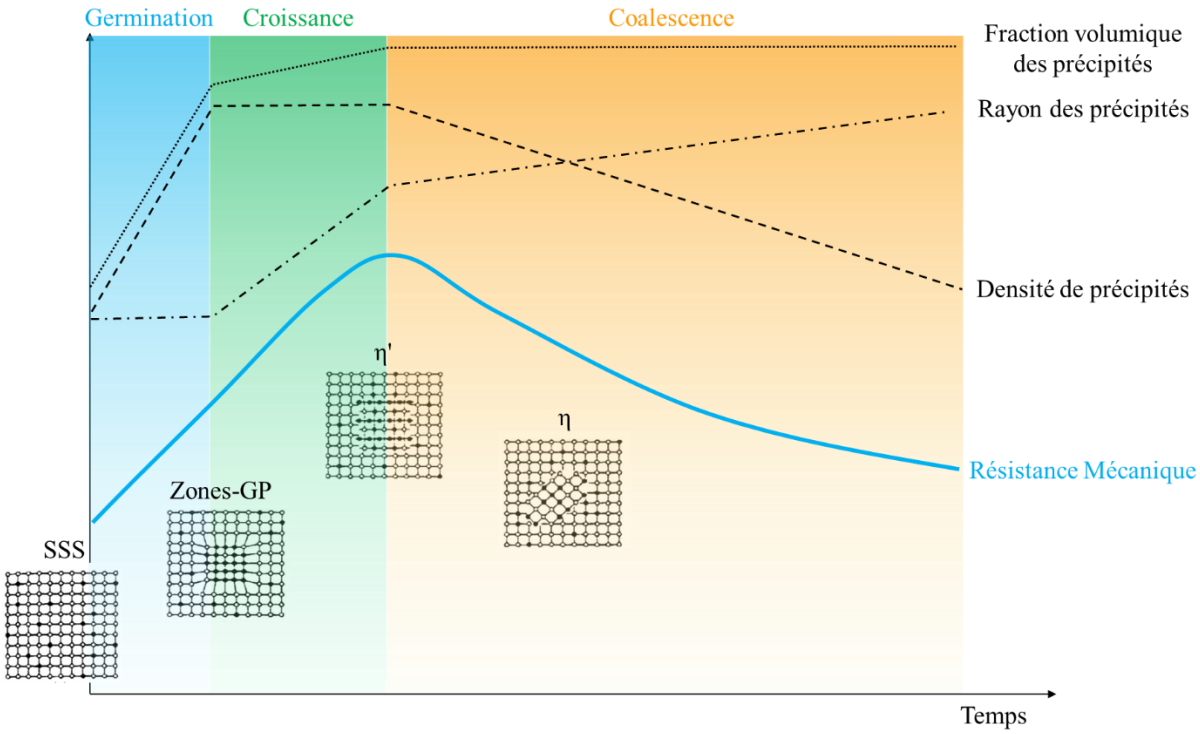


Figure 1. 14 : Schéma de l'évolution de la résistance mécanique en fonction de la séquence de précipitation dans un alliage 7### (fraction volumique, rayon, densité et phase des précipités). [10,92]

III. Relation Structure / Propriétés mécaniques / Déformation

L'évolution de la résistance mécanique lors du durcissement structural peut être quantifiée, en partant de la solution solide jusqu'aux précipités.

III.A. Contribution de la solution solide à la limite d'élasticité

La présence d'une solution solide, et donc d'atomes étrangers dans la matrice, provoque des distorsions dans le réseau. Le durcissement par solution solide peut s'exprimer selon différents effets : l'effet de taille, l'effet d'ordre à courte distance et l'effet de module. Dans cette étude, nous utiliserons la formule donnée par Starink [93], Deschamps [55] et Myhr [94], également utilisée classiquement dans la littérature [95–99] :

$$\sigma_{SS} = \sum_i K_i \,.\, C_i^{2/3} \tag{1.18}$$

où C_i est la concentration de l'élément i dans l'alliage en %pds, et K_i est une constante de durcissement liée à l'élément i. Cette constante est définie comme étant $K_{Mg} = 20{,}481\ MPa$, $K_{Zn} = 3{,}085\ MPa$ et $K_{Cu} = 12{,}431\ MPa$ pour le magnésium, zinc et cuivre composant les alliages 7### par Dixit, Mishra et Shankaran [100]. Un facteur global K_{ss} est parfois utilisé, les concentrations atomique sont alors sommées, il vaut 840 MPa dans le cas des alliages Al-Zn-Mg [101].

À noter également les travaux de Mahon et Marshall [102] qui ont étudié l'effet d'éléments en solution solide, tel que le Fe, Cu, Mn, Ti et Si, notamment sur des alliages binaires comme le montre la Figure 1. 15.

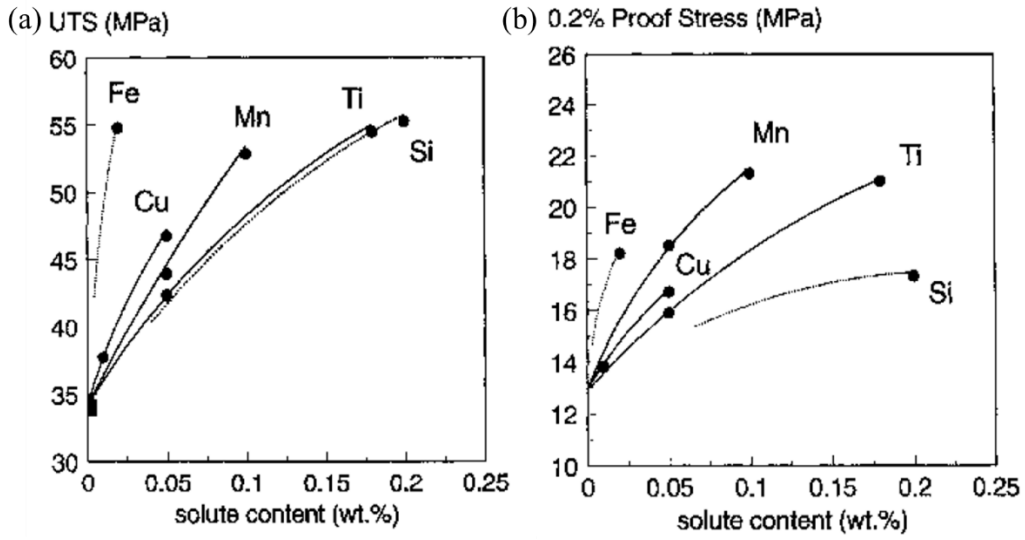


Figure 1. 15 : Effet de différents solutés sur (a) la résistance à la traction (Rm = UTS) et sur (b) limite d'élasticité à 0,2% pour des alliages d'aluminium binaires.

La contribution à la résistance de la solution solide va ensuite diminuer lors d'un durcissement structural car une partie des atomes de solutés va former des amas puis des précipités qui ont une contribution différente de la solution solide.

III.B. Durcissement structural

Les précipités peuvent interagir de différentes façons avec les dislocations selon leur taille, leur densité numérique et leur type de cohérence à la matrice comme expliqué dans la partie I.A.1.

Ce durcissement par précipitation a d'abord été découvert grâce à Wilm [103] par l'observation d'une augmentation, avec le temps, de la dureté d'un alliage d'aluminium contenant du cuivre, du magnésium, du silicium et du fer stocké à température ambiante. C'est Merica et al. [104] qui relie ensuite la précipitation au durcissement, cependant ce n'est qu'en 1934 que la notion de dislocations est introduite par Orowan [105], Taylor [106] et Polanyi [107] suivis de Mott et Nabarro [108]. En 1948, l'équation d'Orowan relie la limite élastique d'un alliage contenant des particules au module de cisaillement des dislocations μ et à l'espacement moyen entre particules [6]. Cette équation sera ensuite modifiée par Kocks [5,109] par l'augmentation de 15% de la distance inter-précipités le long de la dislocation (car il a démontré que la dislocation n'est pas parfaitement flexible), la contribution des particules contournables par les dislocations s'exprime alors par :

$$\sigma_{p/con} = 0.6 M_T \mu b \frac{\sqrt{f_v}}{R} \tag{1.19}$$

où M_T est le facteur de Taylor, μ le module de cisaillement, b le vecteur de Burgers, f_v la fraction volumique de précipités et R le rayon moyen des précipités. Lorsque les précipités ne sont pas sphériques il est nécessaire d'estimer L la distance moyenne entre précipités et d'en déduire le durcissement par une formule du type $\frac{\mu b}{L}$.

Cependant lorsque la taille des précipités est inférieure au rayon critique R_c , il est plus aisé pour les dislocations de les cisailler (I.A.1). La limite d'élasticité est alors supérieure à celle du contournement ($\sigma_{p/con}$) et peut s'exprimer par :

$$\sigma_{p/ci} = \sqrt{\frac{3}{4\pi\beta}} \frac{k_p^{3/2} M\mu}{\sqrt{b}} (f_v R)^{1/2} \tag{1.20}$$

(β = 0,43 et k_p = 0,07 [101]) si l'on considère que la force de l'obstacle est proportionnelle au rayon du précipité ($F_m = \alpha\, \mu\, R\, b$), que la répartition de ces précipités est aléatoire [2–5,101] et que la tension de la ligne de dislocation vaut environ $\frac{1}{2}\mu b^2$.

Enfin, le maximum de durcissement atteignable par les précipités est donné par [8] :

$$\sigma_{p/max} = 0{,}66\, \alpha\, \mu\, {f_v}^{1/2} \tag{1.21}$$

Même si les précipités et la solution solide permettent une augmentation de la limite d'élasticité, les contributions ne se limitent cependant pas aux éléments étrangers à la matrice. La taille des grains et la densité de dislocations y contribuent également.

III.C. Contribution de la taille de grains à la limite d'élasticité

La taille de grains est un des facteurs les plus importants. En effet, les joints de grains sont des obstacles difficiles à traverser pour les dislocations. Une relation permet de lier la taille des grains à la limite d'élasticité grâce aux travaux de Hall et Petch [110,111] :

$$\sigma_{GB} = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{D}} \tag{1.22}$$

Où σ_0 est le frottement du réseau cristallin (10MPa pour Al), k est une constante et D est la taille moyenne des grains. Cette relation montre que, plus la taille de grains est petite, et plus la contribution des joints de grains à la limite élastique est importante. De nombreuses études ont été menées pour vérifier le domaine de validité de cette relation et en particulier les limites pour les tailles de grains nanométriques. La constante k dépend du matériau, elle est relativement faible pour l'aluminium et vaut 0,04 MPa$\sqrt{m}$ [112,113], 0,16 MPa$\sqrt{m}$ pour le nickel [114] et 0,14 MPa$\sqrt{m}$ pour le cuivre [115,116].

Cependant certains travaux ont montré que, pour un même matériau, la valeur de k pouvait varier, un exemple est présenté dans la Figure 1. 16 (a). Dans cet exemple c'est le procédé d'affinement des grains qui semble être à l'origine du changement du facteur k apparent. Le laminage du nickel à surement introduit des dislocations, des sous joints de grains, de la texture et une morphologie particulière des grains dans la microstructure contribuant eux-aussi à l'augmentation de la limite élastique.

Une autre limite à cette formule est présentée dans la Figure 1. 16 (b), c'est la taille des grains. En effet à partir d'une certaine taille de grain ($\emptyset < 100nm$), les mécanismes changent [117] et on observe une saturation de l'effet de durcissement.

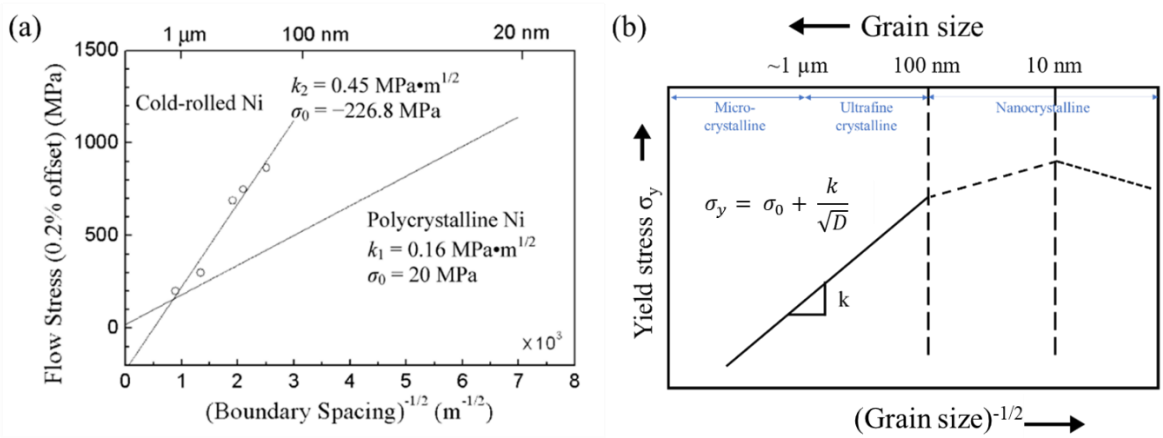


Figure 1. 16 : (a) Relation entre la contrainte d'écoulement et la taille de grain à température ambiante pour un Ni polycristallin [114] et pour un Ni laminé à froid [118], l'espace entre les joints de grain correspondant à la taille de grain pour le Ni polycrsitallin et à l'espace entres des lignes aléatoires pour le Ni laminé à froid [117]. (b) Schémas de la variation de la limite d'élasticité en fonction de la taille de grain pour les alliages et métaux micro-cristallins (>1µm), cristallins ultrafins (100nm-1000nm) et nanocristallins (<100nm).

De même que pour le nickel, il a été montré que le facteur k de l'aluminium peut varier en fonction de la taille de grains mais également en fonction du procédé d'affinement de la taille de grains et des éléments d'alliages. Les facteurs k mesurés dans différents travaux sont répertoriés dans le Tableau 1. 3 ci-dessous :

Materials	k ($MPa\sqrt{m}$)	σ_0 (MPa)	Reference
Nanocristalline Al	0,06	30	[119]
Dispersion strengthened (Ni, Fe) Al	0,07	15,7	[120]
Cryomilled Al	0,09	250	[121]
Cryomilled AA 5083	0,28	375	[122]
Bulk Al-4Cu	0,13	170	[123]
Bulk Al-4Cu (only grain size)	0,08	17	
Bulk Al-4Cu, SQ Al-4Cu and NC Al (only grain size)	0,08	29	

Tableau 1. 3 : Récapitulatif des constantes utilisées dans la relation de Hall et Petch pour différents alliages d'aluminium [123].

III.D. Écrouissage

La contribution des dislocations à la limite d'élasticité, si elles sont distribuées de manière homogène, est fonction de leur densité ρ mais également de M_T le facteur de Taylor, χ une constante liée à la cristallographie du matériau, G le module de cisaillement et b le vecteur de Burgers, d'après Taylor, Ashby, Bailey et Hirsch [124–126] :

$$\sigma_{dis} = M_T \chi G b \rho^{\frac{1}{2}} \tag{1.23}$$

Dans cette étude, M_T (=3,06) ; χ (=0,27) ; G (=26,9GPa) et b (=0,286nm)

Les travaux de Starink [127] ont montré qu'il existait une relation entre la densité de dislocations et la taille de grains. En effet, si le travail mécanique (celui non dissipé sous forme de chaleur) de la déformation est traduit en énergie créant et étant stockée dans les défauts (dislocations et joints de grains, si celle des mâcles, des lacunes et des fractures sont négligeables) alors, un état d'équilibre peut être atteint, où la densité de défauts est stable. Le modèle de Starink montre qu'il y a alors une forte corrélation entre la densité de dislocations et la taille de grains, cependant seulement pour les matériaux fortement déformés et purs. Cette étude montre que la contribution à la résistance des dislocations est une fonction linéaire de la racine carrée de la taille de grains.

III.E. Addition des contributions à la limite d'élasticité

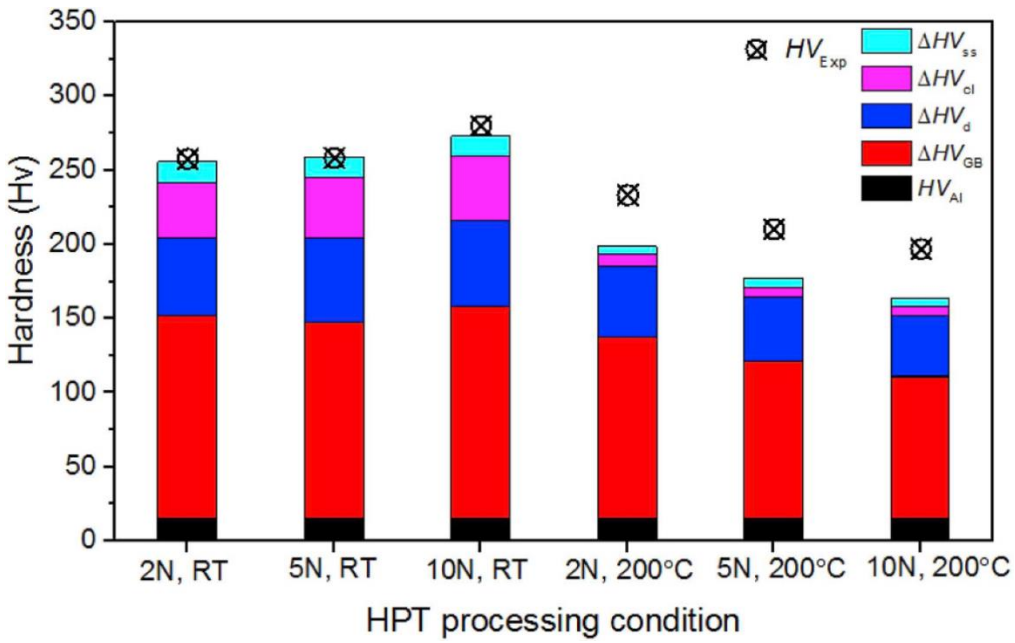


Figure 1. 17 : Comparaison des microduretés obtenues par addition des différentes contributions à partir de l'observation de la microstructure et par mesures expérimentales sur un alliage Al-Zn-Mg-Cu déformé par High Pressure Torsion (HPT). Par Yidong Zhang [128]

Généralement, les différentes contributions au durcissement sont simplement additionnées, un exemple est donné avec la Figure 1. 17, mais il a été montré que lorsque plusieurs paramètres contribuent au durcissement, une simple additivité ne peut pas toujours être considérée.

L'addition linéaire a d'abord été proposée par Kocks, Argon, Ashby et Ardell [129,130] pour des contributions qui s'opèrent à des échelles différentes, d'au moins un ordre de grandeur :

$$\sigma_{tot} = \sum_i \sigma_i \tag{1.24}$$

Celle-ci s'applique, par exemple, pour additionner les contributions de la solution solide et des joints de grains.

Mais lorsque la différence entre les échelles est réduite comme entre les précipités et les dislocations, et que les forces d'obstacles de ces contributions sont similaires mais avec des densités différentes, la statistique de Friedel conduit à additionner les contraintes au carré [131] :

$$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \tag{1.25}$$

Si la différence entre les échelles, les densités et les forces d'obstacles est très réduite entre deux contributions, on obtient alors une additivité en puissance selon les travaux de Labusch [132]:

$$\sigma_{tot} = \left(\sigma_1^{\frac{3}{2}} + \sigma_2^{\frac{3}{2}}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{1.26}$$

Ces différentes façons d'additionner les contributions à la limite d'élasticité ont donné naissance à différents modèles de durcissement, notamment celui utilisé par Deschamps [101] :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{GB} + \sigma_{SS} + \sqrt{{\sigma_{dis}}^2 + {\sigma_p}^2} \tag{1.27}$$

avec σ_0 la contribution correspondant aux frottements du réseau et donc dépendant du type de matériau. Il additionne trois composantes aux durcissements d'échelles différentes, la troisième composante prenant en compte la contribution des dislocations et des précipités comme calculé dans l'équation (1.25).

Ces modèles permettent alors de déterminer les paramètres contrôlent la résistance des matériaux à partir de l'étude de leur microstructure et des mesures expérimentales. Cependant certains problèmes ne sont pas traités ici, comme l'influence de la distribution en tailles d'une famille d'obstacle ou l'hétérogénéité de leur distribution (la précipitation hétérogène par exemple).

IV. Déformation plastique intense (severe plastic deformation : SPD)

La conception des matériaux à grains ultrafins, pour atteindre de hautes limites d'élasticité (Hall-Petch), a conduit au développement de nombreux procédés : l'électrodéposition, la compaction de poudres ainsi que les techniques de déformation plastique intense (SPD) [133–135]. Ces dernières sont particulièrement intéressantes car contrairement aux deux autres, elles n'introduisent pas de porosité dans le matériau et il n'y a pas de contamination. Parmi les plus populaires, citons l'accumulative roll bonding (ARB, dérivé du laminage) [136], l'equal channel angular pressing (ECAP, dérivé de l'extrusion) [137] et le high pressure torsion (HPT, qui est une torsion sous haute pression) [138,139].

Le HPT et le HPS (un procédé récent de SPD : High Pressure Sliding [140]) ont été utilisés dans cette étude afin d'obtenir une taille de grain submicrométrique. Seules ces deux techniques sont détaillées ci-dessous.

IV.A. High pressure torsion (HPT) et High pressure sliding (HPS)

♦ ***High pressure torsion (HPT)***

Cette technique est l'un des plus anciens procédés de déformation plastique intense. Développée initialement dans les sciences de la terre, afin d'étudier les déformations induites par le manteau terrestre sur les roches, et donc sous haute pression [141,142]. Elle est, depuis les années 90, exploitée pour nanostructurer des alliages métalliques.

Elle utilise généralement un échantillon sous forme de disque. Celui-ci est placé entre deux enclumes, dont l'une est fixe, alors que l'autre est entrainé en rotation. Une pression appliquée, typiquement supérieure à 2GPa, permet d'éviter le glissement et les risques de localisation de la déformation [143,144]. La rotation de l'enclume permet de créer une déformation par cisaillement du matériau. L'échantillon conserve globalement sa morphologie grâce à la géométrie des deux enclumes où il est confiné (Figure 1. 18). Néanmoins, on observe généralement un écoulement de matière conduisant à une diminution de l'épaisseur du disque.

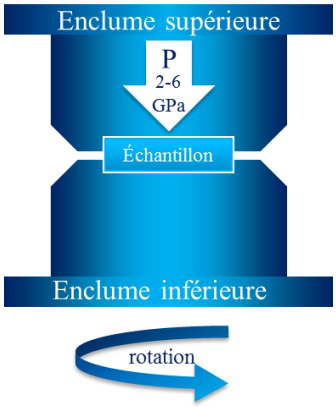


Figure 1. 18 : Schéma du procédé de déformation HPT inspiré par Xu [145]

Si l'on considère que les dimensions de l'échantillon restent constantes, et que l'on néglige la compression, la déformation en cisaillement est donnée par [146] :

$$\gamma = \frac{2\pi N r}{h} \tag{1.28}$$

avec N le nombre de révolution fait par l'enclume, r la distance depuis le centre du disque et h l'épaisseur du disque.

La déformation par cisaillement n'est donc pas homogène, elle est maximum au bord et théoriquement nulle au centre du disque. Ceci est un des avantages de cette technique, en effet cela permet d'étudier l'évolution de la microstructure en fonction de la déformation avec un seul échantillon. La large gamme de déformation possible et la possibilité d'atteindre de très grandes déformations (γ>1000) la rendent également très intéressante pour étudier l'effet de l'augmentation de la déformation sur les matériaux.

La principale limite à l'utilisation de cette technique est la taille des échantillons, en effet les disques sont généralement fins (≈1mm d'épaisseur) et de diamètre < 5cm. De plus, dans l'optique d'une industrialisation des matériaux nanostructurés, cette technique ne peut pas offrir une production de matière en continu.

♦ *High Pressure Sliding (HPS)*

Le HPS est une technique de déformation plastique sévère proposée récemment (2009) par Fujioka et Horita [140].

Le matériau (sous forme de fines barrettes) positionné entre deux enclumes est déformé par cisaillement simple. Pour éviter le glissement, une pression de l'ordre de 2 GPa doit être appliquée. Fujioka et Horita [140] ont proposé un dispositif ingénieux dans lequel l'ajout d'un piston entre les deux enclumes permet de déformer deux échantillons simultanément. Dans cette configuration, c'est le déplacement du piston qui entraîne la déformation (Figure 1. 19).

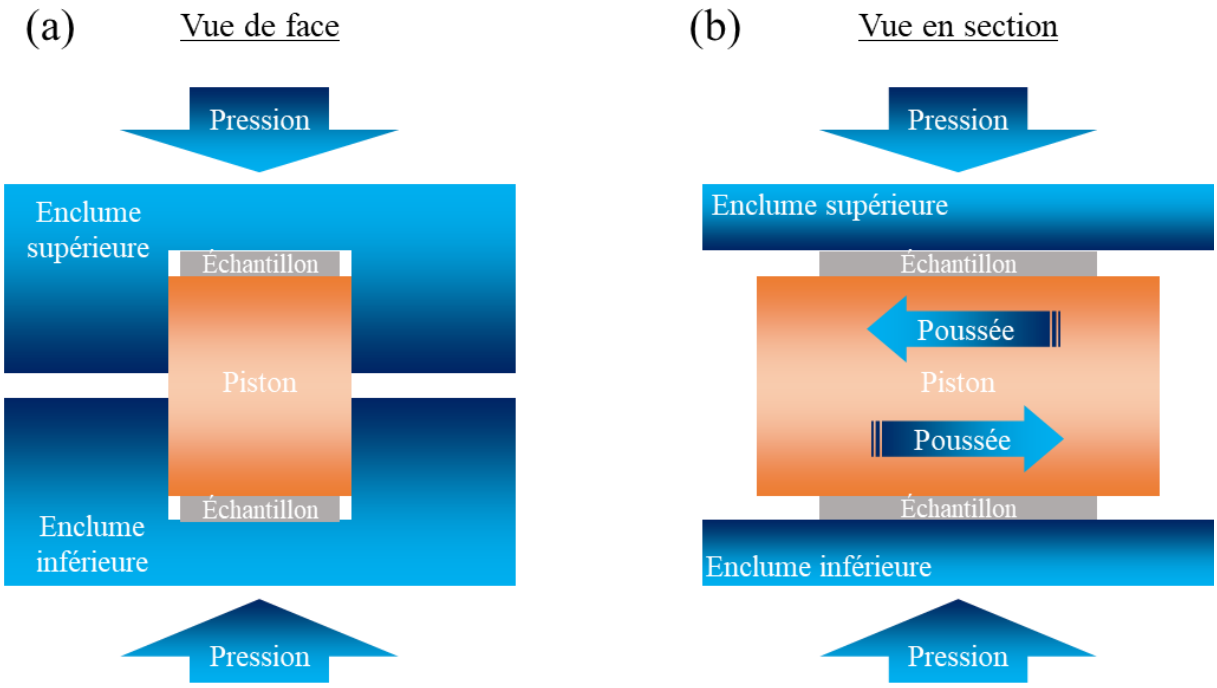


Figure 1. 19 : Schémas du procédé de déformation HPS inspiré par Fujioka, Horita et Lee [140,147], (a) vue de face et (b) en section.

La déformation en cisaillement introduit dans les échantillons, en négligeant la compression, peut être donnée par :

$$\gamma = \frac{x}{h} \tag{1.29}$$

où x est la distance de glissement du piston et h est l'épaisseur de l'échantillon. La vitesse de déplacement du piston est de l'ordre de 1mm.s^{-1}.

Comparé au HPT, une gamme beaucoup moins large de déformation peut être appliquée, cependant le HPS est plus prometteur pour une production à grande échelle (procédé quasi-continu) dans une optique d'industrialisation de la technique.

IV.B. Impact de la SPD sur les microstructures

IV.B.1. Évolution de la taille de grains

Pour les matériaux purs, sans seconde phase, un mécanisme de diminution de la taille de grains a été proposé par Valiev et ses collaborateurs [148] repris ensuite par Xu, Ito, Starink et Todaka [149–152] et confirmé par plusieurs travaux [150,153,154]. Selon celui-ci, la déformation plastique intense engendre rapidement une augmentation de la densité de dislocations qui, pour minimiser leur énergie, se rassemblent en cellules, formant ensuite des sous-joints de grains. Dans un second stade, la densité de dislocations augmentant toujours, elles s'annihilent alors aux sous-joints de grains existants augmentant alors leur angle de désorientation (Figure 1. 20).

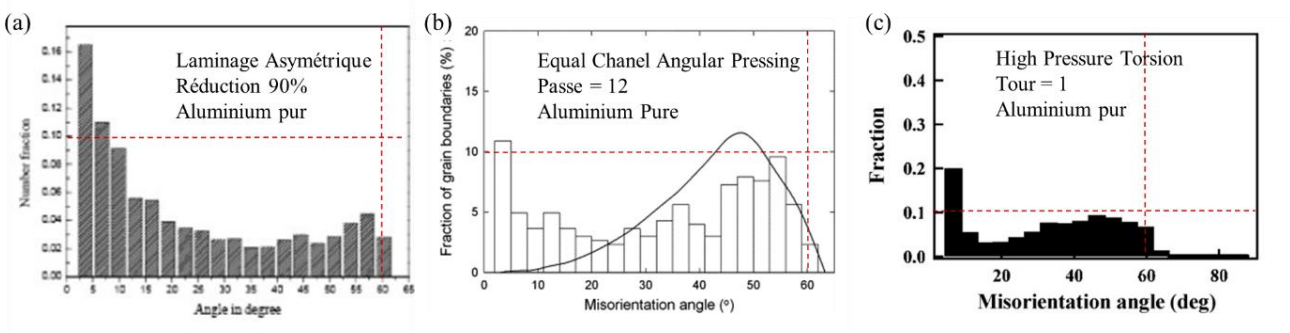


Figure 1. 20 : Fraction de joints de grains en fonction de leur désorientation pour des aluminiums purs, (a) déformés par laminage [155], (b) par ECAP [156] et (c) par HPT [157]. Les graphiques n'ayant pas les mêmes échelles, deux lignes pointillées montrent 10% en fraction et 60° en angle.

Il y a alors création de joints de grains de faible désorientation puis progressivement de forte désorientation. Finalement, un équilibre se crée entre la quantité de dislocations engendrée par la déformation et leur absorption par les joints et les sous-joints de grains. Une version schématique de ce modèle est présentée en Figure 1. 21.

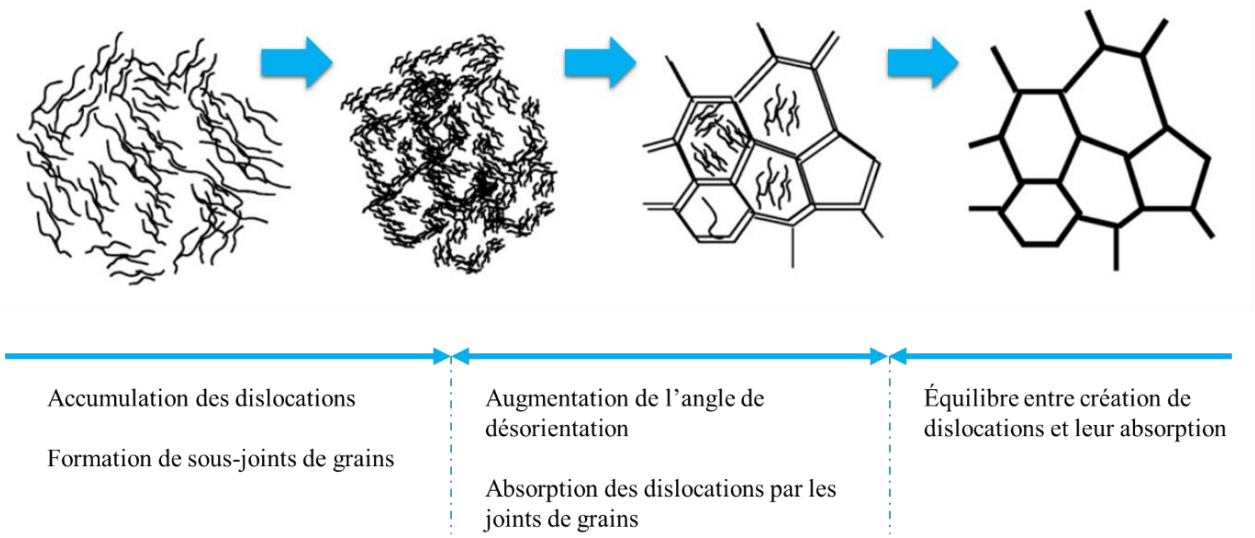


Figure 1. 21 : Schéma du processus aboutissant à la diminution de la taille de grains d'un matériau déformé par SPD. Inspiré de [150].

La saturation de la taille de grains par ce mécanisme est atteinte lorsqu'il y a équilibre entre création des dislocations et leur absorption. Cependant plusieurs paramètres affectent ces mécanismes et donc la taille de grains.

Par exemple la présence d'impuretés a un impact sur la taille finale des grains obtenue comme le montre les travaux de Ito, Edalati, Horita et Hansen sur l'aluminium [112,158]. Les solutés épinglent les dislocations, ce qui entrave leur mouvement, leur restauration, et la migration des joints de grains. Ceci engendre alors une taille de grains plus petite que celle du métal pur [159–162].

La présence de particules engendre une augmentation de la contrainte d'écoulement dans leur voisinage [163], et des changements de systèmes de glissement actifs [164]. Elles sont aussi une source de dislocations [165]. Cela permet d'atteindre des tailles de grain inférieures à ce qu'il est possible d'obtenir avec un métal pur [166–168] (Figure 1. 22).

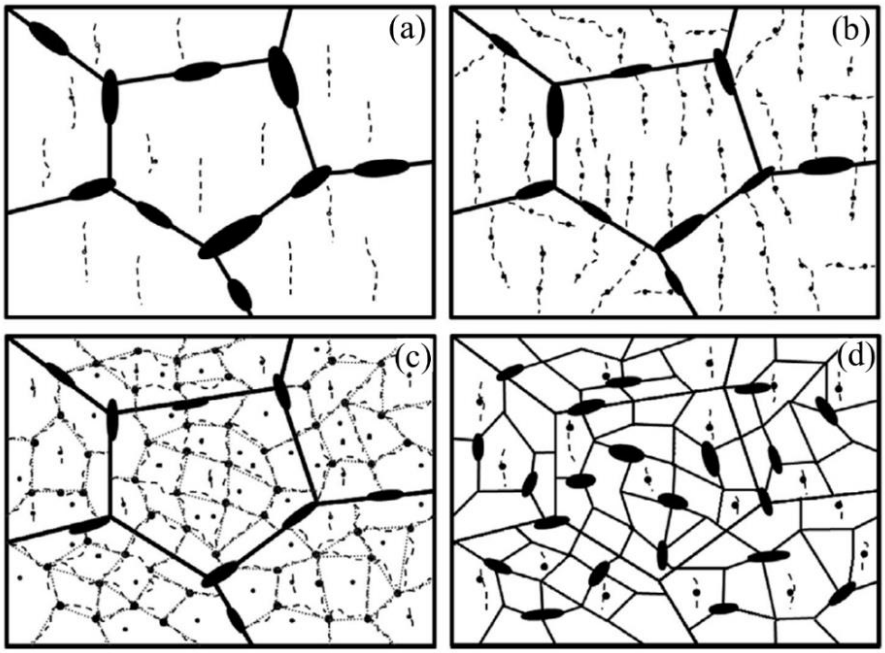


Figure 1. 22 : Schéma du mécanisme de diminution de la taille de grains pour un alliage Al-Zn déformé par HPT. Les ellipses noires représentant les particules de Zn localisées aux joints de grains, les points noirs, celles localisées à l'intérieur des grains. Les lignes pointillées sont les dislocations épinglées par les particules et formant un quadrillage régulier à l'intérieur des grains, alors que les lignes grises en (c) montrent la division des grains en sous-grains. [167].

La vitesse de déformation a également une influence sur les microstructures obtenues. En effet certains travaux ont montré que plus celle-ci est élevée, plus la taille de grains atteinte est petite [169–172]. Cependant, il se peut également que l'augmentation trop importante de la vitesse de déformation engendre un échauffement qui permettrait alors la mobilité des joints de grains et la recristallisation dynamique. C'est pour cela qu'il est également important de prendre en compte la température de déformation. Plus elle est élevée, plus les phénomènes de restauration et de recristallisation dynamique sont accentués. C'est pour cette raison que les plus petites tailles de grains sont généralement atteintes à basse température [173,174]. La température (T) et la vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon}$) sont donc étroitement liées, le paramètre de Zener-Hollomon (Z) [175] permet de les rassembler dans une expression :

$$Z = \dot{\varepsilon}\, e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \tag{1.30}$$

avec Q l'énergie d'activation de la déformation et R la constante des gaz parfait.

Plusieurs études [176–178] ont montré que plus la température est élevée et plus la vitesse de déformation impacte la microstructure finale. Les grains sont plus petits, il y a plus de joints de grains à forte désorientation et le rapport d'aspect des grains est plus marqué lorsque la vitesse de déformation est plus élevée.

Pippan et al. [179], suggèrent que la mobilité des joints de grains et des joints triples est un paramètre crucial influençant également la taille de grain obtenue par déformation plastique intense. En effet, plusieurs travaux [180] montrent qu'un état stable est atteint (en termes de taille de grains et de dureté) pendant la déformation plastique. Cependant à l'échelle des grains individuels cet état stationnaire n'est pas envisageable, les défauts étant constamment émis et absorbés, de plus la déformation des grains induit une augmentation de leur rapport d'aspect [180] et donc de leur énergie interfaciale poussant les joints de grains à la mobilité. On observe alors un phénomène de restauration dynamique induit par le mouvement des joints de grains et celui

des jonctions triples. Cette mobilité est par ailleurs activée par la contrainte, l'état d'équilibre semble alors être une conséquence de l'équilibre dynamique entre l'affinement de la taille de grains et la mobilité des joints de grains et des jonctions triples induite mécaniquement [180,181]. Les mécanismes à l'origine du franchissement de la barrière énergétique d'activation du mouvement des joints de grains ou des joints triples ne sont pas clairement identifiés. Cependant, Renk et ses collaborateurs [181] suggèrent que ce serait la différence locale de contrainte entre deux grains, leur différence de facteur de Taylor, qui permettrait cette activation. Et Nasedkina et ses collaborateurs [182] proposent que la force motrice serait la diminution de l'énergie interfaciale engendrée par l'évolution géométrique des grains.

C'est notamment sur ce paramètre de mobilité que la température va être un point essentiel. En effet, les travaux de Pippan [179], Renk [183], Yu [184], Gottstein [185] et leurs collaborateurs, mettent en avant le changement de mécanisme de restauration en fonction de la température de déformation. Des températures hautes permettent d'activer le mouvement des joints de grains et des joints triples thermiquement, produisant des grains équiaxes. Des températures « intermédiaires » comprises entre ce qu'ils appellent le T_0 et le T_C (voir Figure 1. 23), font que le mouvement de joints triples activé thermiquement est le facteur limitant de la restauration, une microstructure finale avec des grains allongés est alors obtenue. Enfin les basses températures permettent d'activer mécaniquement les joints de grains, les grains seront alors moins allongés. Une représentation graphique de cette influence est faite en Figure 1. 23. Ces mécanismes montrent qu'il manque la représentation du changement de la forme des grains et des particules dans la Figure 1. 22.

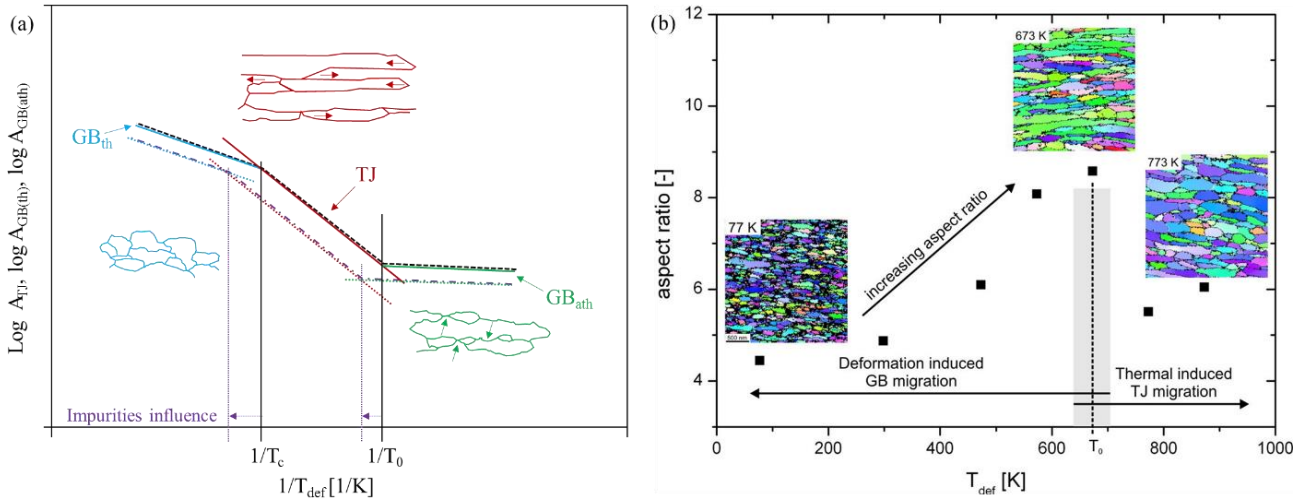


Figure 1. 23 : (a) Schéma de la réduction de la mobilité thermique des joints de grains (GB_{th}) et des joints triples (TJ) et de la migration induite par déformation (GB_{ath}) en fonction de la température de déformation, d'après Gottstein [185]. La ligne pointillée noire montre le principal mécanisme de restauration, celle en violet la montre sous l'influence de la présence d'impuretés. T_0 et T_c sont les températures auxquelles le mécanisme prédominant de restauration change. (b) Évolution du ratio d'aspect des grains du tantale en fonction de la température de déformation [183].

Les impuretés jouent également sur ces paramètres d'activation en épinglant les joints de grains et les jonctions triples, elles retardent la mobilité par activation thermique comme le montre les éléments en violet dans la Figure 1. 23(a). La vitesse est également fonction du matériau ce qui engendre une différence notable des microstructures et donc des propriétés mécaniques [149,186–188] Figure 1. 24.

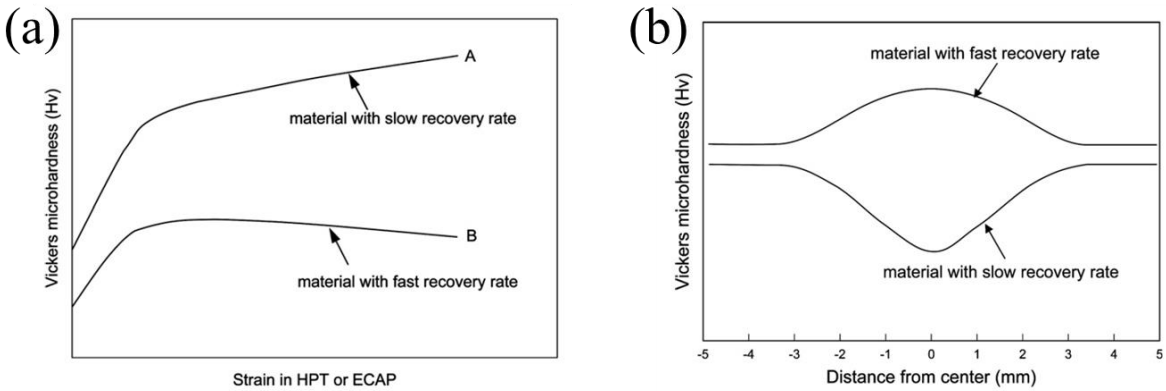


Figure 1. 24 : Courbes de tendance de la dureté en fonction de (a) la déformation et de (b) la distance depuis le centre du disque d'HPT, pour les matériaux à restauration rapide et ceux à restauration lente [149]

Ainsi les tailles de grains moyennes typiques pour l'aluminium pur sont présentées dans le Tableau 1. 4 ci-dessous :

Aluminium pur					
	Procédé de déformation		Technique de mesure	Taille de grain en nm	Référence
Pur à 99,99%pds.	« Accumulative roll-bonding » (6 cylces)		EBSD	690±380	[189]
Al-1050	HPT (6 GPa) 2 tours		MET	~700	[190]
Pur à 99,7%pds.	HPT (1 GPa)	1 tour	MET	1000-1500	[191]
		8 tours		~800	
Alliages de la série 7000					
Al-Zn(0,37%)-Mg(6,1%)-Cu(2,8%)-Zr(0,5%)	« Torsion straining »		MET	70	[192]
Al-Zn(9,7%)-Mg(1%)-Mn(0,6%)-Cr(0,4%)	« high energie ball milling » et « spark plasma sintering »		MEB	150	[193]
Al-Zn(4,6%)-Mg(2,6%)-Mn(0,4%)-Cr(0,2%)	ECAP à 200°C	4 passes	MET	200	[194]
		8 passes		190	
7034 : Al-Zn(11,5%)-Mg(2,5%)-Cu(0,9%)-Zr(0,2%)	ECAP à 200°C (6 passes)		MET	300	[195]
7036 : Al-Zn(9,4%)-Mg(2,5%)-Cu(2,5%)-Zr(0,2%)	HPT (6 GPa)	1 tour	MET	120-200	[196]
		2 tours		100-150	
		4 tours		170	
Al-Zn(7,5%)-Mg(2,7%)-Cu(2,3%)-Zr(0,15%)	HPT (6 GPa)		DRX	<100	[197]
Al-Zn(8,2%)-Mg(2%)-Cu(2,1%)-Zr(0,1%)	HPT (6 GPa) 10 tours		MET	80 ± 20	[198]
7075 : Al-Zn(5,6%)-Mg(2,6%)-Cu(1,7%)	HPT (6 GPa) 3 tours		Cartographie d'orientation MET	~100	[199]
7075 : Al-Zn(5,9%)-Mg(2,5%)-Cu(1,4%)	HPT (6 GPa)	2 tours	TKD	143,9 ± 9,3	[128]
		5 tours		177,2 ± 15,1	
		10 tours		163,4 ± 11,2	
	HPT (6 GPa) à 200°C	2 tours		154,4 ± 9,0	
		5 tours		187,3 ± 6,1	
		10 tours		256 ± 18,8	

Tableau 1. 4 : Tailles de grains obtenues après déformation plastique intense sur des aluminiums purs [189–191] et des aluminiums de la série 7000 [128,192–199].

Cette diminution impressionnante de la taille de grains est généralement le but principal visé lors de l'utilisation de la déformation plastique intense sur les matériaux, cependant beaucoup d'autres effets sur la microstructure ont été constatés.

IV.B.2. Précipitation/ségrégation induite par la déformation

IV.B.2.a. Décomposition et précipitation de solutions solides

La décomposition de la solution solide commence par la germination qui nécessite que les atomes en solution solide diffusent. La vitesse de diffusion est généralement accrue par l'augmentation de la température, cela explique que la précipitation dans les alliages soit généralement obtenue par traitement thermique (I.A).

Cependant la mobilité atomique est accentuée par les défauts : lacunes, dislocations, joints de grains, qui sont des courts-circuits de diffusion comme expliqué dans I.A.2.b. Or la déformation plastique intense introduit une forte proportion de défauts dans les matériaux.

En effet la SPD augmente significativement la densité de lacunes [200–203]. Elle engendre également une densité élevée de dislocations ainsi que leur mouvement, permettant de traîner/emporter les atomes en solution solide vers les joints de grains [200,203–205]. Enfin, la température peut augmenter pendant la déformation et ainsi faciliter la diffusion. Par ailleurs, les nombreux défauts cristallins permettent une diminution de la barrière de germination.

Selon les interactions soluté-lacune, les mécanismes de germination, les énergies inter-faciales et la température de déformation mis en jeu, la décomposition peut aller de la simple formation de zones-GP [199,206,207] , aux clusters [205] et même à la précipitation d'une phase stable [95,203,206]. La Figure 1. 25 montre un exemple de formation de précipités métastables sous déformation plastique intense par HPT à température ambiante.

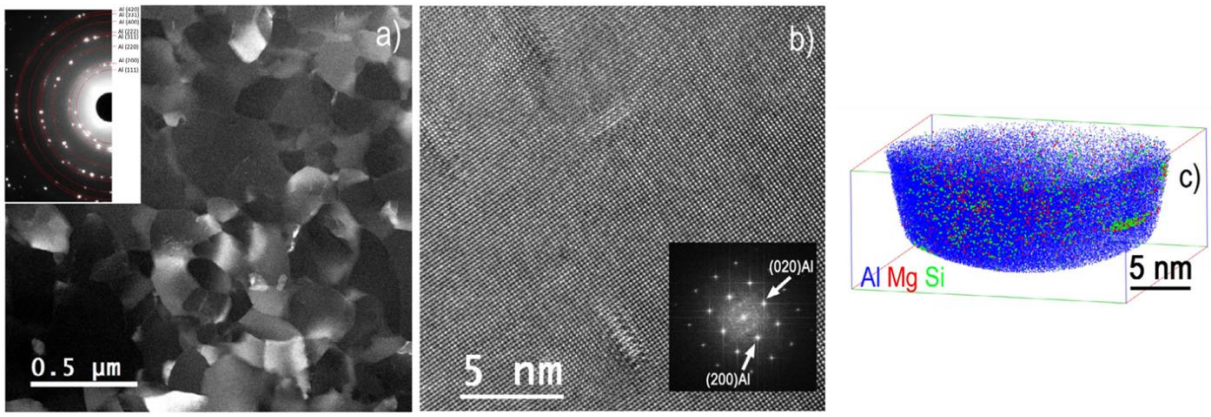


Figure 1. 25 : Microstructure d'un alliage d'aluminium 6101(Al-Mg-Si) après 20 tours de HPT à température ambiante. (a) Image STEM champ sombre permettant de voir la structure à grains ultrafins. (b) Image MET-HR (haute résolution) qui permet de voir des précipités nanométriques. (c) Reconstruction 3D d'un volume analyser par sonde atomique tomographique montrant un amas d'atomes de Mg et Si [95]

Cependant, parfois, les conditions physiques ne permettent pas la formation de zones-GP, de cluster ou de précipités. Mais les atomes en solution solide sont malgré tout redistribués et on assiste alors à la formation de ségrégations aux sous-joints/joints de grains.

IV.B.2.b. Ségrégations induites par déformation intense

L'enrichissement local en solutés des défauts cristallins a généralement pour origine une diminution de l'enthalpie libre du système et une relaxation des défauts. Notons par ailleurs que lorsque que l'on parle de ségrégation intergranulaire, il est important de prendre en compte la ségrégation sur les dislocations, du fait de leur étroite interaction avec les joints de grains [208].

Cette ségrégation peut être d'équilibre, la force motrice est la diminution d'énergie du système. Ou hors équilibre, généralement due aux gradients de concentration en lacunes (suite à une trempe ou sous irradiation). Mais elle peut également se produire par drainage de soluté lors de la migration d'un joint de grains [208].

Dans les matériaux hyper-déformés, la grande densité de défauts ainsi que leur mobilité et la diffusion atomique accrues engendrent des ségrégations hors-équilibres.

La diffusion assistée par les lacunes, qui sont créées de façon constante lors de la déformation, peut permettre une ségrégation hors équilibre. Les lacunes cherchant à s'annihiler aux joints de grains qui sont des puits de défauts, un flux de lacunes vers les joints de grains est alors établi pendant la déformation. Des complexes solutés-lacunes peuvent se former et les lacunes apportent alors les solutés aux joints de grains créant une ségrégation. Un exemple de ce phénomène est présenté par Sauvage [205] (Figure 1. 26) qui montre que l'incorporation de Mg dans un aluminium conduit à sa ségrégation aux joints de grains après déformation par HPT. Les calculs de diffusions réalisés montrent que la diffusion du Mg durant la déformation est accrue.

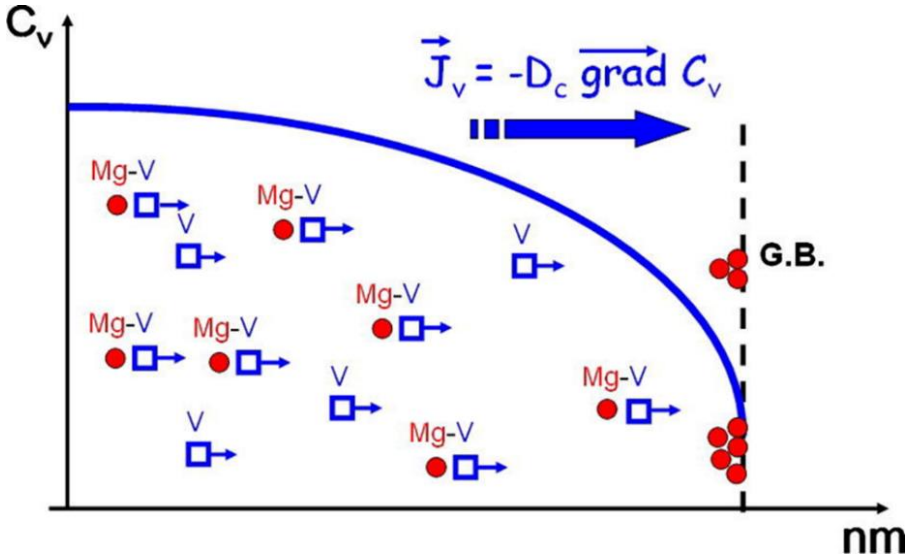


Figure 1. 26 : Schéma de la diffusion des atomes de Mg vers les joints de grains par le flux de lacunes $(\vec{J_v})$. Ce flux étant créé par la déformation plastique intense et les joints de grains se comportant comme des puits. Un gradient de lacunes, et donc un flux est alors créé de l'intérieur des grains vers les joints. Comme les atomes de Mg sont fortement couplés aux lacunes, elles entrainent ces derniers. Enfin, quand les lacunes se recombinent et s'annihilent aux joints de grains, les atomes de Mg sont alors déposés, formant des clusters ou des ségrégations [205].

Tous les solutés ne sont pas enclins à former des complexes avec les lacunes, mais la mobilité des autres défauts tels que les dislocations et les joints de grains peut aussi jouer un rôle majeur.

Les dislocations, tout comme les lacunes, sont générées de façon constante lors de la déformation et cherchent également à s'annihiler dans les puits de défauts que sont les joints de grains. Elles peuvent alors draîner des solutés jusqu'aux joints de grains où elles vont laisser le ou les solutés.

Les joints de grains peuvent également entrainer les solutés. En effet le mouvement des joints de grains provoque la restauration dynamique nécessaire à l'équilibre énergétique de la structure (IV.B.1). Un exemple de ce mécanisme est l'étude mené par Nasedkina [182], qui montre, que dans un système Al-Cu déformé par HPT, la ségrégation du Cu aux joints de grains se produit dans les premiers instants de la déformation (Figure 1. 27).

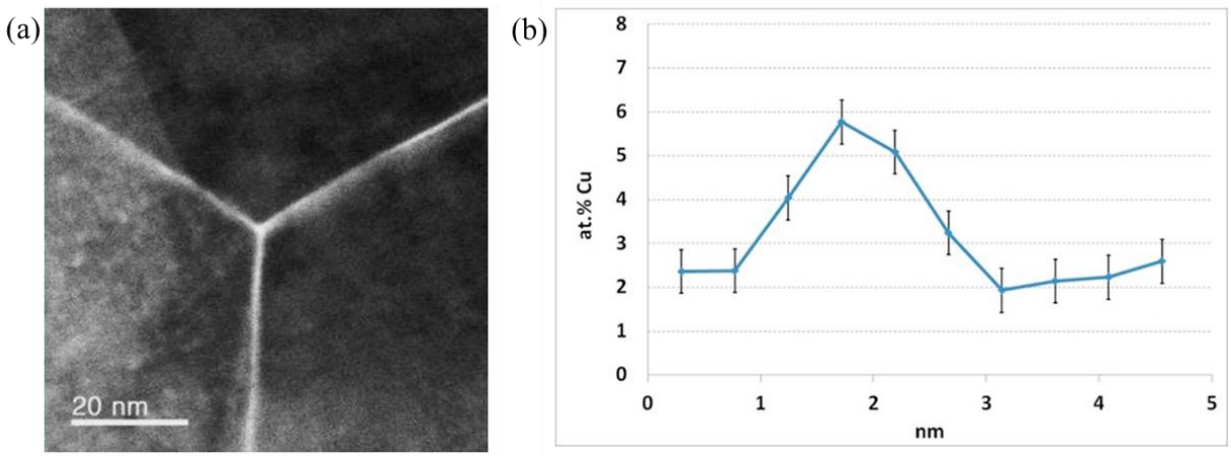


Figure 1. 27 : (a) Image STEM-HAADF montrant un joint triple sur lequel on observe une ségrégation de Cu après une déformation de 16. (b) Un profil EDS à travers un joint de grains montrant un enrichissement local de Cu (déformation de 155). La concentration relativement élevée mesurée dans la matrice est attribuée au dépôt de Cu sur la surface pendant la préparation de l'échantillon et peut être considérée comme un bruit de fond [182].

Ce type de ségrégations dans les matériaux hautement déformés a été constaté dans de nombreuses études sur les alliages d'aluminium : sur des alliages binaires avec du Zn [209,210], du Cu [182], du Mg [205,211–213] ou encore des terres rares [214], mais également sur des alliages du type 2### [215,216], 6### [95,217,218] et 7### [219–221]. Notons que ce phénomène n'est pas propre aux alliages d'aluminium [222,223]. Il a de nombreux impacts sur la microstructure, la résistance mécanique, les propriétés de fluage et de corrosion et la croissance des grains [224].

Les atomes en solution solide sont donc largement impactés par la déformation plastique intense, mais celle-ci peut également avoir une influence sur les particules ou les précipités déjà présents avant déformation.

IV.B.3. Évolutions microstructurales des alliages multiphasés

Les évolutions microstructurales induites par la déformation sur alliages multiphasés dépendent du taux de déformation appliqué mais également des propriétés intrinsèques des phases co-déformées.

Les différentes possibilités sont schématisées dans la Figure 1. 28(a), d'après un article de revue de Kormout, Pippan et Bachmaier [225]. Dans les deux premiers cas, la fraction volumique de seconde phase est faible. Si les particules sont moins dures que la matrice alors elles se déforment indépendamment les unes des autres dans la matrice qui se déforme également. Si les particules ont une dureté plus élevée que la matrice, alors un flux de matière les englobe et les particules ne se déforment pas ou très peu.

Dans le cas d'une fraction volumique élevée de seconde phase, les particules dures interagissent et se fragmentent, les particules allongées deviennent alors équiaxes. Les particules un peu moins dures commencent par se déformer plastiquement avant de se fragmenter. Et enfin les particules molles s'accommodent à la déformation tout comme la matrice créant alors un alliage à deux-phases.

Les paramètres de déformation peuvent également jouer sur la microstructure finale. L'influence du taux de déformation est illustrée dans la Figure 1. 28(a) et (b), plus il est élevé et plus la fragmentation ou la déformation de la seconde phase est élevée. La température de déformation peut impacter la co-déformation si elle est proche de la température de solubilité par exemple.

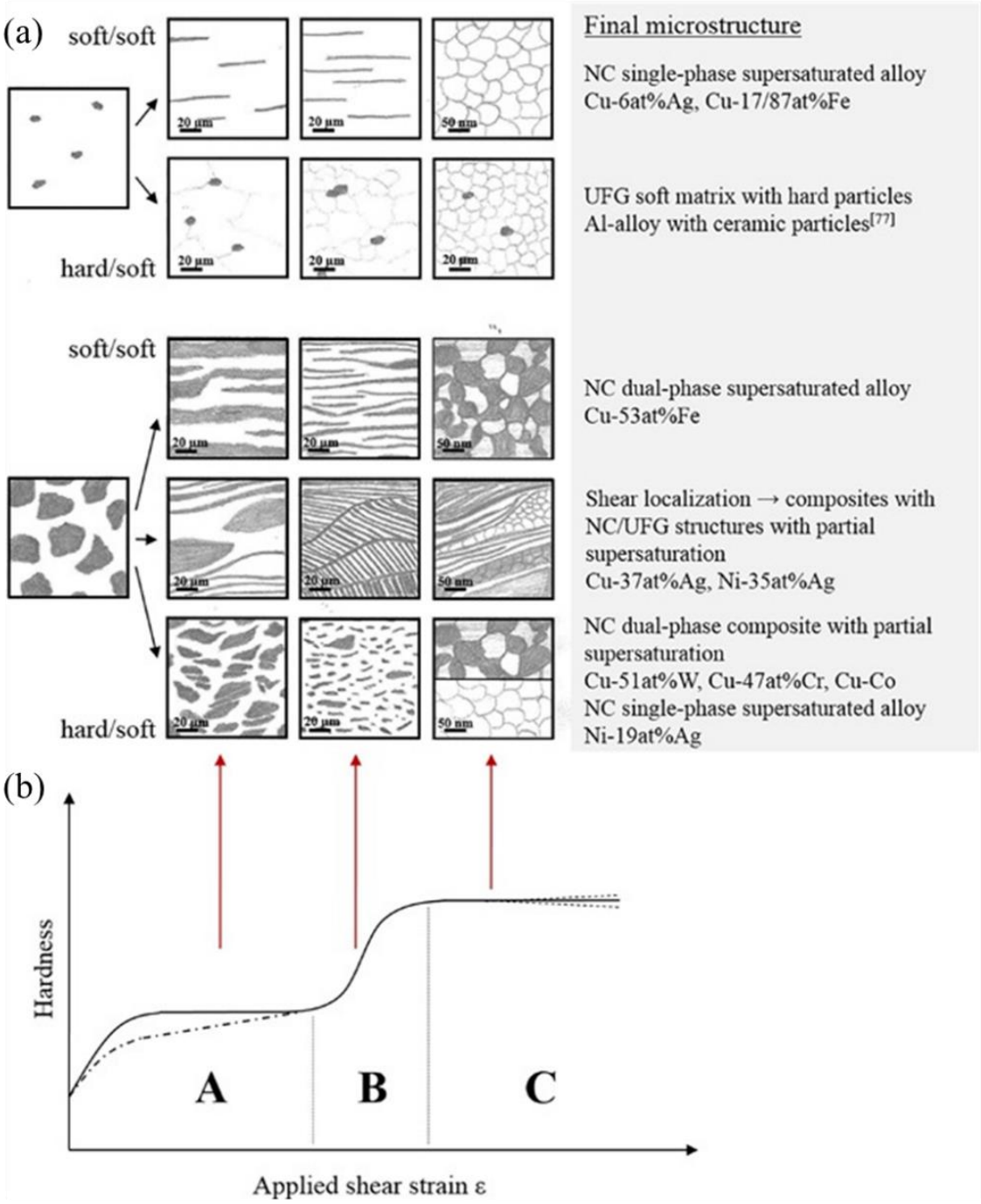


Figure 1. 28 : Schéma des évolutions microstructurales en fonction (a) des différences de dureté et des fractions volumiques des phases constituant les alliages et (b) du taux de déformation appliqué [225].

Souvent, dans les matériaux déformés par SPD, les particules, ou précipités, sont d'abords fragmenté(e)s ou déformé(e)s mais également progressivement dissout(e)s dans la matrice créant alors une solution solide sursaturée. Le cas de lamelles de cémentite dans un acier perlitique étudié par Ivanisenko [226] montre, dans un premier temps, une fragmentation ou un affinement des lamelles selon leur orientation par rapport à la direction de cisaillement. Puis une dissolution progressive, comme celle des lamelles de Fe dans une matrice de Cu dans les travaux de Sauvage [227]. Dans le cas de particules ou de précipités (sous forme de plaquettes ou de bâtonnets), une fragmentation suivie, parfois, d'une dissolution (plus ou moins importante) a également été observée par Oh-ishi dans un alliage Al-Mg-Si [228], ou par Xu dans un alliage A7034 [195] (Figure 1. 29) et par Murayama dans un Al-Cu déformé par ECAP [229].

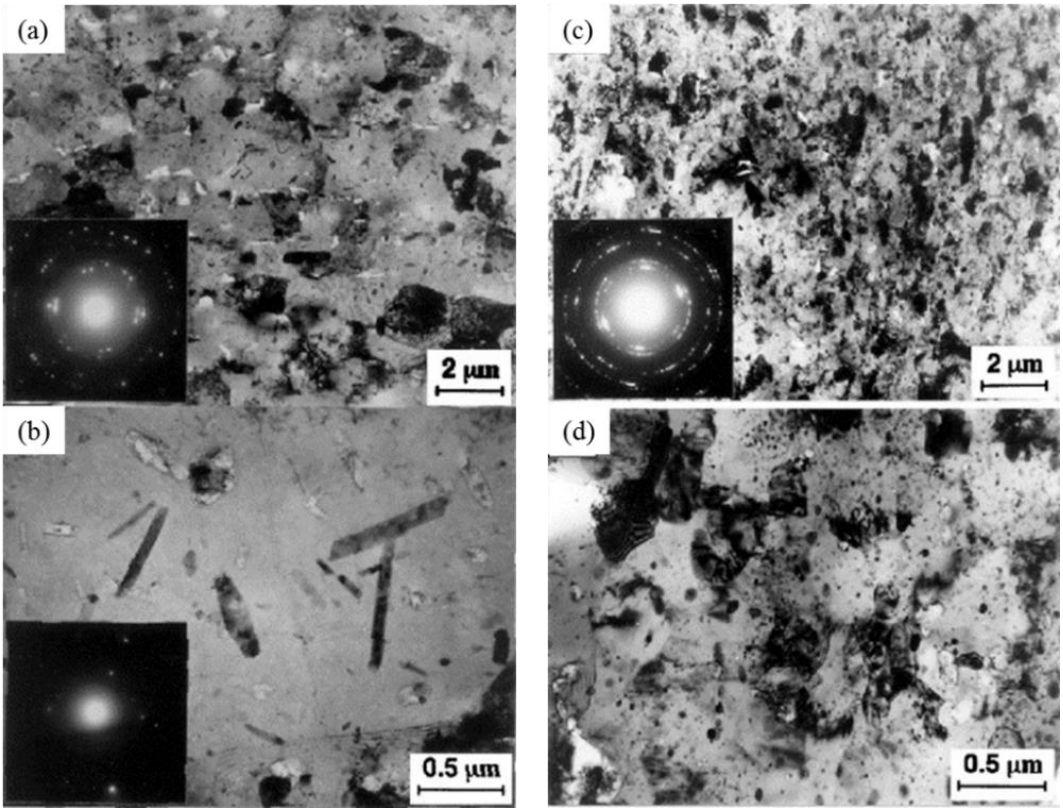


Figure 1. 29 : Microstructure dans l'état brut de coulée (par spray) d'un alliage Al-7034 avant (a) et (b) déformation et après 6 passes d'ECAP à 200°C (c) et (d). Les images MET sont à faible, (a) et (c), et fort (b) et (d) grandissement au MET [195].

Cette dissolution se fait même à basse température comme le montrent de nombreux travaux [225]. En 2017, les travaux menés par Ibrahim [230] sur un assemblage de lamelles de Cu et de Ta consolidé et déformé par HPT à différent taux de déformation, montrent la création d'une solution solide de Ta dans le Cu à hauteur de 16% après 150 tours de HPT à température ambiante, alors que la solubilité d'équilibre du Ta dans le Cu est en dessous de 0,009 at% à 120°C. D'autres travaux rapportent des phénomènes similaires, le mélange forcé de Ag, Cr, W, Co et Nb dans du Cu, mais également du Cu et de l'Ag dans du Fer [225,231].

Les mécanismes conduisant à la dissolution de particules et la formation de solution solides hors-équilibres par déformation plastique intense sont encore beaucoup discutés. Certains auteurs ont proposé un « modèle de rugosité cinétique » (« kinetic roughening model »), schéma en Figure 1. 30, [231,232]. Ce modèle propose que lors de la déformation, les interfaces entre différentes phases deviennent parfois de plus en plus « rugueuses », par la formation de marches résultantes du cisaillement des interfaces par les dislocations permettant alors le mélange des deux phases à courte distance. Cependant cette « rugosité » n'apparait pas dans tous les cas lorsqu'un mélange mécanique se produit.

Dans d'autres cas les particules peuvent être progressivement dissoutes mais sans fragmentation préalable comme le montre l'étude mené par Zha [233] sur des particules ductiles de Bi dans de l'aluminium déformé par ECAP. Des cas contraires montrent que la déformation conduit à la fragmentation de particules mais sans dissolution, c'est le cas d'un alliage Al-Si déformé par ECAP dans les travaux de García-Infanta [234]. Enfin, parfois, les particules ne sont ni fragmentées (ou très peu) ni dissoutes, on assiste alors à leur seule redistribution dans la matrice lors de la déformation. Comme pour les particules d'$Al_{13}Fe_4$ dans un alliage Al-Mg déformé par ECAE dans les travaux de [235], et les particules d'Al_2O_3 dans un alliage 6061 déformé par ECAP dans l'étude de Sabirov [236].

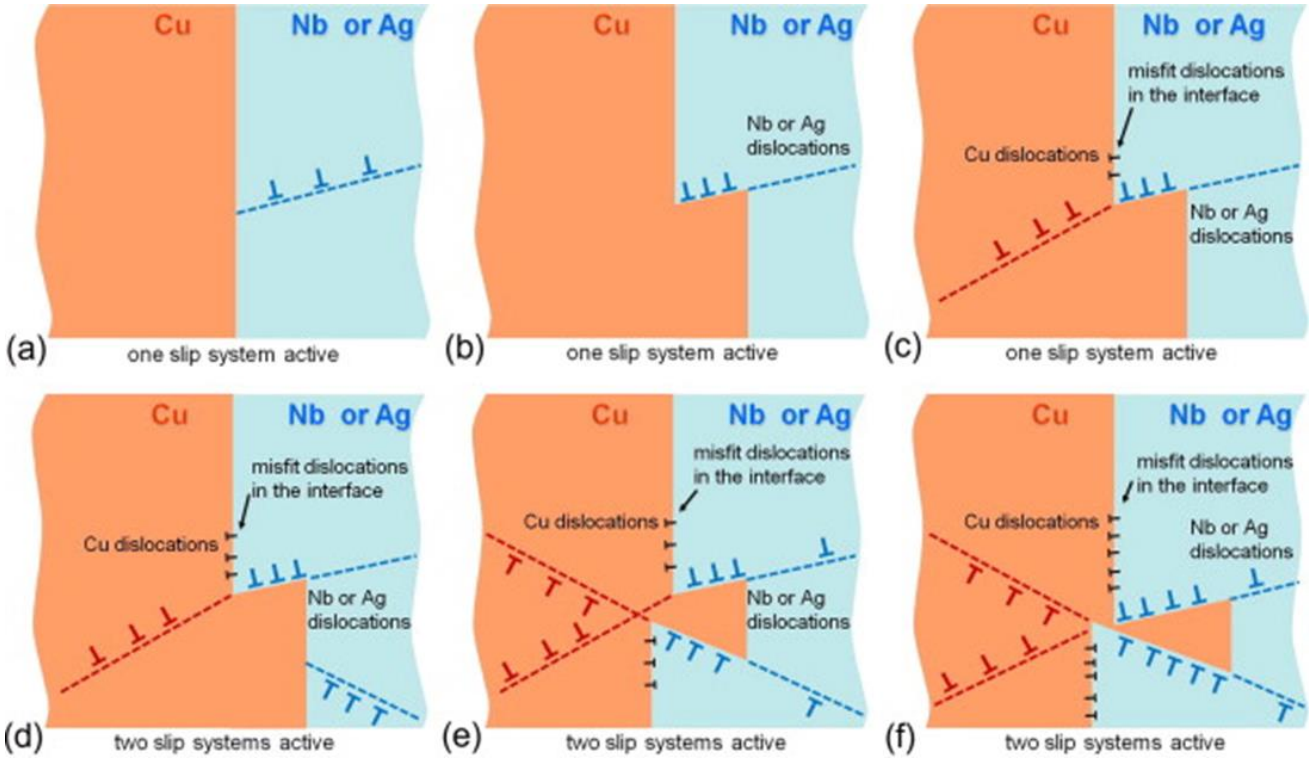


Figure 1. 30 : Schéma montrant comment la première étape de mélange mécanique peut être expliquée par l'activité intensive des dislocations aux interfaces hétéro-phases ("dislocation shuffle mechanism") par Raabe [231]

Un mécanisme similaire impliquant les interfaces entre les phases a été suggéré par Ivanisenko pour les aciers perlitiques déformés par HPT [226]. Les contributions à la dissolution tels que : l'état hors-équilibre des interfaces, la haute contribution de l'énergie du système aux contraintes de surface, l'incompatibilité des résistances et la grande densité de défauts sont présents pendant et après la déformation. Cependant la dissolution de la cémentite semble se faire pendant la déformation. Il y aurait donc un rôle majeur du flux de matière autour des précipités qui engendreraient leur dissolution pendant la déformation grâce à une dynamique d'érosion aux interfaces. Les mouvements d'une grande densité de dislocations permettraient ensuite d'emporter et de disperser les atomes de carbones dans la matrice de ferrite.

Yavari [237] puis Sauvage [227] et leurs collaborateurs, émettent l'idée que les forces de capillarité induites par la déformation permettraient un changement des équilibres thermodynamiques du système poussant les fragments de Fe à se dissoudre de façon spontanée dans la matrice de cuivre (effet Gibbs-Thomson). La création d'une grande densité de lacunes par déformation intense favorisant ensuite le mélange par transport de matière. Ce transport serait également assisté par l'augmentation de la proportion de joints de grains, et de la densité de dislocations qui sont des courts-circuits de diffusion.

Enfin, Murayama [229] montre que la déformation d'un alliage d'Al-Cu induit la fragmentation de la phase θ', les particules nanométriques résultantes présenteraient alors une haute énergie de surface qui causerait leur dissolution dans la matrice d'aluminium.

Les mécanismes proposés peuvent donc être « classés » en deux catégories : d'un côté, ceux basés sur le mélange mécanique par la diffusion successive à courte distance. Ceci via des transferts par cisaillement (dislocations, bandes de cisaillement) à travers les interfaces hétéro-phases, par flux de matière d'une phase autour d'une autre, ou encore par le fait que l'interface hétéro-phase devienne « rugueuse ». De l'autre, ceux basés sur les aspects thermodynamiques, notamment l'état hors-équilibre des interfaces hétéro-phases (ou d'une des phases) qui engendrerait une diffusion spontanée (pression de capillarité, état hors-équilibre du système). Enfin les hypothèses basées sur l'accroissement de la diffusion par les défauts, dont la densité est largement

augmentée par la déformation : les dislocations qui cisaillent les particules ou, tout comme les lacunes, emportent les atomes.

IV.B.4. Stabilité thermique des microstructures à grains ultrafins obtenues par SPD

La forte densité de défauts créés par la déformation impacte directement la mobilité atomique (I.A.2.b), la précipitation, les transformations de phases mais également la stabilité thermique.

IV.B.4.a. Croissance des grains et recristallisation

Après la germination des grains recristallisés, qui se fait préférentiellement sur les joints de grains préexistants et autours des particules, ceux-ci entrent en régime de croissance. La force motrice de croissance d'un grain est la pression effective P basée sur l'expansion de la courbure de son joint. Selon Humphreys et Hatherly [238] elle s'exprime par :

$$P = \frac{C\,\gamma}{r} \tag{1.31}$$

où C est une constante numérique de l'ordre de 1, γ l'énergie libre du joint de grains, et r son rayon de courbure (proportionnel à la taille du grain).

Les mêmes auteurs expriment également la vitesse de migration d'un joint de grains v soumis à la croissance des grains comme étant :

$$v = MP = M_0\, e^{\left(\frac{-Q_m}{RT}\right)}\, \frac{C\,\gamma}{r} \tag{1.32}$$

avec M la mobilité du joint de grains, Q_m l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfait et T la température. On comprend alors que la croissance des grains est plus rapide à haute température. Selon plusieurs études, elle peut se faire par migration des joints de grains mais également par glissement des joints de grains et rotation des grains [239,240].

Dans le cas des matériaux à grains ultrafins obtenues par SPD, la taille des grains est généralement inférieure à 1000nm, la force motrice de migration des joints de grains est donc généralement très grande [241]. Il existe également des joints de grains spécifiques (dits « hors-équilibres ») qui possèdent une énergie libre et une largeur accrues, ainsi qu'une densité élevée de dislocations associée à la région proche du joint créant une micro-contrainte résiduelle importante [212,242,243]. La force motrice est donc encore plus grande.

Il a été montré que dans les mécanismes de croissance des grains, plus leur taille diminue plus la rotation des joints de grains se produit additionnellement à la migration, cela ayant un impact sur leur cinétique de croissance [244–247]. En effet cette rotation engendre la création de joints de grains à faible désorientation et la conversion de la nanostructure vers un état métastable [239,248]. Dans les matériaux à structure lamellaire c'est la mobilité des joints triples qui augmente, engendrant alors une augmentation de la vitesse de croissance des grains [249].

L'énergie d'activation de la mobilité des joints de grains Q_m est également modifiée dans les nanométariaux. Lian, Islamgaliev et leurs collaborateurs [242,250,251], ont en effet montré qu'elle diminuait

avec la diminution de la taille de grain, une barrière d'activation à la mobilité des grains plus faible est observée dans les nanomatériaux.

Le degré de désorientation des joints de grains à également un impact sur la cinétique de migration. Plusieurs études montrent que la densité élevée de joints de grains à forte désorientation (HAGB) créée lors de la déformation impacte les cinétiques de restauration et de recristallisation [252].

Ces changements de microstructures et d'énergies entraînent une croissance rapide des grains lors des traitements thermiques post-déformation. De nombreuses études le montrent sur des matériaux tel que le Cu [253,254], le Ni [255,256] et le Fe [257,258].

La croissance des grains se manifeste alors à plus basse température que pour le même matériau à gros grains [248], voire même à température ambiante pour certains matériaux [239,254,259,260]. Un exemple est présenté dans la Figure 1. 31 sur un alliage de cuivre conservé à température ambiante après HPT.

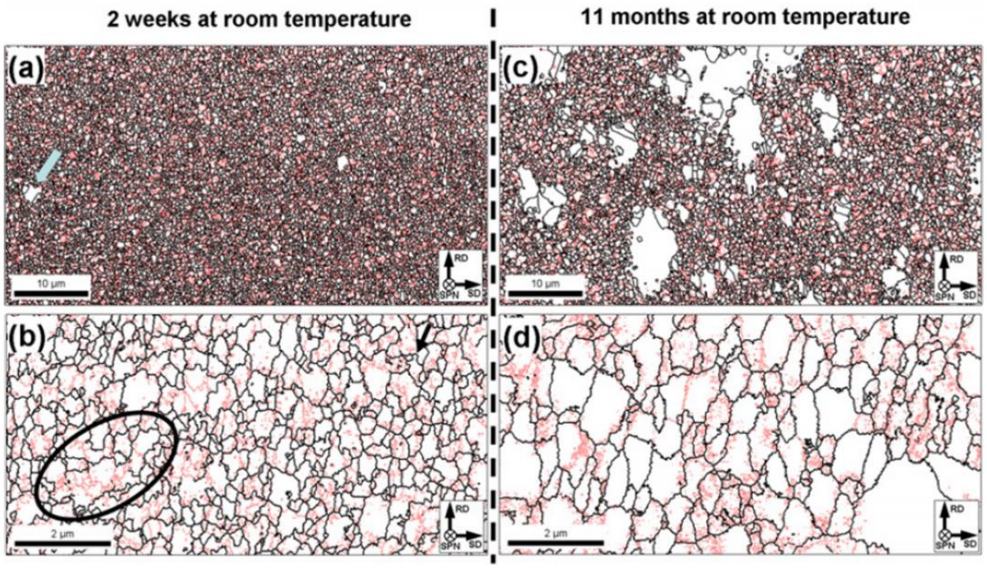


Figure 1. 31 : Cartographies EBSD d'un alliage de cuivre déformé par HPT à température cryogénique et laissé 2 semaines (a, b) et 11 mois (c, d) à température ambiante. Les lignes rouges et noires représentent les joints de grains à faible (LAGBs) et forte (HAGBs) désorientation respectivement [254].

IV.B.4.b. Influence des défauts issus de la SPD sur la précipitation

La précipitation commence lorsque la barrière de germination est franchie, elle est suivie par la croissance et la coalescence, tout ce processus met en jeu la diffusion atomique. La déformation plastique intense introduit une grande fraction de défauts dont l'impact sur la précipitation est inévitable.

En effet, de nombreuses études indiquent que les dislocations peuvent servir de sites préférentiels de germination, mais également de chemins de diffusion ou encore de collecteurs de solutés [192,193,199,200,261–266]. La densité de lacunes peut également avoir un impact sur la diffusion en fonction des relations solutés-lacunes du matériau [199,200,262,265–267]. Enfin les joints de grains étant également des courts-circuits de diffusion, l'augmentation de leur densité permet d'accroitre la mobilité des atomes [192,193,263,265,268].

L'impact de la diminution de la barrière de germination et de l'augmentation de la diffusion des atomes induite par la déformation plastique intense a des conséquences dès l'arrêt de la déformation à température ambiante (vieillissement naturel). Certains travaux relatent une formation accrue de zones-GP dans les alliages de la série 7### [160,207] mais aussi de la formation de la phase stable θ dans les alliages Al-Cu [200].

Lorsque la température augmente, certaines séquences de précipitation sont alors accélérées. En effet, la diffusion des éléments étant augmentée, les transformations de phases sont alors plus rapides permettant une accélération de la formation des précipités métastables puis stables à iso température avec des traitements de précipitation classiques (Figure 1. 32(a) et (b)). Cela se traduit également par des dissolutions/formations de phases à des températures plus basses que dans le même matériau non-déformé (Figure 1. 32(c)). Les alliages de la série 7### suivent ce scénario comme le montrent de nombreuses études : [199,206,207,262,266,267,269–272].

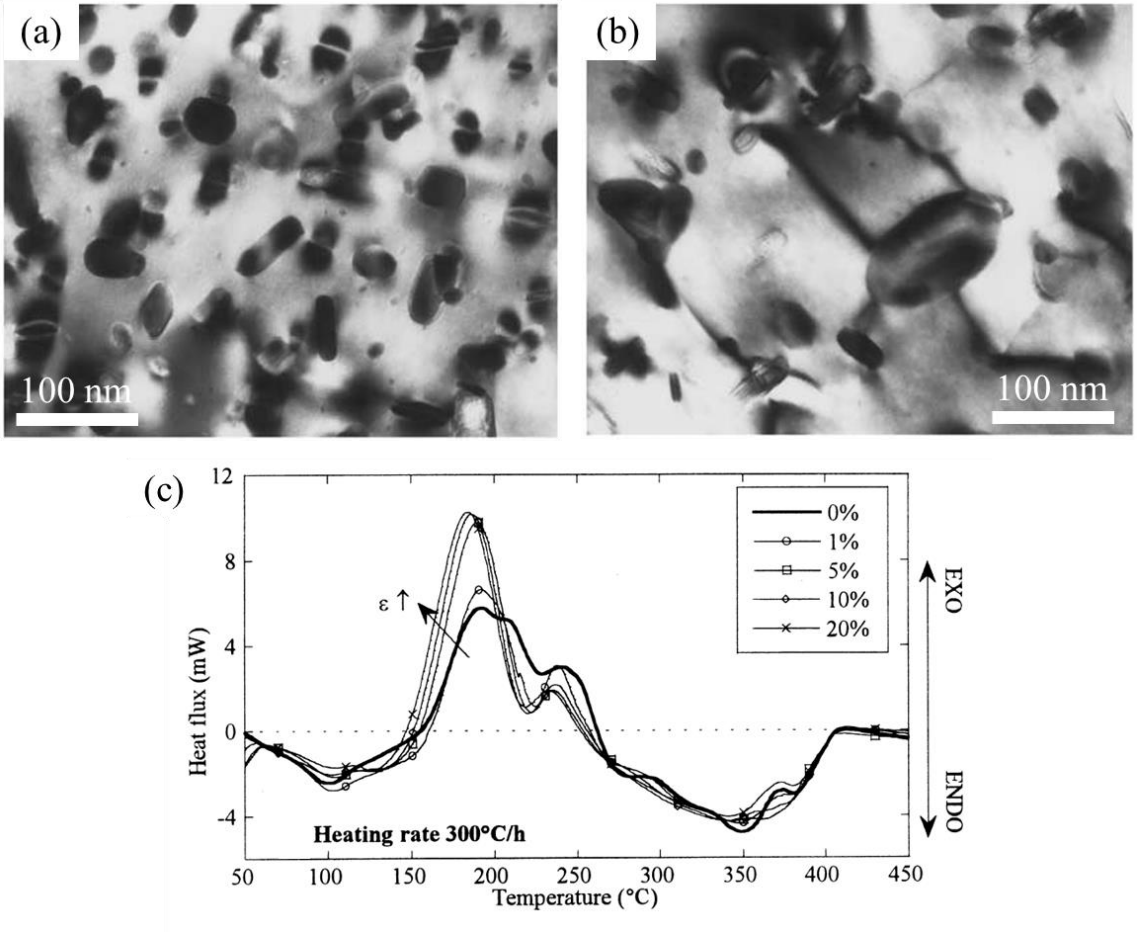


Figure 1. 32 : Images MET après traitement thermique à 160°C pendant 700h d'un alliage Al-Zn-Mg (a) sans pré-déformation et (b) avec pré-déformation. (c) Courbe DSC du même alliage avec différents taux de pré-déformation après 3 jours de vieillissement naturel [272].

La germination rendue plus aisée et la croissance accélérée se traduisent parfois par des changements dans la séquence de précipitation. Pour les alliages Al-Cu par exemple, la précipitation de la phase stable θ, pendant la déformation et/ou le vieillissement naturel, permet à l'étape de croissance de débuter dès les premiers instants du traitement thermique, la coalescence apparait donc également plus tôt. La séquence de précipitation est alors amputée des étapes mettant en jeu les phases métastables tel que les zones-GP, les θ'' et les θ' [200,229,273].

IV.B.5. Limiter la croissance des grains

Il y a deux mécanismes principaux qui permettent d'entraver la croissance des grains :

Le premier s'appuie sur une réduction de la force motrice (P de l'équation (1.31)) du joint de grains. La seule façon d'y parvenir est de diminuer l'énergie libre du joint (γ). Plusieurs travaux ont montré que cette réduction d'énergie libre était possible par ségrégation de soluté aux joints de grains [248,274–281]. Les travaux de Darling et al. [282–284] et de Färber et al. [285] permet d'appuyer ces résultats expérimentalement (Figure 1. 33).

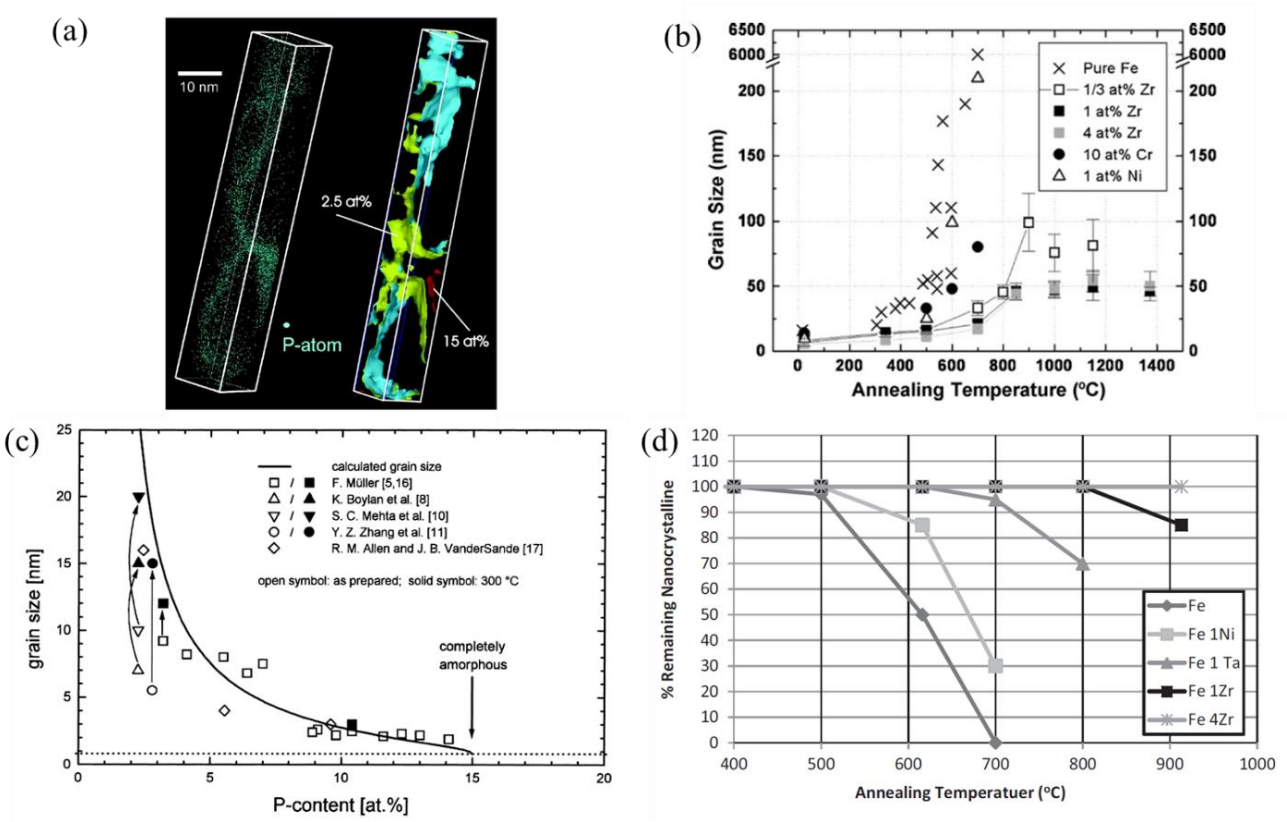


Figure 1. 33 : (a) Reconstruction 3D de la distribution du P d'une couche fine de Ni-P recuit à 400°C. (b) la relation entre taille de grain et la teneur en P d'alliage de Ni. La ligne continue représente la taille grains calculée par le modèle de B. Färber et al. [285]. Les symboles creux représentent les tailles de grains avant traitement thermique et les pleins après traitement thermique [285]. (c) Tailles de grains du fer pur en fonction de la température de recuit (1h) et avec différent ajout de Zr [282,283], Cr et Ni [286]. (d) Pourcentage d'aire de nano-cristaux de Fer restant en fonction de la température de traitement pour différent ajout : Ni, Ta, Zr [284].

Le second met en jeu des mécanismes cinétiques, il consiste en la réduction de la mobilité des joints de grains (équation (1.32)) par épinglage ou encrage [276,287]. De nombreux éléments peuvent jouer le rôle d'entrave des joints de grains.

Les impuretés peuvent y contribuer, comme le montrent les travaux de Georg B. Rathmayr et Reinhard Pippan [173] qui observent une différence notable de la taille de grains obtenue par HPT à haute température sur du nickel avec différent taux de pureté (Figure 1. 34). Une taille de grains plus fine étant obtenue dans l'alliage avec un plus fort taux d'impuretés (carbone), celles-ci sont, de plus, localisées aux joints de grains.

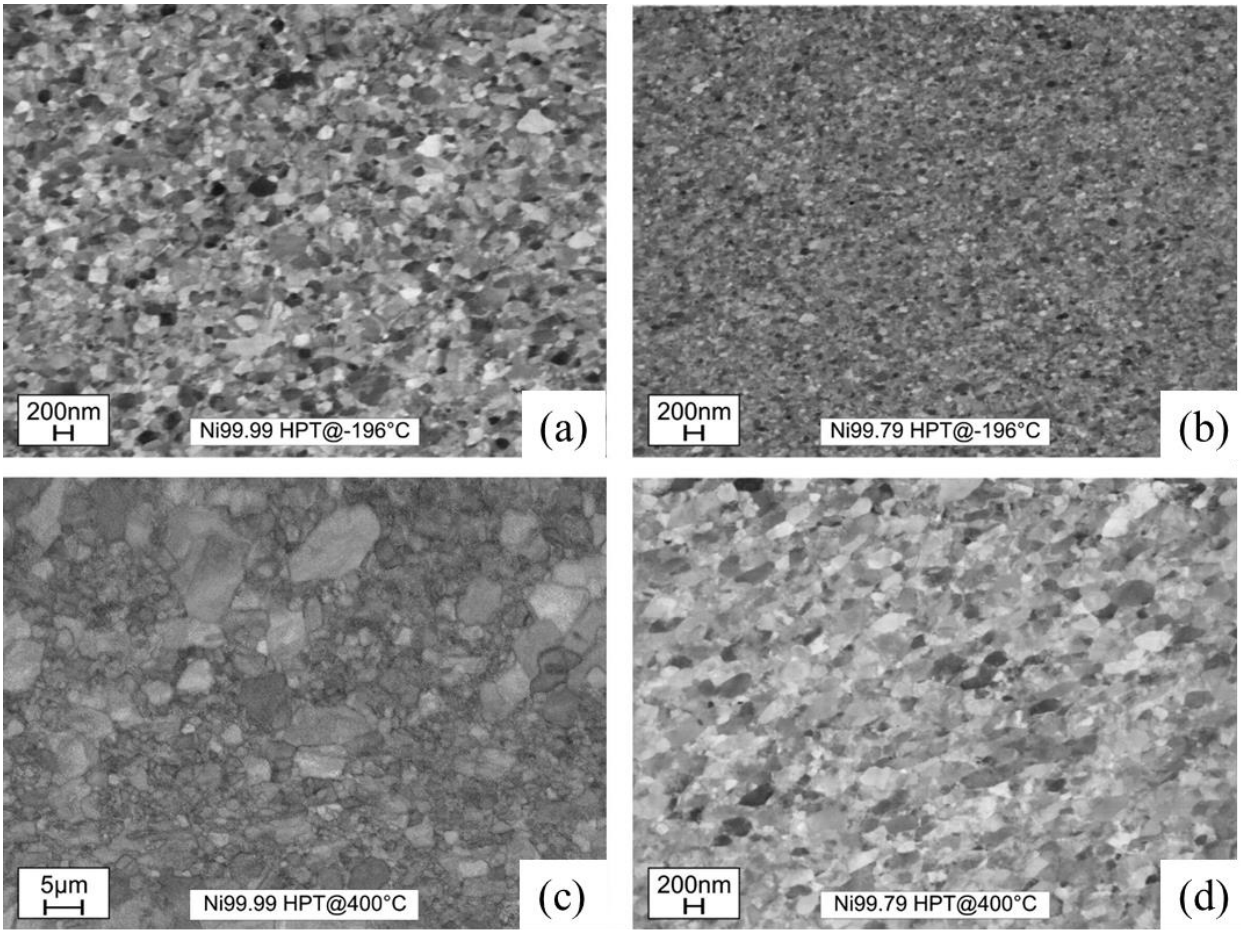


Figure 1. 34 : Images BSE et EBSD prise à 3mm du rayon du disque HPT pour (a,c) Ni pur à 99.99% et (b,d) 99.79% déformés en HPT à (a,b) 196°C et (c, d) 400°C [173].

Dans certains travaux, la modification de la cristallographie des précipités (via un changement en composition) permet de les rendre plus propices à entraver le mouvement des joints de grains [288–290].

Les solutés, qui ne ségrégent pas naturellement aux joints de grains mais qui sont traînés/emportés : c'est l'effet chasse-neige [291] qui entrave le mouvement des joints de grains [292]. Ce peut aussi être des pores. En effet, certains travaux relatent de stabilisation de la microstructure par des pores se situant aux joints de grains [287,293,294].

Et enfin ce peut être une phase secondaire : des précipités ou particules, on parle alors d'épinglage de Zener.

IV.B.6. Épinglage de Zener

L'épinglage de Zener [295] est défini comme l'entrave au mouvement d'un joint de grains par des particules. Lorsqu'un joint de grains intercepte une particule, la partie du joint de grains en contact avec celle-ci est éliminée provoquant une diminution d'énergie [296–299].

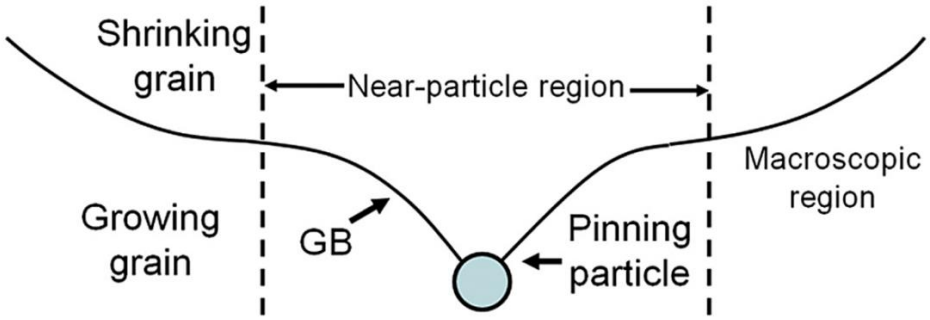


Figure 1. 35 : Schéma de la géométrie d'un épinglage Zener par une particule.

Pour continuer de se mouvoir, le joint de grains doit alors recréer cette partie, processus coûteux en énergie, on dit alors qu'une force de Zener s'oppose au mouvement du joint de grains : schéma en Figure 1. 35. Cette force est proportionnelle à la fraction volumique de particules f et inversement proportionnelle au rayon, ϕ, de celles-ci. D'après cette force, une taille de grains limite D_{lim}correspondant à un équilibre entre la pression de croissance du grain et la pression d'épinglage des particules peut alors être estimée :

$$D_{lim} = \frac{2}{3}\frac{\phi}{f} \tag{1.33}$$

Cette expression a ensuite été modifiée par Gladman [300] qui a introduit un terme Z (ratio entre la croissance des grains et la taille moyenne des grains) qui permet de considérer la distribution de la taille de grains donnant alors :

$$D_{lim} = 0{,}41\,\frac{\phi}{f} \tag{1.34}$$

Cependant, des travaux plus récents entrepris par Hillert [301], Humphry-Baker et Schuh [302] ont montré que dans le cas d'une grande fraction volumique de particules (entre 0,01 et 0,1), d'autres facteurs de corrélations particules-joints de grains sont à prendre en compte amenant à :

$$D_{lim} = \beta\,\frac{\phi}{f^{1/3}} \tag{1.35}$$

où β est une constante géométrique d'une valeur ce situant entre 1,6 et 1,8. De nombreuses autres modifications ont été apportées à l'équation de Zener, non détaillées ici [303].

Cet épinglage de Zener a été rapporté pour de nombreuses études incluant les nanomatériaux. Dans un alliage Bi_2Te_3, l'ajout d'yttrium (0,5-15 pds.%) a permis la création de particules Y_2O_3 épinglant les joints de grains lors de traitement allant jusqu'à 525°C (Figure 1. 36) [302]. Dans des aciers ODS (oxyde dispersion strengthening), l'ajout d'yttrium et de titane permet une stabilisation jusqu'à 1100°C [304]. Mais également dans les alliages de cuivre avec des ajouts de niobium [305], chrome [305,306], zirconium [305,307] ou encore de tantale [296]. Dans les alliages d'aluminium Al-Mn [308]. Dans les alliages de Nickel (Ni-P) [309].

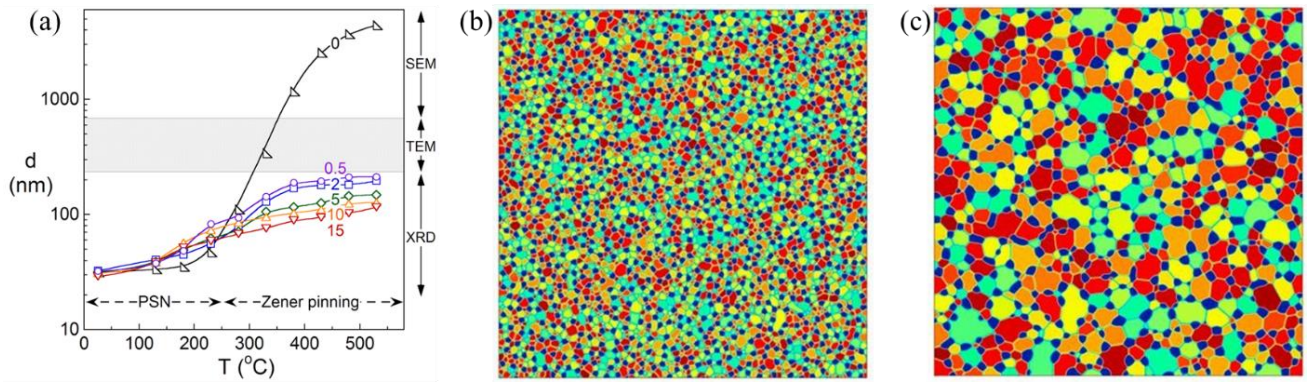


Figure 1. 36 : (a) Évolution de la taille de grains avec la température de recuit pour le composite Bi_2Te_3 (2h). Les courbes sont marquées par l'ajout d'Y pds.%. Autour de 250°C, il y a une transition entre l'accroissement des grains (PSN) et l'activation de l'épinglage de Zener (Zener pinning). Les mesures de tailles de grains ont été faites par DRX, MET et MEB selon la gamme de taille des grains [302]. Image de simulation d'une microstructure comportant une matrice poly-cristalline et des particules monocristallines cohérentes à la matrice sans interaction élastique. Avant recuit (b) et après recuit isotherme (c) [310].

L'effet d'épinglage de Zener ne peut cependant être efficace sur le long terme que si les précipités réalisant cet épinglage sont eux-mêmes stables. En effet si les particules entrent en régime de coalescence, leur taille va alors augmenter et leur densité numérique diminuer, engendrant une taille de grains limite qui va alors constamment augmenter. Dans les alliages d'aluminium, un épinglage de Zener ne peut donc pas être envisagé avec des précipités durcissants, mais plutôt avec des intermétalliques aux métaux de transition.

L'objectif principal de ce projet est de combiner les contributions à la limite d'élasticité, d'une petite taille de grains et de précipités afin d'obtenir une haute résistance. Ce chapitre montre que pour augmenter un maximum la limite élastique, il est nécessaire d'obtenir la plus petite taille de grains possible, ainsi qu'une distribution homogène des précipités à l'intérieur des grains.

Comme nous avons pu le constater, la déformation plastique intense permet d'obtenir des tailles de grains très fines. Cependant elle peut parfois engendrer des ségrégations d'éléments aux joints de grains ou des modifications dans la séquence de précipitation. De plus elle créée de nombreux défauts qui pourraient favoriser une précipitation hétérogène, néfaste à la distribution homogène des précipités souhaitée. Néanmoins, il est difficile de prédire quelle sera, dans notre étude, l'influence de tous ces paramètres sur la précipitation.

Nous avons également montré que la déformation plastique intense engendre une perte de la stabilité thermique (croissance rapide des grains), parfois à basse température. Afin de pallier à ce problème, qui diminuerait la contribution des joints de grains à la limite d'élasticité, le projet prévois de limiter voir de bloquer la croissance des grains par épinglage de Zener via des particules intermétalliques stable en température.

C'est donc dans cette optique que les premiers résultats de ce manuscrit vont permettre d'étudier la fragmentation et la dispersion des particules intermétalliques engendrées par la déformation plastique intense ainsi que leur efficacité à épingler les joints de grains. Cela revient donc à étudier la stabilité thermique d'un alliage modèle Al-Fe. Puis cette étude prévoit ensuite d'étudier des alliages 7### modifiés par ajout de fer afin d'obtenir une stabilité thermique similaire à l'alliage modèle. Mais elle étudiera également l'influence de la déformation sur la taille de grains, les éléments en solution solide et la précipitation. Et enfin elle essaiera de faire le lien entre la microstructure obtenue et les propriétés mécaniques expérimentales.

Pour cela, de nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées et sont présentés dans le prochain chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. Coër, Mise en forme par emboutissage en température d'un alliage d'aluminium AA5754-O, phdthesis, Université de Bretagne Sud, 2013. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01010290/document (accessed January 7, 2019).

[2] J. Friedel, Les Dislocations, Gauthier-Villars. Paris (1956) 72.

[3] J. Friedel, Dislocations Pergamon, N. Y. 274 (1964).

[4] R. Labusch, Die „Aktivierungslänge" bei der thermischen Versetzungsbewegung über Hindernisse auf der Gleitebene, Z. Für Phys. 167 (1962) 452–460. doi:10.1007/BF01378124.

[5] U.F. Kocks, Statistical treatment of penetrable obstacles, Can. J. Phys. 45 (1967) 737–755. doi:10.1139/p67-056.

[6] E. Orowan, Discussion on internal stresses. Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, (1948) 451–453.

[7-8] A. Deschamps, Y. Bréchet, F. Livet, Influence of copper addition on precipitation kinetics and hardening in Al–Zn–Mg alloy, Mater. Sci. Technol. 15 (1999) 993–1000. doi:10.1179/026708399101506832.

[9] A. Bastier, Modélisation du soudage d'alliages d'aluminium par friction et malaxage, phdthesis, Ecole Polytechnique X, 2006. https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00122388/document

[10] G. Fribourg, Precipitation and plasticity couplings in a 7xxx aluminium alloy: application to thermomechanical treatments for distortion correction of aerospace component, Theses, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00502536

[11] J.W. Christian, The theory of transformations in metals and alloys, Pergamon, Oxford; Boston, 2002. http://site.ebrary.com/id/10746243

[12] P. Haasen, Physical metallurgy, Cambridge University Press, Cambridge [Eng.] ; New York, 1978.

[13] J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, Éd. de Physique, 1985.

[14] C. Zener, Imperfections in nearly perfect crystals, N. Y. (1952) 295.

[15] S.J. Rothman, N.L. Peterson, J.T. Robinson, Isotope Effect for Self-Diffusion in Single Crystals of Silver, Phys. Status Solidi B Basic Res. 39 (1970) 635–645. doi:10.1002/pssb.19700390231.

[16] J. Sommer, C. Herzig, Direct determination of grain-boundary and dislocation self-diffusion coefficients in silver from experiments in type-C kinetics, J. Appl. Phys. 72 (1992) 2758–2766. doi:10.1063/1.352328.

[17] Y.E. Geguzin, G.N. Kovalev, Fiz. Tverd. Tela 5. (1963) 1687.

[18] A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen, S.V. Divinski, Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids, Springer International Publishing, 2014. https://www.springer.com/gp/book/9783319074603 (accessed May 3, 2019).

[19] B. Lesage, A.M. Huntz, Diffusion en volume et dans les joints de grains dans le molybdène du fer 59Fe et du soufre 35S: Relations avec la structure, J. Common Met. 38 (1974) 149–165. doi:10.1016/0022-5088(74)90058-7.

[20] E.W. Hart, On the role of dislocations in bulk diffusion, Acta Metall. 5 (1957) 597. doi:10.1016/0001-6160(57)90127-X.

[21] B. DUBOST, P. SAINFORT, Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium, Tech. Ing. Méthodes Caractér. Anal. Métaux Alliages. base documentaire : TIB532DUO. (1991). https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/methodes-de-caracterisation-et-d-analyse-des-metaux-et-alliages-42532210/durcissement-par-precipitation-des-alliages-d-aluminium-m240/.

[22] J.B. Zeldovich, Acta Physicochim. (1943) 1.

[23, 24]R.W. Cahn, P. Haasen, Physical metallurgy, North-Holland, Amsterdam, 1983.

[25] R. Kampmann, R. Wagner, KINETICS OF PRECIPITATION IN METASTABLE BINARY ALLOYS -THEORY AND APPLICATION TO Cu-1.9 at % Ti AND Ni-14 at % Al, in: P. Haasen, V. Gerold, R. Wagner, M.F. Ashby (Eds.), Decompos. Alloys Early Stages, Pergamon, 1984: pp. 91–103. doi:10.1016/B978-0-08-031651-2.50018-5.

[26] C. Zener, Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution, J. Appl. Phys. 20 (1949) 950–953. doi:10.1063/1.1698258.

[27] H.B. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler, Diffusion-Limited Phase Transformations: A Comparison and Critical Evaluation of the Mathematical Approximations, J. Appl. Phys. 41 (1970) 4404–4410. doi:10.1063/1.1658474.

[28] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, J. Phys. Chem. Solids. 19 (1961) 35–50. doi:10.1016/0022-3697(61)90054-3.

[29] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 65 (1961) 581–591. doi:10.1002/bbpc.19610650704.

[30] P.A. ROMETSCH, Y. ZHANG, S. KNIGHT, Heat treatment of 7xxx series aluminium alloys—Some recent developments, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 24 (2014) 2003–2017. doi:10.1016/S1003-6326(14)63306-9.

[31] A.K. Vasudévan, R.D. Doherty, Grain boundary ductile fracture in precipitation hardened aluminum alloys, Acta Metall. 35 (1987) 1193–1219. doi:10.1016/0001-6160(87)90001-0.

[32] M. LI, Y. YANG, Z. FENG, B. HUANG, X. LUO, J. LOU, J. RU, Precipitation sequence of η phase along low-angle grain boundaries in Al-Zn-Mg-Cu alloy during artificial aging, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 24 (2014) 2061–2066. doi:10.1016/S1003-6326(14)63312-4.

[33] R. RANGANATHA, V.A. KUMAR, V.S. NANDI, R.R. BHAT, B.K. MURALIDHARA, Multi-stage heat treatment of aluminum alloy AA7049, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 23 (2013) 1570–1575. doi:10.1016/S1003-6326(13)62632-1.

[34] H. Zhao, F. De Geuser, A. Kwiatkowski da Silva, A. Szczepaniak, B. Gault, D. Ponge, D. Raabe, Segregation assisted grain boundary precipitation in a model Al-Zn-Mg-Cu alloy, Acta Mater. 156 (2018) 318–329. doi:10.1016/j.actamat.2018.07.003.

[35] T. TAKEYAMA, S. KODA, Preferred Precipitation on Dislocation Lines in an Aluminium Alloy, Nature. 179 (1957) 777–778. doi:10.1038/179777b0.

[36] J.C. Williams, E.A. Starke Jr., Progress in structural materials for aerospace systems1, Acta Mater. 51 (2003) 5775–5799. doi:10.1016/j.actamat.2003.08.023.

[37] J.-P. Baïlon, J.-M. Dorlot, Des matériaux, 3e édition | Presses internationales Polytechnique, 3ème, Presses internationales polytechnique, 2000. http://www.presses-polytechnique.ca/fr/des-materiaux-3e-edition (accessed May 18, 2017).

[38] R. Mächler, P.J. Uggowitzer, C. Solenthaler, R.M. Pedrazzoli, M.O. Speidel, Structure, mechanical properties, and stress corrosion behaviour of high strength spray deposited 7000 series aluminium alloy, Mater. Sci. Technol. 7 (1991) 447–451. doi:10.1179/mst.1991.7.5.447.

[39] B. Forbord, W. Lefebvre, F. Danoix, H. Hallem, K. Marthinsen, Three Dimensional Atom Probe investigation on the formation of Al3(Sc,Zr)-dispersoids in aluminium alloys, Scr. Metall. 51 (2004) 333–337. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.03.033.

[40] M.J. Jones, F.J. Humphreys, Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al3Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium, Acta Mater. 51 (2003) 2149–2159. doi:10.1016/S1359-6454(03)00002-8.

[41] N. Masquelier, Caractérisation et modélisation de transformations microstructurales pour la mise au point d'une nouvelle génération d'alliages d'aluminium pour conducteurs électriques, thesis, Rouen, 2012. http://www.theses.fr/2012ROUES011 (accessed June 20, 2019).

[42] H.-L. Chen, Q. Chen, J. Bratberg, A. Engström, Predictions of Stable and Metastable Phase Formations in Aluminum Alloys, Mater. Today Proc. 2 (2015) 4939–4948. doi:10.1016/j.matpr.2015.10.062.

[43] Y. Shi, Q. Pan, M. Li, Z. Liu, Z. Huang, Microstructural evolution during homogenization of DC cast 7085 aluminum alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 25 (2015) 3560–3568. doi:10.1016/S1003-6326(15)63993-0.

[44] X. Zou, H. Yan, X. Chen, Evolution of second phases and mechanical properties of 7075 Al alloy processed by solution heat treatment, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 27 (2017) 2146–2155. doi:10.1016/S1003-6326(17)60240-1.

[45] N. Birbilis, M.K. Cavanaugh, R.G. Buchheit, Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al7Cu2Fe particles in aluminum alloy 7075-T651, Corros. Sci. 48 (2006) 4202–4215. doi:10.1016/j.corsci.2006.02.007.

[46] A. Chemin, D. Marques, L. Bisanha, A. de J. Motheo, W.W. Bose Filho, C.O.F. Ruchert, Influence of Al7Cu2Fe intermetallic particles on the localized corrosion of high strength aluminum alloys, Mater. Des. 53 (2014) 118–123. doi:10.1016/j.matdes.2013.07.003.

[47] H. Löffler, I. Kovács, J. Lendvai, Decomposition processes in Al-Zn-Mg alloys, J. Mater. Sci. 18 (1983) 2215–2240. doi:10.1007/BF00541825.
[48] J. Lendvai, Precipitation and Strengthening in Aluminium Alloys, Alum. Alloys - ICAA5. (1996) 43–56.
[49] L.F. Mondolfo, Structure of the aluminium: magnesium: zinc alloys, Metall. Rev. 16 (1971) 95–124. doi:10.1179/mtlr.1971.16.1.95.
[50] J.D. Embury, R.B. Nicholson, The nucleation of precipitates: The system Al-Zn-Mg, Acta Metall. 13 (1965) 403–417. doi:10.1016/0001-6160(65)90067-2.
[51] C. Mondal, A.K. Mukhopadhyay, On the nature of T(Al2Mg3Zn3) and S(Al2CuMg) phases present in as-cast and annealed 7055 aluminum alloy, Mater. Sci. Eng. A. 1–2 (2005) 367–376. doi:10.1016/j.msea.2004.09.013.
[52] J.K. Park, A.J. Ardell, Microstructures of the commercial 7075 Al alloy in the T651 and T7 tempers, Metall. Trans. A. 14 (1983) 1957–1965. doi:10.1007/BF02662363.
[53] A.K. Mukhopadhyay, Q.B. Yang, S.R. Singh, The influence of zirconium on the early stages of aging of a ternary Al-Zn-Mg alloy, Acta Metall. Mater. 42 (1994) 3083–3091. doi:10.1016/0956-7151(94)90406-5.
[54] G. Dlubek, Positron Studies of Decomposition Phenomena in Al Alloys, in: Age-Hardenable Alum. Alloys, Trans Tech Publications, 1987: pp. 11–32. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.13-14.11.
[55] A. Deschamps, Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu, thesis, Grenoble INPG, 1997. http://www.theses.fr/1997INPG0067 (accessed February 18, 2019).
[56] J.J. Thompson, E.S. Tankins, V.S. Agarwala, A heat treatment for reducing corrosion and stress corrosion cracking susceptibilities in 7xxx aluminum alloys, Mater. Perform. 26 (1987) 45–52.
[57] O. Blaschko, G. Ernst, P. Fratzl, M. Bernole, P. Auger, A neutron scattering investigation of the early stages of guinier-preston zone formation in AlZnMg(Cu)-alloys, Acta Metall. 30 (1982) 547–552. doi:10.1016/0001-6160(82)90235-8.
[58] T. Ungár, FORMATION OF GUINIER-PRESTON ZONES IN THE Al-4. 8 wt. % Zn-1. 2 wt. % Mg ALLOY STUDIED BY X-RAY SMALL ANGLE SCATTERING., Z. Fuer Met. Res. Adv. Tech. 70 (1979) 739–745.
[59] O. Kabisch, G. Dlubek, H. Löffler, O. Brümmer, K. Gerlach, Precipitation and dissolution processes in age-hardenable Al Alloys — A comparison of positron annihilation and X-ray small-angle scattering investigations. II. Al-Zn(4.5 at%)–Mg(x) (x = 0, 0.2, 1, and 2.5 at%), Phys. Status Solidi A. 59 (1980) 731–742. doi:10.1002/pssa.2210590240.
[60] R. Feder, A.S. Nowick, Use of Thermal Expansion Measurements to Detect Lattice Vacancies near the Melting Point of Pure Lead and Aluminum, Phys. Rev. 109 (1958) 1959–1963. doi:10.1103/PhysRev.109.1959.
[61] T. Federighi, Lattice defects in quenched metals, Eds Doyama M Jackson JJ Meshii M Acad. Press N. Y. (1965) 217.
[62] R.O. Simmons, R.W. Balluffi, Measurements of Equilibrium Vacancy Concentrations in Aluminum, Phys. Rev. 117 (1960) 52–61. doi:10.1103/PhysRev.117.52.
[63] C.P. Flynn, J. Bass, D. Lazarus, The vacancy formation and motion energies in gold, Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys. 11 (1965) 521–538. doi:10.1080/14786436508224239.
[64] J. Bass, The formation and motion energies of vacancies in aluminium, Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys. 15 (1967) 717–730. doi:10.1080/14786436708220919.
[65] L. Wan, Y.-L. Deng, L.-Y. Ye, Y. Zhang, The natural ageing effect on pre-ageing kinetics of Al-Zn-Mg alloy, J. Alloys Compd. 776 (2019) 469–474. doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.338.
[66] G. Waterloo, V. Hansen, J. Gjønnes, S.R. Skjervold, Effect of predeformation and preaging at room temperature in Al–Zn–Mg–(Cu,Zr) alloys, Mater. Sci. Eng. A. 303 (2001) 226–233. doi:10.1016/S0921-5093(00)01883-9.
[67] Z. Katz, N. Ryum, Precipitation kinetics in Al-alloys, Scr. Metall. 15 (1981) 265–268. doi:10.1016/0036-9748(81)90341-0.
[68] E. Kovács-Csetényi, N. Ryum, On the formation of transition phase in Al-Zn6-Mg alloy, Scr. Metall. 15 (1981) 705–707. doi:10.1016/0036-9748(81)90003-X.
[69] H. Löffler, I. Kovács, J. Lendvai, Decomposition processes in Al-Zn-Mg alloys, J. Mater. Sci. 18 (1983) 2215–2240. doi:10.1007/BF00541825.

[70] G. Sha, A. Cerezo, Early-stage precipitation in Al–Zn–Mg–Cu alloy (7050), Acta Mater. 52 (2004) 4503–4516. doi:10.1016/j.actamat.2004.06.025.

[71] G. Waterloo, V. Hansen, J. Gjønnes, S.R. Skjervold, Effect of predeformation and preaging at room temperature in Al–Zn–Mg–(Cu,Zr) alloys, Mater. Sci. Eng. A. 303 (2001) 226–233. doi:10.1016/S0921-5093(00)01883-9.

[72] R. Ferragut, A. Somoza, A. Dupasquier, Positron lifetime spectroscopy and decomposition processes in commercial Al-Zn-Mg-based alloys, J. Phys. Condens. Matter. 10 (1998) 3903–3918. doi:10.1088/0953-8984/10/17/019.

[73] G. Dlubek, R. Krause, O. Brümmer, F. Plazaola, Study of formation and reversion of Guinier-Preston zones in Al-4.5 at%Zn-x at%Mg alloys by positrons, J. Mater. Sci. 21 (1986) 853–858. doi:10.1007/BF01117364.

[74] R. Ferragut, A. Somoza, I. Torriani, Pre-precipitation study in the 7012 Al–Zn–Mg–Cu alloy by electrical resistivity, Mater. Sci. Eng. A. 334 (2002) 1–5. doi:10.1016/S0921-5093(01)01771-3.

[75] A. Juhász, I. Kovács, J. Lendvai, P. Tasnádi, Initial clustering after quenching in AlZnMg alloys, J. Mater. Sci. 20 (1985) 624–629. doi:10.1007/BF01026534.

[76] J. Buha, R.N. Lumley, A.G. Crosky, Secondary ageing in an aluminium alloy 7050, Mater. Sci. Eng. A. 492 (2008) 1–10. doi:10.1016/j.msea.2008.02.039.

[77] K. Stiller, P.J. Warren, V. Hansen, J. Angenete, J. Gjønnes, Investigation of precipitation in an Al–Zn–Mg alloy after two-step ageing treatment at 100° and 150°C, Mater. Sci. Eng. A. 270 (1999) 55–63. doi:10.1016/S0921-5093(99)00231-2.

[78] L.K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X.Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, L.R. Wallenberg, GP-zones in Al–Zn–Mg alloys and their role in artificial aging, Acta Mater. 49 (2001) 3443–3451. doi:10.1016/S1359-6454(01)00251-8.

[79] X.J. Jiang, J. Tafto, B. Noble, B. Holme, G. Waterloo, Differential scanning calorimetry and electron diffraction investigation on low-temperature aging in Al-Zn-Mg alloys, Metall. Mater. Trans. A. 31 (2000) 339–348. doi:10.1007/s11661-000-0269-x.

[80] S.K. Maloney, K. Hono, I.J. Polmear, S.P. Ringer, The chemistry of precipitates in an aged Al-2.1Zn-1.7Mg at.% alloy, Scr. Mater. 41 (1999) 1031–1038. doi:10.1016/S1359-6462(99)00253-5.

[81] T. Marlaud, A. Deschamps, F. Bley, W. Lefebvre, B. Baroux, Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al–Zn–Mg–Cu alloys, Acta Mater. 58 (2010) 248–260. doi:10.1016/j.actamat.2009.09.003.

[82] S.P. Ringer, K. Hono, Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys: Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy Studies, Mater. Charact. 44 (2000) 101–131. doi:10.1016/S1044-5803(99)00051-0.

[83] B. Dubost, J. Bouvaist, Étude de la précipitation structurale dans les alliages aluminium-magnésium-zinc avec ou sans cuivre., (1976).

[84] C. Wolverton, Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al–Cu–Mg–(Si) and Al–Zn–Mg alloys, Acta Mater. 49 (2001) 3129–3142. doi:10.1016/S1359-6454(01)00229-4.

[85] X.Z. Li, V. Hansen, J. GjØnnes, L.R. Wallenberg, HREM study and structure modeling of the η′ phase, the hardening precipitates in commercial Al–Zn–Mg alloys, Acta Mater. 47 (1999) 2651–2659. doi:10.1016/S1359-6454(99)00138-X.

[86] M.J. Starink, S.C. Wang, A model for the yield strength of overaged Al–Zn–Mg–Cu alloys, Acta Mater. 51 (2003) 5131–5150. doi:10.1016/S1359-6454(03)00363-X.

[87] G. Fribourg, Precipitation and plasticity couplings in a 7xxx aluminium alloy: application to thermomechanical treatments for distortion correction of aerospace component, Theses, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00502536 (accessed April 14, 2017).

[88] H.P. Degischer, W. Lacom, A. Zahra, C.Y. Zahra, Decomposition processes in an Al-5% Zn-1%Mg alloy, Z. Für Met. 71 (1980) 231–238.

[89] T. Ungár, J. Lendvai, I. Kovács, G. Groma, E. Kovács-Csetényi, The decomposition of the solid solution state in the temperature range 20 to 200° C in an Al-Zn-Mg alloy, J. Mater. Sci. 14 (1979) 671–679. doi:10.1007/BF00772729.

[90] A. Deschamps, A. Bigot, F. Livet, P. Auger, Y. Bréchet, D. Blavette, A comparative study of precipitate composition and volume fraction in an Al–Zn–Mg alloy using tomographic atom probe and small-angle X-ray scattering, Philos. Mag. A. 81 (2001) 2391–2414. doi:10.1080/01418610108217154.

[91] T. Ramgopal, P.I. Gouma, G.S. Frankel, Role of Grain-Boundary Precipitates and Solute-Depleted Zone on the Intergranular Corrosion of Aluminum Alloy 7150, CORROSION. 58 (2002) 687–697. doi:10.5006/1.3287699.
[92] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, Masson, Paris, 1998.
[93] M.J. Starink, N. Gao, L. Davin, J. Yan, A. Cerezo, Room temperature precipitation in quenched Al–Cu–Mg alloys: a model for the reaction kinetics and yield strength development, Philos. Mag. 85 (2005) 1395–1417. doi:10.1080/14786430412331333374.
[94] O. Myhr, Ø. Grong, S. Andersen, Modelling of the age hardening behaviour of Al–Mg–Si alloys, Acta Mater. 49 (2001) 65–75. doi:10.1016/S1359-6454(00)00301-3.
[95] X. Sauvage, E.V. Bobruk, M.Y. Murashkin, Y. Nasedkina, N.A. Enikeev, R.Z. Valiev, Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al–Mg–Si alloys, Acta Mater. 98 (2015) 355–366. doi:10.1016/j.actamat.2015.07.039.
[96] O.R. Myhr, Ø. Grong, H.G. Fjær, C.D. Marioara, Modelling of the microstructure and strength evolution in Al–Mg–Si alloys during multistage thermal processing, Acta Mater. 52 (2004) 4997–5008. doi:10.1016/j.actamat.2004.07.002.
[97] A. Simar, Y. Bréchet, B. de Meester, A. Denquin, T. Pardoen, Sequential modeling of local precipitation, strength and strain hardening in friction stir welds of an aluminum alloy 6005A-T6, Acta Mater. 55 (2007) 6133–6143. doi:10.1016/j.actamat.2007.07.012.
[98] A. Simar, Y. Bréchet, B. de Meester, A. Denquin, C. Gallais, T. Pardoen, Integrated modeling of friction stir welding of 6xxx series Al alloys: Process, microstructure and properties, Prog. Mater. Sci. 57 (2012) 95–183. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.05.003.
[99] C. Gallais, A. Denquin, Y. Bréchet, G. Lapasset, Precipitation microstructures in an AA6056 aluminium alloy after friction stir welding: Characterisation and modelling, Mater. Sci. Eng. A. 496 (2008) 77–89. doi:10.1016/j.msea.2008.06.033.
[100] M. Dixit, R.S. Mishra, K.K. Sankaran, Structure–property correlations in Al 7050 and Al 7055 high-strength aluminum alloys, Mater. Sci. Eng. A. 478 (2008) 163–172. doi:10.1016/j.msea.2007.05.116.
[101] A. Deschamps, Y. Brechet, Influence of predeformation and ageing of an Al–Zn–Mg alloy—II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress, Acta Mater. 47 (1998) 293–305. doi:10.1016/S1359-6454(98)00296-1.
[102] G.J. Mahon, G.J. Marshall, Microstructure-property relationships in O-temper foil alloys, JOM. 48 (1996) 39–42. doi:10.1007/BF03222965.
[103] A. Wilm, Physical metallurgical experiments on aluminum alloys containing magnesium, Metallurgie. 8 (1911) 223.
[104] P.D. Merica, R.G. Waltenberg, H. Scott, Trans.AIME. 64 (1920) 41.
[105] E. Orowan, Zur Kristallplastizität. III, Z. Für Phys. 89 (1934) 634–659. doi:10.1007/BF01341480.
[106] Taylor Geoffrey Ingram, The mechanism of plastic deformation of crystals. Part I.—Theoretical, Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character. 145 (1934) 362–387. doi:10.1098/rspa.1934.0106.
[107] M. Polanyi, Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte, Z. Für Phys. 89 (1934) 660–664. doi:10.1007/BF01341481.
[108] N.F. Mott, F.R.N. Nabarro, An attempt to estimate the degree of precipitation hardening, with a simple model, Proc. Phys. Soc. 52 (1940) 86–89. doi:10.1088/0959-5309/52/1/312.
[109] U.F. Kocks, A statistical theory of flow stress and work-hardening, Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys. 13 (1966) 541–566. doi:10.1080/14786436608212647.
[110] E.O. Hall, The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, Proc. Phys. Soc. Sect. B. 64 (1951) 747. doi:10.1088/0370-1301/64/9/303.
[111] N.J. Petch, The Cleavage Strength of Polycrystals, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25–28.
[112] N. Hansen, The effect of grain size and strain on the tensile flow stress of aluminium at room temperature, Acta Metall. 25 (1977) 863–869. doi:10.1016/0001-6160(77)90171-7.
[113] J.T. Al-haidary, N.J. Petch, E.R. de los Rios, The plastic deformation of polycrystals I. Aluminium between room temperature and 400°C, Philos. Mag. A. 47 (1983) 869–890. doi:10.1080/01418618308243126.
[114] A.A.W. Thompson, Yielding in nickel as a function of grain or cell size, Acta Metall. 23 (1975) 1337–1342. doi:10.1016/0001-6160(75)90142-X.

[115] A.W. Thompson, W.A. Backofen, Production and mechanical behavior of very fine-grained copper, Metall. Trans. 2 (1971) 2004–2005. doi:10.1007/BF02913444.
[116] J.P. Hansen, B. Brami, F. Joly, Collective dynamics and transport in binary ionic mixtures, in: K.-H. Bennemann, F. Brouers, D. Quitmann (Eds.), Ion. Liq. Molten Salts Polyelectrolytes, Springer Berlin Heidelberg, 1982: pp. 41–53.
[117] N. Hansen, Hall–Petch relation and boundary strengthening, Scr. Mater. 51 (2004) 801–806. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.06.002.
[118] D.A. Hughes, N. Hansen, Microstructure and strength of nickel at large strains, Acta Mater. 48 (2000) 2985–3004. doi:10.1016/S1359-6454(00)00082-3.
[119] H.J. Choi, S.W. Lee, J.S. Park, D.H. Bae, Tensile behavior of bulk nanocrystalline aluminum synthesized by hot extrusion of ball-milled powders, Scr. Mater. 59 (2008) 1123–1126. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.07.030.
[120] M.K. Premkumar, A. Lawley, M.J. Koczak, Mechanical behavior of powder metallurgy Al-Fe-Ni alloys, Mater. Sci. Eng. A. 174 (1994) 127–139. doi:10.1016/0921-5093(94)91081-2.
[121] R.W. Hayes, D. Witkin, F. Zhou, E.J. Lavernia, Deformation and activation volumes of cryomilled ultrafine-grained aluminum, Acta Mater. 52 (2004) 4259–4271. doi:10.1016/j.actamat.2004.05.042.
[122] T. Mukai, K. Ishikawa, K. Higashi, Influence of strain rate on the mechanical properties in fine-grained aluminum alloys, Mater. Sci. Eng. A. 204 (1995) 12–18. doi:10.1016/0921-5093(95)09929-8.
[123] T. Shanmugasundaram, M. Heilmaier, B.S. Murty, V.S. Sarma, On the Hall–Petch relationship in a nanostructured Al–Cu alloy, Mater. Sci. Eng. A. 527 (2010) 7821–7825. doi:10.1016/j.msea.2010.08.070.
[124] J.W. Taylor, Dislocation Dynamics and Dynamic Yielding, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3146–3150. doi:10.1063/1.1702940.
[125] M.F. Ashby, The deformation of plastically non-homogeneous materials, Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys. 21 (1970) 399–424. doi:10.1080/14786437008238426.
[126] J.E. Bailey, P.B. Hirsch, The dislocation distribution, flow stress, and stored energy in cold-worked polycrystalline silver, Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys. 5 (1960) 485–497. doi:10.1080/14786436008238300.
[127] M.J. Starink, Dislocation versus grain boundary strengthening in SPD processed metals: Non-causal relation between grain size and strength of deformed polycrystals, Mater. Sci. Eng. A. 705 (2017) 42–45. doi:10.1016/j.msea.2017.08.069.
[128] Y. Zhang, S. Jin, P. Trimby, X. Liao, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, G. Sha, Strengthening mechanisms in an ultrafine-grained AlZnMgCu alloy processed by high pressure torsion at different temperatures, Mater. Sci. Eng. A. 752 (2019) 223–232. doi:10.1016/j.msea.2019.02.094.
[129] U.F. Kocks, A.S. Argon, M.F. Ashby, Thermodynamics and Kinetics of Slip, Prog. Mater. Sci. (1975) 1–288.
[130] A.J. Ardell, Precipitation hardening, Metall. Trans. A. 16 (1985) 2131–2165. doi:10.1007/BF02670416.
[131] T.J. Koppenaal, D. Kuhlmann-Wilsdorf, The effect of prestressing on the strength of neutron-irradiated copper single crystals, Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 59–61. doi:10.1063/1.1753962.
[132] R. Labusch, A Statistical Theory of Solid Solution Hardening, Phys. Status Solidi B. 41 (1970) 659–669. doi:10.1002/pssb.19700410221.
[133] R. Pippan, S. Scheriau, A. Hohenwarter, M. Hafok, Advantages and Limitations of HPT: A Review, Mater. Sci. Forum. 584–586 (2008) 16–21. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.584-586.16.
[134] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement, Prog. Mater. Sci. 51 (2006) 881–981. doi:10.1016/j.pmatsci.2006.02.003.
[135] I. Sabirov, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development, Mater. Sci. Eng. A. 560 (2013) 1–24. doi:10.1016/j.msea.2012.09.020.
[136] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process, Acta Mater. 47 (1999) 579–583. doi:10.1016/S1359-6454(98)00365-6.
[137] V. Segal, V.I. Reznikov, A.E. Drobyshevskii, V.I. Kopylov, Plastic Metal Working by Simple Shear, Matally 1. (1981) 115.
[138] P.W. Bridgman, Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure, Phys. Rev. 48 (1935) 825–847. doi:10.1103/PhysRev.48.825.

[139] R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure, Mater. Sci. Eng. A. 137 (1991) 35–40. doi:10.1016/0921-5093(91)90316-F.
[140] T. Fujioka, Z. Horita, Development of High-Pressure Sliding Process for Microstructural Refinement of Rectangular Metallic Sheets, Mater. Trans. 50 (2009) 930–933. doi:10.2320/matertrans.MRP2008445.
[141] N.L. Carter, J.M. Christie, D.T. Griggs, Experimental Deformation and Recrystallization of Quartz, J. Geol. 72 (1964) 687–733. doi:10.1086/627029.
[142] R.E. Riecker, K.E. Seifert, Shear deformation of upper-mantle mineral analogs: Tests to 50 kilobars at 27°C, J. Geophys. Res. 69 (1964) 3901–3911. doi:10.1029/JZ069i018p03901.
[143] F. Wetscher, A. Vorhauer, R. Stock, R. Pippan, Structural refinement of low alloyed steels during severe plastic deformation, Mater. Sci. Eng. A. 387–389 (2004) 809–816. doi:10.1016/j.msea.2004.01.096.
[144] A.P. Zhilyaev, G.V. Nurislamova, B.-K. Kim, M.D. Baró, J.A. Szpunar, T.G. Langdon, Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion, Acta Mater. 51 (2003) 753–765. doi:10.1016/S1359-6454(02)00466-4.
[145] C. Xu, Z. Horita, T.G. Langdon, The evolution of homogeneity in an aluminum alloy processed using high-pressure torsion, Acta Mater. 56 (2008) 5168–5176. doi:10.1016/j.actamat.2008.06.036.
[146] K. Edalati, Z. Horita, A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988, Mater. Sci. Eng. A. 652 (2016) 325–352. doi:10.1016/j.msea.2015.11.074.
[147] S. Lee, K. Tazoe, I.F. Mohamed, Z. Horita, Strengthening of AA7075 alloy by processing with high-pressure sliding (HPS) and subsequent aging, Mater. Sci. Eng. A. 628 (2015) 56–61. doi:10.1016/j.msea.2015.01.026.
[148] R.Z. Valiev, Y.V. Ivanisenko, E.F. Rauch, B. Baudelet, Structure and deformation behaviour of Armco iron subjected to severe plastic deformation, Acta Mater. 44 (1996) 4705–4712. doi:10.1016/S1359-6454(96)00156-5.
[149] C. Xu, Z. Horita, T.G. Langdon, The evolution of homogeneity in processing by high-pressure torsion, Acta Mater. 55 (2007) 203–212. doi:10.1016/j.actamat.2006.07.029.
[150] Y. Ito, Z. Horita, Microstructural evolution in pure aluminum processed by high-pressure torsion, Mater. Sci. Eng. A. 503 (2009) 32–36. doi:10.1016/j.msea.2008.03.055.
[151] Y. Todaka, M. Umemoto, J. Yin, Z. Liu, K. Tsuchiya, Role of strain gradient on grain refinement by severe plastic deformation, Mater. Sci. Eng. A. 462 (2007) 264–268. doi:10.1016/j.msea.2006.03.150.
[152] M.J. Starink, X. Cheng, S. Yang, Hardening of pure metals by high-pressure torsion: A physically based model employing volume-averaged defect evolutions, Acta Mater. 61 (2013) 183–192. doi:10.1016/j.actamat.2012.09.048.
[153] K. Edalati, Z. Horita, High-pressure torsion of pure metals: Influence of atomic bond parameters and stacking fault energy on grain size and correlation with hardness, Acta Mater. 59 (2011) 6831–6836. doi:10.1016/j.actamat.2011.07.046.
[154] G. Ji, Y. Xiaohui, N. Song, S. Min, Structural and Hardness Evolution of Pure Magnesium Subjected to High Pressure Torsion, Rare Met. Mater. Eng. 47 (2018) 1347–1351. doi:10.1016/S1875-5372(18)30133-4.
[155] J. Jiang, Y. Ding, F. Zuo, A. Shan, Mechanical properties and microstructures of ultrafine-grained pure aluminum by asymmetric rolling, Scr. Mater. 60 (2009) 905–908. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.02.016.
[156] M. Kawasaki, Z. Horita, T.G. Langdon, Microstructural evolution in high purity aluminum processed by ECAP, Mater. Sci. Eng. A. 524 (2009) 143–150. doi:10.1016/j.msea.2009.06.032.
[157] Y. Ito, Z. Horita, Microstructural evolution in pure aluminum processed by high-pressure torsion, Mater. Sci. Eng. A. 503 (2009) 32–36. doi:10.1016/j.msea.2008.03.055.
[158] Y. Ito, K. Edalati, Z. Horita, High-pressure torsion of aluminum with ultrahigh purity (99.9999%) and occurrence of inverse Hall-Petch relationship, Mater. Sci. Eng. A. 679 (2017) 428–434. doi:10.1016/j.msea.2016.10.066.
[159] K. Edalati, D. Akama, A. Nishio, S. Lee, Y. Yonenaga, J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Influence of dislocation–solute atom interactions and stacking fault energy on grain size of single-phase alloys after severe plastic deformation using high-pressure torsion, Acta Mater. 69 (2014) 68–77. doi:10.1016/j.actamat.2014.01.036.
[160] J. Gubicza, M. Kassem, G. Ribárik, T. Ungár, The microstructure of mechanically alloyed Al–Mg determined by X-ray diffraction peak profile analysis, Mater. Sci. Eng. A. 372 (2004) 115–122. doi:10.1016/j.msea.2003.12.016.

[161] B.B. Straumal, A.R. Kilmametov, A.A. Mazilkin, L. Kurmanaeva, Y. Ivanisenko, A. Korneva, P. Zięba, B. Baretzky, Transformations of Cu(in) supersaturated solid solutions under high-pressure torsion, Mater. Lett. 138 (2015) 255–258. doi:10.1016/j.matlet.2014.10.009.

[162] J. Zhang, N. Gao, M.J. Starink, Al–Mg–Cu based alloys and pure Al processed by high pressure torsion: The influence of alloying additions on strengthening, Mater. Sci. Eng. A. 527 (2010) 3472–3479. doi:10.1016/j.msea.2010.02.016.

[163] E. Bagherpour, M. Reihanian, H. Miyamoto, Tailoring particle distribution non-uniformity and grain refinement in nanostructured metal matrix composites fabricated by severe plastic deformation (SPD): a correlation with flow stress, J. Mater. Sci. 52 (2017) 3436–3446. doi:10.1007/s10853-016-0632-y.

[164] F.J. Humphreys, M.G. Ardakani, The deformation of particle-containing aluminium single crystals, Acta Metall. Mater. 42 (1994) 749–761. doi:10.1016/0956-7151(94)90272-0.

[165] H. Jia, K. Marthinsen, Y. Li, Effect of soft Bi particles on grain refinement during severe plastic deformation, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 27 (2017) 971–976. doi:10.1016/S1003-6326(17)60114-6.

[166] P.J. Apps, J.R. Bowen, P.B. Prangnell, The effect of coarse second-phase particles on the rate of grain refinement during severe deformation processing, Acta Mater. 51 (2003) 2811–2822. doi:10.1016/S1359-6454(03)00086-7.

[167] M. Borodachenkova, F. Barlat, W. Wen, A. Bastos, J.J. Grácio, A microstructure-based model for describing the material properties of Al–Zn alloys during high pressure torsion, Int. J. Plast. 68 (2015) 150–163. doi:10.1016/j.ijplas.2014.01.009.

[168] M. Murayama, Z. Horita, K. Hono, Microstructure of two-phase Al–1.7 at% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing, Acta Mater. 49 (2001) 21–29. doi:10.1016/S1359-6454(00)00308-6.

[169] K. Edalati, Z. Horita, T.G. Langdon, The significance of slippage in processing by high-pressure torsion, Scr. Mater. 60 (2009) 9–12. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.08.042.

[170] M. Kawasaki, B. Ahn, T.G. Langdon, Microstructural evolution in a two-phase alloy processed by high-pressure torsion, Acta Mater. 58 (2010) 919–930. doi:10.1016/j.actamat.2009.10.007.

[171] S. Sabbaghianrad, T.G. Langdon, A critical evaluation of the processing of an aluminum 7075 alloy using a combination of ECAP and HPT, Mater. Sci. Eng. A. 596 (2014) 52–58. doi:10.1016/j.msea.2013.12.034.

[172] P. Serre, R.B. Figueiredo, N. Gao, T.G. Langdon, Influence of strain rate on the characteristics of a magnesium alloy processed by high-pressure torsion, Mater. Sci. Eng. A. 528 (2011) 3601–3608. doi:10.1016/j.msea.2011.01.066.

[173] G.B. Rathmayr, R. Pippan, Influence of impurities and deformation temperature on the saturation microstructure and ductility of HPT-deformed nickel, Acta Mater. 59 (2011) 7228–7240. doi:10.1016/j.actamat.2011.08.023.

[174] R. Vafaei, M.R. Toroghinejad, R. Pippan, Evaluation of mechanical behavior of nano-grained 2024 Al alloy during high pressure torsion (HPT) process at various temperatures, Mater. Sci. Eng. A. 536 (2012) 73–81. doi:10.1016/j.msea.2011.12.064.

[175] C. Zener, J.H. Hollomon, Effect of Strain Rate Upon Plastic Flow of Steel, J. Appl. Phys. 15 (1944) 22–32. doi:10.1063/1.1707363.

[176] A. Bachmaier, M. Hafok, R. Pippan, Rate Independent and Rate Dependent Structural Evolution during Severe Plastic Deformation, Mater. Trans. 51 (2010) 8–13. doi:10.2320/matertrans.MB200912.

[177] R. Gholizadeh, A. Shibata, N. Tsuji, Global view for grain refinement in ultra-low-C IF steel during high-strain deformation at various temperatures and strain rates, Materialia. 6 (2019) 100262. doi:10.1016/j.mtla.2019.100262.

[178] A. Vorhauer, R. Pippan, On the Onset of a Steady State in Body-Centered Cubic Iron during Severe Plastic Deformation at Low Homologous Temperatures, Metall. Mater. Trans. A. 39 (2008) 417–429. doi:10.1007/s11661-007-9413-1.

[179] R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, A. Bachmaier, Saturation of Fragmentation During Severe Plastic Deformation, Annu. Rev. Mater. Res. 40 (2010) 319–343. doi:10.1146/annurev-matsci-070909-104445.

[180] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, Prog. Mater. Sci. 45 (2000) 103–189. doi:10.1016/S0079-6425(99)00007-9.

[181] O. Renk, A. Hohenwarter, S. Wurster, R. Pippan, Direct evidence for grain boundary motion as the dominant restoration mechanism in the steady-state regime of extremely cold-rolled copper, Acta Mater. 77 (2014) 401–410. doi:10.1016/j.actamat.2014.06.010.

[182] Y. Nasedkina, X. Sauvage, E.V. Bobruk, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, N.A. Enikeev, Mechanisms of precipitation induced by large strains in the Al-Cu system, J. Alloys Compd. 710 (2017) 736–747. doi:10.1016/j.jallcom.2017.03.312.

[183] O. Renk, P. Ghosh, R. Pippan, Generation of extreme grain aspect ratios in severely deformed tantalum at elevated temperatures, Scr. Mater. 137 (2017) 60–63. doi:10.1016/j.scriptamat.2017.04.024.

[184] T. Yu, N. Hansen, X. Huang, Linking recovery and recrystallization through triple junction motion in aluminum cold rolled to a large strain, Acta Mater. 61 (2013) 6577–6586. doi:10.1016/j.actamat.2013.07.040.

[185] G. Gottstein, L.S. Shvindlerman, L.S. Shvindlerman, Grain Boundary Migration in Metals : Thermodynamics, Kinetics, Applications, Second Edition, CRC Press, 2009. doi:10.1201/9781420054361.

[186] S.M. Dasharath, S. Ghosh, S. Mula, Effect of SFE on tensile and fatigue behavior of ultrafine grained Cu-Zn and Cu-Al alloys developed by cryo-rolling/forging, Mater. Sci. Eng. A. 693 (2017) 73–83. doi:10.1016/j.msea.2017.03.089.

[187] S.M. Dasharath, S. Mula, Mechanical properties and fracture mechanisms of ultrafine grained Cu-9.6% Zn alloy processed by multiaxial cryoforging, Mater. Sci. Eng. A. 675 (2016) 403–414. doi:10.1016/j.msea.2016.08.086.

[188] Z. Hegedűs, J. Gubicza, M. Kawasaki, N.Q. Chinh, Z. Fogarassy, T.G. Langdon, Microstructure of low stacking fault energy silver processed by different routes of severe plastic deformation, J. Alloys Compd. 536 (2012) S190–S193. doi:10.1016/j.jallcom.2011.10.070.

[189] N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen, Strengthening mechanisms in nanostructured high-purity aluminium deformed to high strain and annealed, Acta Mater. 57 (2009) 4198–4208. doi:10.1016/j.actamat.2009.05.017.

[190] J. Zhang, N. Gao, M.J. Starink, Microstructure development and hardening during high pressure torsion of commercially pure aluminium: Strain reversal experiments and a dislocation based model, Mater. Sci. Eng. A. 528 (2011) 2581–2591. doi:10.1016/j.msea.2010.11.079.

[191] A.P. Zhilyaev, K. Oh-ishi, T.G. Langdon, T.R. McNelley, Microstructural evolution in commercial purity aluminum during high-pressure torsion, Mater. Sci. Eng. A. 410 (2005) 277–280. doi:10.1016/j.msea.2005.08.044.

[192] V.V. Stolyarov, V.V. Latysh, V.A. Shundalov, D.A. Salimonenko, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, Influence of severe plastic deformation on aging effect of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy, Mater. Sci. Eng. A. 234–236 (1997) 339–342. doi:10.1016/S0921-5093(97)00210-4.

[193] H. Queudet, S. Lemonnier, E. Barraud, J. Guyon, J. Ghanbaja, N. Allain, E. Gaffet, One-step consolidation and precipitation hardening of an ultrafine-grained Al-Zn-Mg alloy powder by Spark Plasma Sintering, Mater. Sci. Eng. A. 685 (2017) 227–234. doi:10.1016/j.msea.2017.01.009.

[194] M.A. Afifi, P.H.R. Pereira, Y.C. Wang, Y. Wang, S. Li, T.G. Langdon, Effect of ECAP processing on microstructure evolution and dynamic compressive behavior at different temperatures in an Al-Zn-Mg alloy, Mater. Sci. Eng. A. 684 (2017) 617–625. doi:10.1016/j.msea.2016.12.099.

[195] C. Xu, M. Furukawa, Z. Horita, T.G. Langdon, Using ECAP to achieve grain refinement, precipitate fragmentation and high strain rate superplasticity in a spray-cast aluminum alloy, Acta Mater. 51 (2003) 6139–6149. doi:10.1016/S1359-6454(03)00433-6.

[196] Z.C. Duan, X.Z. Liao, M. Kawasaki, R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Influence of high-pressure torsion on microstructural evolution in an Al–Zn–Mg–Cu alloy, J. Mater. Sci. 45 (2010) 4621–4630. doi:10.1007/s10853-010-4400-0.

[197] R.K. Islamgaliev, N.F. Yunusova, I.N. Sabirov, A.V. Sergueeva, R.Z. Valiev, Deformation behavior of nanostructured aluminum alloy processed by severe plastic deformation, Mater. Sci. Eng. A. 319–321 (2001) 877–881. doi:10.1016/S0921-5093(01)01052-8.

[198] M.V. Markushev, E.V. Avtokratova, S.V. Krymskiy, O.S. Sitdikov, Effect of precipitates on nanostructuring and strengthening of high-strength aluminum alloys under high pressure torsion, J. Alloys Compd. 743 (2018) 773–779. doi:10.1016/j.jallcom.2018.02.047.

[199] A. Deschamps, F. De Geuser, Z. Horita, S. Lee, G. Renou, Precipitation kinetics in a severely plastically deformed 7075 aluminium alloy, Acta Mater. 66 (2014) 105–117. doi:10.1016/j.actamat.2013.11.071.

[200] Y. Huang, J.D. Robson, P.B. Prangnell, The formation of nanograin structures and accelerated room-temperature theta precipitation in a severely deformed Al–4wt.% Cu alloy, Acta Mater. 58 (2010) 1643–1657. doi:10.1016/j.actamat.2009.11.008.

[201] W. Lechner, W. Puff, B. Mingler, M.J. Zehetbauer, R. Würschum, Microstructure and vacancy-type defects in high-pressure torsion deformed Al–Cu–Mg–Mn alloy, Scr. Mater. 61 (2009) 383–386. doi:10.1016/j.scriptamat.2009.04.027.

[202] X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige, Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu–Fe composite, Acta Mater. 53 (2005) 2127–2135. doi:10.1016/j.actamat.2005.01.024.

[203] B.B. Straumal, B. Baretzky, A.A. Mazilkin, F. Phillipp, O.A. Kogtenkova, M.N. Volkov, R.Z. Valiev, Formation of nanograined structure and decomposition of supersaturated solid solution during high pressure torsion of Al–Zn and Al–Mg alloys, Acta Mater. 52 (2004) 4469–4478. doi:10.1016/j.actamat.2004.06.006.

[204] A. Hohenwarter, M. Faller, B. Rashkova, R. Pippan, Influence of heat treatment on the microstructural evolution of Al–3 wt.% Cu during high-pressure torsion, Philos. Mag. Lett. 94 (2014) 342–350. doi:10.1080/09500839.2014.907508.

[205] X. Sauvage, N. Enikeev, R. Valiev, Y. Nasedkina, M. Murashkin, Atomic-scale analysis of the segregation and precipitation mechanisms in a severely deformed Al–Mg alloy, Acta Mater. 72 (2014) 125–136. doi:10.1016/j.actamat.2014.03.033.

[206] M.A. Afifi, P.H.R. Pereira, Y.C. Wang, Y. Wang, S. Li, T.G. Langdon, Effect of ECAP processing on microstructure evolution and dynamic compressive behavior at different temperatures in an Al-Zn-Mg alloy, Mater. Sci. Eng. A. 684 (2017) 617–625. doi:10.1016/j.msea.2016.12.099.

[207] Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Z. Jin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Microstructures and mechanical properties of ultrafine grained 7075 Al alloy processed by ECAP and their evolutions during annealing, Acta Mater. 52 (2004) 4589–4599. doi:10.1016/j.actamat.2004.06.017.

[208] L. Priester, Les joints de grains: de la théorie à l'ingénierie, L'Editeur: EDP Sciences, 2006.

[209] N.Q. Chinh, R.Z. Valiev, X. Sauvage, G. Varga, K. Havancsák, M. Kawasaki, B.B. Straumal, T.G. Langdon, Grain Boundary Phenomena in an Ultrafine-Grained Al–Zn Alloy with Improved Mechanical Behavior for Micro-Devices, Adv. Eng. Mater. 16 (2014) 1000–1009. doi:10.1002/adem.201300450.

[210] B.B. Straumal, X. Sauvage, B. Baretzky, A.A. Mazilkin, R.Z. Valiev, Grain boundary films in Al–Zn alloys after high pressure torsion, Scr. Mater. 70 (2014) 59–62. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.09.019.

[211] X. Sauvage, G. Wilde, S.V. Divinski, Z. Horita, R.Z. Valiev, Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena, Mater. Sci. Eng. A. 540 (2012) 1–12. doi:10.1016/j.msea.2012.01.080.

[212] X. Sauvage, A. Ganeev, Y. Ivanisenko, N. Enikeev, M. Murashkin, R. Valiev, Grain Boundary Segregation in UFG Alloys Processed by Severe Plastic Deformation, Adv. Eng. Mater. 14 (2012) 968–974. doi:10.1002/adem.201200060.

[213] R.Z. Valiev, N.A. Enikeev, M.Y. Murashkin, V.U. Kazykhanov, X. Sauvage, On the origin of the extremely high strength of ultrafine-grained Al alloys produced by severe plastic deformation, Scr. Mater. 63 (2010) 949–952. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.07.014.

[214] M.Y. Murashkin, I. Sabirov, A.E. Medvedev, N.A. Enikeev, W. Lefebvre, R.Z. Valiev, X. Sauvage, Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5 wt. % RE (RE = 5.4 wt.% Ce, 3.1 wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation, Mater. Des. 90 (2016) 433–442. doi:10.1016/j.matdes.2015.10.163.

[215] Y. Chen, N. Gao, G. Sha, S.P. Ringer, M.J. Starink, Microstructural evolution, strengthening and thermal stability of an ultrafine-grained Al–Cu–Mg alloy, Acta Mater. 109 (2016) 202–212. doi:10.1016/j.actamat.2016.02.050.

[216] X. Sauvage, A. Duchaussoy, G. Zaher, Strain Induced Segregations in Severely Deformed Materials, Mater. Trans. advpub (2019). doi:10.2320/matertrans.MF201919.

[217] G. Nurislamova, X. Sauvage, M. Murashkin, R. Islamgaliev, R. Valiev, Nanostructure and related mechanical properties of an Al–Mg–Si alloy processed by severe plastic deformation, Philos. Mag. Lett. 88 (2008) 459–466. doi:10.1080/09500830802186938.

[218] G. Sha, K. Tugcu, X.Z. Liao, P.W. Trimby, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, S.P. Ringer, Strength, grain refinement and solute nanostructures of an Al–Mg–Si alloy (AA6060) processed by high-pressure torsion, Acta Mater. 63 (2014) 169–179. doi:10.1016/j.actamat.2013.10.022.

[219] P.V. Liddicoat, X.-Z. Liao, Y. Zhao, Y. Zhu, M.Y. Murashkin, E.J. Lavernia, R.Z. Valiev, S.P. Ringer, Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys, Nat. Commun. 1 (2010) 63. doi:10.1038/ncomms1062.
[220] G. Sha, Y.B. Wang, X.Z. Liao, Z.C. Duan, S.P. Ringer, T.G. Langdon, Influence of equal-channel angular pressing on precipitation in an Al–Zn–Mg–Cu alloy, Acta Mater. 57 (2009) 3123–3132. doi:10.1016/j.actamat.2009.03.017.
[221] G. Sha, L. Yao, X. Liao, S.P. Ringer, Z. Chao Duan, T.G. Langdon, Segregation of solute elements at grain boundaries in an ultrafine grained Al–Zn–Mg–Cu alloy, Ultramicroscopy. 111 (2011) 500–505. doi:10.1016/j.ultramic.2010.11.013.
[222] M.M. Abramova, N.A. Enikeev, R.Z. Valiev, A. Etienne, B. Radiguet, Y. Ivanisenko, X. Sauvage, Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel, Mater. Lett. C (2014) 349–352. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.188.
[223] E. Hug, R. Prasath Babu, I. Monnet, A. Etienne, F. Moisy, V. Pralong, N. Enikeev, M. Abramova, X. Sauvage, B. Radiguet, Impact of the nanostructuration on the corrosion resistance and hardness of irradiated 316 austenitic stainless steels, Appl. Surf. Sci. 392 (2017) 1026–1035. doi:10.1016/j.apsusc.2016.09.110.
[224] R.W. Cahn, P. Haasen, Physical Metallurgy, 4th ed., North-Holland, 1996.
[225] K.S. Kormout, R. Pippan, A. Bachmaier, Deformation-Induced Supersaturation in Immiscible Material Systems during High-Pressure Torsion, Adv. Eng. Mater. 19 (2018) 1600675. doi:10.1002/adem.201600675.
[226] Y. Ivanisenko, W. Lojkowski, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht, The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion, Acta Mater. 51 (2003) 5555–5570. doi:10.1016/S1359-6454(03)00419-1.
[227] X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige, Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu–Fe composite, Acta Mater. 53 (2005) 2127–2135. doi:10.1016/j.actamat.2005.01.024.
[228] K. Oh-ishi, K. Edalati, H.S. Kim, K. Hono, Z. Horita, High-pressure torsion for enhanced atomic diffusion and promoting solid-state reactions in the aluminum–copper system, Acta Mater. 61 (2013) 3482–3489. doi:10.1016/j.actamat.2013.02.042.
[229] M. Murayama, Z. Horita, K. Hono, Microstructure of two-phase Al–1.7 at% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing, Acta Mater. 49 (2001) 21–29. doi:10.1016/S1359-6454(00)00308-6.
[230] N. Ibrahim, M. Peterlechner, F. Emeis, M. Wegner, S.V. Divinski, G. Wilde, Mechanical alloying via high-pressure torsion of the immiscible Cu50Ta50 system, Mater. Sci. Eng. A. 685 (2017) 19–30. doi:10.1016/j.msea.2016.12.106.
[231] D. Raabe, S. Ohsaki, K. Hono, Mechanical alloying and amorphization in Cu–Nb–Ag in situ composite wires studied by transmission electron microscopy and atom probe tomography, Acta Mater. 57 (2009) 5254–5263. doi:10.1016/j.actamat.2009.07.028.
[232] P. Bellon, R.S. Averback, Nonequilibrium Roughening of Interfaces in Crystals under Shear: Application to Ball Milling, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1819–1822. doi:10.1103/PhysRevLett.74.1819.
[233] M. Zha, Z.-Y. Yu, F. Qian, H.-Y. Wang, Y.-J. Li, R.H. Mathiesen, H.J. Roven, Achieving dispersed fine soft Bi particles and grain refinement in a hypermonotectic Al–Bi alloy by severe plastic deformation and annealing, Scr. Mater. 155 (2018) 124–128. doi:10.1016/j.scriptamat.2018.06.029.
[234] J.M. García-Infanta, S. Swaminathan, A.P. Zhilyaev, F. Carreño, O.A. Ruano, T.R. McNelley, Microstructural development during equal channel angular pressing of hypo-eutectic Al–Si casting alloy by different processing routes, Mater. Sci. Eng. A. 485 (2008) 160–175. doi:10.1016/j.msea.2007.07.080.
[235] P.J. Apps, J.R. Bowen, P.B. Prangnell, The effect of coarse second-phase particles on the rate of grain refinement during severe deformation processing, Acta Mater. 51 (2003) 2811–2822. doi:10.1016/S1359-6454(03)00086-7.
[236] I. Sabirov, O. Kolednik, R.Z. Valiev, R. Pippan, Equal channel angular pressing of metal matrix composites: Effect on particle distribution and fracture toughness, Acta Mater. 53 (2005) 4919–4930. doi:10.1016/j.actamat.2005.07.010.
[237] A.R. Yavari, P.J. Desré, T. Benameur, Mechanically driven alloying of immiscible elements, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2235–2238. doi:10.1103/PhysRevLett.68.2235.
[238] F.J. Humphreys, M. Hatherly, Recrystallization and related annealing phenomena, 1st ed, Oxford, OX, UK Pergamon, 1995. https://trove.nla.gov.au/work/4903979 (accessed May 15, 2019).

[239] R.A. Andrievski, Review of thermal stability of nanomaterials, J. Mater. Sci. 49 (2014) 1449–1460. doi:10.1007/s10853-013-7836-1.
[240] J. Hu, Y.N. Shi, X. Sauvage, G. Sha, K. Lu, Grain boundary stability governs hardening and softening in extremely fine nanograined metals, Science. 355 (2017) 1292–1296. doi:10.1126/science.aal5166.
[241] K. Mannesson, J. Jeppsson, A. Borgenstam, J. Ågren, Carbide grain growth in cemented carbides, Acta Mater. 59 (2011) 1912–1923. doi:10.1016/j.actamat.2010.11.056.
[242] V.Y. Gertsman, R. Birringer, On the room-temperature grain growth in nanocrystalline copper, Scr. Metall. Mater. 30 (1994) 577–581. doi:10.1016/0956-716X(94)90432-4.
[243] B. Günther, A. Kumpmann, H.-D. Kunze, Secondary recrystallization effects in nanostructured elemental metals, Scr. Metall. Mater. 27 (1992) 833–838. doi:10.1016/0956-716X(92)90401-Y.
[244] M. Upmanyu, D.J. Srolovitz, A.E. Lobkovsky, J.A. Warren, W.C. Carter, Simultaneous grain boundary migration and grain rotation, Acta Mater. 54 (2006) 1707–1719. doi:10.1016/j.actamat.2005.11.036.
[245] N. Bernstein, The influence of geometry on grain boundary motion and rotation, Acta Mater. 56 (2008) 1106–1113. doi:10.1016/j.actamat.2007.11.002.
[246] R. Chaim, Grain coalescence by grain rotation in nano-ceramics, Scr. Mater. 66 (2012) 269–271. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.11.007.
[247] R.Z. Valiev, E.V. Kozlov, Y.F. Ivanov, J. Lian, A.A. Nazarov, B. Baudelet, Deformation behaviour of ultra-fine-grained copper, Acta Metall. Mater. 42 (1994) 2467–2475. doi:10.1016/0956-7151(94)90326-3.
[248] K. Lu, Stabilizing nanostructures in metals using grain and twin boundary architectures, Nat. Rev. Mater. 1 (2016) 16019. doi:10.1038/natrevmats.2016.19.
[249] O.V. Mishin, Y.B. Zhang, A. Godfrey, Structural coarsening during annealing of an aluminum plate heavily deformed using ECAE, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 89 (2015) 012035. doi:10.1088/1757-899X/89/1/012035.
[250] R.K. Islamgaliev, N.M. Amirkhanov, K.J. Kurzydlowski, J.J. Bucki, Grain Growth in Ultrafine-Grained Copper Processed by Severe Plastic Deformation, in: T.C. Lowe, R.Z. Valiev (Eds.), Investig. Appl. Sev. Plast. Deform., Springer Netherlands, Dordrecht, 2000: pp. 297–302. doi:10.1007/978-94-011-4062-1_38.
[251] J. Lian, R.Z. Valiev, B. Baudelet, On the enhanced grain growth in ultrafine grained metals, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 4165–4170. doi:10.1016/0956-7151(95)00087-C.
[252] H. Jazaeri, F.J. Humphreys, The transition from discontinuous to continuous recrystallization in some aluminium alloys: I – the deformed state, Acta Mater. 52 (2004) 3239–3250. doi:10.1016/j.actamat.2004.03.030.
[253] K.A. Darling, A.J. Roberts, Y. Mishin, S.N. Mathaudhu, L.J. Kecskes, Grain size stabilization of nanocrystalline copper at high temperatures by alloying with tantalum, J. Alloys Compd. 573 (2013) 142–150. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.177.
[254] T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, S.L. Semiatin, Microstructure instability in cryogenically deformed copper, Scr. Mater. 63 (2010) 921–924. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.07.005.
[255] L. Cheng, G.D. Hibbard, Abnormal grain growth via the migration of planar growth interfaces, Mater. Sci. Eng. A. 492 (2008) 128–133. doi:10.1016/j.msea.2008.03.025.
[256] K. Hattar, D.M. Follstaedt, J.A. Knapp, I.M. Robertson, Defect structures created during abnormal grain growth in pulsed-laser deposited nickel, Acta Mater. 56 (2008) 794–801. doi:10.1016/j.actamat.2007.10.027.
[257] H. Paul, C.E. Krill, Anomalously linear grain growth in nanocrystalline Fe, Scr. Mater. 65 (2011) 5–8. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.03.028.
[258] H. Kotan, K.A. Darling, M. Saber, R.O. Scattergood, C.C. Koch, An in situ experimental study of grain growth in a nanocrystalline Fe91Ni8Zr1 alloy, J. Mater. Sci. 48 (2013) 2251–2257. doi:10.1007/s10853-012-7002-1.
[259] M. Ames, J. Markmann, R. Karos, A. Michels, A. Tschöpe, R. Birringer, Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials, Acta Mater. 56 (2008) 4255–4266. doi:10.1016/j.actamat.2008.04.051.
[260] R. Birringer, Nanocrystalline materials, Mater. Sci. Eng. A. 117 (1989) 33–43. doi:10.1016/0921-5093(89)90083-X.
[261] R.M. Allen, J.B. Vander Sande, The oriented growth of precipitates on dislocations in Al-Zn-Mg—part I. Experimental observations, Acta Metall. 28 (1980) 1185–1195. doi:10.1016/0001-6160(80)90073-5.

[262] A. Deschamps, G. Fribourg, Y. Bréchet, J.L. Chemin, C.R. Hutchinson, In situ evaluation of dynamic precipitation during plastic straining of an Al–Zn–Mg–Cu alloy, Acta Mater. 60 (2012) 1905–1916. doi:10.1016/j.actamat.2012.01.002.

[263] K. Ma, T. Hu, H. Yang, T. Topping, A. Yousefiani, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung, Coupling of dislocations and precipitates: Impact on the mechanical behavior of ultrafine grained Al–Zn–Mg alloys, Acta Mater. 103 (2016) 153–164. doi:10.1016/j.actamat.2015.09.017.

[264] K. Ma, H. Wen, T. Hu, T.D. Topping, D. Isheim, D.N. Seidman, E.J. Lavernia, J.M. Schoenung, Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy, Acta Mater. 62 (2014) 141–155. doi:10.1016/j.actamat.2013.09.042.

[265] X. Sauvage, G. Wilde, S.V. Divinski, Z. Horita, R.Z. Valiev, Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena, Mater. Sci. Eng. A. 540 (2012) 1–12. doi:10.1016/j.msea.2012.01.080.

[266] S.-S. Wang, J.-T. Jiang, G.-H. Fan, A.M. Panindre, G.S. Frankel, L. Zhen, Accelerated precipitation and growth of phases in an Al-Zn-Mg-Cu alloy processed by surface abrasion, Acta Mater. 131 (2017) 233–245. doi:10.1016/j.actamat.2017.03.074.

[267] T. Hu, K. Ma, T.D. Topping, J.M. Schoenung, E.J. Lavernia, Precipitation phenomena in an ultrafine-grained Al alloy, Acta Mater. 61 (2013) 2163–2178. doi:10.1016/j.actamat.2012.12.037.

[268] N. Tsuji, T. Iwata, M. Sato, S. Fujimoto, Y. Minamino, Aging behavior of ultrafine grained Al–2 wt%Cu alloy severely deformed by accumulative roll bonding, Sci. Technol. Adv. Mater. 5 (2004) 173–180. doi:10.1016/j.stam.2003.10.019.

[269] N. Gao, M.J. Starink, M. Furukawa, Z. Horita, C. Xu, T.G. Langdon, Evolution of Microstructure and Precipitation in Heat-Treatable Aluminium Alloys during ECA Pressing and Subsequent Heat Treatment, in: Nanomater. Sev. Plast. Deform., Trans Tech Publications, 2006: pp. 275–280. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.503-504.275.

[270] J. Gubicza, I. Schiller, N.Q. Chinh, J. Illy, Z. Horita, T.G. Langdon, The effect of severe plastic deformation on precipitation in supersaturated Al–Zn–Mg alloys, Mater. Sci. Eng. A. 460–461 (2007) 77–85. doi:10.1016/j.msea.2007.01.001.

[271] G. Sha, Y.B. Wang, X.Z. Liao, Z.C. Duan, S.P. Ringer, T.G. Langdon, Influence of equal-channel angular pressing on precipitation in an Al–Zn–Mg–Cu alloy, Acta Mater. 57 (2009) 3123–3132. doi:10.1016/j.actamat.2009.03.017.

[272] A. Deschamps, F. Livet, Y. Bréchet, Influence of predeformation on ageing in an Al–Zn–Mg alloy—I. Microstructure evolution and mechanical properties, Acta Mater. 47 (1998) 281–292. doi:10.1016/S1359-6454(98)00293-6.

[273] C. Liu, Z. Ma, P. Ma, L. Zhan, M. Huang, Multiple precipitation reactions and formation of θ'-phase in a pre-deformed Al–Cu alloy, Mater. Sci. Eng. A. 733 (2018) 28–38. doi:10.1016/j.msea.2018.07.039.

[274] R. Kirchheim, Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background, Acta Mater. 55 (2007) 5129–5138. doi:10.1016/j.actamat.2007.05.047.

[275] J. Weissmüller, Alloy effects in nanostructures, Nanostructured Mater. 3 (1993) 261–272. doi:10.1016/0965-9773(93)90088-S.

[276] A. Michels, C.E. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer, D.T. Wu, Modelling the influence of grain-size-dependent solute drag on the kinetics of grain growth in nanocrystalline materials, Acta Mater. 47 (1999) 2143–2152. doi:10.1016/S1359-6454(99)00079-8.

[277] J. Weissmüller, Alloy thermodynamics in nanostructures, J. Mater. Res. 9 (1994) 4–7. doi:10.1557/JMR.1994.0004.

[278] F. Liu, R. Kirchheim, Comparison between kinetic and thermodynamic effects on grain growth, Thin Solid Films. 466 (2004) 108–113. doi:10.1016/j.tsf.2004.03.018.

[279] P.C. Millett, R.P. Selvam, A. Saxena, Stabilizing nanocrystalline materials with dopants, Acta Mater. 55 (2007) 2329–2336. doi:10.1016/j.actamat.2006.11.028.

[280] D.L. Beke, C. Cserháti, I.A. Szabó, Segregation inhibited grain coarsening in nanocrystalline alloys, J. Appl. Phys. 95 (2004) 4996–5001. doi:10.1063/1.1688461.

[281] J.R. Trelewicz, C.A. Schuh, Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys, Phys. Rev. B. 79 (2009) 094112. doi:10.1103/PhysRevB.79.094112.

[282] K.A. Darling, R.N. Chan, P.Z. Wong, J.E. Semones, R.O. Scattergood, C.C. Koch, Grain-size stabilization in nanocrystalline FeZr alloys, Scr. Mater. 59 (2008) 530–533. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.04.045.
[283] K.A. Darling, B.K. VanLeeuwen, C.C. Koch, R.O. Scattergood, Thermal stability of nanocrystalline Fe–Zr alloys, Mater. Sci. Eng. A. 527 (2010) 3572–3580. doi:10.1016/j.msea.2010.02.043.
[284] K.A. Darling, B.K. VanLeeuwen, J.E. Semones, C.C. Koch, R.O. Scattergood, L.J. Kecskes, S.N. Mathaudhu, Stabilized nanocrystalline iron-based alloys: Guiding efforts in alloy selection, Mater. Sci. Eng. A. 528 (2011) 4365–4371. doi:10.1016/j.msea.2011.02.080.
[285] B. Färber, E. Cadel, A. Menand, G. Schmitz, R. Kirchheim, Phosphorus segregation in nanocrystalline Ni–3.6 at.% P alloy investigated with the tomographic atom probe (TAP), Acta Mater. 48 (2000) 789–796. doi:10.1016/S1359-6454(99)00397-3.
[286] J. Li, T. Malis, S. Dionne, Recent advances in FIB–TEM specimen preparation techniques, Mater. Charact. 57 (2006) 64–70. doi:10.1016/j.matchar.2005.12.007.
[287] R. Marder, R. Chaim, C. Estournès, Grain growth stagnation in fully dense nanocrystalline Y2O3 by spark plasma sintering, Mater. Sci. Eng. A. 527 (2010) 1577–1585. doi:10.1016/j.msea.2009.11.009.
[288] C. Bansal, Z.Q. Gao, B. Fultz, Grain growth and chemical ordering in (Fe,Mn)3Si, Nanostructured Mater. 5 (1995) 327–336. doi:10.1016/0965-9773(95)00236-8.
[289] Z.Q. Gao, B. Fultz, Inter-dependence of grain growth, Nb segregation, and chemical ordering in Fe-Si-Nb nanocrystals, Nanostructured Mater. 4 (1994) 939–947. doi:10.1016/0965-9773(94)90100-7.
[290] Z. Gao, B. Fultz, The thermal stability of nonocrystalline Fe-Si-Nb prepared by mechanical alloying, Nanostructured Mater. 2 (1993) 231–240. doi:10.1016/0965-9773(93)90150-A.
[291] O. Cojocaru-Mirédin, D. Mangelinck, K. Hoummada, E. Cadel, D. Blavette, B. Deconihout, C. Perrin-Pellegrino, Snowplow effect and reactive diffusion in the Pt doped Ni–Si system, Scr. Mater. 57 (2007) 373–376. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.05.007.
[292] P. Knauth, A. Charaï, P. Gas, Grain growth of pure nickel and of a Ni-Si solid solution studied by differential scanning calorimetry on nanometer-sized crystals, Scr. Metall. Mater. 28 (1993) 325–330. doi:10.1016/0956-716X(93)90436-V.
[293] H.J. Höfler, R.S. Averback, Grain growth in nanocrystalline TiO2 and its relation to vickers hardness and fracture toughness, Scr. Metall. Mater. 24 (1990) 2401–2406. doi:10.1016/0956-716X(90)90101-L.
[294] K. Madhav Reddy, N. Kumar, B. Basu, Inhibition of grain growth during the final stage of multi-stage spark plasma sintering of oxide ceramics, Scr. Mater. 63 (2010) 585–588. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.06.004.
[295] C.S. Smith, Zener, Grains, phases, and interphases: an interpretation of microstructure, Trans Met. Soc AIME. 175 (1948) 15–51.
[296] R.K. Koju, K.A. Darling, L.J. Kecskes, Y. Mishin, Zener Pinning of Grain Boundaries and Structural Stability of Immiscible Alloys, JOM. 68 (2016) 1596–1604. doi:10.1007/s11837-016-1899-9.
[297] R. Elst, J. van Humbeeck, L. Delaey, Evaluation of grain growth criteria in particle-containing materials, Acta Metall. 36 (1988) 1723–1729. doi:10.1016/0001-6160(88)90240-4.
[298] A. Harun, E.A. Holm, M.P. Clode, M.A. Miodownik, On computer simulation methods to model Zener pinning, Acta Mater. 54 (2006) 3261–3273. doi:10.1016/j.actamat.2006.03.012.
[299] N. Wang, Y. Ji, Y. Wang, Y. Wen, L.-Q. Chen, Two modes of grain boundary pinning by coherent precipitates, Acta Mater. 135 (2017) 226–232. doi:10.1016/j.actamat.2017.06.031.
[300] T. Gladman, P. D, On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals, Proc R Soc Lond A. 294 (1966) 298–309. doi:10.1098/rspa.1966.0208.
[301] M. Hillert, Inhibition of grain growth by second-phase particles, Acta Metall. 36 (1988) 3177–3181. doi:10.1016/0001-6160(88)90053-3.
[302] S.A. Humphry-Baker, C.A. Schuh, Suppression of grain growth in nanocrystalline Bi2Te3 through oxide particle dispersions, J. Appl. Phys. 116 (2014) 173505. doi:10.1063/1.4901235.
[303] P.A. Manohar, M. Ferry, T. Chandra, Five Decades of the Zener Equation, ISIJ Int. 38 (1998) 913–924. doi:10.2355/isijinternational.38.913.
[304] X. Boulnat, N. Sallez, M. Dadé, A. Borbély, J.-L. Béchade, Y. de Carlan, J. Malaplate, Y. Bréchet, F. de Geuser, A. Deschamps, P. Donnadieu, D. Fabrègue, M. Perez, Influence of oxide volume fraction on abnormal growth of nanostructured ferritic steels during non-isothermal treatments: An in situ study, Acta Mater. 97 (2015) 124–130. doi:10.1016/j.actamat.2015.07.005.

[305] M.A. Morris, D.G. Morris, Microstructural refinement and associated strength of copper alloys obtained by mechanical alloying, Mater. Sci. Eng. A. 111 (1989) 115–127. doi:10.1016/0921-5093(89)90204-9.
[306] D.G. Morris, M.A. Morris, Rapid solidification and mechanical alloying techniques applied to Cu-Cr alloys, Mater. Sci. Eng. A. 104 (1988) 201–213. doi:10.1016/0025-5416(88)90422-3.
[307] M.A. Atwater, R.O. Scattergood, C.C. Koch, The stabilization of nanocrystalline copper by zirconium, Mater. Sci. Eng. A. 559 (2013) 250–256. doi:10.1016/j.msea.2012.08.092.
[308] K. Huang, K. Zhang, K. Marthinsen, R.E. Logé, Controlling grain structure and texture in Al-Mn from the competition between precipitation and recrystallization, Acta Mater. 141 (2017) 360–373. doi:10.1016/j.actamat.2017.09.032.
[309] K. Boylan, D. Ostrander, U. Erb, G. Palumbo, K.T. Aust, An in-situ tem study of the thermal stability of nanocrystalline NiP, Scr. Metall. Mater. 25 (1991) 2711–2716. doi:10.1016/0956-716X(91)90144-P.
[310] T. Chakrabarti, S. Manna, Zener pinning through coherent precipitate: A phase-field study, Comput. Mater. Sci. 154 (2018) 84–90. doi:10.1016/j.commatsci.2018.07.041.

CHAPITRE 2

Ce second chapitre présente les matériaux et les différentes techniques employées pour cette thèse. Le projet PRASA met en collaboration 4 laboratoires : le GPM à Rouen, le SIMaP à Grenoble, le LEM3 à Metz et le Horita's lab à Kyushu. Cette collaboration a permis d'avoir accès à des procédés de déformation (HPT et HPS) et de nombreuses techniques de caractérisation.

La microscopie à balayage (MEB), en transmission (MET) et en transmission à balayage (STEM) avec porte-échantillon *in-situ* chauffant, du dispositif ASTAR et la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont permis de caractériser la microstructure. La sonde atomique tomographique (SAT ou APT en anglais) a permis d'aller encore plus loin dans cette caractérisation. En effet, cette technique permet d'une part d'avoir la répartition spatiale des atomes et également leur nature chimique permettant ainsi d'avoir un volume 3D à l'échelle nanométrique du matériau.

De la diffraction des rayons X a également été utilisée afin de déterminer les phases en présence.

Afin de suivre l'évolution des microstructures lors des traitements thermiques, en plus des essais en MET-*in situ*, la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été utilisées. Ces techniques permettent de suivre l'évolution des précipités durcissants en temps réel.

Enfin l'étude du comportement mécanique a été effectuée par mesure de la dureté Vickers et par micro-essais de traction.

SOMMAIRE CHAPITRE 2

I. Les différents alliages d'aluminium 65

I.A. L'alliage modèle : Al-Fe 65
I.A.1. Alliage modèle Al-Fe brut de coulée 65
I.B. Les alliages commerciaux modifiés 67
I.B.1. Alliage 0,4% SC brut de réception et préparation avant déformation 68
I.A.1. Alliages Fast Cooling (FC) brut de réception et préparation avant déformation 71

II. Procédés de déformation plastique intense 75

III. Étude de la microstructure par microscopie 76

III.A. Microscope Électronique à Balayage (MEB) 76
III.B. Microscope Électronique en Transmission (MET) 77
III.B.1. Principe 77
III.B.2. ASTAR/ACOM 78
III.C. Préparation des échantillons 81
III.D. Exploitation des données enregistrées en microscopie 81
III.D.1. Mesure de la fraction surfacique de particules 81
III.D.2. Mesure de la taille de particules et de grains 82
III.D.3. Cartographie de désorientation (Kernel average misorientation) 83

IV. La sonde atomique tomographique (SAT ou APT) 84

IV.A. Principe de la SAT 84
IV.B. Reconstruction du volume en 3D 85
IV.C. Mesure de composition 86
IV.D. Artéfacts 86
IV.E. Traitement des données : Identification des précipités et mesure de composition 88

V. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) 90

V.A. Principe du SAXS 90
V.B. Corrections des données brutes 92
V.C. Exploitation des résultats 92

VI. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 94

VII. Diffraction des rayons-X (DRX) 95

VIII. Essais mécaniques 95

VIII.A. Microdureté Vickers 95
VIII.B. Essais de traction 96

I. Les différents alliages d'aluminium

I.A.L'alliage modèle : Al-Fe

L'alliage modèle étudié, a une composition nominale de 2%pds de fer. La composition exacte en poids montre que cet alliage contient : Si<0,004% ; Mn 0,012% ; Mg<0,189% ; Cr 0,003% ; Zn 0,002% ; Ti<0,001% ; Ni<0,041% et un pourcentage en fer de 1% et 2% ± 0,01%.

Il a été coulé, au Japon (Université de Kyushu – Dr. K.Edalati), sous la forme d'un lingot cylindrique de 15cm de rayon. Un cylindre de 10mm de diamètre a été prélevé à 4mm du bord du lingot et découpé en tranches de 1mm. Ces disques sont déformés par HPT et observés selon les différentes orientations présentées dans la Figure 2. 1.

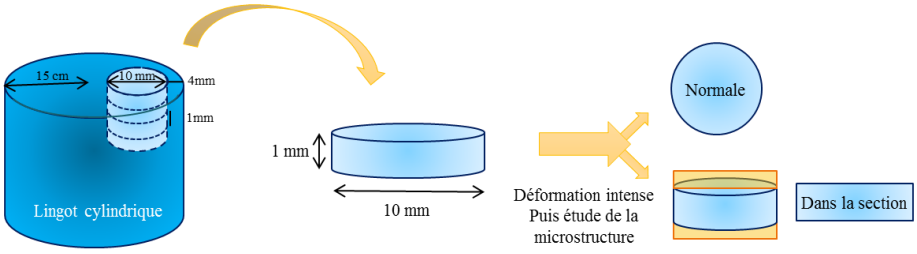


Figure 2. 1 : Schéma de préparation des échantillons de l'alliage modèle et nomenclature des orientations d'observation après déformation.

I.A.1. Alliage modèle Al-Fe brut de coulée

La microstructure brute de coulée a été observée, dans un premier temps, au MEB pour vérifier l'homogénéité microstructurale mais également chimique (EDS) des échantillons avant déformation. La Figure 2. 2(a) montre une structure dendritique composée d'une zone pro-eutectique plus foncée (zone A) et d'une zone eutectique plus claire (zone B). Cette structure est comparable à celles observées pour des alliages similaires [1–7]. Les analyses faites par microscopie électronique en transmission permettent d'approfondir l'étude de cette microstructure. Les images STEM-HAADF (Figure 2. 2 (b)) montrent que la zone eutectique est composée de particules intermétalliques incluses dans une matrice. Ces particules fines sont cylindriques, et, en fonction de leur orientation, elles apparaissent équiaxes (Figure 2. 2 (b) B) ou allongées (Figure 2. 2 (b) B').

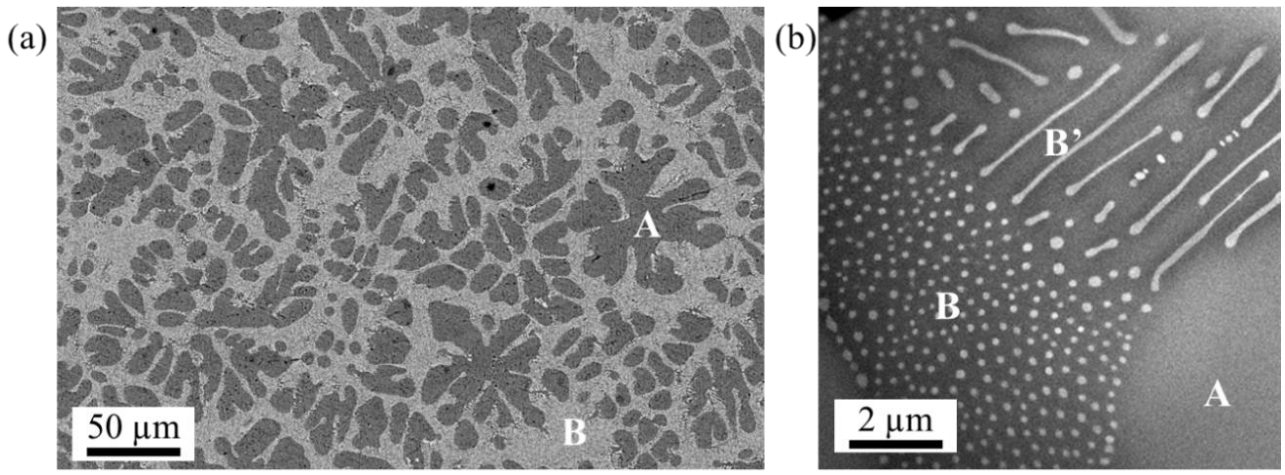


Figure 2. 2 : (a) Image MEB (détecteur d'électrons rétrodiffusés) et (b) image STEM-HAADF montrant les différentes zones de la structure dendritique : A la zone pro-eutectique, B et B' la zone eutectique.

Les analyses EDS montrent que ces particules contiennent environ 12%at. de fer (Tableau 2. 1). Cette composition ne correspond pas à la phase d'équilibre ($Al_{13}Fe_4$) mais à une phase métastable Al_6Fe. Des clichés de diffraction en MET et les cartographies de phases ASTAR ont également permis d'identifier une structure cristallographique correspondant à Al_6Fe (Figure 2. 3 (a) et (b)). Celle-ci présente une structure orthorhombique face centré (groupe Ccmm) avec a=6,49Å, b=7,44Å and c=8,79Å [8]. La présence de cette phase n'est pas exceptionnelle et est reportée dans d'autres travaux [1–7], des conditions de refroidissement rapide favorisent généralement sa formation [4]. Avec un ratio Al/Fe plus important, la germination de cette phase engendre la formation d'une plus grande fraction volumique de particules. Ceci est bénéfique à l'approche proposée dans cette étude où une distribution fine et dense d'intermétalliques est ciblée afin de stabiliser la structure à grains ultrafins issue de l'hyperdéformation.

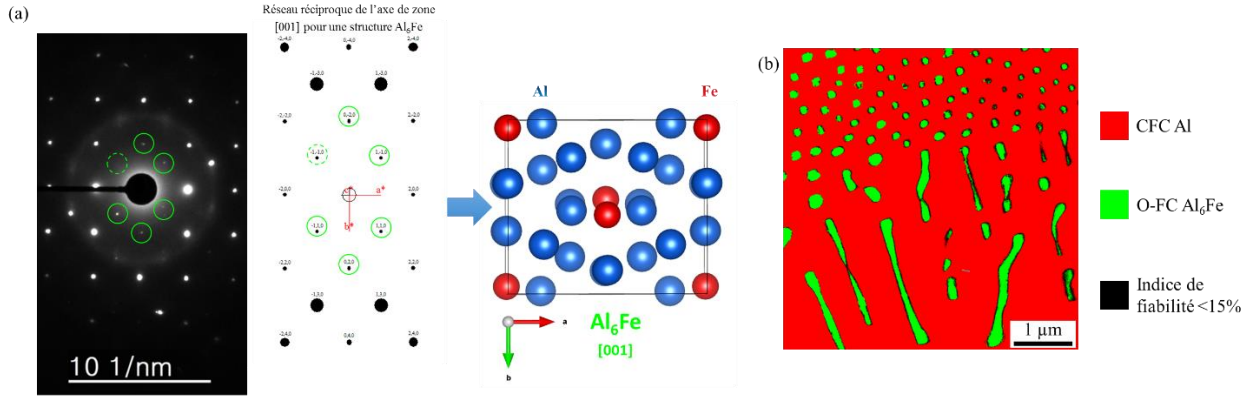


Figure 2. 3 : (a) Cliché de diffraction effectué sur une particule. (b) Cartographie de phase ASTAR montrant les particules Al_6Fe dans la matrice d'aluminium.

L'analyse des images MEB et MET a permis d'estimer un pourcentage surfacique de particules dans les zones eutectiques ainsi qu'un pourcentage surfacique de zone eutectique dans l'échantillon. En considérant que les particules sont toutes de la phase Al_6Fe, ces fractions correspondent à une composition de 1,81±0,14%pds. en fer dans l'alliage, ce qui est très proche de la composition nominale (2%pds. Fe). Les données sont résumées dans le Tableau 2. 1.

Fraction volumique de zone eutectique (%)	Fraction volumique de particules intermétalliques dans les zones eutectiques (%)	%at. Fe mesuré dans les particules intermétalliques	%pds. Fe estimé	%pds. Fe nominal
51 ± 2	14 ± 1	12,30 ± 0,14	**1,81 ± 0,14**	**2,0**

Tableau 2. 1 : Fraction volumique moyenne de zone eutectique dans le matériau brut de coulée estimée grâce aux images MEB (2 images 256×389µm²). Fraction moyenne de particules intermétalliques dans les zones eutectiques estimée grâce aux images STEM-HAADF (7 images 6×6µm² et 3×3µm²). %at. moyen de fer dans les particules intermétalliques mesuré grâce aux analyses EDS en MET et SAT. Enfin le %pds. correspondant et la composition nominale pour comparaison.

I.B. Les alliages commerciaux modifiés

La deuxième partie du travail a consisté à étudier différents alliages basés sur un alliage commercial, ici un alliage de la série 7###, en additionnant des teneurs croissantes en fer afin de faire varier la teneur en particules intermétalliques et ainsi combiner durcissement par précipitation (dans l'alliage commercial) et ancrage des joints de grains (par les particules intermétalliques au fer).

Un alliage 7449 et un alliage 7449 modifié par l'ajout de 0,4%pds de fer ont été coulés et homogénéisés par Constellium. Leur composition est détaillée dans le Tableau 2. 2. L'enrichissement en cuivre par rapport à l'alliage commercial est volontaire afin de compenser le cuivre consommé par la fraction augmentée des particules intermétalliques de phase Al_7Cu_2Fe.

D'autres alliages ont été étudiés, ce sont également des alliages 7449 avec, cette fois, des ajouts de fer différents : 0,4%pds. ; 0,8%pds. ; 1,2%pds. L'influence du pourcentage de fer sur la fraction de particules intermétalliques formées mais également sur le taux de fragmentation pendant la déformation intense peuvent ainsi être étudiés. La compensation en cuivre n'est pas effectuée dans ces alliages. Ils diffèrent des alliages de Constellium par leur vitesse de solidification. En effet, ils ont été solidifiés par immersion d'un substrat de Cu directement dans le bain de fusion à l'université de Deakin en Australie par Dr. T. Dorin. Le but est d'optimiser la fraction numérique de particules intermétalliques afin de faciliter leur fragmentation par la déformation intense. Dans ce manuscrit, les alliages provenant de Constellium auront comme nomenclature **SC** (pour **slow cooling**) et ceux provenant de l'université de Deakin **FC** (pour **Fast cooling**).

Toutes les nuances d'alliages étudiées pendant ces travaux sont résumés dans le Tableau 2. 2.

Provenance	Alliages	Al	Zn	Cu	Mg	Fe	Zr	Sc	Si	Mn, Cr, Ti, Ni
Japon	Al-1%Fe									
	Al-2%Fe	97	0,002	-	<0,189	1,99	-	-	<0,04	<0,05
Constellium AA7449	0% SC	88,86	7,89	1,37	1,87	?	?	-	?	
	0,4% SC	86,16/86,21	8,57/9,25	2,55/2,46	2,15/2,10	0,42	0,11	-	0,04	
Université de Deakin AA7449	0% FC	86,63	9,95	1,54	1,88	?	?	?	?	
	0,4% FC	?	?	?	?	?	?	?	?	
	0,8% FC	87,19	9,46	1,33	1,87	?	?	?	?	
	1,2% FC	?	?	?	?	?	?	?	?	

Tableau 2. 2 : Composition des différents alliages étudiés. En bleu, les compositions données par le fabricant, en noir les compositions déterminées par microsonde.

I.B.1. Alliage 0,4% SC brut de réception et préparation avant déformation

Cet alliage étant coulé sous forme de lingot (Ø = 5 cm ; h = 10 cm), une étude préliminaire a d'abord été faite afin de confirmer son homogénéité en microstructure et en composition (le long de son diamètre et de sa hauteur). Le lingot a donc été découpé en 3 dans la hauteur et des observations en MEB accompagnées de mesures EDS sont réalisées le long des trois rayons. La Figure 2. 4(a) montre la microstructure dans l'état de réception. Celle-ci est homogène dans tout le lingot. La Figure 2. 4(a) montre à la fois une précipitation homogène à l'intérieur des grains et également de la précipitation hétérogène aux joints de grains. Il existe également des zones libres de précipité (PFZ). La taille de grains est comprise entre 50 et 300µm.

Les analyses EDS faites sur les divers échantillons montrent une composition chimique homogène (86,86±0,66 %pds Al ; 9,04±0,36 %pds Zn ; 2,26±0,30 %pds Cu ; 1,66±0,10 %pds Mg). Le lingot est donc homogène microstructuralement et chimiquement.

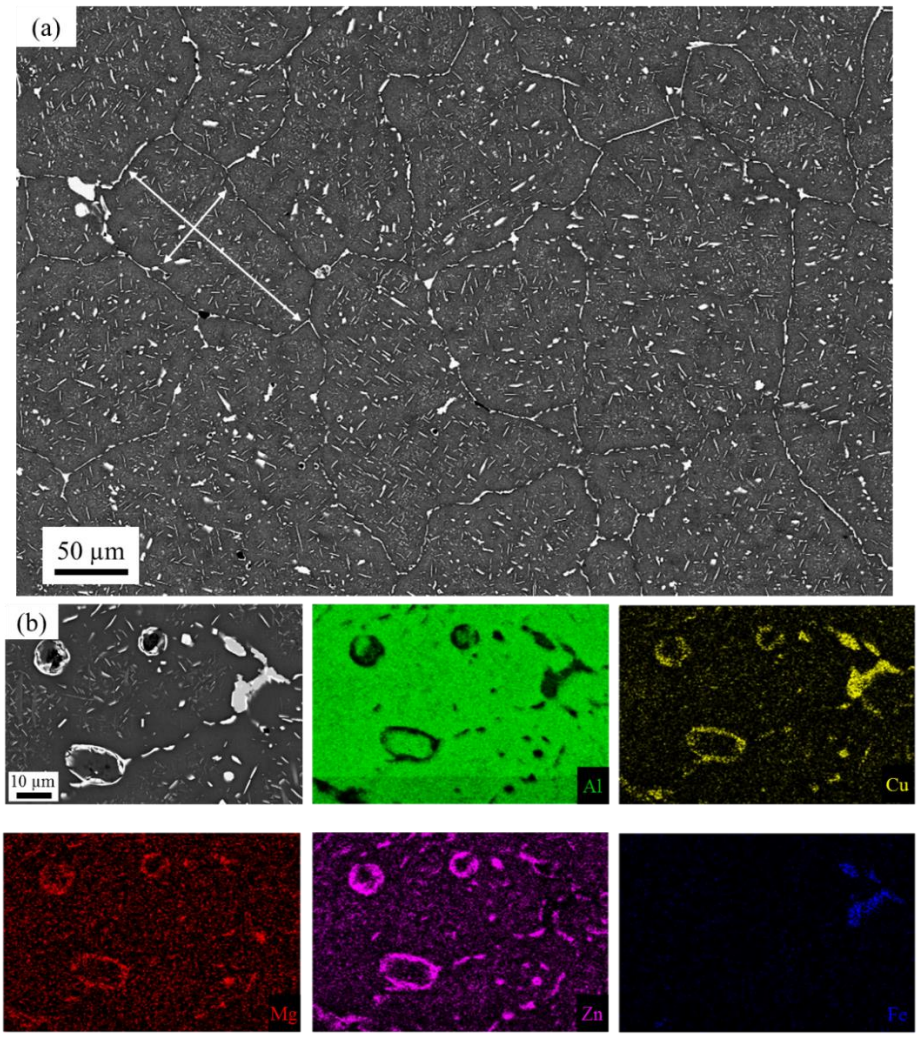


Figure 2. 4 : (a) Image MEB (BSE) de l'alliage brut de réception où l'on peut deviner les grains (flèches blanches). (b) Cartographies EDS qui permet de montrer les particules riches en Mg, Zn et Cu et celles riches en Fe et Cu.

Des cartographies EDS (Figure 2. 4(b)) ont été réalisées pour identifier les particules. Certaines sont riches en zinc (rose) et en magnésium (rouge). D'autres sont riches en fer (bleue) et en cuivre (jaune), et une dernière famille, minoritaire, est riche en magnésium (rouge) et silicium.

Le calcul du diagramme de phase par Thermocalc présenté dans la Figure 2. 5 prédit la présence de plusieurs phases : $MgZn_2$; Al_7Cu_2Fe ; Al_3Zr, mais également les phases Al_2CuMg ; $Al_2Zn_3Mg_3$ non visible sur ce diagramme. La présence de ces phases est très commune dans les alliages de type 7### ayant cette composition [9,10]. Une analyse DRX faite avant la mise en solution, représenté par la courbe grise dans la Figure 2. 5(b), permet de confirmer la présence de ces phases excepté la phase Al_3Zr.

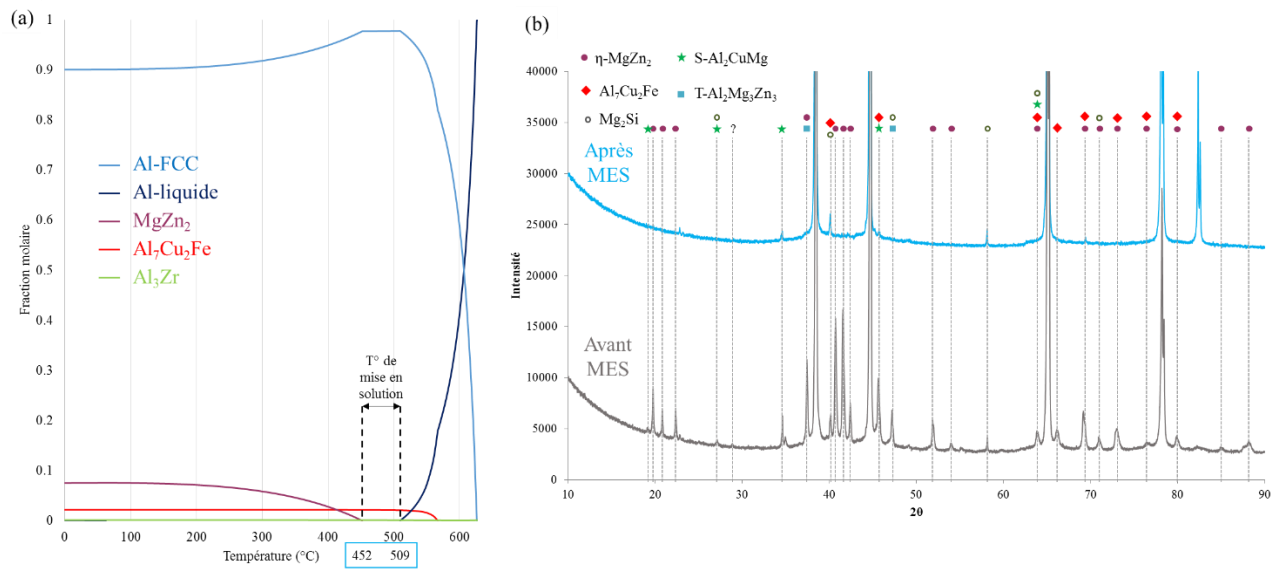


Figure 2. 5 : Diagramme de phase à l'équilibre (Thermocalc) et diffractorgrammes obtenus par DRX de l'alliage à sa réception (homogénéisé) et après mise en solution (MES) à 474°C/1h.

Afin de permettre un traitement de précipitation après la déformation plastique intense, il est nécessaire de remettre les éléments tels que le zinc, le magnésium et le cuivre en solution solide. Cependant, le but de la déformation plastique intense étant, entre autres, de fragmenter les particules intermétalliques riches en fer, il ne faut donc pas qu'elles soient dissoutes par cette mise en solution. Les travaux de la littérature [10] montrent qu'un traitement à 474°C pendant 1h permet de dissoudre les phases riches en zinc et magnésium. Cette température ce trouve également dans la gamme (452°C-509°C) prédite par le diagramme Thermocalc de la Figure 2. 5(a), qui permet de mettre en solution la phase $MgZn_2$ (courbe violette) tout en ne perturbant pas la phase Al_7Cu_2Fe (intermétalliques en rouge).

L'analyse par DRX de l'alliage après mise en solution, représentée par la courbe bleue dans la Figure 2. 5(b) comparée à l'état de réception (courbe grise), montre que la plupart des phases riches en zinc et magnésium sont remises en solution et qu'il reste des particules intermétalliques. La comparaison des images MEB avant et après mise en solution (Figure 2. 6(a) et (b)) montre également la dissolution de nombreuses particules. Les particules restantes ont été identifiées comme riche en fer, en accord avec les analyses DRX et les prédictions du diagramme de phase d'équilibre (Thermocalc).

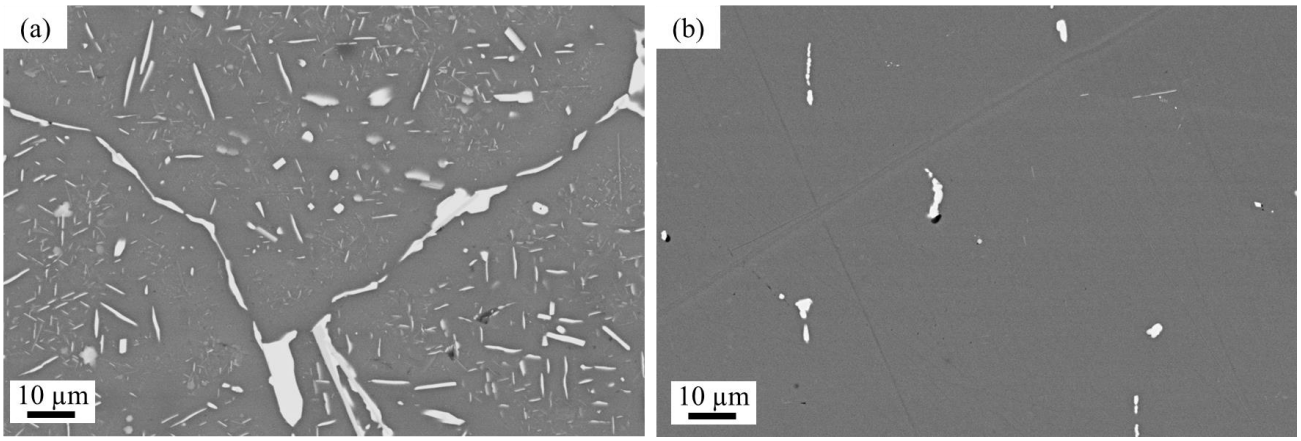
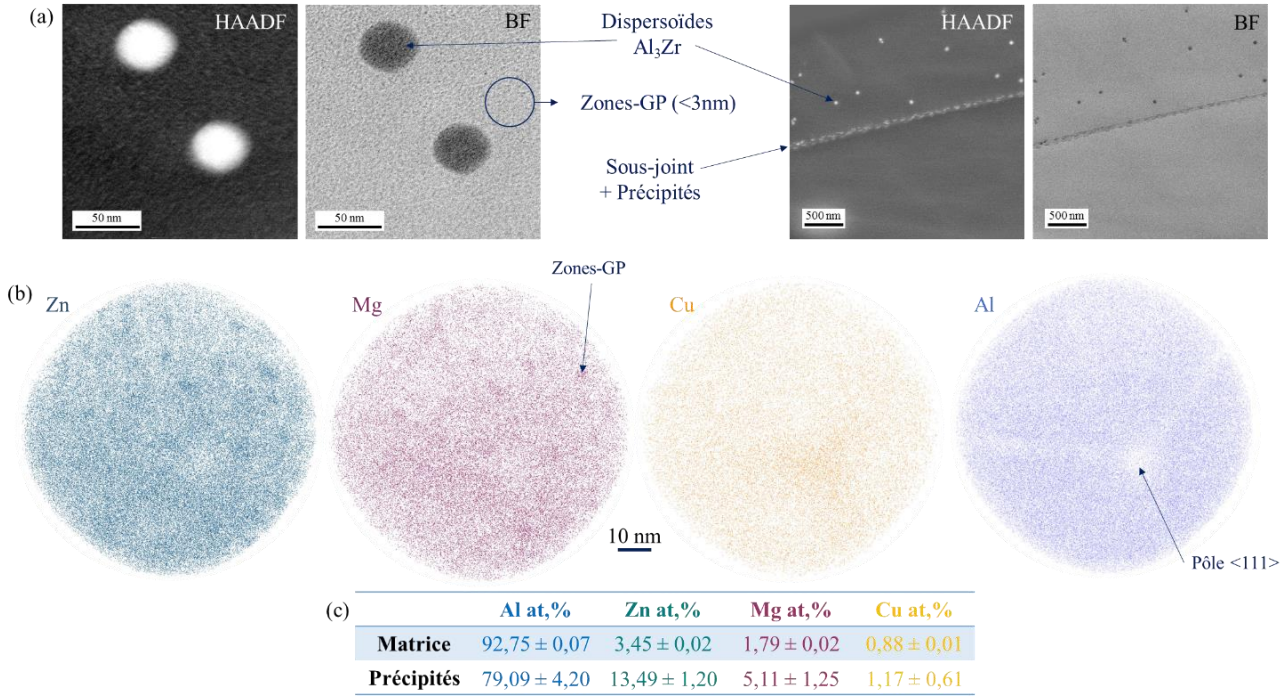


Figure 2. 6 : Images MEB (BSE) (a) avant et (b) après le traitement de mise en solution (474°C/1h).

Des analyses en MET et en SAT ont également été réalisées afin de caractériser la microstructure après mise en solution (Figure 2. 7). Les analyses ont été faites sur des échantillons qui ont subi un vieillissement à l'ambiante entre un et quelques mois. Les images MET (Figure 2. 7(a)) révèlent des dispersoïdes de phase Al_3Zr, avec un diamètre quasi constant autour de 30nm. A fort grandissement, des amas d'éléments à peine visible (BF) semblent s'être formés, selon la littérature [11,12], ils correspondent à des zones-GP formées lors du vieillissement naturel. Elles sont également révélés par les analyses SAT (Figure 2. 7(b)), et la mesure de leur composition donne : 79,1±4,2%at. d'Al, 13,5±1,2%at. de Zn, 5,1±1,3%at. de Mg et 1,2±0,6%at. de Cu (Figure 2. 7(c)). Leur rayon moyen est estimé < 3 nm.



(c)

	Al at,%	Zn at,%	Mg at,%	Cu at,%
Matrice	92,75 ± 0,07	3,45 ± 0,02	1,79 ± 0,02	0,88 ± 0,01
Précipités	79,09 ± 4,20	13,49 ± 1,20	5,11 ± 1,25	1,17 ± 0,61

Figure 2. 7 : Images STEM HAADF et BF (a), reconstruction 3D d'analyses SAT (b) et tableau de composition déterminée par SAT (c) de l'alliage 0,4% SC après mise en solution et vieillissement à l'ambiante : t > 1mois.

I.A.1. Alliages Fast Cooling (FC) brut de réception et préparation avant déformation

Comme expliqué précédemment, les alliages FC, qui ont été solidifiés hyper-rapidement, ne proviennent pas du même laboratoire, il y a donc quelques différences dans la composition par rapport aux échantillons SC. En effet, la compensation en cuivre n'a pas été réalisée sur les échantillons FC. Une partie du Cu étant consommée par les intermétalliques riches en fer, il en résulte une teneur en cuivre en solution solide réduite. Les analyses microsondes de la Figure 2. 8 montrent effectivement une plus forte teneur en cuivre pour l'alliage 0,4% SC(b) que pour les alliages : FC (0% FC(c) et 0,8% FC(d)).

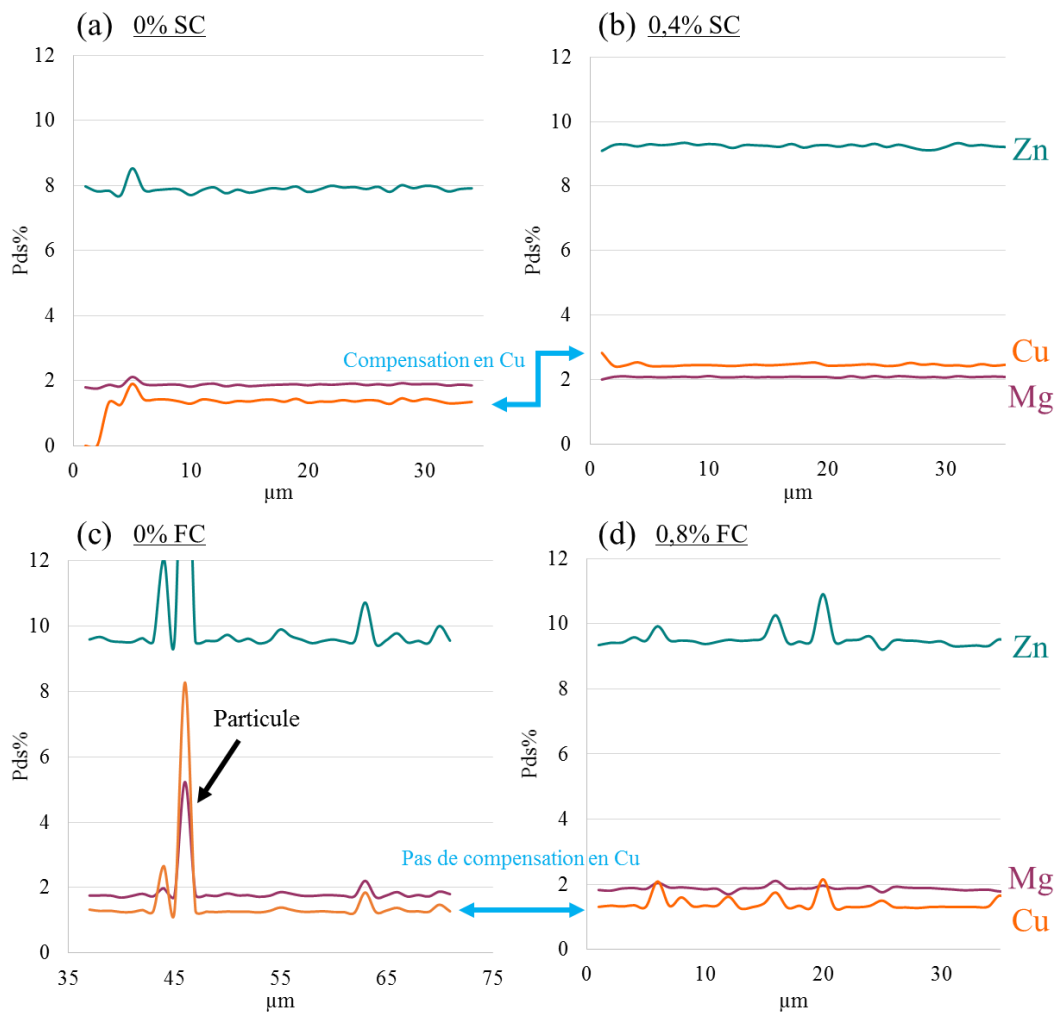


Figure 2. 8 : Profils de concentration obtenus en microsonde représentant le pourcentage de Zn, Mg et Cu en fonction de la distance pour plusieurs échantillons, 0% SC (a), 0,4% SC (b), 0% FC (c) et 0,8% FC (d).

Les différents alliages FC (avec différentes teneurs en fer) ont été mis en solution avec le même traitement que pour les SC, c'est-à-dire 1h à 474°C, avant déformation. Les images MEB (Figure 2. 9) montrent l'alliage FC avec 0,8%pds. de fer ajouté (0,8% FC) en l'état brut de réception (a) et après mise en solution (b). Comme pour les alliages SC, la plupart des particules, identifiées grâce à des mesures DRX (Figure 2. 9(c)), se dissolvent dans la matrice et les particules restantes étant de la phase Al_7Cu_2Fe.

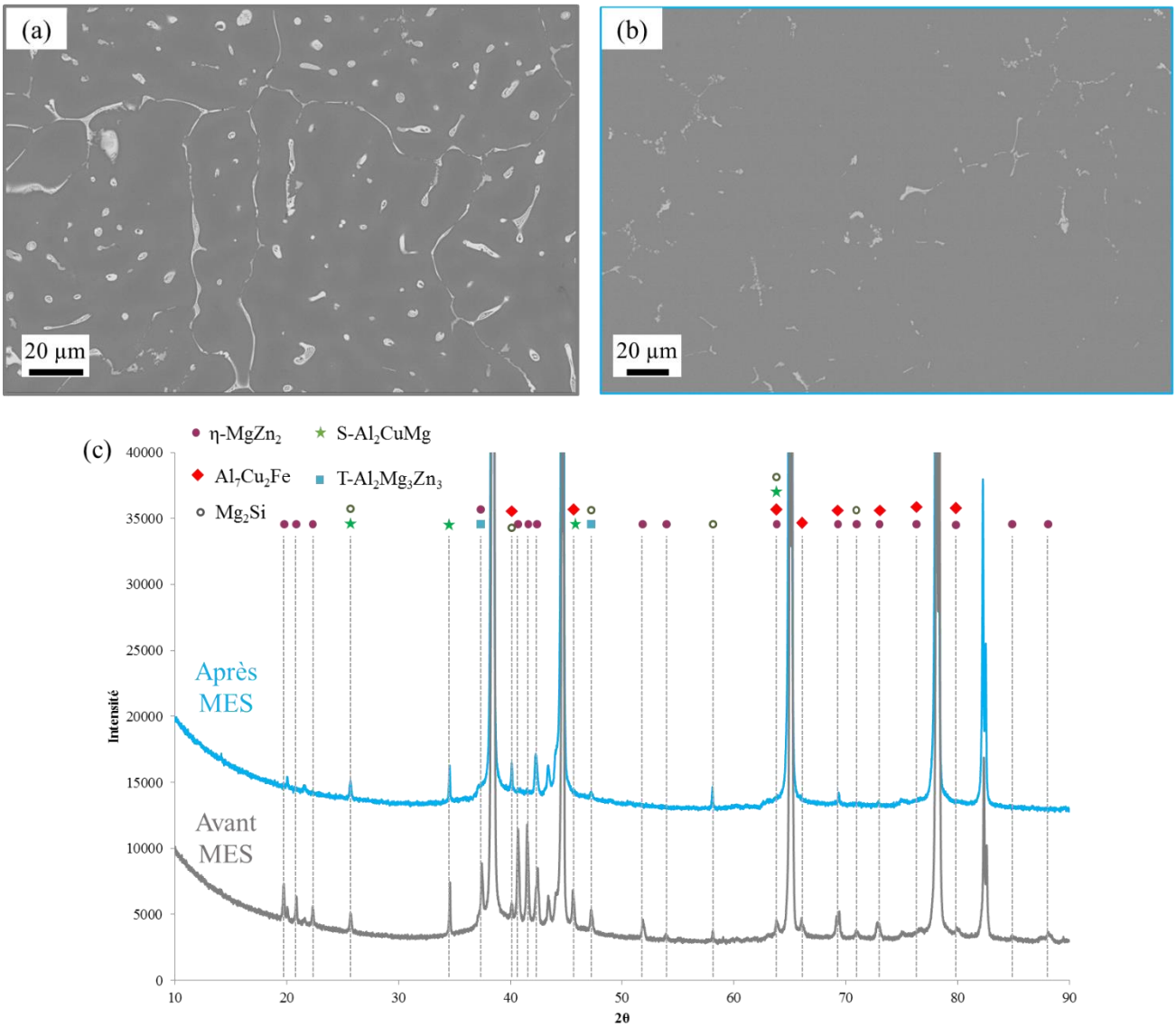
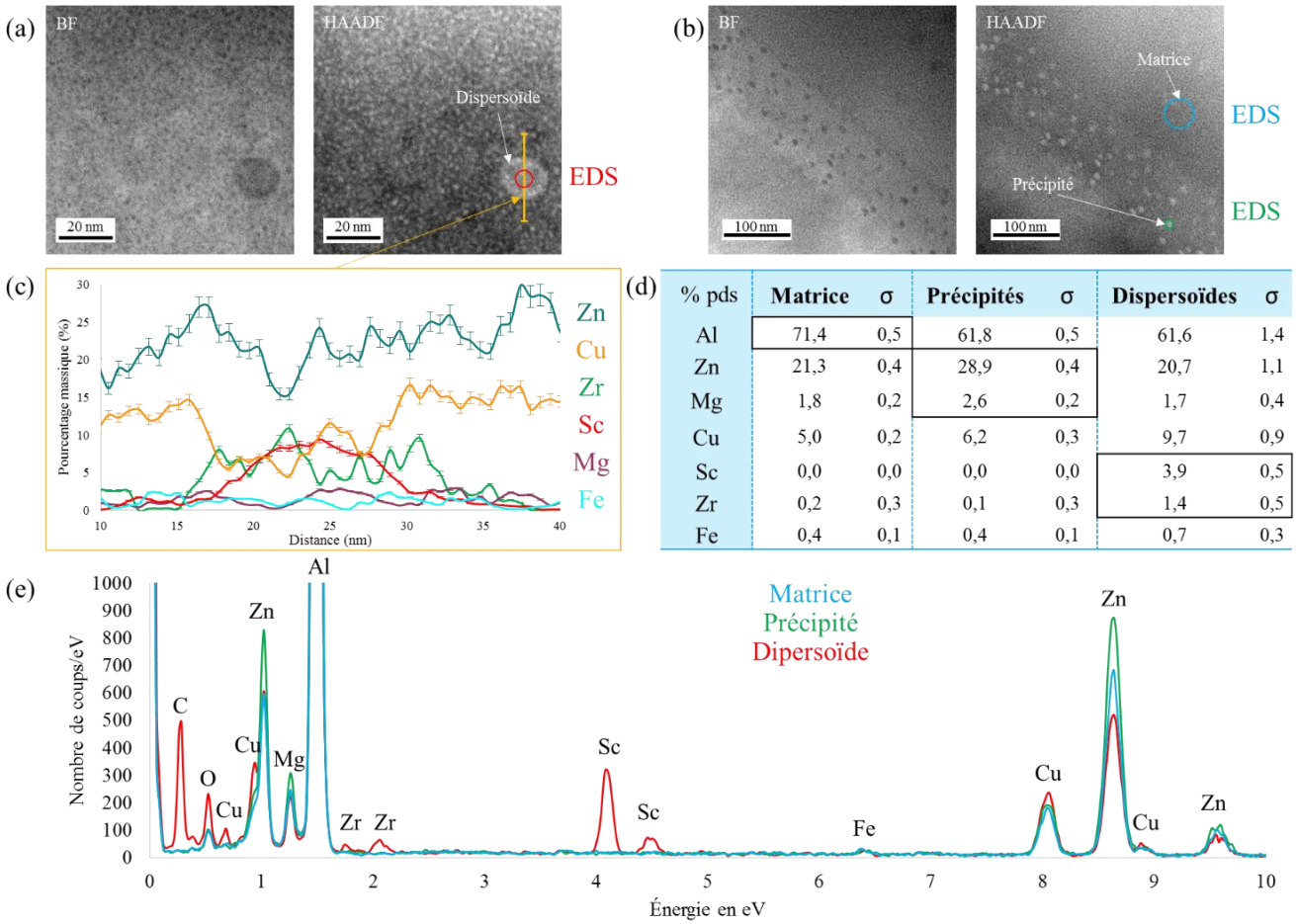


Figure 2. 9 : Images MEB (BSE) de l'alliage 0,8% FC brut de réception (a) et après une mise en solution à 474°C/1h (b). Diffractogrammes DRX (c) de ces deux états, brut de réception en gris et après mise en solution (MES) en bleu.

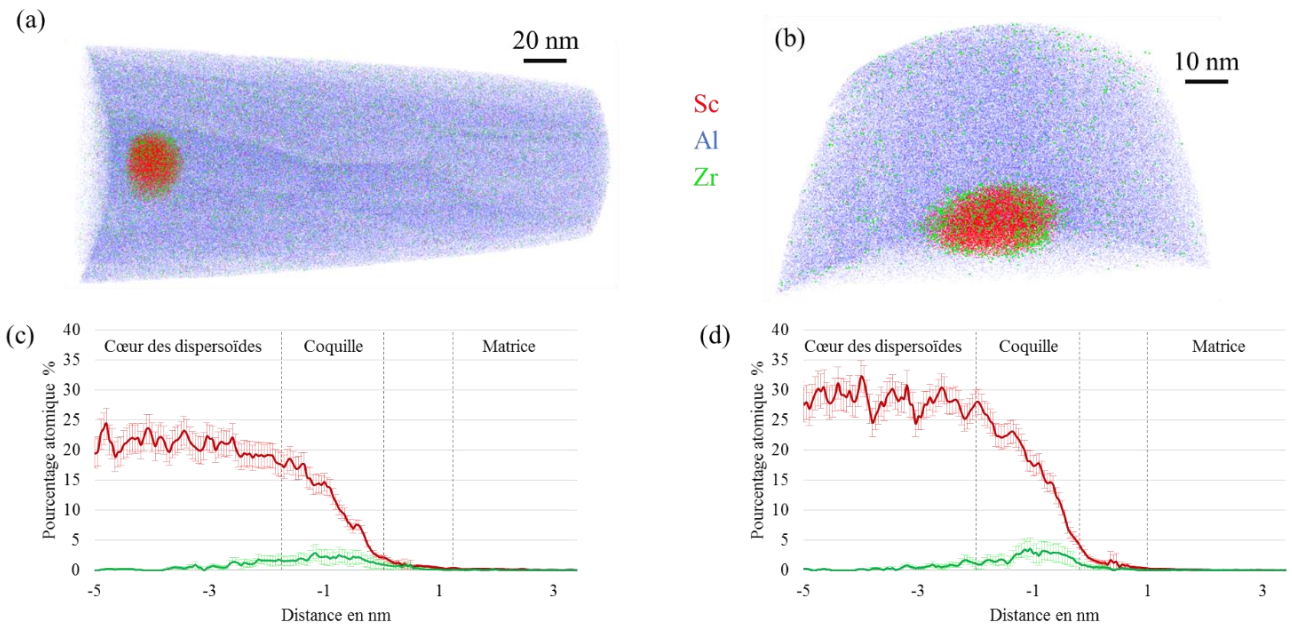
Des analyses en STEM (Figure 2. 10) de l'alliage 0,8% FC après mise en solution ont montré que, comme dans l'alliage 0,4% SC, une précipitation s'est produite, causée par le vieillissement à l'ambiante, elle semble légèrement plus prononcée. Des précipités de plus grande taille sont également retrouvés sur les sous-joints de grains (Figure 2. 10(b)). Des pointées EDS (Figure 2. 10(e) courbe verte) ont permis d'obtenir leur composition chimique (Figure 2. 10(d)). Ils sont enrichis en Zn et en Mg par rapport à la matrice (courbe bleue). Des dispersoïdes ont également été révélés par STEM (Figure 2. 10(a)), cependant ils ont une composition différente de ceux de l'alliage 0,4% SC. En effet, un profil de concentration (EDS) a été fait au travers d'un dispersoïde (Figure 2. 10(c)) et montre que celui-ci est enrichi en zirconium (vert) et également en scandium (rouge). Des pointés ont également été réalisés (Figure 2. 10 (e) spectre en rouge), la composition correspondante est reportée dans le tableau (d). Les concentrations du tableau (d) sont, cependant sujettes à une surestimation de la teneur en Cu due à de la redéposition de cet élément lors de la préparation de l'échantillon par électropolissage Mais également en Zn, due à la présence de nombreuses zones-GP dans la matrice.



% pds	Matrice	σ	Précipités	σ	Dispersoïdes	σ
Al	71,4	0,5	61,8	0,5	61,6	1,4
Zn	21,3	0,4	28,9	0,4	20,7	1,1
Mg	1,8	0,2	2,6	0,2	1,7	0,4
Cu	5,0	0,2	6,2	0,3	9,7	0,9
Sc	0,0	0,0	0,0	0,0	3,9	0,5
Zr	0,2	0,3	0,1	0,3	1,4	0,5
Fe	0,4	0,1	0,4	0,1	0,7	0,3

Figure 2. 10 : (a, b) Images STEM HAADF et BF de l'alliage 0,8% FC après mise en solution et vieillissement à l'ambiante pour une durée comprise entre 1 et plusieurs mois. (c) Profil de concentration (EDS) au travers d'un dispersoïde (flèche jaune). (d) Tableau des compositions des différents éléments révélés par les images STEM (dispersoïdes, précipités, matrice) calculé depuis les spectres présentés en (e).

Une étude détaillée des dispersoïdes a également été faites par SAT (Figure 2. 11). Elle montre que les dispersoïdes sont composés de scandium et de zirconium, en accord avec les mesures EDS. Sur les reconstructions (a, b) on observe une concentration plus élevée en Zr sur les bords des dispersoïdes. Les profils d'érosion (c, d) montrent en effet que leur coquille est plus riche zirconium que leur cœur. Les mesures de compositions montrent qu'il s'agit de dispersoïdes $Al_3(Sc, Zr)$. Sur certaines images STEM, le contraste en Z permet également d'observer cette coquille riche en Zr (Z de 40 pour Zr et de 21 pour Sc) (Figure 2. 10(a)). Leur rayon est compris entre 10 et 14 nm.



(e)

	Al %at.	Sc %at.	Zr %at.
Matrice	92,20 ± 1,49	0,014 ± 0,004	0,005 ± 0,0002
Coquilles des dispersoïdes	67,10 ± 7,58	12,53 ± 3,64	1,94 ± 0,43
Cœur des dispersoïdes	57,30 ± 4,43	24,80 ± 5,10	0,27 ± 0,06

Figure 2. 11 : Reconstructions 3D de volumes analysés par SAT (a, b) montrant des dispersoïdes riches en scandium (rouge), entourés de zirconium (vert) dans une matrice d'aluminium (bleu) pour l'alliage 0,8% FC après mise en solution et déformation. Les profils d'érosion ont été réalisés (c, d) pour ces deux dispersoïdes. Les compositions en Al-Zr-Sc, avec la coquille puis au cœur des dispersoïdes, ainsi que celle de la matrice sont exposées dans le tableau (e).

II. Procédés de déformation plastique intense

Deux techniques de déformation plastique intense sont utilisées dans ces travaux : le high pressure torsion (HPT) et le high pressure sliding (HPS), elles sont décrites dans le Chapitre 1. Ce paragraphe résume les paramètres choisis lors de l'utilisation de ces deux procédés sur les différents alliages.

Certains paramètres de HPT restent identiques à chaque déformation, la pression (6GPa), la vitesse de déformation (1 tour par minute), la température (ambiante) ainsi que la taille des échantillons (disque : Ø=10mm et épaisseur=1mm). Cependant différents taux de déformation sont appliqués selon les échantillons. Les alliages modèles ont été déformés par 10, 100 et 1000 tours, alors que les alliages commerciaux n'ont subi que 10 et parfois 100 tours. L'équivalent en déformation à 0mm ; 2,5mm ; 5mm de rayon est présenté dans le Tableau 2. 3.

La déformation par HPS n'a été effectuée que pour l'alliage commercial AA7449+0,4%Fe (0,4% SC) provenant de Constellium (SC). Une pression de 3GPa et une vitesse de déplacement du piston de 1mm.s^{-1} ont été appliquées. Le taux déformation est fonction de la distance parcourue par le piston central, ici 10mm et 15mm. L'équivalence en déformation est également présentée dans le Tableau 2. 3.

	High Pressure Torsion		High Pressure Sliding	
Pression P(Gpa)	6		3	
Vitesse $\dot{\varepsilon}$(s^{-1})	0,75		1,25	
Température T (°C)	ambiante		ambiante	
Taux de Déformation	Nombre de tour	Déformation	Distance (mm)	Déformation
	10	0,8-200-400	10	15
	100	8-2000-4000	15	20
	1000	90-22000-45000	2*10	30

Tableau 2. 3 : Paramètres utilisés lors des déformations intenses par HPT et HPS ainsi que l'équivalence en déformation du nombre de tours en HPT, et de la distance parcourue par le piston en HPS

III. Étude de la microstructure par microscopie

III.A. Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Dans cette étude deux MEB ont été utilisés, un Gemini Leo 1530 FEG et un JEOL 7900F. Ils sont tous les deux d'une source FEG (Field Emission Gun) et le vide des enceintes se situe entre 10^{-5} et 10^{-6} Pa.

Les différentes intéractions électrons-matières ainsi que les différents détecteurs ont permis d'obtenir des informations chimiques et topologiques comme illustré dans la Figure 2. 12. Un détecteur annulaire, le BSE (BackScattered Electron), qui récolte les électrons retro-diffusés, a notamment permis d'obtenir des images avec un contraste en Z. L'aluminium ayant un faible numéro atomique, les particules ou précipités riche en fer, en zinc, en magnésium ou encore en cuivre sont donc facilement observables.

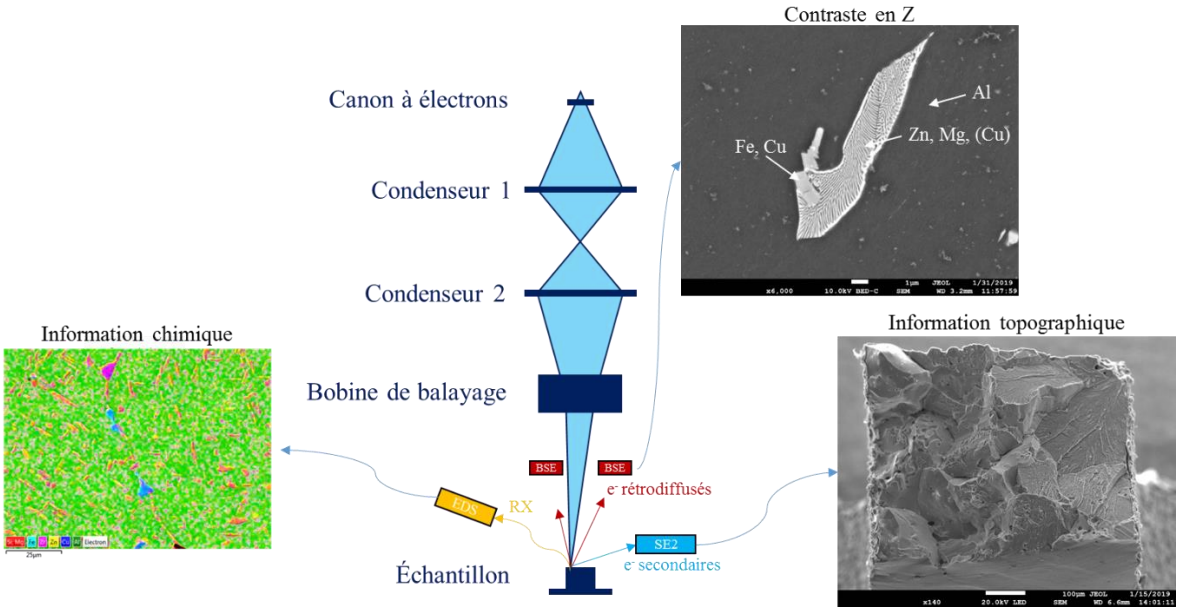


Figure 2. 12 : Schéma d'une colonne MEB et des informations qui peuvent être récoltées

III.B. Microscope Électronique en Transmission (MET)

III.B.1. Principe

Dans le MET, ici un JEOL ARM-200F utilisé à une tension de 200KV, le faisceau traverse l'échantillon d'une épaisseur comprise entre 30 et 100 nm.

Il existe différentes possibilités d'utilisation du MET, le champ clair : l'écran est placé dans le plan image. Un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis par l'échantillon. Toutes les zones qui diffractent fortement (en condition de Bragg) seront donc plus sombres, et celles qui ne diffractent pas seront claires sur notre image. Le champ sombre est obtenu en plaçant un diaphragme dans le plan focal de la lentille objectif de telle sorte qu'il occulte les faisceaux transmis et peu déviés et qu'il laisse passer certains faisceaux diffractés. On obtient alors une image montrant en clair les cristaux correspondants.

Au lieu de s'intéresser à l'image formée sur le plan image du MET, on peut aussi s'intéresser à la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image on obtient une figure de diffraction.

Grâce aux rayons X, l'acquisition de spectre de dispersion en énergie est possible, cela se nomme EDS ou EDX (Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy). Dans cette étude, un détecteur X-max de chez Oxford est utilisé.

Le champ clair (Bright Field : BF), le champ sombre (Dark Field : DF) et le détecteur annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field : HAADF) sont utilisés en STEM. Le STEM (scanning transmission electron microscopy) consiste à focaliser le faisceau électronique en une sonde électronique aussi petite que possible (Ø=0,2nm) et à donner à cette sonde un mouvement de balayage (angle de convergence de 34mrad). Le faisceau traverse l'échantillon en un point, interagit avec la matière et c'est une partie du faisceau d'électrons

transmis qui est alors collectée sur différents détecteurs (Figure 2. 13). Pour les images HAADF c'est un détecteur annulaire à grand angle (angles de collection 80-180mrad) qui est utilisé, les phases riches en éléments lourds apparaîtront claires. Pour les images DF en STEM ce sont les électrons diffusés élastiquement qui sont collectés par un autre détecteur qui est le détecteur ADF (angles de collection 20-80mrad). On observe alors des contrastes de diffraction sur l'image. Et enfin, le faisceau transmis aux angles entre 0-20mrad est récolté par le détecteur BF qui permet d'avoir une image en champ clair.

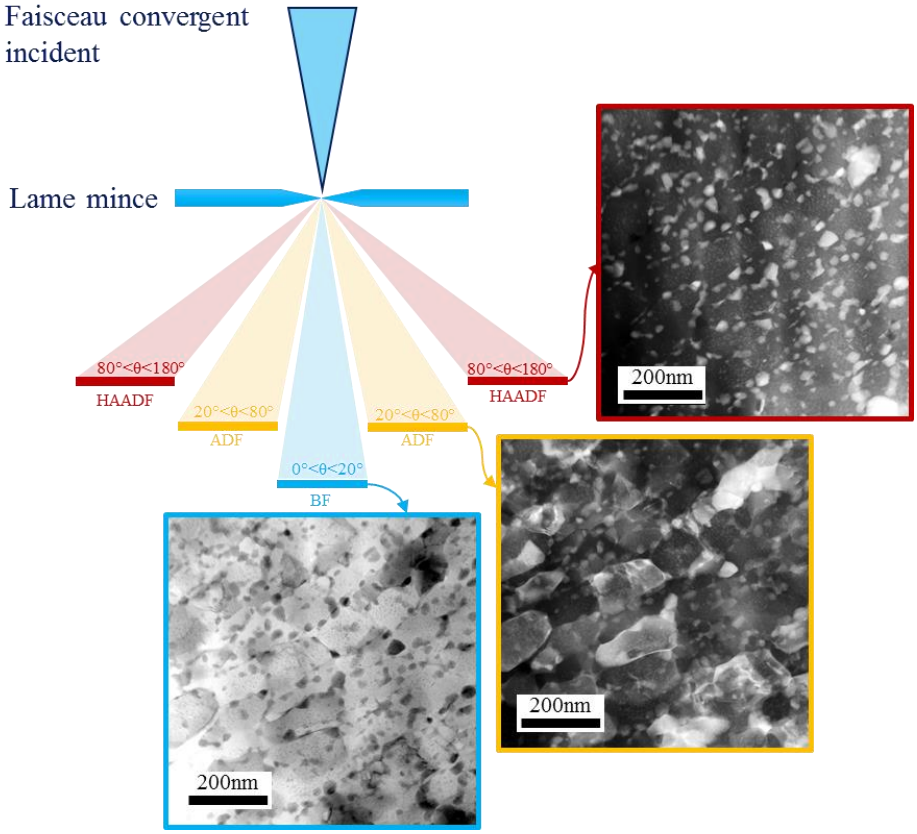


Figure 2. 13 : Schéma de l'emplacement des différents détecteurs : BF, ADF et HAADF avec les angles de détection et les types d'images correspondants

Il est également possible de dresser une cartographie chimique de l'échantillon en analysant les rayons X émis par les atomes sous l'effet des électrons (EDS).

Un porte échantillon chauffant (Gatan 652 MA) a également été utilisé dans le MET JEOL ARM 200 CF. Il est raccordé à un boîtier à l'extérieur du MET qui permet de contrôler la rampe en température. Il permet de chauffer jusqu'à 400°C et de visualiser les changements microstructuraux d'un matériau lors d'un recuit *in-situ*.

III.B.2. ASTAR/ACOM

ASTAR, implémentation commerciale d'ACOM (Automated Crystal Orientation Mapping), est une technique de cartographie automatique d'orientations cristallines et/ou de phase développée au SIMaP de Grenoble par Edgar Rauch et ses collaborateurs [13–17]. Cette technique basée sur l'interprétation des clichés de diffractions nécessite l'acquisition de ces clichés avec un MET (Figure 2. 14). Dans cette étude, ces expérimentations ont été faites au laboratoire du SIMaP de Grenoble, le MET utilisé n'est donc pas celui présenté ultérieurement mais un JEOL 2100F.

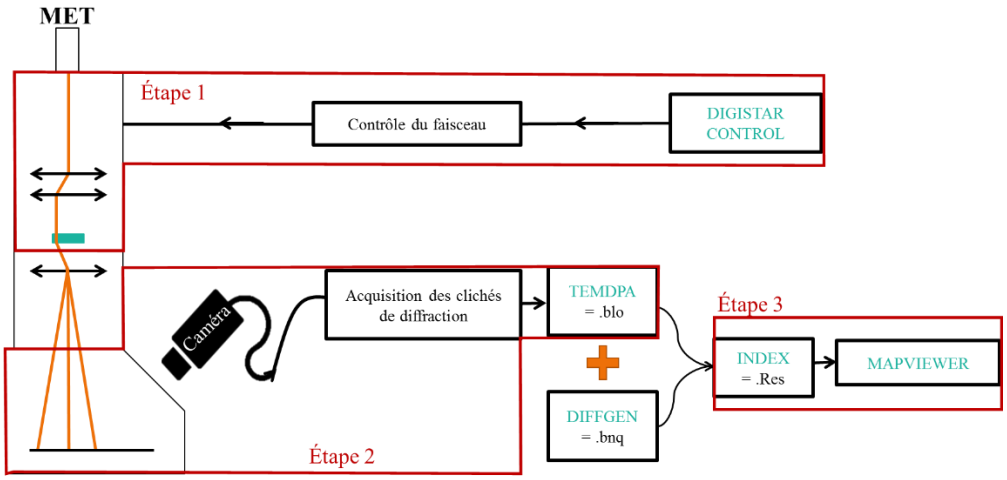


Figure 2. 14 : Schéma de la technique ASTAR basée sur l'indexation de clichés de diffraction. Elle comporte 3 étapes qui seront expliquées en détail dans la suite de cette partie

Un logiciel (Digistar Control) prend le contrôle du faisceau d'électrons qui balaye la surface de l'échantillon avec une précision nanométrique (étape 1 des Figure 2. 14 et Figure 2. 16). Différents paramètres peuvent être contrôlés : la taille de la surface balayée, le pas de la sonde et le temps d'exposition en chaque point. Cette technique permet d'avoir un pas inférieur à celui de l'EBSD et d'observer des structures plus fines, l'épaisseur analysée est cependant similaire, 100nm pour de l'aluminium analysé à 20kV en MEB [18] et entre 30 et 100 nm pour l'épaisseur traversée en MET. Elle est aussi insensible aux déformations et dans une moindre mesure à l'oxydation de surface. Il est également possible d'attribuer à la sonde un mouvement de précession qui va permettre d'obtenir des clichés de diffraction se rapprochant des conditions cinématiques Figure 2. 15 ce qui permettra une meilleure indexation.

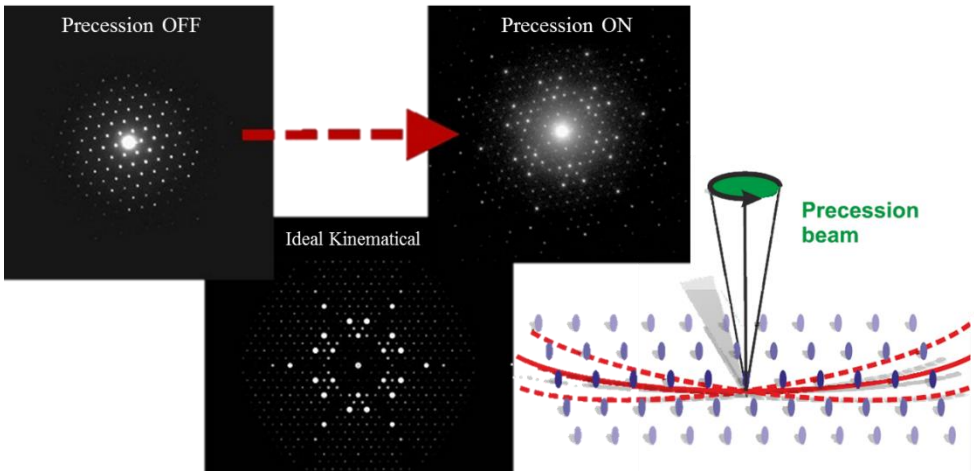


Figure 2. 15 : Démonstration de l'impact de la précession du faisceau d'électrons en MET sur les clichés de diffraction [19]

À l'aide d'un logiciel de commande et contrôle (TEMDPA), le faisceau balaye l'échantillon avec un pas défini par l'utilisateur et les clichés de diffraction sont capturés par une caméra placée à l'extérieur du MET, puis enregistrés sur la forme d'un fichier brut sur un PC (étape 2 des Figure 2. 14 et Figure 2. 16).

Pour permettre l'indexation des clichés de diffraction enregistrés, nous avons besoin de créer une banque de diagrammes de diffraction pour toutes les phases présentes dans l'échantillon. Cette action est réalisée

grâce au logiciel DiffGen, dans lequel nous aurons préalablement chargé un fichier au format « cif » (équivalent des fichiers ICDD pour la diffraction RX).

L'étape suivante est l'indexation automatique (logiciel INDEX) des clichés de diffraction avec les phases choisies (étape 3 des Figure 2. 14 et Figure 2. 16). Ce logiciel va calculer le degré de correspondance entre les clichés de diffraction expérimentaux et ceux calculés grâce aux banques de données (corrélation croisée), et choisira celle qui obtient l'indice de correspondance le plus élevé. Cet indice, Q est calculé selon l'équation (2.36). À chaque cliché, les intensités des pixels (m) du cliché expérimental ($P(x,y)$) et du cliché calculé grâce aux banque de données ($T_i(x,y,\phi_1)$) vont être comparées.

$$Q_{(i,\phi_1)} = \frac{\sum_{j=1}^{m} P(x_j,y_j)\, T_i(x_j,y_j,\phi_1)}{\sqrt{\sum_{j=1}^{m} P^2(x_j,y_j)}\,\sqrt{\sum_{j=1}^{m} T_i^2(x_j,y_j,\phi_1)}} \tag{2.36}$$

L'orientation la plus probable correspond au $Q_m(i)$ le plus élevé.

La dernière étape est la phase de visualisation (logiciel MAPVIEWER). De nombreux outils sont disponibles (joints de grains, les tailles de grains en fonction des phases, figures de pôles, désorientations…) pour afficher les résultats sous la forme la plus pertinente à nos besoins. On peut mentionner que le logiciel INDEX permet de réaliser des champs sombres virtuels (diaphragme numérique sur un ou plusieurs spots de diffraction). Cette fonctionnalité est intéressante dans le cas où l'indexation d'une phase minoritaire est difficile dans une matrice très bien cristallisée. Cela permet de mettre en évidence des particules très fines et ainsi d'en révéler la taille et la distribution.

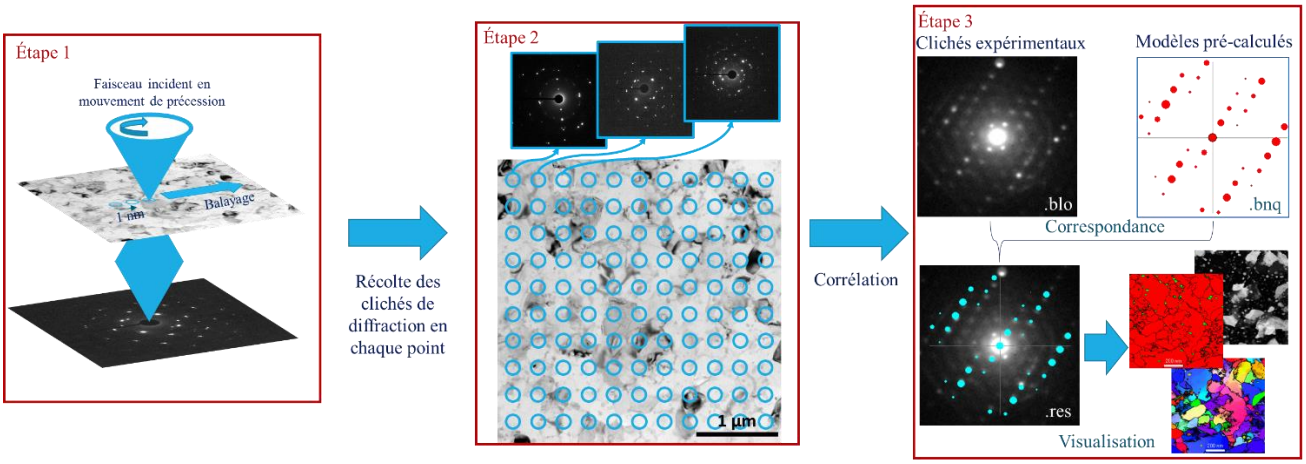


Figure 2. 16 : Schémas des différentes étapes de la technique ASTAR

Comme toutes les techniques de caractérisation, ASTAR a ses limites dont nous devons tenir compte afin de ne pas affecter la pertinence des résultats. Lorsqu'un cliché de diffraction est enregistré, si les grains ont des tailles inférieures à l'épaisseur de la lame, il peut contenir les tâches de diffraction de plusieurs orientations ou de plusieurs phases. Le logiciel INDEX prendra en compte la solution avec l'index le plus haut, ce qui ne veut évidemment pas dire qu'il n'existe pas d'autres solutions. La connaissance de son système par l'utilisateur est alors primordiale.

III.C. Préparation des échantillons

Les échantillons MEB ne nécessitent qu'une phase de polissage (jusqu'au quart de micron) suivie d'une phase de nettoyage à l'acétone ou à l'éthanol.

En MET, l'échantillon est circulaire et d'un diamètre de 3mm. L'endroit de prélèvement de la lame doit être bien choisi notamment sur les échantillons déformés par HPT ou un gradient de déformation, et donc de microstructure, apparait en fonction du rayon. Dans cette étude, les échantillons ont donc toujours été prélevés avec leur centre à 2,5mm du centre du disque HPT. Une carotteuse permet de découper ce disque qui est ensuite poli mécaniquement jusqu'à atteindre entre 100 et 200 µm d'épaisseur. Il est ensuite électro-poli grâce à un Tenupol-5 de Struers avec une solution composée à 70% de méthanol (CH_3OH) et à 30% d'acide nitrique (HNO_3) et refroidie à une température de -30°C. Cela avec une différence de potentiel d'environ 17V. L'échantillon est aminci jusqu'à ce qu'un trou se forme, la détection d'une lumière traversant l'échantillon permet l'arrêt automatique du polissage. Au bord du trou, l'épaisseur de l'échantillon se situe typiquement entre 30 et 100nm.

Cependant, l'électro-polissage peut former une fine couche d'oxyde en surface de l'échantillon, il est donc ensuite légèrement aminci, au PIPS (precision ion polishing system GATAN). Cette opération est réalisée avec un faisceau d'ions argon balayant la surface avec une tension comprise entre 0,5KeV et 3KeV, un angle de ± 3° (ou ±7°) pendant 2 à 5 min. Enfin juste avant l'insertion dans le MET, l'échantillon est nettoyé au « plasma cleaner » pendant 10 à 20min. La préparation pour les échantillons devant être analysés en ASTAR ne diffère pas de la préparation MET classique.

III.D. Exploitation des données enregistrées en microscopie

III.D.1. Mesure de la fraction surfacique de particules

Les images enregistrées par BSE au MEB et par HAADF au MET ont un contraste en Z (densité électronique) qui permet de différencier les particules, ou les précipités, de la matrice. Le logiciel ImageJ permet, via la différence de contraste, d'obtenir des fractions surfaciques. Le logiciel contient également des outils qui permettent d'identifier les particules une par une et de mesurer leur taille.

Grâce au contraste des images BSE et HAADF, il est possible de créer un seuil de niveau de gris afin de séparer les particules de la matrice, il suffit alors de dénombrer les pixels appartenant aux particules et de comparer au nombre de pixels total de l'image. On obtient alors une fraction surfacique comme illustré dans la Figure 2. 17.

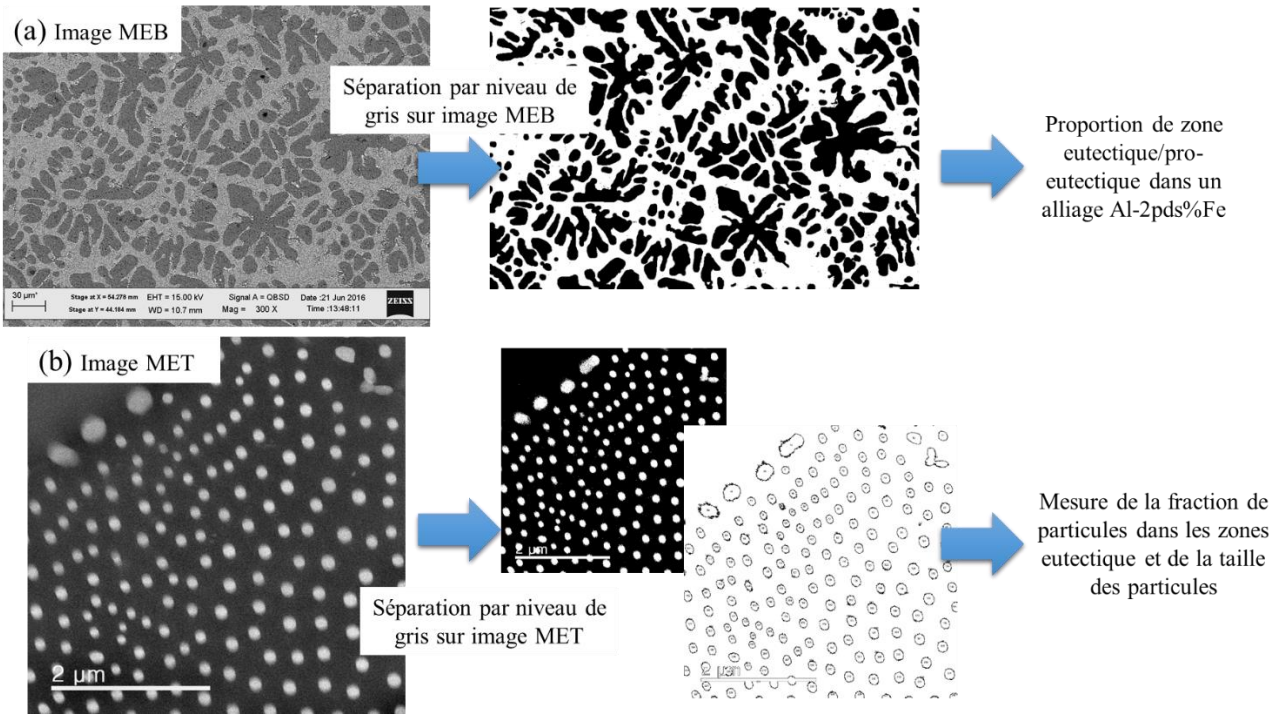


Figure 2. 17 : Exemples de séparation de zone ou de particules grâce au niveau de gris des images MEB (a) et des images MET (b)

III.D.2. Mesure de la taille de particules et de grains

Il est également possible de séparer les particules de la matrice et de les analyser. Le principe de séparation de la matrice est le même que pour la mesure des fractions, mais c'est ensuite un outil du logiciel qui permet d'accéder à plusieurs paramètres (Figure 2. 17(b)) :

- Le nombre total de particules
- Leur aire (qui peut être ramenée à un diamètre si les particules sont considérées sphériques)
- Et également des descripteurs de forme :
  - Circularité : $4\pi \times \frac{[Aire]}{[périmètre]^2}$ (1 signifie que la particule est sphérique et 0 qu'elle est très allongée)
  - Rapport d'aspect : $\frac{[Axe\ majeur]}{[Axe\ mineur]}$, plus il est élevé et plus la particule est allongée
  - Rondeur : $4 \times \frac{[Aire]}{\pi \times [Axe\ majeur]^2}$, inverse du rapport d'aspect

Cependant ces filtres ne peuvent pas s'appliquer lors de la mesure de la taille de grains, et dans certains cas pour les particules (lorsque le contraste n'est pas assez élevé). On mesure alors la taille de chaque grain manuellement en prenant d'abord son axe majeur puis sont axe mineur, une moyenne géométrique permet ensuite d'obtenir la taille du grain ou de la particule.

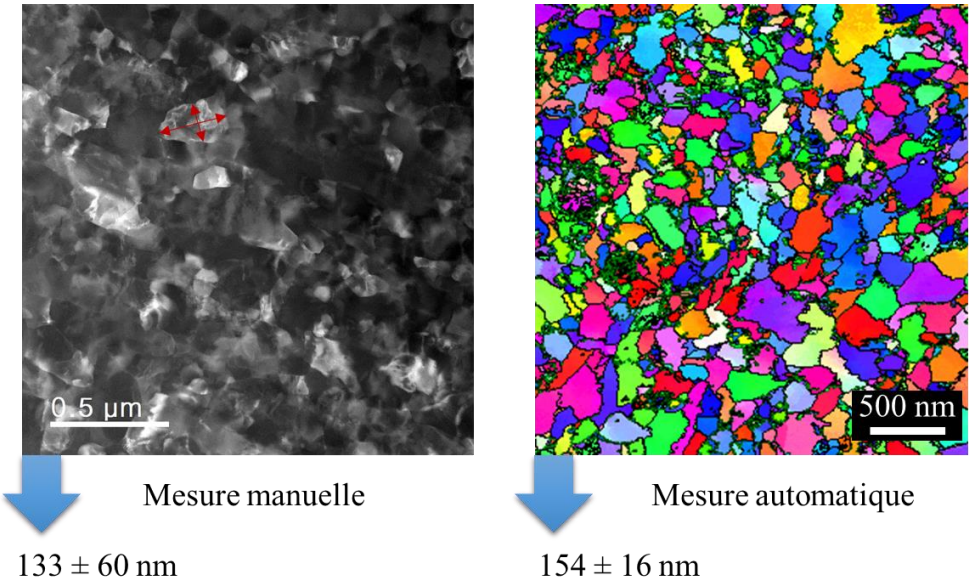


Figure 2. 18 : Comparaison des mesures de grains manuelle et automatique

Cela ne s'applique pas aux échantillons pour lesquels des cartographies d'orientation ont été effectuées. Dans ce cas, on définit l'angle de désorientation minimum d'un joint de grains. Dans cette étude un angle entre 10° et 15° a été choisi en fonction du matériau. Le logiciel (MAPVIEWER ou OIM) mesure ensuite la surface de chaque grain et la ramène à un diamètre en considérant des grains sphériques. Les tailles de grains mesurées manuellement et celles mesurées grâce aux cartographies peuvent être très proches (Figure 2. 18).

III.D.3. Cartographie de désorientation (Kernel average misorientation)

Les microstructures déformées sont généralement composées de grains et de sous-grains contenant des dislocations, et lors des recuits, la recristallisation permet d'obtenir des grains et des sous-grains sans dislocation. Le paramètre KAM permet d'étudier la distribution de ces désorientations locales. En effet, le logiciel calcule la désorientation moyenne entre un pixel choisi et ses voisins.

Deux paramètres sont importants lors de ce calcul, la couche de pixels voisins considérée et le degré de désorientation maximum pris en compte.

La désorientation par rapport à un pixel choisi dépend en effet de la couche de voisins considérés. Plus l'on considère une couche de voisins éloignées, plus la distance entre le pixel choisi et ses voisins est grande et plus la désorientation sera élevée. Cela est notamment dû à la densité de dislocations géométriquement nécessaire (GND) qui dépend de la désorientation par unité de longueur. Si on considère une distribution homogène de ces dislocations dans le matériau alors la désorientation est proportionnelle à la distance. Le choix de ce paramètre dépend donc du pas d'acquisition de la carte. Pour des petits pas d'acquisition la couche de voisins choisis doit être plus éloignée que pour des grands pas d'acquisition.

La désorientation moyenne autour d'un pixel dépend également de la limite de désorientation choisie. En effet, lorsque la désorientation entre le pixel choisi et un de ces voisins dépasse la limite imposée, la valeur est alors rejetée de la moyenne. C'est ainsi qu'une distinction entre désorientation dans les sous-grains et désorientations dans les grains peut être faite. Une limite fixée à 5° permettra d'obtenir les désorientations dans les sous-grains, alors qu'une limite entre 10° et 15° (désorientation d'un joint de grains) permettra d'obtenir une désorientation provenant de l'intérieur des joints et des sous-joints de grains.

La densité de dislocation géométriquement nécessaire ρ_{GND} a été estimée à partir du degré de désorientation moyen θ obtenu en KAM [20–24]:

$$\rho_{GND} = \frac{\alpha\,\theta}{b\,d} \tag{2.37}$$

avec α une constante comprise entre 2 et 4 selon le type de dislocation, (une moyenne à 3 est souvent choisie [23–25]), b le vecteur de burgers et d le pas d'acquisition de la carte. Dans cette étude, nous avons pris $\alpha = 3\ et\ b = 0{,}286nm$.

IV. La sonde atomique tomographique (SAT ou APT)

IV.A. Principe de la SAT

La sonde atomique permet d'obtenir une reconstruction en 3 dimensions d'un volume de matière nanométrique avec une résolution proche de la résolution atomique [26, 27].

Le principe est de décomposer l'échantillon (qui est sous forme de pointe), atomes par atomes et couches atomiques après couches atomiques. Cela est rendu possible par évaporation et ionisation des atomes de surface par effet de champ dans une enceinte sous ultra vide (P = 10^{-8} Pa). La position des atomes évaporés et leur chimie sont déterminées grâce à un spectromètre de masse à temps de vol couplé à un détecteur sensible à la position. L'agitation thermique est limitée grâce à des températures d'analyse comprises entre 20K et 80K. Schéma du principe dans la Figure 2. 19.

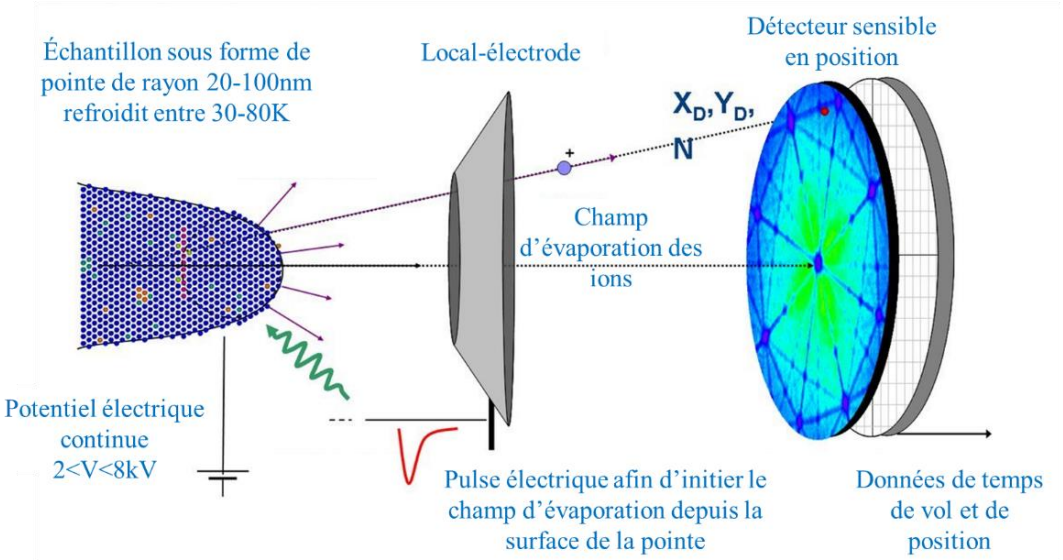


Figure 2. 19 : Schéma du principe de la sonde atomique tomographique [28]

L'évaporation par effet de champ des atomes nécessite qu'un champ électrique très intense E, de l'ordre de 10^{10}Vm^{-1}, soit appliqué à la surface de la pointe. Cela est rendu possible par le faible rayon de courbure de la pointe R (20-100nm) et un potentiel V typiquement compris entre 2 et 8kV :

$$E = \frac{V}{k_E\,R} \tag{2.38}$$

où k_E est le facteur de forme ou de champ compris entre 3 et 8 pour une pointe. L'évaporation est ensuite contrôlée par des impulsions électriques de fréquence 200kHz et d'une durée de quelques nanosecondes (0,5-5ns).

La mesure du temps de vol t_v de l'ion peut ensuite être reliée à son rapport masse (u.m.a) sur charge $\frac{M}{n}$ si l'on considère que l'ion acquière son énergie dans un temps négligeable devant t_v et qu'il n'a pas de vitesse initiale quand il quitte la surface de l'échantillon :

$$\frac{M}{n} = 2eV\frac{{t_v}^2}{L^2} = kV\frac{{t_v}^2}{L^2} \tag{2.39}$$

avec V le champ électrique total, e la charge élémentaire, L la distance parcourue et k le paramètre de conversion (0,192973). Cette relation, appliquée à chaque ion qui atteint le détecteur, permet d'obtenir le spectre de masse de l'échantillon.

IV.B. Reconstruction du volume en 3D

La position d'impact sur le détecteur couplée au grandissement de projection permet d'obtenir la position en X et Y de l'ion. La coordonnée Z est déduite de la séquence d'évaporation. Le volume peut alors être reconstruit atomes par atomes en 3 dimensions. La reconstruction dépend ensuite de deux paramètres principaux : $(m+1)$ et k_f, qui sont le facteur de compression et le facteur de forme (ou de champ) respectivement. La variation de ces paramètres fait varier la forme du volume, comme le montre la Figure 2. 20.

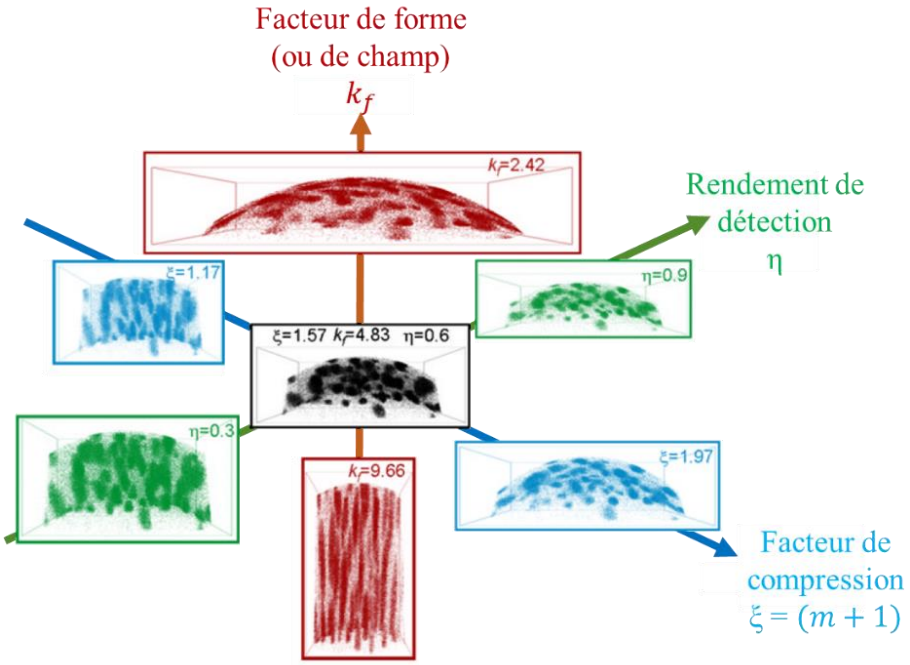


Figure 2. 20 : Distribution des atomes d'argent d'un alliage Al-5,6Ag-0,84Cu (at.%). Chaque volume reconstruit est obtenu en changeant la valeur d'un paramètre de reconstruction [26]

La détermination de la valeur de $(m+1)$ peut être déduite à partir de la position des pôles cristallins apparaissant dans les volumes de sonde. Et la valeur de k à partir de la distance interplan d_{hkl} correspondant à la direction cristallographique observée dans le volume.

IV.C. Mesure de composition

♦ ***La résolution en masse***

La résolution du spectre de masse dépend de la capacité de la sonde à séparer deux pics voisins. Elle est définie par le ratio entre masse sur charge et largeur du pic à 50%, 10% ou 1% de sa hauteur. Plus le rapport est élevé, plus la résolution en masse est importante.

Cette résolution peut être altérée par le déficit d'énergie de certains ions qui ne s'évaporent pas au sommet de l'impulsion électrique par exemple. Le rapport masse sur charge de ces ions s'en trouve augmenté car leur temps de vol est plus long que les ions évaporés aves une énergie maximum. Le pic du spectre de masse correspondant se trouve alors élargi et la résolution altérée. Cependant, certaines sondes, comme celle utilisée lors de ces travaux, possèdent un réflectron (LEAP-HR : haute résolution). C'est un miroir électrostatique qui augmente le parcours des ions de haute énergie afin que l'ensemble des ions aient le même temps de vol. L'augmentation de L permet également d'augmenter la résolution.

La mesure de la composition dépend de cette résolution mais également de deux autres facteurs : le bruit de fond et le recouvrement isotopique.

♦ ***Le bruit de fond***

Il provient de la détection aléatoire d'ions de gaz ou de molécules provenant de la chambre d'analyse ou absorbés à la surface de l'échantillon. Ils sont détectés à n'importe quel moment lorsque la fenêtre de détection est ouverte, ce qui fait que le bruit est constant sur tout l'axe masse/charge du spectre. Il peut être amoindri grâce à l'augmentation de la cadence de détection, et se situe entre 30 et 60 ppm/sec pour cette étude. Le calcul de sa valeur moyenne le long du spectre permet de le soustraire avant les mesures de composition.

♦ ***Le recouvrement isotopique***

Certains isotopes peuvent avoir des pics qui se recouvrent sur le spectre de masse biaisant alors la mesure de la composition. Dans cette étude ce problème est survenu sur le couple Al/Fe. Afin de déconvoluer les atomes appartenant au fer de ceux appartenant à l'aluminium, il est nécessaire de connaitre les proportions de chaque élément dans le pic, ceci est rendu possible grâce aux abondances naturelle des isotopes. Après avoir déterminé le nombre d'atomes correspondant à un pic d'un autre isotope qui n'est pas recouvert, on peut alors retrouver la proportion d'atomes dans le pic recouvert grâce à l'abondance naturelle.

IV.D. Artéfacts

♦ ***Évaporation préférentielle***

Lorsque l'échantillon possède plusieurs espèces, les champs d'évaporation (évaporation à l'impulsion) de chaque espèce peuvent être différents et créer un effet d'évaporation préférentielle (Figure 2. 21(a)). Afin de minimiser cet effet, il possible de changer la fraction d'impulsion : lorsqu'elle est augmentée, le potentiel continu est alors diminué. Il est également possible de faire varier la température, l'écart entre les champs d'évaporation des différentes espèces est généralement plus réduit à basse température (Figure 2. 21(b)). Dans notre étude, les analyses ont été faites à basse température (40K) et avec une impulsion électrique égale à 20% du potentiel continu.

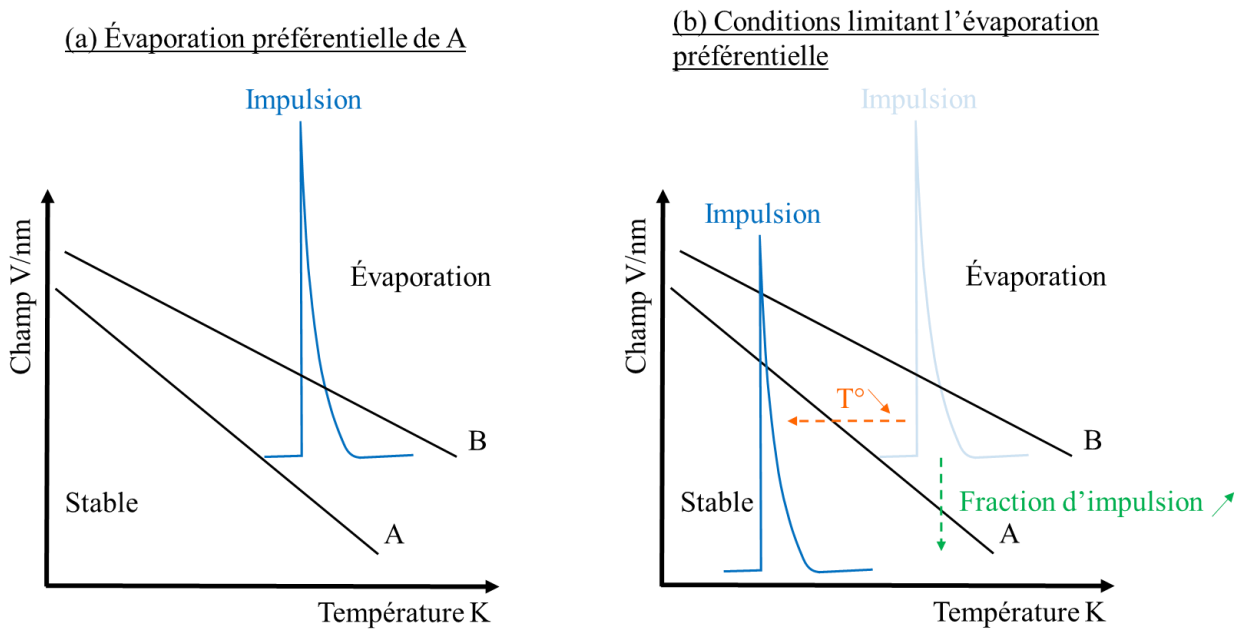


Figure 2. 21 : Influence du champ électrique et de la température sur l'évaporation de deux espèces A et B possédant deux champs d'évaporation différents. (a) Lorsqu'il y a évaporation préférentielle de l'espèce A. (b) lorsque la modification des conditions d'analyses corrige cet artéfact.

♦ *Distorsions spatiales dues aux effets de grandissement locaux*

Il se peut également qu'un précipité ait un champ d'évaporation différent de celui de la matrice, une différence de grandissement local peut alors apparaitre. Lorsque le champ d'évaporation du précipité est supérieur à celui de la matrice, le rayon de courbure de la pointe est localement plus petit, les trajectoires des ions sont alors défocalisées, ce qui crée une sous-densité d'impacts sur le détecteur (Figure 2. 22(a)). A l'inverse, un précipité avec un champ d'évaporation plus faible que celui de la matrice crée un rayon de courbure local plus grand amenant à une focalisation de la trajectoire des ions et une surdensité d'impact sur le détecteur (Figure 2. 22(b)).

Lors de la reconstruction, cela se traduit par des modifications de dimensions et de formes des précipités dans le plan X et Y.

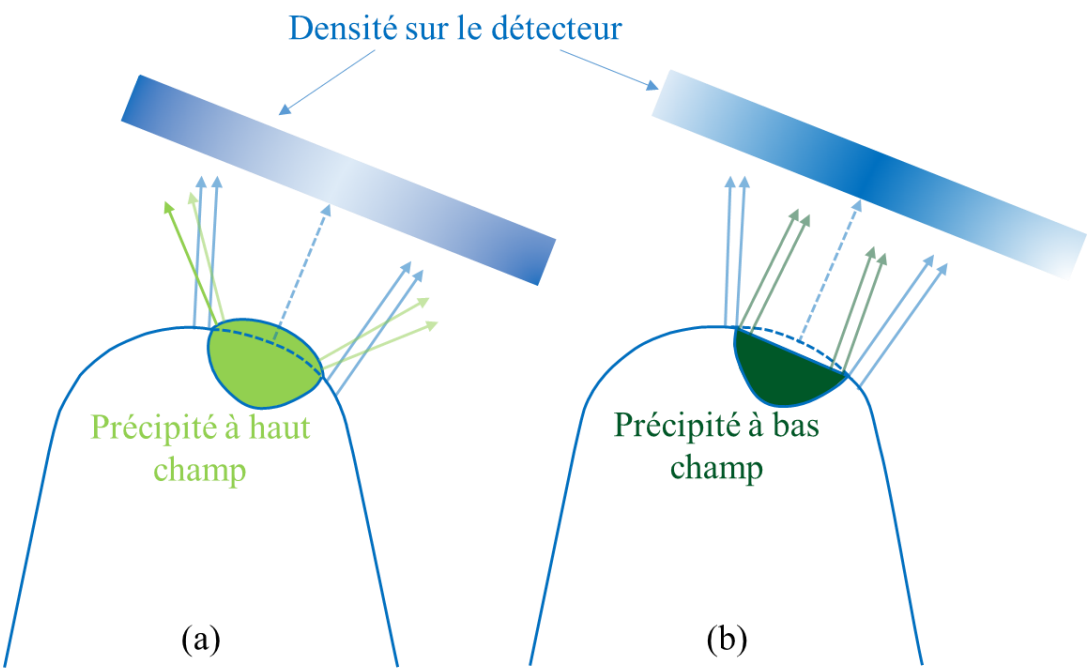


Figure 2. 22 : Schéma des effets de grandissement locaux lors de l'analyse d'un matériau multiphasé pour (a) un précipité à haut champ et (b) un précipité à bas champ. Les aberrations de trajectoire sont représentées par les flèches vertes et les trajectoires non-biaisées des ions par les flèches bleues. [26]

IV.E. Traitement des données : Identification des précipités et mesure de composition

♦ ***Iso-Position***

Lorsque des précipités ou des particules sont présent(e)s dans la matrice, voir même des ségrégations, il existe un outil dans le logiciel Gpm3dsoft qui permet de les identifier : c'est l'Iso Position.

Cet outil, dans un premier temps, découpe le volume de matière en cubes dont le volume (et donc le nombre d'atomes qu'il contient) peut être choisi. On obtient alors une grille de mesure de composition. Pour chaque cube, une composition moyenne est mesurée, la taille du cube peut donc influencer les valeurs de composition moyenne (Figure 2. 23(a)). Dans cette étude, les cubes ont une taille de 1*1*1nm^3. Pour les atomes au centre du cube, cette moyenne est représentative de leur environnement proche contrairement aux atomes qui se trouvent sur les bords dont l'environnement local dépend également des cubes adjacents. Afin de prendre cela en compte, un principe de délocalisation est utilisé.

Toutes les compositions moyennes (de chaque cube) sont superposées dans une fonction Gaussienne qui permet de définir une pondération W_i. Il est alors possible d'attribuer une concentration C_i à chaque atome qui est la moyenne pondérée des concentrations des cubes adjacents, elle dépend de la concentration du cube i et dépend de la distance D_i de l'atome par rapport au centre des cubes voisins (Figure 2. 23(b) et (c)).

Chaque atome possède donc une concentration moyenne qui dépend de son environnement local. Il suffit alors à l'utilisateur de définir un seuil de composition C_{min}, comme $X_{zn} > 10\%$ ou $X_{Mg} + X_{Zn} > 20\%$, les atomes répondant au critère seront considérés comme appartenant à un précipité, les autres comme appartenant à la matrice.

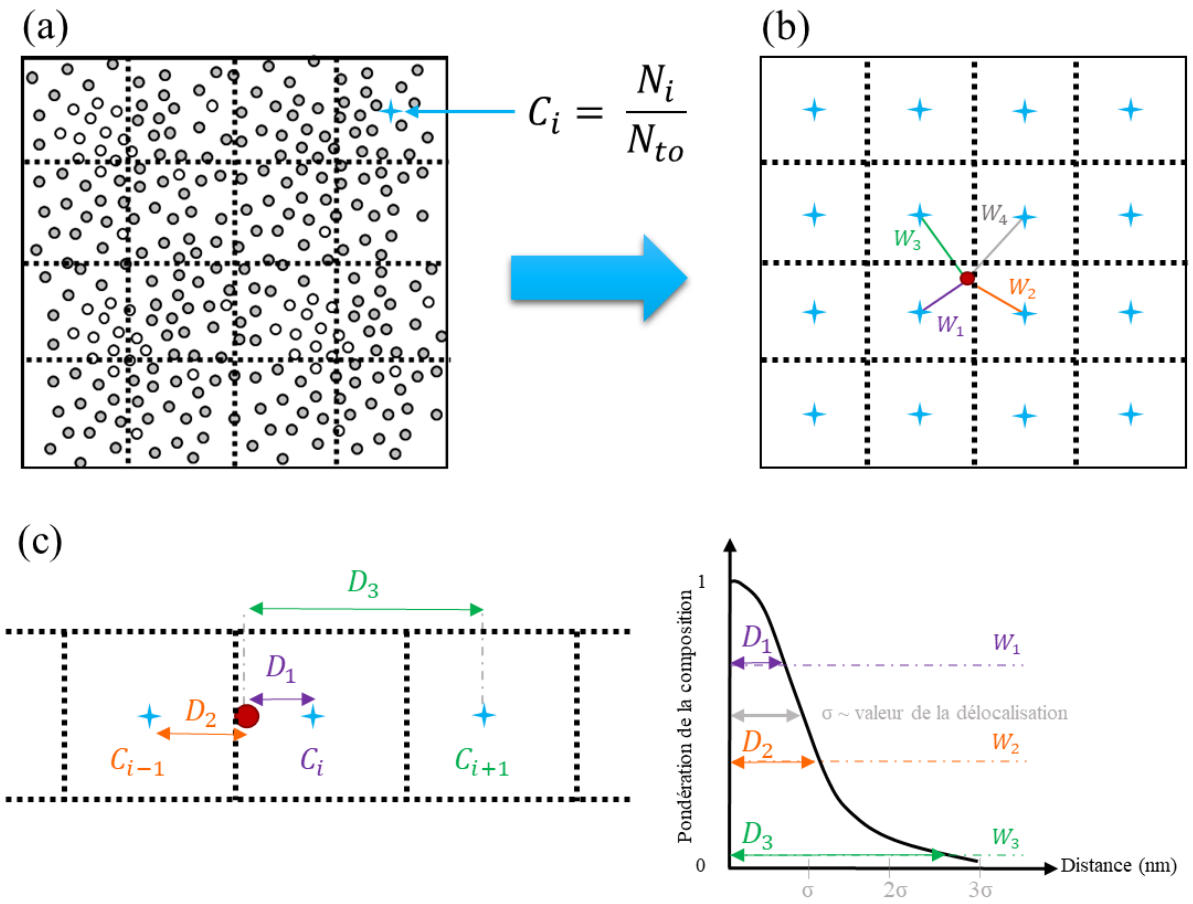


Figure 2. 23 : (a) Le volume analysé est découpé en grille. (b) pour chaque cube, une moyenne est calculée en fonction des atomes le constituant. (c) Principe de la fonction Gaussienne de délocalisation [27]

Les précipités doivent maintenant être séparés les uns des autres. Il faut alors définir une distance de séparation D_{max} et un nombre d'atomes de soluté minimum composant le précipité N_{min} . Deux atomes se trouvant à une distance inférieur à D_{max} sont considérés comme faisant partie du même précipité, si ce précipité est composé d'un nombre d'atome supérieur à N_{min} alors il est conservé. Les atomes isolés ou en trop faible nombres sont considérés comme faisant partie de la matrice.

La concentration seuil C_{min} est donc un paramètre déterminant. Si elle est trop élevée, seuls les précipités les plus concentrés seront conservés et la composition de ceux-ci sera surévaluée. Au contraire un seuil trop bas engendre la prise en compte de plus de précipités et leur composition moyenne peut alors être sous-évaluée.

Les paramètres choisis pour cette étude sont : 11-12% Zn ; 7-8%Mg ; cube d'analyse de 0,2nm de coté et 50 atomes par cluster minimum.

Cependant dans l'alliage modèle Al-Fe le recouvrement isotopique du fer par l'aluminium ne permet pas de faire le seuillage des particules grâce à celui-ci. Néanmoins, comme les particules sont composées de plus de fer, qui est à haut champ d'évaporation, cela se traduit par $\frac{Al^{2+}}{Al^{+}}$ qui augmente. Cela nous a donc permis de faire un seuillage avec le pourcentage atomique d'Al^{2+}. Nous avons donc pris 16-20%at. d'Al^{2+} avec un minimum de 500 atomes par clusters.

♦ ***Profil d'érosion***

Lorsque les précipités sont identifiés, leur composition peut être déterminée. Pour cela, il est possible de faire un profil radial ou un profil d'érosion, dans cette étude, c'est le profil d'érosion qui a été utilisé (Figure 2. 24(a)). Après avoir identifié les précipités, le profil d'érosion permet de mesurer la concentration du centre du précipité jusque dans la matrice avec un pas dr. On obtient alors un profil de concentration (Figure 2. 24(a)). Ce profil est réalisé pour tous les précipités identifiés, il est possible de superposer tous les profils obtenus. Cela permet également d'avoir la composition à cœur (d) ou celle du précipité (c) et de voir l'interface précipité/matrice.

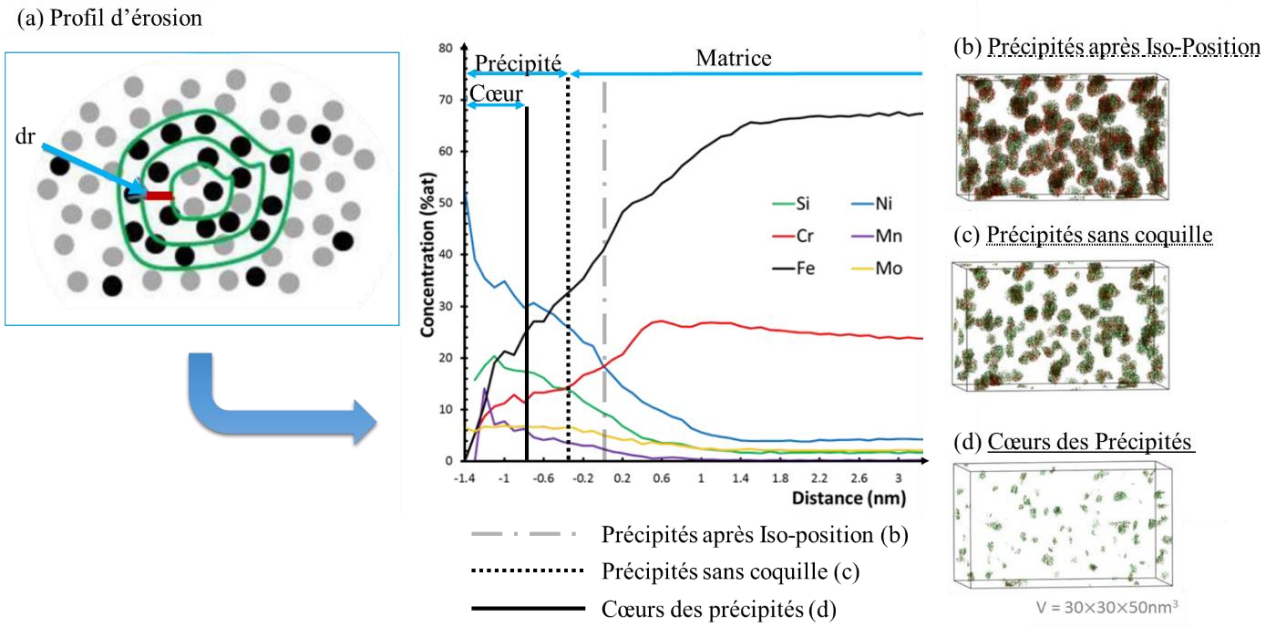


Figure 2. 24 : (a) Schéma du principe du profil d'érosion et le graphique correspondant sur des amas contenus dans un acier duplex vieilli 30000h à 350°C. Représentation des amas selon la composition : (b) après identification par Iso-Position, (c) après avoir érodé la coquille (permet de mesurer la fraction), (d) après une seconde érosion qui permet d'obtenir la composition à cœur [29].

V. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La microcopie et la sonde atomique tomographique permettent d'observer de très petits objets mais dans un très petit volume. La diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering ou SAXS) est une technique complémentaire qui permet d'obtenir des informations sur la taille moyenne des précipités et leur densité à très petite échelle (1-100nm) sur un volume de matière plus grand ; par ailleurs cette technique peut êrte réalisée *in-situ* lors de traitements thermiques.

V.A. Principe du SAXS

Cette technique repose sur les intéractions rayons X – matière, notamment l'interaction élastique des photons avec les nuages électroniques. Ces photons, en traversant l'échantillon vont pouvoir donner des informations sur les fluctuations de densité électronique dans un matériau hétérogène. Par conséquent, sur les fluctuations du numéro atomique (et de la composition) entre les précipités et la matrice. Des ouvrages et

publications présentent la théorie et les applications de cette méthode [30–33], notons que l'article de De Geuser et Deschamps [34] est un exposé clair de la technique.

Le faisceau de rayons X traverse l'échantillon avec un faisceau incident $\overrightarrow{K_i}$, une partie de ce faisceau est transmis $\overrightarrow{K_t}$, une autre est absorbée, et une dernière est diffusée élastiquement $\overrightarrow{K_f}$ avec une longueur d'onde λ . Les faisceaux transmis et diffusé parviennent au détecteur qui est placé à une distance L, variable, de l'échantillon qui permet de récolter les ondes diffusées voulues. On obtient alors un angle de diffusion 2θ correspondant à la déviation angulaire entre le faisceau transmis et le faisceau diffusé. Ainsi qu'un vecteur de diffusion $\vec{q} = \overrightarrow{K_f} - \overrightarrow{K_t}$, de norme $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ en m^{-1}. Schéma du principe en Figure 2. 25.

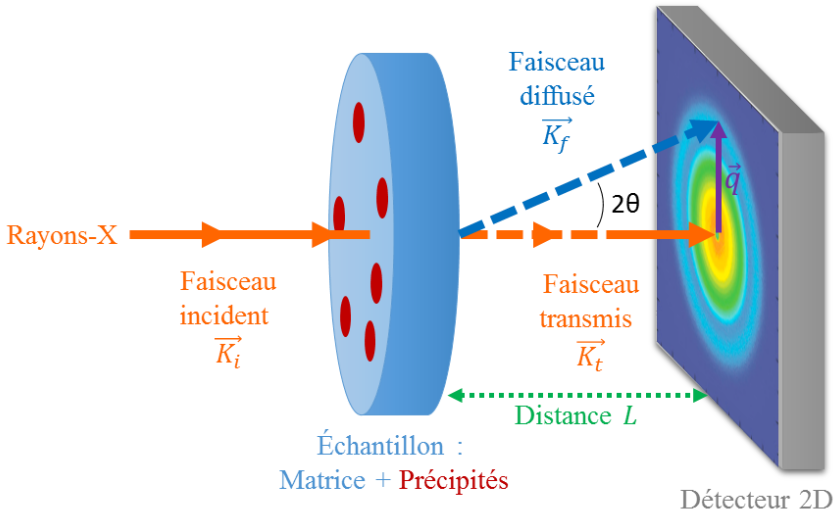


Figure 2. 25 : Schéma d'une expérience de diffusion d'un faiscceau de rayons X aux petits angles (SAXS). Inspiré de [27]

Chaque onde de diffusion est donc émise par un diffuseur positionné en $\vec{r}$. Elle est définie par un terme de phase $exp^{(-i\vec{q}\vec{r})}$et une amplitude. L'onde résultante pour un angle de diffusion donné correspond à la somme des contributions de toutes les ondes. Comme les hétérogénéités observées sont à une échelle plus grande que les distances interatomiques, il est plus pratique d'utiliser un terme $\rho(\vec{r})$, qui est le nombre de diffuseurs par unité de volume (et donc la densité électronique) à la position $\vec{r}$, appelé facteur de densité de diffusion. On peut alors définir une amplitude de diffusion et une intensité de diffusion à un $\vec{q}$ donné :

$$A(\vec{q}) = \iiint_V \rho(\vec{r})\, exp^{(-i\vec{q}\vec{r})}\, dV \tag{2.40}$$

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 \tag{2.41}$$

Si l'on considère que l'échantillon diffuse de manière isotrope, et que l'on utilise $\gamma(r)$, l'autocorrélation de $\rho(\vec{r})$ on obtient :

$$I(q) = V \int_V 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \tag{2.42}$$

Si on se place dans le cas d'un alliage métallique contenant des précipités inclus dans une matrice, de facteur de densité de diffusion ρ_p et ρ_m respectivement. Pour un précipité de rayon R et de volume V_p l'intensité s'exprime :

$$I_1(q,R) = \left(\rho_p - \rho_m\right)^2 V_p^2 \left(3\frac{\sin(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3}\right)^2 \tag{2.43}$$

Pour des formes précipitées moins simples, la détermination de l'intensité diffusée par une seule particule peut impliquer une intégration numérique sur toutes les orientations.

Si la distance inter-précipitée est grande par rapport à leur taille, l'intensité totale est alors la somme de l'intensité diffusée par chaque précipité individuel. Si l'on considère une fonction de dispersion de taille $f(R)$ correspondant à la densité de précipités de taille R, l'intensité totale est donnée par :

$$I(q) = \int_0^\infty f(R) I_1(q,R) dR \tag{2.44}$$

V.B. Corrections des données brutes

La correction des données brutes d'une expérience SAXS nécessite la mesure du bruit de fond (mesure sans échantillon) ainsi que la connaissance de l'intensité incidente et de la transmission de l'échantillon. On peut alors soustraire du signal le bruit de fond atténué par la transmission de l'échantillon. Le signal corrigé de bruit de fond doit ensuite être normalisé par l'angle solide, l'intensité incidente, la transmission de l'échantillon et l'épaisseur de l'échantillon. Le détecteur utilisé permet en outre de filtrer le signal de fluorescence dû aux atomes de Fe présents dans l'alliage. Figure 2. 26(b).

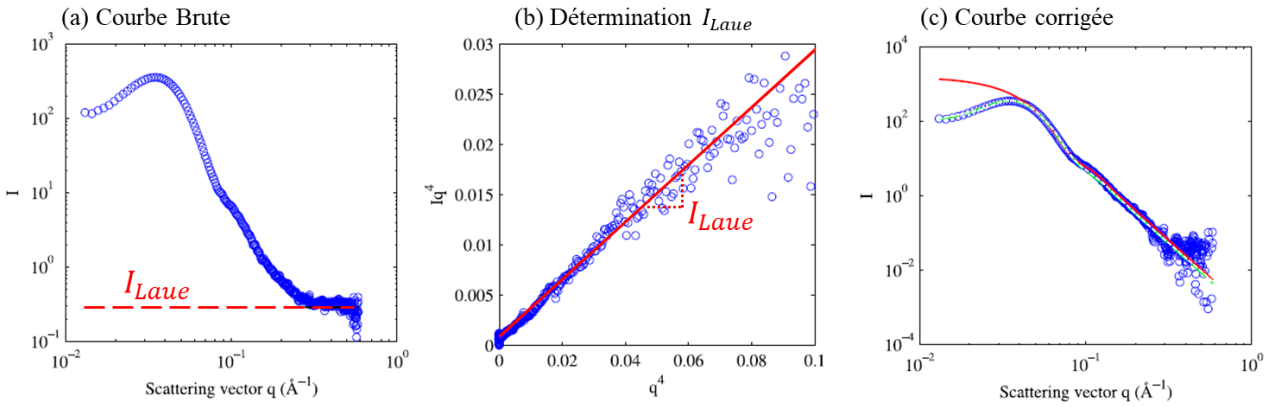


Figure 2. 26 : (a) Courbe brute d'un cliché d'expérimentation de SAXS d'un alliage Al-Li-Mg (la contribution de Laue est visible. (b) Graphique représentant $I_{raw}q^4 = f(q^4)$, la pente étant égale à I_{Laue} . (c) Courbe corrigée de la diffusion de Laue. [34]

V.C. Exploitation des résultats

Il est maintenant possible d'exploiter l'équation (2.43) afin d'interpréter la Figure 2. 26(c). Une des méthodes est d'utiliser un modèle qui va pouvoir s'ajuster à la courbe expérimentale grâce à une fonction de forme connue et un modèle de dispersion de taille qui est ici une dispersion en log-normal [34]:

$$f(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R}\, exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(R_m/R)}{\sigma}\right)^2\right) \tag{2.45}$$

Il comporte deux paramètres ajustables : R_m la taille médiane des précipités (proche de la taille moyenne pour une dispersion large) et σ qui est la largeur de la distribution de taille. Il a été montré que ce modèle s'ajuste bien sur les données expérimentales, tracé rouge Figure 2. 26(c), excepté pour les intensités élevées. Cependant, cette déviation a été interprétée comme étant due aux interférences entre précipités lorsque la fraction volumique est forte et démontrée par le modèle Percus-Yevick [36], tracé en blanc pointillé sur Figure 2. 26(c).

Le modèle utilisé pour ajuster la courbe théorique aux courbes expérimentales dans cette étude utilise une fonction qui comprend plusieurs contributions. Tout d'abord les contributions de correction des données brutes (normalisation V.B), et également des éléments plus gros que le seuil de détectabilité ainsi que de la solution solide. Les contributions de deux populations de précipités sont ensuite ajoutées et sont fonction de plusieurs paramètres comme la fraction volumique, le rayon moyen et la composition. Il est alors possible de fixer des valeurs, ici la composition des deux types de précipités, et de limiter les autres à des valeurs connues de la littérature (en donnant des fourchettes de fraction volumique et de distribution de taille).

Ce modèle va ensuite se servir des paramètres variables pour s'ajuster à la courbe expérimentale et ainsi estimer les rayons moyens des précipités, leur dispersion de taille et leurs fractions volumiques. Il est alors possible de représenter l'évolution de ces deux paramètres en fonction du temps ou de la température. Plus de détails sur ce modèle sont présentés dans les travaux de Deschamps et De Geuser [37].

Dans le cas de la fraction volumique, il y a cependant une hypothèse importante à évoquer. En effet, l'intensité du signal est fonction de la fraction volumique (par classe de taille) multiplié par le contraste électronique qui dépend lui-même de la composition, ici en Zn, des précipités (équation 2.46). Donc si l'on veut comparer les fractions volumiques des différentes classes de taille de précipités, on considère que pour chaque classe de taille les précipités ont la même composition en Zn (la composition en Mg et Cu est négligée ici notamment à cause du faible contraste électronique de ces éléments par rapport à celui du Zn).

$$\Delta\rho^2 = C_{Zn}^2 \left(\frac{f_{Zn} - f_{Al}}{\Omega}\right)^2 \tag{2.46}$$

Avec ρ la densité électronique, f_{Zn} et f_{Al} les facteurs de dispersion, Ω le volume atomique C_{Zn} la concentration atomique de Zn dans les précipités.

Ce type de modèle permet donc d'avoir des informations sur la distribution de taille (et la taille moyenne) et la fraction volumique d'une ou plusieurs familles de précipités. Plusieurs études ont montré que cette technique, parfois couplée à de la microscopie ou de la sonde atomique tomographique permet d'observer l'évolution des précipités à une échelle nanométrique notamment lors de traitements en fatigue ou traitements thermiques (*in-situ*)[38–44] ; un exemple est exposé dans la Figure 2. 27.

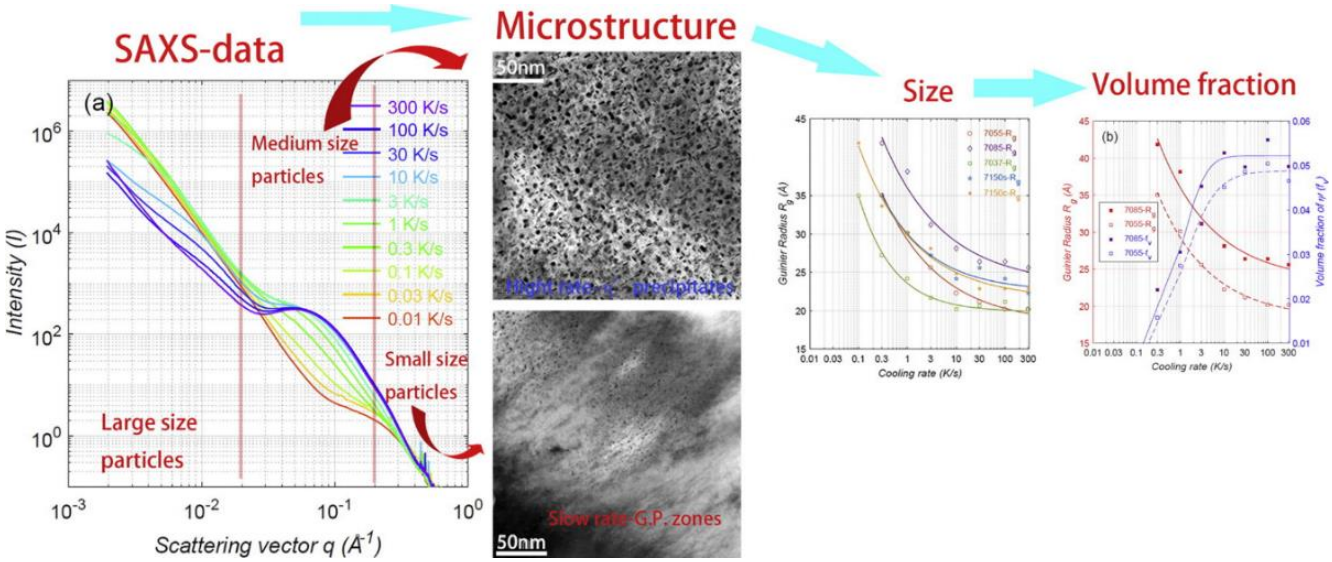


Figure 2. 27 : Analyse des précipités d'un alliage Al-Zn-Mg-Cu par SAXS et MET après différentes vitesses de trempe par Zhang et ces collaborateurs [40].

VI. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Cette technique, brevetée en 1963 par Perkin-Elmer, consiste en la mesure des libérations ou absorptions d'énergie d'un matériau lors d'un traitement en cycle thermique. Ces fluctuations d'énergies permettent d'obtenir des informations sur les évolutions de la microstructure d'un matériau. Dans le cas de cette étude, elle permet notamment d'observer les transformations de phases : la précipitation se traduisant par un pic exothermique et la dissolution par un pic endothermique. Elle peut également donner des informations sur la restauration et la recristallisation (pics exothermiques).

Pour cela, deux fours indépendants sont chauffés en même temps avec le même cycle thermique, dans l'un des fours on place un creuset avec l'échantillon et dans l'autre un creuset vide (référence). La machine enregistre la différence de flux de chaleur nécessaire pour maintenir les deux fours à la même température. Un thermogramme (flux thermique en fonction de la température) brut est obtenu et traité. En effet, après chaque analyse, une ligne de base polynomiale est soustraite des données. Cette ligne de base représente le flux thermique en fonction de la température de la solution solide riche en aluminium et de précipités insolubles. Le flux de chaleur restant est associé aux réactions qui se produisent, à l'état solide, lors de l'analyse DSC. Un exemple de thermogramme traité est présenté dans la Figure 2. 28.

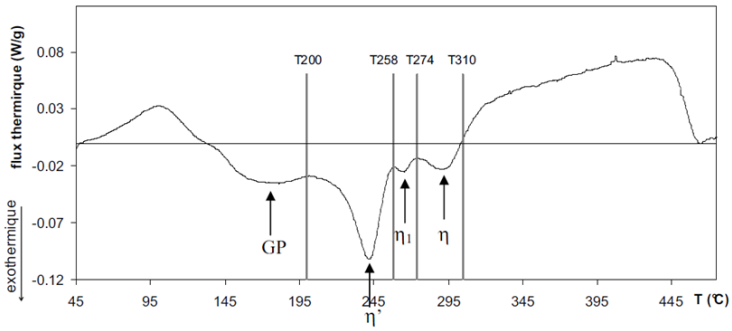


Figure 2. 28 : Thermogramme d'un alliage 7150 T3 (Al, Zn (6,22%), Cu (2,2%), Mg (2,17%) ; maturé 5 jours à l'ambiante) réalisé avec une rampe de 10°C/min. 4 pics exothermiques y sont observés (indiqués par les flèches) et permettent de mettre en évidence la séquence de précipitation de ce type d'alliage.[45]

Dans cette étude, les essais ont été réalisés sur un instrument Mettler Toledo dans des creusets en aluminium d'une contenance de 40µl pouvant accueillir un échantillon d'une taille moyenne de 3*3mm et pesant entre 30 et 50mg. Une rampe de 20°C/min jusqu'à 500°C permet d'observer toutes les transformations de phases de la séquence de précipitation.

VII. Diffraction des rayons-X (DRX)

L'objectif de la DRX est de déterminer les phases présentes dans les différents alliages, mais aussi de comparer les différents diffractogrammes afin de déterminer s'il y a des changements de structures, de paramètres de maille ou encore de phase en présence après déformation.

Un diffractomètre Brüker D8 du type θ/2θ a été utilisé. Les mesures ont été prises avec un temps de pose de 0,5 seconde avec un pas de 0,04°. La longueur d'onde utilisée ici est celle du cobalt de raie Kα : 0,179 nm. Le scan se fait sur un angle 2θ compris entre 30° et 100°. Les mesures sont répétées pendant 1h30 à température ambiante. Des diffractogrammes sont ainsi obtenus avec un bon rapport signal sur bruit. Ils sont ensuite traités numériquement (logiciel EVA DIFFRACTPLUS) de manière à retirer la contribution de la raie Kα2 du signal, on soustrait également le bruit de fond. Les pics sont alors identifiés manuellement grâce à une banque de données (PDF-2 release 2003 de l'ICDD).

VIII. Essais mécaniques

VIII.A. Microdureté Vickers

Dans cette étude, une pyramide à base carrée inversée en diamant d'angle au sommet 136° est utilisée. Une force *F* de 2942mN (pour une masse de 300g) est appliquée à l'indenteur, qui va légèrement s'enfoncer sur la surface de l'échantillon. Celui-ci est maintenu pendant un temps de 10s. La longueur, d, moyenne des deux diagonales de l'empreinte est mesurée à l'aide d'un système optique. La dureté Vickers *HV* est ensuite donnée par :

$$HV = \frac{2F\ sin\left(\frac{136}{2}\right)}{g\ d^2} \tag{2.47}$$

avec g l'accélération de la pesanteur (9,81m.s^{-2}).

Pour les disques de diamètre 10 mm, les mesures de dureté sont faites le long du diamètre tous les 0,5 ±0,05mm. Ce qui permet d'avoir une bonne représentation de l'évolution de la dureté en fonction de la distance au centre. L'incertitude de mesures est de ± 5%. (Figure 2. 29(a))

Pour les barrettes de dimension 1*10*100 mm (HPS), les mesures sont faites tous les 10±1mm dans la longueur et tous les 2,5±0,5mm dans la largeur (Figure 2. 29(b)).

Certaines mesures ont également été réalisées dans la section des échantillons afin de vérifier l'homogénéité de la déformation dans l'épaisseur.

VIII.B. Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine adaptée à des échantillons millimétriques dans le laboratoire du professeur Horita à l'université de Kyushu.

Les dimensions des barrettes de traction sont présentées dans la Figure 2. 29. Elles sont découpées dans les échantillons déformés par HPT et HPS par une machine d'électroérosion à fil (EDM) FANUC robocut α-C400iA comme présenté dans la Figure 2. 29(c) et (d).

L'essai de traction (horizontal) est réalisé à une vitesse de 3.10^{-3}s^{-1} sans extensomètre (micro-essai) et la courbe résultante est enregistrée par Wave LOGGER.

Les courbes conventionnelles de traction sont ensuite tracées selon la contrainte apparente σ :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \tag{2.48}$$

avec F la force appliquée et S_0 la section initiale. En fonction de la déformation apparente ε :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{2.49}$$

avec ΔL l'allongement absolue et L_0la longueur initiale.

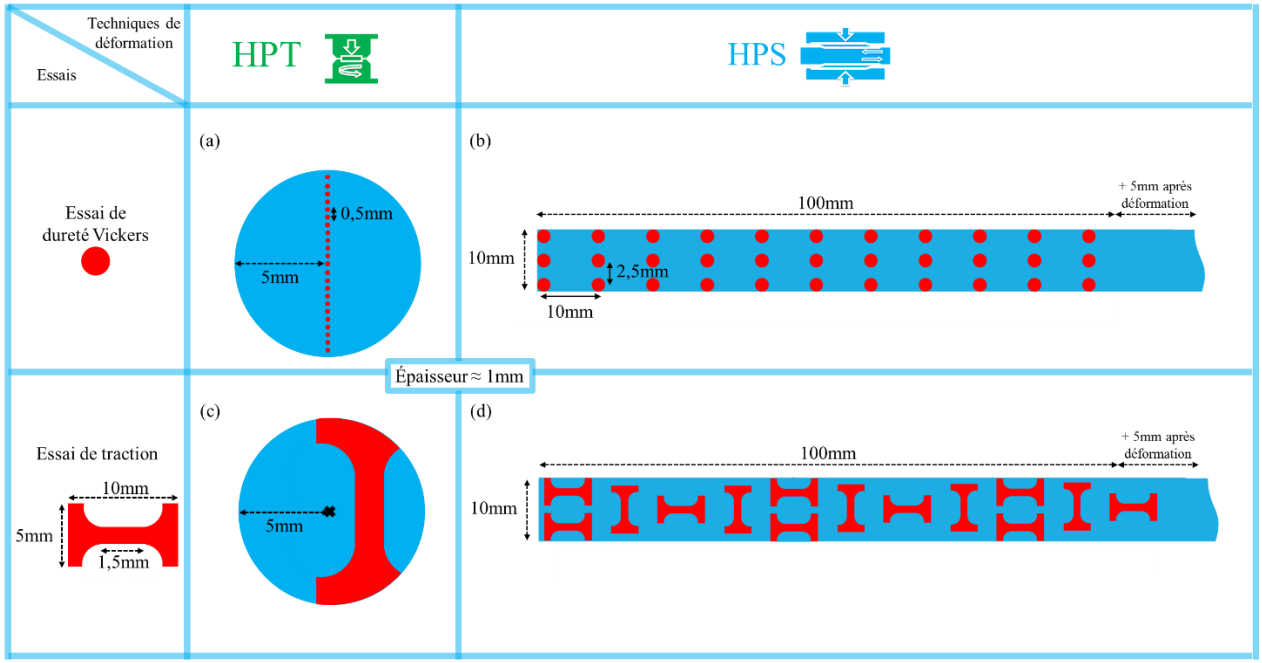


Figure 2. 29 : Schéma représentant la position des indentations sur les échantillons de (a) HPT et (b) HPS et les positions de prélèvement des essais de traction sur les échantillons (c) HPT et (d) HPS.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J.M. Cubero-Sesin, M. Arita, Z. Horita, High Strength and Electrical Conductivity of Al-Fe Alloys Produced by Synergistic Combination of High-Pressure Torsion and Aging, Adv. Eng. Mater. 17 (2015) 1792–1803. https://doi.org/10.1002/adem.201500103.

[2] J.M. Cubero-Sesin, H. In, M. Arita, H. Iwaoka, Z. Horita, High-pressure torsion for fabrication of high-strength and high-electrical conductivity Al micro-wires, J. Mater. Sci. 49 (2014) 6550–6557. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8240-1.

[3] J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Age Hardening in Ultrafine-Grained Al-2 Pct Fe Alloy Processed by High-Pressure Torsion, Metall. Mater. Trans. A. 46 (2015) 2614–2624. https://doi.org/10.1007/s11661-015-2876-6.

[4] I.R. Hughes, H. Jones, Coupled eutectic growth in Al-Fe alloys, J. Mater. Sci. 11 (1976) 1781–1793. https://doi.org/10.1007/BF00708256.

[5] A. Yamamoto, T. Kato, H. Tsubakino, Precipitation in an Al-300 ppm Fe Alloy, Mater. Trans. 45 (2004) 3106–3113. https://doi.org/10.2320/matertrans.45.3106.

[6] J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Strengthening of Al through addition of Fe and by processing with high-pressure torsion, J. Mater. Sci. 48 (2012) 4713–4722. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6935-8.

[7] B.L. Silva, A. Garcia, J.E. Spinelli, The effects of microstructure and intermetallic phases of directionally solidified Al–Fe alloys on microhardness, Mater. Lett. 89 (2012) 291–295. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.130.

[8] J.G. Barlock, L.F. Mondolfo, Structure of Some Aluminum-Iron-Magnesium- Manganese-Silicon Alloys, Z. Met. 66 (1975) 605–611.

[9] H.-L. Chen, Q. Chen, J. Bratberg, A. Engström, Predictions of Stable and Metastable Phase Formations in Aluminum Alloys, Mater. Today Proc. 2 (2015) 4939–4948. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.10.062.

[10] Y. Shi, Q. Pan, M. Li, Z. Liu, Z. Huang, Microstructural evolution during homogenization of DC cast 7085 aluminum alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 25 (2015) 3560–3568. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63993-0.

[11] L. Wan, Y.-L. Deng, L.-Y. Ye, Y. Zhang, The natural ageing effect on pre-ageing kinetics of Al-Zn-Mg alloy, J. Alloys Compd. 776 (2019) 469–474. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.338.

[12] S. Liu, C. Li, S. Han, Y. Deng, X. Zhang, Effect of natural aging on quench-induced inhomogeneity of microstructure and hardness in high strength 7055 aluminum alloy, J. Alloys Compd. 625 (2015) 34–43. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.195.

[13] E. Rauch, M. Véron, S. Nicolopoulos, D. Bultreys, Orientation and Phase Mapping in TEM Microscopy (EBSD-TEM Like): Applications to Materials Science, Solid State Phenom. 186 (2012) 13–15. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.186.13.

[14] E. Rauch, S. Rouvimov, S. Nicolopoulos, P. Moeck, High Throughput Automated Crystal Orientation and Phase Mapping of Nanoparticles from HREM - TEM Images, Microsc. Microanal. 15 (2009) 756–757. https://doi.org/10.1017/S1431927609099607.

[15] D. Viladot, M. Véron, M. Gemmi, F. Peiró, J. Portillo, S. Estradé, J. Mendoza, N. Llorca-Isern, S. Nicolopoulos, Orientation and phase mapping in the transmission electron microscope using precession-assisted diffraction spot recognition: state-of-the-art results, J. Microsc. 252 (2013) 23–34. https://doi.org/10.1111/jmi.12065.

[16] E.F. Rauch, L. Dupuy, Rapid spot diffraction patterns idendification through template matching, Arch. Metall. Mater. Vol. 50, iss. 1 (2005) 87–99.

[17] E.F. Rauch, M. Véron, Automated crystal orientation and phase mapping in TEM, Mater. Charact. 98 (2014) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.08.010.

[18] J.R. Michael, R.P. Goehner, Advances in backscattered-electron Kikuchi patterns for crystallographic phase identification, in: Proc. Annu. Meet.-ELECTRON Microsc. Soc. Am., SAN FRANCISCO PRESS, 1994: pp. 596–596.

[19] Nanomegas. Advanced Tools for electron diffraction, (2018). http://www.nanomegas.com/.

[20] L.P. Kubin, A. Mortensen, Geometrically necessary dislocations and strain-gradient plasticity: a few critical issues, Scr. Mater. 48 (2003) 119–125. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00335-4.

[21] H. Gao, Y. Huang, W.D. Nix, J.W. Hutchinson, Mechanism-based strain gradient plasticity— I. Theory, J. Mech. Phys. Solids. 47 (1999) 1239–1263. https://doi.org/10.1016/S0022-5096(98)00103-3.

[22] M. Calcagnotto, D. Ponge, E. Demir, D. Raabe, Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD, Mater. Sci. Eng. A. 527 (2010) 2738–2746. https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.004.

[23] Y. Takayama, J.A. Szpunar, H. Kato, Analysis of Intragranular Misorientation Related to Deformation in an Al-Mg-Mn Alloy, Mater. Sci. Forum. (2005). https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.495-497.1049.

[24] Q. Liu, D. Juul Jensen, N. Hansen, Effect of grain orientation on deformation structure in cold-rolled polycrystalline aluminium, Acta Mater. 46 (1998) 5819–5838. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00229-8.

[25] Y. Takayama, J.A. Szpunar, Stored Energy and Taylor Factor Relation in an Al-Mg-Mn Alloy Sheet Worked by Continuous Cyclic Bending, Mater. Trans. 45 (2004) 2316–2325. https://doi.org/10.2320/matertrans.45.2316.

[26] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, Atom Probe Microscopy, Springer-Verlag, New York, 2012. https://www.springer.com/us/book/9781461434351 (accessed May 15, 2019).

[27] W. Lefebvre-Ulrikson, Atom probe tomography: put theory into practice, 1st edition, London : Academic Press, 2016.

[28] University of Oxford, (n.d.). http://www.ox.ac.uk/.

[29] R. Badyka, Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de vieillissement de la ferrite d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, thesis, Normandie, 2018. http://www.theses.fr/2018NORMR072.

[30] A. Guiner, G. Fournet, C. Walker, K.L. Yudowitch, Small angle scattering of X-rays, Jahn Willey-Champan New-York. (1955).

[31] O. Glatter, O. Kratky, Small angle x-ray scattering, Academic Press, London; New York, 1982.

[32] G. Kostorz, Small-angle scattering studies of phase separation and defects in inorganic materials, J. Appl. Crystallogr. 24 (1991) 444–456. https://doi.org/10.1107/S0021889891002467.

[33] G. Kostorz, X-ray and Neutron Scattering, in: D.E. Laughlin, K. Hono (Eds.), Phys. Metall. Fifth Ed., Elsevier, Oxford, 1996: pp. 1116–1199. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00013-7.

[34] F. De Geuser, A. Deschamps, Precipitate characterisation in metallic systems by small-angle X-ray or neutron scattering, Comptes Rendus Phys. 13 (2012) 246–256. https://doi.org/10.1016/j.crhy.2011.12.008.

[35] M. Girault, Etude d'un plasma généré lors d'un traitement de surface métallique par ablation laser dans l'air : caractérisations du rayonnement et des nanoparticules induits, thesis, Dijon, 2015. http://www.theses.fr/2015DIJOS028 (accessed May 21, 2019).

[36] J.K. Percus, G.J. Yevick, Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates, Phys. Rev. 110 (1958) 1–13. https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.1.

[37] A. Deschamps, F. De Geuser, Z. Horita, S. Lee, G. Renou, Precipitation kinetics in a severely plastically deformed 7075 aluminium alloy, Acta Mater. 66 (2014) 105–117. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.071.

[38] M. Dumont, A. Steuwer, A. Deschamps, M. Peel, P.J. Withers, Microstructure mapping in friction stir welds of 7449 aluminium alloy using SAXS, Acta Mater. 54 (2006) 4793–4801. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.015.

[39] M. Dumont, W. Lefebvre, B. Doisneau-Cottignies, A. Deschamps, Characterisation of the composition and volume fraction of η′ and η precipitates in an Al–Zn–Mg alloy by a combination of atom probe, small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy, Acta Mater. 53 (2005) 2881–2892. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.03.004.

[40] Y. Zhang, D. Pelliccia, B. Milkereit, N. Kirby, M.J. Starink, P.A. Rometsch, Analysis of age hardening precipitates of Al-Zn-Mg-Cu alloys in a wide range of quenching rates using small angle X-ray scattering, Mater. Des. 142 (2018) 259–267. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.01.037.

[41] C.R. Hutchinson, F. de Geuser, Y. Chen, A. Deschamps, Quantitative measurements of dynamic precipitation during fatigue of an Al–Zn–Mg–(Cu) alloy using small-angle X-ray scattering, Acta Mater. 74 (2014) 96–109. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.027.

[42] A. Deschamps, F. de Geuser, Quantitative Characterization of Precipitate Microstructures in Metallic Alloys Using Small-Angle Scattering, Metall. Mater. Trans. A. 44 (2012) 77–86. https://doi.org/10.1007/s11661-012-1435-7.

[43] G. Fribourg, Y. Bréchet, A. Deschamps, A. Simar, Microstructure-based modelling of isotropic and kinematic strain hardening in a precipitation-hardened aluminium alloy, Acta Mater. 59 (2011) 3621–3635. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.02.035.

[44] A. Deschamps, G. Fribourg, Y. Bréchet, J.L. Chemin, C.R. Hutchinson, In situ evaluation of dynamic precipitation during plastic straining of an Al–Zn–Mg–Cu alloy, Acta Mater. 60 (2012) 1905–1916. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.002.

[45] T. Marlaud, Microstructures de précipitation et mécanismes de corrosion feuilletante dans les alliages d'aluminium de la série 7000 à très hautes caractéristiques mécaniques, phd thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008.

CHAPITRE 3

Cette première partie du projet a pour but d'étudier la fragmentation des particules intermétalliques enrichies en fer dans une matrice d'aluminium, et la diminution de la taille de grains en fonction du taux de déformation appliqué. Nous vérifierons également si les particules fragmentées sont capables d'épingler les joints de grains lors d'un traitement thermique et déterminerons les limites du concept.

Ce chapitre commencera par une rapide étude de la microstructure avant déformation. En second lieu seront détaillés l'influence du taux de déformation sur la microstructure et la microdureté. Et enfin, il se terminera par l'analyse de la stabilité thermique.

SOMMAIRE CHAPITRE 3

I. Influence du taux de déformation et des recuits sur la microdureté de l'alliage Al-Fe 103

II. Influence de la déformation sur la microstructure 104

II.A. Taille de grains en fonction du taux de déformation 104
II.B. Influence de la déformation plastique intense sur les particules intermétalliques 105
II.B.1. Fragmentation des particules intermétalliques 105
II.B.2. Dissolution des particules intermétalliques lors de la déformation intense 107

III. Évolution microstructurale au chauffage 110

III.A. Évolution de la population de particules intermétalliques 110
III.B. Évolution de la taille de grains 113
III.C. Stabilisation des joints de grains par épinglage de Zener 115

IV. Relation entre microdureté et microstructure 116

V. Conclusions et perspectives 118

I. Influence du taux de déformation et des recuits sur la microdureté de l'alliage Al-Fe

Les mesures de microdureté ont été utilisées afin d'évaluer l'influence de la déformation par HPT et des différents traitements thermiques sur la réponse mécanique de l'alliage.

La Figure 3. 1 montre la microdureté de l'alliage brut de coulée et après différents taux de déformation par HPT en fonction de la distance depuis le centre du disque. Une microdureté moyenne de 43±3HV est mesurée pour l'échantillon brut de coulée, elle est homogène le long du rayon du disque. Après 10 tours par HPT (Figure 3. 1 courbe verte), la dureté est significativement supérieure à l'état initial avec un fort gradient depuis le centre (72±7HV) jusqu'au bord du disque (145±9HV). Ce comportement est commun lors des déformations modérées par HPT [1–6]. Il résulte du gradient de cisaillement le long du rayon induit par la torsion. Après 100 tours (Figure 3. 1 courbe jaune), le gradient est moins prononcé. Une saturation autour de 173±18HV est atteinte excepté dans la région centrale du disque (0,5mm depuis le centre). La dureté devient complètement homogène le long du rayon après 1000 tours (Figure 3. 1 courbe rouge) avec une valeur moyenne de 200±22HV. Ainsi, même après 100 tours, la saturation de la dureté le long du rayon n'est pas atteinte, cela montre qu'il y a des changements microstructuraux jusqu'à 1000 tours.

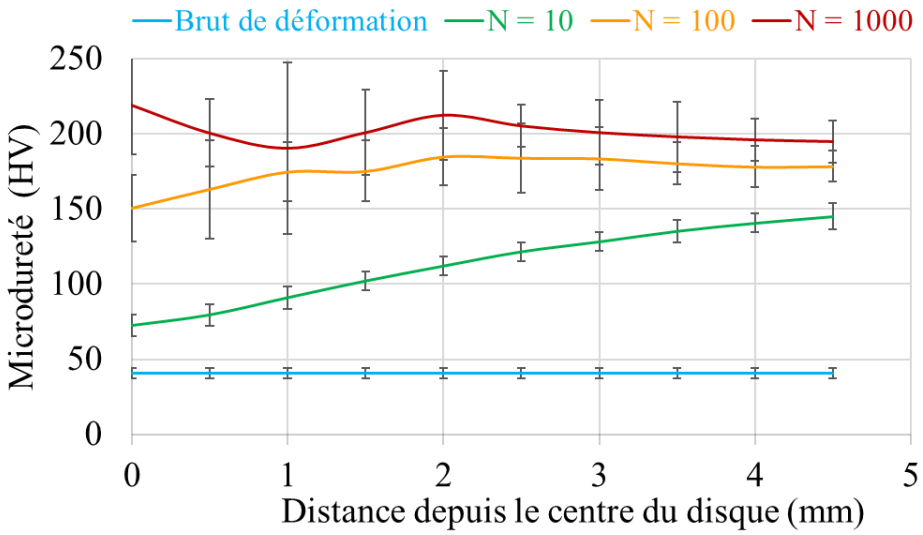


Figure 3. 1 : Évolution de la microdureté (HV) avant et après déformation

La Figure 3. 2 montre l'évolution de la dureté en fonction du taux de déformation pour les échantillons déformés à (a) 10 tours, (b) 100 tours et (c) 1000 tours ainsi que son évolution en fonction des différents recuits. Les recuits à 150°C et 200°C pendant 1h montrent une légère augmentation de la dureté pour les échantillons N = 10 et N = 100 (Figure 3. 2(a) et (b)), alors qu'elle reste constante pour l'échantillon N = 1000 (Figure 3. 2(c)). Cependant, après un recuit à 250°C pendant 1h, une chute significative de la dureté est constatée pour tous les taux de déformation, elle s'accompagne d'une réduction importante du gradient initial.

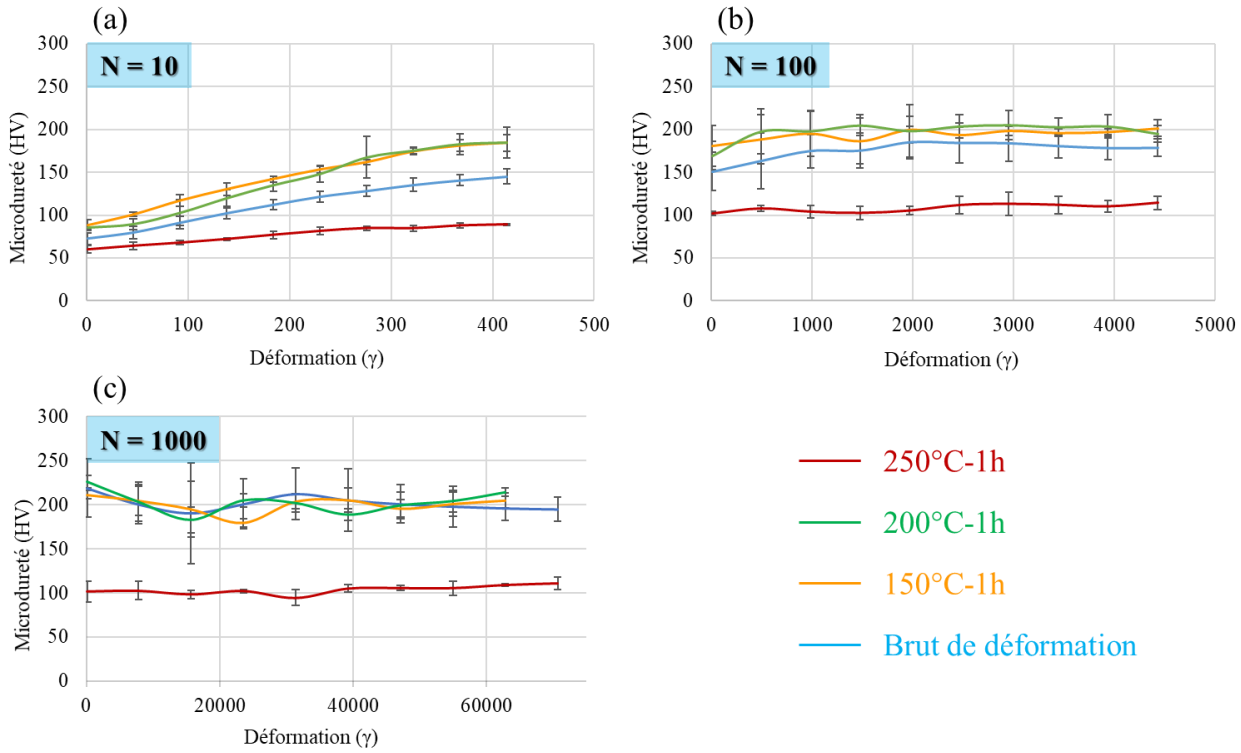


Figure 3. 2 : Évolution de la microdureté (HV) après recuits à différentes températures et pour différents taux de déformation : (a) N= 10 tours, (b) N=100 tours et (c) N = 1000 tours.

II. Influence de la déformation sur la microstructure

II.A. Taille de grains en fonction du taux de déformation

Des grains ultrafins avec une taille moyenne inférieure au micromètre sont clairement mis en évidence sur les cartographies d'orientation ASTAR (Figure 3. 3(a), (b) et (c)).

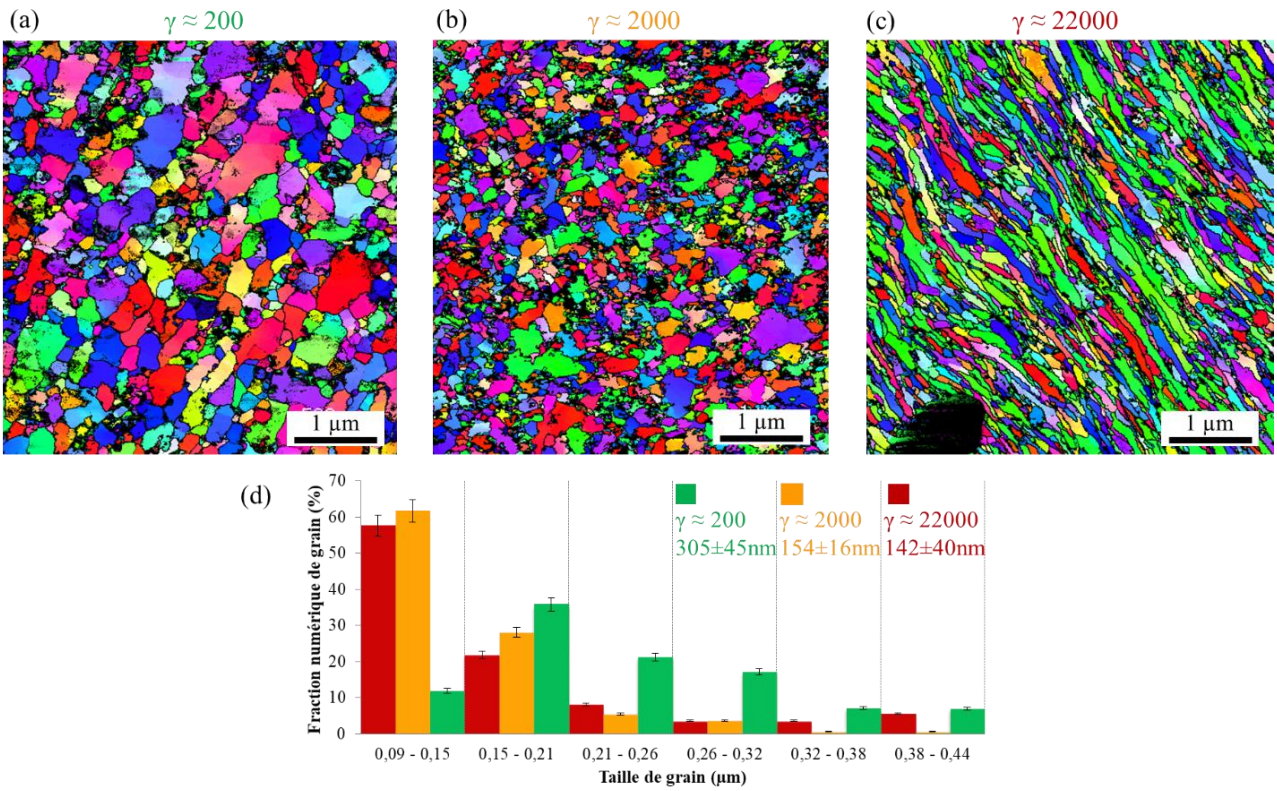


Figure 3. 3 : Cartographies d'orientation ASTAR pour les échantillons déformés à (a) γ ≈ 200, (b) γ ≈ 2000 et (c) γ ≈ 22000. (d) Distribution de la taille des grains en fonction du taux de déformation.

Après γ ≈ 200 par HPT la taille de grains atteinte est déjà submicrométrique (305±45nm) ce qui est en accord avec les travaux de la littérature sur des alliages similaires [7,8], mais significativement inférieur à la taille moyenne obtenue sur de l'aluminium pur à des taux de déformation similaires (800nm) [3]. Ceci s'explique par la présence d'une seconde phase pouvant induire une contrainte locale supérieure près des particules et ainsi aider à l'affinement de la taille de grains [9]. Elle continue de décroitre pour γ ≈ 2000 pour atteindre une taille moyenne de 154±16nm. Après une déformation à γ ≈ 22000, la taille de grains (142±40nm) n'a pas beaucoup évolué par rapport à l'échantillon déformé à 100 tours, cependant un changement significatif de leur morphologie apparait clairement. Les grains deviennent allongés avec un rapport d'aspect compris entre 3 et 4. Les distributions de taille de grains sont représentées et comparées dans la Figure 3. 3(d).

II.B. Influence de la déformation plastique intense sur les particules intermétalliques

II.B.1. Fragmentation des particules intermétalliques

Les images en STEM-HAADF de la Figure 3. 4 permettent d'observer l'impact de la déformation sur les particules intermétalliques Al_6Fe.

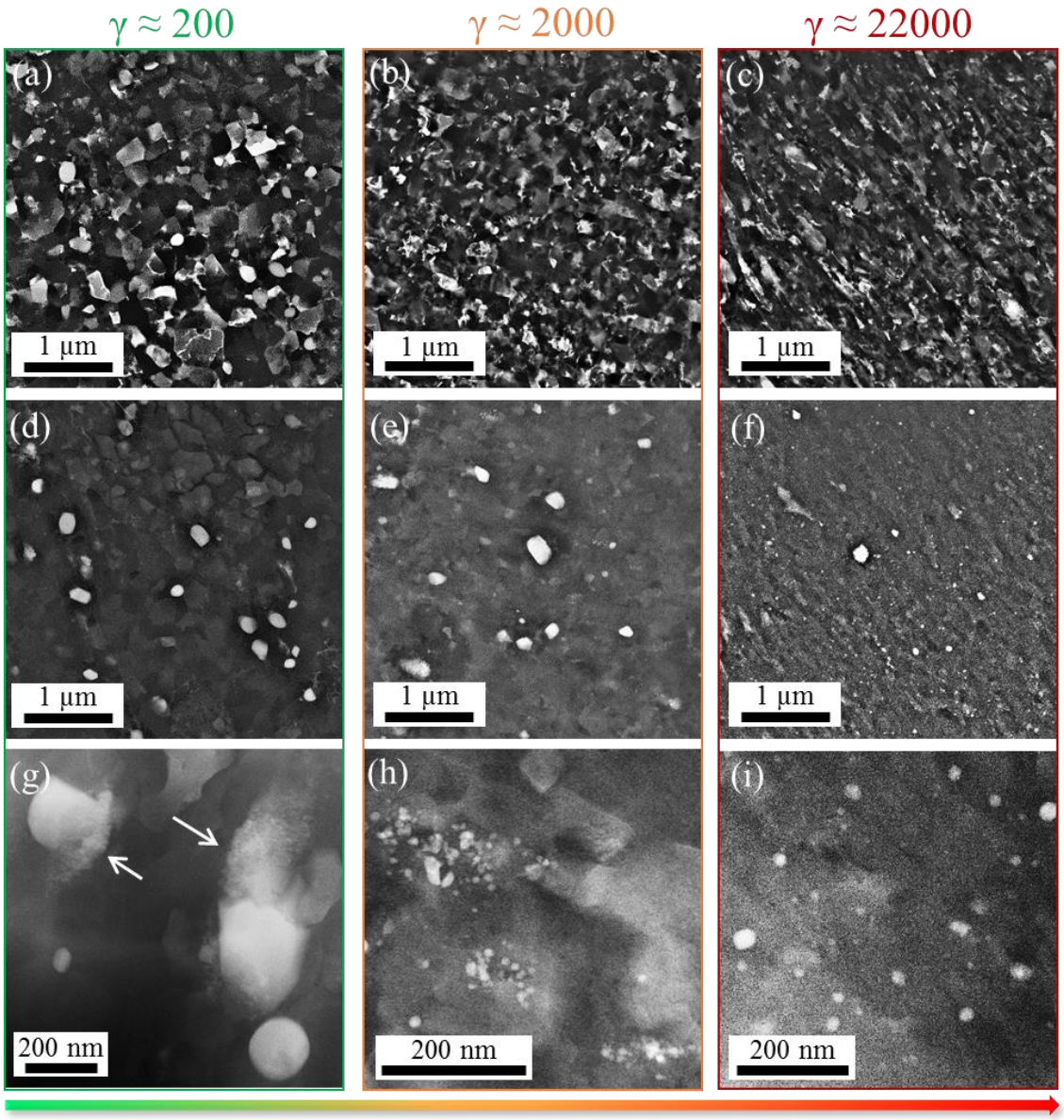


Figure 3. 4 : Images STEM-DF (a, b, c) et STEM-HAADF (d, e, f, g, h, i) des échantillons après déformation par HPT avec γ ≈ 200 (a, d, g), γ ≈ 2000 (b, e, h) et γ ≈ 22000 (c, f, i).

Après γ ≈ 200, les particules passent d'une taille moyenne de 240 nm (brut de coulée) à 130nm : Figure 3. 4(d)), et aucune particule allongée comme dans la Figure 2. 2(b) (page 66 du chapitre 2) n'est retrouvée. La structure eutectique initiale est donc complètement transformée en une microstructure à grains ultrafins (UFG) équiaxe.

À plus fort grandissement, la fragmentation des particules est observable (flèches sur la Figure 3. 4(g)). Les particules allongées dans l'état brut de coulée se sont toutes fragmentées, ne laissant que des particules équiaxes. Après γ ≈ 2000 (Figure 3. 4(e)), nombre de ces particules se retrouvent elles-mêmes fragmentées augmentant alors leur densité numérique (Figure 3. 4(h)). La taille moyenne des particules atteint alors 70nm mais leur distribution dans la matrice reste très inhomogène. Après γ ≈ 22000, quasiment toutes les particules de départ sont fragmentées, la taille moyenne atteinte est alors de 40nm. De plus leur distribution est homogène dans la matrice (Figure 3. 4(i, f)).

L'évolution de la distribution de taille des particules et de la fraction volumique relative mesurée grâce aux images STEM-HAADF et présentée en Figure 3. 5. Ceux-ci montrent qu'une déformation élevée (ici γ=22000) est nécessaire afin d'obtenir une fragmentation des particules intermétalliques sous forme nanométrique avec une distribution homogène dans la matrice.

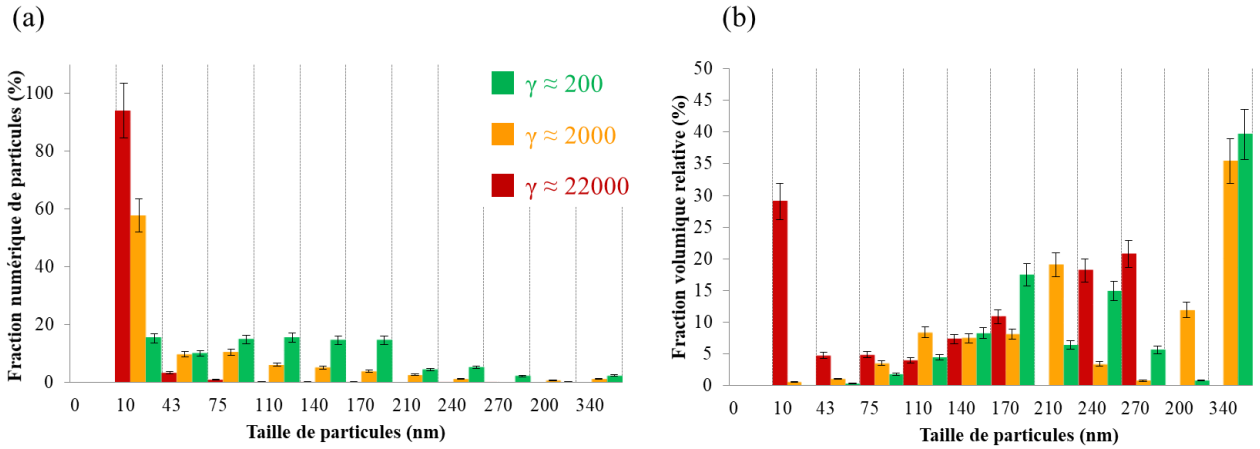


Figure 3. 5 : Distributions de (a) la taille des particules et (b) la fraction volumique des particules après γ ≈ 200, γ ≈ 2000 et γ ≈ 22000 par HPT.

L'identification de clichés de diffraction en MET ainsi que des analyses EDS sur de nombreuses particules fragmentées ont permis de montrer que la déformation n'induit pas de changement de phase et que leur structure est toujours Al_6Fe.

La mesure de la fraction volumique des particules intermétalliques à partir des images STEM-HAADF a seulement pu être effectuée pour l'échantillon déformé à γ ≈ 22000 (seul état où elles sont réparties de façon homogène dans la matrice). En supposant que les particules sont sphériques et en utilisant la distribution de taille de la Figure 3. 5(a), la fraction volumique d'intermétalliques Al_6Fe est estimée entre 1,43 et 3,34% (pour des épaisseurs de lames MET comprises entre 30 et 70nm). Cette fraction est significativement inférieure à celle de l'échantillon brut de coulée : 7,14±0,51%. Ceci suggère une dissolution partielle des particules intermétalliques induite par la déformation (cf. Chapitre 1). Notons cependant qu'aucun contraste pouvant être attribué à la ségrégation du fer au niveau des joints de grains sur les images STEM-HAADF n'a pu être observé. Ceci suggère donc la formation d'une solution solide sursaturée de fer.

II.B.2. Dissolution des particules intermétalliques lors de la déformation intense

Il a en effet été suggéré, sur la base de données DRX, que dans les alliages Al-Fe, les particules intermétalliques pouvaient se dissoudre pendant la déformation plastique intense et créer une solution solide sursaturée [7,10–16]. Notons que la solubilité du fer dans l'aluminium étant extrêmement faible (entre 0,025 et 0,052 %at. pour des températures de 655 à 660°C [17–19]). Des analyses en SAT ont été effectuées afin de révéler la distribution des atomes de fer dans l'échantillon après déformation (γ ≈ 22000 par HPT) : un des volumes analysés est présenté sur la Figure 3. 6. Il montre plusieurs particules riches en fer (Figure 3. 6 (1, 2, 3, 4, 5)) et une ségrégation le long d'une ligne (Figure 3. 6, flèches).

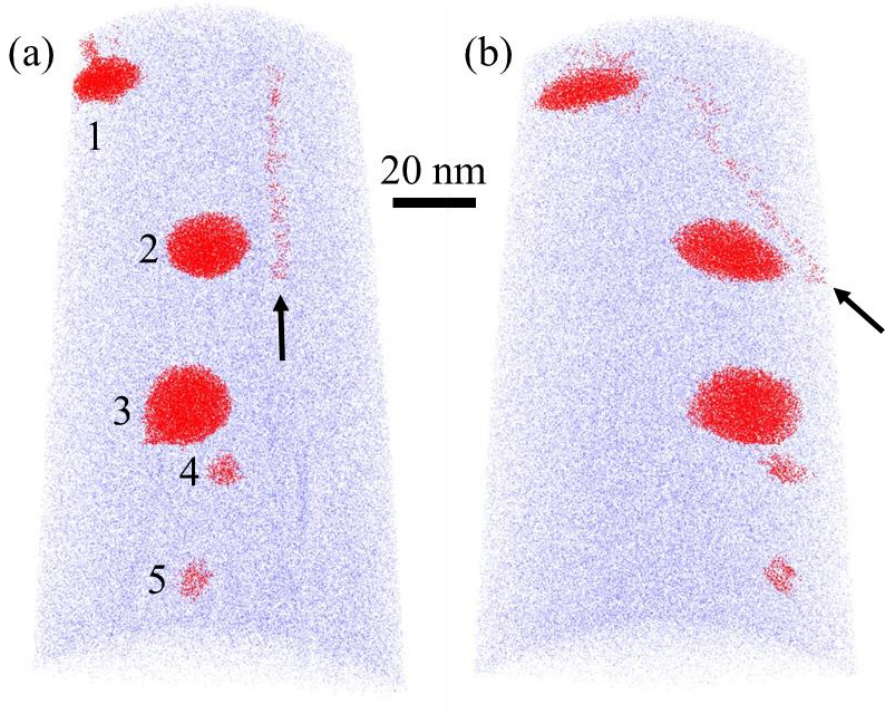


*Figure 3. 6 : (a) Reconstruction d'un volume 3D (67*64*165 nm^3) analysé par SAT d'un échantillon déformé à γ ≈ 22000. (b) Même volume tourné de 90° le long de l'axe vertical. Les données ont été filtrées (Chapitre 2) afin de faire ressortir cinq particules riches en fer (1, 2, 3, 4, 5) et une ségrégation de fer le long d'une ligne (flèches). L'aluminium est représenté en bleu.*

La concentration moyenne en fer des cinq particules de la Figure 3. 6 est de 12,30 ± 0,14 %at., proche de la stœchiométrie de la phase Al_6Fe. Le filtrage a également permis de mettre en évidence un enrichissement local en fer le long d'une ligne. Il pourrait s'agir d'une ségrégation de fer le long d'une dislocation.

La concentration en fer dans la matrice (hors particules et ségrégation) a été mesurée dans plusieurs zones, elle est comprise entre 0,62 et 0,82 %at., ce qui est dix fois supérieur à la solubilité d'équilibre à 660°C. Ces mesures semblent donc confirmer la dissolution partielle de la phase Al_6Fe lors de la déformation intense.

Cette mesure est comparée aux analyses des images MET (avec l'hypothèse que l'épaisseur de la lame MET fait entre 30 et 70nm). La fraction volumique estimée de la phase Al_6Fe après γ ≈ 22000 par HPT va de 1,43% à 3,34%, elle est donc inférieure à celle de l'alliage brut de coulé qui est de 7,14±0,51%. Par conséquent, une fraction de 4,75±1,47% de particules Al_6Fe est dissoute dans la matrice correspondant à une concentration de fer en solution solide de 0,47 à 0,89%at. Cette concentration est proche de celle trouvée en SAT.

Afin d'essayer de mettre en relation le taux de particules dissoutes avec le taux de déformation, les échantillons déformés à γ ≈ 200 et γ ≈ 2000 ont également été analysés. Cependant, très peu de volumes ont été obtenus et l'hétérogénéité de la microstructure à ces étapes rendent les résultats peu fiables statistiquement. Néanmoins la concentration en fer obtenue pour γ ≈ 200 (deux volumes) : 0,72±0,01%at. et 0,67±0,02%at., et pour γ ≈ 2000 (un volume) : 1,01±0,01%at. montrent que dès γ ≈ 200 du fer se trouve déjà en solution solide.

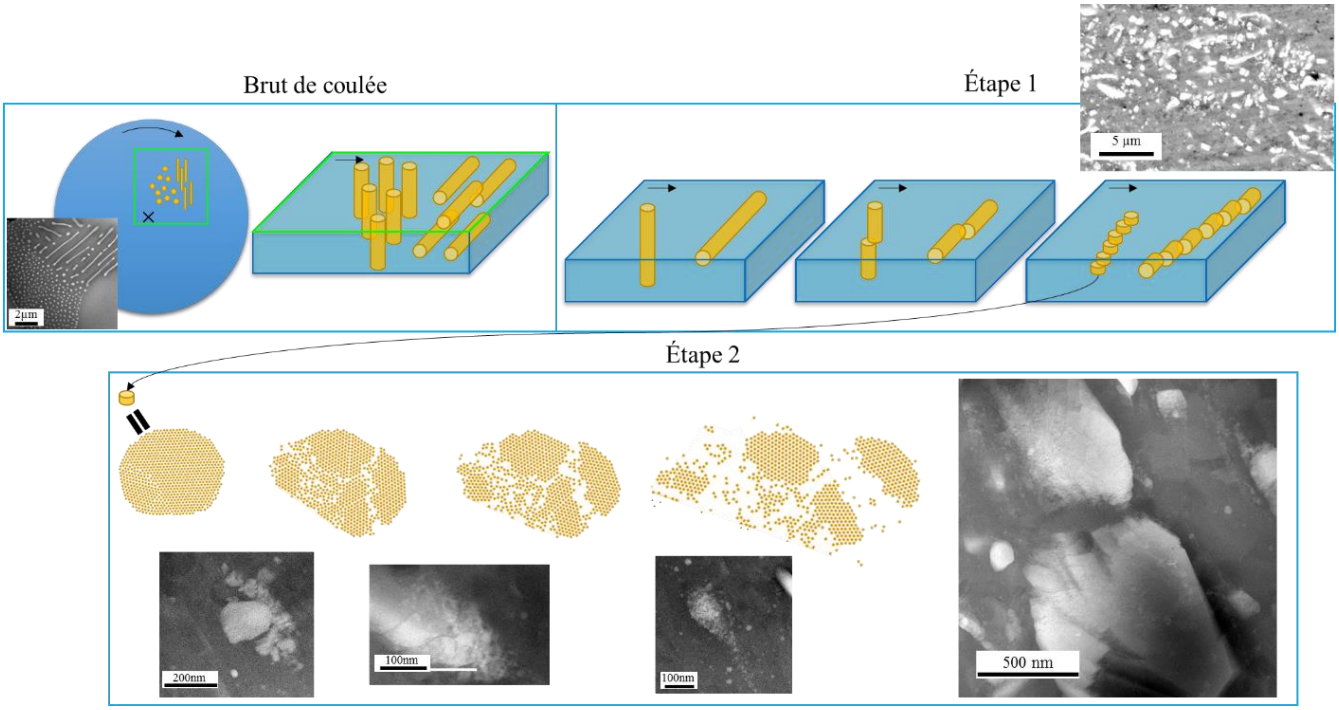


Figure 3. 7 : Schémas de la fragmentation des particules intermétalliques lors de la déformation plastique intense. Étape 2 inspiré de [20].

Les particules intermétalliques commenceraient donc par se fragmenter dans la longueur (étape 1 Figure 3. 7) puis les fragments se fragmenteraient à leur tour jusqu'à atteindre une taille de quelques nanomètres (étape 2 Figure 3. 7). Simultanément, ces particules commenceraient à se dissoudre dans la matrice formant une solution solide sursaturée qui s'homogénéiserait avec la déformation. Il pourrait également y avoir une forte interaction entre le fer et les dislocations (ligne sur Figure 3. 6). Les dislocations pourraient, en effet, cisailler les particules intermétalliques et entraîner des atomes de fer hors des particules et ainsi aider progressivement à leur dissolution [21, 22].

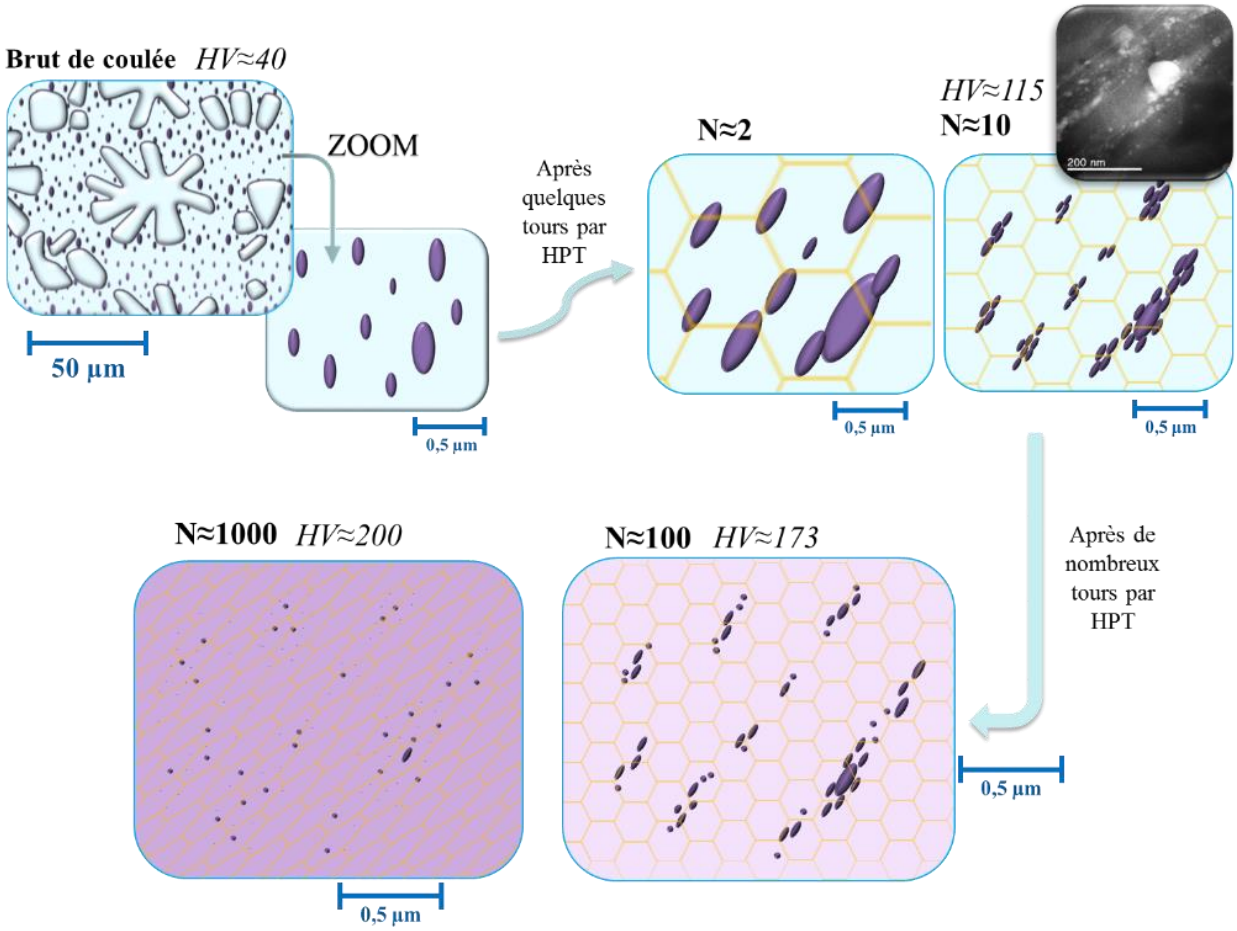


Figure 3. 8 : Schéma de l'influence de la déformation plastique intense par HPT sur la microstructure de l'alliage Al-Fe.

Ainsi une déformation élevée conduit à la fragmentation, la dispersion et la dissolution partielle des particules métastables Al_6Fe dans la matrice d'aluminium, ainsi qu'à une diminution de la taille des grains (Figure 3. 8). La suite porte sur la stabilité thermique de ces structures à grains ultrafins, et donc la stabilité des particules intermétalliques et de la solution solide ainsi que l'évolution de la taille de grains.

III. Évolution microstructurale au chauffage

III.A. Évolution de la population de particules intermétalliques

L'évolution de la solution solide riche en fer et des particules d'Al_6Fe non-dissoutes ont été suivies à travers différents recuits par EDS, par des cartographies de phases faites en ASTAR et des analyses SAT permettent de suivre l'évolution des phases et de la solution solide après recuit. Les analyses EDS montrent qu'après recuit, il y a la présence de deux phases riches en fer, Al_6Fe et $Al_{13}Fe_4$ qui est la phase d'équilibre. Les analyses des clichés de diffraction en ASTAR révèlent également la présence de ces deux phases (Figure 3. 9(b)). Enfin les mesures de composition en SAT (un exemple dans la Figure 3. 9(a)) donnent un pourcentage très faible de fer dans la matrice (0,03±0,01%at. Fe), les particules analysées en sonde sont toutes de la phase Al_6Fe (deux volumes).

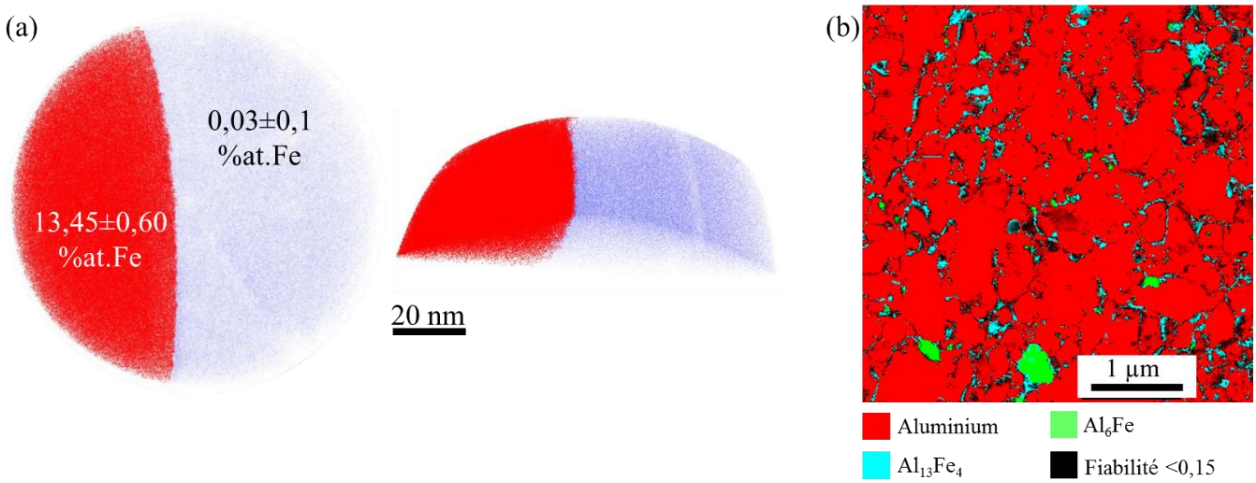


Figure 3. 9 : (a) Reconstruction 3D d'un volume analysé en SAT. En rouge la particule riche en fer et en bleu les atomes d'aluminium. (b)Cartographie de phases faite en ASTAR d'un échantillon déformé avec $\gamma \approx 22000$ et recuit à 250°C pendant 1h en statique.

Un recuit *in-situ* a permis de suivre l'évolution de la décomposition de la solution solide sursaturée et de la croissance/coalescence des particules riches en fer ainsi que leur impact sur la mobilité des joints de grains. Le recuit effectué en STEM *in-situ* sur les échantillons déformés par HPT est composé de plusieurs paliers : un premier palier à 250°C maintenu pendant 2h et un second à 300°C d'une heure (illustré par un graphique de la Figure 3. 10).

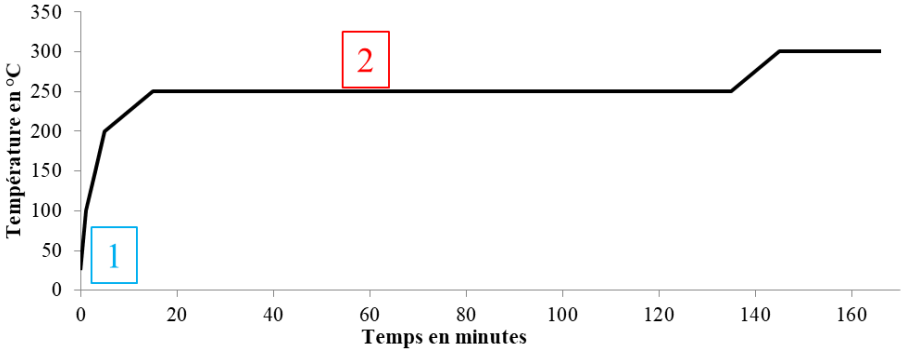


Figure 3. 10 : Rampe en température appliquée lors des essais en STEM in-situ. Les points 1 et 2 représentent les temps auxquels les images de la Figure 3. 11 ont été effectuées.

Les images de la Figure 3. 11 permettent de suivre l'évolution de la taille et de l'emplacement des particules intermétalliques. Ces images montrent que lors du recuit, certaines particules croissent (entourées en vert), certaines ont germé aux joints de grains (entourées en orange) et enfin d'autres ne montrent pas de changement significatif (entourées en bleu). On remarque qu'il n'y a pas de germination des particules intermétalliques à l'intérieur des grains.

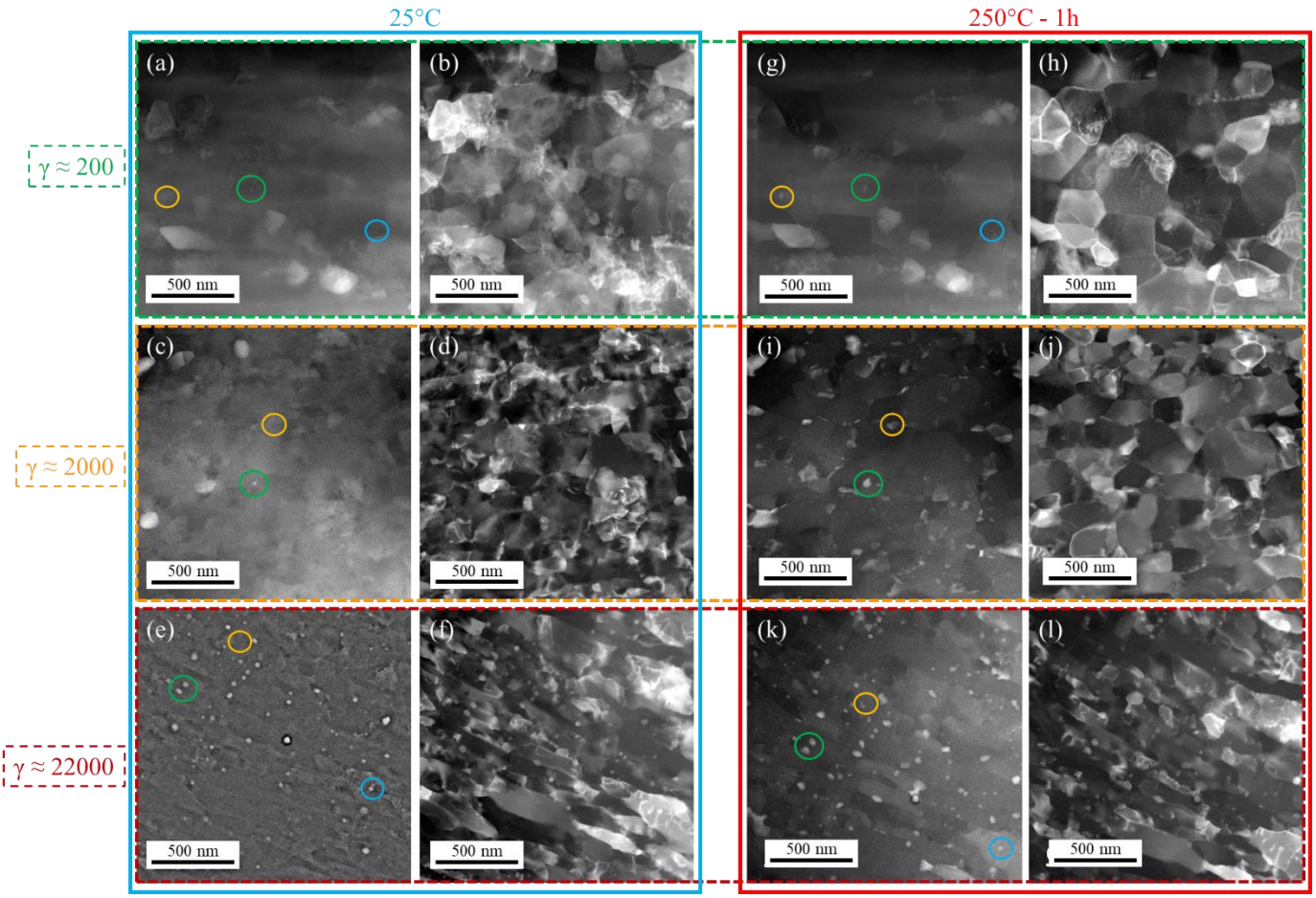


Figure 3. 11 : Images STEM-DF (b, d, f, h, j, l) et STEM-HAADF (a, c, e, g, i, k) des échantillons déformés à γ ≈ 200 (a, b, g, h), à γ ≈ 2000 (c, d, i, j)et γ ≈ 22000 (e, f, k, l) à température ambiante (a, b, c, d, e, f) et après un recuit in-situ à 250°C pendant 1h (g, h, i, j, k, l). Les cercles sont des repères pour suivre l'évolution des particules individuellement, les images ont été prises sur les mêmes zones, les légers décalages correspondent à une dérive non-compensée parfaitement.

L'évolution de certaines particules a pu être suivie lors du recuit. La Figure 3. 12 montre qu'il existe bien différentes familles de particules : celles avec un fort taux de croissance (ligne verte), celles avec un taux de croissance plus faible (ligne orange) et celles avec un taux de croissance pratiquement nul (ligne bleue). Cette différence de vitesse de croissance est singulière par rapport à de la germination/croissance classique (cf. Chapitre 1). Dans la littérature, la diffusion du fer dans l'aluminium a été largement étudiée [23–28], le facteur pré-exponentiel D_0 est compris entre 91 et 5,3 10^{-3} m²/s et l'énergie d'activation Q entre 183,4 et 258,7 kJ/mol. Cela permet d'obtenir le coefficient de diffusion $\left(D = D_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)}\right)$ en volume du fer dans l'aluminium à une température de 250°C. Afin d'estimer la distance équivalente de diffusion X en fonction du temps t, l'équation suivante a été utilisée [29,30] :

$$X = \sqrt{6Dt} \tag{3.1}$$

Pour 1h à 250°C la distance parcourue par les atomes de fer dans l'aluminium en volume est comprise entre 0,2< X(nm) <8,7. Ces valeurs sont inférieures à la distance entre particules ou entre joints de grains. Par conséquent, cela indique que la diffusion du fer est fortement favorisée par les défauts cristallins tels que les dislocations et les joints de grains. L'hétérogénéité de la vitesse de croissance des particules doit donc être dépendante de la localisation des particules dans la structure à grains ultrafins (sur un joint de grains, une

jonction triple ou encore le long d'une dislocation) (Figure 3. 12(b)). De plus, les hétérogénéités de distribution des atomes de fer après hyperdéformation peuvent également impacter la vitesse de croissance locale des particules. Notons enfin que cette diffusion accrue engendre une coalescence rapide des particules qui pourrait devenir néfaste dans le cas d'un épinglage de Zener en réduisant rapidement la fraction numérique de particules pendant les recuits.

Une conclusion possible est que les particules de forme stable proviennent de la précipitation du fer en solution solide sursaturée, elles germent et croissent alors sur les défauts. Le fer en solution solide permettrait également de contribuer à la croissance des particules métastables encore présentes après la déformation.

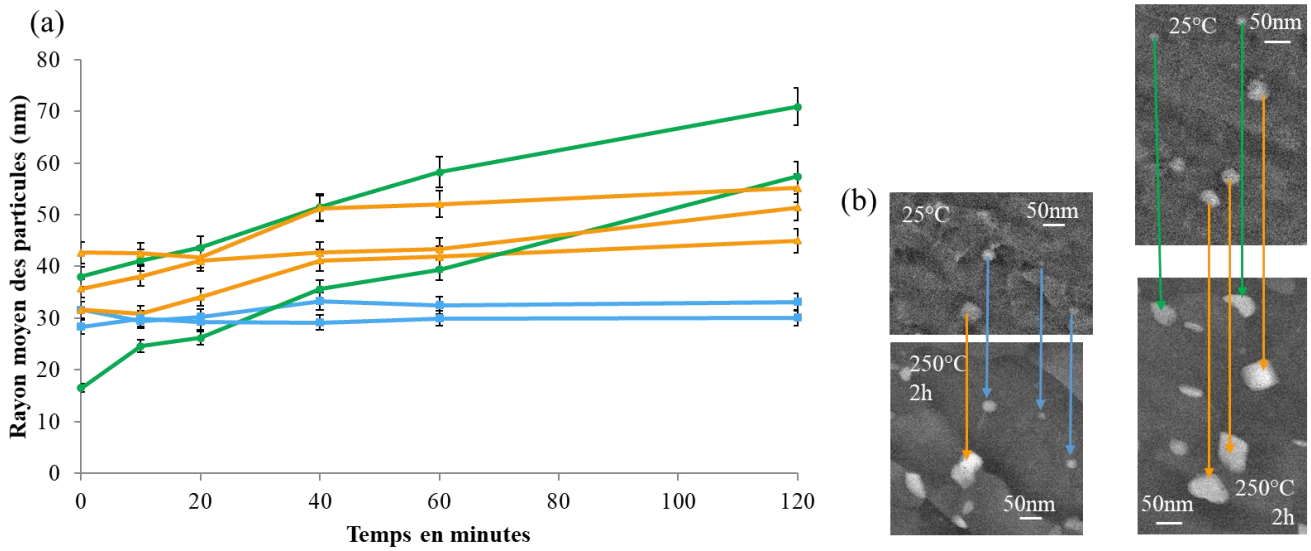


Figure 3. 12 : (a) Évolution de la taille de certaines particules pendant le recuit in-situ à 250°C (chaque couleur de ligne correspond à la croissance d'un type de particules (entourées sur la Figure 3. 11) et fléché en (b): verte pour un fort taux de croissance, orange pour un taux plus bas et bleue pour les particules stables

III.B. Évolution de la taille de grains

Un aperçu de l'influence du recuit sur la taille de grains est donné grâce à la Figure 3. 11, une légère augmentation de la taille de grains est constatée. Cependant, les artéfacts de la technique *in-situ* notamment le blocage des joints de grains par la surface de la lame MET très fine ne permettent pas de conclure sur la taille de grains. Une étude par analyses ASTAR sur des recuits statiques a donc été nécessaire. Une taille micrométrique des grains pour l'échantillon déformé à $\gamma \approx 200$ et submicrométrique pour les échantillons déformés à $\gamma \approx 2000$ et $\gamma \approx 22000$ sont constatées (Figure 3. 13).

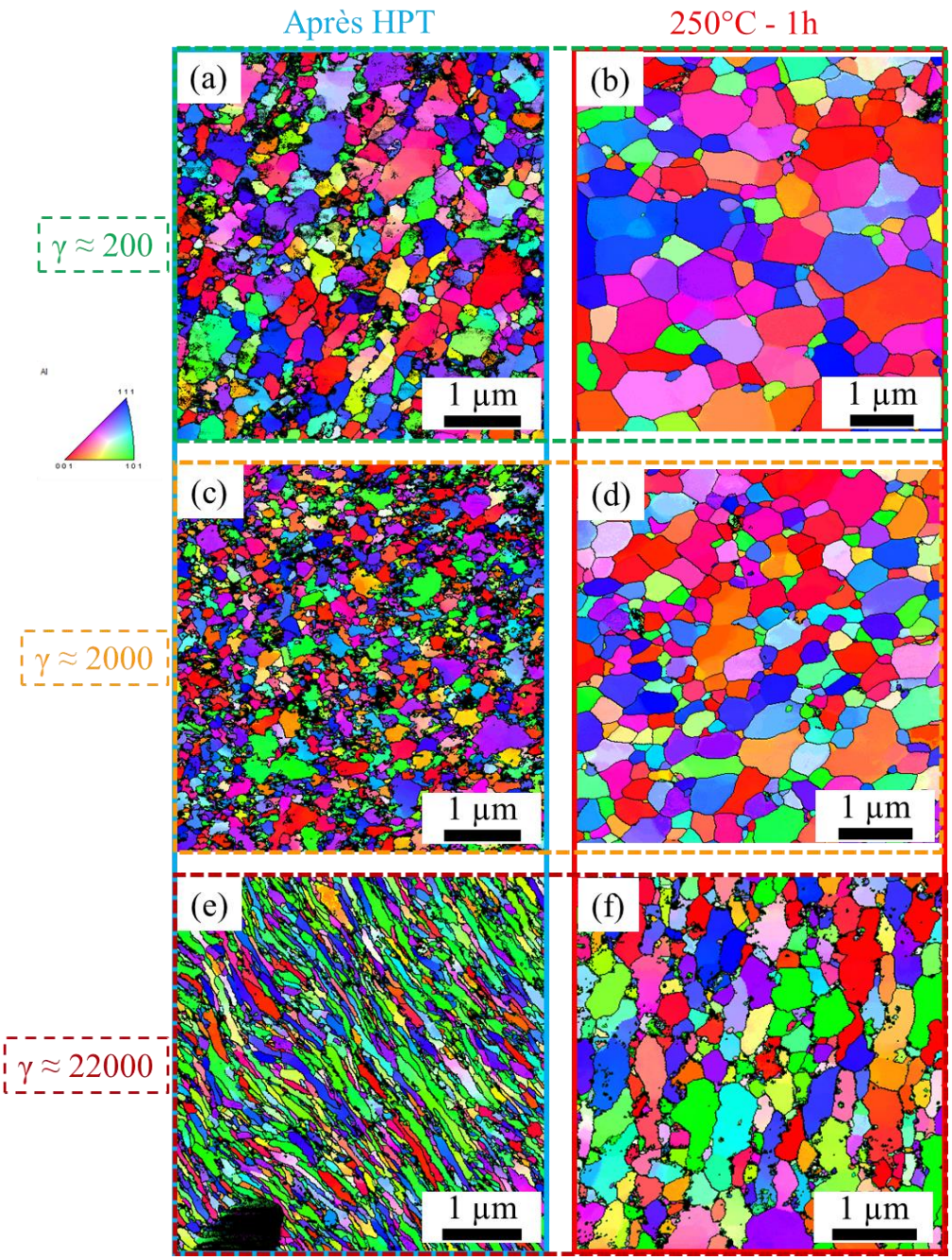


Figure 3. 13 : Cartographies d'orientation ASTAR pour les échantillons déformés à γ ≈ 200 (a, b), γ ≈ 2000 (c, d) et γ ≈ 22000 (e, f) après HPT (a, c, e) et après HPT + 250°C-1h dans un four statique (b, d, f).

L'évolution de la taille moyenne des grains, des particules et de leur fraction volumique avant et après un recuit à 250°C pendant 1h est résumée dans le Tableau 3. 1. Il est important de noter que même si les échantillons déformés à γ ≈ 2000 et γ ≈ 22000 possèdent une taille moyenne de particules identique après recuit, la fraction volumique peut varier en fonction de la proportion des phases Al_6Fe et $Al_{13}Fe_4$. La taille moyenne des particules de l'échantillon déformé à γ ≈ 200 est quasi constante pendant le recuit. Cela peut être attribué à leur taille initiale importante et au taux de dissolution probablement faible pour cet état, contrairement à l'échantillon déformé à γ ≈ 2000 dont la taille moyenne des particules diminue pendant le recuit. Ceci résulte de la germination de nombreuses particules nanométriques provenant de la solution solide sursaturée. Cependant ce comportement ne se retrouve pas dans l'échantillon déformé à γ ≈ 22000 pour lequel la croissance rapide des nouvelles particules conduit à une taille moyenne identique à celle avant recuit.

La plus petite taille de grains après recuit est observée pour l'échantillon ayant subi le plus fort taux de déformation. Il s'agit de l'état pour lequel la distribution de particules intermétalliques nanométriques est la plus fine, conduisant à un épinglage plus important des joints de grains.

	γ ≈ 200		γ ≈ 2000		γ ≈ 22000	
	Après HPT	Après recuit (250°C/1h)	Après HPT	Après recuit (250°C/1h)	Après HPT	Après recuit (250°C/1h)
D (nm)	305±45	740±30	154±16	403±22	142±40	304±13
d (nm)	134±8	137±6	70±4	40±5	40±7	40±5
F_v %	6,83	6,83	6,45±2,66	4,15-6,83	2,4±1,4	4,15-6,83
%at. Fe en solution solide	-	-	-	-	0,72±0,1	<0,01
Densité de dislocations (ρ m^{-2})	1,48 ± 0,25 x 10^{15}	5,77 x 10^{14}	4,11 ± 0,12 x 10^{15}	9,81 ± 4,5 x 10^{14}	2,41 ± 0,65 x 10^{15}	1,44 ± 0,74 x 10^{15}

Tableau 3. 1 : Tailles moyennes des grains estimées par les cartographies d'orientation ASTAR (D), tailles moyennes des particules (d) et leurs fractions volumiques (Fv) estimées à partir des images STEM-HAADF, le %at. de fer en solution solide mesuré par SAT et la densité de dislocations par cartographie KAM.

Les densités de dislocations ainsi obtenues (Tableau 3. 1) sont en accords avec les données de la littérature sur les alliages d'aluminium déformés par SPD : Al pur (1,8 ± 0,3 10^{14} m^{-2} [31]), Al-1%Mg (3,9 ± 0,4 10^{14} m^{-2} [31]), Al3%Mg (2,3 ± 0,2 10^{15} m^{-2} [31]) et alliage 2024 (~8.9,10^{14} m^{-2} [32]) estimées à partir d'analyses de diffractogrammes de rayons X.

III.C. Stabilisation des joints de grains par épinglage de Zener

Comme évoqué au Chapitre 1 (section IV.B.6, page 45), lors d'un recuit, selon la théorie de Zener, les particules nanométriques épinglent les joints de grains et limitent ainsi la croissance des grains. En utilisant cette théorie, des tailles de grains d'équilibre ont pu être calculées pour les structures après déformation et après recuit d'après les valeurs expérimentales du Tableau 3. 1. Ces tailles de grains d'équilibre calculées sont répertoriées dans le Tableau 3. 2 selon les théories de Zener et Gladman [33,34] (a), et de Hillert (b) [35] avec également le coefficient β donné par Schuh et Humphry-Baker (c)[36].

Taille de grains en nm	γ ≈ 200	γ ≈ 200 + 250°C-1h	γ ≈ 2000	γ ≈ 2000 + 250°C-1h	γ ≈ 22000	γ ≈ 22000 + 250°C-1h
Mesurée	305±45	740±30	154±16	403±22	142±40	304±13
Calculé à partir de la théorie de Zener et Gladman	805±48	823±36	421±25	327±117	624±109	327±117
Calculé à partir de la théorie de Hillert $\beta = 1,8$	590±35	604±27	309±18	194±40	243±43	194±40
Calculé à partir de la théorie de Hillert Avec $\beta = 1,6$ *de Schuh et Humphry-Baker*	588±32	537±24	274±16	173±36	216±38	173±36

Tableau 3. 2 : Comparaison des tailles de grains expérimentales (mesurées) et des tailles de grains limites théoriques atteintes lors d'un recuit (Chapitre 1, section IV.B.6. eq (1.34 et 1.35)) pour différents états.

Les valeurs expérimentales dans les états issus de la déformation intense sont systématiquement plus faibles que les estimations de tailles limites. Cela pourrait indiquer que la taille de grains développée au cours

de la SPD n'est pas contrôlée majoritairement par l'épinglage des joints de grains par les nanoparticules mais plutôt par les processus de recristallisation dynamique.

Après un recuit à 250°C pendant 1h, la fraction volumique ainsi que la taille des nanoparticules intermétalliques ont changé et la taille de grains expérimentale se retrouve alors systématiquement entre les tailles estimées par la théorie de Zener et celle d'Hillert. Il est important de noter que les grandes erreurs sur les estimations des tailles de grains pour les échantillons déformés à $\gamma \approx 2000$ et $\gamma \approx 22000$ recuit proviennent de la difficulté à estimer la proportion de phase $Al_{13}Fe_4$. La théorie de Zener donne ainsi une taille d'équilibre de 210nm si toutes les particules sont considérées de phase Al_6Fe et 444nm si elles sont toutes transformées ou précipitées sous la forme $Al_{13}Fe_4$, cela donnant une moyenne à 327 nm.

Ainsi, après un recuit d'1h à 250 ° C, on peut considérer que la structure à grains ultrafins a atteint une stabilité relative. Ainsi, les deux facteurs clés permettant d'expliquer le maintien d'une structure submicrométrique après un traitement thermique à température élevée (pour l'aluminium) sont la fragmentation / dissolution des intermétalliques au fer, et le faible coefficient de diffusion du fer qui évite la croissance trop rapide de ces particules fragmentées. Malgré tout, il est clair que la croissance des particules intermétalliques à cette température ne peut être évitée et conduira à une croissance progressive (mais lente) des grains si le matériau est maintenu pendant plus longtemps à cette température. Néanmoins, pour les alliages 7###, les traitements thermiques ne dépassent pas 150°C et ne dure que quelques heures, cette stabilisation par les particules devrait donc être suffisante.

IV. Relation entre microdureté et microstructure

Comme attendu, la forte diminution de la taille de grains lors de la déformation plastique intense entraine une augmentation de la dureté. En effet la microdureté passe de 43HV en brut de coulée à ~115HV pour $\gamma \approx 200$, ~175HV pour $\gamma \approx 2000$ et ~200Hv pour $\gamma \approx 22000$ (section I, Figure 3. 1). Cependant, cette augmentation ne peut être entièrement causée par la diminution de la taille de grains, la déformation engendre d'autres obstacles aux mouvements des dislocations comme l'augmentation de la densité de dislocations, une forte densité numérique de particules intermétalliques et du fer en solution solide ou ségrégé sur les dislocations.

Les formules du Chapitre 1.III., qui relient chaque composante de la microstructure à sa contribution à la réponse mécanique, ont permis de calculer des microduretés globales pour chaque état et de les comparer à celles obtenues expérimentalement.

Dans un premier temps, les contributions des joints de grains, des particules et des dislocations ont été prises en compte. La contribution de la solution solide n'a été prise en compte que pour l'alliage déformé à $\gamma \approx 22000$. La contribution de la solution solide ne peut pas être estimée pour $\gamma \approx 200$ et $\gamma \approx 2000$ en raison d'une microstructure hétérogène et donc d'une répartition non-uniforme du Fe en solution solide (probablement localisé à proximité des particules qui ont commencé à se fragmenter). Ceci est la première étape du Tableau 3. 3

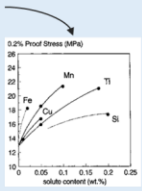
Contribution	Paramètres expérimentaux	Formule	Paramètre de la littérature	Passage σ en HV
HV_{GB}	Taille de grain : D	$\sigma_{GB} = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{D}}$	k = 0,13 MPa$\sqrt{m}$ σ_0 = 10MPa	Loi de Tabor : $\frac{\sigma}{3,2} = HV$
$HV_{p/con}$	Rayon moyen des particules : R Fraction volumique des particules : f_v	$\sigma_p = 0,6M\mu b\frac{\sqrt{f_v}}{R}$	M = 3,06 μ = 26,9 GPa b = 0,286 nm	
HV_{ss}	Pourcentage de fer en solution solide : c	$\sigma_{SS} = \frac{G[\varepsilon' G^2 + (15\varepsilon_b)^2]^{2/3}c^{2/3}}{\varphi}$ $= A \times c^{2/3}$	A 	
HV_{dis}	Degré de désorientation : θ	$\rho_{GND} = \frac{\alpha_1\,\theta}{b\,d}$ $\sigma_{dis} = \alpha_2 M\mu b\rho_{GND}^{\frac{1}{2}}$	α_1 = 3 1nm < d < 5nm α_2 = 0,2	
Addition des contributions		$\sigma_{tot} = \sigma_{GB} + \sigma_{SS} + \sqrt{\sigma_{dis}^2 + \sigma_p^2}$		

Tableau 3. 3 : Les différentes étapes de calcul détaillées avec les paramètres expérimentaux et théoriques pris en compte. Pour références voir Chapitre 1.

Les contribution sont ensuite additionnées grâce au modèle de Deschamps (3.2) (Chapitre 1):

$$\sigma_{tot} = \sigma_{GB} + \sigma_{SS} + \sqrt{\sigma_{dis}^2 + \sigma_p^2} \tag{3.2}$$

Les valeurs de dureté calculées sont alors comparées à celles mesurées expérimentalement dans le Tableau 3. 4.

	Brut de coulée	γ ≈ 200	γ ≈ 200 + 250°C-1h	γ ≈ 2000	γ ≈ 2000 + 250°C-1h	γ ≈ 22000	γ ≈ 22000 + 250°C-1h
$HV_{mesuré}$	43±3	115±30	80±11	173±18	109±11	200±22	104±12
HV_{GB}	3 (HV_0)	45-52	30-32	65-72	41-43	63-84	47-50
HV_p	8	14	14	27	37-47	29	37-47
HV_{ss}	0	0	0	0	0	20-25	0
HV_{dis}	39-60	67-80	46	121-125	44-72	80-106	51-89
HV_{tot}	45-67	116-136	81-83	191-203	102-132	171-222	113-154

Tableau 3. 4 : Dureté moyenne mesurée de 5 à 1mm du centre du disque (HV mesuré) comparée aux estimations des différentes contributions (HV_{GB} : contribution de la taille de grains, HV_p : contribution des particules, HV_{ss} : contribution du Fe en solution solide, HV_{dis} : contribution des dislocations et HV_{tot} addition des contributions en utilisant le modèle de durcissement de Deschamps [37] et non une addition linéaire des contributions (Chapitre 1.III.E).

Les contributions des joints de grains, des dislocations et des particules augmentent avec la déformation grâce l'affinement de la taille des grains et de la fragmentation des particules intermétalliques.

Il est à noter qu'au cours du vieillissement à 150°C et à 200°C, on observe une augmentation faible mais significative de la dureté (Figure 3. 2). Un durcissement semblable par recuit a été rapporté par plusieurs auteurs

dans certains alliages métalliques traités par SPD [10, 12, 13, 38, 39]. Cela pourrait être attribué à la précipitation de particules de seconde phase, mais cela est très peu probable dans notre cas, en particulier dans le matériau traité par $\gamma \approx 200$ où les particules intermétalliques originales sont encore relativement grossières et où la quantité de Fe entraîné en solution solide est très faible. Comme l'ont proposé Gammer et ses co-auteurs [40], ce phénomène pourrait aussi être attribué à un affinement plus poussé de la taille des grains induit par de la recristallisation continue (transformant les joints de grains à faible désorientations en joints de grains à forte désorientations). Toutefois, dans la présente étude, les analyses des désorientations par cartographie ASTAR n'ont pas montré de réel changement dans les désorientations moyennes des grains après recuit à 150°C pendant 1h sur l'échantillon déformé à $\gamma \approx 2000$ (37° en moyenne après déformation à 39° après recuit). D'autres auteurs ont proposé qu'un tel durcissement par recuit pourrait être attribué à la relaxation de joints de grains hors-équilibre résultant du processus de SPD [41]. Il n'a pas été possible de confirmer cette hypothèse dans ces travaux. Enfin, l'appauvrissement en dislocations dans le matériau recuit pourrait engendrer une nécessité d'en germer de nouvelles sur des grains ultrafins pouvant engendrer une augmentation de la contrainte nécessaire

Après vieillissement à 250°C, la microdureté décroît pour finalement atteindre ~80 HV pour $\gamma \approx 200$ et ~100 HV pour $\gamma \approx 2000$. Cela peut être attribué à la croissance des particules et des grains. En effet, la taille de grain augmente de 300 à 740 nm pour $\gamma \approx 200$ et de 150 à 400 nm pour $\gamma \approx 2000$. Il est toutefois intéressant de noter qu'une moyenne de seulement 400 nm est conservée après recuit à 250°C pendant une heure pour l'échantillon déformé à $\gamma \approx 22000$, ce qui est une stabilité thermique remarquable par rapport aux alliages conventionnels où une croissance importante des grains se produit dès 100-150°C [42,43].

V. Conclusions et perspectives

Une structure à grains ultrafins thermiquement stable d'un alliage Al-2% Fe a été obtenue avec succès en utilisant la déformation plastique intense par HPT. Une taille moyenne de grain de 150 nm a été obtenue après $\gamma \approx 2000$. Cette structure conduit à une augmentation de la microdureté de 43 ± 3 HV (brut de coulée) à 178 ± 14 HV. Après $\gamma \approx 22000$, une taille moyenne de grain de 140 nm a été atteinte, atteignant une microdureté de 200 ± 22 HV.

Simultanément à la diminution de la taille de grain, les particules intermétalliques fragiles Al_6Fe ont été progressivement fragmentées, dispersées et partiellement dissoutes, créant une solution solide sursaturée de fer dans la matrice d'aluminium (allant de 0,62 à 0,82 at. % après $\gamma \approx 22000$). La taille moyenne des particules atteint 70 ± 4 nm et 40 ± 7 nm après $\gamma \approx 2000$ et $\gamma \approx 22000$ respectivement.

Ces particules nanométriques, combinées à la taille submicrométrique des grains, les dislocations et le Fe en solution solide affectent fortement la microdureté. Les contributions correspondantes ont été évaluées : les joints de grains et les dislocations sont responsables de plus de deux tiers de la microdureté totale, tandis que les particules intermétalliques et/ou la solution solide compte pour le reste. Après recuit la contribution des joints de grains et des dislocations reste élevée même si elle diminue légèrement.

Le vieillissement de ces structures à grains ultrafins conduit à une croissance limitée des particules Al_6Fe et à la précipitation hétérogène d'$Al_{13}Fe_4$ sur les défauts. Les estimations de la mobilité des atomes de fer démontrent que la diffusion et donc la cinétique de précipitation est fortement favorisée par des défauts cristallins induits par la déformation telles que les dislocations et les joints de grains.

Dans tous les cas, les particules intermétalliques nanométriques inhibent fortement la croissance des grains d'aluminium. Cependant, elles sont introduites de façon plus ou moins homogène dans la nanostructure. De plus, un taux de déformation très élevé est nécessaire afin d'obtenir une répartition uniforme des particules nanométriques ($\gamma \approx 22000$) qui permet de conserver une taille de grains moyenne d'environ 300 nm seulement

après 1 h à 250°C. La comparaison avec les estimations théoriques a démontré que la structure est dans un état presque stabilisé par des nanoparticules intermétalliques (jusqu'à ce qu'elles commencent à coalescer). Le fort taux de déformation à appliquer pour obtenir ces résultats pose cependant un problème pour une transition à grande échelle de notre stratégie, le HPT n'étant pas un précédé continu et ne permettant de haute déformation que sur des pièces fines et de petites dimensions.

Ces résultats sont toutefois encourageants et permettent de poursuivre le projet par la deuxième étape qui consiste à reproduire ces résultats sur des alliages de type 7### afin de pouvoir combiner cette structure à grains ultrafins à de la précipitation.

BIBLIOGRAPHIE

[1] K. Edalati, Z. Horita, Correlation of Physical Parameters with Steady-State Hardness of Pure Metals Processed by High-Pressure Torsion, Mater. Sci. Forum. 667–669 (2011) 683–688. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.667-669.683.

[2] M. Kawasaki, H.-J. Lee, B. Ahn, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Evolution of hardness in ultrafine-grained metals processed by high-pressure torsion, J. Mater. Res. Technol. 3 (2014) 311–318. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.06.002.

[3] A.P. Zhilyaev, K. Oh-ishi, T.G. Langdon, T.R. McNelley, Microstructural evolution in commercial purity aluminum during high-pressure torsion, Mater. Sci. Eng. A. 410 (2005) 277–280. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.044.

[4] Z. Horita, T.G. Langdon, Microstructures and microhardness of an aluminum alloy and pure copper after processing by high-pressure torsion, Mater. Sci. Eng. A. 410–411 (2005) 422–425. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.133.

[5] C. Xu, Z. Horita, T.G. Langdon, The evolution of homogeneity in an aluminum alloy processed using high-pressure torsion, Acta Mater. 56 (2008) 5168–5176. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.06.036.

[6] C. Xu, T.G. Langdon, Three-dimensional representations of hardness distributions after processing by high-pressure torsion, Mater. Sci. Eng. A. 503 (2009) 71–74. https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.04.083.

[7] J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Mechanical Properties and Microstructures of Al-Fe Alloys Processed by High-Pressure Torsion, Metall. Mater. Trans. A. 43 (2012) 5182–5192. https://doi.org/10.1007/s11661-012-1341-z.

[8] D. Akama, Z. Horita, K. Matsuda, S. Hirosawa, Aging Behavior of Al-Mg-Si Alloys Processed by High-Pressure Torsion, Mater. Sci. Forum. 667–669 (2011) 259–264. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.667-669.259.

[9] E. Bagherpour, M. Reihanian, H. Miyamoto, Tailoring particle distribution non-uniformity and grain refinement in nanostructured metal matrix composites fabricated by severe plastic deformation (SPD): a correlation with flow stress, J. Mater. Sci. 52 (2017) 3436–3446. https://doi.org/10.1007/s10853-016-0632-y.

[10] J.M. Cubero-Sesin, M. Arita, Z. Horita, High Strength and Electrical Conductivity of Al-Fe Alloys Produced by Synergistic Combination of High-Pressure Torsion and Aging, Adv. Eng. Mater. 17 (2015) 1792–1803. https://doi.org/10.1002/adem.201500103.

[11] J.M. Cubero-Sesin, H. In, M. Arita, H. Iwaoka, Z. Horita, High-pressure torsion for fabrication of high-strength and high-electrical conductivity Al micro-wires, J. Mater. Sci. 49 (2014) 6550–6557. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8240-1.

[12] J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Age Hardening in Ultrafine-Grained Al-2 Pct Fe Alloy Processed by High-Pressure Torsion, Metall. Mater. Trans. A. 46 (2015) 2614–2624. https://doi.org/10.1007/s11661-015-2876-6.

[13] O.N. Senkov, F.H. Froes, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, J. Liu, Microstructure and microhardness of an Al-Fe alloy subjected to severe plastic deformation and aging, Nanostructured Mater. 10 (1998) 691–698. https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00107-X.

[14] O.N. Senkov, F.H. Froes, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, J. Liu, Microstructure of Aluminum-Iron Alloys Subjected to Severe Plastic Deformation, Scr. Mater. 38 (1998). https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00073-6.

[15] B.D. Saller, G. Sha, L.M. Yang, F. Liu, S.P. Ringer, J.M. Schoenung, Iron in solution with aluminum matrix after non-equilibrium processing: an atom probe tomography study, Philos. Mag. Lett. 97 (2017) 118–124. https://doi.org/10.1080/09500839.2017.1292055.

[16] V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, D.V. Gunderov, E.A. Afonina, I.G. Brodova, V.V. Stolyarov, Y.V. Baldokhin, E.V. Shelekhov, I.A. Tomilin, Phase composition and microhardness of rapidly quenched Al–Fe alloys after high pressure torsion deformation, Mater. Sci. Eng. A. 375–377 (2004) 888–893. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.207.

[17] N.A. Belov, A.A. Aksenov, D.G. Eskin, Iron in Aluminium Alloys: Impurity and Alloying Element, CRC Press, 2002.

[18] Kattner, Binary Alloy Phase Diagrams, T.B. Massalski, 1986.

[19] American Society for Metals, K.R. Van Horn, Aluminium. volume 1, volume 1, American Society for Metals, Ohio, 1967.

[20] P. Frantík, Z. Keršner, V. Veselý, L. Řoutil, Fractality of Simulated Fracture, in: Fractography Adv. Ceram. III, Trans Tech Publications Ltd, 2009: pp. 154–160. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.409.154.

[21] X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige, Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu–Fe composite, Acta Mater. 53 (2005) 2127–2135. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.024.

[22] A.R. Yavari, P.J. Desré, T. Benameur, Mechanically driven alloying of immiscible elements, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2235–2238. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2235.

[23] D.L. Beke, I. Gödény, I.A. Szabó, G. Erdélyi, F.J. Kedves, On the diffusion of 59Fe into aluminium and Al Mn solid solutions, Philos. Mag. A. 55 (1987) 425–443. https://doi.org/10.1080/01418618708209907.

[24] G. RUMMEL, T. Zumkley, M. Eggersmann, K. Freitag, H. Mehrer, Z. Metallkd, Diffusion of implanted 3d-transition elements in aluminum, Part I, Temperature Dependence, Z Met. 85 (1995) 122–130.

[25] G.M. Hood, The diffusion of iron in aluminium, Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys. 21 (1970) 305–328. https://doi.org/10.1080/14786437008238419.

[26] W.B. Alexander, L.M. Slifkin, Diffusion of Solutes in Aluminum and Dilute Aluminum Alloys, Phys. Rev. B. 1 (1970) 3274–3282. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.3274.

[27] S. Mantl, W. Petry, K. Schroeder, G. Vogl, Diffusion of iron in aluminum studied by M\"ossbauer spectroscopy, Phys. Rev. B. 27 (1983) 5313–5331. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.5313.

[28] Y. Du, Y.A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, F.-Y. Xie, Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation, Mater. Sci. Eng. A. 363 (2003) 140–151. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00624-5.

[29] A. Einstein, Investigations on the Theory of the Brownian Movement, edited with notes by R. Fürth, Dover publications, 1956.

[30] L. Shaw, H. Luo, J. Villegas, D. Miracle, Thermal stability of nanostructured Al93Fe3Cr2Ti2 alloys prepared via mechanical alloying, Acta Mater. 51 (2003) 2647–2663. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00075-2.

[31] J.W. Martin, Precipitation Hardening, Second Edition, Butterworth-Heinemann, 2012.

[32] B.Q. Han, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia, Tensile behavior of bulk nanostructured and ultrafine grained aluminum alloys, J. Mater. Sci. 38 (2003) 3319–3324. https://doi.org/10.1023/A:1025150407956.

[33] C. Zener, Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution, J. Appl. Phys. 20 (1949) 950–953. https://doi.org/10.1063/1.1698258.

[34] T. Gladman, P. D, On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals, Proc R Soc Lond A. 294 (1966) 298–309. https://doi.org/10.1098/rspa.1966.0208.

[35] M. Hillert, Inhibition of grain growth by second-phase particles, Acta Metall. 36 (1988) 3177–3181. https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90053-3.

[36] S.A. Humphry-Baker, C.A. Schuh, Suppression of grain growth in nanocrystalline Bi2Te3 through oxide particle dispersions, J. Appl. Phys. 116 (2014) 173505. https://doi.org/10.1063/1.4901235.

[37] A. Deschamps, F. Livet, Y. Bréchet, Influence of predeformation on ageing in an Al–Zn–Mg alloy—I. Microstructure evolution and mechanical properties, Acta Mater. 47 (1998) 281–292. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00293-6.

[38] Z. Horita, K. Ohashi, T. Fujita, K. Kaneko, T.G. Langdon, Achieving High Strength and High Ductility in Precipitation-Hardened Alloys, Adv. Mater. 17 (2005) 1599–1602. https://doi.org/10.1002/adma.200500069.

[39] S.S. Nayak, M. Wollgarten, J. Banhart, S.K. Pabi, B.S. Murty, Nanocomposites and an extremely hard nanocrystalline intermetallic of Al–Fe alloys prepared by mechanical alloying, Mater. Sci. Eng. A. 527 (2010) 2370–2378. https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.12.044.

[40] C. Gammer, H.P. Karnthaler, C. Rentenberger, Unexpected grain size reduction by heating in bulk nanocrystalline FeAl, J. Alloys Compd. 633 (2015) 384–389. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.186.

[41] T.S. Orlova, A.M. Mavlyutov, A.S. Bondarenko, I.A. Kasatkin, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, Influence of grain boundary state on electrical resistivity of ultrafine grained aluminium, Philos. Mag. 96 (2016) 2429–2444. https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1204022.

[42] X.K. Zhu, Y.J. Chao, Effects of temperature-dependent material properties on welding simulation, Comput. Struct. 80 (2002) 967–976. https://doi.org/10.1016/S0045-7949(02)00040-8.

[43] J.S. Robinson, W. Redington, The influence of alloy composition on residual stresses in heat treated aluminium alloys, Mater. Charact. 105 (2015) 47–55. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.04.017.

CHAPITRE 4

Ce chapitre étudie tout d'abord l'influence de la déformation plastique intense par HPT sur un alliage commercial modifié : AA7449+0,4%Fe (0,4% SC). Dans un second temps, l'influence de la teneur en fer, d'une solidification rapide et la comparaison avec un autre procédé de déformation « High Pressure Sliding » (HPS) sur la microstructure finale obtenue vont également être étudiées.

SOMMAIRE CHAPITRE 4

I. Alliage commercial : AA7449 + 0,4%pds. de fer (0,4% SC) 125

I.A. Influence du taux de déformation sur les particules intermétalliques 125
I.B. Affinement de la taille de grains 126
I.C. Ségrégations et précipitations induites par la déformation 128
I.D. Réponses mécaniques par essai de microdureté et essai de traction 131

II. Optimisation de la microstructure initiale pour une meilleure fragmentation des intermétalliques 135

II.A. Effet de la vitesse de solidification et de la teneur en fer sur la taille, la forme et la fraction volumique d'intermétalliques 135
II.B. Réponses mécaniques par essais de microdureté et essais de traction comparées au « slow cooling »... 138
II.C. Taille de grains 141
II.D. Étude comparée de la ségrégation et des précipités 142

III. Influence du procédé de déformation sur 0,4% SC : HPS vs HPT 147

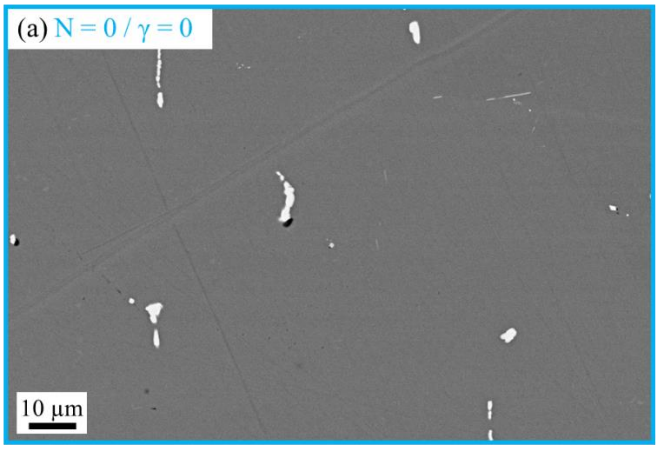
III.A. Déformation et fragmentation des particules intermétalliques 148
III.B. Réponse mécanique, microdureté et comportement en traction 149
III.C. Affinement de la taille de grains 151
III.D. Ségrégations et précipitation induite par la déformation 154

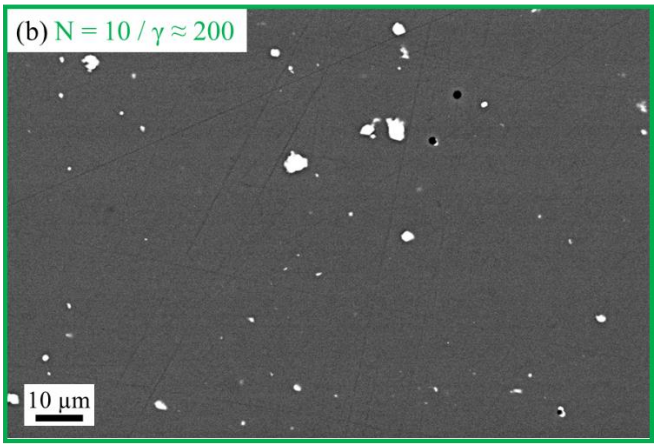
IV. Conclusions 158

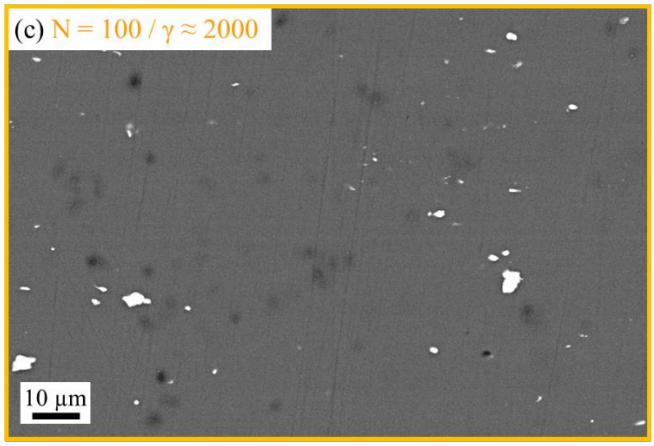
I. Alliage commercial : AA7449 + 0,4%pds. de fer (0,4% SC)

I.A. Influence du taux de déformation sur les particules intermétalliques

L'alliage AA7449+0,4%pds de fer, que nous appellerons par la suite 0,4% SC, a été soumis à une déformation par « High Pressure Torsion » (HPT) avec N = 10 et N = 100 tours. Les images MEB de la Figure 4. 1 permettent d'observer l'influence de celle-ci sur les particules intermétalliques. L'image (a) montre la microstructure avant déformation et les images (b) et (c) après une déformation en cisaillement d'environ $\gamma \approx 200$ et $\gamma \approx 2000$ respectivement. Une fragmentation limitée est observée entre $\gamma = 0$ (a) et $\gamma \approx 400$ (b). Par contre, l'augmentation du taux de déformation ($\gamma \approx 200$ à $\gamma \approx 2000$) n'engendre pas une meilleure fragmentation. Des analyses quantitatives (Figure 4. 1(d)) montrent que la taille moyenne des particules évolue peu et que la fraction surfacique reste constante.







(d)	Taille moyenne (µm)	Fraction surfacique (%)
$\gamma = 0$	0,84±0,11	0,53±0,19
$\gamma \approx 200$	0,64±0,05	0,52±0,35
$\gamma \approx 2000$	0,71±0,03	0,52±0,20

Figure 4. 1: Images MEB (BSE) pour l'alliage 0,4% SC après mise en solution (a), puis après $\gamma \approx 200$ par HPT (b), et après $\gamma \approx 2000$ (c). Les images sont accompagnées de la taille moyenne des particules intermétalliques (diamètre en supposant qu'elles soient sphériques) et de leur fraction surfacique dans le tableau (d).

La distribution en taille des particules (diamètres équivalents) (Figure 4. 2(a)) montre une évolution très limitée au cours de la déformation. Ceci se constate également sur le graphique représentant les tailles de particules inférieures à 1,8µm (Figure 4. 2(b)).

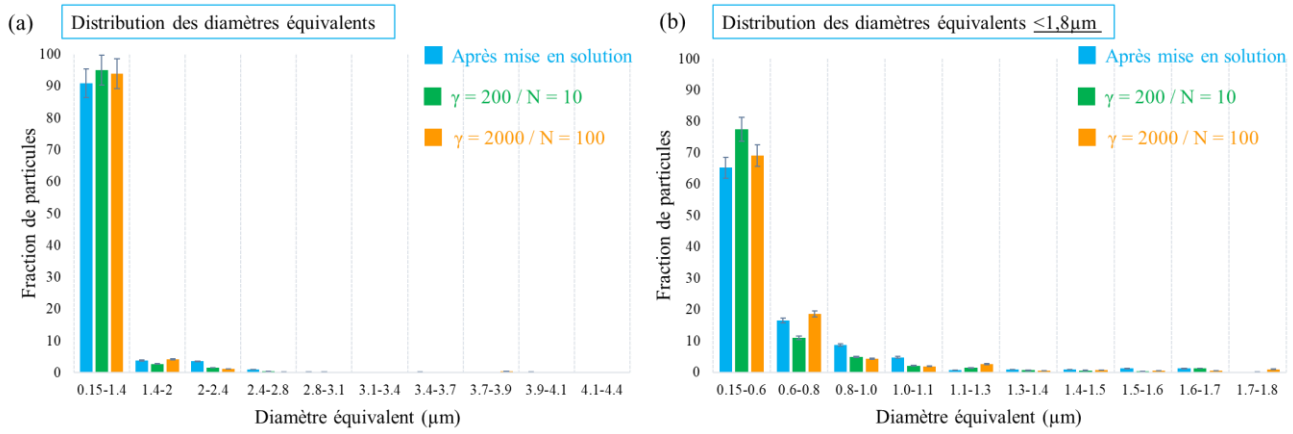


Figure 4. 2: Distribution (a) des diamètres équivalents de particules intermétalliques pour différents taux de déformation et (b) des diamètres équivalents <1,8µm.

La déformation n'a donc pas autant fragmenté les particules que dans l'alliage Al-Fe (Chapitre 3). Cela pourrait être expliqué par la faible densité numérique de particules et également par leur forme de départ (peu allongée) comme expliqué dans la section IV.B.3 du Chapitre 1 et illustré par la Figure 3. 7 du Chapitre 3. Une étude à plus fort grandissement a néanmoins été réalisée en MET pour vérifier si une fragmentation des particules à l'échelle nanométriques n'était pas survenue. Cette étude a permis également de quantifier la taille de grains.

I.B. Affinement de la taille de grains

Les images STEM-DF et les analyses des cartographies ASTAR (Figure 4. 3) montrent qu'une structure à grains ultrafins est obtenue dès le plus bas taux de déformation. La Figure 4. 3(c) et (g) montrent qu'une taille de grains similaire, inférieure à 500 nm, semble être atteinte pour les deux taux de $\gamma \approx 200$ et $\gamma \approx 2000$. De nombreuses désorientations apparaissent également à l'intérieur des grains, comme le montre les cartographies KAM des Figure 4. 3(d) et (h), et produisent des variations de contraste sur les images STEM-DF. Celles-ci correspondent en partie à des sous-joints de grains.

Le contraste en Z des images STEM-HAADF (Figure 4. 3(b) et (f)), révèle les dispersoïdes Al_3Zr qui ne sont apparemment pas impactés par la déformation plastique intense (leur diamètre étant d'environ 50nm, comparable à celui avant déformation). Il permet également de révéler des ségrégations (précipitation ?) de Zn, Cu ou Fe (éléments à plus haut numéro atomique) au niveau des joints et des sous-joints de grains (flèches blanches). Sur ces images, aucune particule intermétallique (Al_7Cu_2Fe) n'a pu être observée, ce qui confirme qu'elles ne sont que très peu fragmentées (leur grande taille et faible densité numérique conduisent à une faible probabilité de les observer au MET).

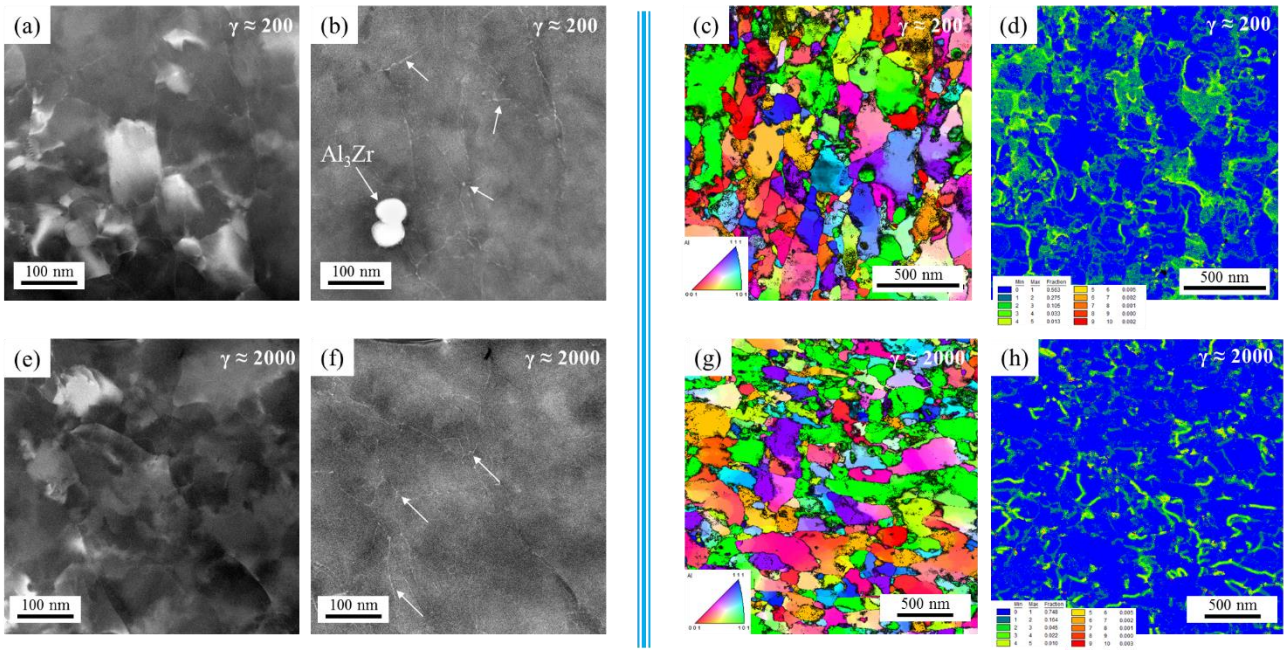


Figure 4. 3: Images STEM-DF (a, e) et HAADF (b, f), cartographies d'orientations (c, g) et KAM (d, h) de l'alliage 0,4% SC déformé à γ ≈ 200 (a, b, c, d) et γ ≈ 2000 (e, f, g, h) par HPT.

Les tailles de grains moyennes mesurées (Figure 4. 4(a) et (b)) sont comprises entre 162-264 nm et 219-335 nm respectivement pour γ ≈ 200 et γ ≈ 2000. Cette similarité est classique lors des déformations plastiques intenses et est expliquée par un phénomène de saturation qui est définie par un équilibre entre la création des dislocations et leur absorption pas les joint de grains existants [1] (Chapitre 1 IV.B.1). Les tailles de grains similaire retrouvées pour les différents taux de déformation pour 0,4% SC est donc un comportement différent à celui de l'alliage Al-Fe (300nm pour γ ≈ 200 et 150nm pour γ ≈ 2000 dans Chapitre 3). En effet pour l'alliage modèle, l'augmentation du taux de déformation a permis une diminution supplémentaire de la taille de grains. Le phénomène de saturation semble donc intervenir à des taux de déformation plus faible pour l'alliage 0,4%SC. Notons également que la nanostructure de l'alliage 0,4% SC est plus hétérogène (presque deux populations de grains visibles Figure 4. 4 et annexe n°1). Ces tailles de grains sont proches de celles mesurées dans d'autres travaux pour des déformations similaires (163,4±11,2nm après 10 tours par HPT à 6GPa [2]). Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues classiquement sur de l'aluminium pur (autour de 800 nm [3]). Notons que pour l'alliage 7###, il s'agit d'un effet de la solution solide, alors que pour l'alliage Al-Fe il s'agissait d'un effet des particules intermétalliques (voir IV.B.1, p.30).

L'étude des désorientations a montré que la fraction de joints de grains à forte désorientation évolue peu avec la déformation (Figure 4. 4(c)) et que la densité de dislocations (mesurée par KAM) passe de 4,21±2 à 2,31±0,3 x10^{15} m^{-2} pour γ ≈ 200 et γ ≈ 2000.

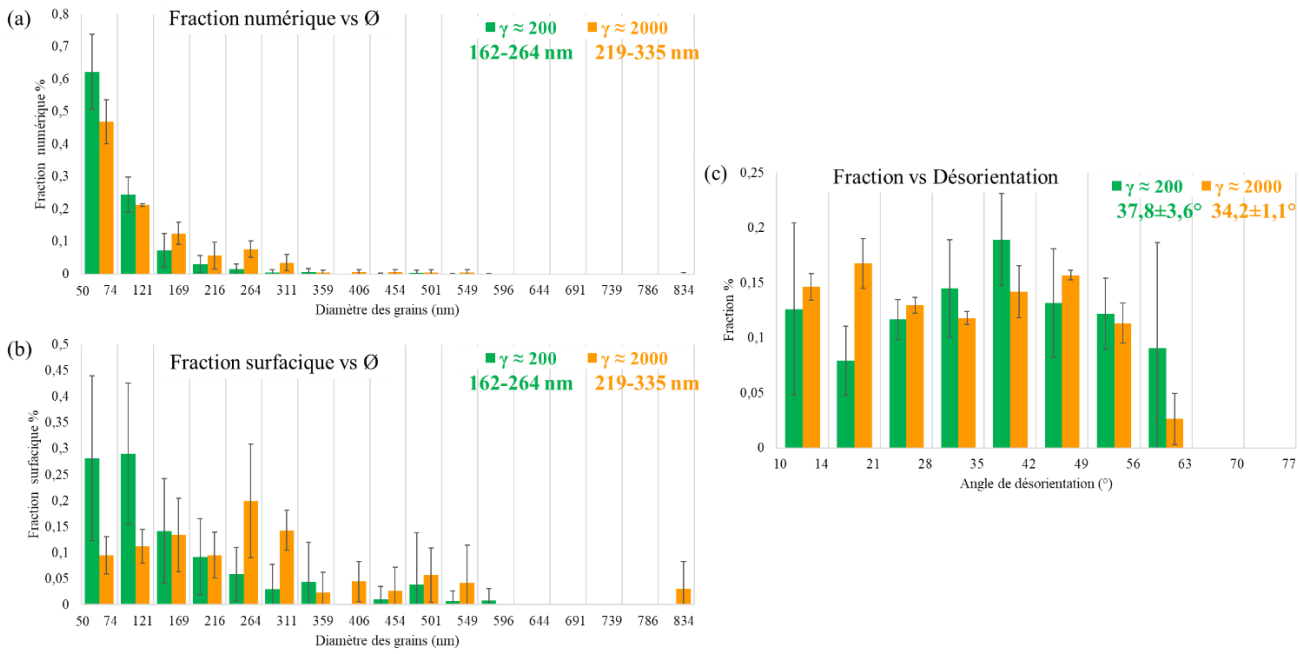


Figure 4. 4: Les fractions numériques (a) et surfaciques (b) en fonction du diamètre des grains, et distribution de la désorientation des joints de grains (c) pour l'alliage 0,4% SC déformé à γ ≈ 200 (vert) et γ ≈ 2000 (jaune).

Ainsi, après HPT, et quel que soit le taux de déformation (γ ≈ 200 ou γ ≈ 2000), la taille de grains moyenne se situe entre 150 et 250nm et ces grains contiennent une forte densité de défauts (dislocations et sous-joints).

I.C. Ségrégations et précipitations induites par la déformation

Afin de quantifier les ségrégations observées sur les images HAADF (Figure 4. 3), des mesures EDS (Figure 4. 5) ont été réalisées. Elles montrent qu'il s'agit principalement de zinc et de magnésium en plus faible quantité (flèches bleues). La quantification à partir de ces mesures EDS est cependant difficile pour plusieurs raisons : convolution avec le diamètre de la sonde, rugosité de l'interface, orientation du joint de grains et la redéposition possible de cuivre lors de la préparation d'échantillon. Des mesures en sonde atomique tomographique ont donc été réalisées.

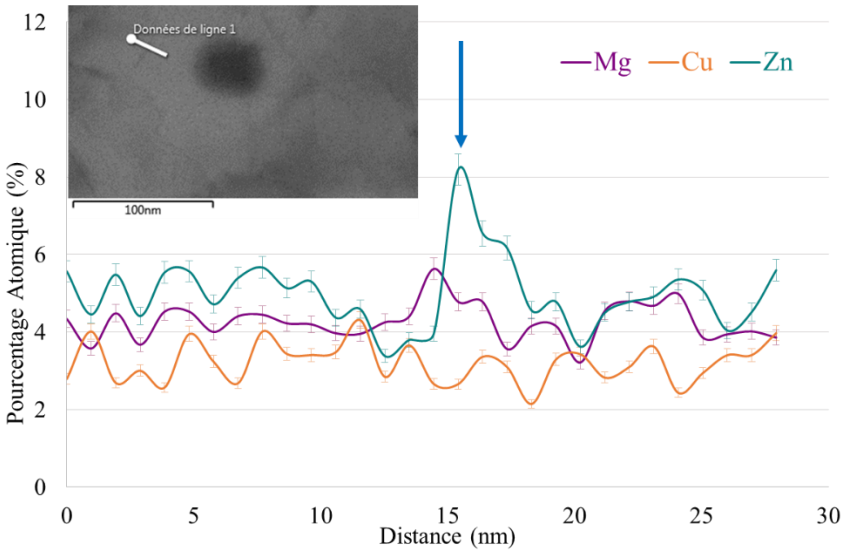
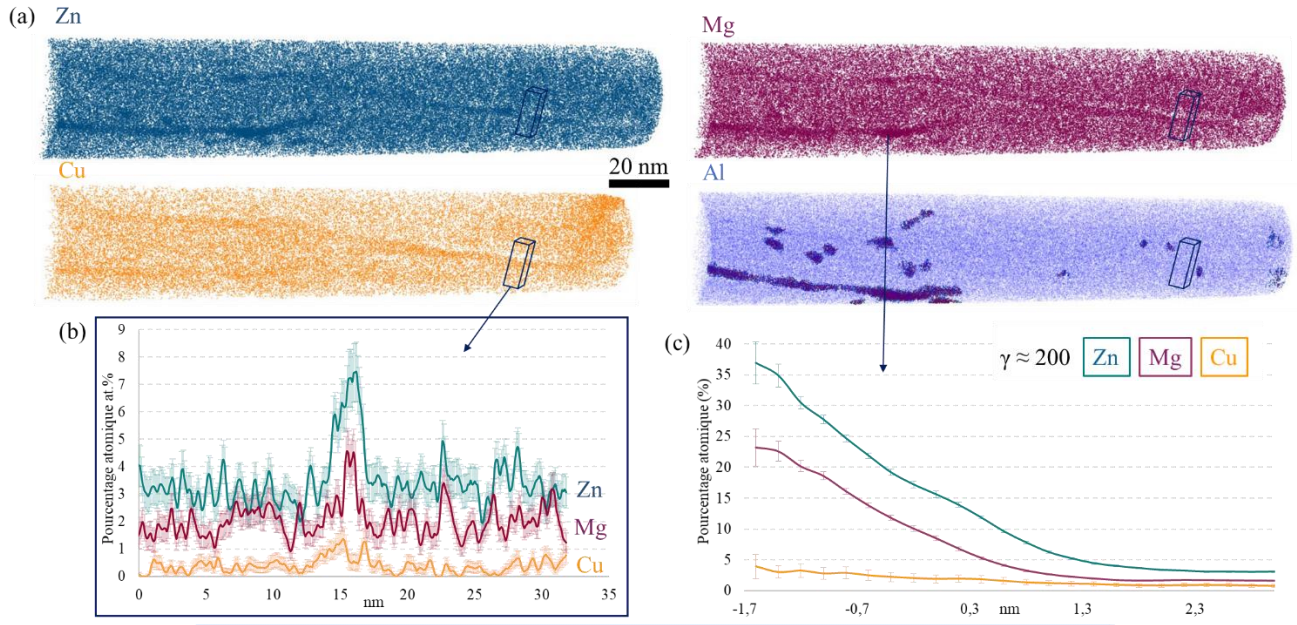


Figure 4. 5: Profil de concentration (EDS) au travers d'une ségrégation (flèche bleue) sur l'échantillon 0,4% SC déformé à γ ≈ 2000.

Ces analyses en SAT ont permis de confirmer la ségrégation du zinc, du magnésium mais également de révéler celle du cuivre sur des défauts (Figure 4. 6(a, b)) dans l'échantillon déformé à γ ≈ 200.

La reconstruction 3D d'un volume analysé par SAT (Figure 4. 6(a)) montre également des précipités riches en zinc, en magnésium et en cuivre. Pour les distinguer des ségrégations, un seuil de composition a été fixé à 10% de Zn et 5% de Mg, et un nombre minimum de 50 atomes a été choisi. Le profil d'érosion réalisé (Figure 4. 6(c)) montre l'absence de plateau de composition à cœur. Ainsi, pour estimer la taille et la composition des précipités nous avons supposé que l'interface se situait là où la concentration en soluté atteint 50% du maximum.

Les analyses quantitatives de la composition de la matrice et des précipités sont exposées dans le tableau de la Figure 4. 6(d). Elles révèlent deux populations de précipités : une première d'une taille moyenne < à 2nm (population « fine ») et une autre avec un seul précipité de 10nm (population « large ») (statistique sur une seule pointe). La concentration en zinc, magnésium et cuivre augmente avec la taille des précipités. Le tableau de la Figure 4. 6(d) le compare à l'alliage non-déformé (résultats Chapitre 2). Après une mise en solution, une population de taille comparable à la population « fine » (autour de 2nm de rayon) avait également été observée, mais aucune ne dépassait 3nm. Une population de précipités de plus grande taille (population « large ») serait donc induite par la déformation. La composition de la matrice montre que 3,43at.%, 1,95at% et 0,89at.% de Zn, Mg et Cu respectivement sont toujours en solution solide après déformation à γ ≈ 200. Ces valeurs ne sont pas très différentes de celles obtenues pour l'alliage avant déformation (voir Chapitre 2).



(d)

	Al at.%	Zn at.%	Mg at.%	Cu at.%
Matrice γ = 0	**92,75 ± 0,07**	**3,45 ± 0,02**	**1,79 ± 0,02**	**0,88 ± 0,01**
Matrice γ ≈ 200	93,36 ± 0,05	3,06 ± 0,02	1,83 ± 0,01	0,83 ± 0,01
Précipités γ = 0	**79,09 ± 4,20**	**13,49 ± 1,20**	**5,11 ± 1,25**	**1,17 ± 0,61**
Précipités γ ≈ 200 Population « fine »	77,11 ± 19,02	17,59 ± 8,92	7,31 ± 4,31	2,56 ± 1,64
Précipités γ ≈ 200 Population « large »	57,41 ± 1,46	24,34 ± 1,02	15,08 ± 0,85	2,59 ± 0,38

Figure 4. 6: (a) Reconstruction d'un volume 3D analysé en SAT d'un échantillon déformé à γ ≈ 200 dans lequel on observe des ségrégations de Zinc, Magnésium et Cuivre ainsi que des précipités. (b)Profil de composition à travers une ségrégation. (c) Profil d'érosion qui permet de caractériser l'interface précipités/matrice. Enfin le tableau de composition de la matrice et des précipités après mise en solution (γ = 0) et après déformation à γ ≈ 200.

Ces résultats de SAT peuvent être comparés avec ceux obtenus en SAXS (Figure 4. 7). Les analyses SAXS de l'état après mise en solution (courbe bleue) montrent également la présence de deux populations de précipités, la première avec un rayon moyen compris entre 0,4-1nm (correspondant à la population trouvée en SAT), et une seconde avec un rayon moyen compris entre 7 et 14 nm mais d'intensité beaucoup plus faible. Cette dernière ne correspond pas précisément aux particules détectées en SAT, mais pour cet état une seule pointe a pu être analysée, ne permettant pas forcément d'intercepter une particule représentative de cette population. Les images STEM du Chapitre 2 montrent en fait la présence de précipités de cette taille en intergranulaire et inter-sub-granulaire, ainsi que la présence des dispersoïdes qui possèdent également un rayon similaire, leur fraction est beaucoup faible que la fraction de zones-GP et cela se retrouve dans la différence d'intensité entre les deux populations sur la courbe SAXS (2.10^{-4} contre 2.10^{-6}).

Les courbes des états déformés à γ ≈ 200 (vert) et γ ≈ 2000 (jaune), montrent qu'après déformation, la population de précipités « fine » (< à 2nm de rayon) est approximativement la même (très difficile à observer en MET) mais avec une intensité moindre. La population « large » (7-14nm) est également retrouvée (intensité moindre) et peut également correspondre aux précipités intergranulaires, inter-sub-granulaires et aux dispersoïdes. Cependant, une troisième population est révélée pour les échantillons déformés, la taille moyenne des précipités est comprise entre 1,5nm et 4nm. Elle ne ressort pas clairement des analyses SAT (à cause de sa faible densité numérique). Il est important de noter que le SAXS ne peut pas détecter les précipités qui possèdent un rayon supérieur à 15nm. Les différences de microstructure observées en STEM (Figure 4. 3 vs Chapitre 2)

après déformation, comme les ségrégations et la précipitation d'éléments > 15nm de rayon sur les joints de grains et aux joints triples ne peuvent donc pas être observés par ces analyses SAXS.

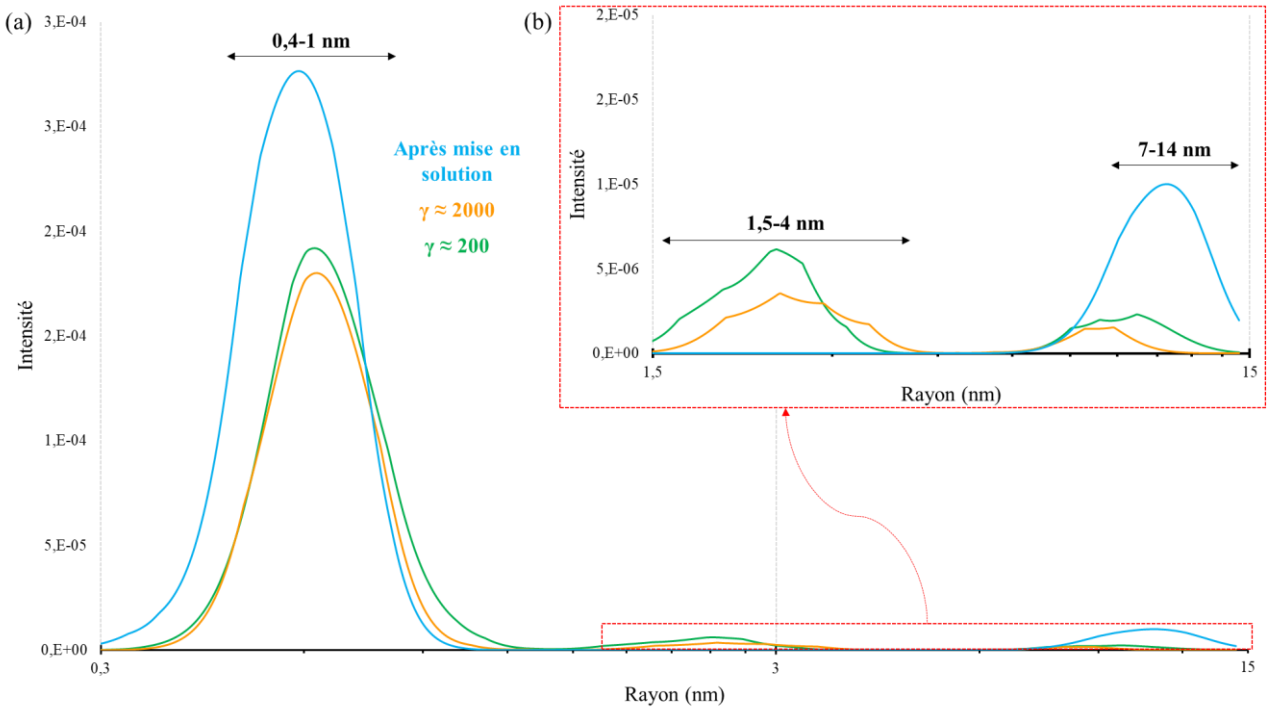


Figure 4. 7 : Graphiques résultant des analyses SAXS, qui représente l'intensité en fonction du rayon de Guinier des précipités pour l'alliage 0,4% SC après mise en solution (bleu), après déformation à γ ≈ 200 (vert) et γ ≈ 2000 (jaune). Le graphique (a) montre l'ensemble de la courbe et le graphique (b) permet de visualiser les faibles intensités des plus grands rayons.

La déformation par HPT produit donc des grains submicrométriques composés de nombreux défauts sur lesquels le zinc, le magnésium et le cuivre ségrégent et précipitent. Les différentes populations de précipités comprises entre 0 et 15 nm de rayon sont similaires à celles de l'échantillon non déformé, avec une intensité plus faible. Cependant, une autre population (entre 1,5 et 4nm de rayon) apparait après la déformation. L'augmentation du taux de déformation (de γ ≈ 200 à γ ≈ 2000) ne permet pas d'obtenir une microstructure différente, c'est le phénomène de saturation bien connu pour des déformations intenses [1]. Les analyses des spectres de masse en SAT ne révèlent pas de fer en solution solide (comparaison au spectre de l'alliage Al-Fe déformé dans les mêmes conditions en annexe n°2). La fragmentation des particules intermétalliques est donc beaucoup moins prononcée que dans l'alliage Al-Fe.

I.D.Réponses mécaniques par essai de microdureté et essai de traction

Afin d'étudier l'influence des changements microstructuraux sur la réponse mécanique, des essais de microdureté et de traction ont été effectués. La Figure 4. 8(a) montre une augmentation de la dureté entre l'état mis en solution (courbe bleue) et les états déformés à N =10 (vert) et N = 100 (jaune) tours. En effet, la dureté moyenne passe de 110±7HV à 245±7 et 254±16 pour N = 10 et N = 100 respectivement. Une faible différence de dureté entre les deux états déformés est constatée malgré une différence de déformation d'un facteur 10. Les essais de traction (Figure 4. 8(b)) montrent une tendance similaire, la limite élastique passe de 244±52 à 770±23 et 770±10 MPa. La forte dispersion, constatée pour la limite élastique de l'échantillon non-déformé, peut être

engendrée par la grande taille des grains par rapport à la taille de l'éprouvette de traction. Une chute de l'allongement à la rupture est observée, il diminue de 23,5±0,8 % après mise en solution à 8,6±2,5 % après γ ≈ 200 et 6,8±1 % après γ ≈ 2000. Le phénomène de saturation de la taille de grains est donc observé au travers des propriétés mécaniques.

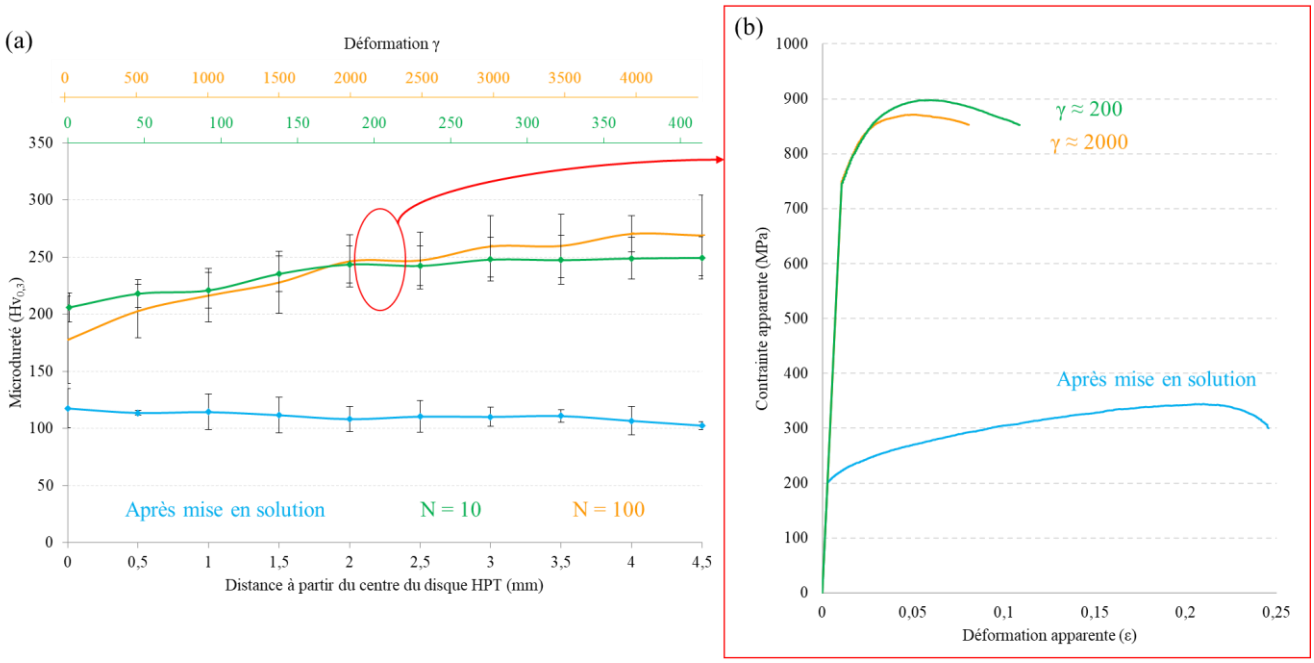


Figure 4. 8: (a) Essais de microdureté sur l'alliage 0,4% SC, après mise en solution, et après déformation à N = 10 et N = 100 tours par HPT représentés en fonction de la position sur le disque HPT et de la déformation. (b) Essais de traction sur ces mêmes états (les éprouvettes de traction ont été prélevées au milieu des rayons des disques de HPT (indiqué en rouge)).

La contribution de chaque paramètre à la limite d'élasticité a été calculée afin de corréler le comportement mécanique aux évolutions structurales. Le Tableau 4. 1 détaille les données obtenues expérimentalement, les modèles théoriques utilisés pour calculer chaque contribution ainsi que les paramètres choisis. Les hypothèses sous-jacentes à chaque modèle sont détaillées dans le Chapitre 1.

Contribution	Paramètres expérimentaux	Équations	Paramètres
σ_{GB} *Des joints de grains*	Taille de grain : D	$\sigma_{GB} = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{D}}$	k = 0,13 MPa$\sqrt{m}$ σ_0 = 10MPa
$\sigma_{p/ci}$ *Des particules cisaillables*	Rayon moyen des particules : R Fraction volumique des particules : f_v	$\sigma_{p/ci} = \sqrt{\frac{3}{4\pi\beta}} \frac{k_p^{3/2} M\mu}{\sqrt{b}} (f_v R)^{1/2}$	β = 0,43 k_p = 0,07 M = 3,06 μ = 26,9 GPa b = 0,286 nm
$\sigma_{p/con}$ *Des particules contournables*	Rayon moyen des particules : R Fraction volumique des particules : f_v	$\sigma_{p/con} = 0{,}6 M\mu b \frac{\sqrt{f_v}}{R}$ $\quad R_c \approx 0{,}9 \frac{b}{1/10}$	
σ_{ss} *De la solution solide*	Pourcentage massique de Zn, Mg et Cu en solution solide : C_{Zn}, C_{Mg}, C_{Cu}	$\sigma_{SS} = \sum_i K_i . C_i^{2/3}$	K_{Zn} = 3,085 *MPa* K_{Mg} = 20,481 MPa K_{Cu} = 12,431 MPa
σ_{dis} *Des dislocation*	Densité de dislocations : ρ	$\sigma_{dis} = M\chi\mu b\rho^{\frac{1}{2}}$	χ = 0,27
σ_{TOT} *Limite d'élasticité théorique*		$\sigma_{TOT} = \sigma_{GB} + \sigma_{SS} + \sqrt{(\sigma_{p/ci} + \sigma_{p/con})^2 + \sigma_{dis}^2}$	

Tableau 4. 1 : Détails pour le calcul des diverses contributions à la limite élastique.

La contribution des joints de grains (σ_{GB}) est calculée grâce à la relation de Hall et Petch, les grains sont considérés sphériques, la moyenne est pondérée en fonction de la surface des grains qui sont définis par une désorientation minimale de 10°. La densité de dislocations (σ_{dis}) est calculée grâce à l'angle KAM moyen entre 0° et 10° ce qui permet d'inclure les sous-joints de grains. Les contributions des particules ($\sigma_{P/ci}$ *et* $\sigma_{P/con}$) sont calculées avec le rayon et la fraction mesurée en SAT, et les précipités sont supposés sphériques et distribués de manière homogène. La contribution de la solution solide (σ_{SS}) est également calculée en utilisant les mesures SAT. Une addition non-linaire de ces contributions est ensuite choisie (eq. 1.27 du Chapitre 1 [4]). Les paramètres expérimentaux et les contributions ainsi estimées sont listés dans les Tableau 4. 2(a) et (b).

Pour l'alliage après mise en solution, les grains possèdent une taille moyenne largement supérieure au micron, la contribution des joints de grains est donc faible. La limite élastique est principalement régie par les précipités « fins » (Rayon de Guinier (Rg) < 2nm), c'est-à-dire les zones-GP, et par la solution solide. La limite élastique calculée est cependant supérieure à la valeur expérimentale (54-65MPa de différence). Cette différence est sans doute due au fait que les essais de traction sont faits peu de temps après la mise en solution (1-2jours), alors que les analyses SAT ont été faites bien après (1-3 mois). Cela signifie donc que la contribution des zones-GP est plus élevée pour la limite élastique calculée (due au vieillissement à l'ambiante avant les analyses) que pour celle mesurée (juste après la mise en solution). Les mesures de dureté entre l'essai de traction et les mesures en SAT montrent d'ailleurs une augmentation de 46HV.

Après déformation, la contribution des joints de grains et des dislocations deviennent prépondérantes. La contribution des précipités est moindre. En effet, la fraction volumique de la population de zones-GP est divisée par deux (SAT et intensité SAXS), et la fraction des autres populations est trop faible pour avoir un impact conséquent. Cette diminution de la fraction volumique peut être attribuée aux ségrégations des atomes de solutés sur les défauts et à la précipitation hétérogène. Les solutés restant en solution solide gardent une contribution similaire à l'état non-déformé. Pour γ ≈ 200, les limites élastiques calculée et expérimentale sont en bon accord. Pour γ ≈ 2000, les contributions des joints de grains et des dislocations sont similaires à l'alliage déformé avec γ ≈ 200, en accord avec les microstructures similaires observées en ASTAR. Malheureusement,

les analyses SAT n'ont pas permis d'obtenir d'information sur les précipités et la solution solide, la limite élastique calculée est donc inférieure à celle mesurée. Cependant, les données SAXS étant très semblables entre $\gamma \approx 200$ et $\gamma \approx 2000$, nous pouvons faire l'hypothèse que la contribution des précipités et de la solution solide sont également similaires. Ainsi, la limite élastique calculée se rapproche de la valeur mesurée (702 contre 770 MPa) pour $\gamma \approx 2000$.

(a)

Techniques de mesures	ASTAR		SAT						
	Grain (nm)	ρ_{dislo} ($.10^{15}$ m^{-2})	Zones-GP	Fv	Précipités	Fv	Mg en SS (wt.%)	Zn en SS (wt.%)	Cu en SS (wt.%)
$\gamma = 0$	105000 ± 66000	?	2,3 ± 0,3	0,005	-	-	1,62	7,97	2,05
$\gamma \approx 200$	213 ± 51	4,19 ± 2,09	1,21 ± 0,84	0,0026	29,58	0,0016	1,65	7,11	1,93
$\gamma \approx 2000$	277 ± 58	2,31 ± 0,32	?	?	?	?	?	?	?

(b)

	σ_{GB}	σ_{dis}	$\sigma_{p/ci}$ <3nm	$\sigma_{p/con}$	$\sigma_{SS/Mg}$	$\sigma_{SS/Zn}$	$\sigma_{SS/Cu}$	σ_{SS}	σ_{tot}	$\sigma_{expérimental}$
$\gamma = 0$	10-21	?	228	-	28	12	20	61	299-310	244±52
$\gamma \approx 200$	253-323	292-505	119	22	29	11	19	59	646-916	770±23
$\gamma \approx 2000$	225-278	284-326	?	?	?	?	?	?	519-614	770

Tableau 4. 2: (a) Résumé des différentes mesures effectuées (SS = solution solide) et (b) contributions des différents paramètres à la limite d'élasticité : σ_{GB} celle des joints de grains, σ_{dis} des dislocations, $\sigma_{P/ci}$ et $\sigma_{P/con}$ des précipités cisaillables et contournables et σ_{SS} de la solution solide.

Premièrement, cette partie montre que contrairement à l'alliage Al-Fe, la déformation n'engendre pas une forte fragmentation des particules intermétalliques riches en fer. Elles présentent une taille moyenne de 710nm après $\gamma \approx 2000$ par HPT. Par ailleurs, la présence de fer en solution solide n'est pas révélée par SAT. Ceci peut être expliqué par leur faible fraction volumique et leur forme moins allongée que dans l'alliage Al-Fe, ce qui n'est pas optimal pour une fragmentation intense. Dans la prochaine partie, des alliages enrichis en fer et conçus avec une technique d'élaboration différente pour permettre d'accroitre cette fragmentation seront étudiés.

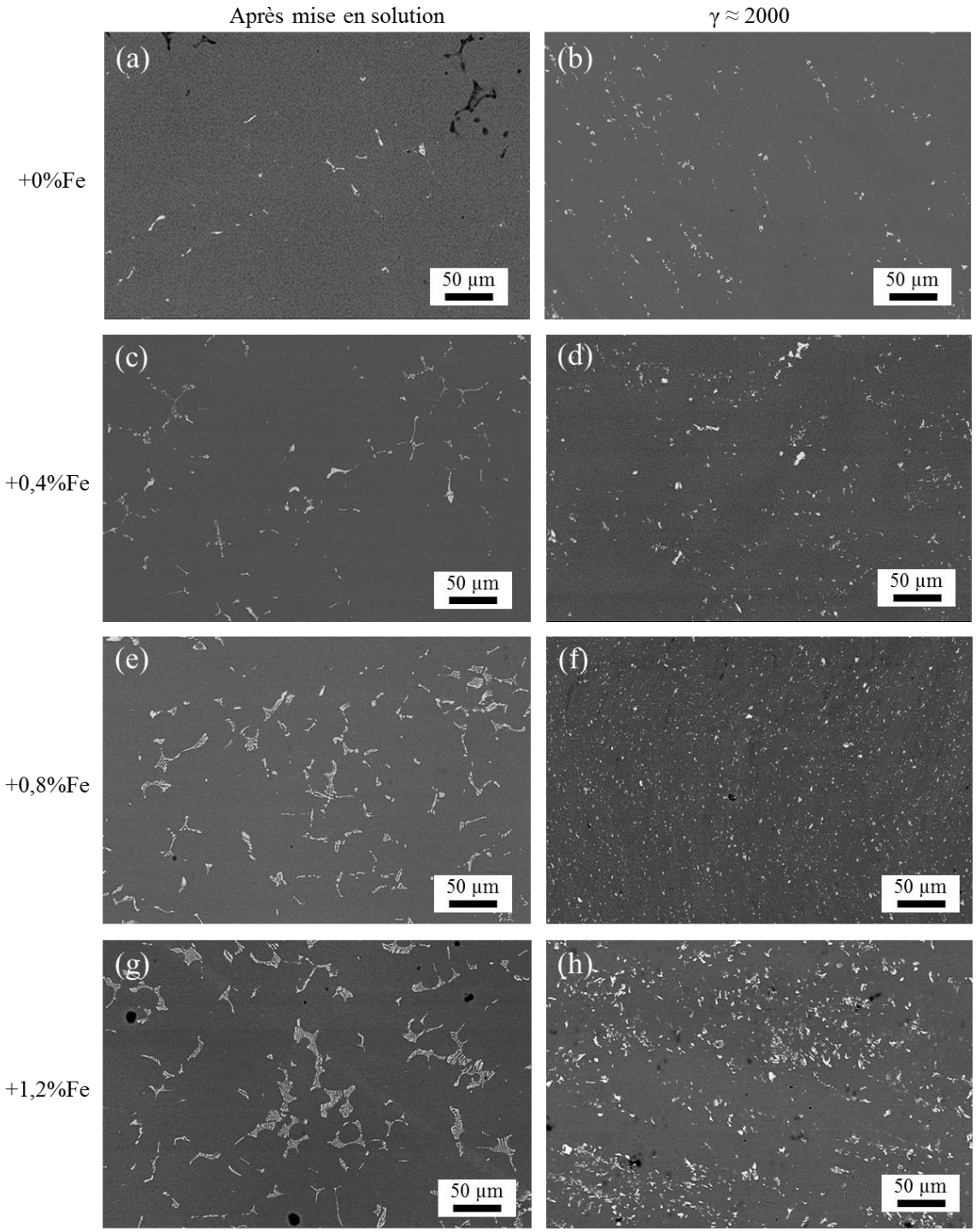
Par ailleurs, nous avons montré que la déformation conduisait à une diminution de la taille de grains (Ø<300nm) et à de nombreuses désorientations intra-granulaires (sous-joints de grains + dislocations). Ceci permet d'obtenir une augmentation de la limite d'élasticité de 525 MPa par rapport à l'alliage mis en solution. Malheureusement cette augmentation est accompagnée d'une diminution de l'allongement à la rupture, qui diminue de plus de moitié. Des ségrégations et une précipitation intergranulaire et inter-sub-granulaire ont également été observées, et contribuent également à cette augmentation de la limite élastique. Notons que cette configuration microstructurale pourrait impacter la séquence de précipitation lors des traitements thermiques ultérieurs notamment par précipitation préférentielle sur les défauts mais également par une diffusion accrue.

II. Optimisation de la microstructure initiale pour une meilleure fragmentation des intermétalliques

II.A. Effet de la vitesse de solidification et de la teneur en fer sur la taille, la forme et la fraction volumique d'intermétalliques

Afin d'optimiser la fragmentation des particules intermétalliques, leur fraction volumique (densité numérique) doit être augmentée, ceci afin d'engendrer des interactions entre particules qui permettront une fragmentation accrue (Voir Chapitre 1 IV.B.3). Pour cela une quantité supérieure de fer a été ajoutée à l'alliage commercial AA7449 et les échantillons ont été obtenus par immersion d'un substrat de Cu dans le bain de fusion afin d'obtenir une plus grande vitesse de refroidissement (Chapitre 2). Rappelons que l'étude de cet alliage brut de coulée et après mise en solution (Chapitre 2) montre que la compensation en cuivre n'est pas réalisé, et, qu'il contient des dispersoïdes riches en scandium.

L'observation des microstructures par MEB (Figure 4. 9) après mise en solution (a, c, e, g) montre l'augmentation de la fraction de particules intermétalliques avec l'augmentation du pourcentage de fer. Après déformation à $\gamma \approx 2000$ (Figure 4. 9(b, d, f, h)) les particules intermétalliques sont fragmentées et l'effet de la déformation semble d'autant plus marqué que la teneur en fer est élevée. Un bémol cependant pour l'alliage avec 1,2% (Figure 4. 9(h)) où les particules semblent moins fragmentées que l'alliage enrichi à 0,8% de fer (Figure 4. 9(f)). Le tableau (i) (Figure 4. 9) compare le pourcentage nominal de fer ajouté avec celui calculé en estimant la fraction de particules à partir des images MEB et en supposant que toutes les particules sont de la phase Al_7Cu_2Fe (voir Chapitre 2), des pourcentages proches sont obtenus.



(i)

Teneur nominale en fer	Fraction surfacique de particules	%pds de fer estimé (en supposant que les particules sont toutes Al_7Cu_2Fe)
+0%	1,2 ± 0,5	0,14-0,34
+0,4%	2,7 ± 0,5	0,44-0,65
+0,8%	4,2 ± 1,1	0,62-1,05
+1,2%	5,2 ± 1,0	0,83-1,23

Figure 4. 9: Images MEB après mise en solution (a, c, e, g) et après le maximum de déformation γ ≈ 2000 (b, d, f, h). (i)Tableau comparatif du pourcentage nominal en fer et de celui calculé grâce aux fractions surfaciques de particules mesurées.

La Figure 4. 10 montre les différents paramètres étudiés afin de décrire l'évolution des particules intermétalliques pendant la déformation. Le diamètre équivalent des particules diminue lors des premiers stades de déformation (Figure 4. 10(a, c)) puis se stabilise (Figure 4. 10(c, e)). Cette évolution est retrouvée à travers la circularité des particules (Figure 4. 10(b, d, f)). Ce comportement est plus ou moins le même pour tous les alliages, SC, FC et quelle que soit la teneur fer. Notons cependant que la résolution du MEB ne nous permet pas de prendre en compte les particules de taille inférieure à 150nm dans les traitements d'images.

Ainsi, la fragmentation des particules se fait majoritairement dès les plus faibles taux de déformation. La fraction volumique initiale des particules semble donc avoir une influence importante sur la fragmentation, en accord avec les hypothèses du Chapitre 1.

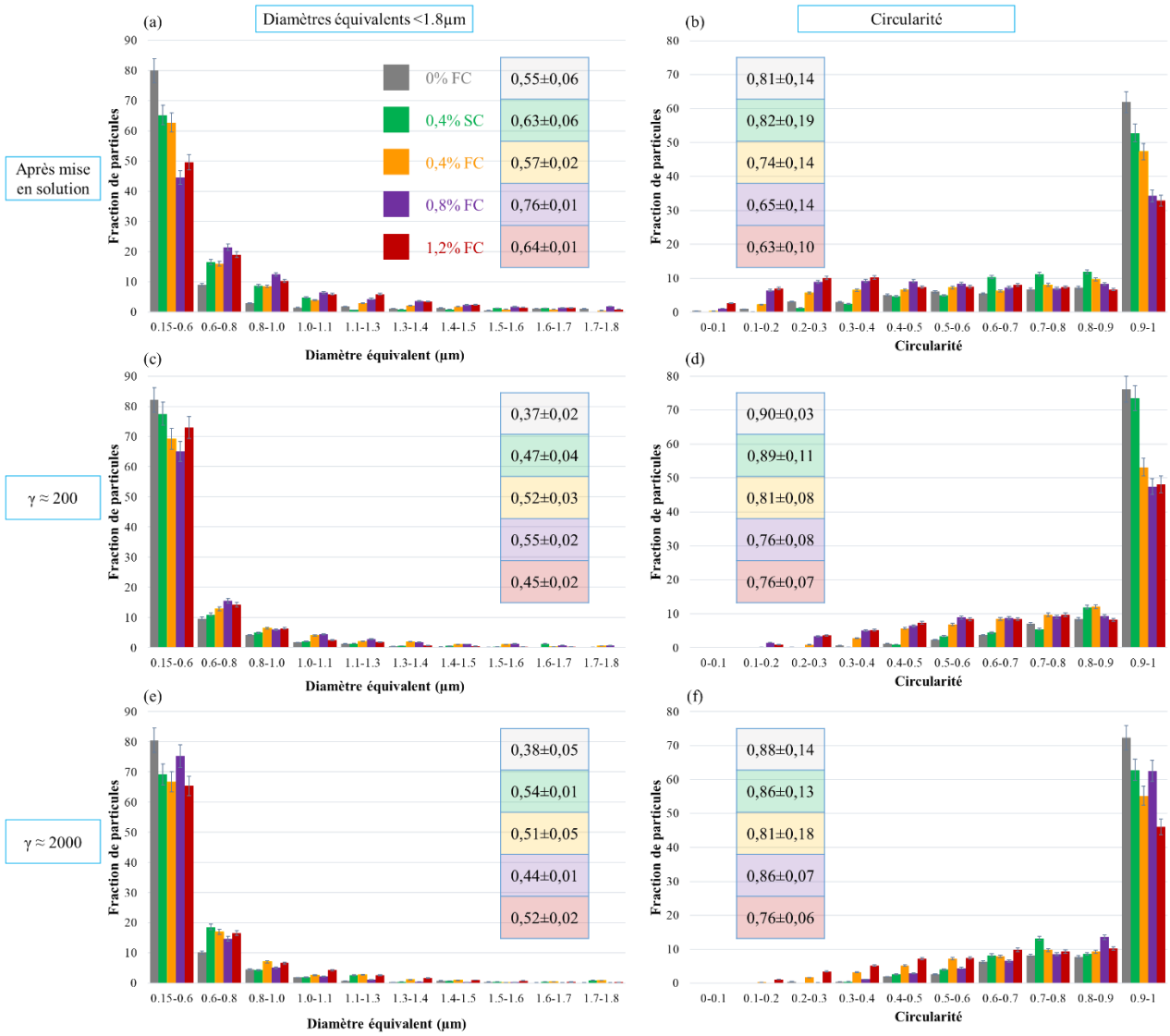


Figure 4. 10: Fraction de particules en fonction du diamètre moyen (< à 1,8µm) (a, c, e) et en fonction du paramètre de circularité (b, d, f) pour les alliages après mise en solution (a, b), après γ ≈ 200 (c, d) et γ ≈ 2000 (e, f). Les moyennes de ces paramètres pour chaque composition et chaque état sont indiquées dans les tableaux, code couleur par teneur en fer sur (a).

À l'échelle du MEB (particules visibles si >150nm), le procédé de solidification rapide et l'augmentation du pourcentage de fer (et donc de la fraction volumique) ne semblent pas promouvoir suffisamment la fragmentation des particules pour obtenir des nanoparticules comme dans l'alliage Al-Fe. Elles

pourraient tout de même avoir une influence positive (même si moindre que dans l'alliage Al-Fe) sur la stabilité thermique.

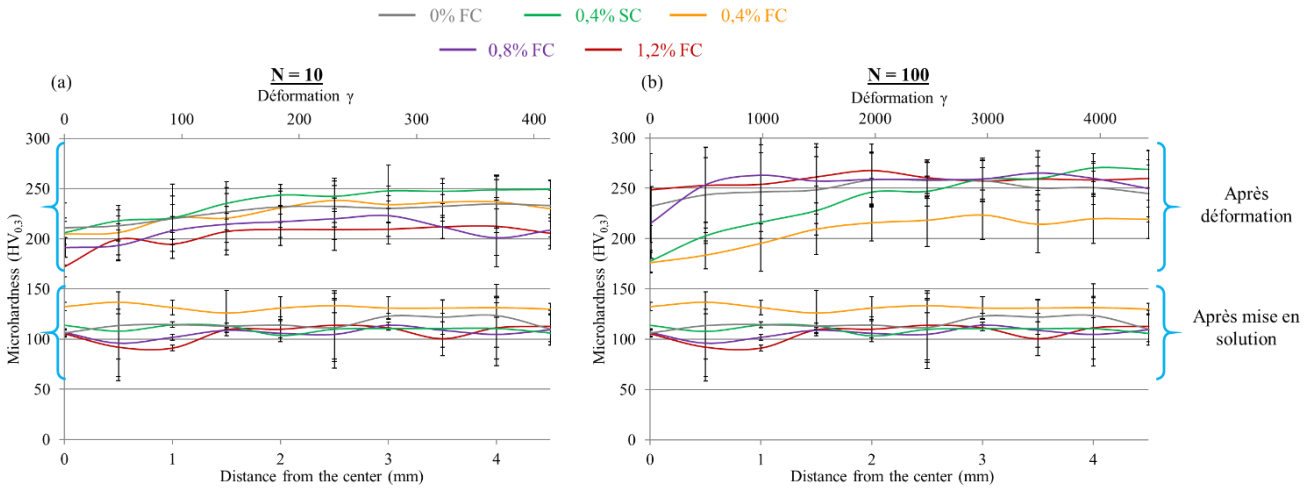
II.B. Réponses mécaniques par essais de microdureté et essais de traction comparées au « slow cooling ».

Les mesures de microdureté (Figure 4. 11) permettent de comparer les alliages SC et FC et également l'influence de la teneur en fer. La Figure 4. 11(a) compare les alliages après mise en solution et après N = 10 tours par HPT. Ces résultats montrent qu'il n'existe que peu d'écart de dureté entre les différents échantillons après mise en solution, mis à part l'échantillon 0,4% Fast Cooling (FC) qui a une dureté légèrement plus élevée. Notons cependant que rien ne le différencie des autres sur les diffractogrammes de DRX (Annexe n°3).

Après N = 10 une augmentation significative de la dureté est observée pour tous les états, et ils montrent tous un gradient de dureté du centre vers les bords du disque HPT, provenant de la déformation en cisaillement du procédé HPT qui est fonction du rayon du disque (eq. 1.28 Chapitre 1). Néanmoins, l'échantillon coulé par Constellium (SC) montre un plus fort durcissement (environ 20HV de plus que les autres).

La Figure 4. 11(b) permet de comparer les mêmes états avant mise en solution et après déformation avec N = 100 tours par HPT. Les duretés moyennes atteignent toutes entre 252 et 260 HV, sauf celle du 0,4% FC qui est de façon surprenante inférieure à celle de l'échantillon déformé à N = 10. Par ailleurs, le gradient de dureté le long du rayon diminue significativement pour les échantillons 0%FC, 0,8%FC et 1,2%FC mais pas pour les échantillons 0,4%SC et 0,4%FC. Cette homogénéisation de la dureté le long du rayon traduit un état stationnaire entre création et annihilation de défauts [1].

Ainsi, malgré de légères différences entre les états, il ne semble pas y avoir d'influence systématique ni de la teneur en fer ni du procédé de solidification sur la microdureté après déformation. Notons que des travaux similaires montrent qu'après une deformation logarithmique vraie de $\varepsilon = 7$ (5GPa par HPT) une dureté d'environ 230HV est obtenue [5] et 280HV après $\gamma \approx 400$ (HPT à 6GPa) [6].



(c)

	0% FC	0,4% SC	0,4% FC	0,8% FC	1,2% FC
Mis en solution	115 ± 9	110 ± 7	132 ± 5	106 ± 9	106 ± 12
N = 10	230 ± 16	245 ± 7	231 ± 14	213 ± 10	207 ± 10
N = 100	252 ± 23	254 ± 16	215 ± 14	252 ± 23	260 ± 12

Figure 4. 11: Microdureté en fonction de la distance au centre des disques HPT et de la déformation pour les états mis en solution (a,b), après N = 10 (a) et après N = 100 (b) pour les différents alliages étudiés. .

Les essais de traction (Figure 4. 12(a)), confirment le comportement révélé par microdureté. Il y a une augmentation significative de la limite élastique après N = 10 (γ ≈ 200), pour tous les échantillons. Cette augmentation est accompagnée d'une perte d'allongement à la rupture. Notons cependant que contrairement à la dureté, la limite élastique varie très peu entre γ ≈ 200 et γ ≈ 2000 (Figure 4. 12(b)). Une étude statistique a été faite sur l'alliage 0,4% SC afin de confirmer la reproductibilité des essais de traction (Annexe n°4).

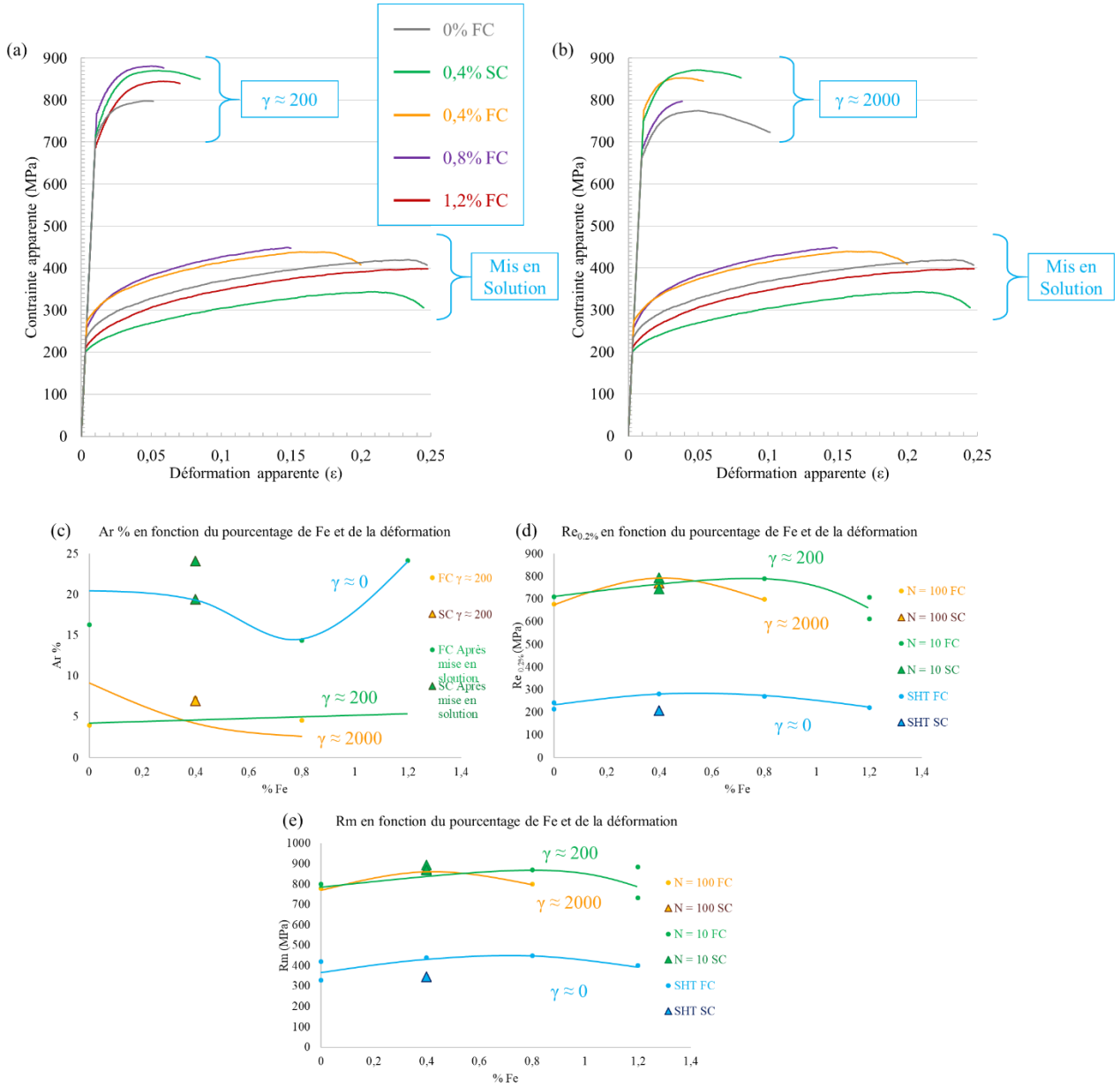


Figure 4. 12: Essais de traction des échantillons après mise en solution (a, b) et après déformation à γ ≈ 200 (a) et γ ≈ 2000 (b). Allongement à la rupture (c), limite élastique à 0,2% (d) et résistance à la rupture (e), en fonction du % de fer et de la déformation.

Les Figure 4. 12(c, d, e) montrent l'allongement à la rupture, la limite élastique à 0,2% et la résistance à la rupture en fonction de la teneur en fer pour différents taux de déformation.

Une saturation de l'allongement à la rupture, de la limite élastique à 0,2% et de la résistance à la rupture est constatée dès γ ≈ 200 pour tous les alliages. La limite élastique et la résistance à la rupture maximum sont atteintes pour l'échantillon 0,8% FC, notons cependant que globalement il y a peu d'effet de la teneur en fer. Ceci est conforme aux attentes car les intermétalliques sont peu fragmentés, leur influence sur les propriétés mécaniques doit donc être faible.

La teneur en fer et la solidification n'ayant pas beaucoup d'influence sur les propriétés mécaniques, seule les microstructures des alliages 0,4% SC et 0,8% FC seront étudiées dans la suite de ce chapitre.

II.C. Taille de grains

Les cartographies d'orientations et de KAM (Figure 4. 13) comparent les échantillons 0,4%SC et 0,8%FC, pour $\gamma \approx 200$ (Figure 4. 13(a, b, e, f)). Les cartographies d'orientation montrent une microstructure très similaire pour les alliages 0,4%SC et 0,8%FC. Par ailleurs, les cartographies KAM (Figure 4. 13(b, f)) montrent que même si il semble y avoir des sous-joints de grains dans les deux cas, des désorientations intra-granulaires sont plus nombreuses dans l'alliage 0,4%SC.

Après un taux de déformation plus élevé, $\gamma \approx 2000$ (Figure 4. 13(c, d, g, h)), une diminution de la taille des grains est observée dans les deux cas, cependant l'affinement semble plus prononcé pour l'alliage 0,8%FC que pour 0,4%SC. Les cartographies KAM montrent qu'il y a toujours de nombreux sous-joints de grains dans 0,8% FC et que leur densité reste constante comparée à $\gamma \approx 200$, comme pour l'alliage 0,4% SC.

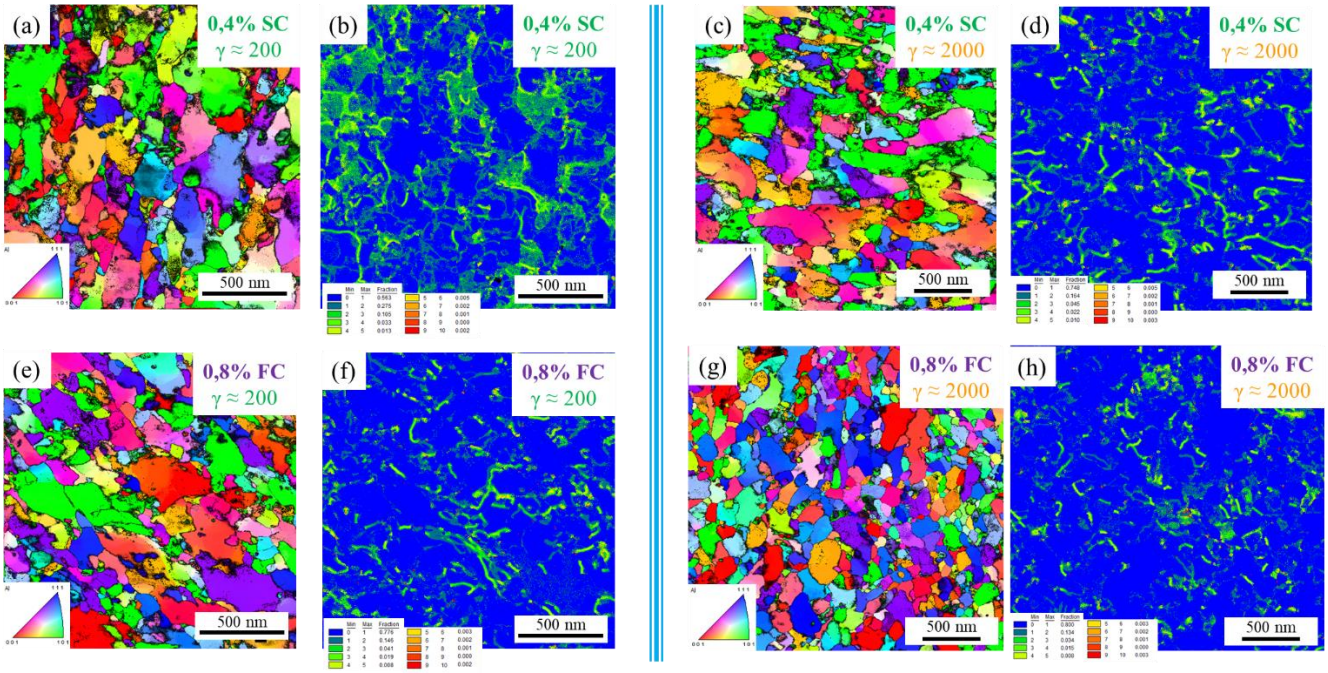


Figure 4. 13: Cartographies d'orientations ASTAR (a, c, e, g) et KAM (b, d, f, h) des alliages 0,4% SC (a, b, c, d) et 0,8% FC (e, f, g, h) déformés à $\gamma \approx 200$ (a, b, e, f) et à $\gamma \approx 2000$ (c, d, g, h).

Les analyses quantitatives des cartographies de la Figure 4. 13 montrent des comportements différents entre les alliages 0,4% SC et 0,8% FC (Figure 4. 14). En effet, lorsque la déformation augmente, la taille de grains augmente pour l'alliage 0,4% SC alors qu'elle diminue pour l'alliage 0,8% FC. À $\gamma \approx 200$ (Figure 4. 14(a, b)), il y a beaucoup plus de petits grains (entre 50 et 121 nm) dans l'alliage 0,4% SC que dans l'alliage 0,8% FC. La tendance s'inverse à $\gamma \approx 2000$ (Figure 4. 14(d, e)), c'est alors l'alliage 0,8% FC qui contient beaucoup plus de petits grains (entre 50 et 216 nm). Enfin, notons que les désorientations moyennes (Figure 4. 14(c, f)) ne changent pas beaucoup que ce soit entre les différents alliages ou entre les différents taux de déformation.

Les analyses des cartographies KAM nous ont permis d'estimer les densités de dislocations : 4,21±2 et 2,22±0,9 $\times 10^{15}$ m^{-2} à $\gamma \approx 200$ pour 0,4%SC et 0,8% FC respectivement, et 2,31±0,3 et 2,58±0,6 $\times 10^{15}$ m^{-2} à $\gamma \approx 2000$ pour 0,4%SC et 0,8% FC respectivement. Ces valeurs sont très proches, une légère différence est notée pour l'alliage 0,4% SC à $\gamma \approx 200$ (constaté visuellement sur les cartographies). Dans les travaux de Zhang [2], des densités proches sont trouvées pour un alliage Al-Zn-Mg-Cu déformé avec 2, 5 et 10 tours par HPT : 1,06±0,03 ; 1,24±0,02 ; 1,26±0,02.$10^{15}m^{-2}$. Mais également dans les travaux de Gubicza [7] sur un alliage Al_3Mg déformé par 8 passes d'ECAP ($\gamma \approx 8$) : 2,3±0,2.$10^{15}m^{-2}$.

Figure 4. 14: Fractions de grains en fonction de leur diamètre pour les états déformés à γ ≈ 200(a) et à γ ≈ 2000 (d). Fractions surfaciques des grains en fonction de leur diamètre pour les états déformés à γ ≈ 200 (b) et à γ ≈ 2000 (e). Fractions de joints de grains en fonction de leur désorientation pour les états déformés à γ ≈ 200 (c) et à γ ≈ 2000 (f). Les moyennes de tailles de grains et des angles de désorientation sont indiquées en haut à droite des graphiques.

Les deux alliages présentent donc une microstructure similaire après déformation à γ ≈ 200 et γ ≈ 2000. L'évolution de celle-ci avec l'augmentation du taux de déformation est également très proche entre 0,4% SC et 0,8% FC. Notons cependant qu'il y a une diminution de taille de grains pour 0,8%FC contrairement à 0,4% SC après γ ≈ 2000 et que la densité de dislocations est supérieure pour 0,4% SC après γ ≈ 200. La comparaison de ces deux alliages continue avec une étude en STEM et en SAT.

II.D. Étude comparée de la ségrégation et des précipités

Comme pour l'alliage 0,4% SC (Section I), de nombreuses ségrégations intergranulaires et inter-sub-granulaires sont observées dans les alliages FC (flèches blanches sur Figure 4. 15(b, f)) déformés à γ ≈ 200. Celles-ci s'accompagnent parfois de précipitation (entourée en blanc sur Figure 4. 15(b, f)). Notons que cette précipitation semble plus importante pour l'alliage 0,8% FC que pour 0,4% SC. L'alliage 0,8%FC possède également de nombreux dispersoïdes $Al_3(Sc, Zr)$ de taille inférieure et qui semblent de fraction supérieure aux dispersoïdes Al_3Zr observés dans l'alliage 0,4% SC (mais il y a un effet possible d'épaisseur de la lame MET).

En poursuivant la déformation jusqu'à γ ≈ 2000, la précipitation et les ségrégations s'intensifient dans les deux alliages (Figure 4. 15 (c, d, g, h). Il y a cependant des différences importantes entre les alliages 0,4%

SC (c, d) et 0,8% FC (g, h). Ce dernier semble en effet contenir une fraction plus importante de ségrégations et de précipités (effet d'épaisseur de la lame ?).

L'analyse par EDS de ces précipités montre qu'ils ne contiennent pas de fer mais seulement du Zn, Mg et Cu, ou alors du Sc et Zr, et aucune trace de fer n'a pu être détectée dans la matrice. Ainsi, comme les observations MEB le suggéraient (Figure 4. 9), les particules intermétalliques initiales n'ont pas été fragmentées sous forme de nanoparticules, même pour les plus fortes teneures en Fe.

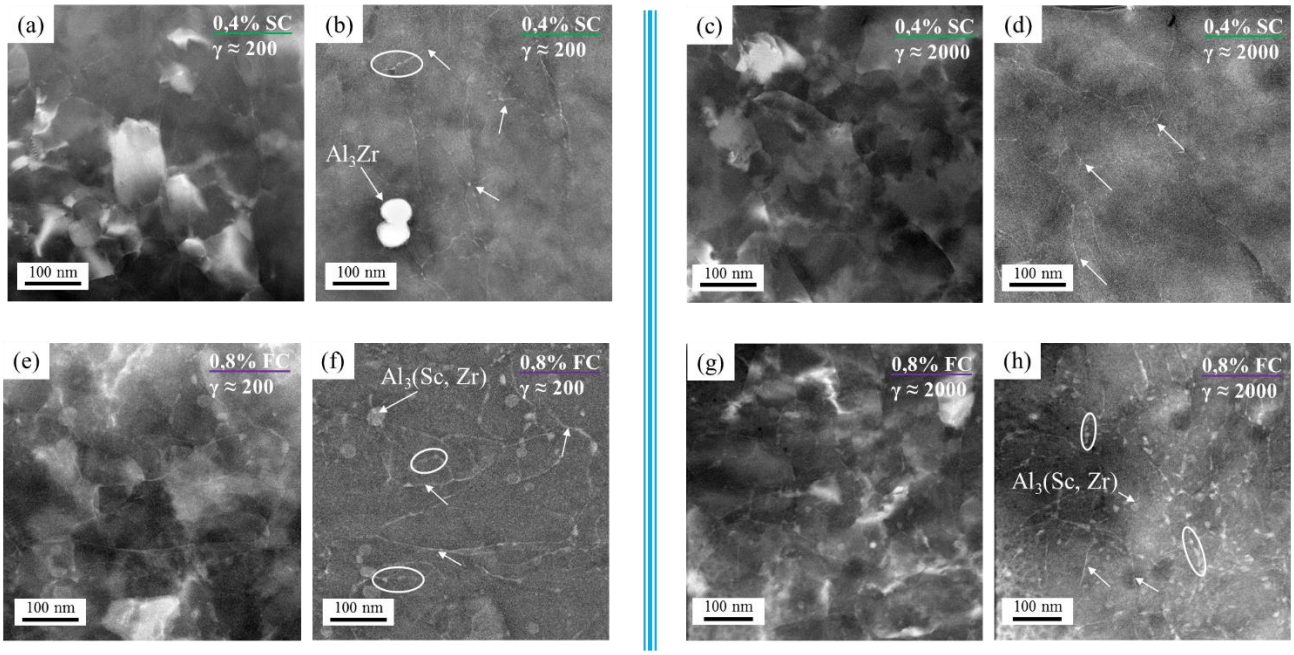
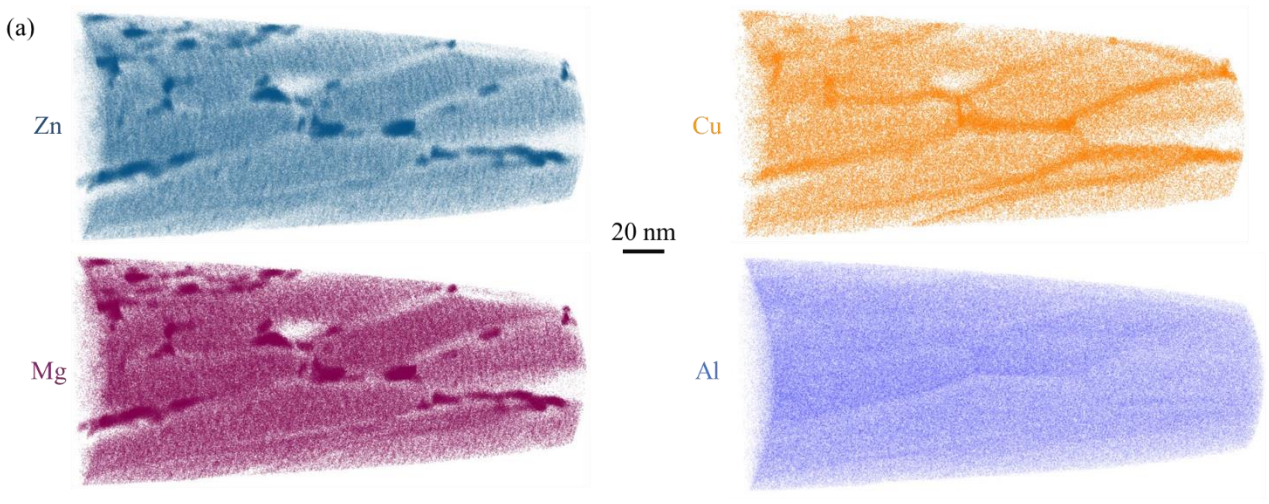


Figure 4. 15: Images STEM-DF (a, e, c, g) et HAADF (b, f, d, h) des alliages 0,4% SC (a, b, c, d) et 0,8% FC (e, f, g, h) après une déformation à γ ≈ 200 (a, b, e, f) et à γ ≈ 2000 (c, d, g, h).

Des analyses en SAT ont également été effectuées sur l'alliage 0,8% FC (Figure 4. 16). Elles confirment la présence de nombreux précipités et ségrégations sur des surfaces (joints de grains). Elles montrent aussi des zones libres de précipités (PFZ). Les précipités sont séparés en deux populations (distribution bimodale). Les tailles moyennes des précipités dans ces deux populations sont de 2,8±1,1nm et 11,2±8,2nm. La population de zones-GP a donc une taille moyenne légèrement supérieure à celle de l'échantillon 0,4%SC (1,2±0,8nm) (Figure 4. 6). Pour la seconde population, il est difficile de faire une comparaison car un unique précipité de 30nm a été identifié pour l'échantillon 0,4%SC.

Les compositions de ces deux populations sont indiquées dans le tableau (b) de la Figure 4. 16. Elles sont similaires pour les alliages 0,4%SC et 0,8%FC, sauf pour la teneur en cuivre, qui est très inférieure dans 0,8%FC. Notons que celle-ci vient de la composition du 0,8% FC non compensé en cuivre (Chapitre 2).



(b)

		Al at.%	Zn at.%	Mg at.%	Cu at.%
Matrice	0,4%SC γ = 0	92,75 ± 0,07	3,45 ± 0,02	1,79 ± 0,02	0,88 ± 0,01
	0,4% SC γ ≈ 200	93,36 ± 0,05	3,06 ± 0,02	1,83 ± 0,01	0,83 ± 0,01
	0,8% FC γ ≈ 200	93,83 ± 1,44	2,92 ± 0,51	1,35 ± 0,28	0,61 ± 0,26
Zones-GP	0,4%SC γ = 0	79,09 ± 4,20	13,49 ± 1,20	5,11 ± 1,25	1,17 ± 0,61
	0,4% SC γ ≈ 200	77,11 ± 19,02	17,59 ± 8,92	7,31 ± 4,31	2,56 ± 1,64
	0,8% FC γ ≈ 200	68,78 ± 14,47	19,35 ± 7,27	9,39 ± 6,21	1,36 ± 1,18
Précipités	0,4%SC γ = 0	57,41 ± 1,46	24,34 ± 1,02	15,08 ± 0,85	2,59 ± 0,38
	0,8% FC γ ≈ 200	58,08 ± 9,86	25,19 ± 5,94	13,28 ± 3,43	1,27 ± 0,41

Figure 4. 16: (a) Reconstruction 3D d'un volume de 0,8% FC déformé à γ ≈ 200 analysé en SAT, cartographie Zn, Mg, Cu et Al. (b) tableau de composition moyenne des précipités et de la matrice pour les deux alliages étudiés.

La Figure 4. 17 montre qu'une distribution de taille de précipités tri-modale est révélée en SAXS. En plus des populations avec un rayon moyen ~2nm (Zones-GP) et 11nm (Précipités) correspondant à celles détectées en SAT, une troisième population est trouvée SAXS, pour un rayon compris entre 0,4 et 1,2nm. La population de zones-GP (rayon ~2nm) mesuré en SAT inclut certainement une partie de ces précipités. Lorsqu'on augmente la déformation de γ ≈ 200 à γ ≈ 2000, la fraction de la population de zones-GP diminue de moitié, une population de taille comprise entre 1,8 et 4,2nm apparait et enfin, la fraction des précipités de plus grande taille (6,5 à 14,4nm) diminue.

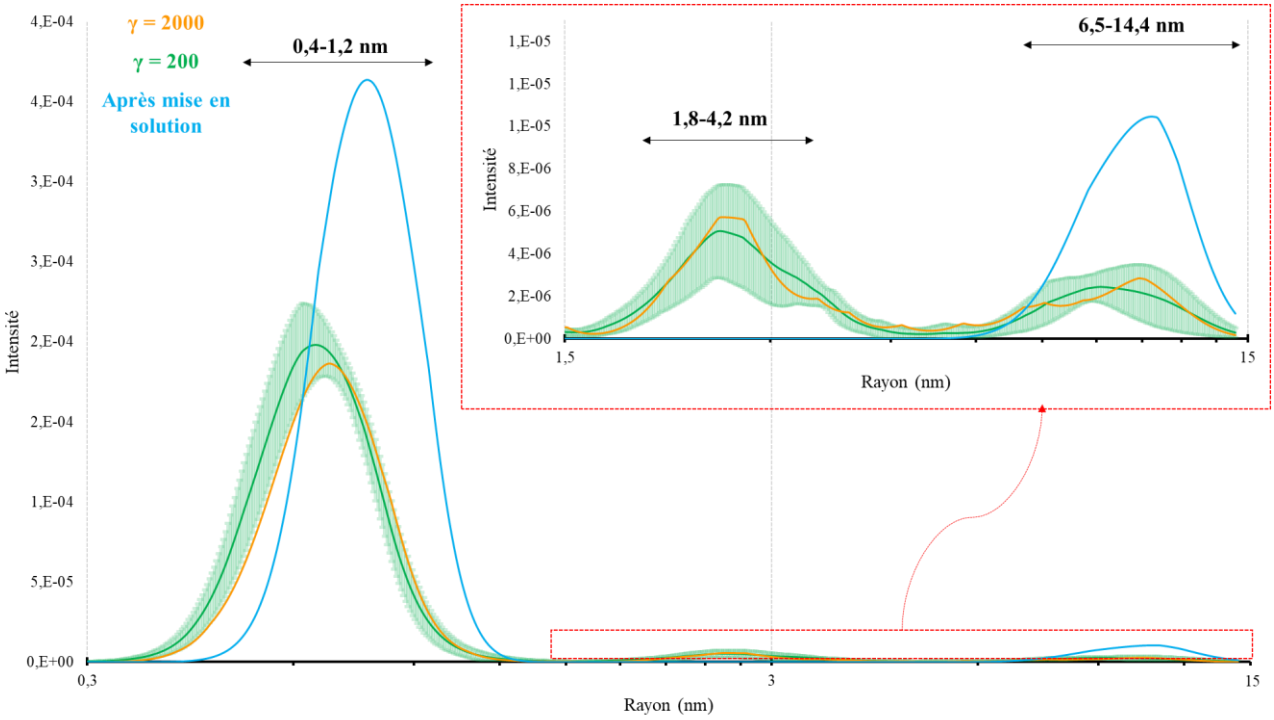


Figure 4. 17: Distributions de taille de précipités estimées à partir de l'ajustement de données SAXS récoltées sur l'alliage 0,8% FC avant et après déformation avec γ ≈ 200 et γ ≈ 2000.

Une hypothèse est qu'une partie des précipités les plus petits (0,4-1,2nm) croissent et créent la population intermédiaire (1,8-4,2nm) et que ceux de la population la plus grande (5,7-14,4nm) croissent également diminuant la fraction de cette population et créent une nouvelle population encore plus grande mais non-détectable par SAXS.

La Figure 4. 18 permet de comparer les données SAXS entre l'alliage 0,4% SC et 0,8% FC. Après la mise en solution (Figure 4. 18(a)), dans les deux cas, deux populations de précipités sont trouvées et possèdent une taille moyenne similaire (légèrement inférieure pour 0,4%SC) et des intensités proches (légèrement inférieure pour la population < 2nm de 0,4%SC). La taille moyenne et l'intensité sensiblement supérieure des précipités de l'alliage 0,8% FC pourrait être expliquée par l'incorporation d'une densité plus élevée de défauts lors de la solidification rapide qui permettrait la naissance d'une fraction plus importante de germes et donc de zones-GP ou de précipités après vieillissement à l'ambiante.

Les courbes après déformation à γ ≈ 200 et γ ≈ 2000 (Figure 4. 18 (b, c)) montrent des populations de précipités très similaires en taille mais également en intensité. Cependant, les images MET (Figure 4. 15) et les analyses SAT semblent montrer une fraction supérieure de la population de précipités >15nm dans le cas de l'alliage 0,8% FC. Comme après déformation, les trois populations visibles en SAXS sont très similaires en intensité et en taille pour les deux échantillons.

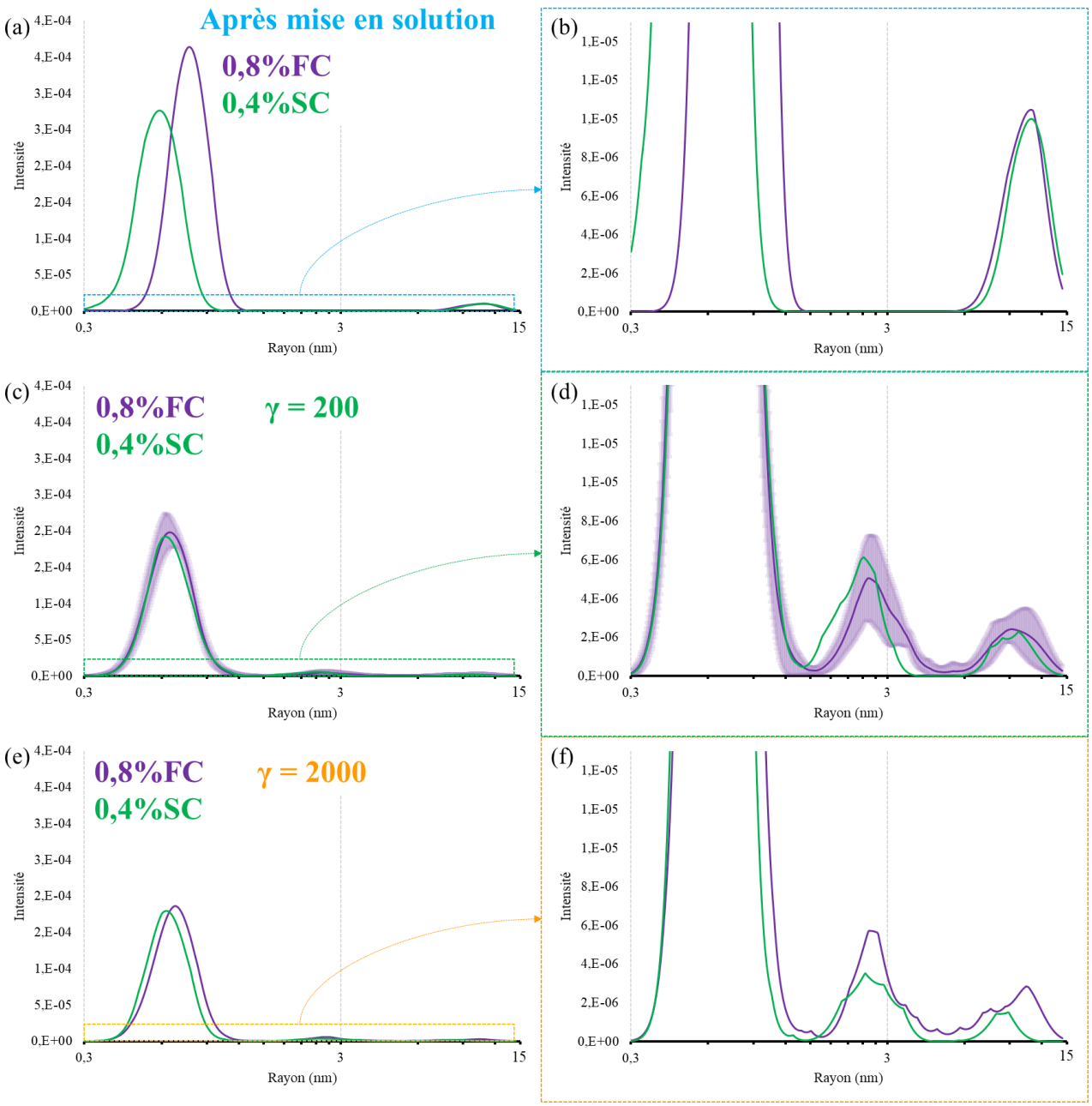


Figure 4. 18 : Distributions de taille de précipités estimées à partir de l'ajustement de données SAXS récoltés sur l'alliage 0,8% FC (violet) et 0,4% SC (vert) avant (a, b) et après déformation avec γ ≈ 200 (c, d) et γ ≈ 2000 (e, f).

Afin de relier ces paramètres microstructuraux aux caractéristiques mécaniques, les mêmes calculs que dans la partie I.D sur l'alliage 0,4%SC ont été effectués. Un résumé des paramètres identifiés expérimentalement et l'estimation de leur contribution à la limite d'élasticité sont présentés dans les Tableau 4. 3(a) et (b).

Tout comme l'alliage 0,4% SC, l'alliage 0,8% FC présente une haute limite élastique après déformation résultant principalement de la taille de grains submicrométrique et de la forte densité des dislocations. Les précipités apportent une contribution supplémentaire. Notons que la contribution de la solution solide ne varie pratiquement pas avec la teneur en fer, la solidification rapide et le taux de déformation.

(a)

Techniques de mesures		ASTAR		SAT						
		Grain (nm)	ρ_{dislo} (.10^{15} m^{-2})	Zones-GP	Fv	Précipités	Fv	Mg en SS (wt.%)	Zn en SS (wt.%)	Cu en SS (wt.%)
0,4% SC	$\gamma = 0$	105000 ± 66000	?	2,3 ± 0,3	0,005	-	-	1,62	7,97	2,05
	$\gamma \approx 200$	213 ± 51	4,19 ± 2,09	1,21 ± 0,84	0,0026	29,58	0,0016	1,65	7,11	1,93
	$\gamma \approx 2000$	277 ± 58	2,31 ± 0,32	?	?	?	?	?	?	?
0,8% FC	$\gamma \approx 200$	268 ± 55	2,22 ± 0,93	2,79 ± 1,10	0,008	6-37	0,008	1,22	6,80	1,42
	$\gamma \approx 2000$	144 ± 8	2,57 ± 0,61	?	?	?	?	?	?	?

(b)

		σ_{GB}	σ_{dis}	$\sigma_{p/ci}$	$\sigma_{p/con}$	$\sigma_{SS/Mg}$	$\sigma_{SS/Zn}$	$\sigma_{SS/Cu}$	σ_{SS}	σ_{tot}	$\sigma_{expérimental}$
0,4% SC	$\gamma = 0$	10-21	?	228	-	28	12	20	61	309-320	245
	$\gamma \approx 200$	253-323	292-505	119	22	29	11	19	59	646-916	770
	$\gamma \approx 2000$	225-278	284-326	?	?	?	?	?	?	519-614	770
0,8% FC	$\gamma \approx 200$	229-282	229-358	317	40-246	23	11	16	50	713-1010	790
	$\gamma \approx 2000$	330-353	283-360	?	?	?	?	?	?	623-723	700

Tableau 4. 3: (a) Résumé des caractéristiques microstructurales déterminées expérimentalement et (b) leurs contributions estimées à la limite d'élasticité pour les alliages 0,4% SC et 0,8% FC.

L'accroissement de la teneur en fer, et donc l'augmentation de la fraction volumique de particules intermétalliques ainsi que la solidification rapide n'ont pas permis d'améliorer la fragmentation pour obtenir des particules nanométriques comme dans l'alliage modèle Al-Fe.

Les essais de traction et de microdureté ne montrent pas d'influence significative du pourcentage de fer ou de la solidification rapide sur la limite élastique et l'allongement à la rupture. L'étude approfondie de la microstructure a donc uniquement été réalisée sur l'alliage 0,8% FC.

La microstructure obtenue pour l'alliage 0,8% FC est très proche de celle obtenue avec l'alliage 0,4% SC. La taille de grains est similaire pour une déformation à $\gamma \approx 200$ ou à $\gamma \approx 2000$. Les densités de dislocations sont également très proches, et selon les analyses faites au SAXS et en SAT, les précipités inférieurs à 15nm sont de taille et de fraction similaire. Cependant l'étude faite en STEM-HAADF couplée aux analyses SAT montre que les ségrégations de Zn, Mg, Cu, la précipitation pendant la déformation et les dispersoïdes sont différents entre les deux alliages. En effet, il y a plus de précipitation dans l'alliage 0,8% FC (précipités de taille supérieure à 15 nm).

Comme la teneur en fer, la vitesse de solidification et le taux de déformation ont une influence limitée sur la microstructure, l'alliage 0,4% SC a été déformé par un autre procédé (HPS) afin d'évaluer l'influence de la vitesse de déformation et d'observer les changements microstructuraux pour de plus faibles taux de déformation.

III. Influence du procédé de déformation sur 0,4% SC : HPS vs HPT

Le procédé HPS applique des taux de déformation nettement inférieurs au HPT. Ici, trois niveaux de déformation ont été appliqués : $\gamma \approx 15$, $\gamma \approx 20$ et $\gamma \approx 30$, bien inférieurs aux $\gamma \approx 200$ et $\gamma \approx 2000$ par HPT. Par ailleurs, il faut noter que la vitesse de déformation est environ deux fois supérieure en HPS. Comme les échantillons déformés par HPT, un traitement de mise en solution a été fait avant déformation (Chapitre 2).

III.A. Déformation et fragmentation des particules intermétalliques

Au cours de la déformation par HPS, les particules intermétalliques se fragmentent de façon similaire au HPT et ce pour tous les taux de déformation (Figure 4. 19). Les images MEB prises perpendiculairement à la direction de cisaillement (Figure 4. 19(b, d, f)) montrent que la fragmentation des particules est influencée par la direction de cisaillement.

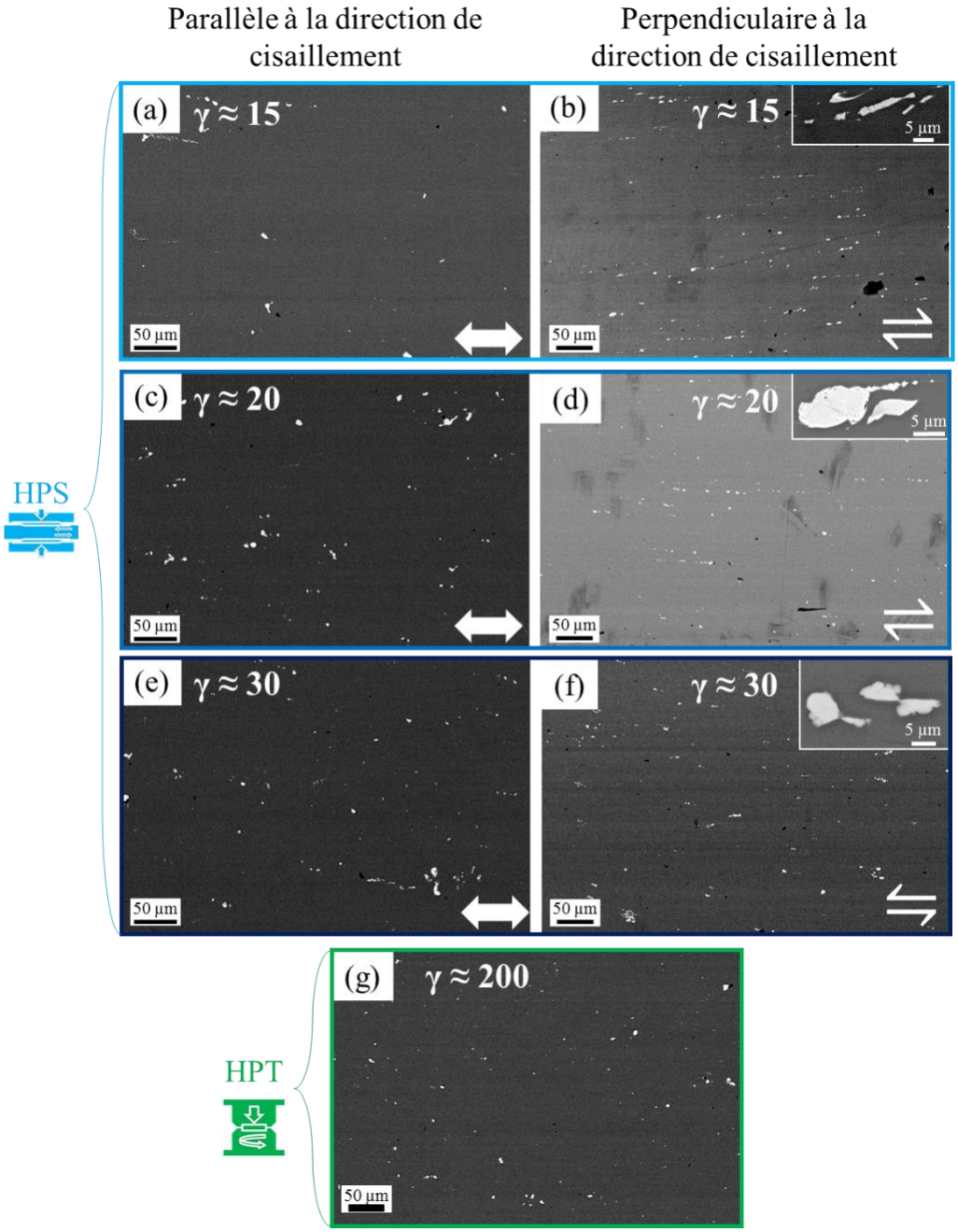


Figure 4. 19 : Images MEB (BSE) de l'alliage 0,4% SC déformé par HPS à γ ≈ 15 (a, b), γ ≈ 20 (c, d), γ ≈ 30 (e, f). Les images (a, c, e) sont prises parallèlement à la direction de cisaillement et les images (b, d, f) perpendiculairement. Image MEB de l'alliage 0,4% SC déformé par HPT à γ ≈ 200 (g).

Avant déformation (Figure 4. 20(a)), des zones riches en Zn, Mg et Cu sphériques, d'un diamètre compris entre 5 et 10µm sont observées. Elles se présentent sous la forme d'une zone eutectique lamellaire. Après déformation par HPS, elles se sont déformées de façon ductile (Figure 4. 20(b)). L'observation de l'impact des déformations sur ces différentes particules montrent que les intermétalliques sont plus fragiles (cassures nettes) (Figure 4. 20(b)) que les particules MgZnCu (déformation ductile). Enfin, une image à fort grandissement (Figure 4. 20(c)) permet de constater qu'une microstructure très fine est atteinte avec le procédé HPS, même si la déformation est moindre que le HPT. Elle est très influencée par la direction de déformation, engendrant des grains allongés (certainement comme pour les échantillons déformés par HPT).

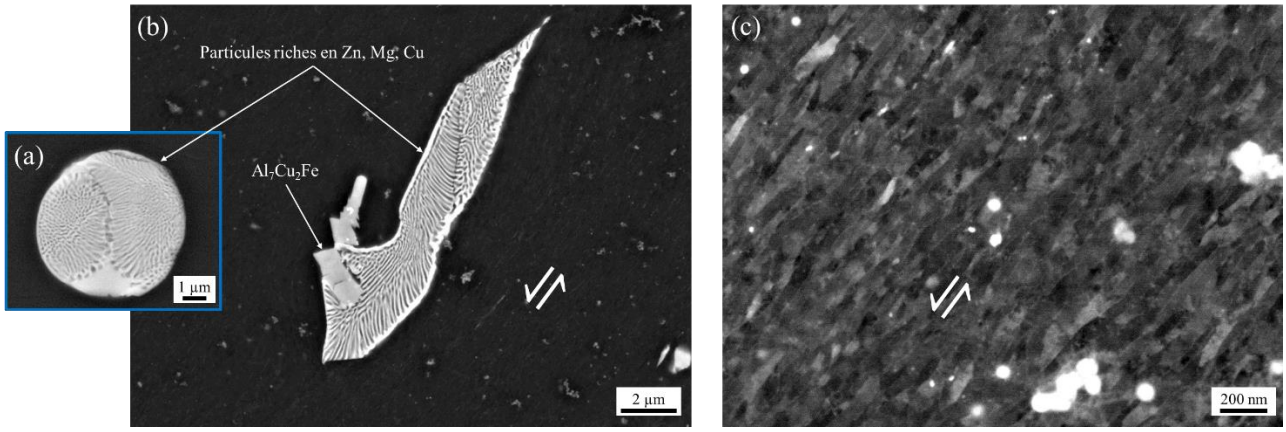


Figure 4. 20: Images MEB (détecteur BSE) (a) d'une zone eutectique riche en Zn, Mg et Cu non déformée, (b) d'une même zone de l'alliage 0,4% SC déformée après $\gamma \approx 20$ (avec une particule intermétallique). Enfin, (c) une image à fort grandissement permettant d'observer les grains dans la tranche d'un alliage 0,4% SC déformé par HPS à $\gamma \approx 20$.

III.B. Réponse mécanique, microdureté et comportement en traction

Quel que soit le taux de déformation en HPS, la dureté est sensiblement la même (240±20HV), elle est aussi très proche de celle mesurée après déformation par HPT (Figure 4. 21). La dureté est homogène dans toute la barrette de HPS (100mm*10mm*1mm avant déformation) exceptée sur les 10-20 premiers mm (Figure 4. 21)(dureté dans la tranche : annexe n°5). L'évolution des duretés moyennes (légende de la Figure 4. 21) suit l'augmentation du taux de déformation, mais sans relation de proportionnalité.

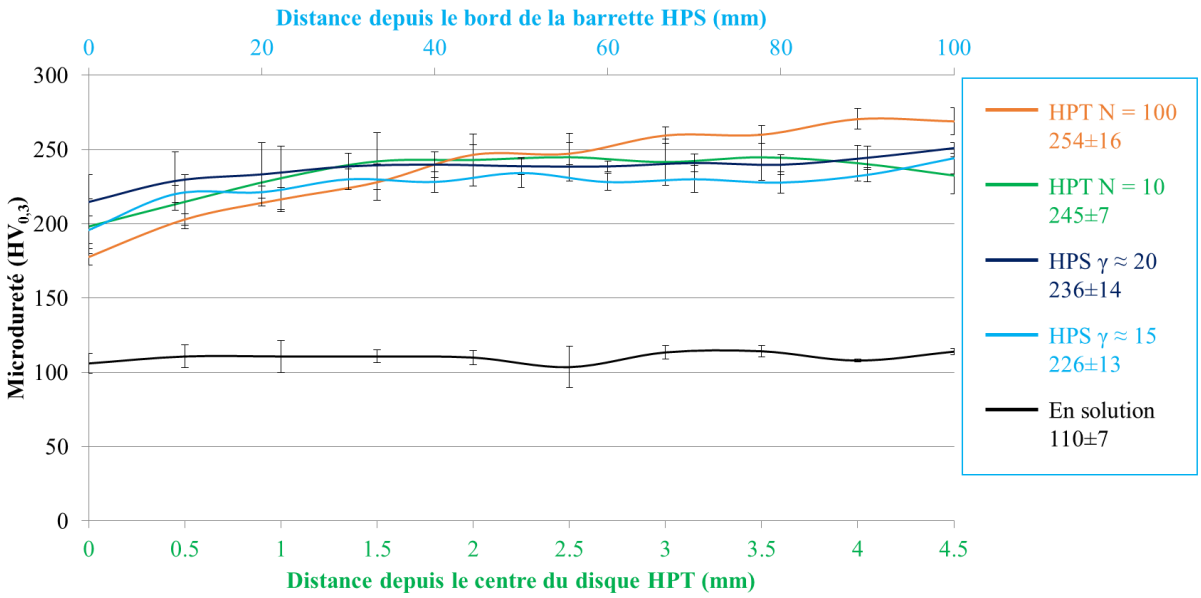
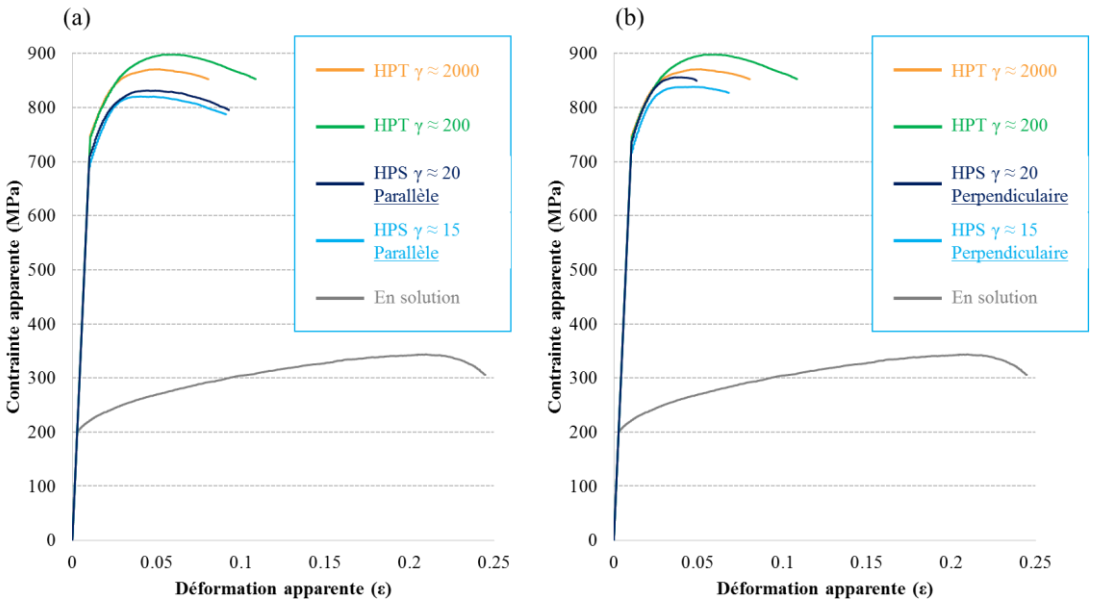


Figure 4. 21: Microdureté en fonction de la distance depuis le centre du disque HPT (vert/jaune), et depuis le bord de la barrette HPS (bleu). Les valeurs moyennes de dureté sont rapportées dans la légende.

Des essais de traction ont été réalisés suivant deux directions (perpendiculairement (Pe) et parallèlement (Pa) à la direction de cisaillement) (Figure 4. 22 (a) et (b)). Les limites élastiques, contrainte à la rupture et allongements sont reportés dans le tableau de la Figure 4. 22(c) avec les valeurs de dureté. L'échantillon déformé à $\gamma \approx 20$ possède une limite d'élasticité et un allongement à la rupture similaire à l'échantillon $\gamma \approx 15$ pour les éprouvettes perpendiculaires mais aussi parallèles à la direction de cisaillement. Les échantillons prélevés perpendiculairement à la direction de cisaillement présentent une limite élastique légèrement supérieure (de ~10MPa) ainsi qu'un allongement inférieur (de ~3-5%). Les propriétés mécaniques ne sont donc pas parfaitement isotropes dans les matériaux déformés par HPS.

Les échantillons déformés par HPT, à $\gamma \approx 200$ et $\gamma \approx 2000$, présentent une limite élastique légèrement supérieure à ceux déformés par HPS (~10-30 MPa de plus) et un allongement à la rupture similaire (Figure 4. 22).



(c)

		Dureté (HV)	Limite élastique 0,2%	Contrainte maximale avant	Allongement à la rupture
γ ≈ 2000		254 ± 16	770	875	6,8
γ ≈ 200		245 ± 7	770 ± 23	882 ± 16	8,6 ± 3,0
γ ≈ 20	Pa	236 ± 14	744 ± 25	839 ± 7	8,5 ± 1,3
	Pe		753 ± 23	842 ± 12	3,0 ± 0,9
γ ≈ 15	Pa	226 ± 13	733 ± 25	822 ± 19	8,7 ± 2,1
	Pe		745 ± 23	845 ± 18	5,2 ± 1,3
Mis en solution		110 ± 7	244 ± 52	354 ± 13	23,6 ± 0,8

Augmentation du taux de déformation

Figure 4. 22: (a) et (b) Essais de traction pour différents taux de déformation et différentes techniques de déformation (HPT en vert et jaune et HPS en bleu), dans le graphique (a) les essais réalisés sur les éprouvettes découpées parallèlement à la direction de cisaillement et (b) perpendiculairement. (c) Résumé des moyennes de dureté, de limite élastique, de contrainte maximale et d'allongement avant rupture pour les différents états.

III.C. Affinement de la taille de grains

D'après les cartographies d'orientation (Figure 4. 23), la microstructure des échantillons déformés par HPT et par HPS semble très proche et du même ordre de grandeur malgré un taux de déformation 10 à 100 fois inférieur. L'échantillon déformé à γ ≈ 15 semble tout de même avoir une microstructure légèrement plus grossière que celle des échantillons γ ≈ 20 et γ ≈ 30. Les grains des échantillons HPS n'apparaissent pas aussi allongés que ce qui a été observé perpendiculairement au plan de cisaillement en MEB.

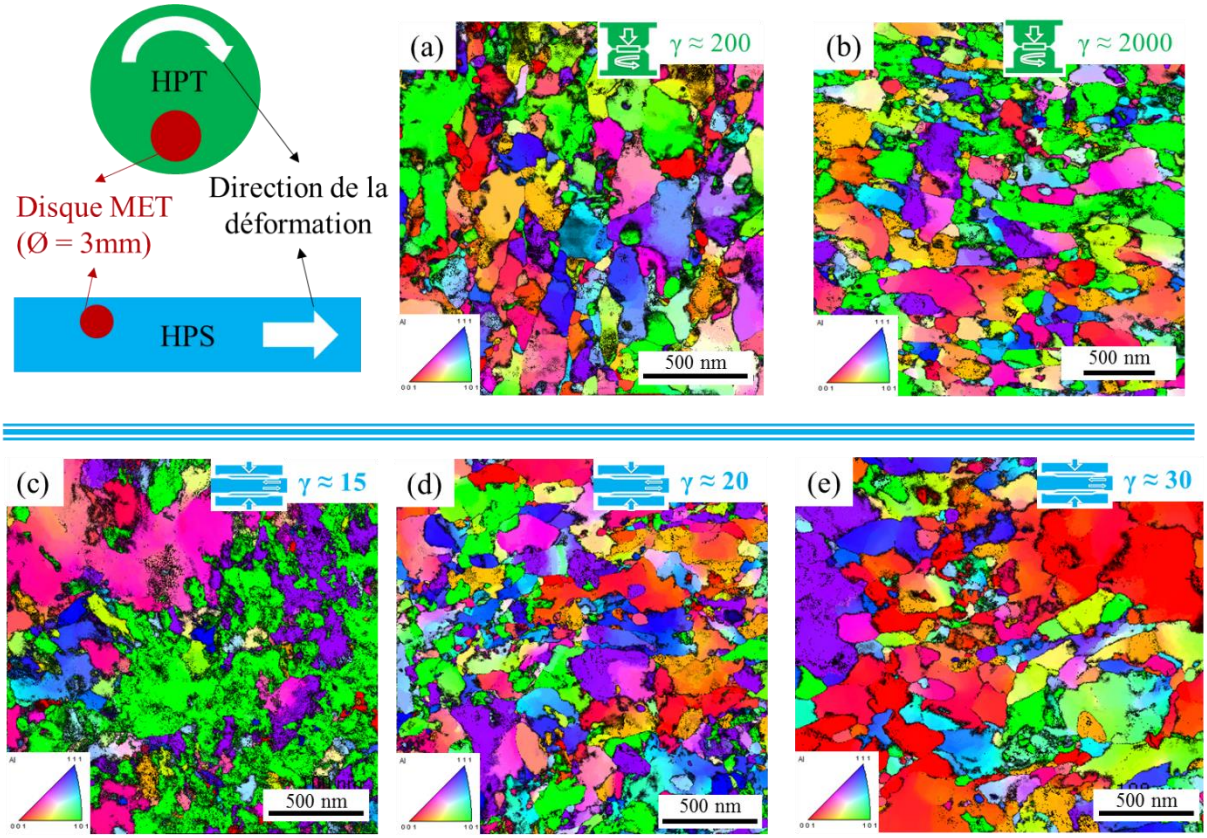


Figure 4. 23: Cartographies d'orientation ASTAR au MET des échantillons déformés par HPT à γ ≈ 200 (a) et γ ≈ 2000 (b) ainsi que ceux déformés par HPS à γ ≈ 15(c), γ ≈ 20 (d) et γ ≈ 30 (e) dans le plan de cisaillement.

L'analyse de ces images, résumée dans la Figure 4. 24(a, b), montre que les tailles de grains atteintes par HPS sont submicrométriques. La taille minimum atteinte par HPS n'est pas celle de l'échantillon ayant subi le plus grand taux de déformation, mais celle de l'échantillon qui a parcouru le plus de distance en une passe (γ ≈ 20 = 15mm-1P). Il atteint en effet une taille de grains comprise entre 202-234nm qui est supérieure à celle obtenue en HPT à γ ≈ 200 mais légèrement inférieure à celle obtenue à γ ≈ 2000. Il n'y a donc pas de lien direct entre le taux de déformation et la taille de grains obtenue, mais il pourrait y en avoir un avec la vitesse de déformation. La distribution de la taille des grains montre deux populations dans les échantillons déformés par HPS, une inférieure à 500nm qui occupe la moitié de la surface et l'autre moitié est souvent occupé par quelques gros grains (fraction numérique < à 1%).

L'étude des angles de désorientation (>10°) (Figure 4. 24(c)) ne montre pas de réelle tendance avec l'augmentation de la déformation.

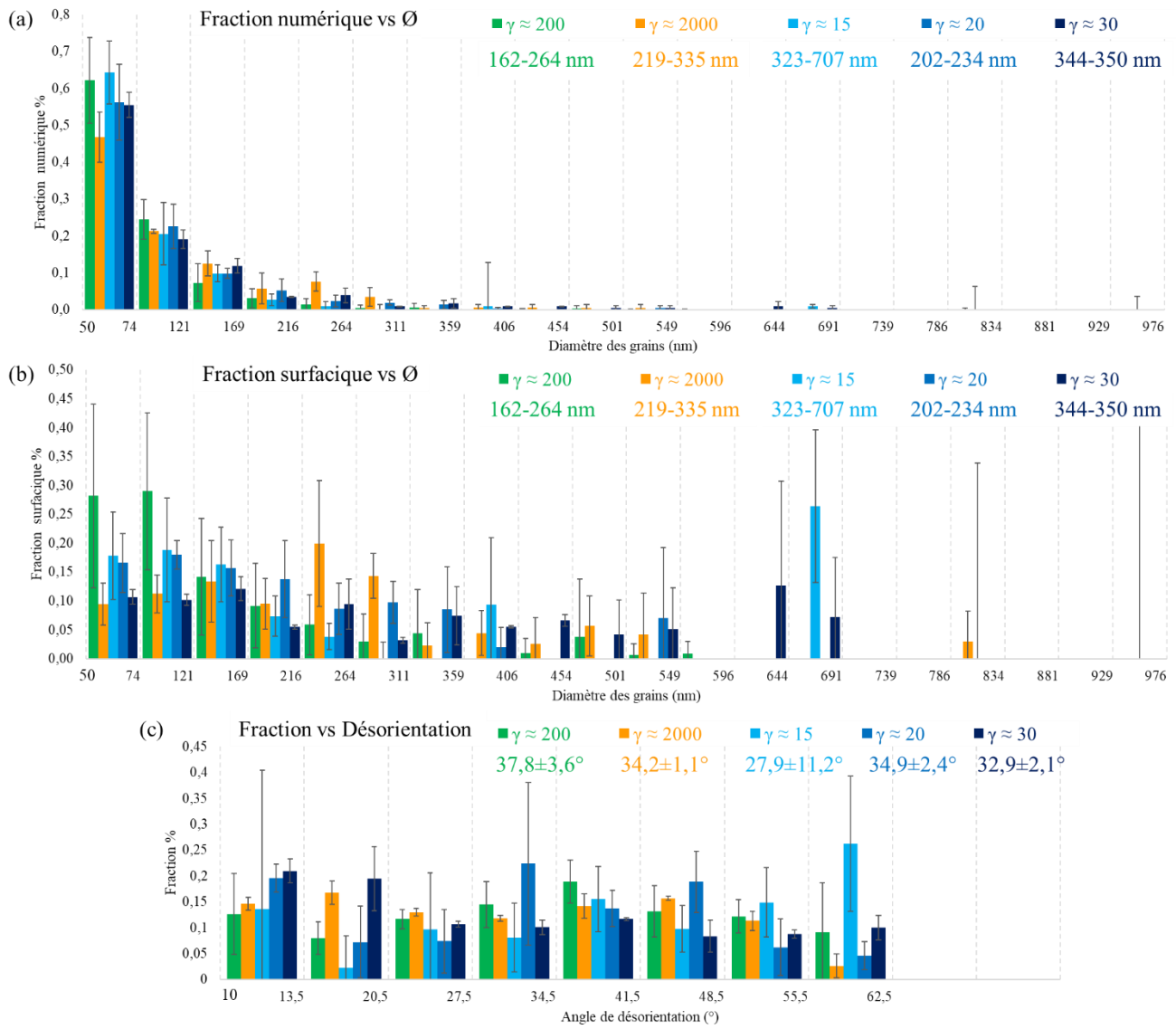


Figure 4. 24: Diamètre des grains en fonction de (a) la fraction numérique et (b) la fraction surfacique. (c) Angle de désorientation en fonction de la fraction.

La Figure 4. 25 montre les désorientations intra-granulaires (<10°). Tout comme dans les échantillons déformés par HPT, de nombreux sous-joints de grains sont observés sur ces cartographies. Leur densité semble similaire aux échantillons déformés par HPT.

L'étude quantitative de ces cartographies confirme cette similarité, en effet, une densité de désorientations de $2{,}67\pm0{,}39.10^{15}m^{-2}$ pour $\gamma \approx 15$, $3{,}10\pm0{,}34.10^{15}m^{-2}$ pour $\gamma \approx 20$ et $2{,}28\pm0{,}71.10^{15}m^{-2}$ pour $\gamma \approx 30$ sont estimées pour les alliages déformés par HPS. Elles sont proches de celles des échantillons déformés par HPT : $4{,}21\pm2{,}16.10^{15}m^{-2}$ pour $\gamma \approx 200$ et $2{,}32\pm0{,}32.10^{15}m^{-2}$ pour $\gamma \approx 2000$

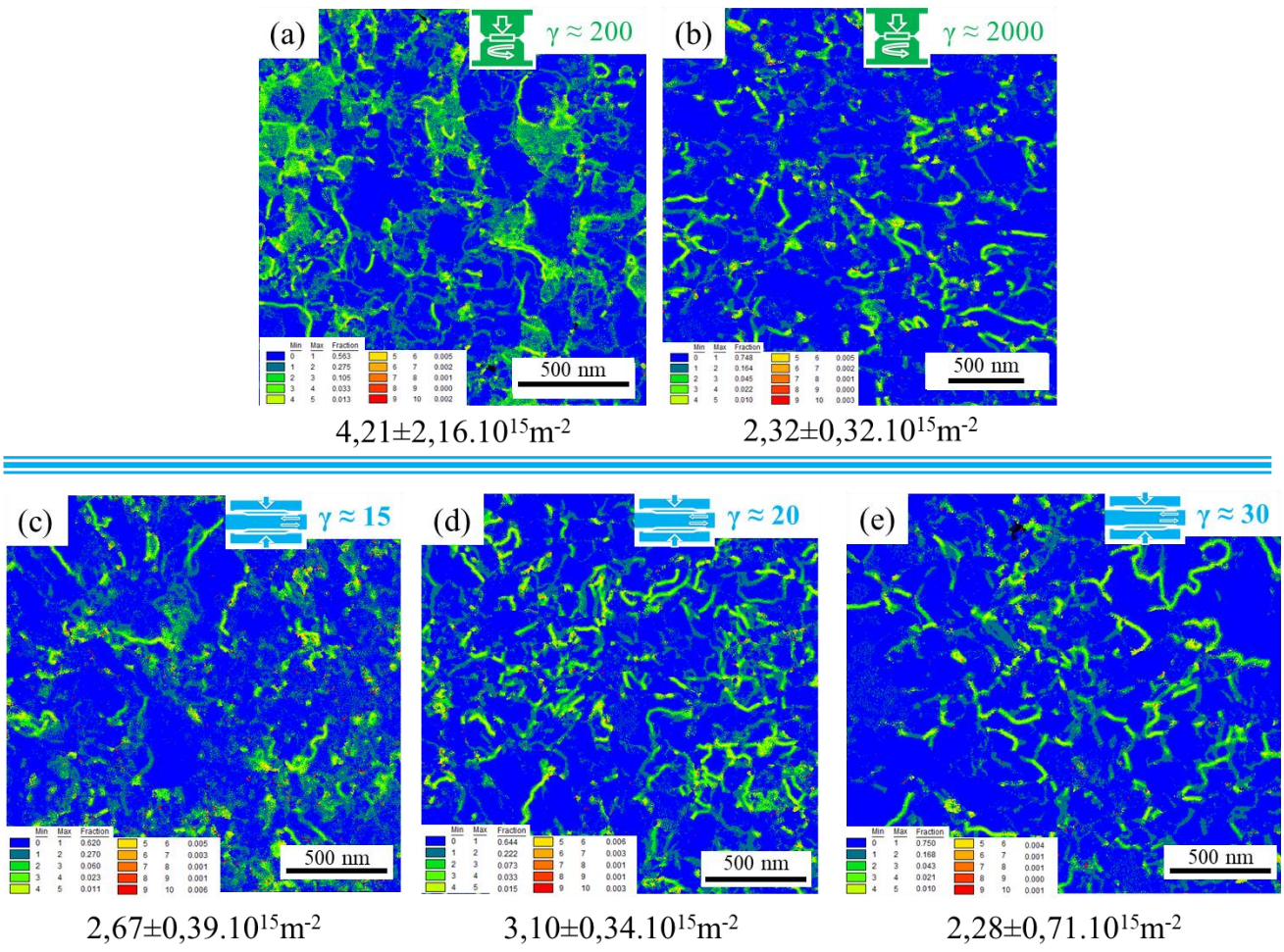


Figure 4. 25: Cartographies KAM (0<θ<10°) des échantillons déformés par HPT à γ ≈ 200 (a) et γ ≈ 2000 (b) ainsi que ceux déformés par HPS à γ ≈ 15 (c), γ ≈ 20 (d) et γ ≈ 30 (e). La densité moyenne de désorientations trouvée par calcul est présentée sous chaque cartographie.

La déformation par HPS conduit donc à une diminution de la taille de grains quasiment similaire à celle obtenue par HPT. Les nombreux sous-joints de grains dans les échantillons déformés par HPS sont des sites potentiels de ségrégation et précipitation comme dans les échantillons HPT.

III.D. Ségrégations et précipitation induite par la déformation

Les images STEM-HAADF (Figure 4. 26) montrent clairement des ségrégations dans le matériau déformé par HPS quel que soit le taux de déformation. Dans les échantillons déformés avec une passe, γ ≈ 15 et 20, les ségrégations sont irrégulières et alternent avec de nombreux précipités (entourés en blanc) contrairement à l'échantillon déformé avec deux passes, γ ≈ 30, qui possède soit des ségrégations régulières avec peu de précipités soit une phase qui mouille l'interface. Les distances inter-ségrégations semblent correspondre avec les sous-joints de grains observés sur les cartographies KAM (Figure 4. 25).

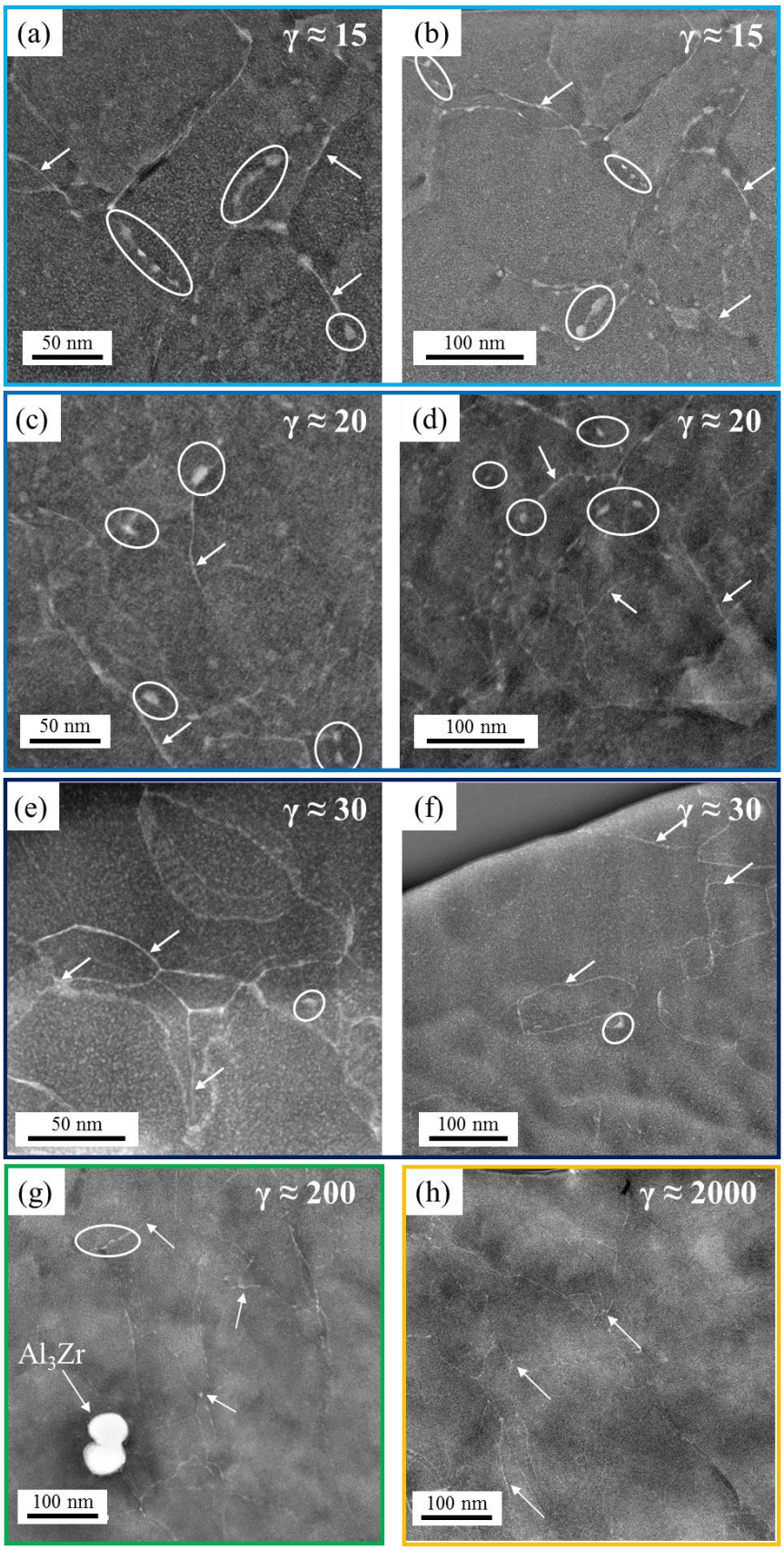
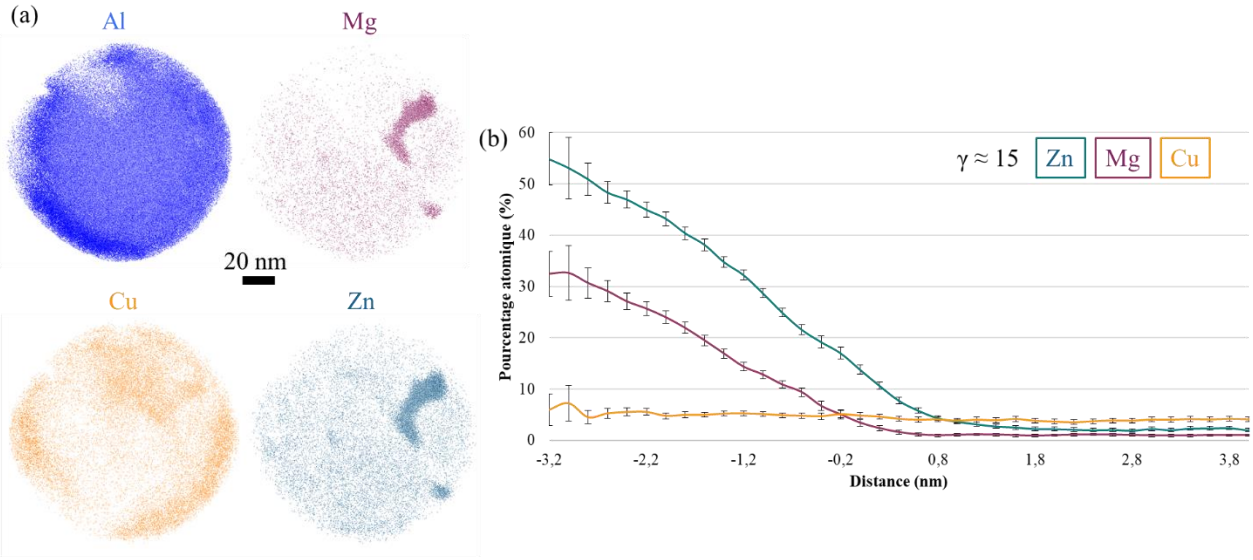


Figure 4. 26: Images STEM-HAADF de l'alliage 0,4% SC déformé par HPS par γ ≈ 15 (a, b), γ ≈ 20 (c, d) et γ ≈ 30 (e, f) et par HPT γ ≈ 200 (g) et γ ≈ 2000 (h). Les flèches montrent les ségrégations, et les cercles, les précipités.

Pour l'alliage déformé à γ ≈ 15, deux populations de précipités ont été identifiées dans les volumes analysés en SAT (Figure 4. 27) comme dans les alliages déformés par HPT. La première population, possède un rayon moyen de 3,21±1,04nm, similaire à l'échantillon γ = 0 (2,3±0,3nm) et à γ ≈ 200 (1,2±0,8nm). La fraction de ces précipités : 0,008 est proche de l'échantillon γ = 0 (0,01) et de γ ≈ 200 (0,003). La deuxième population de précipités atteint un rayon moyen de 8,7±2,7nm avec une fraction de 0,007. Un profil d'érosion caractéristique montre que ces précipités ne possèdent pas de plateau de composition à cœur comme pour les échantillons déformés par HPT. La composition chimique moyenne de la population de zones-GP (<3nm) est semblable pour l'échantillon déformé à γ ≈ 15 et γ ≈ 200. Notons que contrairement à l'alliage déformé par HPT, où la composition à cœur des précipités augmente en Zn et en Mg avec la taille, pour l'alliage déformé par HPS la composition semble identique quelle que soit la taille des précipités.



(c)

		Al at.%	Zn at.%	Mg at.%	Cu at.%
Matrice	0,4%SC γ = 0	92,75 ± 0,07	3,45 ± 0,02	1,79 ± 0,02	0,88 ± 0,01
	0,4% SC γ ≈ 15	92,47 ± 0,83	3,33 ± 0,27	1,67 ± 0,09	1,16 ± 0,01
	0,4% SC γ ≈ 200	93,36 ± 0,05	3,06 ± 0,02	1,83 ± 0,01	0,83 ± 0,01
Zones-GP	0,4%SC γ = 0	79,09 ± 4,20	13,49 ± 1,20	5,11 ± 1,25	1,17 ± 0,61
	0,4% SC γ ≈ 15	74,54 ± 13,49	14,53 ± 6,67	7,23 ± 5,09	2,66 ± 1,62
	0,4% SC γ ≈ 200	77,11 ± 19,02	17,59 ± 8,92	7,31 ± 4,31	2,56 ± 1,64
Précipités	0,4%SC γ ≈ 15	81,93 ± 1,55	11,08 ± 0,99	4,16 ± 0,07	1,59 ± 0,24
	0,4%SC γ ≈ 200	57,41 ± 1,46	24,34 ± 1,02	15,08 ± 0,85	2,59 ± 0,38

Figure 4. 27: (a) Reconstruction 3D d'un volume déformé à γ ≈ 15 par HPS analysé en SAT, qui montre la position des atomes de Zn, Mg, Cu et Al. (b) Profil d'érosion caractéristique des précipités retrouvés dans le volume analysé. (c) Tableau de composition moyenne de la matrice et des deux populations de précipités pour l'alliage 0,4% SC à γ =0, γ ≈ 15 et γ ≈ 200.

Afin de compléter les analyses en SAT, des analyses ont été effectuées en SAXS, pour une meilleure représentativité des mesures. Trois populations de précipités sont observées pour tous les taux de déformation (HPT et HPS). La première population (rayons compris entre 0,4 et 1,2nm) est similaire à tous les états, son intensité (reliée à la fraction volumique) est la même que les autres après déformation. La deuxième population (rayon compris entre 1,5 et 4,1nm) est présente dans tous les échantillons déformés. Ces deux premières populations correspondent à la population de zones-GP détectée en SAT. Enfin, la dernière population observée

en SAXS est différente pour l'alliage non-déformé, les alliages déformés en HPS (bleus) et ceux déformés par HPT (vert et jaune). Les précipités des échantillons déformés par HPT possèdent un rayon moyen et une intensité supérieurs à ceux des échantillons déformés par HPS mais, une intensité inférieure à celle de l'échanillon non-déformé. La corrélation avec les images STEM (Figure 4. 26) et les analyses en SAT (Figure 4. 27) montre que la dernière population pourrait correspondre d'une part aux dispersoïdes, de l'autre aux précipités présents sur les joints et sous-joints de grains (voir Chapitre 2) pour l'alliage non-déformé. Pour les alliages déformés par HPT, les précipités se trouvant aux joints et sous-joints de grains ont des tailles qui sont comprises entre 6,5 et 14,4 nm mais également qui sont supérieures à 15nm. Et pour les alliages déformés par HPS les images STEM montrent beaucoup de précipités de taille supérieure à 15nm. La diminution de l'intensité (reliée à la fraction) de cette dernière population de précipités pour les alliages déformés serait liée à la formation de précipités de rayon supérieur à 15nm. La déformation induirait donc une précipitation (croissance) plus rapide.

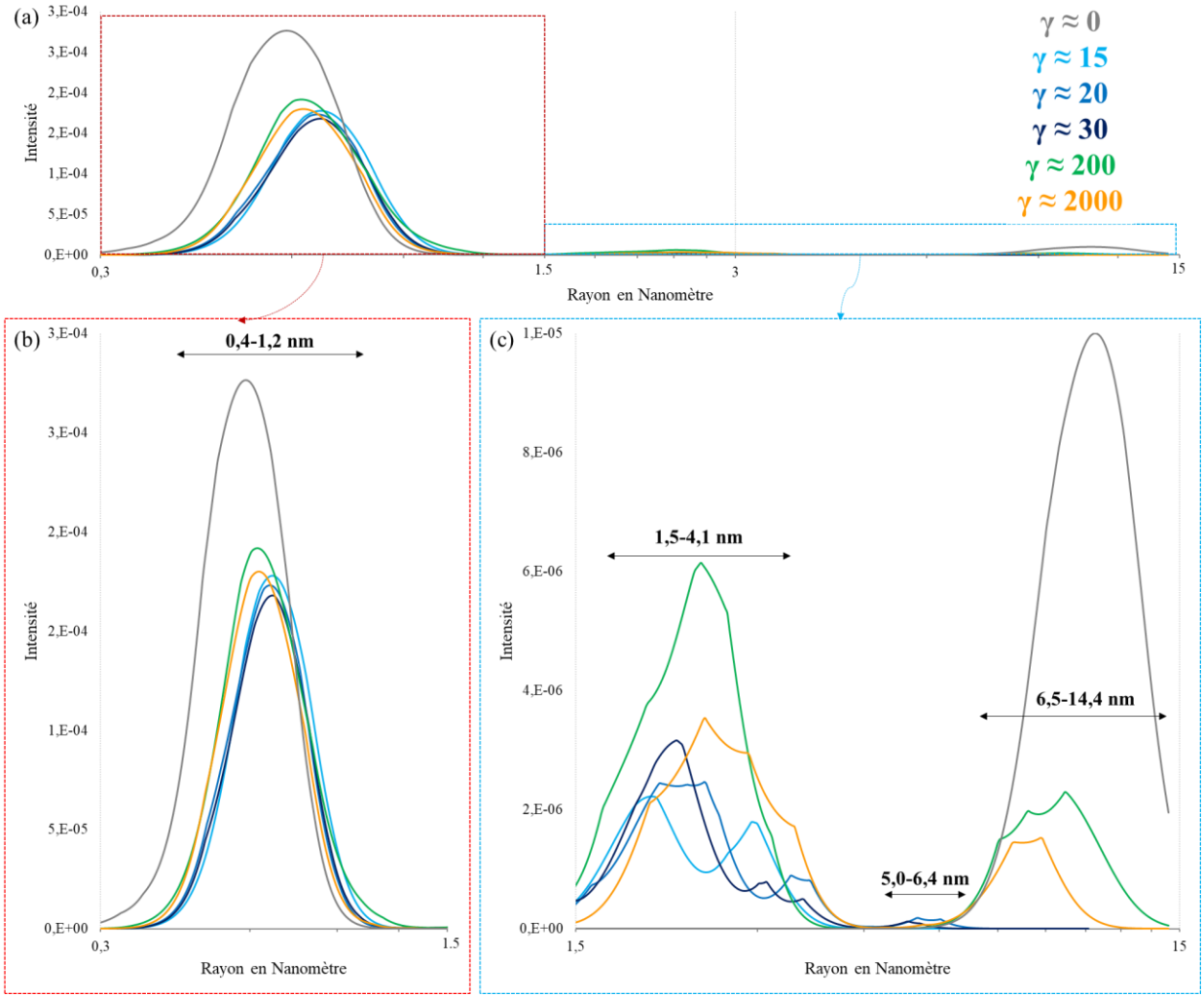


Figure 4. 28 : Distributions de taille de précipités estimées à partir de l'ajustement de données SAXS récoltés sur l'alliage 0,4% SC après différent taux de déformation. (a) le graphique entier, (b) Zoom sur les rayons compris entre 0,3 et 1,5nm et (c) sur les rayons compris entre 1,5 et 15nm.

Afin de relier ces paramètres microstructuraux aux caractéristiques mécaniques, les mêmes calculs que dans les parties I.D et II.D ont été effectués. Un résumé des paramètres identifiés expérimentalement et l'estimation de leur contribution à la limite d'élasticité sont présentés dans les Tableau 4. 4(a) et (b).

La déformation par HPS permet un affinement de la taille de grains similaire à celle obtenue en HPT. Il en résulte une contribution à la limite élastique quasiment identique. Les contributions des sous-joints de grains et des dislocations pour les déformations par HPT et par HPS sont proches. La contribution des précipités est supérieure pour les alliages déformés par HPS. La contribution de la solution solide est similaire.

(a)

Techniques de mesures		ASTAR		SAXS				SAT		
		Grain (nm)	**ρ_{dislo} (,10^{15} m^{-2})**	**Zones-GP**	**Fv**	**Précipités**	**Fv**	**Mg en SS (wt.%)**	**Zn en SS (wt.%)**	**Cu en SS (wt.%)**
γ = 0		105000 ± 66000	?	2,3 ± 0,3	0,005	-	-	1,62	7,97	2,05
HPT	γ ≈ 200	213 ± 51	4,19 ± 2,09	1,21 ± 0,84	0,0026	29,58	0,0016	1,65	7,11	1,93
	γ ≈ 2000	277 ± 58	2,31 ± 0,32	?	?	?	?	?	?	?
HPS	γ ≈ 15	448 ± 196	2,57 ± 0,37	3,21 ± 1,04	0,008	8,72 ± 2,70	0,007	1,30	8,20	3,90
	γ ≈ 20	218 ± 16	3,09 ± 0,34	?	?	?	?	-	-	-
	γ ≈ 30	347 ± 3	2,28 ± 0,07	?	?	?	?	-	-	-

(b)

		σ_{GB}	**σ_{dis}**	**$\sigma_{p/ci}$**	**$\sigma_{p/con}$**	**$\sigma_{SS/Mg}$**	**$\sigma_{SS/Zn}$**	**$\sigma_{SS/Cu}$**	**σ_{SS}**	**σ_{tot}**	**$\sigma_{expérimental}$**
γ = 0		10-21	?	228	-	28	12	20	61	309-320	244 ± 52
HPT	γ ≈ 200	253-323	292-505	119	22	29	11	19	59	646-916	770 ± 23
	γ ≈ 2000	225-278	284-326	?	?	?	?	?	?	519-614	770
HPS	γ ≈ 15	161-258	305-352	341	136	27	12	24	63	800-923	708-768
	γ ≈ 20	269-289	334-373	?	?	?	?	?	?	613-672	719-776
	γ ≈ 30	220-222	300-310	?	?	?	?	?	?	530-542	269HV*3=807

Tableau 4. 4: (a) Résumé des différentes mesures effectuées (SS = solution solide) et (b) contributions des différents paramètres à la limite d'élasticité : σ_{GB} celle des joints de grains, σ_{dis} des dislocations, $\sigma_{P/ci}$ et $\sigma_{P/con}$ des précipités cisaillables et contournables et σ_{SS} de la solution solide pour l'alliage 0,4% SC déformé par HPT et HPS.

L'augmentation de la vitesse de déformation et la diminution du taux de déformation par HPS conduisent à obtenir une microstructure en de nombreux points similaire à celle obtenue par HPT : taille de grains, désorientations intra-granulaires, ségrégation et précipitation sur les défauts. La saturation de l'affinement de la taille des grains semble donc être atteinte pour des déformations < γ ≈ 15. La seule différence concerne les précipités de rayon > 15nm, en effet ils semblent avoir une fraction numérique plus élevée et possèdent une composition à cœur moins riche en Zn et Mg, que les précipités de la même population analysés après HPT. Les mécanismes de fragmentation des particules intermétalliques sont semblables en HPS et en HPT et ne conduisent pas à des nanoparticules. Cette similarité de microstructures obtenues conduit à des propriétés mécaniques proches des alliages déformés par HPT et HPS.

IV. Conclusions

Dans un premier temps, la déformation intense sur l'alliage 0,4% SC avait pour but d'affiner la taille de grains mais également de fragmenter les particules intermétalliques afin d'obtenir une stabilité thermique élevée comme pour l'alliage modèle Al-Fe. Après γ ≈ 15, 20, 30 par HPS et γ ≈ 200 et 2000 par HPT, la taille de grains est affinée (<500nm) et le phénomène de saturation est observé dès γ ≈ 20. Cependant, la fragmentation des particules intermétalliques (Al_7Cu_2Fe) est limitée et ne permet pas de créer des nanoparticules. La déformation n'engendre pas la dissolution de ces particules comme observé dans l'alliage modèle Al-Fe. L'augmentation de la teneur en fer a permis d'augmenter la fraction volumique d'intermétallique mais celle-ci ne semble pas suffisante pour favoriser la fragmentation. Dans le même temps, l'influence de la solidification rapide, qui devait permettre d'obtenir une densité numérique initiale élevée d'intermétalliques, n'a également pas permis d'obtenir une meilleure fragmentation.

Malgré tout, l'étude des microstructures montre qu'en plus des nano-grains, de nombreuses désorientations intra-granulaires, des ségrégations (Zn, Mg, Cu) et de la précipitation sur les défauts (en plus de la précipitation classique) a lieu lors de la déformation. Ces caractéristiques microstructurales permettent d'atteindre une haute limite élastique (700-800 MPa) mais engendre également une diminution de l'allongement à la rupture (de 25% à <10%).

L'étude de la stabilité thermique dans le prochain chapitre va permettre d'évaluer l'influence des particules intermétalliques sur la mobilité des joints de grains, et l'impact des nombreux défauts, ségrégations et précipités sur l'évolution de la séquence de précipitation. Et ainsi de corréler ces paramètres aux propriétés mécaniques obtenues.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Y. Ito, K. Edalati, Z. Horita, High-pressure torsion of aluminum with ultrahigh purity (99.9999%) and occurrence of inverse Hall-Petch relationship, Mater. Sci. Eng. A. 679 (2017) 428–434. doi:10.1016/j.msea.2016.10.066.

[2] Y. Zhang, S. Jin, P. Trimby, X. Liao, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, G. Sha, Strengthening mechanisms in an ultrafine-grained AlZnMgCu alloy processed by high pressure torsion at different temperatures, Mater. Sci. Eng. A. 752 (2019) 223–232. doi:10.1016/j.msea.2019.02.094.

[3] A.P. Zhilyaev, K. Oh-ishi, T.G. Langdon, T.R. McNelley, Microstructural evolution in commercial purity aluminum during high-pressure torsion, Mater. Sci. Eng. A. 410 (2005) 277–280. doi:10.1016/j.msea.2005.08.044.

[4] A. Deschamps, Y. Brechet, Influence of predeformation and ageing of an Al–Zn–Mg alloy—II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress, Acta Mater. 47 (1998) 293–305. doi:10.1016/S1359-6454(98)00296-1.

[5] V.V. Stolyarov, V.V. Latysh, V.A. Shundalov, D.A. Salimonenko, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, Influence of severe plastic deformation on aging effect of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy, Mater. Sci. Eng. A. 234–236 (1997) 339–342. doi:10.1016/S0921-5093(97)00210-4.

[6] Y. Zhang, S. Jin, P.W. Trimby, X. Liao, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, J. Liu, J.M. Cairney, S.P. Ringer, G. Sha, Dynamic precipitation, segregation and strengthening of an Al-Zn-Mg-Cu alloy (AA7075) processed by high-pressure torsion, Acta Mater. (2018). doi:10.1016/j.actamat.2018.09.060.

[7] J. Gubicza, N.Q. Chinh, T. Csanádi, T.G. Langdon, T. Ungár, Microstructure and strength of severely deformed fcc metals, Mater. Sci. Eng. A. 462 (2007) 86–90. doi:10.1016/j.msea.2006.02.455.

[8] L. Liu, X.-Y. Cui, J.-T. Jiang, B. Zhang, K. Nomoto, L. Zhen, S.P. Ringer, Segregation of the major alloying elements to Al3(Sc,Zr) precipitates in an Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr alloy, Mater. Charact. (2019) 109898. doi:10.1016/j.matchar.2019.109898.

[9] L. Liu, J.-T. Jiang, B. Zhang, W.-Z. Shao, L. Zhen, Enhancement of strength and electrical conductivity for a dilute Al-Sc-Zr alloy via heat treatments and cold drawing, J. Mater. Sci. Technol. 35 (2019) 962–971. doi:10.1016/j.jmst.2018.12.023.

.

CHAPITRE 5

Les modifications apportées à l'alliage AA7449 dans le chapitre précédent (teneur de fer, vitesse de solidification, taux de déformation) pour une meilleure fragmentation des particules intermétalliques n'ont pas permis d'obtenir des nanoparticules. Cependant, une taille de grains submicrométrique a été obtenue pour toutes les nuances. Celle-ci a permis d'atteindre une haute limite élastique mais a néanmoins engendré une perte en ductilité.

Ce chapitre va permettre d'étudier l'influence des particules intermétalliques mais également celles des ségrégations, de la précipitation et des nombreux défauts sur la stabilité thermique.

Ce chapitre va donc, en premier lieu, se consacrer à l'influence de différents traitements thermiques sur les propriétés mécaniques, puis sur la séquence de précipitation et enfin sur la microstructure. Le lien entre microstructure obtenue après recuit et propriétés mécaniques va ensuite être établi.

SOMMAIRE CHAPITRE 5

I. Étude de la stabilité thermique par suivi des propriétés mécaniques 163

I.A. Vieillissement à l'ambiante 163
I.B. Choix des différents traitements thermiques appliqués aux échantillons déformés 163
I.C. Suivi des propriétés mécaniques à 70°C après déformation plastique intense 166
I.C.1. Evolution des propriétés mécaniques à 70°C pour les alliages 0,4% SC et 0,8% FC 166
I.C.2. Influence du taux et du mode de déformation sur les propriétés mécaniques après 70°C 168
I.D. Suivi des propriétés mécaniques à 100°C pour 0,4% SC et 0,8% SC après déformation plastique intense 171
I.D.1. Suivi d'une isotherme à 100°C sur l'échantillon 0.4% SC après HPT 171
I.D.2. Comparaison des comportements au recuit de l'alliage 0,4% SC déformé par HPT et par HPS 173

II. Étude de la précipitation lors des traitements thermique (DSC et SAXS)..... 175

II.A. Rampe en température afin d'observer les différences dans les séquences de précipitation avant et après déformation 175
II.B. Étude de la séquence de précipitation pendant une isotherme à 70°C : influence de la déformation..... 179
II.C. Étude de la séquence de précipitation pendant une isotherme à 100°C : influence de la déformation.... 181

III. Effet des recuits à 70°C et 100°C sur la nanostructure 183

III.A. Évolutions structurales des alliages déformés par HPT lors de traitements thermiques à 70°C et 100°C183
III.A.1. Évolutions structurales des alliages déformés par HPS lors de traitements thermiques à 70°C et 100°C 191

IV. Relation entre observations microstructurales et propriétés mécaniques 197

V. Conclusions..... 199

I. Étude de la stabilité thermique par suivi des propriétés mécaniques

I.A. Vieillissement à l'ambiante

L'étude du vieillissement à l'ambiante de l'alliage 0,4% SC a été menée après mise en solution puis déformation par HPT avec N = 10 et N = 100. L'évolution de la dureté (Figure 5. 1(a)) montre une augmentation continue des premières 10 minutes à 11 mois plus tard pour tous les états. Les échantillons passent de 101±5 à 185±5 HV (non-déformé), de 235±6 à 289±10 HV (N = 10) et de 261±5 à 297±20 HV (N = 100). L'accroissement de la dureté est donc plus important pour le matériau non-déformé. Un certain parallélisme de comportement est observé entre les deux échantillons déformés, cependant, après 11 mois, la dureté de l'échantillon déformé à N = 100 devient égale à celle de l'échantillon déformé à N = 10.

Des essais de traction ont été réalisés après 4 jours, (Figure 5. 1(b)). Les courbes pointillées sont les résultats juste après déformation et celles en traits pleins après 4 jours à l'ambiante. L'augmentation en dureté ne semble pas correspondre à la baisse de limite élastique observée, cependant cette augmentation de dureté peut être due à l'augmentation de l'écrouissage visible sur les essais après maturation à l'ambiante, celle-ci est accompagnée d'une forte diminution de la ductilité.

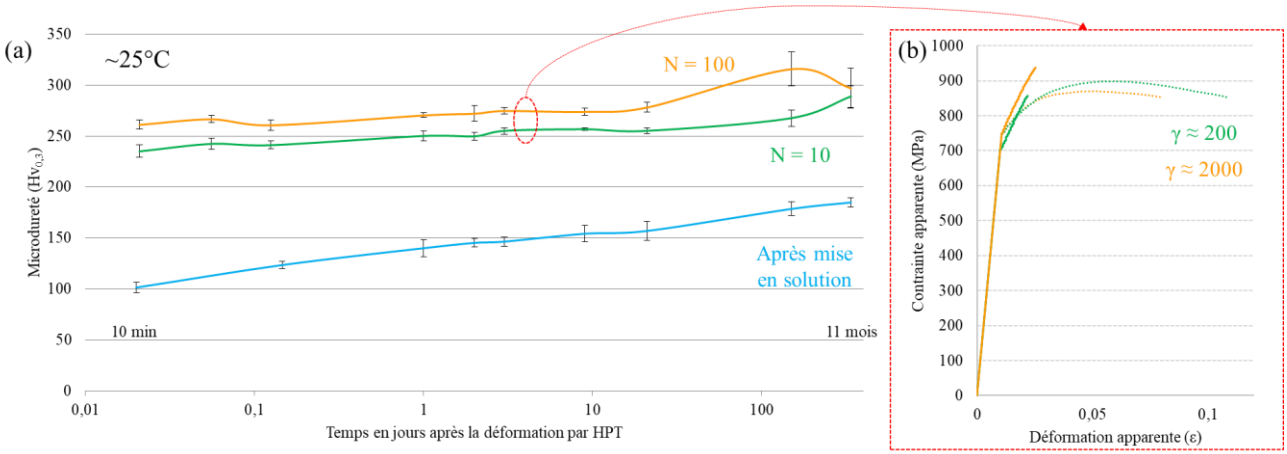


Figure 5. 1 : (a) Dureté en fonction du nombre de jours passés à température ambiante pour l'alliage 0,4% SC après mise en solution (bleu), et après déformation avec N = 10 (vert) et N = 100 (jaune) tours par HPT. La dureté moyenne de chaque point est faite avec les valeurs comprises entre 1 et 4,5mm du rayon du disque HPT. (b) Courbe d'essai de traction avant (pointillés) et après vieillissement à l'ambiante pendant 4 jours (pleines) pour les échantillons déformés à N = 10 (γ ≈ 200) et N = 100 (γ ≈ 2000).

I.B. Choix des différents traitements thermiques appliqués aux échantillons déformés

Les températures classiquement utilisées pour les traitements thermiques de précipitation dans les alliages 7449 sont comprises entre 120 et 150°C (Chapitre 1). Cependant, sur des alliages à grain ultrafins un traitement à ces températures pourrait engendrer une augmentation rapide de la taille de grains. De plus, les matériaux possédant une structure à grains ultrafins peuvent avoir une cinétique de précipitation accélérée voire une séquence de précipitation modifiée (cf. Chapitre 1). Des études préliminaires en SAXS et en DSC ont donc été faites afin d'optimiser les futurs traitements de précipitation.

L'étude réalisée par SAXS de l'alliage 0,8% FC à $\gamma = 0$ (après mise en solution), à $\gamma \approx 200$ et à $\gamma \approx 2000$ par HPT consiste en une rampe en température. La Figure 5. 2 représente l'évolution des populations de précipités à différentes températures. La courbe bleue de l'échantillon après mise en solution permet de constater qu'à 70°C il n'y a pas de changement important en terme de taille des précipités et de fraction volumique (proportionnelle à l'intensité en faisant l'hypothèse que leur composition ne change pas). Après 100°C la population la plus fine voit son rayon moyen augmenter faiblement (de 0,8 à 1nm) et sa fraction diminuer. Ce comportement se poursuit jusqu'à 120°C (1,1nm). L'échantillon non-déformé possède donc des précipités qui évoluent lentement à ces températures.

Pour les échantillons déformés, la population la plus fine (0,4-1nm) ne voit pas son rayon moyen augmenter avec la température mais sa fraction volumique décroit. En parallèle, une autre population, avec une distribution large (de 4 à 15nm de rayon) se développe à partir de 100°C, et sa fraction volumique croît à 120°C.

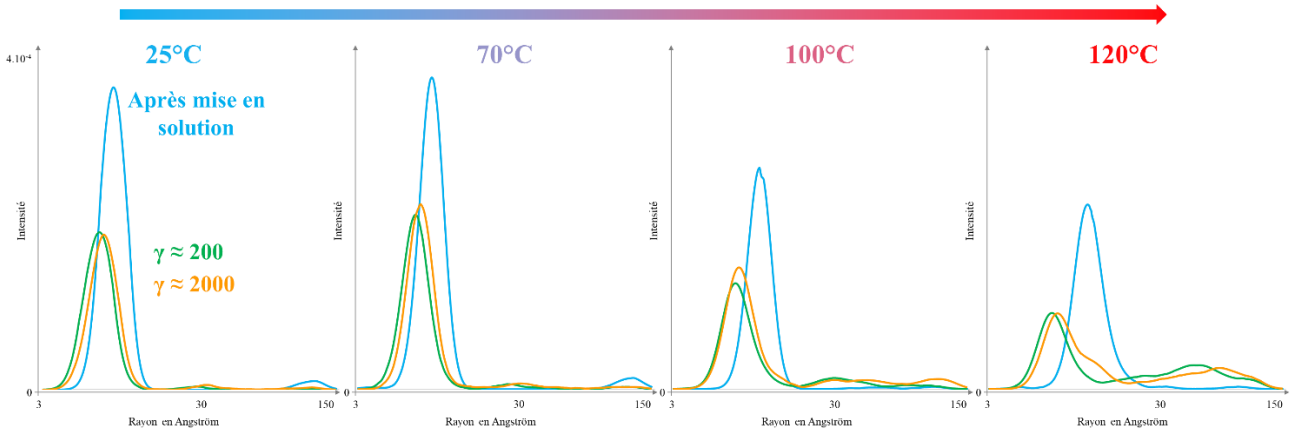


Figure 5. 2 : Distributions de taille (échelle log) de précipités estimées à partir de l'ajustement de données SAXS récoltés sur l'alliage 0,8% FC lors d'une rampe en température. L'évolution des états mis en solution (courbes bleues), et après déformation par HPT à $\gamma \approx 200$ (courbes vertes) et à $\gamma \approx 2000$ (courbes jaunes) est représentée pour différentes températures (25, 70, 100 et 120°C).

En complément du SAXS, une étude DSC (Figure 5. 3) nous a également permis de suivre l'évolution des précipités. Nous discuterons plus tard du caractère endothermique ou exothermique des pics, à ce stade nous constatons simplement que des évolutions ont lieu à des températures plus basses après déformation (début du premier pic exothermique à 110°C après $\gamma \approx 2000$ contre 140°C sans déformation (flèche)).

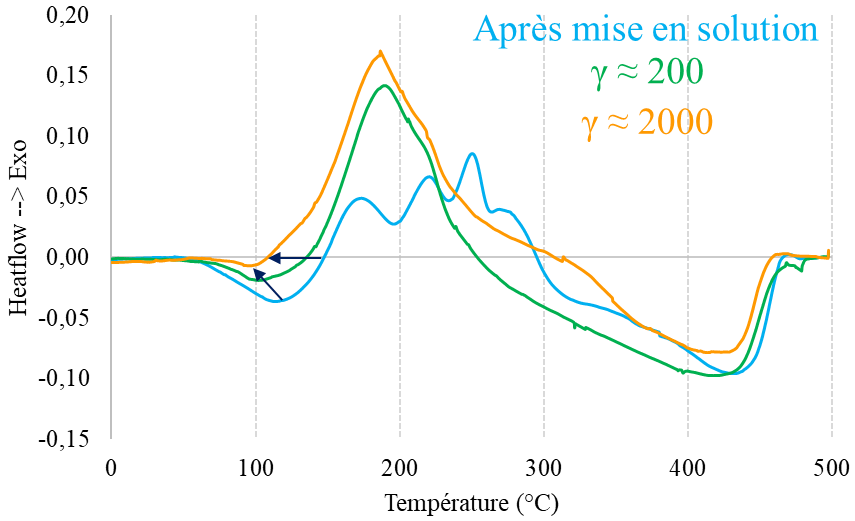


Figure 5. 3 : Courbes DSC sur l'alliage 0,8% FC dans l'état mis en solution (courbe bleue), et après déformation à γ ≈ 200 (courbe verte) et à γ ≈ 2000 (courbe jaune) par HPT avec une rampe à 20°C/min.

La cinétique de précipitation est donc différente dans l'alliage à structure ultrafine obtenue par HPT. Un traitement T6 classique (cf. Chapitre 1) est donc probablement inadapté car cela pourrait engendrer une perte importante des propriétés mécaniques (taille de précipités trop élevée = contribution à la limite élastique réduite).

Afin de vérifier cette hypothèse, un traitement thermique à 150°C pendant 12h a été réalisé sur les échantillons 0,4% SC et 0,8% FC (Figure 5. 4). Les échantillons après mise en solution voient leur dureté augmenter progressivement avec le temps (à 150°C). Leur dureté passe d'environ 166±7HV à 213±6HV pour 0,4% SC et de 188±12HV à 218±4HV pour 0,8% FC en 12h. La teneur en fer et la solidification rapide n'ont pas d'influence sur cette évolution et les résultats de la littérature sur les alliages classiques de types 7000 sont retrouvés (traitement de précipitation classique conduisant à une limite élastique d'environ 700MPa soit ~220HV [1]). Pour les échantillons à grains ultrafins, une chute rapide de la dureté est constatée dès le début du traitement (de 291±7 à 273±5HV pour 0,4% SC et de 283±9 à 264±9HV pour 0,8% FC en 1,5min), elle atteint ~206±11HV en 12h quand les échantillons non-déformés atteignent 218±4HV.

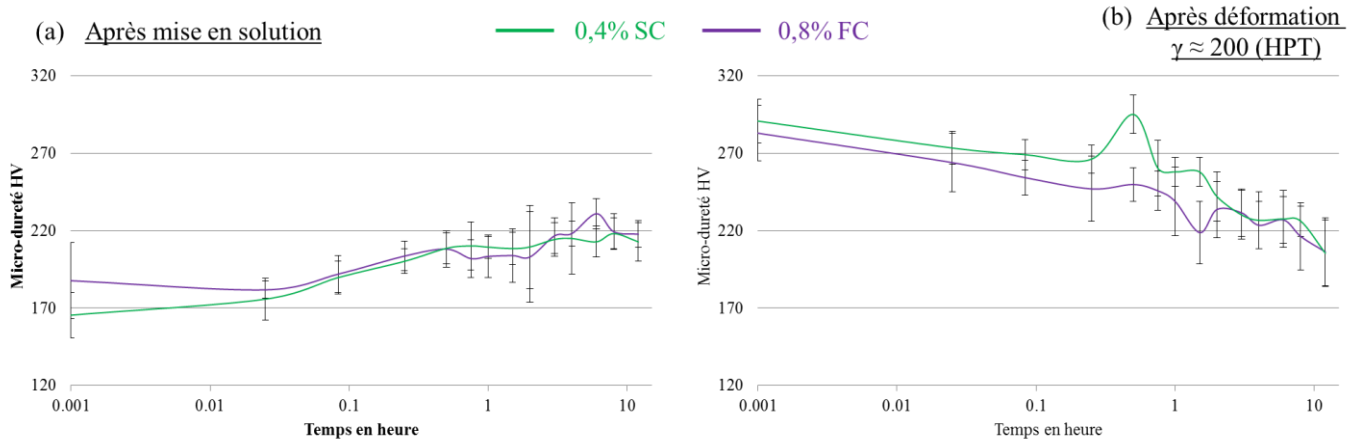


Figure 5. 4 : Microdureté en fonction du temps (en heure) à T = 150°C pour différents échantillons, (a) après leur mise en solution et (b) après déformation par HPT (γ ≈ 200).

Ainsi l'étude des échantillons déformés par HPT montre un comportement différent des échantillons non-déformés et des évolutions (précipitation, chute de dureté) à des températures plus basses. Notons que de tels phénomènes ont été également reportés dans la littérature par Deschamps et al. et Bobruk et al. [2,3] sur des alliages similaires. Ainsi, afin de ne pas engager une croissance trop rapide de la taille des grains et des précipités, des traitements ont été faits à 70°C et 100°C.

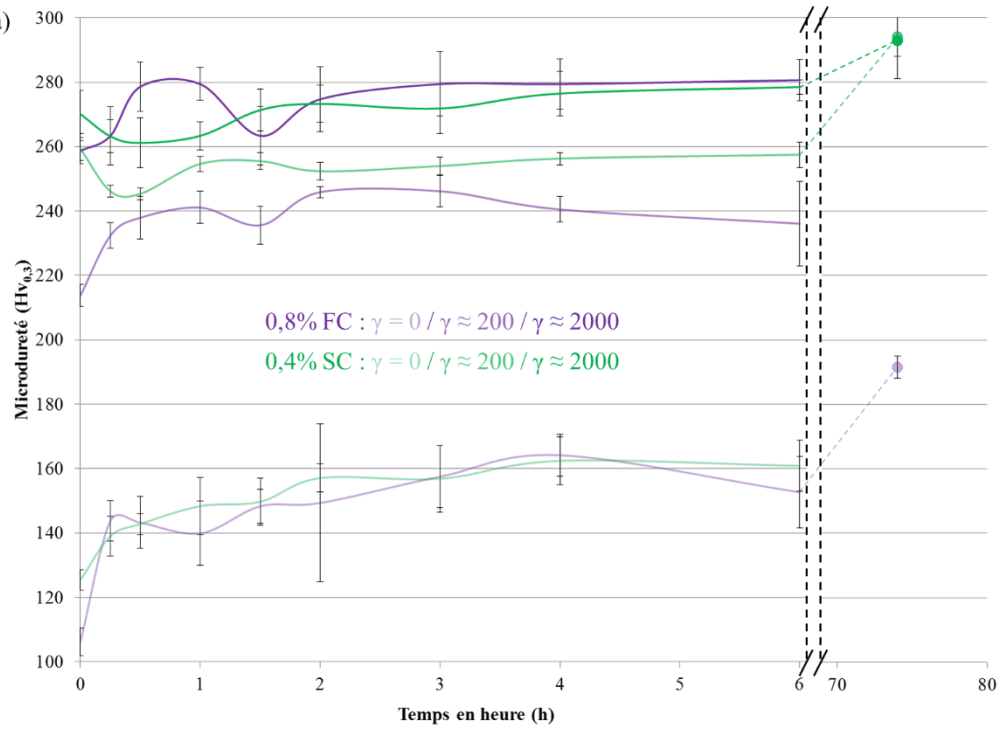
I.C. Suivi des propriétés mécaniques à 70°C après déformation plastique intense

I.C.1. Evolution des propriétés mécaniques à 70°C pour les alliages 0,4% SC et 0,8% FC

Les mesures de microdureté ont permis de suivre l'évolution des alliages 0,4% SC et 0,8% FC lors d'un traitement isotherme à 70°C pour les états mis en solution et après déformation par HPT (Figure 5. 5(a)). Sans surprise, les échantillons mis en solution ont un comportement très similaire, leur dureté augmente rapidement au début du traitement puis l'évolution devient plus lente après 15-30min. Pour le 0,8% FC non-déformé, la dureté passe de 153±11HV après 6h à 192±4HV après 72h.

Pour les deux alliages déformés, la dureté augmente de façon modérée, une évolution positive et continue apparaît jusqu'à 72h, sauf pour le 0,8% FC déformé à $\gamma \approx 200$, pour lequel la dureté diminue. Les moyennes de dureté pour les deux alliages, aux différents taux de déformation et pour différents temps sont présentées dans le tableau de la Figure 5. 5(b).

(a)



(b)

Alliage	Taux de déformation	Dureté	Dureté après 70°C 6h (bain d'huile)	Dureté après 70°C 74h (SAXS)
0,4% SC	γ = 0	125 ± 3	161 ± 8	-
	γ ≈ 200	259 ± 5	256 ± 4	294 ± 6
	γ ≈ 2000	270 ± 7	279 ± 5	293 ± 6
0,8% FC	γ = 0	106 ± 6	160 ± 27	192 ± 7
	γ ≈ 200	214 ± 4	236 ± 13	-
	γ ≈ 2000	259 ± 3	281 ± 6	292 ± 11

Figure 5. 5 : Microdureté en fonction du nombre d'heures passées à 70°C dans un bain d'huile pour les échantillon 0,4% SC (vert) et 0,8% FC (violet) à différents états : après mise en solution (très claire) et après déformation par HPT avec γ ≈ 200 (clair) et γ ≈ 2000 (foncé).

Les essais de traction faits après 72h à 70°C (Figure 5. 6) montrent que pour les alliages non-déformés, le traitement thermique permet, dans les deux cas (0,4% SC et 0,8% FC), d'augmenter la limite élastique mais diminue également l'allongement à la rupture. Cette perte est plus conséquente pour l'alliage 0,8% FC pour l'état mis en solution. Cette différence entre les alliages 0,4% SC et 0,8% FC qui n'est pas retrouvée dans les mesures de dureté, pourrait être expliquée par une dispersion des mesures due à une taille des grains (centaine de microns) grande devant la taille de la section des éprouvettes de traction (700µm de largeur et entre 500 et 800 µm d'épaisseur).

Pour l'échantillon 0,4% SC déformé à γ ≈ 200 (Figure 5. 6 (b)), le traitement thermique engendre une augmentation de la limite élastique d'environ 150MPa contrairement au 0,8% FC qui reste stable. Notons qu'une diminution identique de l'allongement à la rupture est observée pour les deux échantillons.

Pour l'échantillon déformé à γ ≈ 2000 (0,4% SC) (Figure 5. 6 (c)), la limite élastique augmente et l'allongement à la rupture diminue, c'est donc le même comportement que pour l'échantillon déformé à γ ≈ 200.

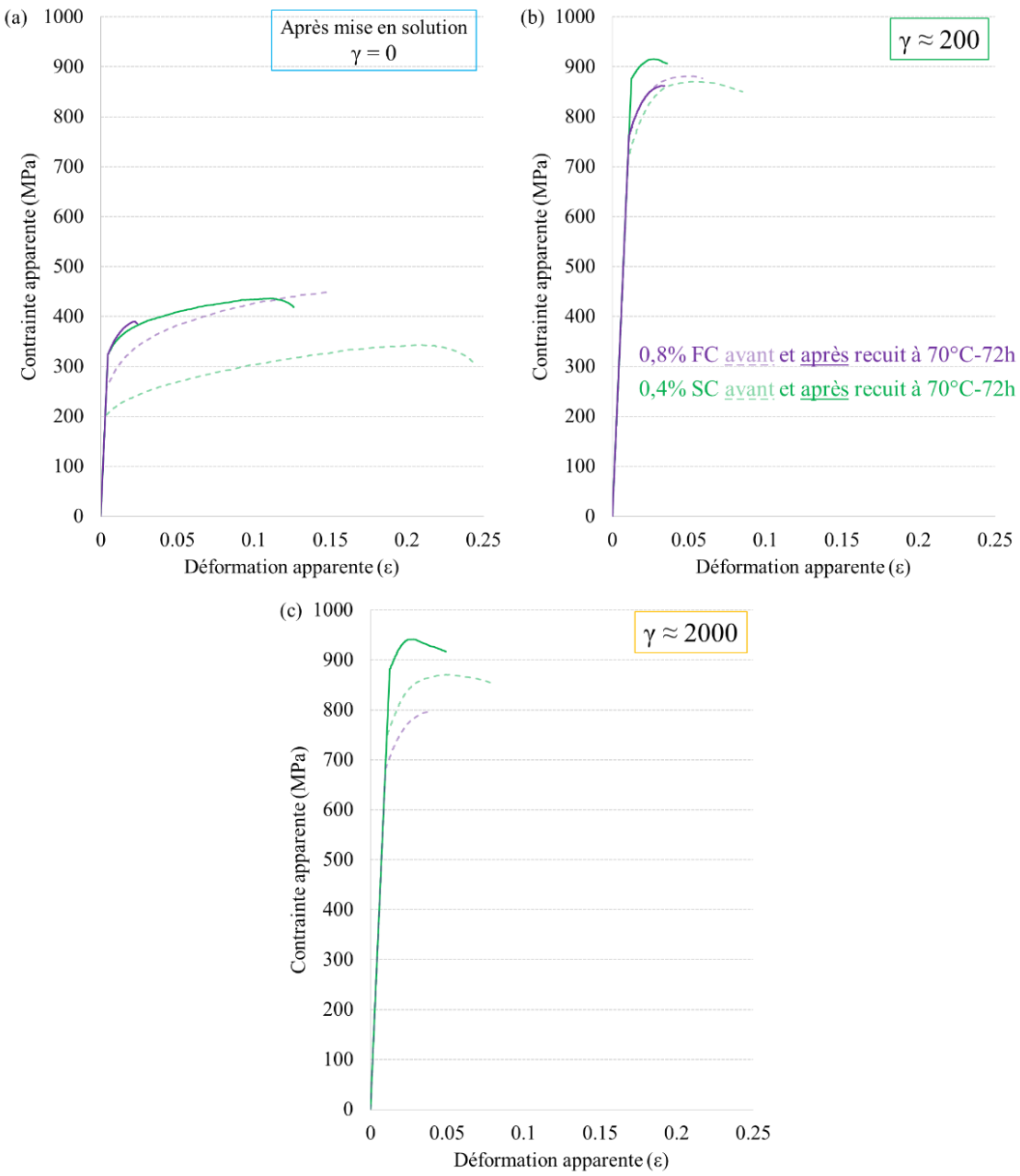
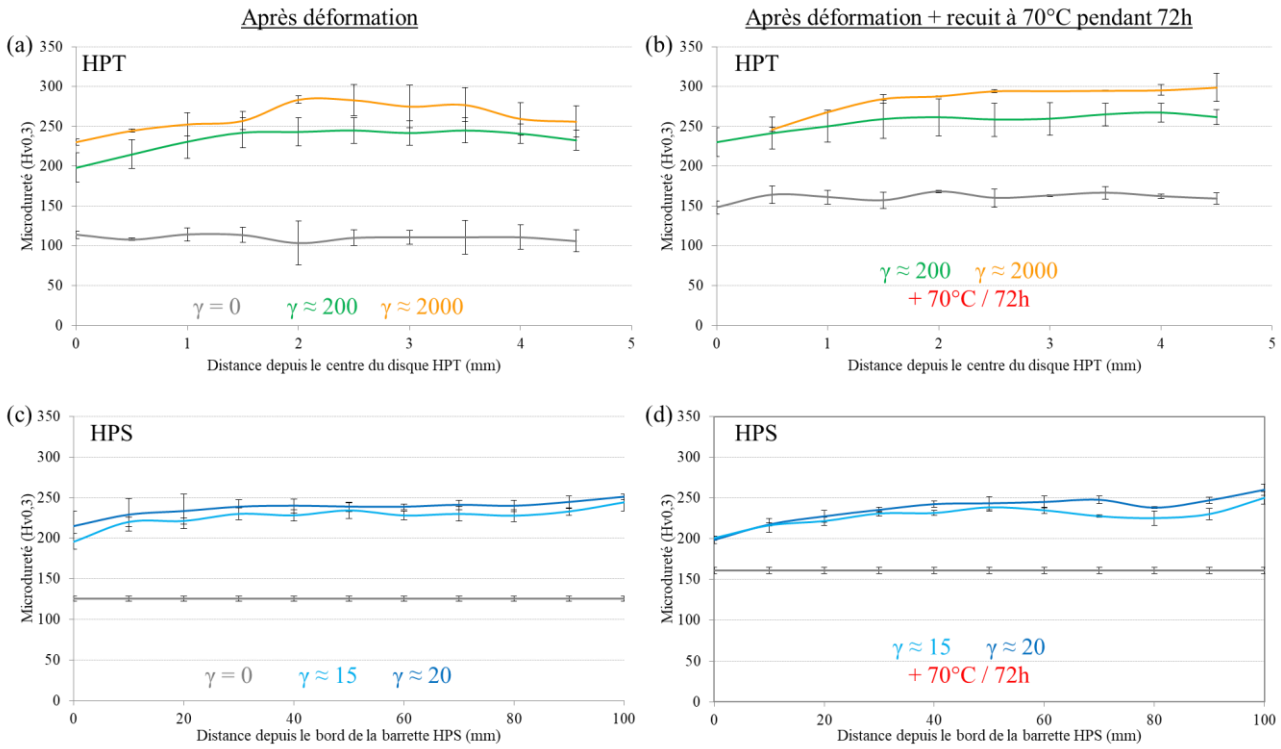


Figure 5. 6 : Courbes de traction avant (courbes pointillés) et après (courbes pleines) traitement à 70°C -72h pour les alliages 0,4% SC(vert) et 0,8% FC (violet), (a) après mise en solution, (b) après déformation à γ ≈ 200 et (c) après γ ≈ 2000.

I.C.2. Influence du taux et du mode de déformation sur les propriétés mécaniques après 70°C

La dureté avant et après traitement à 70°C pendant 72h (Figure 5. 7) montre des évolutions différentes pour l'alliage déformé par HPS et celui déformé par HPT. En effet, les alliages HPT et HPS ont une dureté similaire après déformation, cependant elle augmente après recuit pour les alliages déformés par HPT (de 20HV) alors qu'elle est stable pour les alliages déformés par HPS. Le très faible écart de dureté entre les échantillons déformés par HPS et HPT avant traitement thermique devient donc plus important après recuit (de 10-30HV à

40-60HV). Les propriétés mécaniques très proches obtenues après déformations par HPT et par HPS évoluent donc différemment après un recuit à basse température.



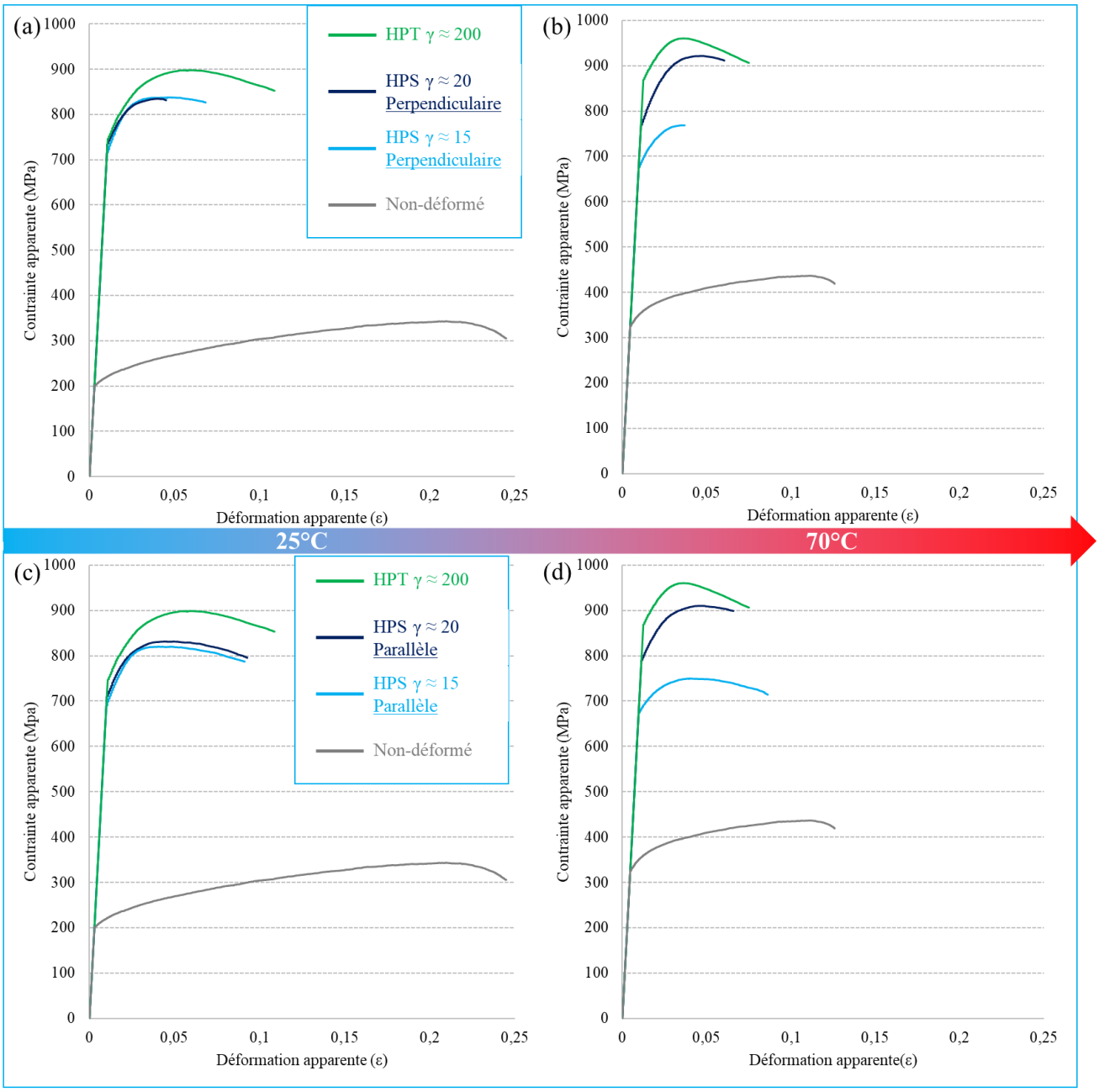
(e)

Procédé	Taux de déformation	Dureté		Dureté après 70°C 72h
	γ = 0	125 ± 3	↗	161 ± 8
HPS	γ ≈ 15	227 ± 12	→	228 ± 13
	γ ≈ 20	237 ± 9	→	237 ± 17
HPT	γ ≈ 200	240 ± 17	↗	260 ± 18
	γ ≈ 2000	270 ± 7	↗	293 ± 6

Figure 5. 7 : Dureté en fonction de la position sur les échantillons de l'alliage 0,4% SC après déformation (a, c) par HPT (a) et HPS (c) et après recuit à 70°C pendant 72h (b, d). Récapitulatif des duretés moyennes de chaque état (e).

Des essais de traction ont également été réalisés (Figure 5. 8). Comme dans le chapitre précédent, les essais de traction pour les échantillons déformés par HPS sont effectués perpendiculairement (Figure 5. 8(a, b)) et parallèlement (Figure 5. 8(c, d)) à la direction de cisaillement. Un tableau (Figure 5. 8(e)) permet de résumer les moyennes de la limite élastique et de l'allongement à la rupture.

Pour l'échantillon non-déformé, le recuit de 72h à 70°C permet une augmentation de la limite élastique et une diminution de l'allongement à la rupture, c'est le durcissement classique par précipitation (cf. Chapitre 1). Les échantillons déformés par HPT (γ ≈ 200) et par HPS (γ ≈ 15 et γ ≈ 20) possèdent une limite élastique similaire avant recuit. Cependant, après recuit la limite élastique des échantillons déformés à γ ≈ 20 (HPS) et γ ≈ 200 (HPT) augmente (+40MPa et +80MPa respectivement) contrairement à celle du déformé par γ ≈ 15 (HPS) qui diminue (-50MPa). L'allongement à la rupture diminue quelle que soit la déformation.



(e)

		Limite élastique 0,2%		Limite élastique 0,2% après 70°C-72h	Allongement à la rupture		Allongement à la rupture après 70°C-72h
Mis en solution		244 ± 52	↗	334	23,6 ± 0,8	↘	12
γ ≈ 15	Pa	734 ± 26	↘	685 ± 26	8,7 ± 2,1	↘	6,9 ± 1,9
	Pe	745 ± 23	↘	697 ± 24	5,2 ± 1,3	↘	4,3 ± 2,7
γ ≈ 20	Pa	744 ± 25	↗	782 ± 16	8,5 ± 1,3	↘	6,1 ± 1,7
	Pe	753 ± 23	↗	793 ± 39	3 ± 0,9	→	3,1 ± 1,4
γ ≈ 200		770 ± 23	↗	849 ± 50	8,6 ± 3,0	↘	6,65 ± 0,6

Figure 5. 8 : Essais de traction sur l'alliage 0,4% SC avant et après déformation par HPT et HPS (a, c) et après recuit à 70°C pendant 72h (b, d). Résultats des éprouvettes prélevées perpendiculairement à la direction de cisaillement par HPS avant (a) et après recuit (b) et celles prélevées parallèlement à la direction de cisaillement avant (c) et après (d) recuit. Tableau qui résume les limites élastiques et les allongements à la rupture moyens (e).

Les mesures de dureté et de limite élastique sont en bon accord, elles augmentent après recuit pour l'échantillon déformé par HPT. Contrairement aux alliages déformés par HPS pour lesquels la dureté n'évolue pas alors que la limite élastique montre une augmentation pour $\gamma \approx 20$ et une diminution pour $\gamma \approx 15$. Notons par ailleurs que ce recuit entraine une diminution de l'allongement à la rupture pour tous les états. Un recuit à une température plus élevée permettra peut-être d'augmenter cet allongement tout en gardant une haute limite élastique.

I.D.Suivi des propriétés mécaniques à 100°C pour 0,4% SC et 0,8% SC après déformation plastique intense

I.D.1. Suivi d'une isotherme à 100°C sur l'échantillon 0.4% SC après HPT

La dureté mesurée pendant une isotherme à 100°C (Figure 5. 9) sur l'échantillon non-déformé montre une augmentation progressive jusqu'à 195HV à 48h. Contrairement aux échantillons déformés par HPT ($\gamma \approx 200$ et $\gamma \approx 2000$) pour lesquels la dureté est stable jusqu'à 12h de traitement, puis diminue légèrement pour atteindre 240HV.

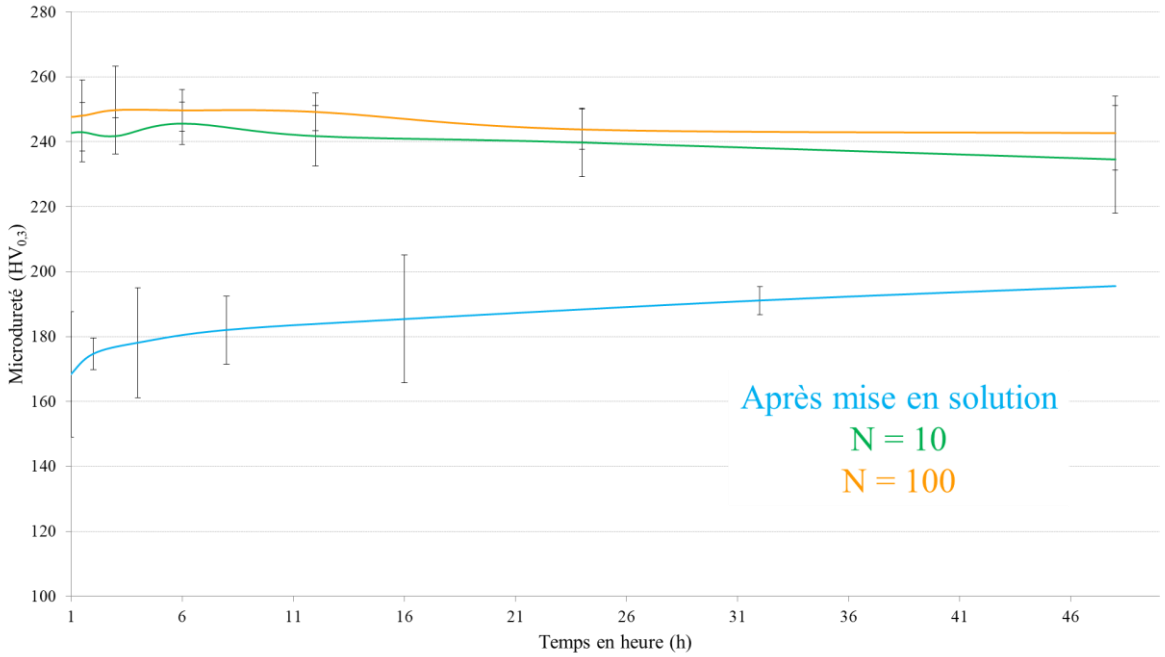


Figure 5. 9 : Microdureté en fonction du temps (en heure) passé à 100°C pour l'alliage 0,4% SC avant et après déformation par HPT ($\gamma \approx 200$ et $\gamma \approx 2000$)

Afin de suivre l'influence du recuit sur l'allongement à la rupture, des essais de traction ont été faits à différents temps (Figure 5. 10). Après déformation à $\gamma \approx 200$ et $\gamma \approx 2000$ les échantillons atteignent 770 MPa de limite élastique et environ 7% d'allongement à la rupture. Ces propriétés sont très différentes de l'alliage non-déformé qui a une limite élastique de 210MPa et un allongement à la rupture de 25%.

Après 0,5 heure de traitement à 100°C (b) seul l'essai sur l'éprouvette déformée à $\gamma \approx 200$ a permis d'obtenir une courbe (rupture prématurée pour les autres états). Une augmentation de la limite élastique de (770 à 890MPa) est observée avec une diminution de l'allongement à la rupture (de 7 à 5,3%). Après 1h (b), la limite

élastique de l'échantillon déformé à γ ≈ 200 continue d'augmenter pour atteindre 910MPa, tout comme l'alliage déformé à γ ≈ 2000 qui atteint 875 MPa. L'allongement à la rupture continue de décroitre pour atteindre 2,8% pour γ ≈ 200 et 2,2% pour γ ≈ 2000. L'échantillon à γ = 0 atteint 370MPa de limite élastique avec 14,2% d'allongement à la rupture.

Après 32h, la limite élastique de l'échantillon non-déformé continue d'augmenter (425MPa) alors que celle de l'échantillon déformé à γ ≈ 200 commence à décroitre (de 910 à 830MPa). L'allongement à la rupture diminue de 14,2% à 7,2% pour le non-déformé, et est stable pour l'échantillon déformé à γ ≈ 200 (2,8%).

Enfin après 48h de traitement, la limite élastique de l'échantillon non-déformé continue d'augmenter et atteint 440MPa pour 5,4% d'allongement à la rupture. Alors que la limite élastique des échantillons déformés décroit : γ ≈ 200 et γ ≈ 2000 atteignent 800 MPa. Néanmoins, leur allongement à la rupture augmente : 9,6% pour γ ≈ 200 et 8,6% pour γ ≈ 2000.

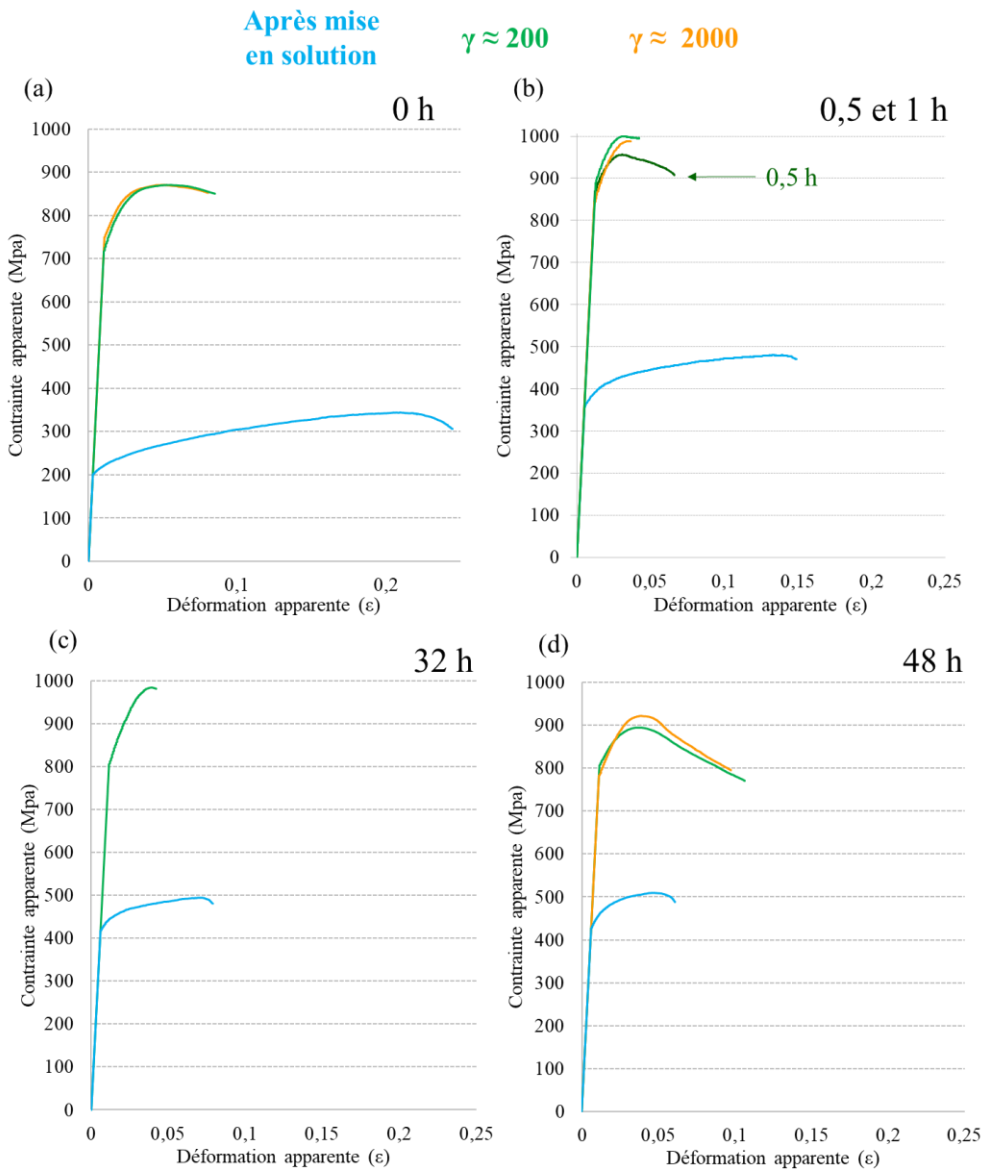
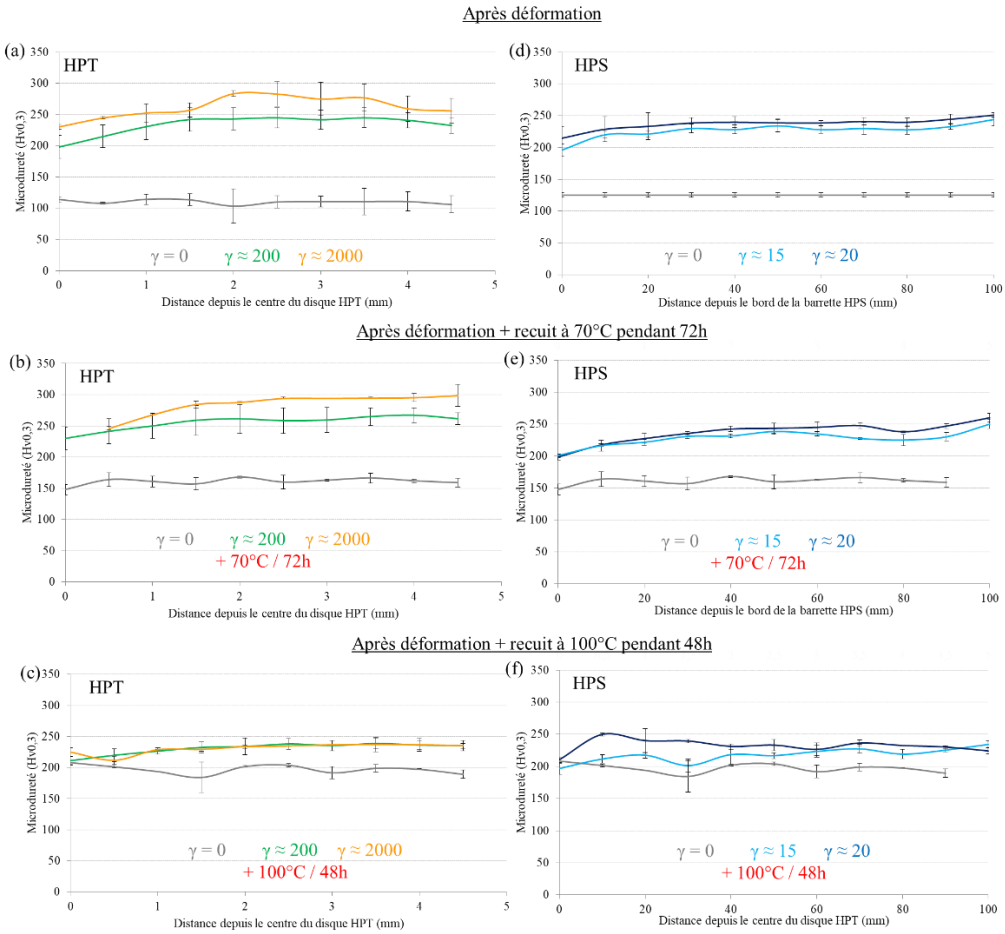


Figure 5. 10 : Essais de traction pour l'alliage 0,4% SC après mise en solution (bleues), et après déformation par HPT avec γ ≈ 200 (vertes) et γ ≈ 2000 (jaunes) pour différente durées passées à 100°C : (a) 0h, (b) 0,5h (uniquement pour γ ≈ 200) et 1h, (c) 32h et (d) 48h.

I.D.2. Comparaison des comportements au recuit de l'alliage 0,4% SC déformé par HPT et par HPS

Les mesures de dureté (Figure 5. 11) montrent qu'un recuit de 48h à 100°C pour les échantillons déformés par HPT comme pour ceux déformés par HPS, conduit à une diminution de la dureté, de 10Hv pour les échantillons déformés par HPS, et de 4HV et 35HV pour les échantillons déformés avec $\gamma \approx 200$ et $\gamma \approx 2000$ par HPT respectivement. La dureté de l'alliage non-déformé possède une évolution croissante même après 48h.

Le tableau (g) de la Figure 5. 11 rassemble les duretés moyennes avant et après les recuits à 70°C et 100°C. On constate que les échantillons déformés par HPS ont une dureté inférieure au HPT mais une meilleure stabilité thermique. En effet, alors que leur dureté reste quasiment stable après 72h à 70°C et 48h à 100°C, la dureté des échantillons déformés par HPT augmente après 72h à 70°C mais diminue après 48h à 100°C.



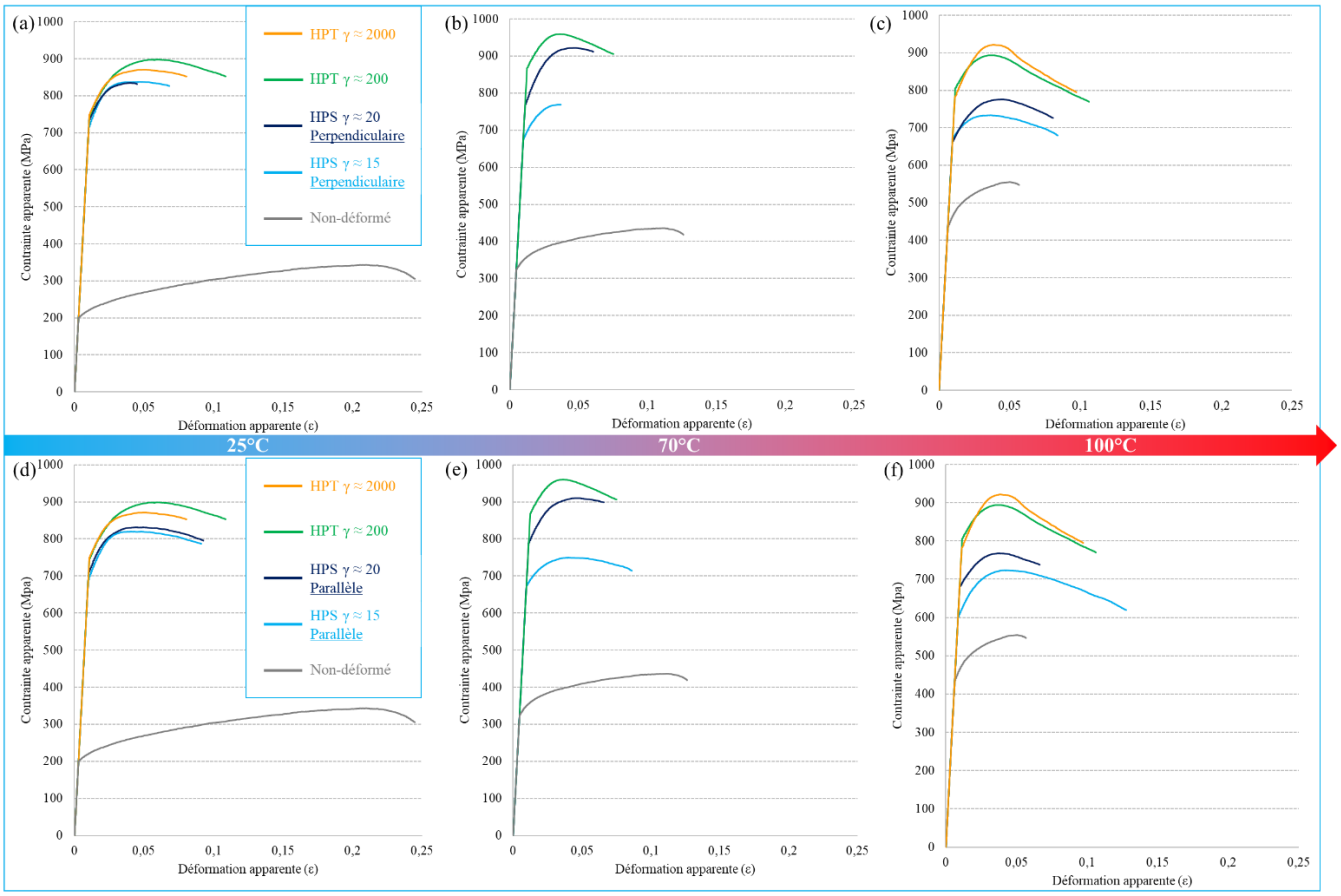
(g)

Procédé	Taux de déformation	Dureté		Dureté après 70°C - 72h		Dureté après 100°C - 48h
	$\gamma = 0$	125 ± 3	↗	161 ± 8	↗	196 ± 8
HPS	$\gamma \approx 15$	227 ± 12	→	228 ± 13	↘	218 ± 11
	$\gamma \approx 20$	237 ± 9	→	237 ± 17	↘	228 ± 13
HPT	$\gamma = 200$	240 ± 17	↗	260 ± 18	↘	236 ± 9
	$\gamma \approx 2000$	270 ± 7	↗	293 ± 6	↘	235 ± 5

Figure 5. 11 : Dureté en fonction de la position sur les échantillons de l'alliage 0,4% SC après déformation (a, d) par HPT (a) et HPS (d) et après recuit à 70°C pendant 72h (b, e) et 100°C pendant 48h (c, f). Récapitulatif des duretés moyennes de chaque état en (g).

Les essais de traction des deux échantillons déformés par HPS (Figure 5. 12) montrent qu'après 72h à 70°C il y a une forte influence du taux de déformation : la limite élastique décroit pour $\gamma \approx 15$ et augmente pour $\gamma \approx 20$, avec une diminution de l'allongement à la rupture dans les deux cas. Après 48h à 100°C, une diminution de la limite élastique accompagnée d'une augmentation de l'allongement à la rupture est observée pour les deux échantillons. Notons que l'échantillon prélevé parallèlement après $\gamma \approx 15$ présente un allongement à la rupture deux fois supérieur à celui déformé à $\gamma \approx 20$.

Après 48h à 100°C, les échantillons déformés par HPT ont, au minimum, 20 MPa de limite élastique en plus que ceux déformés par HPS. De plus, ils ont généralement un allongement à la rupture légèrement supérieur.



(g)

		Limite élastique 0,2%					Allongement à la rupture				
		Après déformation		Déformation + 70°C-72h		Déformation + 100°C-48h	Après déformation		Déformation + 70°C-72h		Déformation + 100°C-48h
Non-déformé		244 ± 52	↗	334	↗	440	23,6 ± 0,8	↘	12	↘	5,4
γ ≈ 15	Pa	734 ± 26	↘	685 ± 26	↘	633 ± 18	8,7 ± 2,1	↘	6,9 ± 1,9	↗	10,7 ± 3,5
	Pe	745 ± 23	↘	697 ± 24	↘	679 ± 5	5,2 ± 1,3	↘	4,3 ± 2,7	↗	9,4 ± 2,7
γ ≈ 20	Pa	744 ± 25	↗	782 ± 16	↘	698 ± 39	8,5 ± 1,3	↘	6,1 ± 1,7	↗	9,8 ± 2,2
	Pe	753 ± 23	↗	793 ± 39	↘	698 ± 18	3 ± 0,9	→	3,1 ± 1,4	↗	6,3 ± 1,2
γ ≈ 200		770 ± 23	↗	849 ± 50	↘	800 ± 22	8,6 ± 3,0	↘	6,65 ± 0,6	↗	9,6 ± 1,4
γ ≈ 2000		770		-		800	6,8		-		8,6

Figure 5. 12 : Essais de traction sur l'alliage 0,4% SC avant et après déformation par HPT et HPS (a, d) ; après recuit à 70°C pendant 72h (b, e) et après 100°C pendant 48h (c, f). Les courbes des éprouvettes prélevées perpendiculairement à la direction de cisaillement par HPS avant (a) et après recuit (b, c) et celles prélevées parallèlement avant (d) et après recuit (e, f). Moyennes des limites élastiques et des allongements à la rupture résumées en (g).

Le suivi des propriétés mécaniques des alliages 0,4% SC et 0,8% FC (avant et après déformation par HPT et HPS) montre que la limite élastique et la dureté restent plutôt stables en température même après 72h à 70°C (max 80MPa d'augmentation) et 48h à 100°C (max 100MPa de diminution). Une seule différence de comportement est à noter, tous les échantillons voient leur limite élastique augmenter après 72h à 70°C sauf le 0,4% SC déformé par HPS à $\gamma \approx 15$ pour lequel elle diminue (de 745±23MPa à 697±24HV pour les barrettes perpendiculaires à la direction de cisaillement). Ils perdent tous en allongement à la rupture (de 8 à 6%). Un recuit à 100°C pendant 48h permet de regagner en allongement à la rupture (de 8% à 9-10%) avec une légère baisse de la limite élastique pour les échantillons déformés par HPS (de 750 à 690MPa) et une augmentation pour ceux déformés par HPT (de 770 à 800MPa). Une étude de la séquence de précipitation ainsi que de la microstructure après recuit va nous permettre de comprendre ces évolutions.

II. Étude de la précipitation lors des traitements thermique (DSC et SAXS)

II.A. Rampe en température afin d'observer les différences dans les séquences de précipitation avant et après déformation

Afin d'observer les différences dans les séquences de précipitation, des essais DSC ont été faits sur les échantillons avant et après déformation avec une rampe en température de 20°C/min de 25°C à 500°C. Des études antérieures sur le même type d'alliage [2,4–11] ont permis d'identifier sans ambiguïté les pics endothermiques et exothermiques.

Pour l'échantillon 0,8% FC, il existe des différences notables entre échantillons non-déformés et déformés par HPT (Figure 5. 13(a)). En effet, l'intensité de l'aire sous le premier pic endothermique, correspondant à la dissolution des zones-GP, diminue avec la déformation mais également avec l'augmentation du taux de déformation. Il semble également se décaler vers des températures plus basses (d'environ 120°C à 100°C). D'après Liu [8], cela indiquerait la présence de zones-GP plus petites avant le recuit. Par ailleurs, la diminution de l'aire du pic indique une diminution de la fraction volumique de zones-GP présentes dans les échantillons déformés par HPT. Ainsi, l'augmentation du taux de déformation engendre une diminution de la taille mais également de la fraction de zones-GP. Les ségrégations observées après déformation (cf. Chapitre 4) pourraient en être la cause en diminuant la quantité d'éléments disponibles à la précipitation homogène.

Pour l'échantillon non-déformé, le pic exothermique à 170°C peut être attribué à la formation des précipités métastables η' [2,4–11]. Pour les pics suivants (à 220°C, 250°C et 275°C), les réactions sont plus complexes et sont identifiés comme la transformation des η' vers leur forme stable η [2,4–11]. De plus, un des pics peut également être attribué à la précipitation de la phase $T(Al_2Mg_3Zn_3)$ [2]. Après déformation, tous ces pics n'en forment plus qu'un seul décalé vers des températures plus basses (~220°C à ~190°C). Ainsi, les réactions seraient favorisées et apparaitraient à plus basse température.

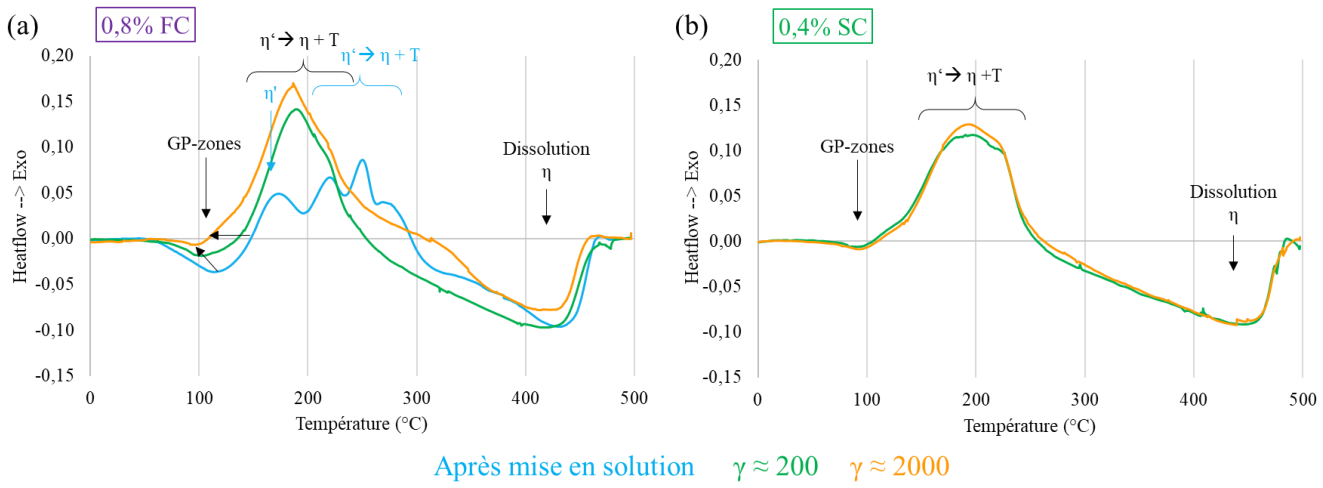


Figure 5. 13 : Courbes DSC obtenues après une rampe en température de 20°C/min jusqu'à 500°C sur les alliages 0,8% FC (a) et 0,4% SC (b) avant (bleue) et après déformations par HPT (γ ≈ 200 (vert) et γ ≈ 2000 (jaune)).

Ces rampes en température ont également été faites sur les alliages FC avec des teneurs en fer de 0%, 0,4%, 1,2% (Figure 5. 14). Après mise en solution, toutes les courbes se superposent, indiquant une séquence de précipitation identique pour tous. Seul le pic autour de 100°C est décalé vers des températures plus basses avec une aire réduite pour l'alliage SC, cela indique la présence de zones-GP plus fines et en fraction moindre par rapport aux alliages solidifiés rapidement (FC).

Après déformation par HPT, γ ≈ 200 et γ ≈ 2000 (Figure 5. 14(b et c)), les courbes DSC se superposent également pour tous les états. La même évolution de la séquence de précipitation après déformation que celle détaillée pour la Figure 5. 13 est observée : pic correspondant à la dissolution des zones-GP décalé vers des températures plus basses avec une aire réduite, et toutes les autres transformations réunies dans un seul pic exothermique autour de 190°C.

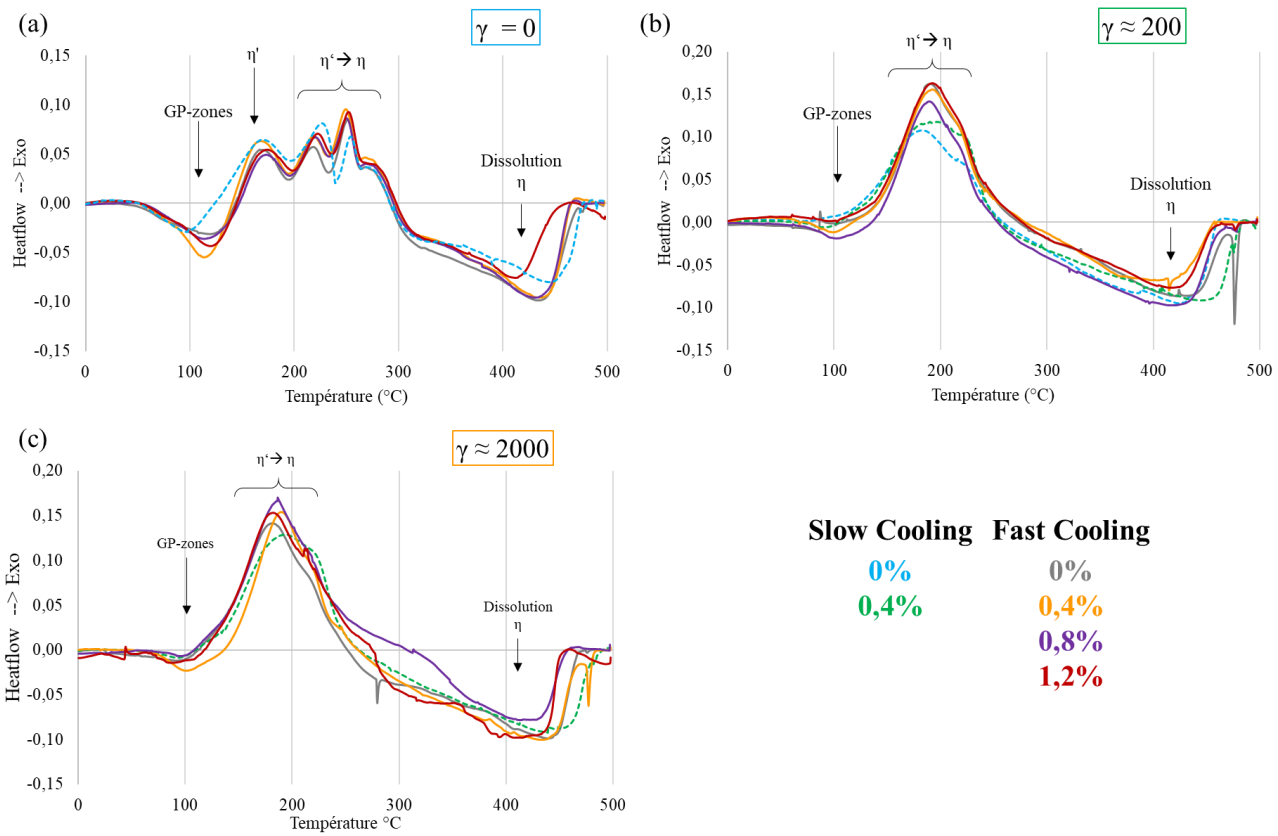


Figure 5. 14 : Courbes DSC obtenues après une rampe en température de 20°C/min jusqu'à 500°C sur les alliages FC (traits pleins) et SC (Traits pointillés), avant (a) et après déformations par HPT (γ ≈ 200 (b) et γ ≈ 2000 (c)).

Les mesures DSC montrent donc que la déformation a une forte influence sur la séquence de précipitation. Des analyses complémentaires en SAXS permettent de quantifier ces différences (Figure 5. 15). Notons que la rampe en température appliquée en SAXS (0,5°C/min) n'est pas la même qu'en DSC (20°C/min).

À 25°C (Figure 5. 15(b)), pour les précipités de taille comprise entre 0,5 et 1,5 nm, que l'on pourrait identifier comme les zones-GP, une intensité (reliée à la fraction volumique) plus élevée est révélée pour les échantillons non-déformés avec des tailles moyennes légèrement supérieures pour les FC (en accords avec les données DSC : Figure 5. 14(a)). Les alliages déformés possèdent également des précipités dont le rayon moyen est compris entre 1,5 et 4 nm (précipités η' ?) et d'autres avec une distribution de taille très large, entre 6 et 14 nm (précipité η' ou η sur défaut + dispersoïdes ?).

À 120°C (Figure 5. 15(c)), la DSC indique une dissolution des zones-GP pour les alliages non-déformés. Les courbes SAXS montrent une diminution de moitié de la population identifiée comme les zones-GP. Pour les alliages déformés, la fraction des zones-GP, qui avaient déjà une population bien inférieure comparée à celle des échantillons non-déformés, diminue tout de même de moitié également. Le rayon moyen de la deuxième population de précipités (1,5 et 4nm à 25°C) augmente et rejoint la 3ème population (6-14nm). Cette température correspond au début du premier pic exothermique en DSC uniquement visible pour les alliages déformés.

À 150°C, les courbes DSC (Figure 5. 13) des échantillons non-déformés montrent le début de précipitation de la phase η', sur les courbes SAXS (Figure 5. 15(d)), les zones-GP croissent et diminuent en intensité. Pour les échantillons déformés, les deux populations (zones-GP et précipités de taille 8-12nm) semblent se rassembler dans une évolution continue comme semblent le montrer les courbes DSC.

À 200°C (Figure 5. 15(e)), pour les échantillons non-déformés, les précipités croissent et la distribution de taille s'élargit. Pour les échantillons déformés, une seule population de précipités de taille comprise entre 1,2

et 11 nm semble subsister. Après 220°C (Figure 5. 15(f)) une population de précipités unique, de rayon moyen compris entre 4 et 10nm, est révélée pour tous les échantillons. Notons cependant qu'elle semble avoir une fraction volumique plus élevée dans les échantillons non-déformés.

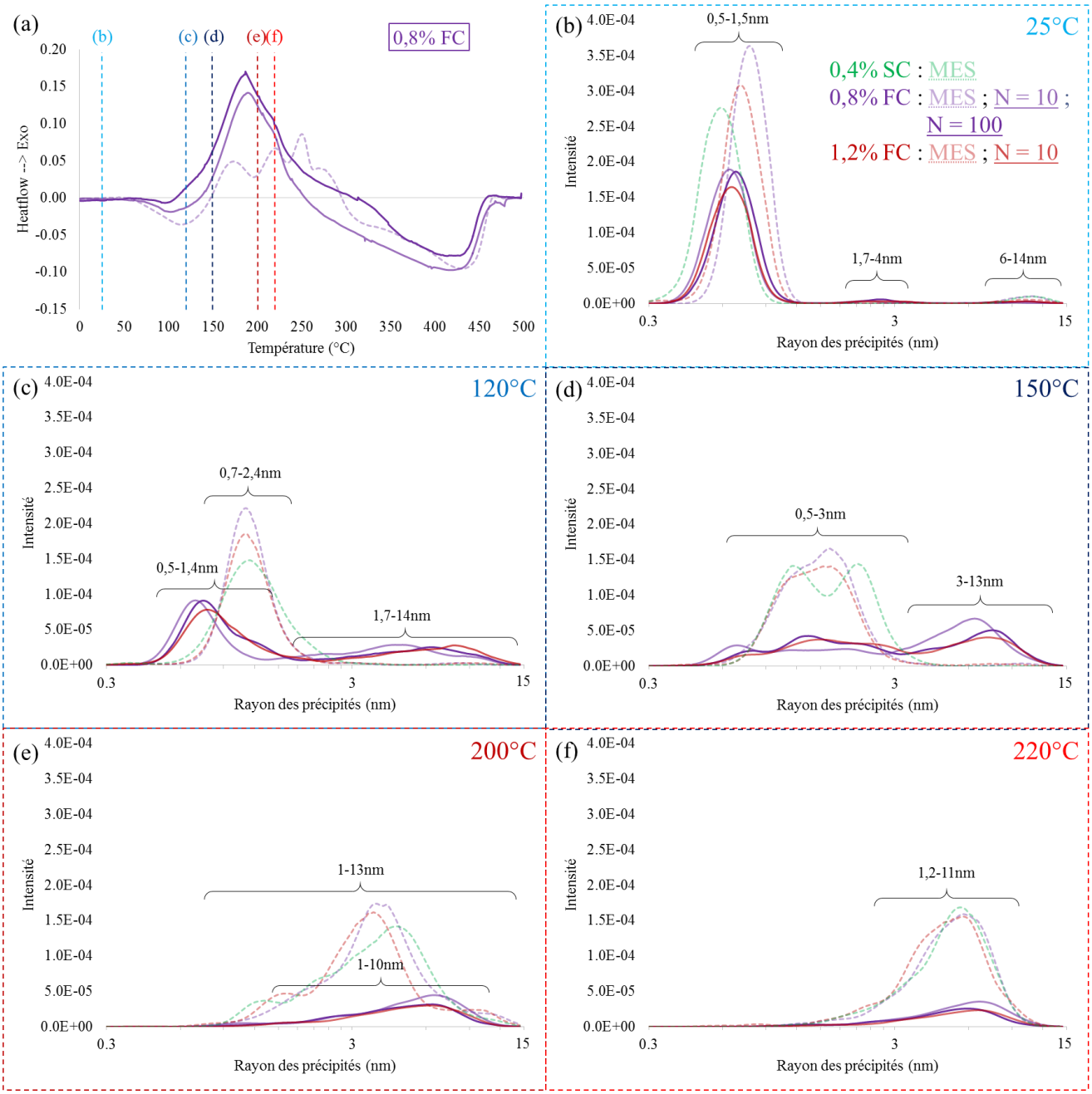


Figure 5. 15 : (a) Courbes DSC de l'alliage 0,8% FC avant et après déformation par HPT sur lequel sont indiquées les températures auxquelles sont faits les graphiques des données SAXS (b, c, d, e, f). Distributions de taille de précipités estimées à partir de l'ajustement de données SAXS récoltées sur plusieurs échantillons à des températures de 25°C (b), 120°C (c), 150°C (d), 200°C (e) et 220°C (f).

L'étude faite par DSC et SAXS montre que la déformation induit des changements dans la séquence de précipitation. En effet une accélération de la séquence est observée, elle se traduit en DSC par la superposition des pics de transformation de phase zones-GP→η' et η'→η, et en SAXS par la croissance plus rapide des précipités. La teneur en fer, et le taux de déformation ne semblent pas avoir d'influence notable sur la séquence de précipitation. Néanmoins, une fraction plus élevée de zones-GP dans l'état de départ est observé pour les

alliages FC. La cause de cela pourrait être la solidification rapide ou encore la teneur en Cu plus faible dans ces alliages. Elle n'a cependant pas d'impact sur la suite.

Les rampes SAXS faites sur les échantillons déformés par HPS nous ont permis d'étudier l'influence d'un plus faible taux de déformation. L'évolution des distributions en taille des précipités avant et après déformation par HPS de l'alliage 0,4% SC (Annexe n°6) montre une évolution identique à celle décrite pour les alliages déformés par HPT.

Le changement du mode de déformation et la diminution du taux de déformation (qui reste cependant élevé) ne semblent pas influencer la séquence de précipitation dans ce cas. Afin d'essayer de corréler les résultats obtenus par essais de traction et dureté à la microstructure et également suivre la séquence de précipitation pendant les recuits à 70°C et 100°C, des recuits isothermes ont été faits en SAXS.

II.B. Étude de la séquence de précipitation pendant une isotherme à 70°C : influence de la déformation

Afin de suivre l'évolution des séquences de précipitation lors d'une isotherme à 70°C, les courbes extraites des données SAXS (Figure 5. 16), ont été représentées ici à quatre instants du traitement : après 0h (a, b) ; après 10h (c, d), après 40h (e, f) et après 70h (g, h) pour l'alliage 0,4% SC déformé par HPT et par HPS.

À l'état de départ (Figure 5. 16(a, b)), les zones-GP (entre 0 et 2nm de rayon) évoluent lentement, en effet, leur rayon moyen croit lentement pour tous les états. Les précipités η'/η (taille comprise entre 1,5 et 14 nm) présentent une distribution de taille bimodale qui augmente en intensité pour les alliages déformés. Cette augmentation peut traduire une augmentation de la fraction volumique des précipités mais peut également être engendrée par un changement de composition, notamment un enrichissement en Zn. Après déformation, il y a donc soit une augmentation de la fraction des précipités η'/η, soit un enrichissement en Zn de ces précipités pouvant traduire la transformation de phase η'→ η. Il ne serait pas étonnant que les deux phénomènes se produisent si l'on se réfère aux résultats obtenus en DSC (Figure 5. 14).

Après 40h de traitement (Figure 5. 16(e, f)), les zones-GP continuent de croître lentement, et ce pour tous les états. L'intensité des pics des précipités η'/η continue d'augmenter pour les échantillons déformés. Une distribution tri-modale semble se développer. Pour les alliages non-déformés, des pics de faible intensité apparaissent.

Enfin, après 70h (Figure 5. 16 (g, h)) la croissance lente des zones-GP continue. La distribution des précipités η'/η continue d'augmenter en intensité.

Cette étude a également été faite sur l'alliage 0,8% FC pour l'état mis en solution et après $\gamma \approx 2000$ par HPT (Annexe n°7), les courbes montrent un comportement quasi-identique à celui de l'alliage 0,4%SC.

Ce traitement à 70°C montre donc des tendances générales qui différencient clairement les alliages déformés des alliages non-déformés. Ainsi, une fraction élevée de défauts (dislocations, joints de grains, sous-joints de grains) dans les alliages déformés (cf. Chapitre 4) permettrait de créer de nombreux sites préférentiels de germination ainsi qu'une diffusion plus rapide des éléments permettant d'accélérer la croissance des précipités (cf. Chapitre 1). La similarité des microstructures après déformations par HPT et HPS des alliages 0,4%SC et 0,8%FC (Chapitre 4), est cohérente avec les cinétiques de précipitations identiques lors du recuit de 72h à 70°C. Le traitement étant à relativement basse température (diffusion atomique limitée), l'évolution des précipités est lente, même si ici elle est accélérée par une mobilité atomique accrue des éléments dans les matériaux déformés.

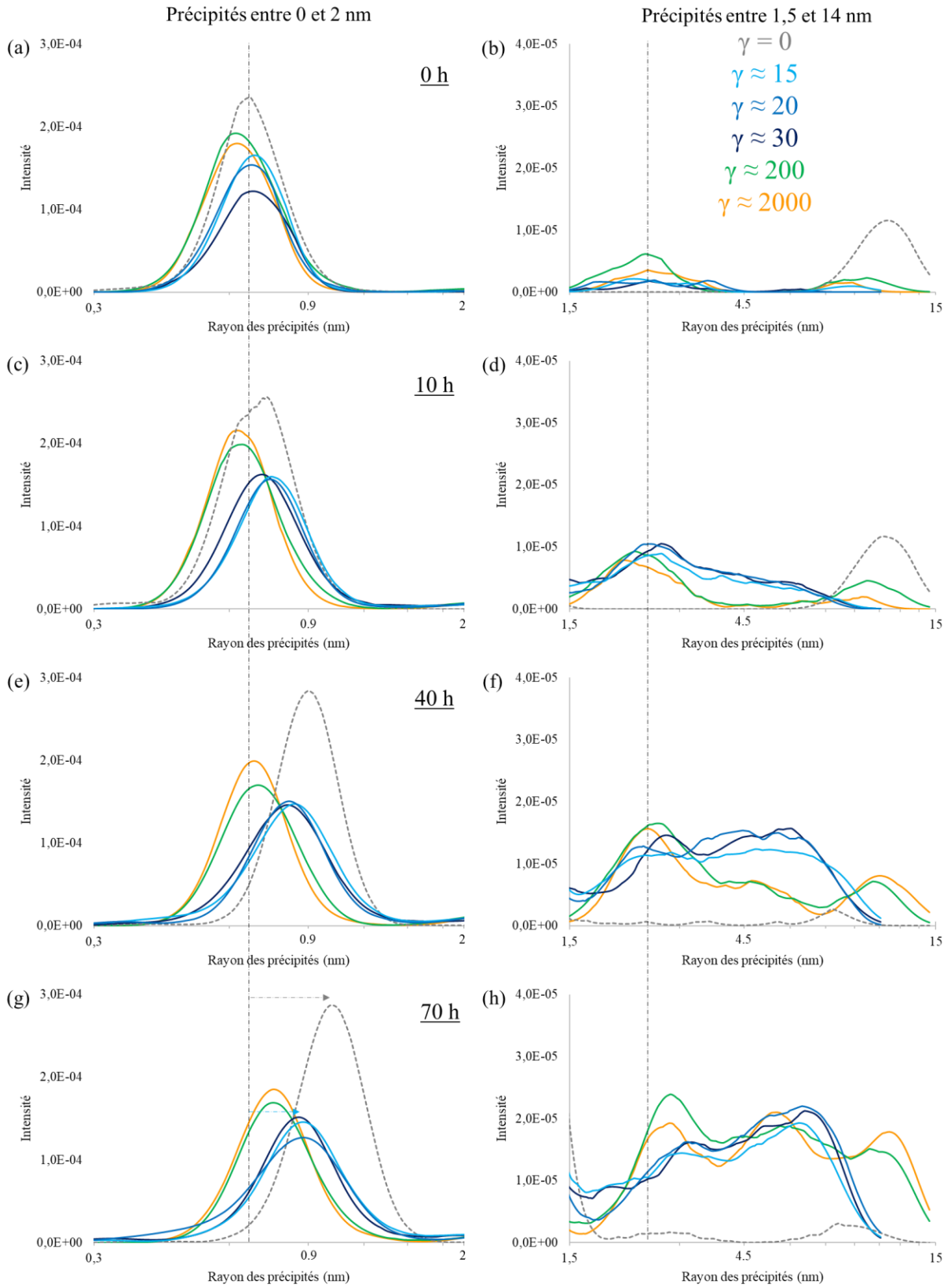


Figure 5. 16 : Distributions de taille de précipités estimées à partir de l'ajustement de données SAXS récoltées pendant un traitement isotherme à 70°C sur les alliages 0,4% SC, avant (traits pointillés) et après déformation (traits pleins) par HPT (vert et jaune) et HPS (bleu). Ceci à différents temps de traitement : 0h (a, b), 10h (c, d), 40h (e, f) et 70h (g, h). Chaque courbe est coupée en deux afin de mieux voir les évolutions, partie entre 0,3 et 2nm et entre 1,5 et 14nm.

II.C. Étude de la séquence de précipitation pendant une isotherme à 100°C : influence de la déformation

L'évolution des précipités lors d'un traitement à 100°C a été suivie en SAXS de la même manière que le traitement à 70°C, les courbes SAXS après 1h, 10h et 48h à 100°C et 70°C pour l'alliage 0,4% SC avant et après déformation par HPT sont représentées en Figure 5. 17.

L'évolution des zones-GP (0-3 nm) est étudiée grâce aux graphiques (a, c, e) de la Figure 5. 17. Après 1h de traitement à 100°C, une fraction volumique similaire des zones-GP (0-3nm) est révélée pour l'alliage avant et après déformation. Néanmoins un rayon moyen inférieur est observé pour l'alliage déformé (0,68nm contre 1,1nm). La fraction volumique de ces zones-GP est largement inférieure après 1h à 100°C qu'après 1h à 70°C. Pour les précipités η'/ η (2-15nm), après 1h de traitement à 70°C une distribution de taille bimodale est observée alors qu'après 1h à 100°C, une distribution uni-modale apparaît. Leur fraction reste faible dans les deux cas.

Après 10h et jusqu'à 48h à 100°C, la distribution de taille des zones-GP s'élargit et le rayon moyen croit pour l'alliage non-déformé, on retrouve ce comportement pour l'alliage déformé accompagné cependant d'une diminution de la fraction volumique. Le traitement à 70°C engendre uniquement une croissance limitée des zones-GP. Pour les précipités η'/ η, les deux recuits engendrent une augmentation de la fraction volumique (ou de la concentration en Zn dans les précipités). L'annexe n°8 montre cependant que cette augmentation est maximum après 24h à 100°C, elle a donc diminué après 48h, contrairement au recuit à 70°C, où cette augmentation est continue jusqu'à 70h de traitement.

Les échantillons déformés par HPS ($\gamma \approx 15$, $\gamma \approx 20$ et $\gamma \approx 30$) ont également été étudiés en SAXS pendant une isotherme à 100°C, ainsi que les échantillons 0,4% SC déformé à $\gamma \approx 2000$ et 0,8% FC après mise en solution, et déformation par HPT (Annexe n°8). Ces résultats montrent que tous les échantillons se comportent de façon similaire lors du recuit à 100°C.

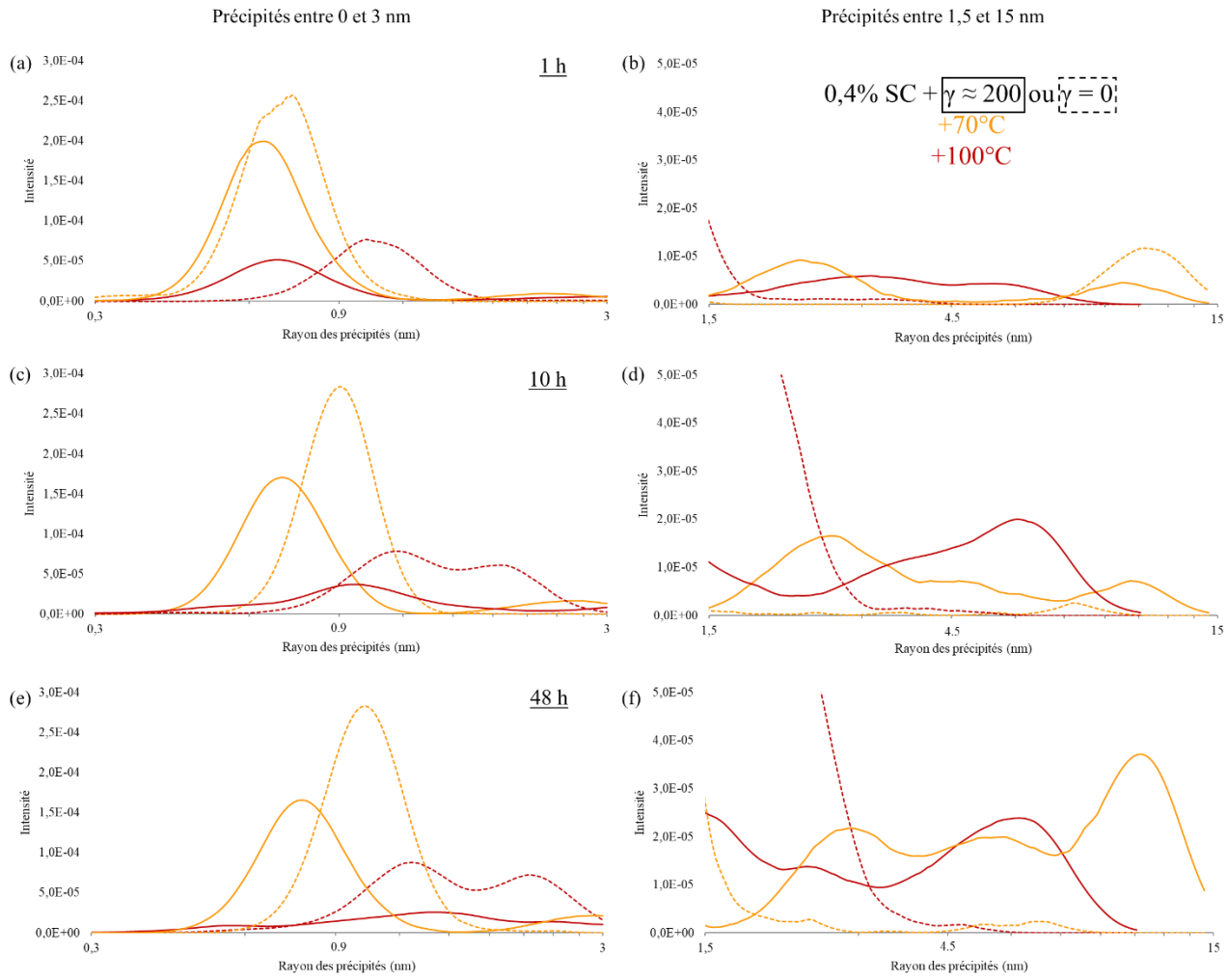


Figure 5. 17 : Distributions de taille de précipités estimées à partir de l'ajustement de données SAXS récoltées pendant un traitement isotherme à 100°C (rouge) et 70°C (jaune) sur l'alliage 0,4% SC, avant (traits pointillés) et après déformation (traits pleins) par HPT avec γ ≈ 200. Ceci à différents temps de traitement : 1h (a, b), 10h (c, d), 48h (e, f). Chaque courbe est coupée en deux afin de mieux voir les évolutions, partie entre 0,3 et 3nm et entre 1,5 et 15nm.

Contrairement au recuit à 70°C, où l'évolution de la taille et de la fraction des zones-GP évoluent de façon progressive pour les échantillons déformés, à 100°C une évolution plus rapide est constatée. Après 48h leur fraction a diminué de trois quarts et leur rayon moyen est passé de 0,7 nm à 1,2nm. Les précipités η'/ η ont une évolution encore plus rapide, car il passe d'un rayon moyen de 2,5nm à 0h, à 6,5nm après 48h. De plus leur fraction a été multipliée par 5 après 24h et diminue après 48h indiquant certainement qu'une population encore plus grande de précipités se développe. Un résumé des données SAXS pour les recuits à 70°C et 100°C est présenté dans la Figure 5. 18.

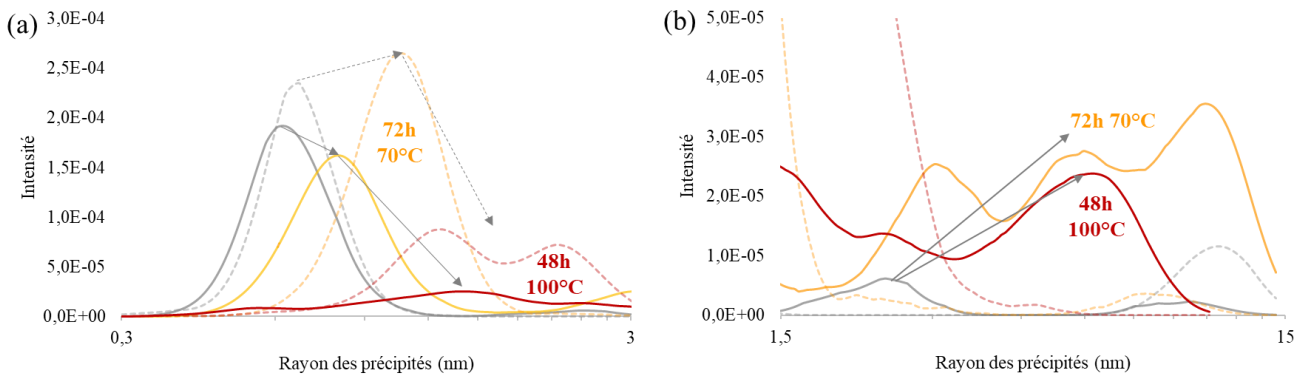


Figure 5. 18 : Résultats SAXS. (a) L'évolution des zones-GP pendant le recuit à 70°C/72h et 100°C/48h pour l'alliage 0,4%SC avant (pointillés) et après (pleines) déformation par HPT (γ ≈ 200). (b) L'évolution des précipités η'/ η.

L'étude de l'évolution des précipités (jusqu'à 15nm de rayon) pendant différents recuits, ici 70°C et 100°C, montre que la déformation entraîne une accélération de la précipitation dès 70°C et encore plus rapide à 100°C. La germination et la croissance favorisées de précipités η'/η est attribuée, au moins en partie, à la présence d'une forte densité de défauts, notamment des joints de grains et des dislocations qui agissent comme sites de germination préférentiels, et par la diffusion plus rapide des éléments sur ces mêmes défauts [2,9]. Deux populations de précipités sont présentes après déformation, une serait issue de la précipitation hétérogène (sur les défauts), et l'autre, avec un rayon inférieur, de la précipitation homogène [2]. Une étude de la microstructure va permettre de confirmer ou d'infirmer les hypothèses émises et également d'observer l'évolution des précipités de rayon >15nm et l'évolution de la taille de grains.

III. Effet des recuits à 70°C et 100°C sur la nanostructure

III.A. Évolutions structurales des alliages déformés par HPT lors de traitements thermiques à 70°C et 100°C

Les cartographies d'orientation au MET (Figure 5. 19(a, c, g, i)) montrent que la taille de grains reste stable lors d'un recuit à 70°C pendant 72h et ceci quel que soit le taux de déformation. Les cartographies KAM (Figure 5. 19(b, d, h, j)) indiquent une diminution de la densité de dislocations pour l'échantillon déformé à γ ≈ 200 (de $4{,}21\pm2{,}16.10^{15}m^{-2}$ à $2{,}81\pm1{,}25.10^{15}m^{-2}$) et celle-ci évolue peu pour l'échantillon déformé à γ ≈ 2000 (de $2{,}32\pm0{,}32.10^{15}m^{-2}$ à $3{,}51\pm0{,}71.10^{15}m^{-2}$).

La cartographie (e) de la Figure 5. 19 montre que même après 48h à 100°C, une taille de grain inférieure à 500 nm est conservée. Les cartographies KAM (Figure 5. 19(b, d, f)) montrent une diminution des désorientations intra-granulaires avec les recuits, cependant celle-ci reste limitée. La densité de dislocations mesurée passe de $4{,}21\pm2{,}16.10^{15}m^{-2}$ à $2{,}81\pm1{,}25.10^{15}m^{-2}$ après un recuit à 70°C puis $2{,}76\pm0{,}68.10^{15}m^{-2}$ après 100°C.

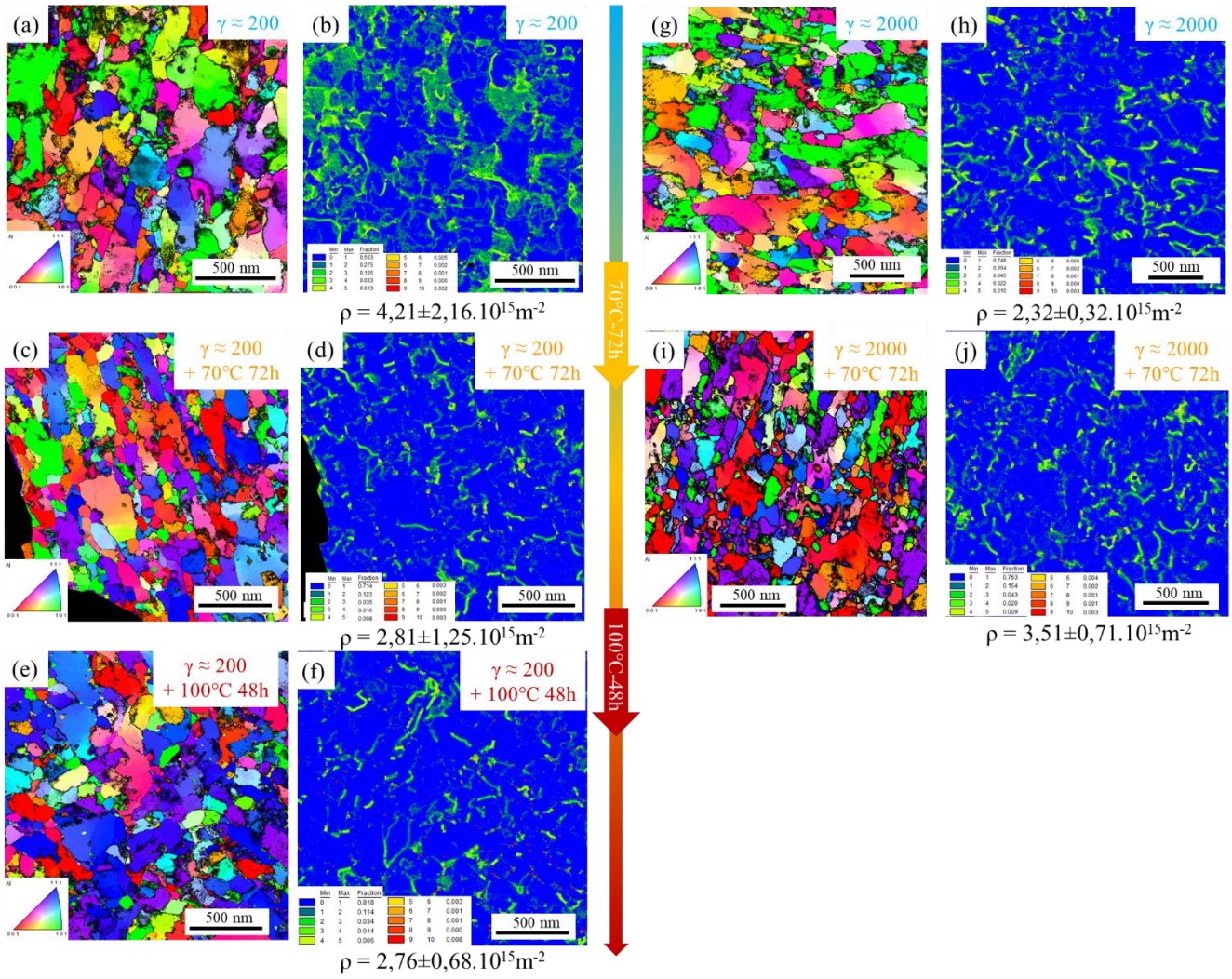


Figure 5. 19 : Cartographies d'orientation ASTAR (a, c, e, g) et cartographies KAM (b, d, f, h) de l'alliage 0,4% SC déformé par HPT avec γ ≈ 200 (a, b) et γ ≈ 2000 (e, f) et recuit à 70°C pendant 72h (c, d, g, h). La densité de dislocations (désorientations) calculée est indiquée en dessous des cartographies KAM.

L'étude quantitative de ces cartographies pour l'alliage déformé avec γ ≈ 200 (Figure 5. 20) montre que la distribution de taille de grains est décalée vers les plus petites valeurs et est moins étendue après un recuit à 70°C-72h. Ceci semble indiquer une recristallisation au moins partielle.

Après 100°C, la taille moyenne des grains vaut 167±30nm. Les distributions de taille de grains, numérique et surfacique, et d'angle de désorientation sont similaires à celles mesurés pour l'alliage recuit à 70°C pendant 72h. Un recuit à une température légèrement supérieure (100°C) ne conduit donc pas à la croissance rapide des grains. Il est probable que ceux-ci soient épinglés par la précipitation intergranulaire (épinglage de Zener).

Notons que la distribution des angles de désorientation entre grains (Figure 5. 20(c)) ne montre pas d'évolution significative, après 70°C ou 100°C, et que ceux-ci sont très majoritairement des joints de fortes désorientations.

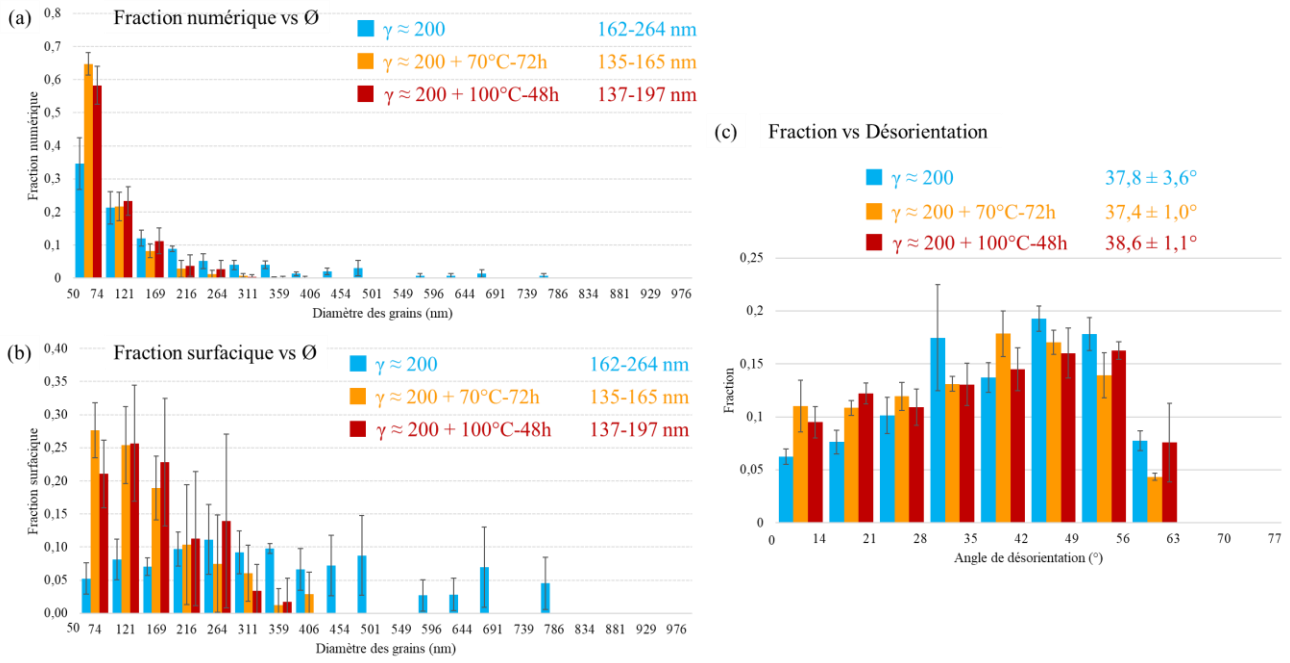


Figure 5. 20 : Fractions numériques (a) et surfaciques (b) des grains en fonction de leur diamètre pour l'alliage 0,4% SC déformé par HPT avec γ ≈ 200 avant (bleu) et après recuit à 70°C pendant 72h (jaune) ou 100°C pendant 48h (rouge). Ainsi que (c), les fractions de joints de grains en fonction de leur désorientation.

Une étude similaire sur l'alliage déformé avec γ ≈ 2000 (Figure 5. 21) montre une évolution tout à fait comparable. On peut cependant noter une fraction surfacique de grains avec les tailles minimums, plus grande que pour l'alliage déformé à γ ≈ 200, indiquant qu'un fort taux de déformation conduit à une recristallisation plus prononcée.

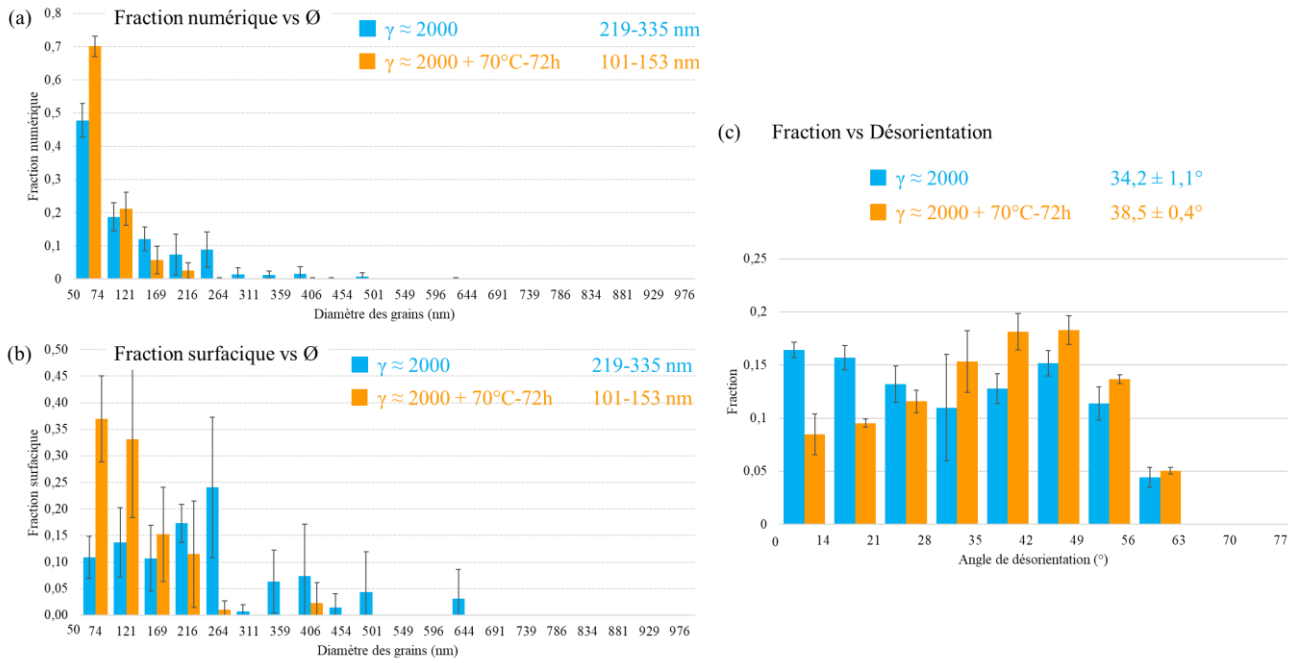


Figure 5. 21 : Fractions numériques (a) et surfaciques (b) des grains en fonction de leur diamètre pour l'alliage 0,4% SC déformé par HPT avec γ ≈ 200 avant (bleu) et après (jaune) recuit à 70°C pendant 72h. Ainsi que (c), les fractions de joints de grains en fonction de leur désorientation.

Cette évolution de la taille moyenne des grains affecte nécessairement le comportement mécanique (cf. Chapitre 1, Hall-Petch), néanmoins, comme évoqué précédemment (DSC, SAXS), le recuit engendre aussi une forte précipitation que ce soit pour le traitement 70°C ou celui à 100°C.

Les images STEM DF et HAADF de l'alliage déformé à γ ≈ 200 (Figure 5. 22) confirment en effet que même à basse température (70°C), une forte densité de précipités germe et croit. En accord avec les données SAXS, nous observons deux populations distinctes de précipités. La première se trouve sur les défauts, principalement intergranulaire, avec une distribution de taille assez large, allant de 5nm à 30nm de diamètre. La deuxième est intra-granulaire, perceptible sur l'image à fort grandissement (Figure 5. 22(h)), de diamètre entre 0,5 et 2nm.

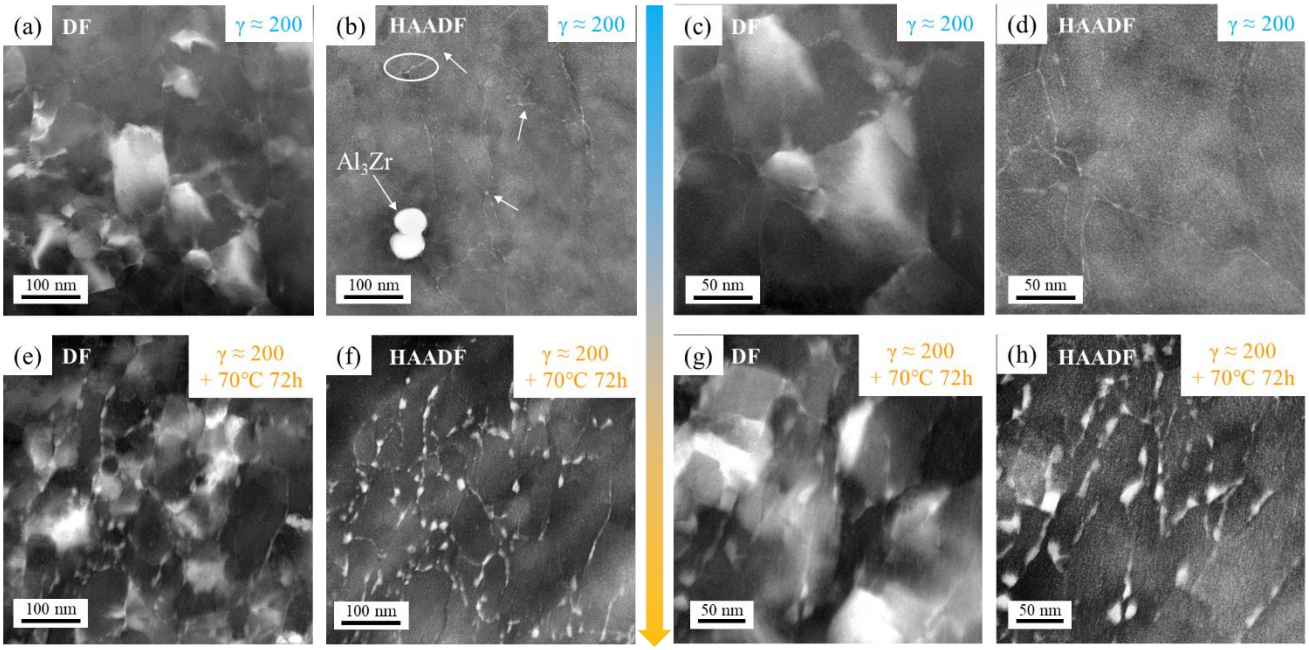


Figure 5. 22 : Images STEM DF (a, c, e, g) et HAADF (b, d, f, h) de l'alliage 0,4% SC déformé par HPT à γ ≈ 200 avant (a, b, c, d) et après (e, f, g, h) recuit à 70°C pendant 72h.

Les mêmes images faites sur l'alliage déformé à γ ≈ 2000 (Figure 5. 23) montrent une nanostructure similaire après recuit. Deux populations de précipités sont également présentes, l'une de taille également comprise entre 5 et 30nm localisée sur les joints de grains et sous-joints de grains et la seconde de diamètre compris entre 1 et 3 nm à l'intérieur des grains.

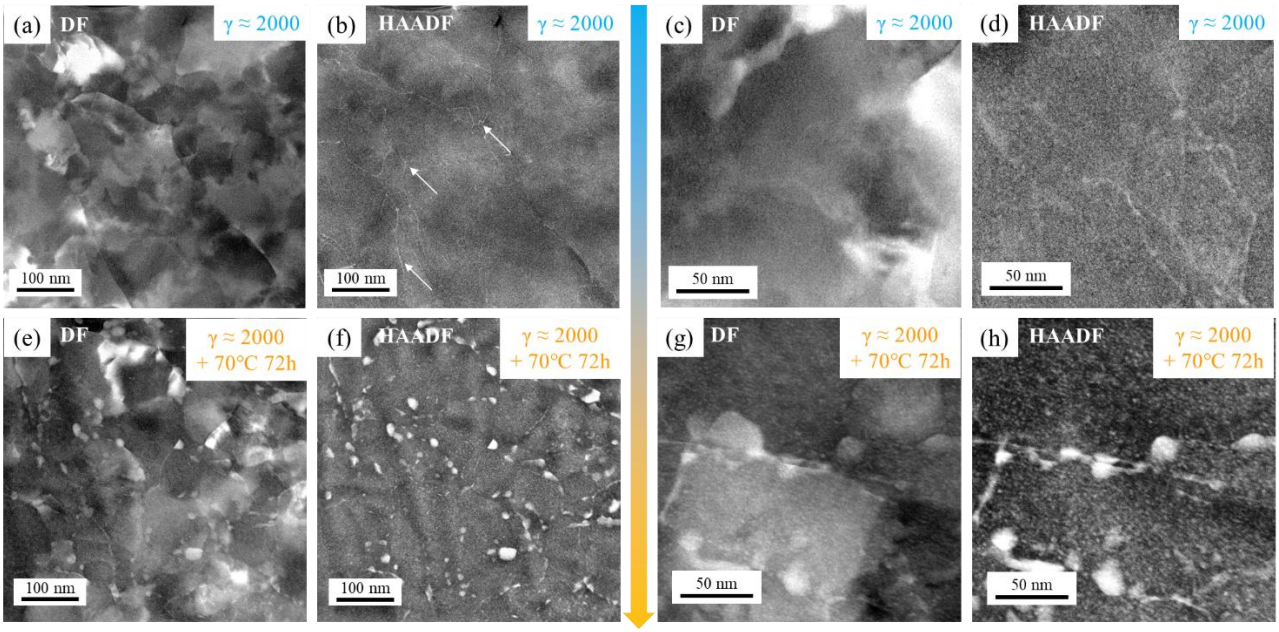


Figure 5. 23 : Images STEM DF (a, c, e, g) et HAADF (b, d, f, h) de l'alliage 0,4% SC déformé par HPT à γ ≈ 2000 avant (a, b, c, d) et après (e, f, g, h) recuit à 70°C pendant 72h.

L'image DF de l'alliage 0,4% SC non-déformé et recuit à 100°C pendant 48h (Figure 5. 24(a, b, c)), montre un joint de grains sur lequel des précipités de diamètre compris entre 20 et 35nm ont germé (cf. précipitation hétérogène Chapitre 1). Les deux images HAADF montrent également qu'une précipitation intra-granulaire a eu lieu pendant le recuit et que les précipités possèdent un diamètre compris entre 2 et 5nm en

accord avec les données de la littérature (cf. Chapitre 1). Notons que l'image DF (Dark Field) n'a pas été faite avec le joint de grains perpendiculaire au plan d'observation, cela empêche la visibilité de la PFZ (zone libre de précipité).

Pour l'alliage 0,4% SC déformé par HPT puis recuit à 100°C (Figure 5. 24(d, e, f)), de nombreux précipités intergranulaires sont révélés. Leur diamètre est compris entre 10 et 35nm. Des précipités intra-granulaires ont également germé (diamètre de 2-3 nm).

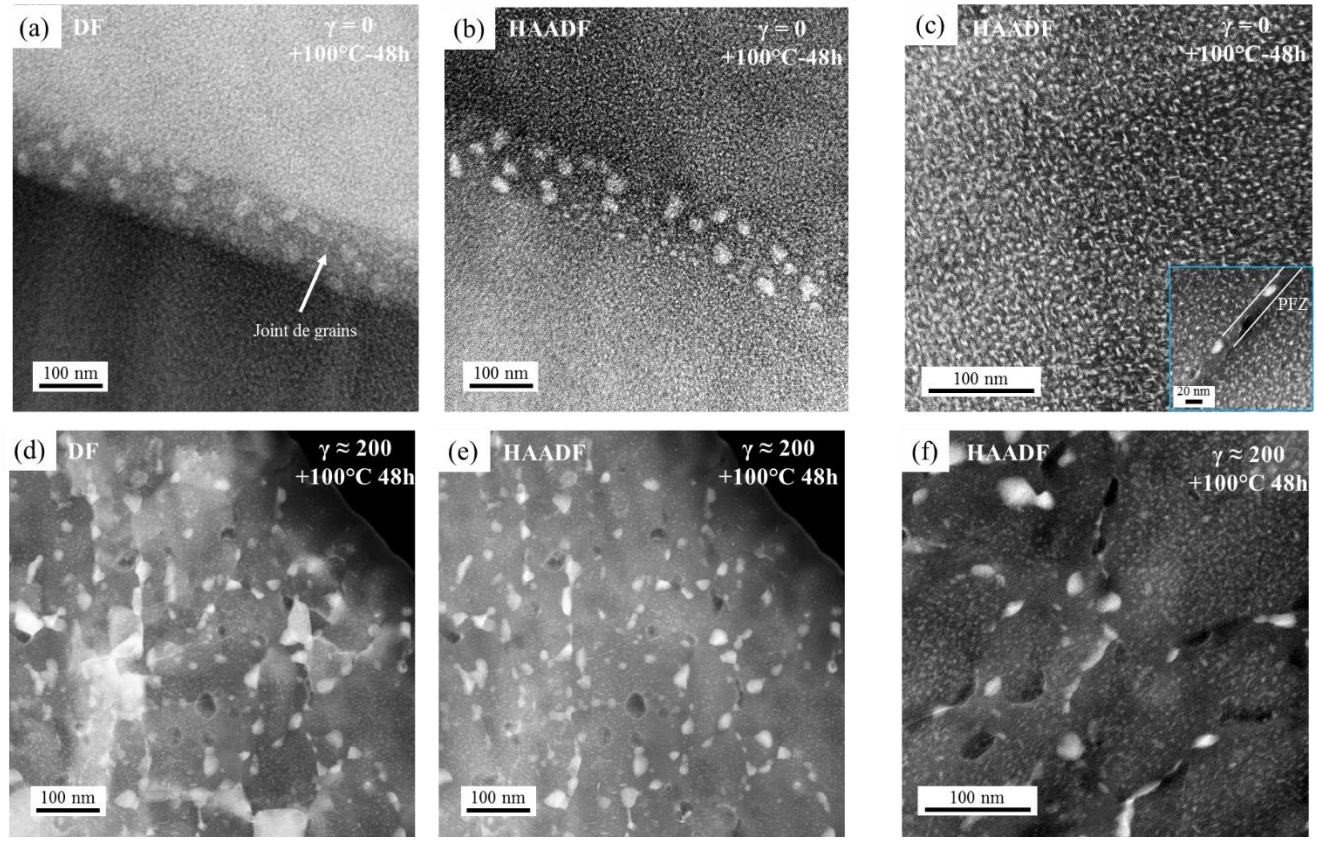


Figure 5. 24 : Images STEM DF et HAADF de l'alliage 0,4% SC après un recuit à 100°C pendant 48h (a, b, c) ; après avoir été déformé par HPT avec γ ≈ 200 et recuit à 100°C-48h (d, e, f).

L'analyse de ces précipités grâce aux clichés de diffraction mais également par EDS montrent qu'après recuit à 100°C pendant 48h, des zones-GP et des précipités η' sont détectés (Figure 5. 25).

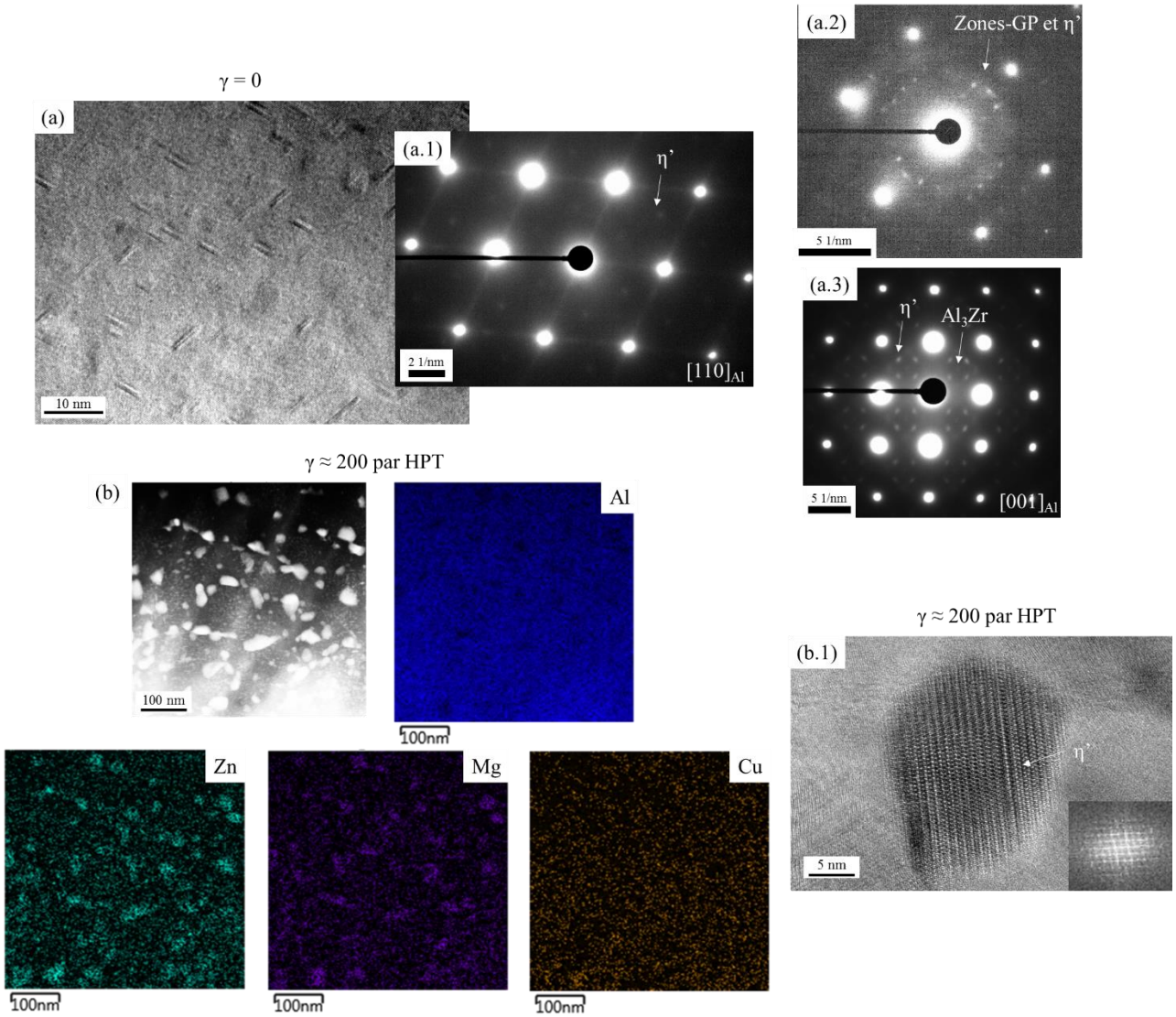
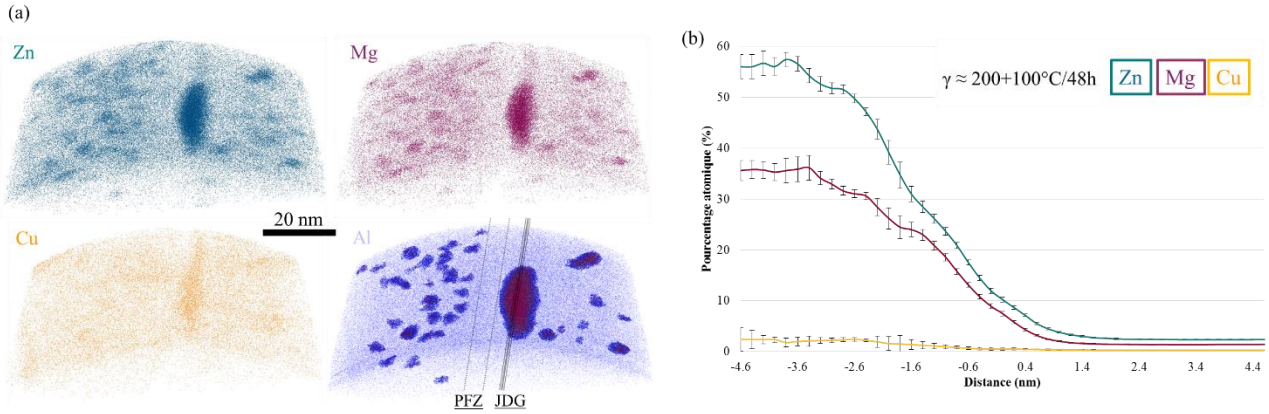


Figure 5. 25 : Images HRTEM (a, b.1) de précipités dans l'alliage 0,4% SC non-déformé (a) et déformé par HPT (b) et recuit à 100°C pendant 48h. Ainsi que des clichés de diffraction (a.1, a.2, a.3) et une cartographie EDS (b).

Des analyses en SAT ont été effectuées sur l'alliage 0,4% SC déformé (γ ≈ 200) et recuit (100°C-48h) afin d'étudier la composition des précipités (Figure 5. 26). Cette reconstruction 3D montre des précipités riches en Zn, Mg et Cu intra-granulaires (2,6±0,6nm de rayon) et également des précipités intergranulaires (7,6±1,3nm de rayon). Une zone libre de précipité (PFZ) est également visible autour de ce qui est attribué à un joint de grains. Le profil d'érosion réalisé sur le précipité localisé au joint de grains montre un plateau de composition au cœur du précipité. Notons que ce plateau n'était pas présent sur les précipités des alliages après déformation (Chapitre 4). Le tableau de composition montre que les précipités intra-granulaires possèdent une composition proche de ceux retrouvés dans l'alliage après déformation et qui d'après la littérature correspond bien à la composition des zones-GP [12–15]. Pour les précipités intergranulaires la composition en Zn, Mg et Cu tend à augmenter entre la déformation et après le recuit : de 24 à 48%at. pour le Zn, de 15 à 35%at. pour le Mg et de 3 à 6%at. pour le Cu ce qui correspond à la composition des précipités η' ou η [15]. Parallèlement à cet enrichissement des précipités intergranulaires, une diminution de ces éléments en solution solide est observée : de 3,1 à 1,9%at. pour le Zn et de 1,8 à 1,1%at. pour le Mg, la composition en cuivre semble rester stable.



(c)

		Al at.%	Zn at.%	Mg at.%	Cu at.%	Rayon SAT (nm)	Rayon SAXS (nm)
Matrice	**γ = 0**	**92,75 ± 0,07**	**3,45 ± 0,02**	**1,79 ± 0,02**	**0,88 ± 0,01**		
	γ ≈ 200	93,36 ± 0,05	3,06 ± 0,02	1,83 ± 0,01	0,83 ± 0,01		
	γ ≈ 200 +100°C/48h	95,29 ± 2,48	1,88 ± 0,56	1,07 ± 0,15	1,07 ± 0,18		
Précipités intra-granulaires	**γ = 0**	**79,09 ± 4,20**	**13,49 ± 1,20**	**5,11 ± 1,25**	**1,17 ± 0,61**	**< 2**	**0,8 ± 0,3**
	γ ≈ 200	77,11 ± 19,02	17,59 ± 8,92	7,31 ± 4,31	2,56 ± 1,64	2,3 ± 1,1	0,6±0,3 et 2,6±0,8
	γ ≈ 200 +100°C/48h	73,43 ± 13,42	14,29 ± 4,79	8,34 ± 5,02	1,94 ± 1,82	2,6 ± 0,6	1,5 ± 1
Précipités intergranulaires	γ ≈ 200	57,41 ± 1,46	24,34 ± 1,02	15,08 ± 0,85	2,59 ± 0,38	10	7 – 14
	γ ≈ 200 +100°C/48h	10,51 ± 6,55	47,67 ± 8,11	35,25 ± 1,39	5,48 ± 1,34	7,6 ± 1,3	6,5 ± 3

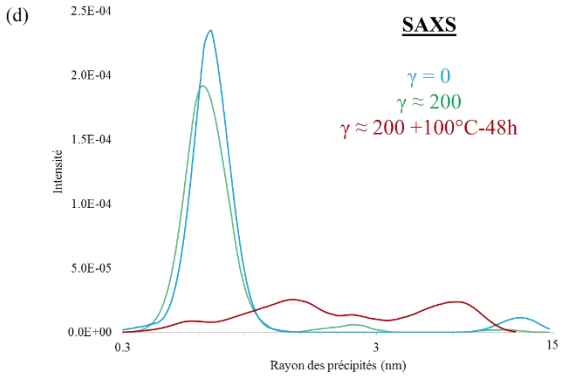


Figure 5. 26 : (a) Reconstruction d'un volume 3D analysé en SAT de l'alliage 0,4% SC déformé à γ ≈ 200 et recuit à 100°C-48h, dans lequel on observe des précipités riches en Zinc, Magnésium et Cuivre. (b). Profil d'érosion fait en SAT. (c) tableau de composition de la matrice et des précipités après mise en solution (γ = 0), après déformation à γ ≈ 200 et enfin après déformation et recuit, ainsi que leur rayon moyen mesuré en SAT et en SAXS.(d) Distributions de taille de précipités estimées à partir de l'ajustement de données SAXS

Les images STEM faites sur l'alliage 0,8% FC après déformation par HPT avec γ ≈ 200 suivit d'un recuit à à100°C pendant 48h (Figure 5. 27) montrent les mêmes précipités que dans l'alliage 0,4% SC.

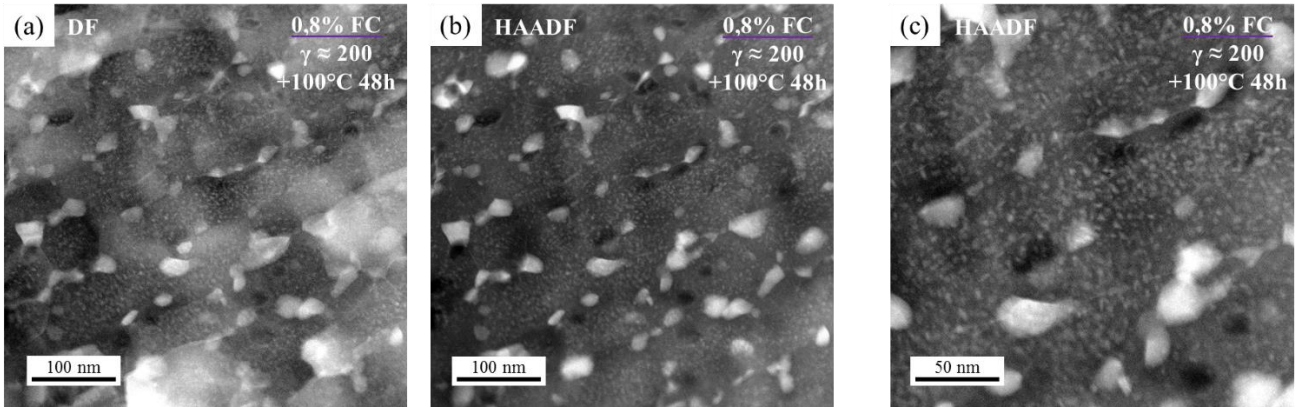


Figure 5. 27 : Images STEM DF et HAADF de l'alliage 0,8% FC après déformation par HPT avec γ ≈ 200 suivit d'un recuit à 100°C pendant 48h.

Ainsi, la croissance des précipités intergranulaires est plus rapide que la précipitation intra-granulaire. Ceci engendre la formation de deux populations distinctes de précipités en accord avec les données SAXS pour les recuits à 70°C et 100°C.

Un recuit de 48h à 100°C de l'alliage 0,4% SC déformé par HPT avec γ ≈ 200 engendre une précipitation intra et intergranulaire comme dans l'alliage non-déformé. Cependant, la densité de joints de grains étant supérieure dans l'alliage déformé, la précipitation intergranulaire est largement promue. La densité numérique de précipités intergranulaires, de diamètre compris entre 10 et 35nm, est donc très supérieure dans l'alliage déformé. Ceci engendre une diminution de la densité de précipités intra-granulaire (mesures SAXS). Cette précipitation intense sur les joints de grains permet de stabiliser la taille de grains même après 48h de traitement à 100°C : la taille moyenne des grains reste autour de 170nm par épinglage de Zener [16] (Chapitre 1). Même si la densité de dislocations diminue après le recuit, elle reste élevée ($>10^{15}m^{-2}$), cela pourrait être également causé par l'épinglage des dislocations et des sous-joints de grains par les précipités.

Pour les échantillons déformés par HPS, une taille de grains supérieure était obtenue après déformation, dans la prochaine partie nous allons voir si cela a un impact sur la microstructure obtenue après un recuit identique.

III.A.1. Évolutions structurales des alliages déformés par HPS lors de traitements thermiques à 70°C et 100°C

Les cartographies d'orientation (Figure 5. 28(a, c, g, i)) montrent que, comme pour l'alliage déformé par HPT, la taille de grains semble rester stable lors du traitement à 70°C quel que soit le taux de déformation. Les cartographies KAM (Figure 5. 28) montrent que les désorientations inférieures à 10° n'évoluent pas lors du recuit à 70°C, se traduisant par des densités de dislocations (désorientations) suivantes : de $2,67\pm0,39.10^{15}m^{-2}$ à $1,96\pm0,04.10^{15}m^{-2}$ pour l'alliage déformé à γ ≈ 15 et de $3,10\pm0,34.10^{15}m^{-2}$ à $2,87\pm0,27.10^{15}m^{-2}$ pour γ ≈ 20.

Les cartographies ASTAR de l'alliage 0,4% SC déformé par HPS avec γ ≈ 15 puis recuit à 70°C ou 100°C (Figure 5. 28 (a, c, e)) montrent que la taille de grains ne croit pas de façon importante après les recuits. De nombreuses désorientations sont même révélées à l'intérieur des grains après 48h à 100°C. Les cartographies KAM (Figure 5. 28 (b, d, f)) montrent qu'un recuit plus intense entraine la formation de désorientations intra-granulaire regroupées sous forme de sous-joints de grains (désorientations moins diffuses dans les grains). Les densités de dislocations calculées diminuent peu après un recuit à 70°C (de $2,67\pm0,39.10^{15}m^{-2}$ après déformation à $1,96\pm0,04.10^{15}m^{-2}$), et reste stable lors d'un recuit à 100°C ($1,99\pm0,69.10^{15}m^{-2}$).

Les cartographies ASTAR de l'alliage 0,4% SC déformé par HPS avec $\gamma \approx 20$ puis recuit à 70°C ou 100°C (Figure 5. 28(g, i, k)) montrent la même évolution que pour l'alliage déformé à $\gamma \approx 15$, la taille de grains obtenue après 100°C semble tout de même légèrement plus fine. Sur les cartographies KAM (Figure 5. 28(h, j, l)) on retrouve cette « affinement » de la désorientation des sous-joints de grains, cependant contrairement à l'alliage déformé avec $\gamma \approx 15$, la densité de dislocations (désorientations) calculée semble diminuer très légèrement avec l'intensité du recuit (en supposant que l'épaisseur de la lame mince analysée est la même) : $3{,}10 \pm 0{,}34.10^{15} m^{-2}$ après déformation, puis $2{,}87 \pm 0{,}27.10^{15} m^{-2}$ après 70°C-72h, et enfin $1{,}77 \pm 0{,}10.10^{15} m^{-2}$ après 48h à 100°C.

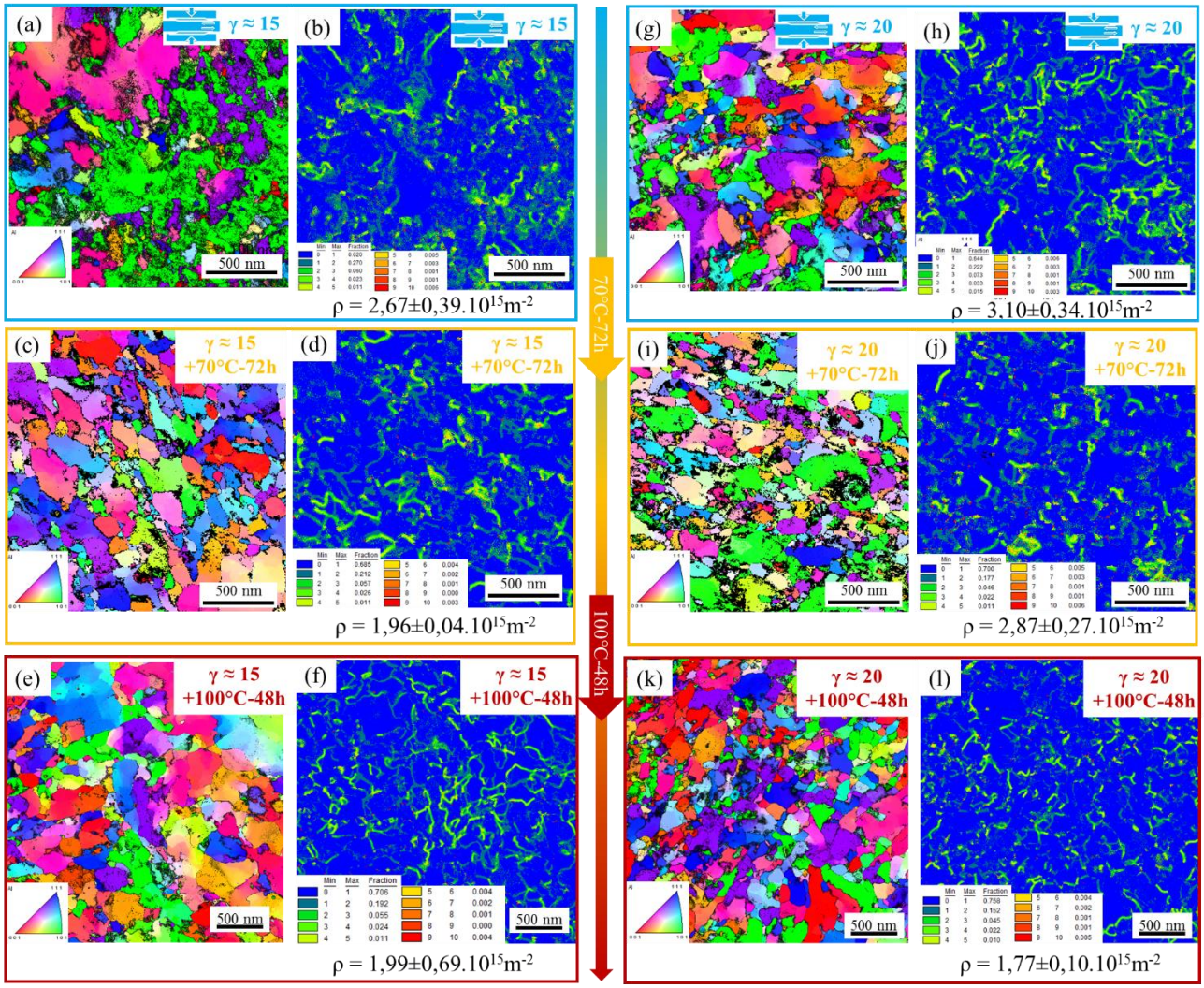


Figure 5. 28 : Cartographies d'orientation ASTAR (a, c, e, g, i, k) et cartographies KAM (b, d, f, h, j, l) de l'alliage 0,4% SC déformé par HPS avec $\gamma \approx 15$ (a, b) et $\gamma \approx 20$ (g, h) puis recuit à 70°C pendant 72h (c, d, i, j) ou à 100°C pendant 48h (e, f, k, l). La densité de dislocations calculée est indiquée en dessous des cartographies KAM.

L'étude quantitative de ces images (Figure 5. 29) montre une évolution similaire de la microstructure après recuit à 70°C même si l'état de départ est différent. La taille de grains est supérieure comparé aux échantillons déformés par HPT.

L'échantillon déformé à $\gamma \approx 15$ possède une distribution de taille de grains qui se décale vers les plus grandes valeurs, indiquant une croissance des grains. Alors que pour l'alliage déformé à $\gamma \approx 20$, cette distribution se décale vers des valeurs plus petites indiquant plutôt une recristallisation comme dans les échantillons

déformés par HPT. L'étude des angles de désorientation montre une diminution de la fraction des angles <15° pour γ ≈ 15 (de 20,7±4,9° à 35±3,4°), mais qui reste stable pour γ ≈ 20 (34,9±2,4° à 37,9±2,3°).

Après un traitement de 48h à 100°C, les distributions de taille de grains se décalent vers les plus grandes valeurs pour les deux alliages déformés par HPS, ce recuit entraine donc une croissance des grains pour les échantillons déformés par HPS. Les distributions des angles de désorientation évoluent de la même façon que pour le recuit à 70°C pendant 72h.

Figure 5. 29 : Fractions numériques (a, b) et surfaciques (c, d) des grains en fonction de leur diamètre pour l'alliage 0,4% SC déformé par HPS avec γ ≈ 15 (a, c) et γ ≈ 20 (b, d) ; avant (bleu), après recuit à 70°C pendant 72h (jaune) ou après recuit à 100°C pendant 48h (rouge). Ainsi que (e, f), les fractions de joints de grains en fonction de leur désorientation.

Ces résultats montrent que lors d'un recuit à 70°C, les alliages déformés à γ ≈ 15 et à γ ≈ 20 ont un comportement différent. En effet, une croissance des grains est observée pour γ ≈ 15 alors qu'une recristallisation est observée pour γ ≈ 20. Cela pourrait expliquer pourquoi après un recuit à 70°C la limite élastique du γ ≈ 15 diminue légèrement alors que celle du γ ≈ 20 augmente, comme celle des échantillons déformés par HPT (Figure 5. 8 page 170). Dans les deux cas, la densité de désorientations intra-granulaires reste plus ou moins stable. Après un recuit à 100°C, le comportement des deux alliages déformés par HPS devient similaire avec une croissance des grains et des désorientations intra-granulaires stables. Ceci les différencie de l'alliage déformé par HPT car pour celui-ci, même à 100°C, une recristallisation a été observée.

Les images STEM DF et HAADF (Figure 5. 30 et Figure 5. 31) montrent qu'après 72h à 70°C la nanostructure des alliages déformés par HPS, quel que soit le taux déformation, présente une forte densité de précipités. On retrouve, comme indiqué par les résultats SAXS, des précipités inter et intra-granulaires. Cependant la distribution de taille des précipités intra-granulaires de l'alliage $\gamma \approx 15$ semble plus large.

Après un traitement à 100°C, pour l'alliage déformé avec $\gamma \approx 15$ (Figure 5. 30), une évolution très hétérogène des précipités est observée. Cette hétérogénéité, déjà remarqué à 70°C, est accentuée après un recuit à 100°C comme le montrent les images HAADF (Figure 5. 30(h, i)) : la microstructure est découpée en plusieurs zones, celles qui semblent contenir des petits grains, et où la précipitation est donc principalement intergranulaire, et celles où les grains sont de taille plus importante et où la précipitation y est intra-granulaire. De plus, à l'intérieur même de ces zones intra-granulaires, il semble que la distribution de taille des précipités soit très large.

Cette hétérogénéité dans la précipitation n'est pas retrouvée dans les images STEM de l'alliage déformé à $\gamma \approx 20$ (Figure 5. 31). En effet, on retrouve une microstructure plutôt similaire à celle des alliages déformés par HPT avec des précipités intergranulaires de taille similaire (10-35nm) et intra-granulaires avec une distribution qui semble être homogène. Sa microstructure semble d'ailleurs être plus proche des alliages déformés par HPT tout comme l'évolution de ces propriétés mécaniques après recuit (Figure 5. 10 page 172). Cependant, il faut noter que les résultats SAXS des isothermes à 70°C ne montrent aucune différence entre les alliages déformés par HPS. De plus, les images STEM à faible grandissement montrent que la microstructure n'est pas homogène (Annexe n°9).

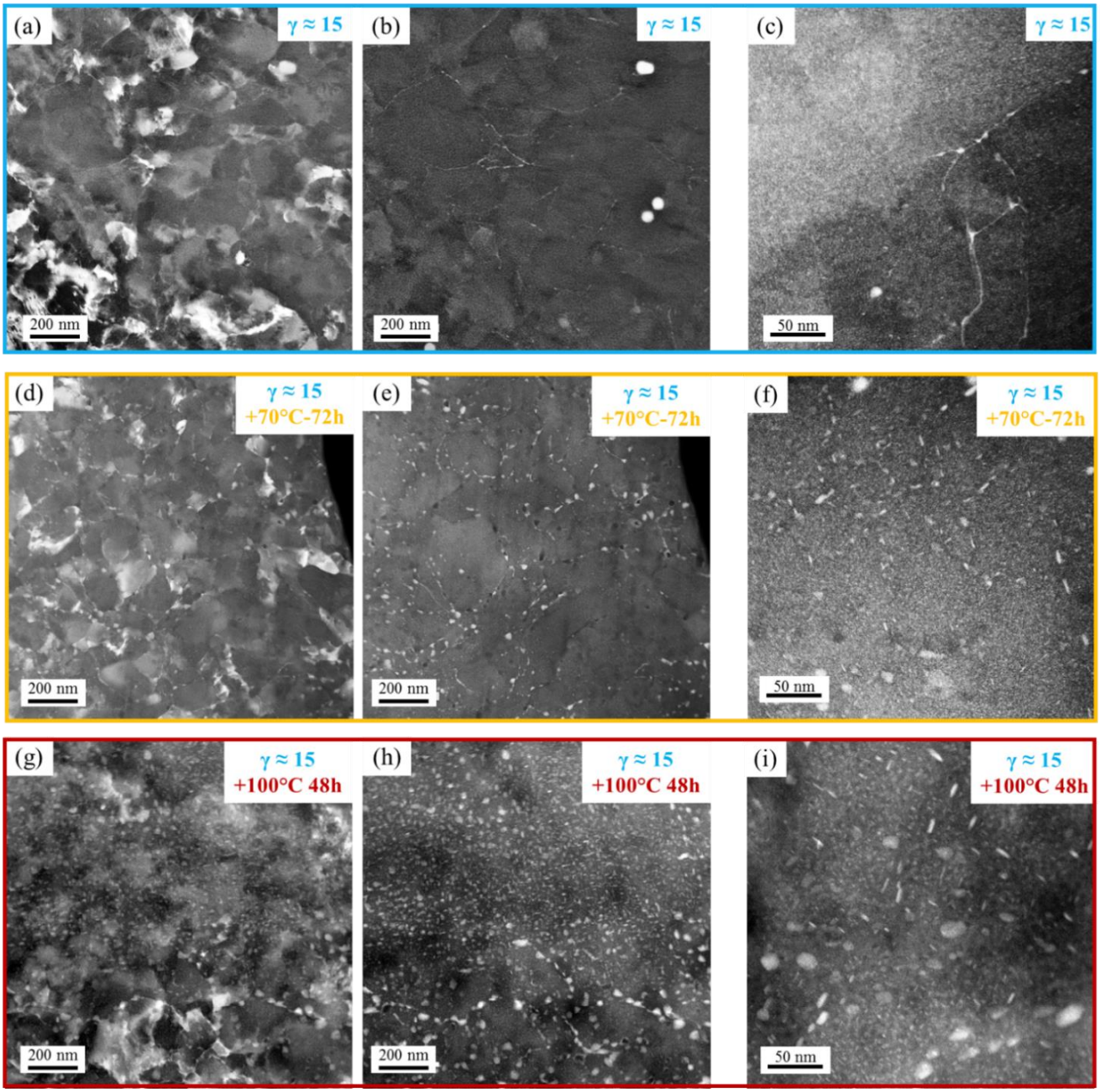


Figure 5. 30 : Images STEM DF et HAADF de l'alliage 0,4% SC après déformation par HPS avec γ ≈ 15(a, b, c), puis recuit à 70°C-72h (d, e, f) ou recuit à 100°C-48h (g, h, i)

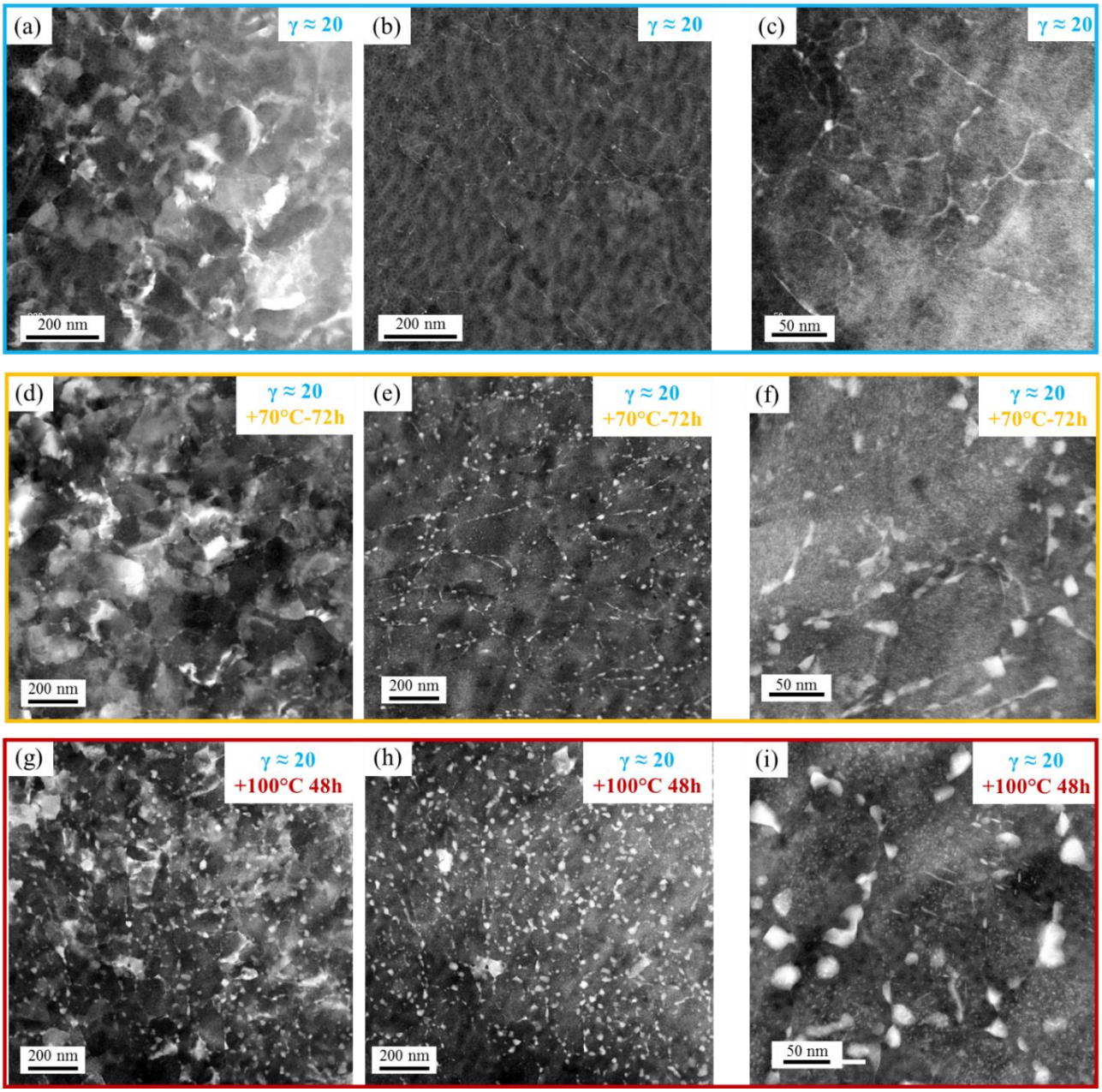


Figure 5. 31 : Images STEM DF et HAADF de l'alliage 0,4% SC après déformation par HPS avec γ ≈ 20(a, b, c), puis recuit à 70°C-72h (d, e, f) ou recuit à 100°C-48h (g, h, i)

Un recuit à 100°C pendant 48h sur l'alliage 0,4% SC déformé par HPS avec γ ≈ 15 et avec γ ≈ 20 engendre donc une précipitation intra et intergranulaire qui est similaire à l'alliage déformé par HPT. Cependant les grains ayant une taille moyenne supérieure aux alliages déformés par HPT, pour l'alliage déformé avec γ ≈15, sa fraction de précipités intergranulaires (de diamètre compris entre 10 et 35nm) semble inférieure. Cela engendre une différence de précipitation intra-granulaire entre l'alliage déformé à γ ≈ 15 et celui déformé à γ ≈ 20. En effet l'alliage γ ≈ 15 possède de nombreux précipités intra-granulaires avec une distribution de taille large, alors que l'alliage γ ≈ 20 semble posséder une population de précipités intra-granulaires proche de celle des échantillons déformés par HPT. Cette différence pourrait expliquer la différence de comportement constatée après le recuit à 70°C (Figure 5. 12 page 174). Cette précipitation sur les joints de grains permet de stabiliser la taille de grains même après 48h de traitement à 100°C. Même si la densité de faibles désorientations diminue après le recuit, elle reste élevée (>$10^{15}m^{-2}$), cela pourrait être également causé par l'épinglage des dislocations et des sous-joints de grains par les précipités comme pour les alliages déformés par HPT.

IV. Relation entre observations microstructurales et propriétés mécaniques

Pour faire le lien entre les microstructures et les limites d'élasticités obtenues après recuits, la même méthode que celle utilisée dans la Chapitre 4 a été utilisée. Les résultats sont résumés dans le Tableau 5. 1.

Cependant, plusieurs hypothèses sont discutables. Tout d'abord, concernant les densités de dislocations mesurées grâce aux cartographies KAM. La densité de dislocations géométriquement nécessaire est calculée en faisant l'hypothèse que celles-ci sont réparties de façon homogène dans les grains, or ici, les cartographies KAM, en accord avec les images MET, montrent que celles-ci se regroupent sous la forme de sous-joints de grains. Ceci peut engendrer une surestimation de la contribution des dislocations.

On constate également grâce aux images STEM qu'une fraction importante de précipités intergranulaires est présente. L'hypothèse faite ici est que les contributions à la limite élastique du joint de grains et des précipités qui ont germé dessus sont prises indépendamment l'une de l'autre. Cependant il est probable que cela surestime la limite d'élasticité globale. En effet, la contribution d'un joint de grains sur lequel se trouve plusieurs précipités est difficile à déterminer, néanmoins l'entrave au passage des dislocations est certainement moindre lorsque les précipités sont localisés sur des défauts que lorsque les joints de grains et les précipités sont dissociés.

La contribution de la taille de grains peut également être sur- ou sous-estimée, en effet, dans notre cas la distribution de la taille de grains est parfois très large. Notons cependant que pour prendre en compte cette spécificité, la taille moyenne de grain utilisée pour les calculs est pondérée par la surface.

Néanmoins, pour l'alliage 0,4% SC, déformé par HPT et recuit à 70°C, une diminution de la taille de grains est observée, entraînant une augmentation de la contribution des joints de grains. De plus, la contribution des désorientations intra-granulaires reste importante, ceci notamment grâce à leur épinglage par les précipités. Cependant, ces deux contributions ne suffisent pas à atteindre la limite d'élasticité expérimentale. Mais, comme la fraction et la taille des précipités ainsi que la composition de la matrice n'ont pas pu être mesurées, leur contribution n'est pas prise en compte. D'après les images STEM des alliages recuits, on retrouve de nombreux précipités intra et intergranulaires qui doivent être une contribution importante comme le montre les calculs faits pour l'alliage déformé à $\gamma \approx 200$ et recuit à 100°C-48h. En effet, les analyses SAT sur cet échantillon ont permis de récolter plus d'informations. L'addition de ces contributions engendre une valeur de limite élastique supérieure à celle mesurée. Cependant, l'hypothèse selon laquelle la contribution des précipités se trouvant sur les joints de grains ne s'additionne pas avec celle-ci permet d'obtenir une limite élastique comprise entre 714 et 843MPa quand celle mesurée est de 800 ± 22MPa. Il se pourrait également, comme expliqué précédemment, que la contribution des désorientations intra-granulaire soit surestimée.

Pour les alliages déformés par HPS, les hypothèses sont plus complexes à formuler du fait du manque d'informations sur les échantillons recuits notamment sur les précipités et la solution solide. Cependant, les calculs montrent une contribution généralement plus faible des grains et une contribution des désorientations similaire à celles des échantillons déformés par HPT. Les images STEM laissent penser à une fraction plus élevée de précipités intra-granulaires pour les alliages déformés par HPS, tout comme le montrent les mesures faites en SAT sur l'alliage après déformation $\gamma \approx 15$. Ceux-ci permettraient une contribution suffisante pour atteindre les limites élastiques mesurées. Notons cependant que les résultats SAXS ne semblent pas appuyer cette hypothèse.

(a)

Techniques de mesures		ASTAR		SAT						
		Grain (nm)	ρ_{dislo} ($.10^{15}$ m^{-2})	Précipités intra-granulaires	Fv	Précipités intergranulaires	Fv	Mg en SS (wt.%)	Zn en SS (wt.%)	Cu en SS (wt.%)
γ = 0		105000 ± 66000	-	2,3 ± 0,3	0,005	-	-	1,62	7,97	2,05
HPT	γ ≈ 200	213 ± 51	4,19 ± 2,09	1,21 ± 0,84	0,0026	29,58	0,0016	1,65	7,11	1,93
	γ ≈ 200 +70°C-72h	150 ± 15	2,81 ± 1,25	-	-	-	-	-	-	-
	γ ≈ 200 +100°C-48h	167 ± 30	2,76 ± 0,68	2,6 ± 0,6	0,018	7,6 ± 1,3	0,005	0,96	4,44	2,48
	γ ≈ 2000	277 ± 58	2,32 ± 0,32	-	-	-	-	-	-	-
	γ ≈ 2000 +70°C-72h	127 ± 26	3,51 ± 0,71	-	-	-	-	-	-	-
HPS	γ ≈ 15	448 ± 196	2,57 ± 0,37	3,21 ± 1,04	0,008	8,72 ± 2,70	0,007	1,30	8,20	3,90
	γ ≈ 15 +70°C-72h	378 ± 155	2,57 ± 0,37	-	-	-	-	-	-	-
	γ ≈ 15 +100°C-48h	539 ± 189	1,99 ± 0,04	-	-	-	-	-	-	-
	γ ≈ 20	218 ± 16	3,10 ± 0,34	-	-	-	-	-	-	-
	γ ≈ 20 +70°C-72h	167 ± 30	2,87 ± 0,27	-	-	-	-	-	-	-
	γ ≈ 20 +100°C-48h	232 ± 29	1,77 ± 0,10	-	-	-	-	-	-	-

(b)

		σ_{GB}	σ_{dis}	$\sigma_{p/ci}$	$\sigma_{p/con}$	$\sigma_{SS/Mg}$	$\sigma_{SS/Zn}$	$\sigma_{SS/Cu}$	σ_{SS}	σ_{tot}	$\sigma_{expérimental}$
γ = 0		10-21	-	228	-	28	12	20	61	309-320	244 ± 52
HPT	γ ≈ 200	253-323	292-505	119	22	29	11	19	59	646-916	770 ± 23
	γ ≈ 200 +70°C-72h	320-354	250-405				?			(580-769)	849 ± 50
	γ ≈ 200 +100°C-48h	292-351	290-373	216	161	20	8	23	51	828-942	800 ± 22
	γ ≈ 2000	225-278	284-326				?			(519-614)	770
	γ ≈ 2000 +70°C-72h	332-409	336-413							(678-832)	800
HPS	γ ≈ 15	161-923	305-352	341	136	27	12	24	63	800-923	708-768
	γ ≈ 15 +70°C-72h	178-275	279-286							(467-571)	659-721
	γ ≈ 15 +100°C-48h	152-220	230-330							(392-560)	615-684
	γ ≈ 20	269-289	334-373				?			(613-672)	719-776
	γ ≈ 20 +70°C-72h	293-351	326-357							(629-718)	766-832
	γ ≈ 20 +100°C-48h	255-289	261-276							(526-575)	659-737

Tableau 5. 1 : (a) Résumé des différentes mesures effectuées (SS = solution solide) et (b) contributions des différents paramètres à la limite d'élasticité : σ_{GB} celle des joints de grains, σ_{dis} des dislocations, $\sigma_{P/ci}$ et $\sigma_{P/con}$ des précipités cisaillables et contournables et σ_{SS} de la solution solide pour l'alliage 0,4% SC déformé par HPT et HPS puis recuit à 70°C ou 100°C.

Ces résultats montrent que la relation entre microstructure hautement déformée et limite élastique n'est pas simple. Cependant ils permettent de mettre en avant l'importance de la contribution des joints de grains. En effet, ce sont les alliages ayant les plus petits grains qui obtiennent les plus hautes limite élastique même après recuit lorsque la contribution des précipités devient plus importante. L'état microstructural le plus favorable est donc celui qui possède la taille de grain la plus fine. L'état qui obtient la plus fine taille de grains tout en gardant un maximum d'allongement à la rupture est celui déformé par HPT (γ ≈ 200) et recuit à 100°C pendant 48h. Il est important de noter que les ségrégations formées après déformation pourraient également contribuer à la limite d'élasticité. En effet Abramova [17] a proposé que la contrainte critique nécessaire pour germer les dislocations aux joints de grains était considérablement augmentée par les solutés situés au niveau de ceux-ci permettant une augmentation de la limite d'élasticité.

V. Conclusions

Dans un premier temps, un recuit à 70°C pendant 72h sur les alliages déformés engendre une diminution de la taille de grains (recristallisation) sauf pour l'échantillon le moins déformé ($\gamma \approx 15$) qui révèle plutôt un régime de croissance. Cette diminution peut également être expliquée par l'évolution des nombreuses désorientations intra-granulaires (sous-joints de grains) en joints de grains. En effet, selon Gammer [18], un recuit peut provoquer la diminution de la taille des grains si les conditions suivantes sont réunies : une forte densité de dislocations et de joints de grains à faible désorientation (les sous-joints de grains) provoquée par une déformation plastique sévère ainsi qu'une force motrice permettant le mouvement des dislocations vers les désorientations possédant des petits angles. De plus, la réduction de la taille des grains doit se produire à une température inférieure à celle à laquelle se produisent l'annihilation des dislocations et la croissance des grains. Ces conditions sont réunies dans les cas présents.

La microstructure est de plus stabilisée lors de ce recuit par de la précipitation intergranulaire de η'/ η. La densité de joints de grains étant élevée, cela entraine une précipitation intergranulaire importante. Une précipitation intra-granulaire est également constatée. Ces changements microstructuraux entraînent une augmentation de la limite élastique, et une stabilisation de la dureté mais également une perte d'allongement à la rupture. Notons cependant que l'alliage déformé par HPS avec le taux de déformation le plus bas ($\gamma \approx 15$) fait exception avec une limite élastique en baisse (croissance des grains). Un schéma de la microstructure lors d'un recuit de 72h à 70°C est présenté dans la Figure 5. 32(a).

Dans un second temps, un recuit plus intense à 100°C pendant 48h engendre une augmentation de la taille de grains pour l'alliage le moins déformé, aucune évolution pour l'alliage déformé à $\gamma \approx 20$ et une légère diminution pour l'alliage déformé à $\gamma \approx 200$. L'augmentation du taux de déformation a donc un impact sur la stabilité de la microstructure après recuit à 100°C. Cette stabilité est également apportée, lors de ce recuit, par de la précipitation intergranulaire, qui donne des précipités plus gros que lors du précédent recuit. Cette intense précipitation intergranulaire semble affecter l'évolution des précipités intra-granulaire qui sont de fraction moindre et de taille légèrement inférieure comparées à celles trouvées dans l'alliage non-déformé. On observe alors une augmentation de la limite élastique pour $\gamma \approx 200$ après un recuit à 100°C-48h, grâce à la diminution de la taille de grain et à la précipitation intra-granulaire, avec une légère augmentation de l'allongement à la rupture. La diminution du taux de déformation engendre une légère baisse de la limite élastique après 100°C, même si la contribution des joints de grains est identique, il y a diminution de la contribution des dislocations non compensée par celle de la précipitation. Enfin l'échantillon le moins déformé perd également en limite élastique même si la microstructure est tout de même stabilisée par la précipitation intergranulaire. Un schéma de la microstructure lors d'un recuit de 48h à 100°C est présenté dans la Figure 5. 32(b).

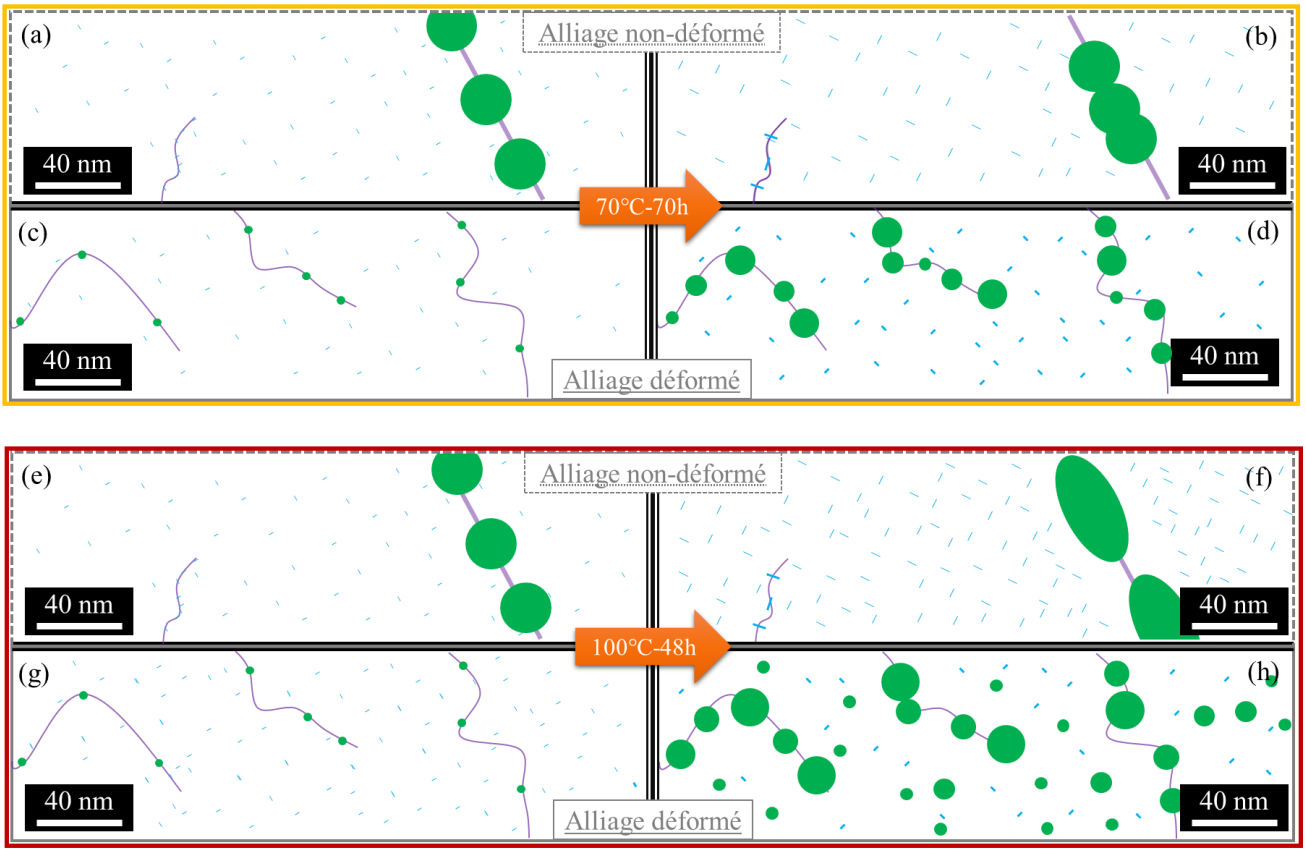


Figure 5. 32 : Schémas de la microstructure de l'alliage 0,4% SC avant (a, b, e, f) et après déformation(c, d, g, h), puis l'évolution de ces microstructures après une recuit à 70°C (b, d) et 100°C (g, h).

Les particules intermétalliques de fer sont de taille trop grande et de fraction trop faible pour stabiliser cette nanostructure qui l'est cependant partiellement grâce aux précipités riche en Zn, Mg et Cu. Néanmoins, comme l'atteste les courbes DSC, cette stabilité à des limites. En effet, à plus haute température, la séquence de précipitation est accélérée pour les échantillons déformés. Une fois que le régime de coalescence sera en place, la diminution de la fraction numérique de particules engendrera une diminution de l'effet d'épinglage et donc une perte de stabilité de la microstructure. C'est à ce moment-là que les particules intermétalliques pourront permettre de stabiliser les joints de grains. Il y aura cependant la présence de précipités n'ayant qu'une très faible contribution à la dureté comparée à ceux d'un alliage non-déformé.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P.V. Liddicoat, X.-Z. Liao, Y. Zhao, Y. Zhu, M.Y. Murashkin, E.J. Lavernia, R.Z. Valiev, S.P. Ringer, Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys, Nat. Commun. 1 (2010) 63. doi:10.1038/ncomms1062.

[2] A. Deschamps, F. Livet, Y. Bréchet, Influence of predeformation on ageing in an Al–Zn–Mg alloy—I. Microstructure evolution and mechanical properties, Acta Mater. 47 (1998) 281–292. doi:10.1016/S1359-6454(98)00293-6.

[3] E.V. Bobruk, M.Y. Murashkin, I.V. Lomakin, V.U. Kazykhanov, R.Z. Valiev, Low Temperature Superplasticity of High-Strength Ultrafine-Grained Al 7050 alloy, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 461 (2018) 012090. doi:10.1088/1757-899X/461/1/012090.

[4] F. Viana, A.M.P. Pinto, H.M.C. Santos, A.B. Lopes, Retrogression and re-ageing of 7075 aluminium alloy: microstructural characterization, J. Mater. Process. Technol. 92–93 (1999) 54–59. doi:10.1016/S0924-0136(99)00219-8.

[5] T. Marlaud, B. Baroux, A. Deschamps, J.L. Chemin, C. Hénon, Understanding the compromise between strength and exfoliation corrosion in high strength 7000 alloys, (2006) 6.

[6] P.N. Adler, R. DeIasi, Calorimetric studies of 7000 series aluminum alloys: II. Comparison of 7075, 7050 and RX720 alloys, Metall. Trans. A. 8 (1977) 1185–1190. doi:10.1007/BF02667404.

[7] Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Z. Jin, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Microstructures and mechanical properties of ultrafine grained 7075 Al alloy processed by ECAP and their evolutions during annealing, Acta Mater. 52 (2004) 4589–4599. doi:10.1016/j.actamat.2004.06.017.

[8] S. Liu, C. Li, S. Han, Y. Deng, X. Zhang, Effect of natural aging on quench-induced inhomogeneity of microstructure and hardness in high strength 7055 aluminum alloy, J. Alloys Compd. 625 (2015) 34–43. doi:10.1016/j.jallcom.2014.10.195.

[9] J. Gubicza, I. Schiller, N.Q. Chinh, J. Illy, Z. Horita, T.G. Langdon, The effect of severe plastic deformation on precipitation in supersaturated Al–Zn–Mg alloys, Mater. Sci. Eng. A. 460–461 (2007) 77–85. doi:10.1016/j.msea.2007.01.001.

[10] J. Tang, H. Chen, X. Zhang, S. Liu, W. Liu, H. Ouyang, H. Li, Influence of quench-induced precipitation on aging behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 22 (2012) 1255–1263. doi:10.1016/S1003-6326(11)61313-7.

[11] N.Q. Chinh, P. Jenei, J. Gubicza, E.V. Bobruk, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Influence of Zn content on the microstructure and mechanical performance of ultrafine-grained Al–Zn alloys processed by high-pressure torsion, Mater. Lett. 186 (2017) 334–337. doi:10.1016/j.matlet.2016.09.114.

[12] C. Schmuck, P. Auger, F. Danoix, D. Blavette, Quantitative analysis of GP zones formed at room temperature in a 7150 Al-based alloy, Appl. Surf. Sci. 87–88 (1995) 228–233. doi:10.1016/0169-4332(94)00501-X.

[13] J.I. Rojas, D. Crespo, Dynamic microstructural evolution of an Al–Zn–Mg–Cu alloy (7075) during continuous heating and the influence on the viscoelastic response, Mater. Charact. 134 (2017) 319–328. doi:10.1016/j.matchar.2017.11.018.

[14] N.Q. Chinh, J. Lendvai, D.H. Ping, K. Hono, The effect of Cu on mechanical and precipitation properties of Al–Zn–Mg alloys, J. Alloys Compd. 378 (2004) 52–60. doi:10.1016/j.jallcom.2003.11.175.

[15] G. Sha, A. Cerezo, Early-stage precipitation in Al–Zn–Mg–Cu alloy (7050), Acta Mater. 52 (2004) 4503–4516. doi:10.1016/j.actamat.2004.06.025.

[16] C.S. Smith, Zener, Grains, phases, and interphases: an interpretation of microstructure, Trans Met. Soc AIME. 175 (1948) 15–51.

[17] M.M. Abramova, N.A. Enikeev, R.Z. Valiev, A. Etienne, B. Radiguet, Y. Ivanisenko, X. Sauvage, Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel, Mater. Lett. C (2014) 349–352. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.188.

[18] C. Gammer, H.P. Karnthaler, C. Rentenberger, Unexpected grain size reduction by heating in bulk nanocrystalline FeAl, J. Alloys Compd. 633 (2015) 384–389. doi:10.1016/j.jallcom.2015.01.186.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette étude était d'accroitre la résistance d'un alliage d'aluminium par déformation plastique intense pour ensuite aboutir à un procédé industrialisable permettant la nano-structuration de cet alliage d'aluminium à grande échelle.

Pour cela, le projet consistait en la combinaison de deux mécanismes :

- La précipitation de particules nanométriques, afin d'augmenter les obstacles aux mouvements des dislocations et ainsi augmenter la limite élastique (le durcissement structural classique).
- Une diminution de la taille des grains, la grande proportion de joints de grains constituant des obstacles supplémentaires aux mouvements des dislocations et conduisant ainsi à une augmentation supplémentaire de la limite élastique.

Les étapes nécessaires à l'obtention de cette combinaison commencent par la déformation (obtention d'une forte densité de joints de grains) suivit d'un traitement de précipitation afin d'obtenir les précipités durcissant. Cependant dans le Chapitre 1, nous avons pu constater que les matériaux à grains ultrafins possèdent une force motrice de migration des joints de grains qui est généralement très grande, ce qui engendre une faible stabilité en température, le traitement de précipitation pouvant alors engendrer une croissance accrue des grains.

Afin de limiter cette croissance lors du traitement de précipitation, l'idée proposée par le projet PRASA était d'épingler les joints de grains grâce à des particules intermétalliques qui peuvent se former à partir du fer déjà présent dans la plupart des aluminiums recyclés.

Dans ce contexte, notre travail a consisté à étudier l'influence du taux de déformation sur la taille de grains obtenue et sur la fragmentation des particules intermétalliques de fer. Évaluer l'influence de cette déformation sur la stabilité thermique des alliages et donc sur l'efficacité de l'épinglage des joints de grains. Et mettre en évidence l'influence des défauts induits par déformation plastique sévère sur les mécanismes de précipitation.

La première étape de nos travaux a consisté en l'étude de la fragmentation des particules intermétalliques et de l'épinglage des joints de grains sur un alliage modèle Al-Fe. Il s'est avéré qu'une structure à grains ultrafins thermiquement stable d'un alliage Al-2% Fe a été obtenue avec succès en utilisant la déformation plastique intense par HPT. Cette structure a conduit à une augmentation de la microdureté. Simultanément, les particules intermétalliques fragiles Al_6Fe ont été progressivement fragmentées, dispersées et partiellement dissoutes, créant une solution solide sursaturée de fer dans la matrice d'aluminium. Ces particules nanométriques, combinées à la taille submicrométrique des grains, les dislocations et le Fe en solution solide affectent fortement la microdureté.

Le vieillissement de ces structures à grains ultrafins conduit à une croissance limitée des particules Al_6Fe et à la précipitation hétérogène d'$Al_{13}Fe_4$ sur les défauts. L'estimation de la mobilité des atomes de fer démontre que la diffusion et donc la cinétique de précipitation est fortement encouragée par les défauts cristallins induits par la déformation tels que les dislocations et les joints de grains. Dans tous les cas, les particules inhibent fortement la croissance des grains d'aluminium. Cependant, un taux de déformation très élevé est nécessaire afin d'obtenir une répartition uniforme des particules nanométriques ($\gamma \approx 22000$) qui permet de conserver une taille de grain moyenne d'environ 300 nm seulement après 1 h à 250°C. La comparaison avec les

estimations théoriques a démontré que la structure est dans un état presque stabilisé par des nanoparticules intermétalliques (jusqu'à ce qu'elles commencent à coalescer).

À cette étape, le seul point négatif est le taux de déformation nécessaire pour obtenir ces résultats, en effet, étant très élevé, il est difficile d'imaginer une transposition de cette stratégie à grande échelle.

Néanmoins, ces résultats nous ont permis de poursuivre le projet par la deuxième étape qui consiste à reproduire ces résultats sur des alliages proches d'alliages commerciaux afin de pouvoir combiner cette structure à grains ultrafins à de la précipitation. Pour cela des alliages basés sur l'alliage AA7449 et enrichis en fer ont été élaborés.

Dans la deuxième étape de cette thèse, la déformation intense sur l'alliage 0,4% SC avait pour but d'affiner la taille de grains mais également de fragmenter les particules intermétalliques afin d'obtenir une stabilité thermique élevée comme pour l'alliage modèle Al-Fe. Après $\gamma \approx 15$, 20, 30 par HPS et $\gamma \approx 200$ et 2000 par HPT, la taille de grains est affinée (<500nm) et le phénomène de saturation de la taille de grains (observé pour l'alliage modèle Al-Fe) est observé dès $\gamma \approx 20$. Cependant, la fragmentation des particules intermétalliques (Al_7Cu_2Fe) a été limitée et n'a pas permis pas de créer des nanoparticules et encore moins de solution solide sursaturée. L'augmentation de la teneur en fer a permis d'augmenter la fraction volumique d'intermétalliques mais sans promouvoir leur fragmentation. Dans le même temps, l'influence de la solidification rapide, qui devait permettre d'obtenir une densité numérique élevée d'intermétalliques, n'a également pas permis de favoriser la fragmentation. Malgré tout, l'étude des microstructures a montré qu'en plus des grains ultrafins, de nombreuses désorientations intra-granulaires, des ségrégations (Zn, Mg, Cu) et de la précipitation sur les défauts (en plus de la précipitation classique) a eu lieu lors de la déformation. Ces caractéristiques microstructurales ont permis d'atteindre une haute limite élastique (700-800 MPa) mais ont également engendré une diminution de l'allongement à la rupture (de 25% à moins de 10%).

Cette seconde étape a permis de montrer que dans les alliages 7###, la phase Al_7Cu_2Fe formée ne se fragmente pas autant que la phase Al_6Fe de l'alliage Al-Fe, des facteurs tels que la forme, la taille et la fraction volumique des particules en sont probablement des raisons. Néanmoins, la résistance de l'alliage est largement augmentée principalement grâce à la taille de grains et aux nombreuses désorientations intra-granulaires créé par la déformation. De plus les ségrégations et la précipitation sur les défauts ont également été révélées.

Ainsi, la dernière étape de l'étude a consisté en l'étude de la stabilité thermique des alliages déformés ainsi que l'influence de la déformation sur la séquence de précipitation. Et finalement, la possibilité ou non d'obtenir la microstructure permettant de combiner les contributions des joints de grains et des précipités à la limite d'élastique.

Dans un premier temps, un recuit à 70°C pendant 72h a engendré une recristallisation, sauf pour l'échantillon le moins déformé ($\gamma \approx 15$) pour lequel un régime de croissance a été révélé. Elle a été expliquée par l'évolution des nombreuses désorientations intra-granulaires (sous-joints de grains) en joints de grains. La microstructure a été, de plus, stabilisée lors de ce recuit par la précipitation intergranulaire des η'/η. La densité de joints de grains étant élevée, une importante précipitation intergranulaire est observée. Une précipitation intra-granulaire est également constatée. Ces changements microstructuraux entraînent une augmentation de la limite élastique, et une stabilisation de la dureté mais également une perte d'allongement à la rupture. Notons cependant que l'alliage déformé par HPS avec le taux de déformation le plus bas ($\gamma \approx 15$) fait exception avec une limite élastique en baisse (croissance des grains).

Dans un second temps, un recuit à 100°C pendant 48h a engendré un régime de croissance pour l'alliage le moins déformé, un régime stable pour l'alliage déformé à $\gamma \approx 20$ et un régime de recristallisation pour l'alliage déformé à $\gamma \approx 200$. L'augmentation du taux de déformation a donc une influence sur la stabilité de la microstructure après recuit à 100°C. Cette stabilité est également apportée, lors de ce recuit, par la précipitation intergranulaire, qui donne des précipités plus gros que lors du précédent recuit. Cette intense précipitation

intergranulaire semble affecter l'évolution des précipités intra-granulaire qui sont de fraction moindre et de taille légèrement inférieure comparées à celles trouvées dans l'alliage non-déformé. On observe alors une augmentation de la limite élastique pour $\gamma \approx 200$ après un recuit à 100°C-48h avec une légère augmentation de l'allongement à la rupture. La diminution du taux de déformation engendre une légère baisse de la limite élastique après 100°C : même si la contribution des joints de grains est identique, il y a diminution de la contribution des dislocations non compensée par celle de la précipitation. Enfin l'échantillon le moins déformé perd également en limite élastique même si la microstructure est tout de même stabilisée par la précipitation intergranulaire.

Cette stabilité obtenue par la précipitation a cependant ces limites. En effet, l'étude par DSC met en évidence qu'à plus haute température, la séquence de précipitation est accélérée pour les échantillons déformés. Une fois que le régime de coalescence sera en place, la diminution de la fraction numérique de précipités engendrera une diminution de l'effet d'épinglage et donc une perte de stabilité de la microstructure.

La fragmentation très concluante obtenue pour l'alliage modèle n'a donc pas pu être transférée sur l'alliage commercial modifié malgré une augmentation de la fraction volumique de particules, une solidification rapide et un changement de procédé de déformation. Cependant, malgré cela, la diminution de la taille des grains par déformation plastique intense est bien effective et elle est tout de même stabilisée grâce à la ségrégation de Zn, Mg et Cu sur les défauts pendant la déformation qui engendre une précipitation intergranulaire importante lors du traitement de précipitation. Un enjeu actuellement important de la technologie de l'aluminium est le développement d'alliages tolérants au recyclage. Une des problématiques principales de la tolérance au recyclage de l'aluminium est la sensibilité des propriétés mécaniques (en particulier de la rupture) à la teneur en fer, liée à la présence de précipités de taille micronique après les étapes d'élaboration. Bien que nous n'ayons pas obtenu une fragmentation à l'échelle nanométrique, les procédés évalués permettent tout de même de rendre les particules au fer non nocives et de réaliser des alliages aux excellentes propriétés avec plus d'1% poids de fer. Cette voie de nanostructuration des impuretés dans les alliages recyclés constitue sans doute une des voies de recherche prometteuses issues de ce travail.

L'objectif du projet était d'obtenir un alliage avec une limite d'élasticité de 800MPa et un allongement à la rupture de 10% avec une microstructure décrite par le schéma (a) de la Figure C. 1. L'état le plus proche de ces caractéristiques mécaniques est l'alliage 0,4%SC déformé par HPT avec $\gamma \approx 200$ et recuit 48h à 100°C, avec la microstructure du schéma (b) de la Figure C. 1.

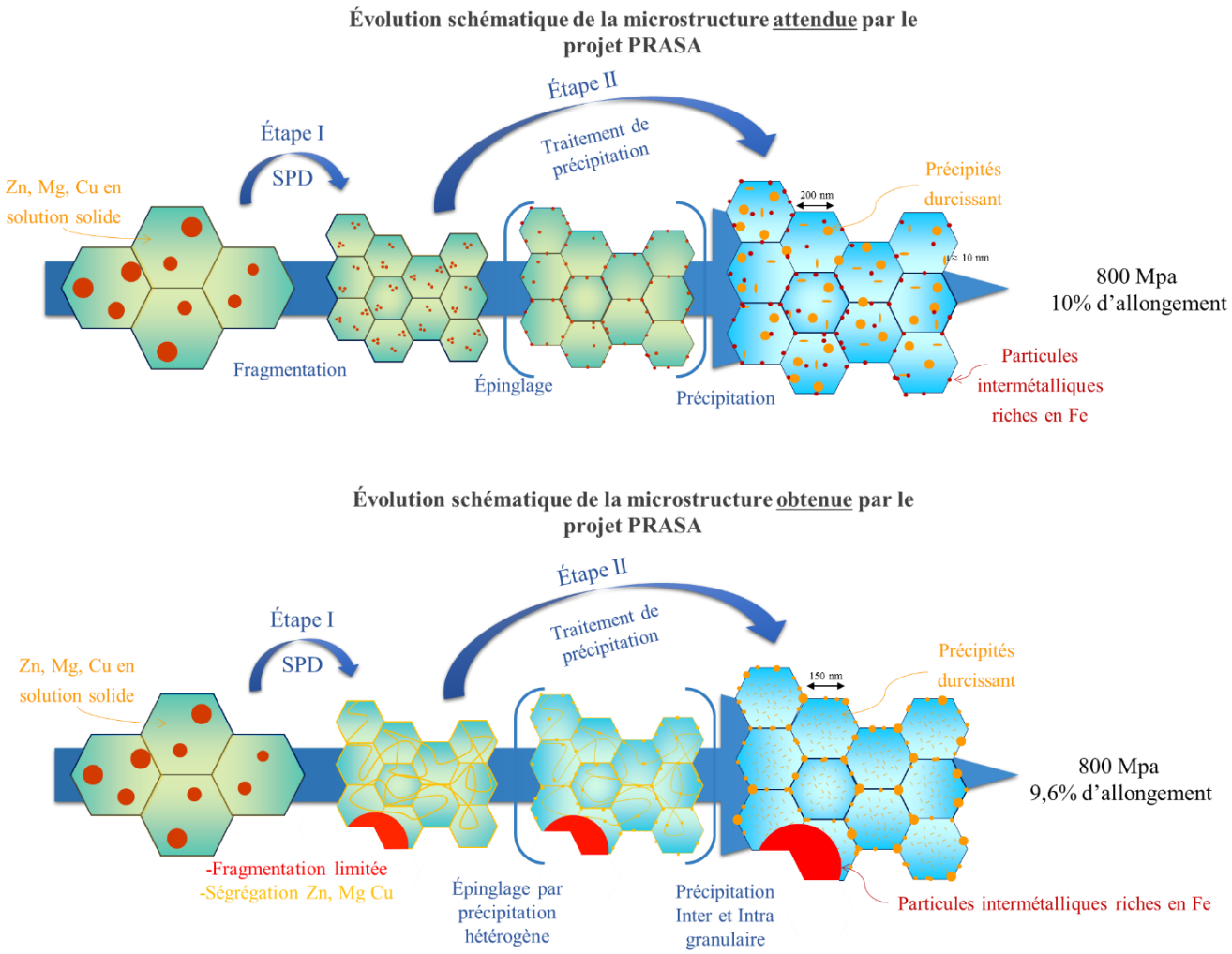


Figure C. 1 : Évolution schématique de la microstructure attendue par le projet PRASA comparée à celle obtenue

Les calculs des contributions à la limite élastique montrent que les joints de grains et les désorientations intra-granulaires font plus de deux-tiers de ces contributions. Les précipités et la solution solide permettent de compléter le dernier tiers. Un graphique représentant la (taille de grains)$^{-1/2}$ en fonction de la limite élastique (Figure C. 1), permet de constater qu'à partir d'un certain taux de déformation ($\gamma \approx 20$), c'est la taille de grains qui gouverne principalement les variations de la limite élastique alors qu'au plus faible taux de déformation ($\gamma \approx 15$) elle semble avoir beaucoup moins d'influence. On pourrait donc conclure qu'à partir d'une certaine taille de grains, la contribution des précipités est négligeable et, dans notre cas, permettent seulement une stabilisation de la structure à grains ultrafins. Nous pouvons alors nous demander s'il est nécessaire que l'alliage comporte autant d'élément d'alliage puisque pour atteindre les propriétés souhaitées une taille de grains très fine semble suffisante.

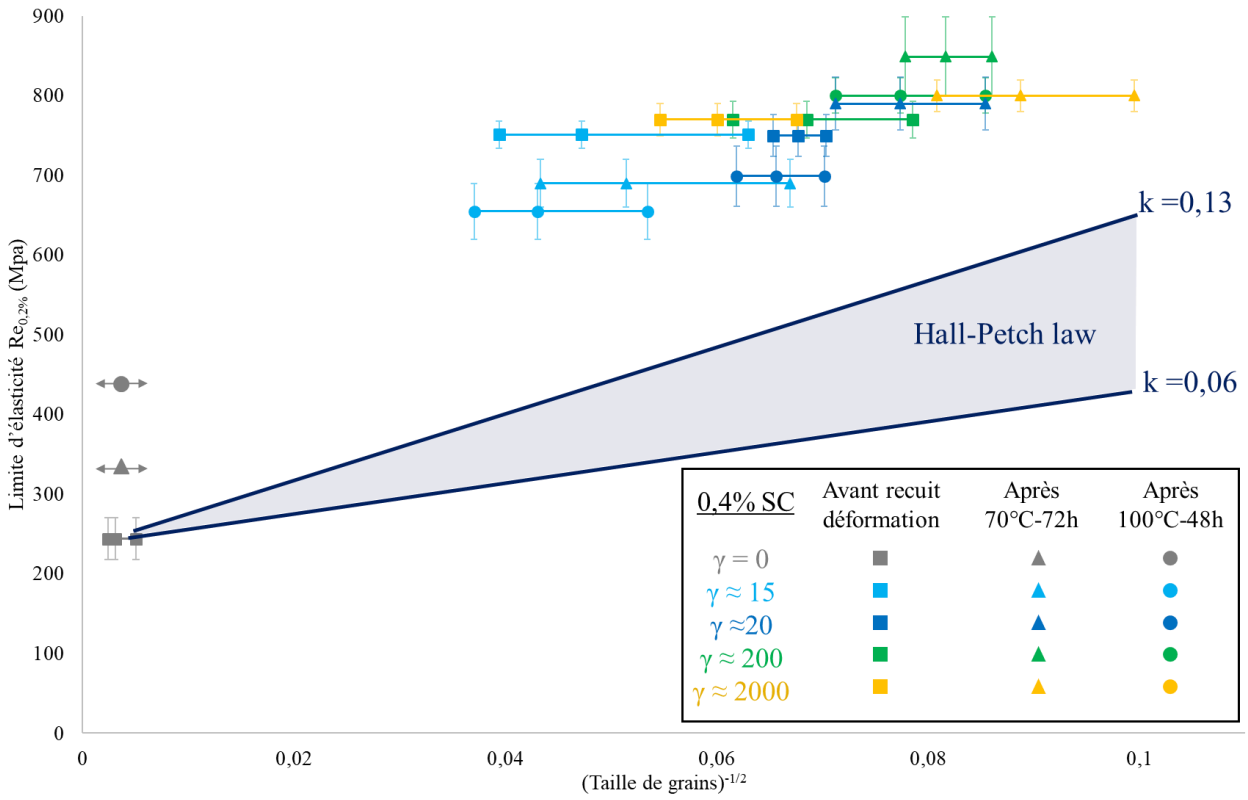


Figure C. 2:Taille de grains en fonction de la limite d'élasticité pour l'alliage 0,4% SC non-déformé, déformé à différents taux et recuit à différentes températures.

Plusieurs perspectives s'offrent à nous pour continuer ce travail. Il serait intéressant de diminuer la quantité d'éléments d'alliages, et peut être faire un simple alliage Al-Zn-Mg, avec des pourcentages poids faibles et ainsi étudier si ces quantités permettent d'obtenir un alliage à grains ultrafins et si les précipités sont suffisants pour stabiliser cette microstructure. Y aurait-il encore des précipités intra-granulaires ? Si non, cela engendrerai-t-il une perte importante de résistance ?

Il serait également intéressant de pousser l'étude de la déformation par HPS. En effet nous avons pu constater qu'en 15 secondes ($\gamma \approx 20$) on obtient une microstructure très proche de celle obtenue en 10 minutes par HPT ($\gamma \approx 200$). Il suffirait d'augmenter la distance parcourue lors de la déformation par HPS ceci pourrait être également valorisé par le fait que cette technique peut être développée en tant que procédé continu.

Enfin une dernière perspective pourrait être de pousser l'idée des particules intermétalliques mais en utilisant d'autres éléments que le fer, comme le Mn et le Cr [1–3]. En effet ces éléments forment des phases stables à haute température qui pourraient favoriser une meilleure fragmentation que les particules Al_7Cu_2Fe, notamment les dispersoïdes Al_6(Mn, Fe) qui ont une forme de plaquette très allongée [4].

[1] L. Lodgaard, N. Ryum, Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in Al–Mg–Si alloys, Mater. Sci. Eng. A. 283 (2000) 144–152. doi:10.1016/S0921-5093(00)00734-6.

[2] A.R. Eivani, H. Ahmed, J. Zhou, J. Duszczyk, Correlation between Electrical Resistivity, Particle Dissolution, Precipitation of Dispersoids, and Recrystallization Behavior of AA7020 Aluminum Alloy, Metall. Mater. Trans. A. 40 (2009) 2435–2446. doi:10.1007/s11661-009-9917-y.

[3] C.Q. Chen, J.F. Knott, Effects of dispersoid particles on toughness of high-strength aluminium alloys, Met. Sci. 15 (1981) 357–364. doi:10.1179/030634581790426930.

[4] Y.J. Li, W.Z. Zhang, K. Marthinsen, Precipitation crystallography of plate-shaped Al6(Mn,Fe) dispersoids in AA5182 alloy, Acta Mater. 60 (2012) 5963–5974. doi:10.1016/j.actamat.2012.06.022.

ANNEXE N°1

L'hétérogénéité de la microstructure de l'alliage 0,4% SC après déformation est observée grâce à la Figure A. 1. En effet, ces cartographies d'orientation ont été faites sur le même échantillon MET, c'est-à-dire au maximum éloignées de 500µm et des différences sont observées. La cartographie (a) a une taille moyenne de grain supérieure aux autres. Les cartographies (b) et (c) montrent une structure plus fine comparée la cartographie (a) et plus homogène comparé à la cartographie (d). La cartographie (d) montre plusieurs populations de tailles de grains.

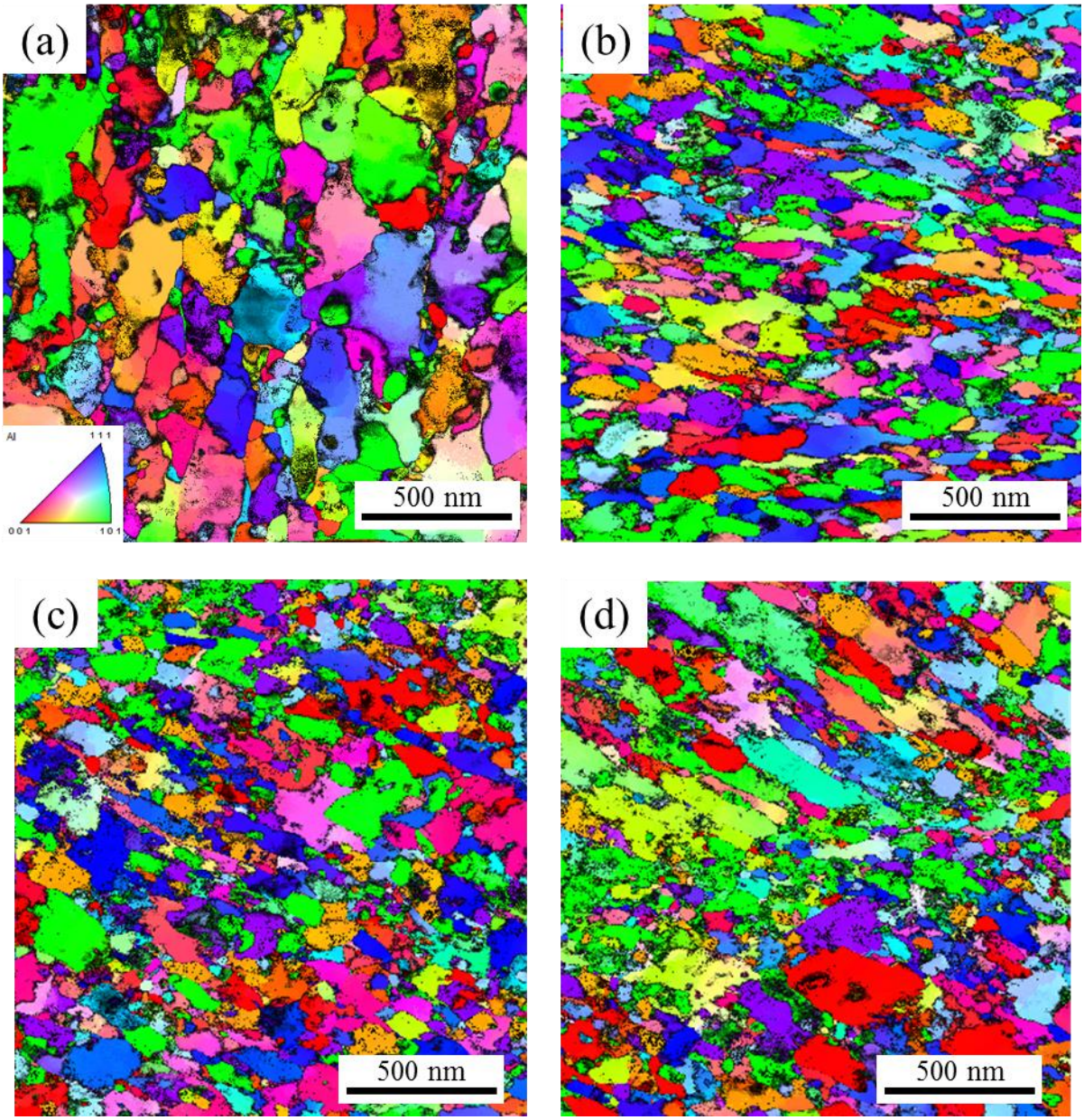


Figure A. 1: Cartographies d'orientation MET pour l'alliage 0,4% SC déformé à γ ≈ 200 par HPT, à différents endroits de la lame MET et sur deux disques HPT (a) et (b, c, d).

ANNEXE N°2

Les spectres de masse de l'alliage modèle Al-Fe et de l'alliage commercial AA7449 (0,4% SC) déformé par HPT avec $\gamma \approx 200$ sont présentés dans la Figure A. 2 entre les masses 52 et 60. Deux pics sont révélés pour l'alliage Al-Fe à 55,935 et 56,935. Le pic à 55 correspond au pic majoritaire du fer. Sur le spectre de masse de l'alliage 0,4% SC, ces deux pics sont clairement absents. Il n'y a donc pas de fer en solution solide, où alors en quantité très fine.

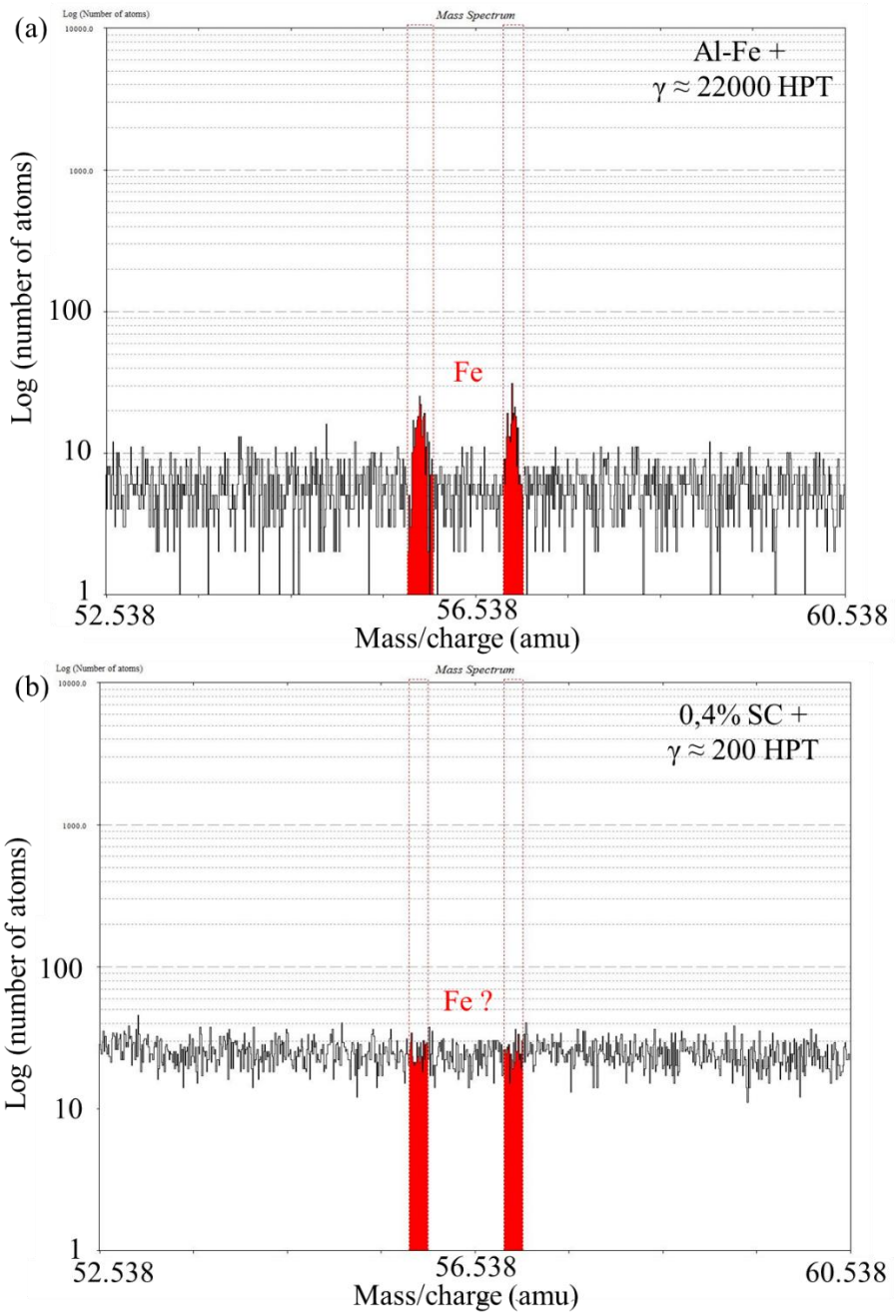


Figure A. 2 : Spectre de masse (nombre d'atome en fonction de leur masse/charge) obtenue par sonde atomique tomographique (SAT) sur l'alliage Al-Fe et sur l'alliage 0,4% SC, déformés à $\gamma \approx 200$ par HPT.

ANNEXE N°3

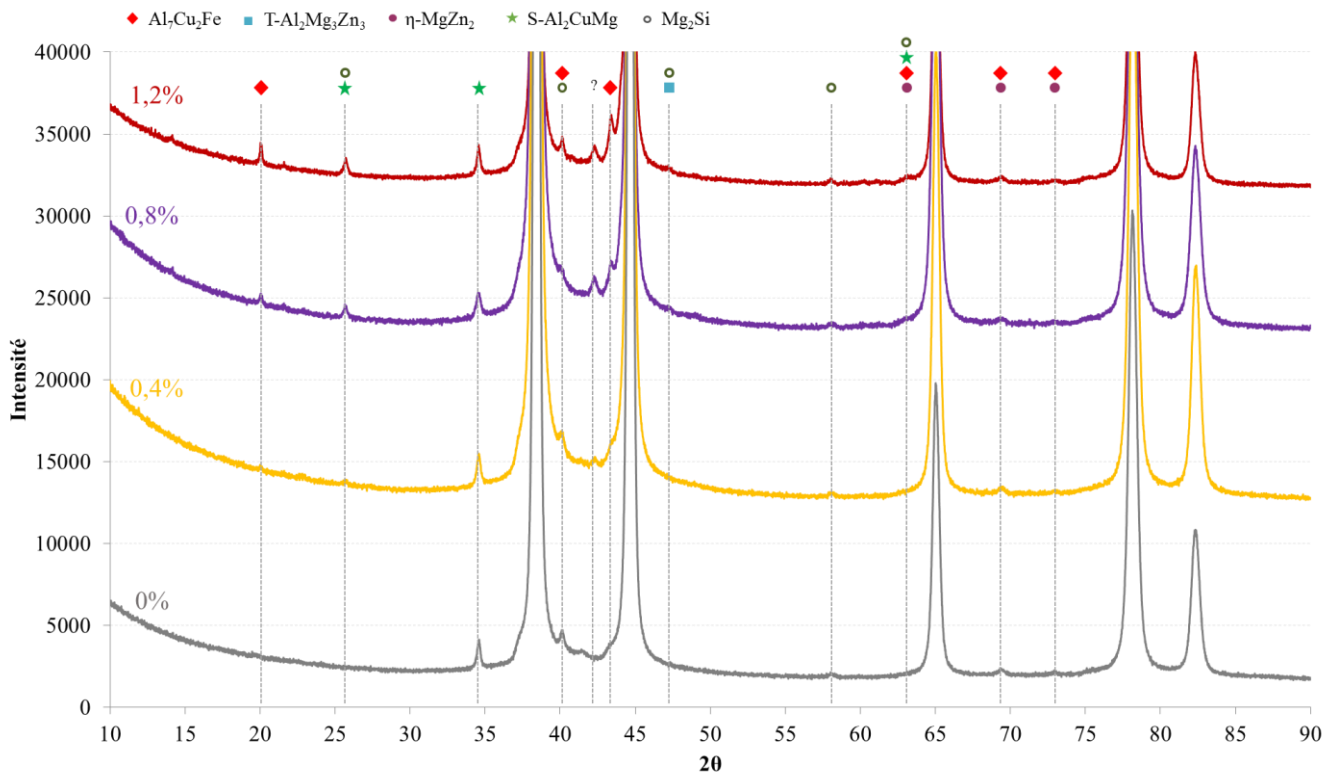


Figure A. 3 : Diffractogrammes des alliages FC après mise en solution 1h à 474°C.

ANNEXE N°4

L'étude de la reproductibilité des essais de traction sur un même état a été faite sur l'alliage 0,4% SC déformé par HPT avec $\gamma \approx 200$. Les essais de traction (Figure A. 4) montrent une bonne reproductibilité des mesures mais montrent également la fragilité des éprouvettes (2 ruptures prématurées sur 5).

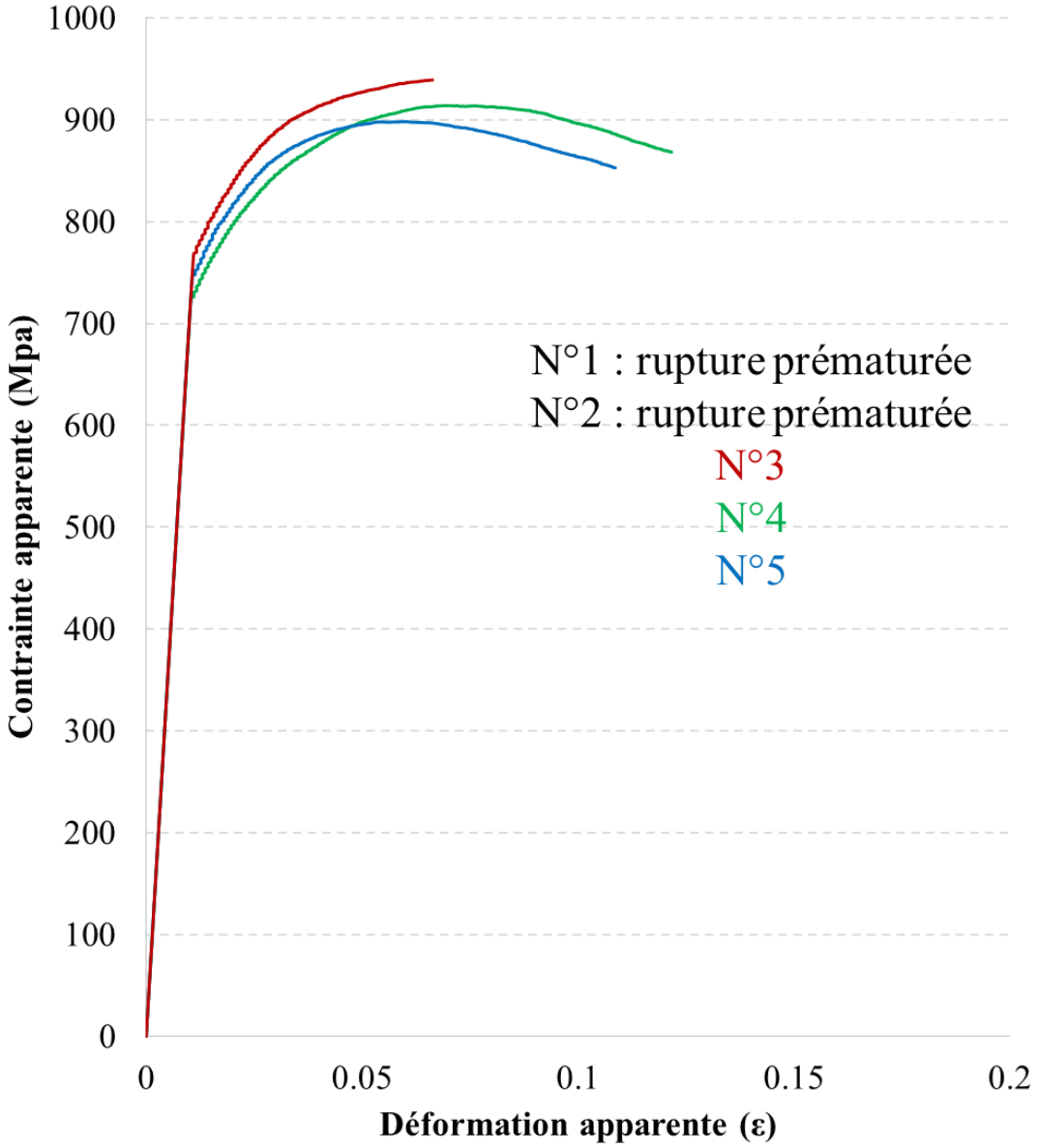


Figure A. 4 : Essais de traction réalisés sur 5 disques HPT de l'alliage 0,4% SC déformé par HPT avec $\gamma \approx 200$

ANNEXE N°5

L'étude de l'homogénéité de la déformation dans la tranche a été faite pour les alliages déformés par HPS grâce à des essais de microdureté. Les résultats (Figure A. 5) montrent qu'elle est homogène dans toute l'épaisseur des échantillons.

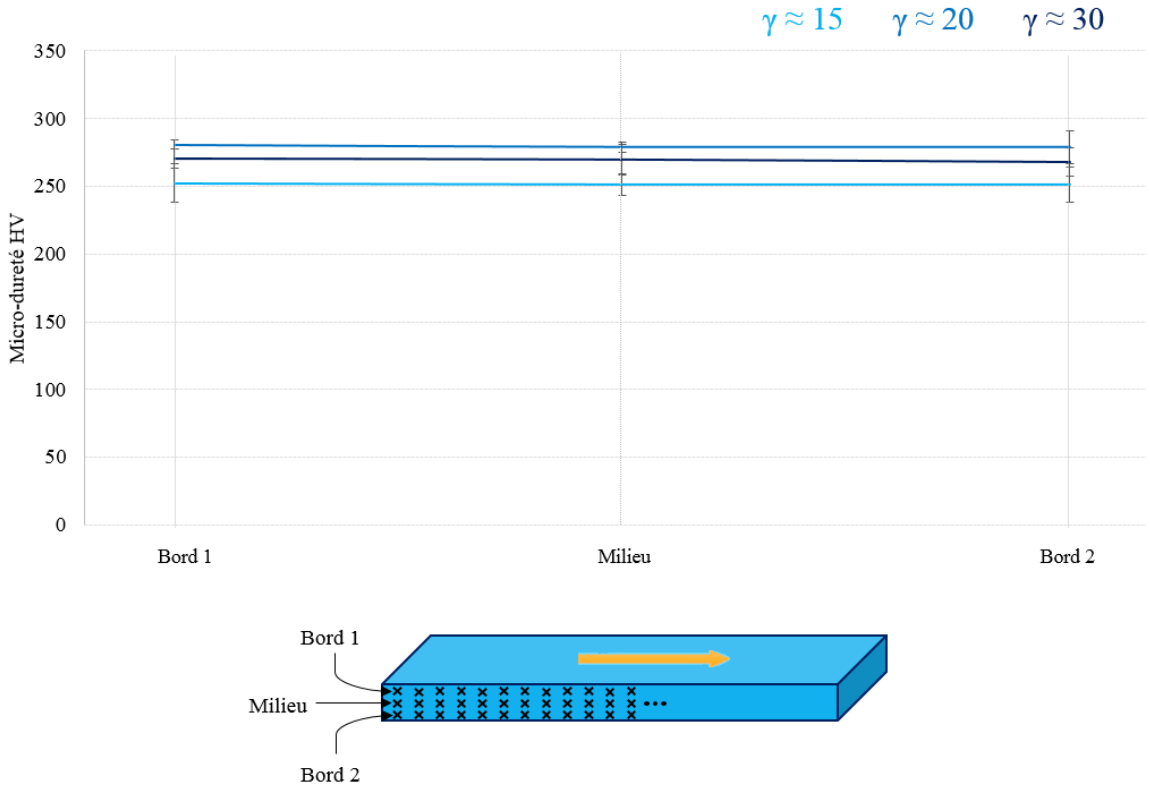


Figure A. 5 : Dureté en fonction de la position dans la tranche (faite dans le sens de cisaillement) des échantillons déformés par HPS

ANNEXE N°6

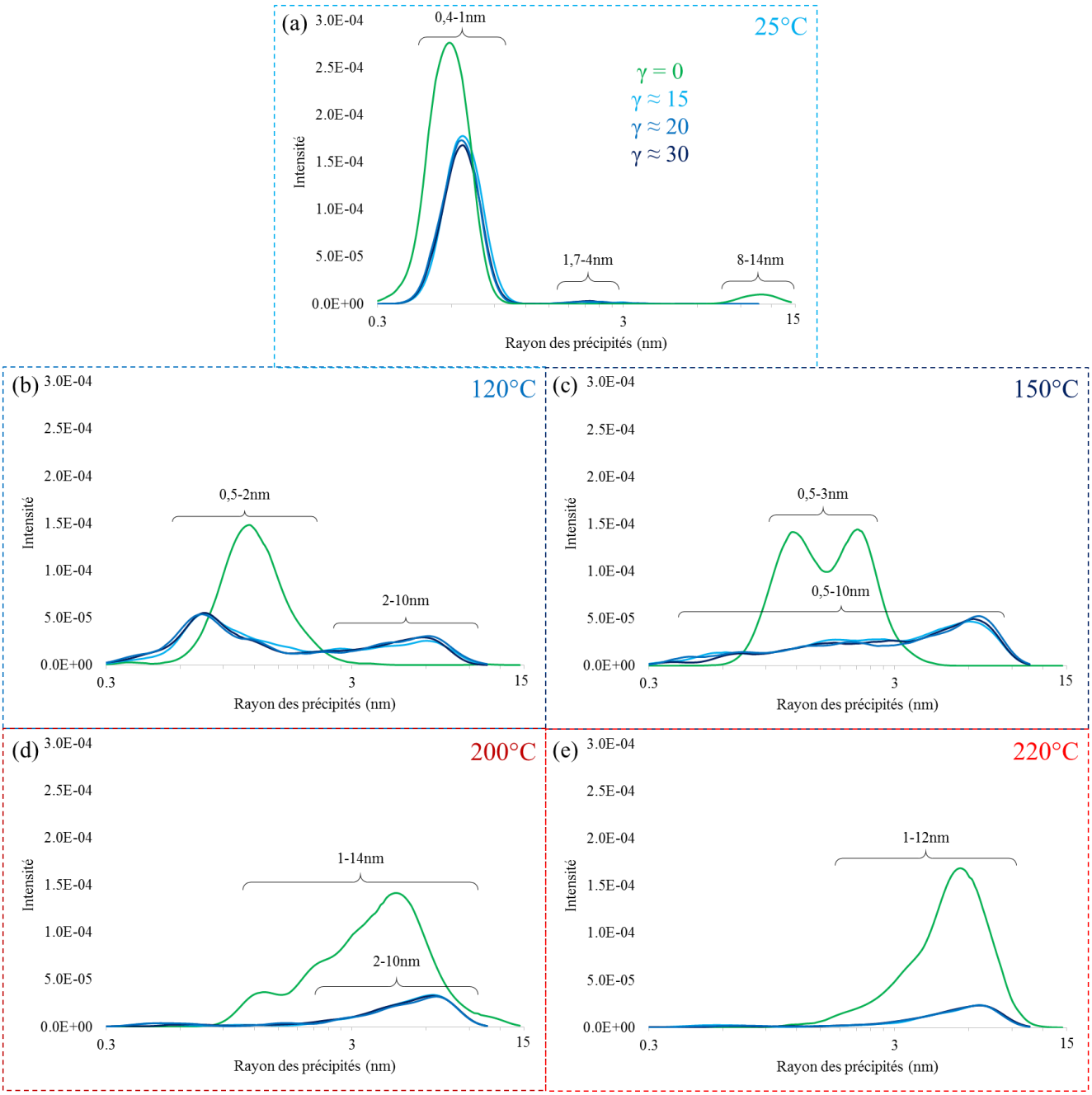


Figure A. 6 : Distributions de taille de précipités estimées à partir de l'ajustement de données SAXS récoltées sur l'alliage 0,4% SC avant et après déformation par HPS après (a) 25°C, (b) 120°C, (c) 150°C, (d) 200°C et (e) 220°C.

ANNEXE N°7

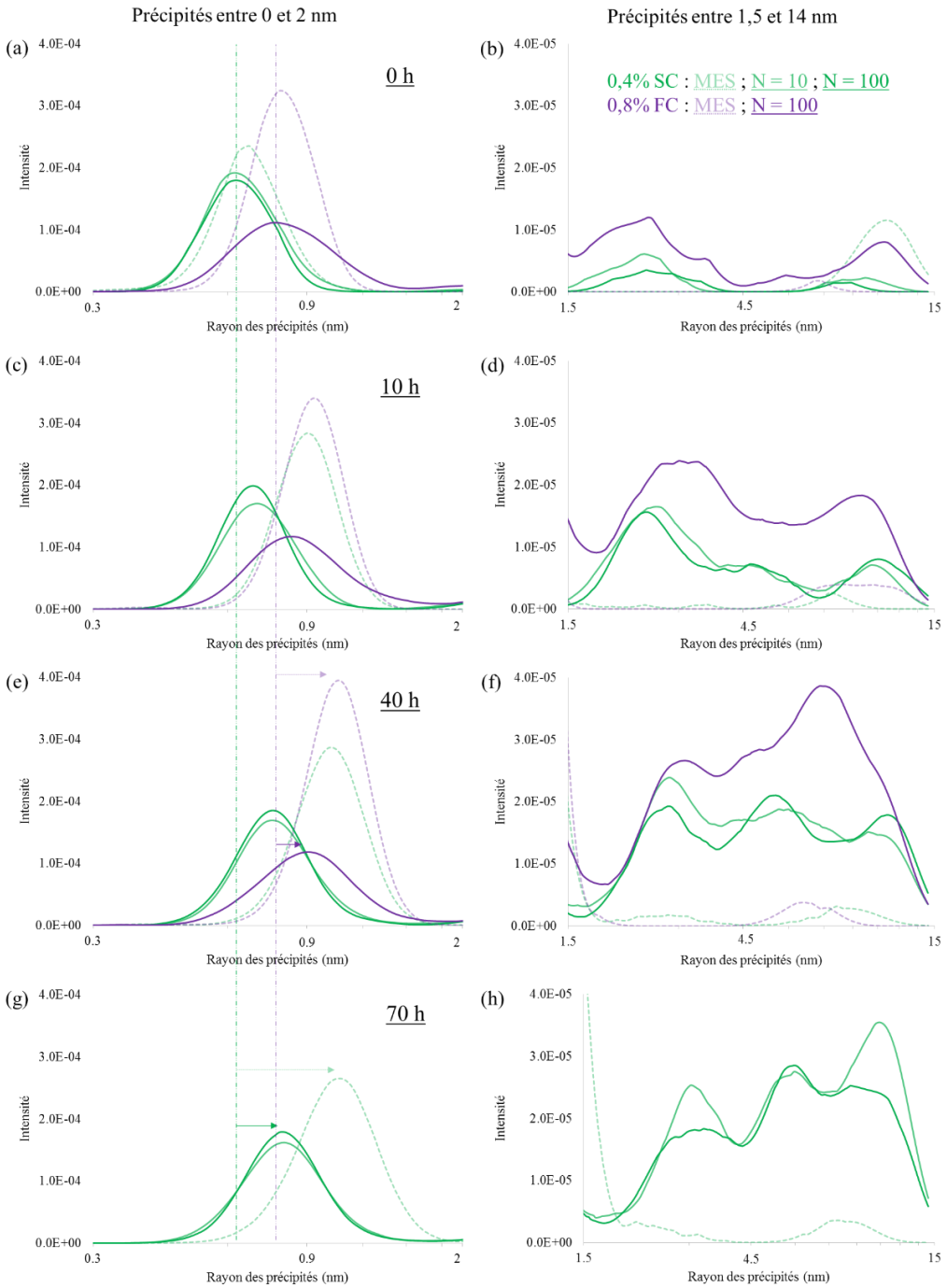


Figure A. 7 : Distribution de taille de précipités estimées à partir de l'ajustement de données SAXS récoltées pendant une isotherme à 70°C sur les alliages 0,4% SC (vert) et 0,8% FC (violet), avant (traits pointillés) et après déformation (traits pleins), à différents temps de traitement : 0h (a, b), 10h (c, d), 40h (e, f) et 70h (g, h). Chaque courbe est coupée en deux afin de mieux voir les évolutions, partie entre 0,3 et 2 nm et entre 1,5 et 14 nm.

ANNEXE N°8

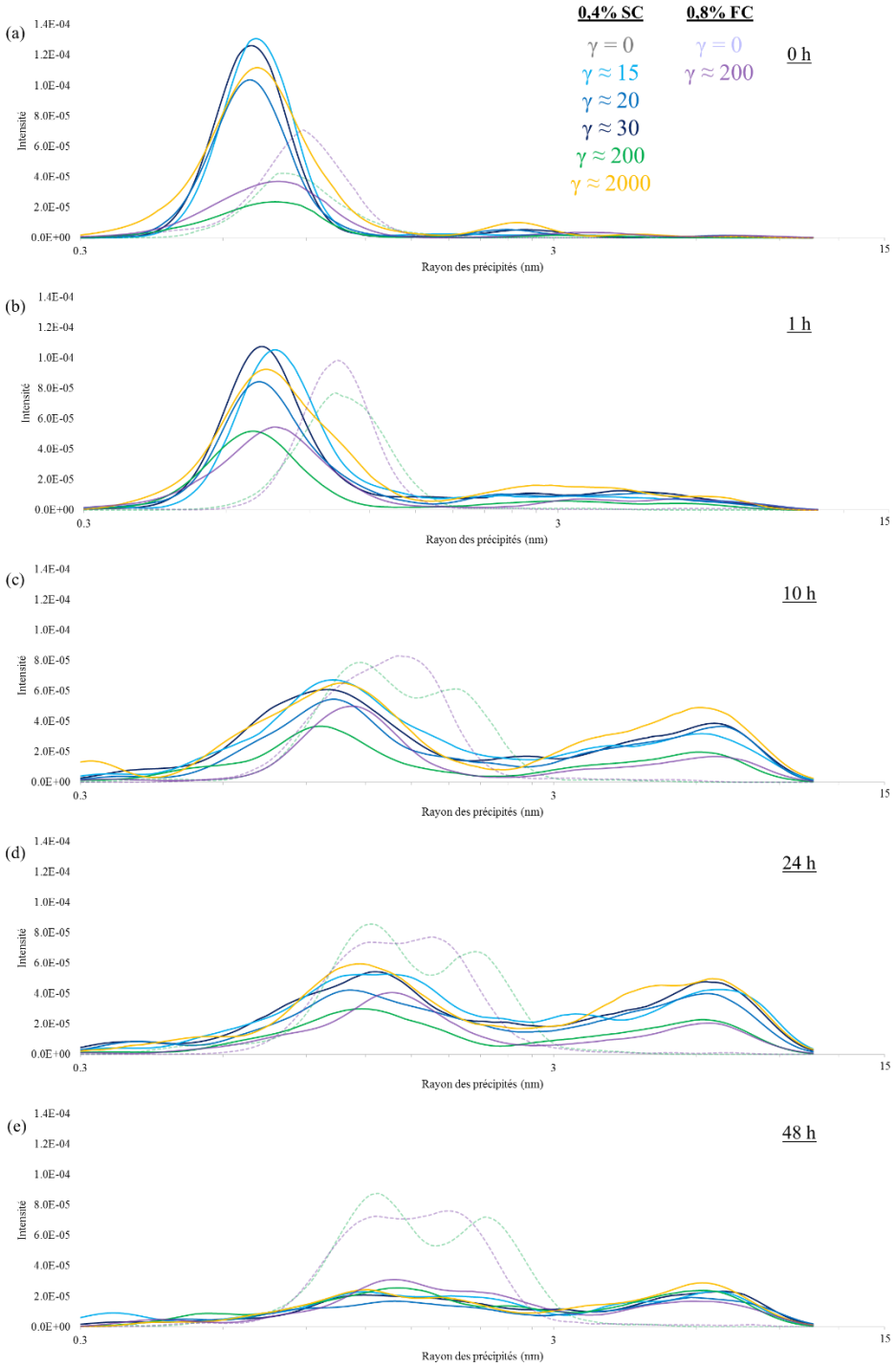


Figure A. 8 : Distribution de taille de précipités estimées à partir de l'ajustement de données SAXS récoltées pendant une isotherme à 100°C sur les alliages 0,4% SC et 0,8% FC avant (traits pointillés) et après déformation (traits pleins), à différents temps de traitement : 0h (a), 1h (b), 10h (c), 24h (d) et 48h (e).

ANNEXE N°9

Les images STEM DF et HAADF (Figure A. 9) montrent la différence d'homogénéité de la microstructure entre les alliages déformés par HPS avec γ ≈ 15 et γ ≈ 20 et recuit 72h à 70°C.

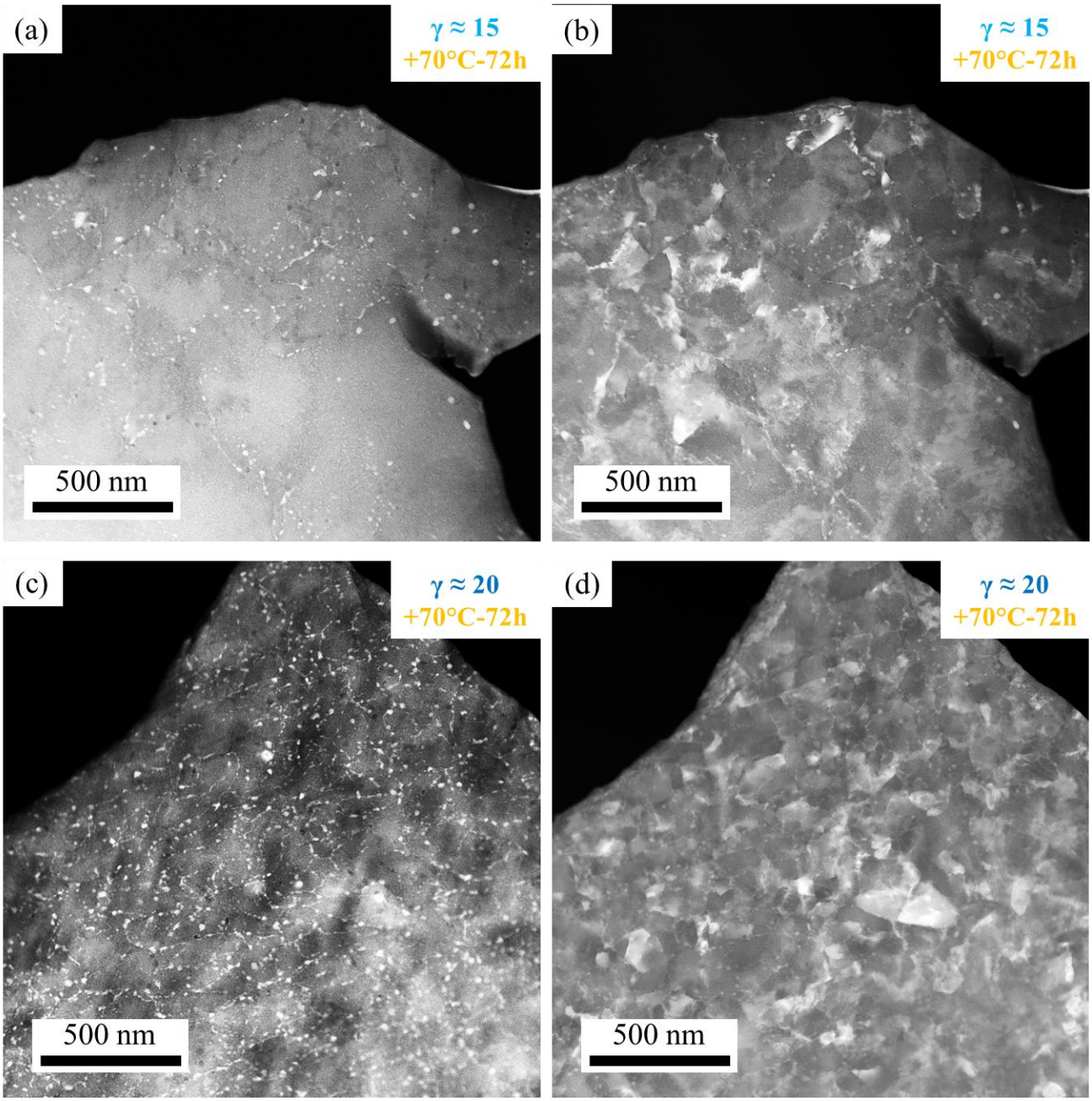


Figure A. 9 : Images STEM HAADF et DF de l'alliage 0,4% SC déformé par HPS avec γ ≈ 15 (a, b) et γ ≈ 20 (c, d).

LISTE DES PUBLICATIONS A LA SUITE DE CES TRAVAUX

Structure and mechanical behavior of ultrafine-grained aluminum-iron alloy stabilized by nanoscaled intermetallic particles

A.Duchaussoy, X.Sauvage, K.Edalati, Z.Horita, G.Renou, A.Deschamps, F.Degeuser

Acta materialia, volume 167, pages 89-102 https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.027

Strain induced segregations in severely deformed materials

X. Sauvage, A. Duchaussoy, G. Zaher

Mat. Trans. (2019), in press https://doi.org/10.2320/matertrans.MF201919

Influence of thermally induced grain growth on the precipitation kinetics and the mechanical properties of an ultra-fine grain 7449 AA

A. Duchaussoy, X.Sauvage, K.Edalati, Z.Horita, G.Renou, A.Deschamps, F.Degeuser

Proceeding of GSAM 2017, 1-3 sept 2017 Fukuoka, Japan

Abstract

The combination of two mechanisms to increase mechanical strength, namely precipitation and grain size reduction, has been explored in this thesis in the aim of increasing the properties of age hardenable aluminum alloy from the 7### series.

Manufacturing by severe plastic deformation makes it possible to obtain nanostructured alloys with high density of grain boundaries, which allows increasing the yield strength according to the Hall-Petch law. However, the high density of defects (dislocations, vacancies, grain boundaries ...) and the internal stresses generated by this deformation results in inherently unstable nanostructures when precipitation heat treatment is performed. These nanostructures experience rapid grain growth and drastic changes in precipitation mechanisms (heterogeneous precipitation, accelerated kinetics).

In this work we have studied nanostructures obtained by severe plastic deformation using HPT and HPS (High pressure torsion / sliding) on a model alloy, Al-2% Fe and a commercial alloy AA7449 enriched with iron. The strategy was to stabilize the ultra-fine grain structure by intermetallic iron-rich nanoparticles (Zener pinning) to allow homogeneous precipitation hardening and thus combine the two mechanisms to increase the yield strength. In this context, we have particularly investigated: 1) the influence of solutes on the physical mechanisms leading to dynamic recrystallization nanostructuring; 2) specific mechanisms involved in co-deforming phases with very different mechanical behaviors; 3) the phase transformations that may lead either to the formation of a supersaturated solid solution or, on the contrary, to the decomposition of a solid solution by deformation-induced precipitation; 4) the relationship between the nanostructures thus generated, their thermal stability and related mechanical properties.

The observation of the microstructures and understanding of the mechanisms induced by the deformation and relations with the mechanical behavior has been undertaken with many techniques: scanning and transmission electron microscopy (SEM/TEM), ASTAR (orientation mapping by TEM), and atom probe tomography. The study of precipitation was carried out by DSC (differential scanning calorimetry), SAXS (small angle X-ray scattering) and *in-situ* TEM. Finally, the relationship with the mechanical behavior has been established on the basis of tensile tests and micro-hardness measurements.